

# Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO DE PROCESSOS QUÂNTICOS ATRAVÉS DA RESSONÂNCIA  
MAGNÉTICA NUCLEAR EM SISTEMAS QUADROPOLARES.

Ruben Aucchaise Estrada

Orientador :

Prof. Dr. Roberto S. Sarthour

Co-orientador :

Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo

Rio de Janeiro, Agosto 2008

Tese de Doutorado

# Estudo de Processos Quânticos através da Ressonância Magnética Nuclear em Sistemas Quadrupolares.

Candidato :

Ruben Aucaise Estrada

Banca Examinadora :

Prof. Dr. Roberto S. Sarthour - Presidente - CBPF

Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo - Co-Orientador - IFSC

Prof. Dr. Miled Hassan Youssef Moussa - IFSC

Prof. Dr. Salomon Sylvain Mizrahi - UFSCAR

Prof. Dr. Fernando Dantas Nobre - CBPF

Prof. Dr. Rubem Luis Sommer - CBPF

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rio de Janeiro - Agosto 2008

# Dedicatoria

*Ao meu filho Rubén Dario, sempre esta no meu coração,  
aos meus pais, Jesús Eufrasino e Nay Ruth, que me deram a vida,  
as minhas irmãs, Monica e Carina, que sempre me acompanharam e apoiaram.*

# Agradecimentos

Escrever e apresentar este trabalho não poderia ser possível sem a colaboração e ajuda de muitas pessoas, tanto no âmbito dos estudos, como no familiar e da camaradagem.

Queria agradecer aos meus orientadores Dr. Roberto S. Sarthour e Dr. Eduardo Ribeiro de Azevêdo pelos conselhos, ensinamentos e pela paciência com a minha pessoa. Aos professores Dr. Tito Bonagamba e Dr. Ivan S. Oliveira, que sempre estiveram com as portas abertas para nós, seus alunos. Obrigado por terem me dado a oportunidade de ser membro do seu grupo de trabalho e pesquisa.

Aos professores Dr. Salomon Sylvain Mizrahi, Dr. Klaus Werner Capelle, Dr. José Daniel Figueroa Villar e Dr. José Abdalla Helayel Neto pelos ensinamentos, conversas e sugestões que sempre foram de muita ajuda neste caminho de aprendizado; seus conselhos me ajudaram nesta pequena parte do mundo da física que agora eu acredito entender. Aos meus professores da pós-graduação Dr. Raul Vallejos, Dr. Evaldo Mendonça Fleury Curado, Dr. Ademarlaudo França Barbosa, Dr. Fernando Fontanari, Dr. José d'Albuquerque e Castro. Ao pessoal administrativo do CBPF: a Myriam, sempre pronta para ajudar aos alunos, a Vanda e a Luzia sempre atenciosas e gentis, e também ao pessoal da biblioteca. Aos meus colegas da turma da pós-graduação: Thales, Mariela, Gabriel, Ricardo, Wesley, Leonardo, Nemesio. Aos meus colegas do grupo de RMN: Alexandre Souza, Alexandre Afonso, Eduardo, Issis Maranhão, Juan Diaz, Sarah Rabelo, Suenne Riguetto e Valter Lima; compartilhamos muitas experiências de estudo e convívio. Também ao meu amigo André Gavini, com quem compartilhei horas de laboratório e estudo, crescendo nossa amizade neste pouco tempo. Valeu pela parceria! Aos meus colegas da pós: Romulo, Rafael, Ana Greice, Eduardo, Felipe Tovar, Marcelo e aos que neste momento não consigo trazer na minha mente. Ao Rodrigo Ribeiro da Silva do IME pelas dicas com o shimming, que foram de muita ajuda. Aos meus conterrâneos Victor, Pablo, Julio, Arturo, Virginia, Alfredo, Azucena, Miguel, Daniel, William, Yonni, Jaqueline.

Ao grupo do Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução, Dr. Edson Vidoto,

que é o cirurgião do VARIAN, Prof. Dr. Jose Fabian Schneider pelas aulas de RMN em sólidos, Prof Dra Debora T. Balogh e Prof. Dra Bianca - obrigado pela disposição e abrir as portas do laboratório de Polímeros e Bioquímica para preparação de amostras - Prof. Dr. Gerson Mantovani, pelo auxílio na preparação de amostras e pela amizade, sempre compartilhando o seu entusiasmo com os alunos, Prof. Dr. Alvicler Magalhães pelos ensinamentos RMN em líquidos e proteínas. Além disso, pela camaradagem e amizade, duas coisas que não faltavam. Aos meus colegas com quem dividi a sala no LEAR, Carlos Brasil, André Souza, Gregório Faria, Roberto Tozoni, André Batista. Não poderia esquecer do grande Fábio Bonk e do Antonio Bloise, com quem dividi muitos momentos no laboratório de RMN e aprendi muitas coisas - a amizade que sempre fica! Ao grande amigo, colega e camarada João Teles de Carvalho Neto, obrigado pela ajuda em todo momento desta vida de estudante. Agradeço a todos e suas famílias, que sempre abriram as portas dos seus lares para dividirmos bons e inesquecíveis momentos. Ao pessoal da biblioteca, sempre gentil e eficiente. Aos técnicos Aparecido, João, Odir. Ao pessoal, alunos e professores do Instituto de Física de São Carlos.

À Paloma que é minha companheira e amiga, obrigado pelo carinho, por ter me acompanhado todo este tempo, vc sempre é e será muito importante para mim. Você esta no meu coração!

Ao Hugo, Laura, Camila, Jorge, Iris, Maria Ausberta, Sarinha e Dr. Luis Enrique Carrano vocês estão sempre nas minhas preces. Eu devo muito a vocês.

Ao Juan Vila, José Davalos, Raúl Prado, Aldo Bazan, José Chauca, Vicente Atoche, Victor Veliz da turma da república. Compartilhamos bons momentos nesta vida de estudante.

Aos meus amigos Ademir, Rose, Elsinha, Luis Enrique, Pedrinho, à rainha, Francisco, o Cal. Vocês serão meus amigos para sempre.

Ao pessoal da Salsa a Ivonne, Bianca, Leonardo, Francisco, Leila, Fabiano e à família do Recanto Betty, Pedro, Marcos e irmãos para todos um valeuuuuu !!!!! Todos son La Muerte !!!!!.

À Terezinha minha grande amiga, obrigado pela sua amizade e força, que Deus a abençoe!

Ao Sr. José Luis Franco e dona Lourdes, às minhas irmãs Odila e Carminha sua família é minha família do coração, e não posso esquecer do Vitor uma criança muito inteligente.

À dona Maria e dona Dulce Gimenez, eu sempre me senti como na minha casa, obri-

gado pelo espaço. Ao Alexandre Ramos e Gil Villanova, meus camaradas de sempre.

À Idalia Margarita Martinez por estar sempre presente na vida do meu filho. Agradeço sua compreensão.

É uma pena que não possa continuar agradecendo todos meus amigos e pessoas que me ajudaram nesta etapa da minha vida. Sou grato com todos, minha estada no Brasil, sem dúvida, está marcada de boas lembranças.

Minha gratidão às instituições que tornaram possível este trabalho: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), Laboratório de RMN do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron e o Instituto Militar de Engenharia. Às instituições financiadoras CAPES, CNPQ e Instituto do Milênio. Finalmente, ao povo brasileiro em geral, por terem me dado a oportunidade de estudar e aproveitar os valores da ciência, tecnologia e conhecer este lindo país. Sou muito grato por tudo!

# Resumo

Esta tese é constituída de dois trabalhos, desenvolvidos durante o meu programa de doutorado, que estão relacionados ao mesmo tema que é o processamento da informação quântica através da Ressonância Magnética Nuclear (RMN). A RMN é uma técnica experimental e possui os ingredientes básicos e necessários para este tipo de estudo.

No primeiro trabalho, estudamos a perda de coerência de estados quânticos ao longo do tempo. Este foi um estudo da relaxação em um sistema de RMN, utilizando a técnica de Tomografia de Estado Quântico que possibilita a determinação experimental de todos os elementos da matriz densidade de desvio. Neste estudo em particular, utilizamos o núcleo do  $^{23}\text{Na}$ , que possui spin nuclear  $I = 3/2$  e emula um sistema de dois q-bits. A partir dos resultados experimentais e da equação mestra de Redfield, que descreve um modelo para relaxação, foi possível obter as densidades espectrais. A perda de coerência neste sistema foi também comparada com um sistema de dois q-bits contendo dois spins  $I = 1/2$ .

No segundo trabalho, um método para simular a dinâmica de um Condensado de Bose-Einstein (BEC) utilizando núcleos quadrupolares, através da RMN, foi desenvolvido. Adaptamos o hamiltoniano de RMN de forma que fosse equivalente ao hamiltoniano de um sistema condensado de átomos frios diluídos e com isso conseguimos simular a evolução livre de um BEC. O método foi testado experimentalmente em dois sistemas de RMN, um contendo núcleos de  $^{23}\text{Na}$  ( $I = 3/2$ ) e o outro com  $^{133}\text{Cs}$  ( $I = 7/2$ ). Os resultados das simulações quânticas dos condensados foram comparados com as previsões teóricas da mecânica quântica, onde a fidelidade do método pôde ser comprovada. Uma interessante extensão do método apresentado aqui é a possibilidade de simular dois, ou mais condensados que interagem entre si, se tivermos sistemas de RMN com dois ou mais, porém diferentes, núcleos quadrupolares interagindo.

# Abstract

This thesis is constituted of two different works, performed during my Ph.D. program, that are related to the same topic which is the quantum information processing through Nuclear Magnetic Resonance (NMR). NMR is an experimental technique and possesses all the basic ingredients, which are necessary for this kind of study.

In the first work, we have studied the loss of coherence of quantum states as function of time. This was a relaxation study of a NMR system, in which the Quantum State Tomography technique was used, and with this enabled the experimental determination of the density matrix. Therefore, all the density matrix elements were studied as the quantum system was losing its coherence. In this study, nuclei of  $^{23}\text{Na}$ , which has spin  $I = 3/2$  and emulates systems of two and three qubits. From the experimental results and a study based upon the Redfield equation, which describes a model for the relaxation, it was possible to determine the spectral densities. The loss of coherence in this system was also compared with a two qubit one containing two spins  $I = 1/2$ .

In the second work, a method for simulating the dynamics of Bose-Einstein Condensates (BEC), through NMR, was developed. The hamiltonian of NMR was adapted to be equivalent hamiltonian of diluted atoms of condensed system and a BEC was simulated. This method was tested experimentally using two NMR systems, containing  $^{23}\text{Na}$  ( $I = 3/2$ ) and  $^{133}\text{Cs}$  ( $I = 7/2$ ) nuclei, separately. The experimental results were compared to the theoretical predictions from quantum mechanics, and the fidelity of the method could be verified. An interesting extension of the method presented here is the possibility of simulating the interaction between two, or more, interacting condensates, using NMR systems with two different, or more, interacting quadrupolar nuclei.



# Sumário

Lista de Tabelas . . . . .	xi
Lista de Figuras . . . . .	xv
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamentos e Teoria : Computação Quântica e Informação Quântica</b>	<b>6</b>
2.1 Fundamentos da Mecânica Quântica . . . . .	7
2.1.1 Postulados da Mecânica Quântica . . . . .	7
2.1.2 Operador densidade . . . . .	10
2.1.3 Valor médio de um observável . . . . .	11
2.1.4 Operadores unitários . . . . .	12
2.1.5 Estados puros . . . . .	13
2.1.6 Estado não puro ou mistura estatística . . . . .	14
2.1.7 Ferramentas matemáticas . . . . .	14
2.2 Fundamentos de Computação Quântica . . . . .	15
2.2.1 Bit, C-Bit e Q-bit . . . . .	17
2.2.2 Portas lógicas . . . . .	17
2.2.3 Circuitos quânticos . . . . .	19
2.2.4 Algoritmos quânticos . . . . .	19
2.2.5 Simulação de sistemas quânticos. . . . .	20
<b>3 Ressonância Magnética Nuclear</b>	<b>22</b>
3.1 Fundamentos Teóricos . . . . .	22
3.1.1 Sistema com dois núcleos de spins $1/2$ via acoplamento dipolar . . . . .	26
3.1.2 Sistema de dois núcleos de spins $1/2$ com acoplamento escalar . . . . .	28
3.1.3 Sistema contendo núcleos quadrupolares . . . . .	31
3.2 Aspectos Experimentais . . . . .	38

3.2.1	Descrição dos sistemas físicos Clorofórmio, SDS e Cs-PFO . . . . .	38
3.2.2	Preparação da amostra de SDS . . . . .	41
3.2.3	Preparação da amostra de Cs-PFO . . . . .	43
3.3	Parâmetros e Propriedades Quadrupolares de um Cristal Líquido . . . . .	44
3.4	Espectrômetro de RMN . . . . .	48
3.5	Calibração dos Pulsos . . . . .	50
3.6	Pulsos Fortemente Modulados (SMP) . . . . .	51
3.7	Tomografia de Estado Quântico . . . . .	54
3.8	Preparação de Estados Quânticos . . . . .	61
3.8.1	Base computacional . . . . .	61
3.8.2	Superposição uniforme . . . . .	66
<b>4</b>	<b>Teoria da Relaxação em RMN - A Equação Mestra de Redfield</b>	<b>69</b>
4.1	Equações Mestras . . . . .	70
4.1.1	Primeira alternativa . . . . .	71
4.1.2	Segunda alternativa . . . . .	73
4.1.3	Terceira alternativa . . . . .	74
4.2	Processos Aleatórios . . . . .	75
4.2.1	Definição de processo aleatório . . . . .	75
4.3	Teoria de Redfield . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Processos de relaxação em sistemas quadrupolares (<math>I = 3/2</math>)</b>	<b>82</b>
5.1	Fundamentos Teóricos de Relaxação no Sistema Quadrupolar . . . . .	83
5.1.1	Elementos não diagonais: Relaxação transversal . . . . .	84
5.1.2	Densidades espectrais no sistema quadrupolar . . . . .	86
5.1.3	Elementos diagonais: Relaxação longitudinal . . . . .	90
5.2	Análise dos Elementos da Matriz Densidade de Desvio . . . . .	93
5.2.1	Componentes não diagonais . . . . .	93
5.2.2	Componentes diagonais . . . . .	94
5.3	Aspectos Experimentais . . . . .	94
5.3.1	Sistema físico: Cristal líquido lyotrópico . . . . .	94
5.3.2	Caracterização do cristal líquido lyotrópico . . . . .	95
5.3.3	Espectrômetro de RMN . . . . .	97
5.4	Resultados Experimentais . . . . .	98

5.4.1	Análise de dados . . . . .	101
5.5	O Modelo para Relaxação do Sistema Quadrupolar . . . . .	107
5.6	Perda de Coerência de um Sistema de Dois Q-bits . . . . .	112
5.7	Considerações Finais . . . . .	115
<b>6</b>	<b>Simulando a Dinâmica temporal de Condensados de Bose-Einstein via RMN.</b>	<b>118</b>
6.1	A equação de Schrödinger e Segunda Quantização . . . . .	119
6.1.1	Propriedades e características de partículas bosônicas . . . . .	121
6.2	Condensados de Bose-Einstein. . . . .	127
6.3	RMN em Sistemas Quadrupolares . . . . .	129
6.3.1	Conseqüências da comparação de sistemas quânticos . . . . .	131
6.4	Procedimento Experimental . . . . .	134
6.4.1	Sistema físico: Núcleos de Sódio em SDS e de Césio em Cs-PFO . . . . .	134
6.4.2	Implementação de estados quânticos . . . . .	134
6.4.3	Utilizando a RMN para simular condensados de Bose-Einstein . . . . .	136
6.5	Discussões e Conclusões . . . . .	138
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>144</b>
<b>A</b>	<b>Demonstração da equação de Redfield</b>	<b>148</b>
<b>B</b>	<b>Hamiltoniano do Condensado de Bose-Einstein</b>	<b>156</b>
<b>C</b>	<b>Relaxação de um sistema dois núcleos de spin 1/2 acoplados.</b>	<b>163</b>
C.1	O Hamiltoniano do sistema de spin $I = 1/2$ . . . . .	164
C.2	Estudo de relaxação do sistema acoplado de spins nucleares de $I = 1/2$ . . . . .	166
C.2.1	Teoria de relaxação longitudinal . . . . .	166
C.2.2	Teoria de relaxação transversal . . . . .	170
C.3	Componentes diagonais ou longitudinais . . . . .	170
C.4	Componentes transversais da matriz densidade de desvio. . . . .	173
<b>D</b>	<b>Traço parcial</b>	<b>174</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>177</b>

# Lista de Tabelas

2.1	<i>Tabela de verdade da Porta Não Controlada com o controle no q-bit a.</i>	18
3.1	<i>Tabela de parâmetros físico-químicos do Clorofórmio.</i>	39
3.2	<i>Parâmetros de propriedades físico-químicos da Água Deuterada. (*) dados fornecidos pelo Cambridge Isotope Laboratories Inc (CIL)</i>	42
3.3	<i>Parâmetros de propriedades físico-químicos do Decanol. (*) Dados fornecidos pelo Aldrich Chemical Company Inc.</i>	42
3.4	<i>Tabela da seqüência de pulsos para tomografar a matriz densidade de um sistema de dois núcleos com spin <math>I = 1/2</math> acoplados.</i>	55
3.5	<i>Valores de ângulos de nutação que maximizam a amplitude espectral de ranks <math>l</math> específicos da matriz densidade do sistema.</i>	59
3.6	<i>Valores de ângulos de fase do Transmissor (<math>\phi_n</math>) e Receptor (<math>\varphi_n</math>) do Espectrômetro para eliminar contribuições alheias da coerência <math>\tilde{m}</math> observada.</i>	60
3.7	<i>Parâmetros dos pulsos <math>U</math> para criar o estado pseudo puro <math> 01\rangle</math>.</i>	66
5.1	<i>Valores dos parâmetros das equações (5.56 - 5.58) e equações (5.62 - 5.67), calculados a partir dos dados experimentais utilizando ajuste de exponenciais e procedimentos numéricos.</i>	104
5.2	<i>Valores experimentais dos parâmetros das equações (5.68 - 5.71).</i>	107
5.3	<i>Valores experimentais dos parâmetros das equações (5.37 - 5.40). Apresentamos valores numéricos obtidos do processo de ajuste dos dados experimentais. Na primeira coluna está contida a representação do estado quântico implementado, na segunda coluna apresentamos os elementos da matriz densidade, na terceira coluna o valor numérico dos elementos diagonais da matriz densidade em equilíbrio térmico, na quarta coluna apresentamos os valores numéricos dos coeficientes das funções exponenciais. A margem de erro para cada coeficiente esta detalhado na tabela 5.4</i>	108

5.4	<i>Densidades espectrais resultantes depois de manipular os dados experimentais. Foram analisados dados dos elementos diagonais da matriz densidade de estados pseudopuros, estado pseudo Bell e a superposição uniforme.</i>	109
5.5	<i>Expressões teóricas dos elementos da matriz densidade para os sistemas <math>\sigma</math> (sistema real), sistema A (sistema simulado).</i>	114
5.6	<i>Expressões teóricas dos elementos da matriz densidade para os sistemas <math>\eta</math> (sistema real), sistema B (sistema simulado).</i>	115

# Lista de Figuras

1.1	<i>Diagrama da lei de Moore.</i>	2
2.1	<i>Diagrama de blocos do algoritmo de Deutsch.</i>	20
3.1	<i>Representação pictórica da interação dipolo-dipolo entre dois momentos nucleares.</i>	27
3.2	<b>(A)</b> <i>Esquema de níveis de energia para o sistema de núcleos de spin 1/2. (B) Espectro característico de um sistema de núcleos de spin 1/2 submetido num campo estático. Lado esquerdo do espectro corresponde ao núcleo de Hidrogênio e o lado direito corresponde ao núcleo de Carbono. A intensidade das linhas do espectro apresentado nesta figura está normalizada com a maior intensidade da linha espectral de cada espécie nuclear.</i>	31
3.3	<i>Distribuição da densidade de carga nuclear (em cor preto) e da densidade de carga elétrica (em cor vermelho). (A) O valor do momento de quadrupolo é negativo <math>Q &lt; 0</math>, a distribuição de carga nuclear possui arranjo "Oblate". (B) O valor do momento de quadrupolo é positivo <math>Q &gt; 0</math>, a distribuição de carga nuclear possui arranjo "Prolate".</i>	32
3.4	<b>(A)</b> <i>Esquema de níveis de energia para o sistema quadrupolar de spin <math>I = 3/2</math>. (B) Espectro característico (experimental) de um sistema de núcleos quadrupolares de spin <math>I = 3/2</math> submetido num campo estático. (C) Esquema de níveis de energia para o sistema quadrupolar de spin <math>I = 7/2</math>. (D) Espectro característico (experimental) de um sistema de núcleos quadrupolares de spin <math>I = 7/2</math> submetido num campo estático.</i>	36
3.5	<b>(A)</b> <i>Fase cilíndrica anisotrópica (Hexagonally packed). (B) Fase micellar isotrópica. (C) Fase vesicular isotrópica. (D) Fase lamellar isotrópica. O início da seta representa um corte transversal da formação do cristal líquido.</i>	40
3.6	<b>(A)</b> <i>Clorofórmio. (B) Dodecil Sulfato de Sódio. (C) Cesium Pentadecafluorooctanoato.</i>	41

3.7	<i>Formas típicas de moléculas de cristais líquidos na fase nemática: (A) Calamítica (rod-like). O Vetor Diretor está disposto ao longo do eixo principal da figura cilíndrica utilizada como ajuda visual. (B) Discótica (disk-like). O Vetor Diretor está contido na superfície da figura circular utilizada como ajuda visual. As setas verdes representam o Vetor Diretor e a seta azul representa a direção do campo magnético estático aplicado. . . . .</i>	46
3.8	<i>(A) Sistema de eixos coordenados, o subíndice D representa o referencial do Vetor Diretor e o subíndice M representa o referencial da orientação da molécula, sendo que a orientação da molécula coincide com a orientação da direção do campo magnético estático aplicado. Os quadros (B) e (C) representam moléculas na fase Discótica e os quadros (D) e (E) representam moléculas na fase Calamítica. Analogamente, os quadros (B) e (D) representam um sistema de arranjo anisotrópico na mesofase nemática e os quadros (C) e (E) representa um arranjo isotrópico na mesofase nemática. . . . .</i>	47
3.9	<i>Diagrama de Blocos do Espectrômetro. . . . .</i>	49
3.10	<i>Representação de pulsos fortemente modulados (Strongly Modulated Pulse, SMP). Os possíveis tipos de parâmetros que podem ser manipulados neste esquema de pulso são: tempo, intensidade de potencia, fase. . . . .</i>	52
3.11	<i>Grafico das funções de Wigner reduzidas <math>d_{M',M}^I(-\theta)</math> para <math>M' = \frac{-1}{2}</math> e <math>M' = \frac{1}{2}</math> quando <math>I = \frac{3}{2}</math> e <math>M = \frac{3}{2}</math>. Símbolos cheios representam o valor máximo da função. Estas curvas simuladas foram resultado de considerar valor de momento angular <math>I = 3/2</math>. . . . .</i>	58
3.12	<i>Matriz densidade de desvio experimental para a implementação de estados pseudo puro <math> 00\rangle</math>. A componente complexa da matriz densidade tem valores desprezíveis. (A) Sistema de dois núcleos acoplados de spin <math>I = 1/2</math>. Os dois espectros são resultado de processos de simulação. (B) Sistema de núcleos quadrupolares de spin <math>I = 3/2</math>. O espectro é experimental e foi gerado para os elementos diagonais da matriz densidade. . . . .</i>	63
3.13	<i>Matriz densidade de desvio experimentais para a implementação da superposição de estados. (A) Sistema de dois núcleos acoplados de spin <math>I = 1/2</math>. Núcleos de Hidrogênio e Carbono na amostra de Clorofórmio. (B) Sistema de núcleos quadrupolares de spin <math>I = 3/2</math>. Núcleos de Sódio na amostra de SDS. . . . .</i>	67

5.1	(A) Espectro de $^{23}\text{Na}$ minutos depois de ter colocado a amostra na sonda e montado o sistema de aquisição do espectrômetro. (B) Espectro de $^{23}\text{Na}$ aproximadamente uma hora depois de ter colocado a amostra na sonda e montado o sistema de aquisição do espectrômetro. . . . .	96
5.2	Tomografia da implementação de estados pseudo puros da base computacional para o sistema quadrupolar. Na primeira coluna temos os resultados experimentais. Segunda coluna correspondem as simulações. A parte imaginaria é desprezível. . . . .	99
5.3	Tomografia da implementação de uma superposição de estados uniforme e de um estado da base de Bell para o sistema quadrupolar. Na primeira coluna temos os resultados experimentais. A segunda coluna corresponde as simulações numéricas. A parte imaginaria é desprezível. . . . .	100
5.4	Seqüência de pulsos utilizada para o estudo de perda de coerência dos elementos da matriz densidade de desvio. . . . .	100
5.5	Resultados da soma de dados experimentais $\rho_{01} + \rho_{23}$ (superior), soma de dados experimentais $\rho_{02} + \rho_{13}$ (central) e dados experimentais do elemento $\rho_{12}$ (inferior). Os símbolos representam os dados experimentais. A linha continua é um ajuste usando procedimentos numéricos. . . . .	102
5.6	Resultados experimentais (símbolos) e o ajuste usando o modelo teórico (linha continua) da perda de coerência dos elementos não diagonais da matriz densidade de uma superposição de estados. . . . .	105
5.7	Manipulação dos resultados experimentais (símbolos) e ajuste do modelo (linha continua) segundo as equações (5.68 - 5.71). . . . .	106
5.8	Resultados experimentais (símbolos) e ajuste do modelo (linhas solidas) dos elementos diagonais da matriz densidade. (A) $ 00\rangle$ . (B) $ 01\rangle$ . (C) $ 10\rangle$ . (D) $ 11\rangle$ . (E) Pseudo Bell. (F) Pseudo superposição uniforme. . . . .	117
6.1	Diagramas de interação de duas partículas. Possíveis situações de interação entre partículas que se encontram no estado fundamental e de partículas que se encontram no seu estado excitado. Os $\mathbf{V}_k$ representam cada um dos termos que resultam das equações (6.32 - 6.39). . . . .	126
6.2	Seqüência de pulso usada para implementar a simulação do condensado de Bose-Einstein com a técnica experimental de RMN de núcleos quadrupolares. . . . .	135



6.3	<i>Resultados experimentais (símbolos) e ajuste usando processos numéricos (linha contínua) do sistema quadrupolar de spin <math>I = 3/2</math>, para o núcleo de Sódio na amostra de SDS. (A) Espectro experimental, os símbolos indicam o resultado que corresponde a cada linha do espectro segundo ao valor da transição apresentada na figura 3.4. O símbolo <math>\omega</math> representa o valor da frequência segundo a equação (6.56). (B) Resultados experimentais no intervalo de tempo <math>\tau</math> segundo a condição calculada para o núcleo de Sódio.</i>	139
6.4	<i>Variação da frequência quadrupolar das linhas espectrais do núcleo de Césio da amostra de Cs-PFO em função ao tempo <math>\tau</math>. (A) Aparente valor constante da frequência quadrupolar. (B) Valor da frequência quadrupolar deslocando ao origem e ampliando a escala em frequência.</i>	141
6.5	<i>Resultados experimentais (símbolos) e ajuste usando processos numéricos (linha contínua), para o sistema de núcleos de Césio com spin <math>I = 7/2</math> na amostra de Cs-PFO. (A) Espectro experimental, os símbolos indicam o resultado que corresponde a cada linha do espectro segundo a notação apresentada na figura 3.4. O símbolo <math>\omega</math> representa o valor da frequência segundo a equação (6.60). (B) Resultados experimentais no intervalo de tempo <math>\tau</math> segundo a condição calculada para o núcleo de Césio.</i>	142
C.1	<i>(A) Probabilidades de transição entre autoestados de componentes longitudinais dos operadores de spin. (B) Probabilidades de transição entre autoestados de componentes transversais dos operadores de spin.</i>	167

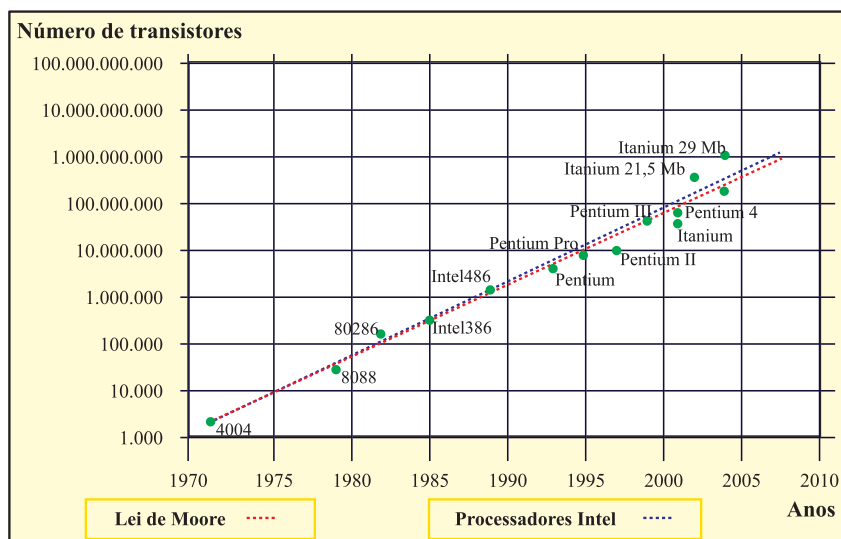
# Capítulo 1

## Introdução

A chamada Lei de Moore (Gordon Moore - 1970) prevê que nos próximos 20 anos, o número de átomos necessários para representar um bit de informação nos computadores alcançará a escala atômica<sup>1</sup> (ver figura 1.1 e referências [1, 2]). Nestas dimensões a descrição dos fenômenos físicos deve ser feita através da Mecânica Quântica (MQ). A Computação Quântica, que surgiu no início da década de 80, vai mais longe, pois utiliza processos puramente quânticos para melhorar a velocidade e também a eficiência do processamento da informação. A Computação Quântica (CQ) e a Informação Quântica (IQ) envolvem três grandes áreas de pesquisa: Matemática, Física e Computação [2]. Ainda nos seus primórdios (pode-se comparar à época em que os transistores foram descobertos), a Computação Quântica surge como uma alternativa tecnológica com diversas vantagens sobre a computação clássica. Utilizando os conceitos desenvolvidos na área, alguns algoritmos quânticos já foram criados, e apresentam um surpreendente desempenho, sendo muito mais rápidos do que seus análogos clássicos. Outro desenvolvimento derivado da CQ é a criptografia quântica, já utilizada em redes recentemente criadas, que dificulta a ação de “hackers” e possibilita a distribuição segura de chaves privadas [3, 4]. Ao mesmo tempo, sistemas magnéticos de dimensões reduzidas, na forma de filmes finos ou de sistemas micro e nanoestruturados têm mostrado um amplo espectro de fenômenos interessantes nas últimas décadas, entre eles a polarização de spins, modernamente conhecida como spintrônica [4, 5, 6, 7]. O crescente interesse em CQ é devido principalmente a dois fatores: 1) a descoberta de algoritmos quânticos ultra-rápidos, capazes de realizar em minutos ou horas tarefas que levariam milhões de anos em computadores clássicos, e 2) o desenvolvimento de novas técnicas experimentais e sistemas que permitiram a

---

<sup>1</sup>Referência no cite da internet. [http://es.wikipedia.org/wiki/Ley\\_de\\_Moore](http://es.wikipedia.org/wiki/Ley_de_Moore).



**Figura 1.1:** Diagrama da lei de Moore.

demonstração experimental destes algoritmos.

A primeira idéia de um aparato computacional (máquina de Turing) utilizando propriedades quânticas foi idealizada por Paul Benioff em 1980 [8]. Foi ele quem primeiro reconheceu a importância de um artigo de um físico da IBM, Charles Bennett (1973) [9], onde era mostrada a possibilidade teórica da realização de operações computacionais reversíveis. No entanto, a proposta da máquina de Benioff não era exatamente um computador quântico. Dois anos depois, a possibilidade de que efeitos quânticos poderiam oferecer algo verdadeiramente novo para a computação foi apontada pela primeira vez por Richard Feynman [10]. Feynman argumentou que nenhuma máquina de Turing (clássica) seria capaz de simular alguns fenômenos quânticos sem introduzir um fator exponencial em seu desempenho. Assim, ele propôs que apenas um “simulador quântico universal” seria capaz de fazê-lo eficientemente. Estas contribuições serviram para conceber a idéia das áreas de pesquisa conhecidas hoje como CQ e IQ.

Após os trabalhos de Benioff e Feynman que ataçaram a discussão sobre computadores quânticos, David Deutsch, em 1985 [11], publicou a primeira proposta teórica para um algoritmo onde se faz uso explícito do paralelismo computacional que surge do princípio da superposição de estados quânticos, na resolução de um problema matemático específico sobre funções binárias. Este foi o primeiro algoritmo quântico a ser criado, e demonstrou o poder da CQ sobre a computação clássica, pois resolve um problema utilizando um método que não possui análogo clássico. No entanto, esse algoritmo passou despercebido

---

até 1989, quando Deutsch introduziu o modelo de circuitos quânticos [12]. O algoritmo de Deutsch reescrito na nova linguagem teve, então, uma ampla repercussão, pois a linguagem dos q-bits (análogo quântico ao bit clássico) abriu um paralelismo entre a linguagem de circuitos quânticos e os digitais clássicos, que são bem estabelecidos.

Em 1994 surgiu o trabalho que fez eclodir o interesse por CQ. Este foi o artigo publicado por Peter Shor [13, 14]: “Algorithms for Quantum Computation: Discrete Logarithms and Factoring”. Neste artigo, Shor propõe um algoritmo para fatoração de números grandes com ganho exponencial de tempo, quando comparado com os melhores algoritmos clássicos conhecidos. O algoritmo de Shor é uma evidência de que o modelo computacional quântico proposto pode superar de fato o modelo clássico, derivado das máquinas de Turing. O resultado de Shor impulsionou a pesquisa por sistemas físicos, onde estas idéias pudessem ser implementadas. Em 1997, Lov Grover publicou um outro trabalho de grande importância intitulado “Quantum Mechanics Helps in Searching for a Needle in a Haystack” [15]. Neste trabalho, Lov Grover propôs um algoritmo quântico de busca em listas desordenadas. Os trabalhos de Shor e Grover são freqüentemente citados como os dois grandes motivadores para estudos em CQ.

Ainda em 1997, um importante avanço para Computação Quântica, desta vez do lado experimental, foi reportado no trabalho de Neil Gershengeld e Isaac Chuang [16]. Neste trabalho os autores demonstram como operações lógicas poderiam ser realizadas em um “ensemble” de spins nucleares, através da Ressonância Magnética Nuclear (RMN), uma técnica de física experimental conhecida há mais de 50 anos. A partir daí, inúmeras demonstrações contendo implementações de chaves lógicas e algoritmos quânticos foram realizadas, através da RMN em vários sistemas. Desde então, algoritmos quânticos propostos teoricamente foram demonstrados experimentalmente através da RMN em sistemas contendo um número reduzido de q-bits. Nenhuma outra técnica experimental alcançou o mesmo grau de sucesso. No entanto, o desenvolvimento futuro da CQ como alternativa à tecnologia atual, baseada em semicondutores de Silício e em estruturas magnéticas, depende do desenvolvimento de novos materiais onde o número de q-bits possa ser aumentado, e os estados quânticos destes possam ser manipulados de forma controlada. De fato, tais desenvolvimentos já foram iniciados, graças ao aperfeiçoamento das técnicas de manipulação de materiais em escala nanométrica [17, 18, 19, 20, 21, 22].

Teoricamente é possível implementar algoritmos quânticos considerando evoluções unitárias em geral (isto é, independente do sistema físico escolhido) e com um número

maior de q-bits. No entanto, a perda de coerência<sup>2</sup> e processos de dissipação<sup>3</sup> não podem ser descritos por transformações unitárias. Uma das maiores preocupações na área de IQ e CQ é a perda de coerência dos estados quânticos, durante a realização das operações lógicas utilizadas para implementar um algoritmo ou simular um sistema quântico. O meio ambiente que age no sistema físico influencia a perda de coerência dos estados quânticos, isto impossibilita a realização de cálculos e algoritmos muito longos. Portanto, um dos objetivos do trabalho de doutorado, relatado nesta tese, foi justamente o estudo de processos de relaxação dos estados quânticos implementados em sistemas quadrupolares de RMN. Neste trabalho, utilizamos a técnica de tomografia de estado quântico, que a partir de processos experimentais permite a determinação de cada elemento da matriz densidade de um sistema. Esta técnica foi desenvolvida e aperfeiçoada por nosso grupo especialmente para sistemas de RMN contendo núcleos quadrupolares (spin nuclear maior que 1/2). Com isto, foi possível observar e quantificar as taxas de relaxação de cada elemento da matriz densidade, em função do tempo. Este estudo foi realizado em um sistema quadrupolar, onde os núcleos interagem com um gradiente de campo elétrico, sendo este tipo de interação a principal contribuição da destruição dos estados quânticos implementados. Pudemos então monitorar o processo de relaxação de vários estados quânticos, entre eles os pseudo puros da base computacional, superposição uniforme e um estado pseudo emaranhado. A equação mestra de Redfield [26] foi utilizada para a descrição teórica do processo de relaxação, assim as soluções para evolução de cada elemento da matriz densidade foram obtidas [27]. Ajustando os dados experimentais com as soluções das equações, foi possível obter as densidades espectrais, que modelam a relaxação do sistema devido às interações do sistema com a vizinhança. Como um sistema de spin 3/2, em RMN, que contém dois q-bits de informação, prosseguimos na linha de perda de coerência em CQ comparando os resultados obtidos com perda de informação - quântica - de cada q-bit do sistema.

Uma outra aplicação relevante, proveniente da área de CQ, é a possibilidade de utilizar um sistema quântico para simular outro. A importância deste tema pode ser compreendida, se lembramos que o espaço de Hilbert cresce exponencialmente com o número de partículas do sistema. Portanto, qualquer simulação de sistemas quânticos em computa-

---

<sup>2</sup>Perda de coerência é o processo que resulta da ação do ambiente sobre o sistema, devido as flutuações térmicas provocando a destruição de estados quânticos numa escala de tempo curta [23, 24].

<sup>3</sup>Dissipação é o processo que acontece quando um sistema relaxa em direção ao equilíbrio térmico com o ambiente [24, 25].

---

dores clássicos tende a ser incompleta e ineficiente. Embora a parte teórica já esteja bem estabelecida [4, 10, 28], neste assunto, a parte experimental tem sido pouco abordada. Por exemplo, dentro das principais implementações experimentais neste tema, estão as simulações do oscilador harmônico quântico [29], do “electron hopping” ou a migração da excitação num sistema quântico de oito estados [30], do modelo de Fano-Anderson [31, 32] e de um sistema supercondutor [33], realizadas utilizando a técnica de RMN, tanto em sistemas de spin  $1/2$ , quanto em sistemas quadrupolares. Ainda dentro do meu programa de doutorado, realizei simulações de dois Condensados de Bose-Einstein, um utilizando um sistema de RMN com spin  $3/2$  e outro em sistema de spin  $7/2$ . Podemos considerar estas implementações importantes, pois é a primeira vez que tais sistemas são estudados com este enfoque. Os resultados experimentais foram comparados com as previsões teóricas, calculados numericamente para os condensados.

Estes dois trabalhos [34, 35] resumem o meu programa de doutorado, e serão relatados e discutidos mais detalhadamente nesta tese.

A tese está dividida em sete capítulos. No capítulo dois apresentaremos uma introdução sobre a teoria de MQ, CQ e IQ, detalhando a linguagem de circuitos quânticos - e suas chaves lógicas. No capítulo três, uma discussão sobre RMN é apresentada e no capítulo quatro damos ênfase à teoria de relaxação e equação mestra de Redfield, necessários para explicar o trabalho sobre os processos de relaxação presentes nos sistemas nucleares. Nos capítulos cinco e seis, estão detalhados os trabalhos sobre o estudo da perda de coerência em sistemas quadrupolares de spin  $I = 3/2$  e simulação de um Condensado de Bose-Einstein através de RMN, respectivamente. No último capítulo as conclusões mais relevantes serão apresentadas.

## Capítulo 2

# Fundamentos e Teoria : Computação Quântica e Informação Quântica

A teoria quântica foi proposta no início do século XX, se tornando na principal teoria para explicar fenômenos em sistemas microscópicos. Ao contrário da Mecânica Clássica, a MQ possui características intrinsecamente probabilísticas. A MQ pode ser formulada precisamente com base numa estrutura matemática coerente e elegante. De toda a formulação da teoria quântica, é possível destacar e enunciar o princípio da dualidade partícula-onda, isto é, um elétron pode comportar-se como partícula e como onda, e reciprocamente, toda onda possui uma partícula associada. Além disso, supondo que desejarmos conhecer a posição e a energia deste elétron num mesmo instante, nos veríamos impossibilitados de fazer isso devido ao princípio da incerteza, desenvolvido pelo físico alemão Werner Heisenberg. Isso porque, para se estudar uma partícula, é preciso interagir de alguma maneira com esta partícula. Nenhum instrumento pode “sentir” ou “ver” um elétron sem influenciar intensamente o seu movimento. Se, por exemplo, construíssemos um microscópio tão poderoso que seria capaz de localizar um elétron, teríamos de usar uma radiação com um comprimento de onda muito menor que o da luz. (Para que um objeto diminuto possa ser visto num microscópio, o comprimento da luz utilizado deve ser menor que o diâmetro do objeto.) Esse supermicroscópio imaginário deveria, para isso, usar raios x. Mas a energia destas radiações é tão grande que modificaria a velocidade e, conseqüentemente, o momento do elétron, numa quantidade grande e incerta. O princípio da incerteza pode ser assim interpretado: quanto mais de perto tentarmos olhar uma partícula diminuta, tanto mais difusa se torna a visão da mesma.

Apresentamos aqui dois ingredientes principais: a dualidade partícula-onda e o prin-

cipio de incerteza que surgiram das idéias da MQ as quais permitem estudar sistemas microscópicos onde a Mecânica Clássica não pode ser aplicada. Assim, existem muitas áreas da ciência em que a MQ pode ser explorada: Biologia, Medicina, Computação Quântica e outras. No que segue deste capítulo apresentaremos os principais conceitos da MQ e seguidamente a teoria de CQ as que utilizaremos para formalizar o estudo quântico das implementações experimentais que apresentamos neste trabalho de tese.

## 2.1 Fundamentos da Mecânica Quântica

Assim como na Mecânica Newtoniana foram propostas as leis de Newton e na Termodinâmica as leis da termodinâmica, um processo similar aconteceu com a MQ e estas “leis” são conhecidas como os Postulados da Mecânica Quântica.

Os postulados estão enunciados em diferentes ordens de prioridade, dependendo de cada autor. Nesta tese, utilizaremos os enunciados dos postulados da MQ segundo a referência [36], outras formas podem ser encontradas nas referências [37, 38].

### 2.1.1 Postulados da Mecânica Quântica

#### Primeiro Postulado.

O estado de um sistema clássico (governado pela Mecânica Newtoniana) é caracterizado por valores bem definidos das grandezas físicas mensuráveis como: posição, velocidade e energia em cada instante. O estado clássico de uma partícula é representado matematicamente por um ponto no espaço de fases, que corresponde com um vetor que tem componentes da posição e da velocidade da partícula em algum tempo  $t$ .

O estado quântico de uma partícula é representado matematicamente por um vetor num espaço vetorial complexo, chamado espaço de Hilbert<sup>1</sup>.

*Num tempo fixo  $t_o$ , o estado de um sistema físico é definido por um vetor  $|\psi(t_o)\rangle$  que pertence ao espaço de hilbert  $\mathcal{E}$ .*

---

<sup>1</sup>Este primeiro postulado está vinculado ao fato de precisarmos elementos e objetos (vetores) que pertencem a um conjunto ( $\mathcal{E} = \mathcal{C}^n$ ) e por outro lado definir duas operações: adição e produto interno, sendo que  $\mathcal{E} = (\mathcal{E}, +, *)$  define um espaço de Hilbert quando satisfaz determinadas propriedades [39].



## Segundo Postulado

Na MQ, as quantidades mensuráveis estão associadas a um tipo especial de operadores lineares que atuam sobre vetores do espaço de estados ( $\mathcal{E}$ ). Esses operadores são chamados de observáveis. Para definir um observável, precisamos primeiro definir o que é um operador. “Um operador  $\mathbf{A}$  é um mapa linear entre dois espaços de Hilbert”.

Para MQ, são importantes os operadores lineares que mapeiam o espaço de estados  $\mathcal{E}$  no próprio  $\mathcal{E}$ . Se o operador  $\mathbf{A}$  satisfaz a seguinte condição  $\langle \psi | \mathbf{A}^\dagger | \phi \rangle = \langle \phi | \mathbf{A} | \psi \rangle^\dagger$ ,  $\mathbf{A}$  é chamado de operador hermitiano, e  $\mathbf{A}^\dagger$  é chamado de hermitiano conjugado de  $\mathbf{A}$  ou adjunto de  $\mathbf{A}$ . Um observável é representado por um operador hermitiano, se  $\mathbf{A} = \mathbf{A}^\dagger$ . Esta propriedade garante que os autovalores de  $\mathbf{A}$  sejam todos reais.

*Toda quantidade física mensurável  $\mathcal{A}$  é descrita pelo operador  $\mathbf{A}$ , atuando no espaço  $\mathcal{E}$  : O operador  $\mathbf{A}$  é um observável.*

## Terceiro Postulado

Os autovetores dos operadores auto-adjuntos formam um conjunto ortogonal, que fornece uma base ortonormal para o espaço de estados  $\mathcal{E}$ . Sendo assim, é sempre possível escrever um estado qualquer de um sistema quântico usando a base dos autovetores do observável  $\mathcal{A}$ . Seja então a base  $\{|a_1\rangle, |a_2\rangle, \dots, |a_N\rangle\}$  dos autoestados do operador  $\mathbf{A}$ , para cada autoestado desta base é possível associar um autovalor  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_N$  respectivamente.

*Um dos únicos resultados possíveis da medida de uma quantidade física  $\mathcal{A}$  é um dos autovalores  $\alpha_k$  do observável  $\mathbf{A}$ .*

## Quarto Postulado

Este postulado é a continuação imediata do terceiro postulado. Ele proporciona informação sobre os valores concretos que resultam de medidas num sistema físico. Se o sistema está num estado qualquer  $|\psi\rangle$ , sempre podemos escrever  $|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N \alpha_i |a_i\rangle$ . Ao realizarmos um experimento para medir qual é o valor da grandeza física associada ao operador  $\mathbf{A}$ , quando o sistema estiver no estado  $|\psi\rangle$ , encontraremos o autovalor  $\alpha_l$  com probabilidade  $\|\alpha_l\|^2$ .

*Para um espectro não-degenerado: Quando a quantidade física  $\mathcal{A}$  é medida num sistema que se encontra no estado  $|\psi\rangle$ , a probabilidade  $\mathcal{P}(\alpha_n)$  de obter o autovalor não-degenerado  $\alpha_n$  do observável  $\mathbf{A}$  é:*

$$\mathcal{P}(\alpha_n) = |\langle a_n | \psi \rangle|^2 \quad , \quad (2.1)$$

*sendo  $|a_n\rangle$  o autovetor normalizado do observável  $\mathbf{A}$  associado ao autovalor  $\alpha_n$ .*

Este postulado pode ser enunciado para o caso de haver algum grau de degenerescência  $g_n$  [36].

### Quinto Postulado

Uma vez feita a medida e tenhamos encontrado como resultado um autovalor  $\alpha_n$  qualquer, o estado do sistema passa a ser  $|\psi_n\rangle$ . Este é o estado resultante da projeção sobre o espaço gerado pelos autoestados do operador  $\mathbf{A}$  associados ao autovalor  $\alpha_n$ . Produzindo, portanto, um colapso da função de onda. Este fato é conhecido como o “colapso do estado quântico”. Se novas medidas de  $\mathbf{A}$  forem feitas, os resultados serão sempre  $\alpha_n$ , ou seja, com 100 % de probabilidade.

*Se o resultado da medida de  $\mathcal{A}$  do sistema no estado  $|\psi\rangle$  for  $\alpha_n$ , onde  $\alpha_n$  é o autovalor associado do operador  $\mathbf{P}_n$ ,  $\mathbf{P}_n$  é o operador projeção num subespaço  $\mathcal{E}_n$  do espaço de Hilbert completo  $\mathcal{E}$ , então, o estado do sistema imediatamente depois da medida é a projeção normalizada:*

$$|\psi_n\rangle = \frac{\mathbf{P}_n |\psi\rangle}{\sqrt{\langle \psi | \mathbf{P}_n | \psi \rangle}} \quad , \quad (2.2)$$

*de  $|\psi\rangle$  sobre o sub-espaço  $\mathcal{E}_n$  associado com  $\alpha_n$ .*

### Sexto Postulado

O operador mais importante é o Hamiltoniano. Ele é o observável associado à energia total do sistema quântico. Conseqüentemente, seus autovalores são os valores possíveis (ou permitidos) para a energia do sistema. A importância do Hamiltoniano vai além dos valores permitidos de energia do sistema. Ele determina, através da equação de Schrödinger, a maneira como o sistema quântico evolui no tempo. A solução da equação

de Schrödinger pode ser escrita como o resultado da aplicação de um operador linear (chamado de operador de “evolução temporal unitária”)  $\mathbf{U}(t, t_0)$  sobre o estado inicial do sistema  $|\psi(t_0)\rangle$ .

É importante notar que a dinâmica quântica tem um caráter determinístico, isto é, dado que o sistema encontra-se inicialmente num estado  $|\psi(t_0)\rangle$ , existe uma transformação para determinar precisamente seu estado quântico  $|\psi(t)\rangle$  em qualquer tempo posterior. O caráter probabilístico da MQ está no fato de que o estado quântico, em qualquer instante, fornece apenas probabilidades de encontrar um determinado valor para uma determinada quantidade física. Assim, é possível enunciar o sexto postulado:

*A evolução temporal do vetor de estado  $|\psi(t)\rangle$  é governada pela equação de Schrödinger:*

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = \mathcal{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad , \quad (2.3)$$

*sendo  $\mathcal{H}(t)$  o observável associado à energia total do sistema<sup>2</sup>.*

Se o Hamiltoniano for invariante por translações temporais, o operador de evolução  $\mathbf{U}(t, t_0)$  depende apenas da diferença  $t - t_0$  e, com a convenção de fazer o instante inicial  $t_0 = 0$ , o denotamos por  $\mathbf{U}(t)$ .

Em geral, é difícil encontrar uma solução (uma função de onda) para a equação de movimento. Porém, quando a solução é encontrada, podemos ver que a resposta depende de um operador que contém os parâmetros que governam o sistema estudado, e um vetor com as condições iniciais. O operador é comumente conhecido como transformação do estado inicial, ou também como Propagador [36]. Veremos nas seções posteriores algumas formas deste propagador.

## 2.1.2 Operador densidade

O conceito de operador densidade é vital na descrição dos processos físicos, pois este operador contém informação de correlações existentes entre os autoestados do Hamiltoniano ( $\mathcal{H}$ ) que descreve o sistema. O operador densidade é um operador definido positivo auto-adjunto (de dimensão finita ou infinita) cujo traço é igual a 1. Esta propriedade é consequência da conservação da probabilidade. Seja um estado quântico  $|\psi\rangle$ , este estado pode ser representado por uma combinação linearmente dependente de elementos de uma base ortonormal de autoestados  $\{|\psi_i\rangle\}$  do Hamiltoniano ( $\mathcal{H}$ ). Os coeficientes “ $a_i$ ” da

combinação linearmente dependente do estado quântico  $|\psi\rangle = \sum_i a_i |\psi_i\rangle$  satisfazem a relação:

$$\sum_i |a_i|^2 = 1, \quad (2.4)$$

isto garante o fato que  $|\psi\rangle$  seja normalizado, com isto podemos definir o operador densidade como:

$$\rho = |\psi\rangle \langle\psi|. \quad (2.5)$$

A dimensão da matriz densidade dependerá do número de elementos da base  $\{|\psi_i\rangle\}$ , por exemplo: a matriz densidade para  $N$  partículas de spin  $I = 1/2$  terá dimensão  $(2I + 1)^N \times (2I + 1)^N$ . O operador densidade  $\rho$  é hermitiano, isto é, cada elemento  $\rho_{ij}$  satisfaz  $\rho_{ij} = \rho_{ji}^\dagger$ .

### 2.1.3 Valor médio de um observável

A quantidade medida de um observável é denominada de valor médio. A definição é [36]:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \langle \psi(t) | \mathcal{O} | \psi(t) \rangle = \int \psi^\dagger(r, t) \mathcal{O} \psi(r, t) d^3r. \quad (2.6)$$

Segundo a equação (2.6) podemos ver que o operador que representa a propriedade física (observável  $\mathcal{O}$ ) não depende do tempo, mas, o ket que representa o estado (função de onda) depende do tempo. Este ket é solução da equação de Schrödinger (sexto postulado). Nesta representação, a quantidade física observável depende da evolução do estado e não do operador que representa o observável. Este tipo de abordagem para estudar o sistema físico é conhecido como representação de Schrödinger.

Outro procedimento para conhecer a propriedade física, é considerar que o estado seja independente do tempo e o observável seja dependente do tempo (significa que os elementos das transformações unitárias variam com o tempo). Esta abordagem é conhecida como representação de Heisenberg. É possível trabalhar na representação de Schrödinger e também na de Heisenberg, obtendo as mesmas previsões, e resultados.

Uma característica dos operadores no contexto da MQ, é que a variação temporal do operador é diretamente proporcional ao comutador do Hamiltoniano com o operador. Utilizando a definição de valor médio de uma propriedade física que representa para qualquer tempo  $t$  o operador  $\mathbf{A}(t)$ , temos:

$$\langle \mathbf{A}(t) \rangle = \langle \psi(t) | \mathbf{A}(t) | \psi(t) \rangle. \quad (2.7)$$

Derivando a expressão (2.7) com relação ao tempo, temos:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle \mathbf{A}(t) \rangle &= \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | \mathbf{A}(t) | \psi(t) \rangle, \\ \frac{d}{dt} \langle \mathbf{A}(t) \rangle &= \left[ \frac{\partial}{\partial t} (\langle \psi(t) |) \right] \mathbf{A}(t) | \psi(t) \rangle \\ &\quad + \langle \psi(t) | \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{A}(t)) | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \mathbf{A}(t) \left[ \frac{\partial}{\partial t} (| \psi(t) \rangle) \right],\end{aligned}\quad (2.8)$$

utilizando o sexto postulado, encontramos:

$$\frac{\partial}{\partial t} | \psi(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}(t) | \psi(t) \rangle, \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \psi(t) | = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | \mathcal{H}(t). \quad (2.10)$$

Então, substituindo na equação (2.8):

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \langle \mathbf{A}(t) \rangle &= \left[ \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | \mathcal{H}(t) \right] \mathbf{A}(t) | \psi(t) \rangle \\ &\quad + \langle \psi(t) | \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{A}(t)) | \psi(t) \rangle - \langle \psi(t) | \mathbf{A}(t) \left[ \frac{i}{\hbar} \mathcal{H}(t) | \psi(t) \rangle \right].\end{aligned}\quad (2.11)$$

Podemos agrupar os dois termos que dependem de  $\mathcal{H}$ , comutando os termos apropriadamente com a operação soma. Assim, a expressão anterior ficará:

$$\frac{d}{dt} \langle \mathbf{A}(t) \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | [\mathcal{H}(t), \mathbf{A}(t)] | \psi(t) \rangle + \langle \psi(t) | \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{A}(t)) | \psi(t) \rangle. \quad (2.12)$$

Considerando a conservação da quantidade  $\langle \mathbf{A}(t) \rangle$  ( $\frac{d}{dt} \langle \mathbf{A}(t) \rangle = 0$ ) encontraremos então:

$$\begin{aligned}\langle \psi(t) | \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{A}(t)) | \psi(t) \rangle &= -\frac{i}{\hbar} \langle \psi(t) | [\mathcal{H}(t), \mathbf{A}(t)] | \psi(t) \rangle, \\ \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{A}(t)) &= -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(t), \mathbf{A}(t)].\end{aligned}\quad (2.13)$$

Esta expressão será muito utilizada nos capítulos seguintes.

### 2.1.4 Operadores unitários

Um operador  $\mathbf{U}$  é dito unitário se seu inverso for igual ao seu adjunto:

$$\mathbf{U}^{-1} = \mathbf{U}^\dagger, \quad (2.14)$$

ou seja:

$$\mathbf{U}\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{1} = \mathbf{U}^\dagger\mathbf{U}. \quad (2.15)$$

Algumas características desta classe de operadores são:

- Se  $\mathbf{A}$  é Hermitiano, então o operador  $\mathbf{U} = e^{i\mathbf{A}}$  é unitário. Por exemplo, as evoluções temporais são operações unitárias. Estes operadores também possuem as seguintes propriedades.

- O produto de dois operadores unitários é outro operador unitário.
- Operadores unitários preservam a norma e o produto escalar.

### 2.1.5 Estados puros

Um estado é considerado puro se a matriz densidade  $\rho$  que o representa, satisfaz as seguintes condições:

$$\rho^2 = \rho, \quad (2.16)$$

$$\text{Tr}(\rho^2) = 1, \quad (2.17)$$

a primeira condição é considerada uma propriedade da matriz densidade [36].

Seja uma base de estados  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$  que define um sistema físico. Esta seria a base mais simples que poderia ser formulada com dois estados, chamada também “base computacional”, cujos estados estão relacionados com estados de um sistema quântico de dois níveis. Por exemplo:

- Num sistema de fótons poderia ser relacionado com os estados de polarização  $\{|H\rangle, |V\rangle\}$  onde  $H$  ( $V$ ) representa a polarização da luz horizontal (vertical) com respeito de um sistema de referência.

- Numa armadilha de íons, para um átomo de dois níveis teremos:  $\{|fundamental\rangle, |excitado\rangle\}$ .

- Num sistema de RMN, se o momento magnético do núcleo está orientado paralelamente com o campo magnético estático aplicado ou está orientado antiparalelamente, teremos  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ .

Dependendo do número de partículas podemos incrementar o número de estados da nossa base computacional. Por exemplo:

Para duas partículas:  $\{|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle\}$

Para tres partículas:  $\{|000\rangle, |001\rangle, |010\rangle, |011\rangle, |100\rangle, |101\rangle, |110\rangle, |111\rangle\}$ .

Assim, para  $N$  sistemas de dois níveis de energia teremos  $= 2^N$  estados.

Existem outros tipos de estados puros, por exemplo, num sistema de duas partículas, a superposição uniforme e emaranhamento podem ser representados na notação binária

da seguinte forma, respectivamente:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle), \\ |\phi\rangle &= \frac{1}{2}(|00\rangle + |11\rangle). \end{aligned}$$

Podemos citar diversos exemplos interessantes, e bem mais gerais, como o estado coerente de Glauber [40].

### 2.1.6 Estado não puro ou mistura estatística

A mistura estatística é uma falta de pureza do estado quântico, e neste caso  $\rho^2 \neq \rho$ . Além disso,  $\text{Tr}(\rho^2) \leq 1$ .

### 2.1.7 Ferramentas matemáticas

#### Traço parcial

O traço parcial é uma ferramenta matemática importante, pois com ela é possível determinar o comportamento de uma partícula que faz parte de um sistema. O traço parcial é aplicado para calcular o operador densidade de um subsistema a partir do operador densidade total. Considere um sistema composto de dois subsistemas  $\mathcal{S}_1$  e  $\mathcal{S}_2$ , tal que o espaço de estados do sistema completo  $\mathcal{S}$  é dado por:

$$\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \otimes \mathcal{S}_2.$$

Considere também que  $\{|\psi_i\rangle\}$  é uma base ortonormal em  $\mathcal{S}_1$  e seja  $\{|\phi_i\rangle\}$  uma base ortonormal em  $\mathcal{S}_2$  e seja  $\{|\varphi_i\rangle\}$  uma base do espaço completo  $\mathcal{S}$  tal que cada  $|\varphi_i\rangle = |\psi_i\rangle \otimes |\phi_i\rangle$ . O operador densidade do sistema completo  $\rho(t)$  está definido sobre  $\mathcal{S}$ . O objetivo da operação de traço parcial é construir um operador densidade  $\rho_1(t)$  (ou  $\rho_2(t)$ ) que atue somente sobre o espaço  $\mathcal{S}_1$  (ou  $\mathcal{S}_2$ ), a partir de  $\rho(t)$ , possibilitando fazer previsões físicas relacionadas somente ao sistema  $\mathcal{S}_1$  (ou  $\mathcal{S}_2$ ).

Por definição,  $\rho_1$  é obtido a partir de  $\rho$  executando-se o traço parcial sobre o subespaço  $\mathcal{S}_2$ , a soma ocorrerá somente sobre a base de autoestados  $\{|\phi_i\rangle\}$  que gera o subespaço  $\mathcal{S}_2$ :

$$\rho_1 = \text{Tr}_2 \rho = \sum_p \langle \phi_p | \rho | \phi_p \rangle,$$

analogamente, para  $\rho_2$  o traço parcial é sobre o subespaço  $\mathcal{S}_1$ , a soma ocorrerá somente sobre a base de autoestados  $\{|\psi_i\rangle\}$  que gera o subespaço  $\mathcal{S}_1$ :

$$\rho_2 = \text{Tr}_1 \rho = \sum_m \langle \psi_m | \rho | \psi_m \rangle,$$

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

$$\text{Tr } \rho = \sum_m \sum_p (\langle \phi_p | \otimes \langle \psi_m |) \rho (| \phi_p \rangle \otimes | \psi_m \rangle).$$

Podemos calcular os elementos de matriz densidade  $\rho_1(t)$  usando a seguinte expressão:

$$\langle \psi_n | \rho_1 | \psi_m \rangle = \sum_p (\langle \phi_p | \otimes \langle \psi_n |) \rho (| \phi_p \rangle \otimes | \psi_m \rangle).$$

O traço das novas matrizes densidade  $\rho_1$  e  $\rho_2$  satisfazem a propriedade  $\text{Tr}(\rho^2) \leq 1$ . Uma outra propriedade do traço parcial é que preserva a hermiticidade das matrizes densidade  $\rho_1$  e  $\rho_2$ . No Apêndice D apresentamos um exemplo para um sistema de duas partículas com dois autoestados cada uma.

## Produto tensorial

Este tipo de produto é a multiplicação mais geral, realizada entre vetores, matrizes, tensores, espaços vetoriais e outros objetos matemáticos. No nosso caso, é conhecido como produto de Kronecker de duas matrizes quaisquer, por exemplo:

$$\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \\ b_{31} & b_{32} \\ b_{41} & b_{42} \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_{11}a_{11} & b_{11}a_{12} & b_{11}a_{13} & b_{12}a_{11} & b_{12}a_{12} & b_{12}a_{13} \\ b_{11}a_{21} & b_{11}a_{22} & b_{11}a_{23} & b_{12}a_{21} & b_{12}a_{22} & b_{12}a_{23} \\ b_{21}a_{11} & b_{21}a_{12} & b_{21}a_{13} & b_{22}a_{11} & b_{22}a_{12} & b_{22}a_{13} \\ b_{21}a_{21} & b_{21}a_{22} & b_{21}a_{23} & b_{22}a_{21} & b_{22}a_{22} & b_{22}a_{23} \\ b_{31}a_{11} & b_{31}a_{12} & b_{31}a_{13} & b_{32}a_{11} & b_{32}a_{12} & b_{32}a_{13} \\ b_{31}a_{21} & b_{31}a_{22} & b_{31}a_{23} & b_{32}a_{21} & b_{32}a_{22} & b_{32}a_{23} \\ b_{41}a_{11} & b_{41}a_{12} & b_{41}a_{13} & b_{42}a_{11} & b_{42}a_{12} & b_{42}a_{13} \\ b_{41}a_{21} & b_{41}a_{22} & b_{41}a_{23} & b_{42}a_{21} & b_{42}a_{22} & b_{42}a_{23} \end{bmatrix},$$

esta operação será muito útil quando manipularmos sistemas acoplados na representação de seus operadores que representam propriedades físicas (ou os observáveis do sistema).

## 2.2 Fundamentos de Computação Quântica

Como todas as simples e profundas idéias da ciência, levou tempo para que se notasse a conexão entre os conceitos de informação e computação e as propriedades de sistemas físicos microscópicos.



Desde os primeiros indícios das ideias de MQ com Planck, Einstein e posteriormente Schrödinger, Heisenberg, Max Born, Jordam, Dirac e outros que fundamentaram os conceitos da MQ, se passaram quase meio século até que um outro personagem importante da física apresentasse uma proposta inovadora. Feynman, em 1982, publicou um trabalho sugerindo que é possível realizar simulações de sistemas quânticos utilizando computadores baseados em propriedades quânticas; assim nascia uma área nova de pesquisa. Depois de três anos, em 1985, Deutsch publicou um trabalho propondo um algoritmo quântico que hoje leva seu nome: Algoritmo de Deutsch. Este conjunto de resultados aumentou o interesse científico no assunto, e em nossos dias é uma imensa área de pesquisa de física fundamental e tecnológica.

O reconhecimento de que é possível associar informação, que é um conceito matemático abstrato, com propriedades de sistemas físicos, aumentou o interesse no estudo de propriedades e sistemas físicos. A utilização dos algoritmos de CQ leva a redução do tempo necessário para executar certas tarefas, que seriam quase impossíveis para os computadores clássicos atuais. Isto é, problemas praticamente insolúveis para Computação Clássica possam ser solúveis em CQ.

Por tudo isto, se faz a seguinte pergunta: o que é um Computador Quântico? Um Computador Quântico é, em princípio, um dispositivo que usa as leis da MQ para processar informação. Sua principal vantagem é o chamado “paralelismo quântico”. Esta vantagem é baseada numa das propriedades mais singulares da Mecânica Quântica, a “superposição coerente” de estados distintos. Na lógica digital (binária), por exemplo, temos somente duas opções, 0 ou 1. Porém, um bit quântico pode ter os dois estados superpostos, ou seja, representar 0 e 1 ao mesmo tempo.

Além do paralelismo quântico existe a escalabilidade. A escalabilidade indica sua habilidade de manipular uma porção crescente de propriedades ou características de um sistema de forma uniforme, ou estar preparado para o crescimento do mesmo.

CQ é uma área da pesquisa que permite a aplicação direta de conceitos da ciência básica, da Matemática à Física. Nos últimos anos foram desenvolvidas algumas técnicas que permitem novas direções de pesquisa. Na área da matemática foram alcançados logros, tal como a criação de novos algoritmos, técnicas de correções de erro, tratamento e manipulação da informação, como por exemplo a criptografia. Na área da física foram desenvolvidas técnicas experimentais em diversas áreas como Óptica Quântica, Pontos Quânticos, Semicondutores, SQUID, Ressonância Magnética Nuclear, etc.

Nesta seção faremos um breve resumo de algumas ferramentas teóricas no contexto

da Teoria de CQ e IQ. Estes conceitos serão utilizados na explicação das nossas implementações experimentais.

### 2.2.1 Bit, C-Bit e Q-bit

O “Bit” é a unidade mínima de informação utilizada na teoria da informação. Podemos representar dois valores (idéias) como verdadeiro ou falso, aberto ou fechado, branco ou preto, norte ou sul, masculino ou feminino, amarelo ou azul, etc., associando um desses valores ao estado *desligado* (0), e o outro ao estado *ligado* (1). O termo “C-bit” é designado ao sistema físico clássico utilizado para representar um bit de informação como acontece em dispositivos digitais [41].

Na CQ também é definida a unidade básica de informação que é o “Q-bit” e tem uma interpretação análoga, com a diferença que utilizamos propriedades quânticas na criação e manipulação [41]. A primeira vez que foi reportado o termo de “bit quântico” se relata no trabalho reportado por B. Schumacher [41, 42]. Aqui consideramos algumas definições da literatura: *Realizações físicas de um q-bit são dadas por sistemas quânticos que possuem dois autoestados* ([43] pag 18). *Fisicamente, um q-bit é um sistema quântico com dois níveis de energia bem definidos* ([44] pag 12).

### 2.2.2 Portas lógicas

As portas lógicas podem ser consideradas o segundo elemento primordial em CQ. Resolvendo a equação de Schrödinger (Sexto postulado da MQ) conseguimos obter o operador evolução (ou propagador) do sistema que leva de um estado quântico para outro. Sequências adequadas de propagadores deste tipo permitiram construir as portas lógicas que implementam circuitos quânticos.

Existem portas lógicas bem definidas, algumas das quais formam conjuntos de portas universais. Isto significa que qualquer porta imaginável poderá ser implementada somente utilizando algumas portas deste conjunto ou combinações delas. Estas portas lógicas são:

- Porta CNOT.
- Porta Hadamard.
- Porta de fase.
- Porta  $\frac{\pi}{8}$ .

### Porta Não Controlada (*CNOT*)

Esta é a única porta de dois q-bits que pertence ao principal conjunto de portas universais. Um dos q-bits é chamado de controle e o outro chamado de alvo.

A função desta porta lógica depende do estado do q-bit de controle. Se o q-bit de controle for  $|0\rangle$ , o q-bit alvo não muda o estado; mas se o q-bit de controle for  $|1\rangle$ , o q-bit alvo muda o seu estado. Se considerarmos a representação do estado de duas partículas pelo ket  $|a, b\rangle$ , então, a representação matricial da porta controlada com controle no q-bit  $|a\rangle$  é:

	Entrada		Saída	
Q-bit	$ a\rangle$	$ b\rangle$	$ a\rangle$	$ b\rangle$
	$ 0\rangle$	$ 0\rangle$	$ 0\rangle$	$ 0\rangle$
	$ 0\rangle$	$ 1\rangle$	$ 0\rangle$	$ 1\rangle$
	$ 1\rangle$	$ 0\rangle$	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$
	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 1\rangle$	$ 0\rangle$

**Tabela 2.1:** Tabela de verdade da Porta Não Controlada com o controle no q-bit  $a$ .

$$CNOT_a = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2.18)$$

Para esta porta lógica é possível construir uma tabela de verdade, que é apresentada na tabela 2.1.

### Porta Hadamard ( $H$ )

Esta porta lógica não tem análogo clássico. Ela gera superposições de estados e sua representação matricial é:

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}. \quad (2.19)$$

Esta porta transforma o estado  $|0\rangle$  no estado  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$  e o estado  $|1\rangle$  é transformado no estado  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle)$ . A porta Hadamard também possui a seguinte característica  $H^2 = I$ . Isto acontece porque a inversa da porta Hadamard é a própria porta<sup>3</sup> Hadamard.

<sup>3</sup>A propriedade de reversibilidade surge da propriedade de processos unitários que possuem os propagadores em MQ.

### Porta de fase ( $S$ )

Esta porta permite trocar a fase imaginária do estado  $|1\rangle$ . Esta porta não atua no estado  $|0\rangle$ . A representação matricial é:

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix}. \quad (2.20)$$

### Porta $\frac{\pi}{8}$ ( $T$ )

Esta porta é um caso similar da porta de fase  $S$ , simplesmente mudando o valor da fase imaginária. A representação matricial é:

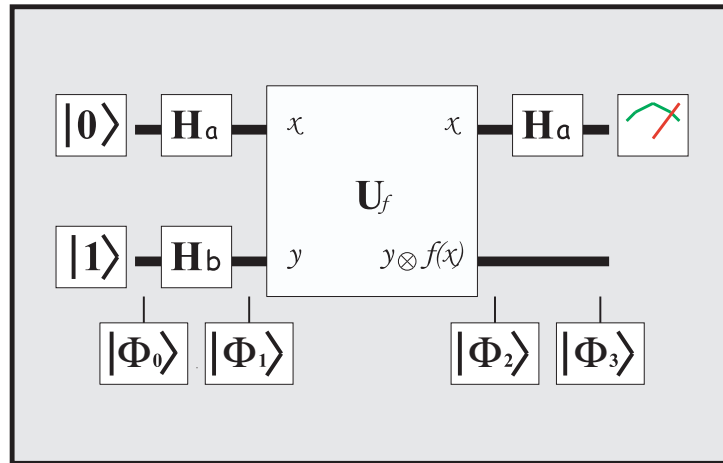
$$T = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\frac{\pi}{8}} \end{bmatrix}. \quad (2.21)$$

## 2.2.3 Circuitos quânticos

Circuitos quânticos são representações de processos lógicos com alguma finalidade ou tarefa. Os elementos básicos que formam parte de um circuito quântico são: Q-bits (partículas), Portas lógicas (propagadores) e Medidas (método para determinar o estado quântico das partículas). A evolução temporal do circuito quântico é da esquerda para a direita. Como exemplo, na figura 2.1 apresentamos um sistema quântico de duas partículas (ou q-bits, a evolução temporal de cada q-bit é representado por uma linha horizontal contínua) num estado quântico da base computacional. Em cada q-bit são aplicadas as operações Hadamard gerando o estado  $|\Phi_1\rangle$ . Em seguida, a operação  $U_f$  é realizada, e o estado  $|\Phi_1\rangle$  se transforma como descrito no estado  $|\Phi_2\rangle$  da figura. Após a operação  $U_f$ , a porta Hadamard é novamente aplicada no primeiro q-bit evoluindo para o estado  $|\Phi_3\rangle$ , seguida por uma medida no mesmo q-bit (último símbolo da direita na figura 2.1). Estas são as operações lógicas necessárias para a implementação do algoritmo de Deutsch [11, 12, 45].

## 2.2.4 Algoritmos quânticos

Algoritmos quânticos podem ser definidos como o conjunto de operações lógicas, e também a seqüência de aplicação, necessárias para realizar uma tarefa ou resolver um problema específico. A principal qualidade dos algoritmos quânticos é resolver problemas de grande complexidade computacional em tempos menores do que seus análogos clássicos.



**Figura 2.1:** Diagrama de blocos do algoritmo de Deutsch.

Outras definições presentes na literatura são: *Algoritmos quânticos consistem num conjunto de operações que se realizam sobre uma ou varias unidades lógicas quânticas ou  $q$ -bits [44]. Um algoritmo é uma seqüência finita de operações realizáveis, que permite a solução de algum problema em tempo finito*<sup>4</sup>. No contexto da implementação de algoritmos existe uma variedade ampla, desde algoritmos de como somar dois números quaisquer até aqueles que criptografam números para senhas de transações bancárias. Os algoritmos quânticos existentes até hoje são poucos, mas as inovações que atingiram são diversas e muito importantes no contexto da indústria e da tecnologia. Em CQ, os algoritmos mais importantes são: o Algoritmo de Deutsch, o Algoritmo de Grover e o Algoritmo de Shor.

### 2.2.5 Simulação de sistemas quânticos.

Simular sistemas quânticos em geral é uma tarefa difícil, tendo em vista que o problema está vinculado com o tamanho do sistema que desejamos simular e a capacidade computacional que se possui. O problema se agrava quando a capacidade computacional não é suficiente devido ao tamanho ou complexidade do sistema físico. Por exemplo, o número de graus de liberdade do sistema aumenta com número de partículas. Este é o ponto principal da idéia inovadora de Feynman, pois no mundo quântico, o espaço de Hilbert cresce exponencialmente com o número de partículas.

Chamaremos o sistema físico que se deseja estudar como sistema  $\mathbf{S}$ , este possui um Hamiltoniano ( $\mathcal{H}$ ) que descreve a dinâmica do sistema. Assim seus possíveis estados

<sup>4</sup>Enciclopédia WIKIPEDIA

quânticos que assume este sistema são representados por  $|s\rangle$ , estes estados evoluem utilizando um propagador  $\mathbf{U}(t)$ . O estado após um tempo  $t$  é definido como  $|s(t)\rangle$ .

Consideremos um outro sistema físico que simbolizaremos por  $\mathbf{P}$ , este possui um Hamiltoniano ( $\mathcal{H}_P$ ) e possui também auto estados representados por  $|p\rangle$ . Estes autoestados mudam conforme um propagador  $\mathbf{V}(t)$  assim a evolução durante um tempo  $t$  é representado por  $|p(t)\rangle$ .

A simulação quântica [8, 9, 10] consiste no estudo de um sistema  $\mathbf{S}$  usando outro sistema  $\mathbf{P}$  (Computador Quântico). Isto se torna possível quando existe alguma transformação  $\phi$  que permita representar os autoestados de  $|s\rangle$  na representação dos  $|p\rangle$  e similarmente o propagador  $\mathbf{U}(t)$  tenha uma correspondência com  $\mathbf{V}(t)$  ou combinações de propagadores do sistema<sup>5</sup>  $\mathbf{P}$ . Assim todos os autoestados possíveis  $|s(t)\rangle$  teriam seu equivalente em cada instante no sistema  $\mathbf{P}$  que é  $|p(t)\rangle$ .

Estas idéias são apresentadas no esquema geral para simulação quântica que é apresentada pelo diagrama [46, 47].

	<b>Sistema</b>		<b>Computador</b>	
	<b>Físico(S)</b>		<b>Quântico(P)</b>	
	$ s\rangle$	$\xrightarrow{\phi}$	$ p\rangle$	
$\mathbf{U}(t) = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}$	$\downarrow$		$\downarrow$	$\bar{\mathbf{V}}(t) = e^{-i\bar{\mathcal{H}}_P t/\hbar}$
	$ s(t)\rangle$	$\xleftarrow{\phi^{-1}}$	$ p(t)\rangle$	

(2.22)

Neste quadro temos o símbolo  $\bar{\mathcal{H}}_P$ , que representa, várias possíveis combinações do hamiltoniano  $\mathcal{H}_P$  em diversas configurações de modo que o resultado final, dos propagadores  $\mathbf{U}$  e  $\bar{\mathbf{V}}$  sejam equivalentes.

Resumindo este capítulo, temos apresentado os principais conceitos, definições e idéias da MQ e CQ, que serão aplicadas e muito úteis para sustentar e defender as nossas implementações e aplicações experimentais descritas nos Capítulos 5, 6 e 7.

---

<sup>5</sup>A combinação de propagadores é representada pela linha acima do hamiltoniano do propagador  $\mathbf{V}$ . Quer dizer, que existem diversas formas de expressar o hamiltoniano do sistema  $\mathbf{P}$  para poder conseguir o operador  $\mathbf{V}$  e reproduzir efeitos como se estivesse agindo o operador  $\mathbf{U}$ .

# Capítulo 3

## Ressonância Magnética Nuclear

Desde a descoberta da RMN, na metade do século XX, esta técnica vem se desenvolvendo e várias aplicações surgiram nas últimas décadas, em diversas áreas da ciência. É possível encontrar aplicações desta técnica no estudo de materiais poliméricos e vítreos, de ligas metálicas, de proteínas, na análise e fabricação de fármacos, na medicina (construção de imagens para diagnóstico de doenças), e também em alguns tipos de vegetais, para controle de pragas, etc.

Uma fascinante aplicação da técnica de RMN, que está num contínuo desenvolvimento, é em CQ e IQ, que é um dos temas abordados nesta tese. Muitos algoritmos quânticos foram testados experimentalmente utilizando a RMN [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54], bem como diversas simulações de sistemas quânticos como oscilador harmônico quântico [29], cadeias de spins considerando interação de Heisenberg XY [55] e outros [32, 56, 57, 58, 59].

Neste capítulo, discutiremos o fenômeno da RMN, abrangendo a descrição teórica da técnica em sistemas contendo núcleos acoplados de spin  $I = 1/2$  e núcleos quadrupolares com spin  $I = 3/2$  e  $I = 7/2$ . Discussões sobre os aspectos experimentais, tais como a descrição do espectrômetro apresentando um resumo das partes principais, e seus circuitos eletrônicos. Apresentamos e ilustramos os sistemas físicos utilizados nas implementações experimentais, assim como a preparação das amostras. Discutiremos a implementação e criação de estados quânticos e o processo de tomografia de estado quântico.

### 3.1 Fundamentos Teóricos

Um núcleo atômico possui um momento magnético intrínseco associado ao valor do seu spin nuclear  $I$ . Quando o sistema é submetido à presença de um campo magnético estático

$B_0$  na direção  $Z$  (este campo é geralmente da ordem de alguns Teslas), a componente dos momentos magnéticos dos núcleos são quantizadas na direção deste campo. Esta interação é chamada de Zeeman nuclear ( $\mathcal{H}_Z$ ). Este é na verdade somente um termo do Hamiltoniano de RMN, e nesta interação pode incluir a contribuição de núcleos de uma única espécie ou de espécies diferentes como é apresentado na equação (3.1):

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_Z &= -\hbar\omega_L\mathbf{I}_z, \\ \mathcal{H}_Z &= -\hbar\omega_{L_1}\mathbf{I}_{z_1} - \hbar\omega_{L_2}\mathbf{I}_{z_2} - \hbar\omega_{L_3}\mathbf{I}_{z_3},\end{aligned}\tag{3.1}$$

sendo que,  $\hbar$  representa a constante de Planck,  $\omega_L$  a frequência de Larmor e  $\mathbf{I}_x$ ,  $\mathbf{I}_y$  e  $\mathbf{I}_z$  as componentes do operador de momento angular. Os sub-índices 1, 2 e 3 indicam que existem mais de uma espécie de núcleos, com frequência de Larmor  $\omega_{L_i}$  respectivamente.

Para manipular a dinâmica deste sistema, spins nucleares submetidos a um campo estático, é necessário aplicar um segundo campo magnético dependente do tempo, e perpendicular ao campo magnético estático. Este campo magnético dependente do tempo é de intensidade muito menor comparado com a intensidade do campo magnético estático,  $B_0$ , aproximadamente da ordem de Gauss. Esta descrição física é representada pelo termo do Hamiltoniano de radiofrequência ( $\mathcal{H}_{rf}$ ) que resulta da interação dos momentos magnéticos nucleares com o campo de radiofrequência, que é representado pela equação (3.2):

$$\mathcal{H}_{rf} = \hbar\omega_1(\mathbf{I}_x \cos(\omega_{rf}t) + \mathbf{I}_y \sin(\omega_{rf}t)),\tag{3.2}$$

a variável  $\omega_1 = \gamma B_1$  simboliza a intensidade do campo de radiofrequência. Para completar a descrição do nosso sistema físico, temos que considerar outras interações, como, por exemplo, as interações entre os núcleos e também suas vizinhanças. Estas contribuições dependem do tipo de interação que predomina no sistema, que varia dependendo do tipo de sistema físico, isto é, da amostra. Este termo é representado no Hamiltoniano de RMN, pela notação  $\mathcal{H}_{int}$ , e pode ser, por exemplo: a interação dipolar ( $\mathcal{H}_D$ ) devido à interação entre momentos magnéticos de dois sistemas nucleares de diferente espécie, interação quadrupolar ( $\mathcal{H}_Q$ ) devido à interação do momento de quadrupolo nuclear com um gradiente de campo elétrico, acoplamento escalar ( $\mathcal{H}_J$ ) devido à interação entre dois sistemas nucleares mediada por elétrons dos orbitais ou da interação elétron-núcleo, o deslocamento químico ( $\mathcal{H}_{CS}$ ) devido à presença de um fator de blindagem<sup>1</sup> que muda o valor efetivo do campo estático ao qual o núcleo é submetido, ou ainda outros tipos de

<sup>1</sup>Traduzido do inglês “shielding factor”.



interação, como pode ser visto em [60]:

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_D = \frac{\hbar^2 \gamma_I \gamma_S}{r^3} \left\{ \mathbf{I} \cdot \mathbf{S} - 3 \frac{(\mathbf{I} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right\}, \quad (3.3)$$

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_Q = \frac{\hbar \omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2). \quad (3.4)$$

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_J = \mathbf{I} \cdot \hbar \mathcal{J}_{IS} \cdot \mathbf{S}, \quad (3.5)$$

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_{CS} = -\hbar \omega_L \sigma \mathbf{I}. \quad (3.6)$$

Nas equações acima,  $\omega_Q$  representa a constante de acoplamento quadrupolar,  $\mathcal{J}_{IS}$  é o tensor de acoplamento dipolar indireto entre os núcleos  $I$  e  $S$  ou acoplamento escalar,  $\sigma$  é a constante de blindagem (shielding constant),  $\gamma_I$  e  $\gamma_S$  são os fatores giromagnéticos, dos núcleos  $I$  e  $S$ ,  $\mathbf{I}$  e  $\mathbf{S}$  são os operadores de momento angular dos núcleos  $I$  e  $S$ ,  $\mathbf{r}$  vetor de distância espacial entre os núcleos  $I$  e  $S$ . Portanto, podemos descrever o Hamiltoniano completo de um sistema de RMN como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{rf} + \mathcal{H}_{int}. \quad (3.7)$$

A equação (3.7) contém a descrição teórica básica e é geral para qualquer sistema físico de RMN. Podemos encontrar os autoestados do sistema resolvendo a equação de Schrodinger (Capítulo 2):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H} \Psi. \quad (3.8)$$

Ao realizarmos uma transformação do tipo:

$$\Psi' = e^{it\omega_L \mathbf{I}_z} \Psi = e^{-i\mathcal{H}_z t} \Psi, \quad (3.9)$$

e derivarmos em relação ao tempo, obteremos:

$$\frac{\partial \Psi'}{\partial t} = e^{it\omega_L \mathbf{I}_z} \frac{\partial \Psi}{\partial t} + i\omega_L \mathbf{I}_z e^{it\omega_L \mathbf{I}_z} \Psi. \quad (3.10)$$

Agrupando termos em  $\Psi$  e  $\Psi'$  e utilizando a equação de Schrodinger para  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{rf}$  teremos:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi'}{\partial t} = -[\hbar(\omega_{rf} + \omega_L) \mathbf{I}_z + \omega_1 \mathbf{I}_x] \Psi',$$

na equação acima, o termo entre colchetes representa o Hamiltoniano efetivo do sistema. Podemos interpretar que o núcleo se encontra submetido a um campo magnético estático  $\mathbf{B}_{ef} = (B_1, 0, \frac{\omega_{rf}}{\gamma} + B_0)$ , que chamamos de campo efetivo. O efeito da transformação realizada acima foi eliminar a dependência temporal do termo de radiofrequência  $\mathcal{H}_{rf}$ .

Significa que houve uma transformação de um sistema de referência estático para um sistema girante solidário, que neste caso, com a frequência de Larmor do núcleo observado.

No desenvolvimento do nosso trabalho utilizaremos dois sistemas diferentes:

- Sistema de dois núcleos de spin  $I = 1/2$ , que interagem via o acoplamento escalar.
- Sistema de núcleos quadrupolares de spin  $I = 3/2$  e  $I = 7/2$ , separadamente.

Um outro conceito muito importante é a representação teórica do estado de equilíbrio térmico em RMN. A matriz densidade em RMN que representa o estado de equilíbrio termodinâmico pode ser descrita como ([2] pag 362):

$$\rho = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_0}}{\mathcal{Z}}, \quad (3.11)$$

sendo  $\mathcal{Z} = \text{Tr} \left( e^{-\beta\mathcal{H}_0} \right)$  a função de partição,  $\beta$  variável termodinâmica relacionada com a temperatura  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ ,  $\mathcal{H}_0$  Hamiltoniano do sistema em estado estacionário. Se considerarmos o Hamiltoniano  $\mathcal{H}_0 = -\hbar\gamma B_0 \mathbf{I}_z$  e substituirmos na definição de  $\rho$  encontramos:

$$\rho = \frac{e^{\frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T} \mathbf{I}_z}}{\mathcal{Z}}, \quad (3.12)$$

considerando valores característicos para núcleos de Hidrogênio e Sódio vemos que a energia magnética  $\hbar\gamma B_0$  é aproximadamente de  $3,31 \times 10^{-25}$  Joules e de  $7,01 \times 10^{-26}$  Joules respectivamente, isto foi calculado para campos magnéticos  $B_0 = 9,39$  Tesla. Por outro lado a energia térmica  $k_B T = 4,12 \times 10^{-21}$  Joules à temperatura ambiente  $T = 25^\circ\text{C} = 298,15$  K. A proporção de energias para o núcleo de Hidrogênio e Sódio é  $8,1 \times 10^{-5}$  e de  $1,7 \times 10^{-5}$  respectivamente. A consequência destes valores é que podemos fazer aproximações até primeira ordem da definição de matriz densidade apresentada na equação (3.12), sendo possível reescrevê-la da seguinte forma:

$$\rho = \frac{e^{\beta\hbar\gamma B_0 \mathbf{I}_z}}{\mathcal{Z}} \approx \frac{1}{\mathcal{Z}} \left( \mathbf{1} + \frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T} \mathbf{I}_z \right). \quad (3.13)$$

O primeiro termo da direita depende do operador identidade  $\frac{1}{\mathcal{Z}} \mathbf{1}$  os propagadores que agem no sistema nuclear não geram informação do sistema físico. Ao segundo termo da direita chamamos a *matriz densidade de desvio* sendo a expressão matemática  $\rho_0 \approx \frac{1}{\mathcal{Z}} \left( \frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T} \mathbf{I}_z \right)$ . Nos sistemas de spins nucleares os efeitos de propagadores que representam pulsos ou evoluções livres do sistema físico de RMN são manifestados neste segundo termo da expansão da matriz densidade. Somando e subtraindo  $\frac{\epsilon}{\mathcal{Z}} \mathbf{1}$  onde  $\epsilon = \frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T}$  é o valor da polarização, agrupando adequadamente, reescrevemos a expressão (3.13) segundo as referências [16, 61]:

$$\rho \approx \frac{1 - \epsilon}{\mathcal{Z}} \mathbf{1} + \epsilon |\psi\rangle \langle \psi|. \quad (3.14)$$

onde  $\epsilon |\psi\rangle \langle\psi|$  possui a informação do estado quântico que se encontra o sistema de RMN. Uma outra informação importante da matriz densidade é a função de partição  $\mathcal{Z}$ , por exemplo para um núcleo de spin  $I = 1/2$ , o valor da função de partição assume o valor  $\mathcal{Z} = 2$ . Para um sistema de  $n$  núcleos de spin  $I = 1/2$ , a função de partição é  $\mathcal{Z} = 2^n$ . Geralizando, para um sistema de  $n$  núcleos de spin  $I$ , a função de partição tem valor de  $\mathcal{Z} = (2I + 1)^n$ .

A representação matricial da matriz densidade para um sistema de duas partículas de spin  $I = 1/2$  pode ser representado explicitamente pela equação:

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} & \rho_{02} & \rho_{03} \\ \rho_{10} & \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} \\ \rho_{20} & \rho_{21} & \rho_{22} & \rho_{23} \\ \rho_{30} & \rho_{31} & \rho_{32} & \rho_{33} \end{bmatrix}, \quad (3.15)$$

esta representação também será muito aplicada para descrever o sistema de núcleos quadrupolares de spin  $I = 3/2$ .

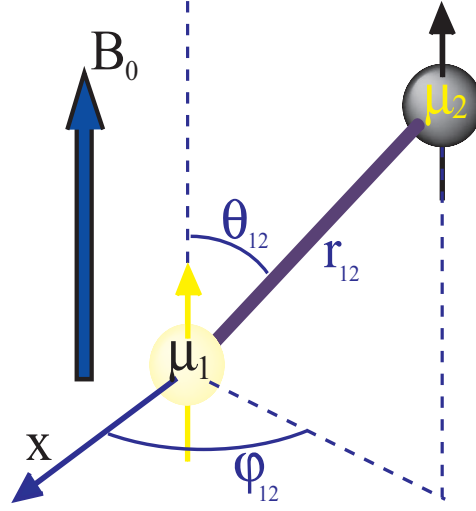
Uma característica da matriz densidade de desvio ( $\rho_0$ ) é que não satisfaz a definição de estado puro (seção 2.1.5), por outro lado  $\rho_0$  satisfaz a definição de mistura estatística. Por esta razão estados puros utilizados em CQ e IQ que são implementados experimentalmente usando a definição de matriz densidade de desvio são chamados de *estados pseudo puros*, que discutiremos e daremos exemplos em seções seguintes.

A seguir, apresentaremos um breve resumo dos principais aspectos teóricos e experimentais que são característicos de sistemas nucleares. Primeiro descrevemos o sistema de spin  $I = 1/2$  e em seguida os sistemas de spin  $I = 3/2$  e  $I = 7/2$ .

### 3.1.1 Sistema com dois núcleos de spins 1/2 via acoplamento dipolar

O acoplamento de tipo dipolo-dipolo é considerado talvez o mais intenso entre os possíveis tipos de acoplamentos entre pares de momentos nucleares. A interação entre um momento nuclear rotulado por  $\mu_1$  e um segundo momento nuclear rotulado por  $\mu_2$  é caracterizada pela posição relativa  $\mathbf{r}_{12}$  além disso usando os ângulos polares  $\theta_{12}$  e  $\varphi_{12}$  em referencia à direção da intensidade do campo magnético estático  $B_0$ , como se apresenta no esquema pictórico na figura 3.1.

O sistema físico que descreveremos nesta seção é um sistema de dois núcleos de spin  $I = 1/2$ , acoplados pela interação dipolar. Neste caso, o Hamiltoniano do sistema físico é



**Figura 3.1:** Representação pictórica da interação dipolo-dipolo entre dois momentos nucleares.

representado pela equação (3.7), explicitamente isto é:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\hbar \sum_{i=1,2} \omega_{L_i} \mathbf{I}_i^z + \sum_{i=1,2} \hbar \gamma_i B_1 (\mathbf{I}_i^x \cos(\omega_{r.f.i} t) + \mathbf{I}_i^y \sin(\omega_{r.f.i} t)) \\ & + \frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^3} \left\{ \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 - 3 \frac{(\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r}_{12})(\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} \right\}, \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde  $\omega_{L_i}$  é a frequência de Larmor,  $\gamma_i$  são os fatores giromagnéticos de cada núcleo  $i$ ,  $\mathbf{I}_i$  é o vetor de operadores de momento angular,  $r_{12}$  é a distância que separa os núcleos (ver figura 3.1). A interação dipolar pode ser decomposta em seis termos, usando a base de operadores  $\{\mathbf{I}^+, \mathbf{I}^-, \mathbf{I}^z\}$  [62, 63].

$$\mathcal{H}_{int} = \mathbf{A} + \mathbf{B} + \mathbf{C} + \mathbf{D} + \mathbf{E} + \mathbf{F}, \quad (3.17)$$

se representamos por  $m$  sendo o valor de momento angular de spin nuclear em unidades de  $\hbar$ , podemos escrever:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \mathbf{I}_1^z \mathbf{I}_2^z F_0 & \implies & \Delta m = 0, \\ \mathbf{B} &= -\frac{1}{4} [\mathbf{I}_1^- \mathbf{I}_2^+ + \mathbf{I}_1^+ \mathbf{I}_2^-] F_0 & \implies & \Delta m = 0, \\ \mathbf{C} &= [\mathbf{I}_1^+ \mathbf{I}_2^z + \mathbf{I}_2^z \mathbf{I}_1^+] F_1 e^{i\omega_{ij} t} & \implies & \Delta m = 1, \\ \mathbf{D} &= [\mathbf{I}_1^- \mathbf{I}_2^z + \mathbf{I}_2^z \mathbf{I}_1^-] F_1^* e^{-i\omega_{ij} t} & \implies & \Delta m = -1, \\ \mathbf{E} &= \mathbf{I}_1^+ \mathbf{I}_2^+ F_2 e^{2i\omega_{ij} t} & \implies & \Delta m = 2, \\ \mathbf{F} &= \mathbf{I}_1^- \mathbf{I}_2^- F_2^* e^{-2i\omega_{ij} t} & \implies & \Delta m = -2, \end{aligned}$$

sendo:

$$K = \frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r^3} \quad (3.18)$$

$$F_0 = K \left( 1 - 3 \cos^2 \theta_{12} \right), \quad (3.19)$$

$$F_1 = -\frac{3}{4} K e^{i\varphi_{12}} \sin(2 \theta_{12}), \quad (3.20)$$

$$F_2 = -\frac{3}{4} K e^{2i\varphi_{12}} \sin^2 \theta_{12}. \quad (3.21)$$

onde os termos **A** e **B** representam operadores de ordem zero, **C** e **D** representam operadores de primeira ordem, **E** e **F** representam operadores de segunda ordem [64]. O hamiltoniano  $\mathcal{H}_{int}$  é um resultado geral de interação dipolar mas existem alguns casos particulares deste. Por exemplo, no caso da aproximação de altos campos para um sistema de dois spin nucleares acoplados via interação dipolar homonuclear o hamiltoniano de interação pode ser considerado como a contribuição somente dos termos **A** e **B** [65] e outros resultados [66]. O Hamiltoniano do sistema nuclear para este exemplo será expresso como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\hbar \sum_{i=1,2} \omega_{L_i} \mathbf{I}_i^z + \sum_{i=1,2} \hbar \gamma_i B_1 \left( \mathbf{I}_i^x \cos(\omega_{rf}^i t) + \mathbf{I}_i^y \sin(\omega_{rf}^i t) \right) + \\ & \frac{1}{4} K \left( 1 - 3 \cos^2 \theta_{12} \right) (3\mathbf{I}_1^z \mathbf{I}_2^z - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2), \end{aligned} \quad (3.22)$$

este Hamiltoniano também é utilizado em implementações experimentais para estudos de processamento de informação quântica em sistemas homonucleares de RMN em estado solido [67].

### 3.1.2 Sistema de dois núcleos de spins 1/2 com acoplamento escalar

Este tipo de acoplamento é conhecido como acoplamento dipolar indireto ou acoplamento  $J$ , que tem origem eletrônica, devido aos elétrons de ligação<sup>2</sup> ou elétrons orbitais compartilhados pelas ligações químicas entre os respectivos átomos. Este tipo de interação tem características como as apresentadas com o acoplamento dipolar, porém de intensidades muito menores. O Hamiltoniano que descreve esta interação é representado da forma:

$$\mathcal{H}_{int} = \mathbf{I}_1 \cdot \hbar \mathcal{J}_{12} \cdot \mathbf{I}_2, \quad (3.23)$$

sendo  $\mathcal{J}_{12}$  é o tensor que carrega a informação da interação entre os átomos, descrito como:

$$\mathcal{J}_{12} = \frac{\hbar \gamma_1 \gamma_2}{2(1 + \Delta^2) \Delta E} \{ \mathcal{T}_1 \cdot \mathcal{T}_2 \}, \quad (3.24)$$

---

<sup>2</sup>Do inglês “bonding electrons”

onde  $\mathcal{T}_{1(2)}$  é o tensor que descreve a estrutura hiperfina do átomo 1(2),  $\{\mathcal{T}_1 \cdot \mathcal{T}_2\}$  é um produto tensorial simetrizado e  $\Delta E = \hbar\nu_0$  é a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado dos átomos. O tensor  $\mathcal{J}_{12}$  pode ser decomposto em duas contribuições uma isotrópica ( $\mathcal{J}'_{12} = \frac{1}{3}\text{Tr}\{\mathcal{J}_{12}\}$ ) e a outra anisotrópica ( $\mathcal{J}''_{12} = \mathcal{J}_{12} - \mathcal{J}'_{12}$ ), estas duas contribuições permitem estudar sistemas físicos em regimens líquidos e sólidos. Por exemplo, em amostras líquidas, devido às condições de rotações muito rápidas dos movimentos das moléculas, a contribuição anisotrópica do tensor  $\mathcal{J}_{12}$  é promediada, predominando a contribuição isotrópica. Por esta razão o Hamiltoniano de interação será escrito como:  $\mathbf{I}_1 \cdot \hbar\mathcal{J}'_{12} \cdot \mathbf{I}_2$ . Além disso, na aproximação de campos magnéticos estáticos intensos o Hamiltoniano de interação contribui com uma única componente, que corresponde geralmente com a direção do campo magnético estático aplicado [60]. Assim, o Hamiltoniano de interação é expresso da forma  $\hbar J_{12}\mathbf{I}_1^z\mathbf{I}_2^z$ , sabendo que  $\mathcal{J}'_{12} = J_{12}$ . Então, escrevemos o Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  no referencial duplamente girante<sup>3</sup> como segue:

$$\mathcal{H}' = -\hbar(\omega_{L_1} - \omega_{rf}^1)\mathbf{I}_1^z - \hbar(\omega_{L_2} - \omega_{rf}^2)\mathbf{I}_2^z + \hbar\gamma_1 B_1 \mathbf{I}_1^x + \hbar\gamma_2 B_1 \mathbf{I}_2^x + \hbar J_{12}\mathbf{I}_1^z\mathbf{I}_2^z, \quad (3.25)$$

a partir de agora utilizaremos  $\Delta\omega = (\omega_L - \omega_{rf})$ . Os autoestados são soluções do Hamiltoniano  $\mathcal{H}$ , e seus autovalores geram os possíveis valores dos níveis de energia. O número de níveis de energia de  $n$  espécies de núcleos acoplados é  $2^n$ , para  $n = 2$  temos quatro possíveis níveis de energia. Na figura 3.2A, mostramos os níveis de energia e as possíveis transições. Na figura 3.2B, mostramos o espectro característico definido pela frequência de ressonância e o acoplamento  $J_{12}$ . Cada operador  $\mathbf{I}_1^z, \mathbf{I}_2^x$  pode ser representado utilizando a definição tensorial da seção 2.1.7. Portanto, teremos então:

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_1^z &= \mathbf{I}_z \otimes \mathbf{1} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \\ \mathbf{I}_2^x &= \mathbf{1} \otimes \mathbf{I}_x = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \otimes \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}. \end{aligned}$$

O mesmo procedimento pode ser adotado para os outros operadores:  $\mathbf{I}_1^x, \mathbf{I}_1^y, \mathbf{I}_2^y$  e  $\mathbf{I}_2^z$ , do nosso sistema. Podemos agora definir a forma dos nossos propagadores, segundo o sexto

<sup>3</sup>Referencial duplamente girante significa que se satisfaz as condições de excitação  $\omega_{rf}^{1(2)} = \omega_{L_{1(2)}}$  para as espécies nucleares 1(2).

postulado (seção 2.1.1).

O propagador será chamado de pulso quando o Hamiltoniano do sistema tiver a forma da equação (3.25). Significando que estamos aplicando um pulso no sistema de spin 1 e o outro pulso no spin 2. Logo, supondo que estamos no sistema duplamente girante, onde as condições  $\omega_{rf}^1 = \omega_{L_1}$  e  $\omega_{rf}^2 = \omega_{L_2}$  são satisfeitas, e portanto nosso propagador pode ser definido como:

$$\mathbf{U}(t) = e^{-\frac{i\mathcal{H}t}{\hbar}} = e^{-i\omega_1 \mathbf{I}_1^x t - i\omega_2 \mathbf{I}_2^x t - i2\pi J_{12} \mathbf{I}_1^z \mathbf{I}_2^z t}. \quad (3.26)$$

O propagador será chamado de evolução livre quando o Hamiltoniano do sistema não apresenta ou contiver informação do termo que representa a perturbação de radiofrequência ( $\mathcal{H}_{rf}$ ). Neste caso, o Hamiltoniano dependerá somente dos termos com operadores do tipo  $\mathbf{I}_1^z$  e  $\mathbf{I}_2^z$ , como por exemplo:

$$\mathcal{H} = -\hbar (\omega_{L_1} - \omega^1) \mathbf{I}_1^z - \hbar (\omega_{L_2} - \omega^2) \mathbf{I}_2^z + 2\hbar\pi J_{12} \mathbf{I}_1^z \mathbf{I}_2^z,$$

onde  $\omega^{1,2}$  representa o valor da frequência de detecção das espécies nucleares 1 e 2, esta configuração experimental é chamada de referencial duplamente girante. Um exemplo bem conhecido é quando os valores de  $\omega^{1,2}$  são escolhidos com os valores da frequência de Larmor  $\omega_{L_1}$  e  $\omega_{L_2}$  de cada espécie nuclear, somente aparecerá o termo do acoplamento:

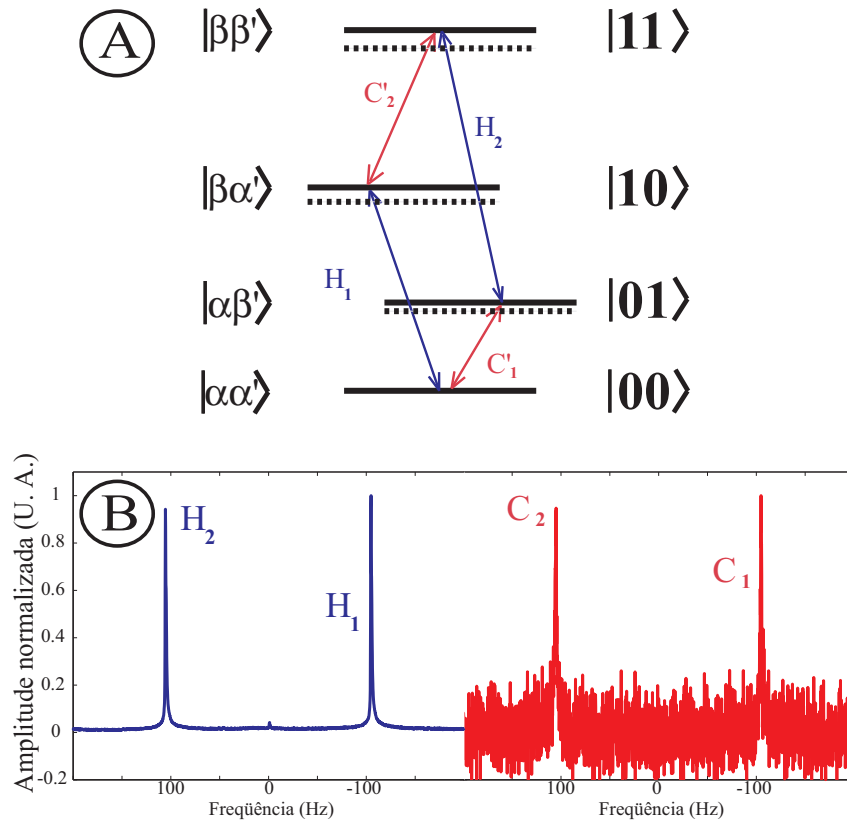
$$e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} = e^{-i2\pi J_{12} \mathbf{I}_1^z \mathbf{I}_2^z t}. \quad (3.27)$$

Ao aplicarmos um pulso de  $\frac{\pi}{2}$  no sistema quando este se encontra no equilíbrio, elementos de primeira ordem são criados na matriz densidade (olhando a equação (3.15)). Estes elementos da matriz densidade de primeira ordem são:  $\rho_{01}$ ,  $\rho_{02}$ ,  $\rho_{13}$ ,  $\rho_{23}$  e seus recíprocos transpostos. Esta classificação depende da ordem dos tensores irreduzíveis para este tipo de sistema. Por exemplo: elementos de ordem zero são:  $\rho_{00}$ ,  $\rho_{11}$ ,  $\rho_{22}$ ,  $\rho_{33}$ ,  $\rho_{12}$  e  $\rho_{12}^\dagger$  e elementos de segunda ordem  $\rho_{03}$  e  $\rho_{30}$  (ver tabela 1 da ref [68] e também [47]).

Usando a definição de valor médio (seção 2.1.3) com a matriz densidade e o operador que representa o observável, geramos o  $\mathcal{FID}$  (Free Induction Decay), para núcleos das espécies 1 e 2:

$$\mathcal{FID}_{1,2} = \text{Tr} \left\{ \left( I_{1,2}^x + iI_{1,2}^y \right) \mathbf{U}(t) \rho_0 \mathbf{U}^\dagger(t) \right\}. \quad (3.28)$$

A equação acima descreve a quantidade obtida após uma medida, que é também chamado de sinal de RMN. Em um experimento típico o  $\mathcal{FID}$  é uma grandeza física que contem o valor das amplitudes espectrais deste sinal em função do tempo. A transformada de Fourier desta grandeza gera o espectro característico de RMN, apresentado na figura 3.2B.



**Figura 3.2:** (A) Esquema de níveis de energia para o sistema de núcleos de spin  $1/2$ . (B) Espectro característico de um sistema de núcleos de spin  $1/2$  submetido num campo estático. Lado esquerdo do espectro corresponde ao núcleo de Hidrogênio e o lado direito corresponde ao núcleo de Carbono. A intensidade das linhas do espectro apresentado nesta figura está normalizada com a maior intensidade da linha espectral de cada espécie nuclear.

### 3.1.3 Sistema contendo núcleos quadrupolares

Os processos quadrupolares resultam da interação de uma distribuição espacial de densidade de carga com um potencial  $V(r)$  devido a fontes externas [69]. Do cálculo da energia deste fenômeno físico resulta a energia de interação do momento de quadrupolo nuclear com um gradiente de campo elétrico. Esta descrição é conseguida fazendo uma aproximação em series de Taylor do potencial  $V(r)$  até segunda ordem próximo ao origem de um sistema coordenado definido. Considerando que o potencial na origem é constante e o que a derivada espacial em primeira ordem da aproximação corresponde com um mínimo do potencial  $V(r)$ , se mostra que o termo da derivada espacial em segunda ordem da aproximação é relevante. Então a energia resultante da contribuição deste termo é



representada por:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{1}{6} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} Q_{\alpha,\beta}, \quad (3.29)$$

sendo  $\alpha, \beta = X, Y, Z$ ;  $Q_{\alpha,\beta} = e \sum_k (3x_{\alpha k} x_{\beta k} - \delta_{\alpha\beta} r_k^2)$  é o operador do momento de quadrupolo. A representação de espaço utilizada para descrever o processo físico deste fenômeno pode ser mudada para a representação de momento angular. Para isto, é necessário aplicar os conceitos de coeficientes de Clebsch-Gordan, representação de operador tensor irreduzível e o teorema de Wigner-Eckart.

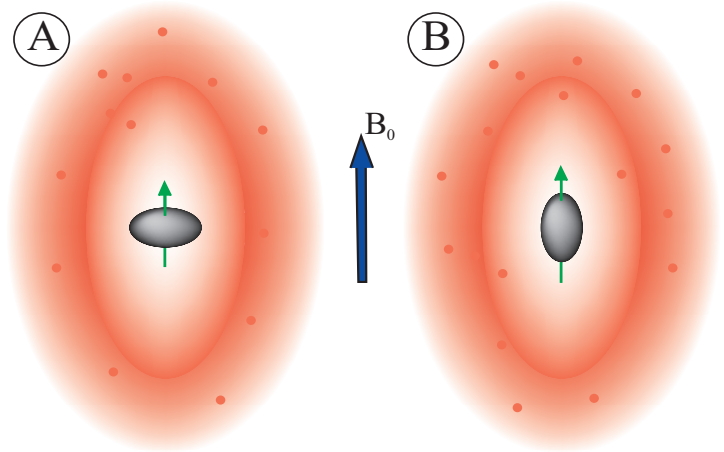
Os coeficientes de Clebsch-Gordan são úteis quando se estuda um sistema de duas partes como se tratara de uma parte, por exemplo, para um sistema que possui momento angular  $J$  e  $M_J$  para uma parte e  $J'$  e  $M_{J'}$  para a outra, o coeficiente de Clebsch-Gordan permite estudar o sistema com momento angular  $L$  e  $M$  resultado da composição das duas partes ( $C(J', L, J; M_{J'}, M, M_J)$ ).

A representação de operador tensor irreduzível é importante porque é possível representar rotações, por exemplo, um operador  $T_{L,M}$  pode ser transformado utilizando rotações de eixos coordenados como combinações lineares de  $T_{L,M'}$ , de forma análoga como acontece quando harmônicos esféricos  $Y_{L,M}$  é transformado em combinações lineares de  $Y_{L,M'}$ .

O teorema de Wigner-Eckart permite relacionar coeficientes de Clebsch-Gordan ( $C_{M_{J'}, M, M_J}^{J', L, J}$ ) e elementos matriciais do operador tensor irreduzível ( $T_{L,M}$ ). Estes três conceitos podem ser resumidos na seguinte expressão:

$$(J, M_J, \eta | T_{L,M} | J', M_{J'}, \eta') = C(J', L, J; M_{J'}, M, M_J) (J, \eta | |T_L| | J', \eta'),$$

onde  $\eta, \eta'$  representam números quânticos. Com estes conceitos teóricos consegue-se



**Figura 3.3:** Distribuição da densidade de carga nuclear (em cor preto) e da densidade de carga elétrica (em cor vermelho). (A) O valor do momento de quadrupolo é negativo  $Q < 0$ , a distribuição de carga nuclear possui arranjo "Oblate". (B) O valor do momento de quadrupolo é positivo  $Q > 0$ , a distribuição de carga nuclear possui arranjo "Prolate".

demonstrar que o Hamiltoniano (3.29) pode ser expresso como segue:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{eQ}{6I(2I-1)} \sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha,\beta} \left[ \frac{3}{2} (\mathbf{I}_\alpha \mathbf{I}_\beta + \mathbf{I}_\beta \mathbf{I}_\alpha) - \delta_{\alpha,\beta} \mathbf{I}^2 \right], \quad (3.30)$$

sendo que o tensor  $V_{\alpha,\beta}$  para um sistema de eixos principais relativos os termos não simétricos são nulos, isto é  $V_{\alpha,\beta} = 0$  para  $\alpha \neq \beta$ . Além disso, usando a equação de Laplace  $\sum_\alpha V_{\alpha,\alpha} = 0$  escrevemos o Hamiltoniano  $\mathcal{H}_{int}$  como:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{eQ V_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[ (3\mathbf{I}_Z^2 - \mathbf{I}^2) + \frac{(V_{XX} - V_{YY})}{V_{ZZ}} (\mathbf{I}_X^2 - \mathbf{I}_Y^2) \right].$$

A propriedade mais importante nesta expressão é o valor do momento de quadrupolo nuclear que é representado por  $Q$ . O valor de  $Q$  permite caracterizar a distribuição de carga nuclear em função ao eixo formado pela direção do campo magnético estático como se apresenta na figura 3.3. Para valores de  $Q < 0$  se diz que a distribuição de carga possui um arranjo tipo “Oblate” (figura 3.3A) e para valores de  $Q > 0$  se diz que a distribuição de carga possui um arranjo tipo “Prolate” (figura 3.3B).

Considerando um sistema de eixos coordenados com o eixo  $z$  paralelo ao eixo definido pela direção do campo estático aplicado. Seja  $\theta$  o ângulo formado entre o eixo  $z$  e o eixo  $Z$  do sistema de eixos principais relativos, contido no plano  $XOZ$ . A expressão que leva a esta transformação é:

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_Z &= \mathbf{I}_z \cos(\theta) + \mathbf{I}_x \sin(\theta), \\ \mathbf{I}_X &= -\mathbf{I}_z \sin(\theta) + \mathbf{I}_x \cos(\theta), \\ \mathbf{I}_Z^2 &= \mathbf{I}_z^2 \cos^2(\theta) + \mathbf{I}_x^2 \sin^2(\theta) + (\mathbf{I}_z \mathbf{I}_x + \mathbf{I}_x \mathbf{I}_z) \cos(\theta) \sin(\theta), \\ \mathbf{I}_X^2 &= \mathbf{I}_z^2 \sin^2(\theta) + \mathbf{I}_x^2 \cos^2(\theta) - (\mathbf{I}_z \mathbf{I}_x + \mathbf{I}_x \mathbf{I}_z) \sin(\theta) \cos(\theta), \end{aligned}$$

substituindo no hamiltoniano  $\mathcal{H}_{int}$  e considerando que o gradiente de campo elétrico tem simetria cilíndrica, isto é  $\eta = \frac{(V_{XX} - V_{YY})}{V_{ZZ}} \approx 0$ , onde  $\eta$  é o parâmetro de assimetria, encontramos:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{eQ V_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[ 3\mathbf{I}_z^2 \cos^2(\theta) + 3\mathbf{I}_x^2 \sin^2(\theta) + 3(\mathbf{I}_z \mathbf{I}_x + \mathbf{I}_x \mathbf{I}_z) \cos(\theta) \sin(\theta) - \mathbf{I}^2 \right], \quad (3.31)$$

utilizando as expressões:

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_x &= \frac{1}{2} (\mathbf{I}_{+'} + \mathbf{I}_{-'}) , \\ \mathbf{I}_x^2 &= \frac{1}{4} (\mathbf{I}_{+'}^2 + \mathbf{I}_{-' }^2 + \mathbf{I}_{+'} \mathbf{I}_{-' } + \mathbf{I}_{-' } \mathbf{I}_{+'} ) , \\ \mathbf{I}_y^2 &= \frac{1}{4} (\mathbf{I}_{+'}^2 + \mathbf{I}_{-' }^2 - \mathbf{I}_{+'} \mathbf{I}_{-' } - \mathbf{I}_{-' } \mathbf{I}_{+'} ) , \end{aligned}$$

encontramos:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[ 3\mathbf{I}_z^2 \cos^2(\theta) + \frac{3\sin^2(\theta)}{4} (\mathbf{I}_{+'}\mathbf{I}_{-'} + \mathbf{I}_{-'}\mathbf{I}_{+'}) - \mathbf{I}^2 + \frac{3\cos(\theta)\sin(\theta)}{2} (\mathbf{I}_z(\mathbf{I}_{+'} + \mathbf{I}_{-'}) + (\mathbf{I}_{+'} + \mathbf{I}_{-'})\mathbf{I}_z) + \frac{3\sin^2(\theta)}{4} (\mathbf{I}_{+'}^2 + \mathbf{I}_{-'}^2) \right],$$

usando as expressões:  $\mathbf{I}_x^2 + \mathbf{I}_y^2 = \frac{1}{2}(\mathbf{I}_{+'}\mathbf{I}_{-'} + \mathbf{I}_{-'}\mathbf{I}_{+'})$  e  $\mathbf{I}_x^2 + \mathbf{I}_y^2 + \mathbf{I}_z^2 = \mathbf{I}^2$ , arrumando e associando adequadamente conseguimos demonstrar:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \left[ \frac{(3\cos^2(\theta) - 1)}{2} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) + \frac{3\cos(\theta)\sin(\theta)}{2} (\mathbf{I}_z(\mathbf{I}_{+'} + \mathbf{I}_{-'}) + (\mathbf{I}_{+'} + \mathbf{I}_{-'})\mathbf{I}_z) + \frac{3\sin^2(\theta)}{4} (\mathbf{I}_{+'}^2 + \mathbf{I}_{-'}^2) \right],$$

se representamos o valor da frequência quadrupolar como  $\omega_Q = \frac{3eQV_{ZZ}}{4\hbar I(2I-1)} (3\cos^2(\theta) - 1)$ , e lembrando que a interação quadrupolar é muito menor do que a interação Zeeman, isto é o regime de campos magnéticos estacionários muito intensos, considera-se relevante o primeiro termo:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{1}{6}\hbar\omega_Q (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2), \quad (3.32)$$

sendo que a expressão da frequência quadrupolar para espécies nucleares de spin  $I = 3/2$  é:

$$\omega_Q = \frac{3}{2I(2I-1)} \frac{eQV_{ZZ}}{\hbar} \frac{1}{2} (3\cos^2(\theta) - 1) = c_Q \chi_Q P_2(\theta), \quad (3.33)$$

onde  $c_Q = \frac{3}{2I(2I-1)}$  fator numérico que depende do valor de spin nuclear  $I$ ,  $\chi_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{\hbar}$  valor do acoplamento quadrupolar residual,  $P_2(\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta) - 1)$  é o polinômio de Legendre de segunda ordem. O Hamiltoniano que representa este sistema de spins<sup>4</sup> é a equação (3.7), com:

$$\mathcal{H} = -\hbar\omega_L \mathbf{I}_z + \hbar\omega_1 (\mathbf{I}_x \cos(\omega_{rf}t) + \mathbf{I}_y \sin(\omega_{rf}t)) + \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2). \quad (3.34)$$

Sendo que, o primeiro termo da direita representa a interação do momento magnético nuclear com o campo magnético estático o segundo termo representa a interação do momento magnético nuclear com o campo magnético dependente do tempo, o terceiro termo representa a interação do momento quadrupolar com o gradiente de campo elétrico,  $\omega_L = \gamma B_0$  é a frequência de Larmor,  $\gamma$  é o fator giromagnético,  $B_0$  é a intensidade de campo magnético externo,  $\omega_Q$  é a frequência quadrupolar que depende de propriedades físicas do sistema,

<sup>4</sup>Para operadores de spin  $I > 1/2$  a notação adotada é  $\mathbf{I}^a \rightarrow \mathbf{I}_a$  onde  $a = x, y, z$  pois se trata de somente uma espécie nuclear.

como  $eQ$  (momento de quadrupolo nuclear) e  $eq = V_{ZZ}$  (tensor de gradiente de campo elétrico) sabendo que  $e$  representa a carga do elétron. Em seções posteriores aproveitaremos estas definições sendo a mais importante é o valor da frequência quadrupolar. Esse conceito será utilizada para calcular propriedades cristalinas do sistema nuclear [70], e mais detalhado na expressão (3.40).

A equação (3.34) descreve o sistema de spins no referencial do laboratório. Ao realizarmos a transformação de mudança de referencial, equação (3.9), podemos encontrar a seguinte expressão para o Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  independente do tempo.

$$\begin{aligned}\mathcal{H}' &= -\hbar(\omega_L - \omega_{rf})\mathbf{I}_z + \frac{\hbar\omega_Q}{6}(3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) - \hbar\omega_1\mathbf{I}_x, \\ \mathcal{H} &= -\hbar\Delta\omega\mathbf{I}_z + \frac{\hbar\omega_Q}{6}(3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) - \hbar\omega_1\mathbf{I}_x.\end{aligned}\quad (3.35)$$

Novamente para simplificar a notação, omitimos o símbolo  $\prime$  que significa o referencial girante. O número de níveis de energia é dado por  $2I + 1$ , ou seja, depende do valor do spin nuclear e para  $I = 3/2$  temos  $2I + 1 = 2(3/2) + 1 = 4$ , como mostrado na figura 3.4A. Assumiremos como notação para descrever as transições entre níveis de energia os números inteiros 0, 1, 2, 3. Além disso, a representação simbólica dos autoestados que geralmente são usados com o número quântico de spin será substituída pela notação binária da representação da base computacional de q-bits:  $|+\frac{3}{2}\rangle = |00\rangle$ ,  $|+\frac{1}{2}\rangle = |01\rangle$ ,  $|-\frac{1}{2}\rangle = |10\rangle$  e  $|-\frac{3}{2}\rangle = |11\rangle$ , significa que o sistema é uma representação do estado de 2 q-bits proposto pela primeira vez por Kessel e Ermakov [71], e também aplicado nas referências [72, 73]. Na figura 3.4B mostramos o espectro experimental característico obtido aplicando um pulso de leitura (será descrito na seção 3.4).

O propagador  $\mathbf{U}(t - t_0)$  será chamado de evolução livre quando o Hamiltoniano não contiver a contribuição da radiofrequência:

$$\mathcal{H} = -\hbar\Delta\omega\mathbf{I}_z + \frac{\hbar\omega_Q}{6}(3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2),$$

como apresentado na seguinte expressão matemática:

$$\mathbf{U}(t - t_0) = e^{-i(-\Delta\omega\mathbf{I}_z + \frac{\omega_Q}{6}(3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2))(t-t_0)},$$

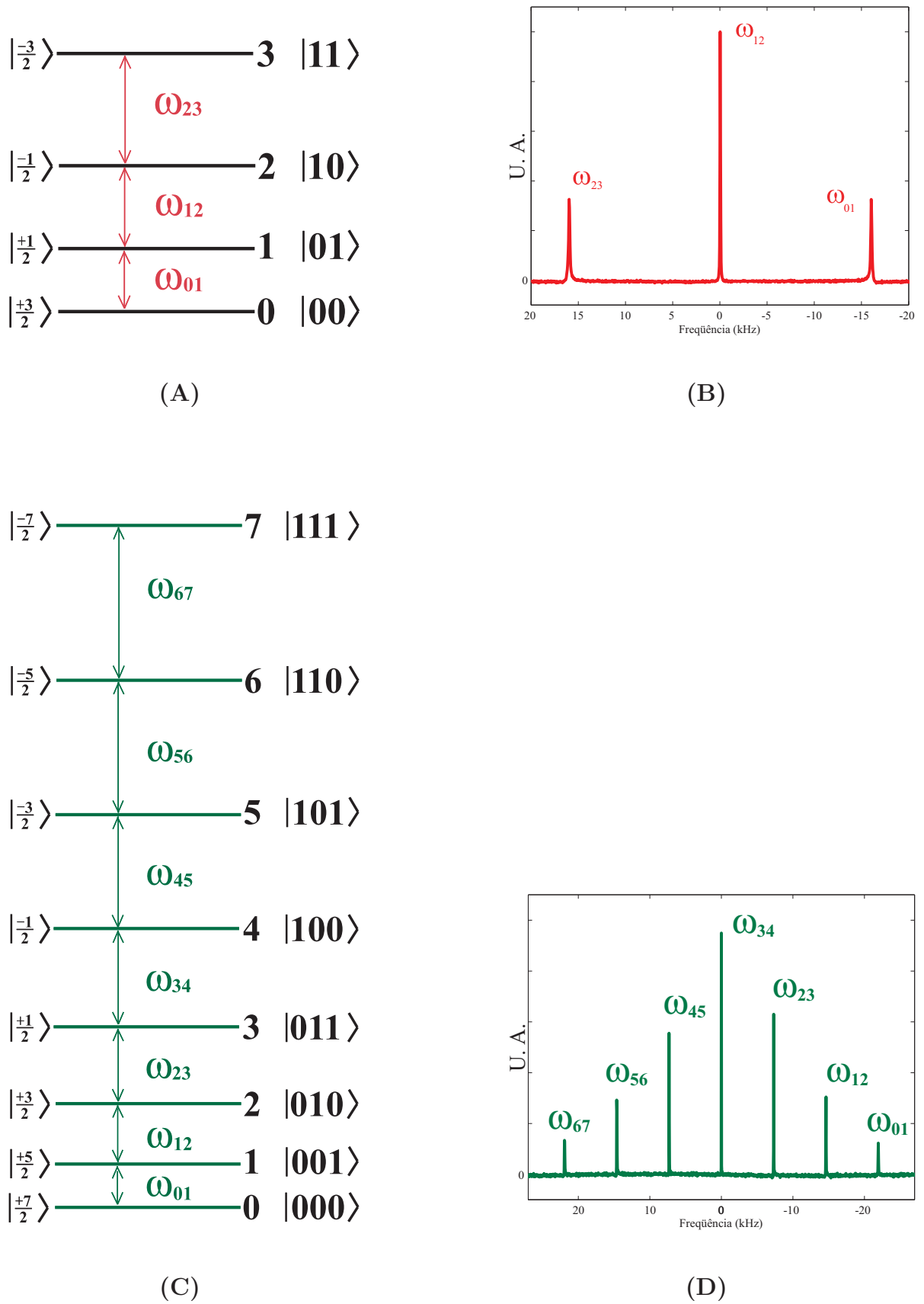
sendo que o propagador que representa o pulso está dado pela seguinte expressão:

$$\mathbf{U}(t - t_0) = e^{-i(-\Delta\omega\mathbf{I}_z + \frac{\omega_Q}{6}(3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) - \omega_1\mathbf{I}_x)(t-t_0)},$$

Quando o pulso de radiofrequência é aplicado na frequência de ressonância, então  $\Delta\omega = 0$ .

Logo:

$$\mathbf{U}(t - t_0) = e^{-i(\frac{\omega_Q}{6}(3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) - \omega_1\mathbf{I}_x)(t-t_0)}.$$



**Figura 3.4:** (A) Esquema de níveis de energia para o sistema quadrupolar de spin  $I = 3/2$ . (B) Espectro característico (experimental) de um sistema de núcleos quadrupolares de spin  $I = 3/2$  submetido num campo estático. (C) Esquema de níveis de energia para o sistema quadrupolar de spin  $I = 7/2$ . (D) Espectro característico (experimental) de um sistema de núcleos quadrupolares de spin  $I = 7/2$  submetido num campo estático.

Outra forma de representar o propagador é utilizando a representação matricial. Descreveremos a seguir a representação matricial dos pulsos não seletivos, pulsos seletivos e evolução livre para um sistema de spins  $I = 3/2$ . Sabendo que os operadores  $\mathbf{I}_z^2$ ,  $\mathbf{I}^2$  e  $\mathbf{I}_x$  são operadores escritos em função das matrizes dos operadores de momento de spin [74], podemos escrever para pulsos não seletivos<sup>5</sup>:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) - \hbar\omega_1\mathbf{I}_x, \\
\mathcal{H} &= \frac{\hbar\omega_Q}{6} \begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{bmatrix} - \frac{\hbar\omega_1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{bmatrix}, \\
\mathcal{H} &= \frac{-\hbar}{2} \begin{bmatrix} -\omega_Q & \sqrt{3}\omega_1 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}\omega_1 & \omega_Q & 2\omega_1 & 0 \\ 0 & 2\omega_1 & \omega_Q & \sqrt{3}\omega_1 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}\omega_1 & -\omega_Q \end{bmatrix}. \tag{3.36}
\end{aligned}$$

Para um pulso seletivo<sup>6</sup>, consideramos o  $\Delta\omega$  sendo um múltiplo da frequência quadrupolar  $\Delta\omega = \omega_Q, 0, -\omega_Q$ . Isto significa que o pulso será aplicado em ressonância com o valor de frequência de alguma transição.

Assumindo que  $\Delta\omega = \omega_Q$ :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H} &= -\hbar\omega_Q\mathbf{I}_z + \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) - \hbar\omega_1\mathbf{I}_x, \\
\mathcal{H} &= \frac{\hbar\omega_Q}{6} \begin{bmatrix} -6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 12 \end{bmatrix} - \frac{\hbar\omega_1}{2} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{bmatrix}, \\
\mathcal{H} &= \frac{-\hbar}{2} \begin{bmatrix} 2\omega_Q & \sqrt{3}\omega_1 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}\omega_1 & 2\omega_Q & 2\omega_1 & 0 \\ 0 & 2\omega_1 & 0 & \sqrt{3}\omega_1 \\ 0 & 0 & \sqrt{3}\omega_1 & -4\omega_Q \end{bmatrix}, \tag{3.37}
\end{aligned}$$

<sup>5</sup>Na literatura científica estes pulsos são conhecidos como “pulsos hard”. Uma característica de pulsos não seletivos é que são pulsos de radiofrequência de curta duração e de alta intensidade que satisfaz a seguinte desigualdade  $\omega_1 \gg \omega_Q$ .

<sup>6</sup>A característica de pulsos seletivos é que são pulsos de radiofrequência de longa duração e de baixa intensidade que satisfaz a seguinte desigualdade  $\omega_1 \ll \omega_Q$ .

Para uma evolução livre, podemos utilizar simplesmente o Hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -\hbar\Delta\omega\mathbf{I}_z + \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2). \quad (3.38)$$

Na condição de ressonância teremos:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Q &= \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2), \\ \mathcal{H}_Q &= \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} \omega_Q & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\omega_Q & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\omega_Q & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega_Q \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

As expressões para o Hamiltoniano do sistema quadrupolar que utilizaremos frequentemente são as equações (3.36), (3.37) e (3.39). Posteriormente construiremos seqüências de pulsos para implementação de estados quânticos, como será discutido na seção 3.8.

Outro comentário importante é o que se refere à classificação dos elementos da matriz densidade (ver equação (3.15)). Seguiremos a ordem do tensor irreduzível que corresponde a cada coerência em questão. Por exemplo, elementos de ordem zero são os elementos da matriz densidade que se encontram na diagonal; elementos de primeira ordem (ou de single quantum) são os elementos  $\rho_{01}$ ,  $\rho_{12}$ ,  $\rho_{23}$  e seus recíprocos transpostos; elementos de segunda ordem (ou duplo quantum) são os elementos  $\rho_{02}$ ,  $\rho_{13}$  e seus recíprocos transpostos; elemento de terceira ordem (ou triplo quantum) é o  $\rho_{03}$  e  $\rho_{30}$  [27].

## 3.2 Aspectos Experimentais

Nesta seção faremos uma breve descrição dos materiais e métodos experimentais utilizados neste trabalho. Descreveremos o sistema físico (amostra), o espectrômetro (equipamento) e os métodos experimentais. Na descrição do sistema físico serão apresentadas as principais características estruturais das amostras utilizadas.

### 3.2.1 Descrição dos sistemas físicos Clorofórmio, SDS e Cs-PFO

#### Sistema de spins $I = 1/2$

Sistemas de RMN contendo spins  $I = 1/2$  têm sido muito utilizados na implementação de portas lógicas [61, 75] e algoritmos quânticos [48, 49, 50, 52, 53]. Alguns exemplos destes

sistemas que podemos citar são: clorofórmio, alanina, 2,3-dibromotieno, trifluorobromotileno, tricloroetileno [2]. Por exemplo, a amostra de Clorofórmio tem uma estrutura molecular relativamente simples, mas que no seu estudo é necessário utilizar diversos conceitos físicos.

Moléculas polares têm momento dipolar permanente, portanto, quando se aproximam umas das outras, se orientam na mesma direção, como é o caso dos sistemas quadrupolares que discutiremos mais adiante. No Clorofórmio, devido à contribuição eletronegativa dos cloros a molécula fica altamente polarizada criando uma atração dipolo-dipolo entre uma molécula e sua vizinhança<sup>7</sup>. Na tabela 3.1<sup>8</sup> apresentamos alguns parâmetros de propriedades físico-químicas do Clorofórmio e na figura 3.6A apresentamos sua estrutura molecular.

Densidade relativa ( <i>agua</i> = 1)	1,48
Formula Molecular	CHCl <sub>3</sub>
Aparência	Líquido Transparente
Ponto de fusão	-64 °C
Ponto de ebulição	62 °C
Solubilidade na agua g/100 ml a 20 °C	0,8
Sinônimos	Tri-cloruro de metano, triclorometano.

**Tabela 3.1:** Tabela de parâmetros físico-químicos do Clorofórmio.

### Sistema de spins $I > 1/2$

Em algumas implementações experimentais de Computação Quântica tem sido utilizados sistemas quadrupolares em cristais líquidos. Inicialmente o interesse neste tipo de sistemas tinha objetivos tecnológicos e industriais. Pesquisadores classificam o estudo dos cristais líquidos em Termotrópicos (TLC = Thermotropic Liquid Crystal) e Liotrópicos (LLC=Lyotropic Liquid Crystal). Considerando a conformação e distribuição das moléculas no volume que ocupa o cristal líquido, este pode ser classificado de acordo com a fase que se encontra, por exemplo:

- Fase cilíndrica empacotada hexagonalmente anisotrópica;

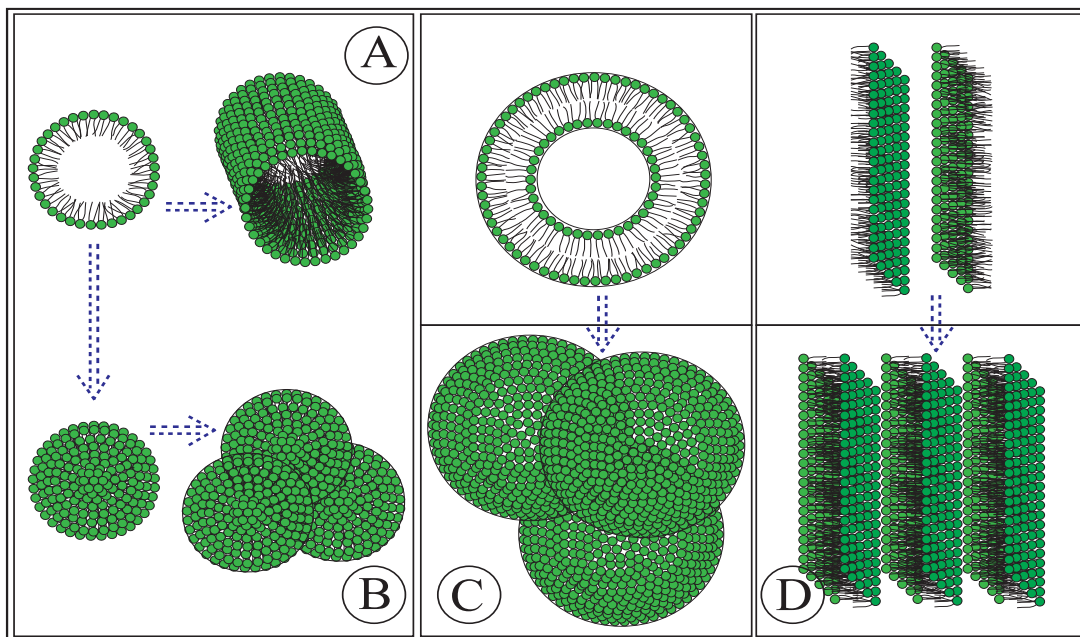
<sup>7</sup><http://www.chemguide.co.uk/atoms/bonding/vdw.html>

<sup>8</sup>Outros dados no site: <http://www.mtas.es/insht/ipcsnspn/nspn0027.htm>



- Fase micelar isotrópica;
- Fase vesicular isotrópica e
- Fase lamelar isotrópica,

Estas são as mais importantes e são mostradas na figura 3.5, e maiores detalhes podem ser encontrados nas referências [76, 77, 78]. Uma vez que o nosso objetivo é de realizar

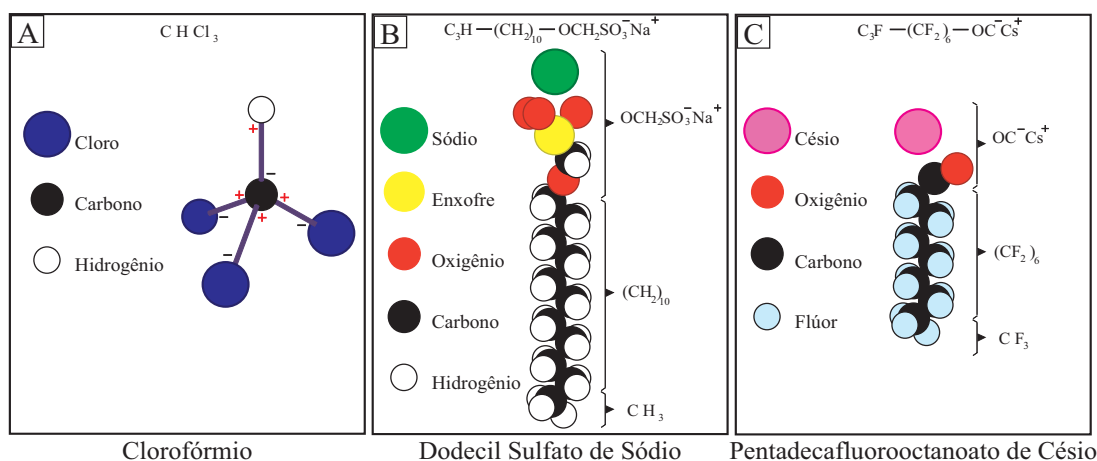


**Figura 3.5:** (A) Fase cilíndrica anisotrópica (*Hexagonally packed*). (B) Fase micelar isotrópica. (C) Fase vesicular isotrópica. (D) Fase lamelar isotrópica. O início da seta representa um corte transversal da formação do cristal líquido.

estudos em CQ utilizando sistemas quadrupolares, elegemos o sistema físico considerando a principal característica:

- O sistema tem que apresentar alto grau de orientação espacial para evitar presença de distribuição de acoplamentos quadrupolares. Como consequência o sistema possui um espectro com linhas bem definidas, que são características de transições entre estados de um sistema quadrupolar.

O sistema utilizado que reúne a qualidade acima citada é o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS-Sodium Dodecyl Sulfate) e o Césio Pentadecafluorooctanoato (Cs-PFO Cesium Pentadecafluorooctanoate) na fase nemática. Na figura 3.6 apresentamos aproximadamente a disposição dos núcleos na estrutura molecular, considerando o Sódio  $^{23}\text{Na}$  e o Césio  $^{133}\text{Cs}$  como o objeto dos nossos testes. Outra vantagem deste material é a preparação simples,



**Figura 3.6:** (A) *Clorofórmio*. (B) *Dodecil Sulfato de Sódio*. (C) *Cesium Pentadecafluorooctanoato*.

além de ser bem econômica comparada com outros materiais e de outros estudos com objetivos similares.

### 3.2.2 Preparação da amostra de SDS

As fases cristalinas que possuem as amostras de cristal líquido lyotrópico dependem do solvente e de concentrações do soluto. Para a amostra de SDS temos utilizados as seguintes concentrações e procedimentos:

**A.- Dodecyl Sulfato de Sódio:** A amostra de SDS foi sintetizada e cristalizada no Laboratório de Polímeros do Instituto de Física de São Carlos - USP, sobre a supervisão da Professora Dra. Debora Balogh.

**B.- Água Deuterada**<sup>9</sup>: Dados de propriedades físico-químicos da Água Deuterada são apresentados na tabela 3.2.

**C.- Decanol (Decyl Alcohol 99+%)**<sup>10</sup>: Dados de propriedades físico-químicos do Decanol são apresentados na tabela 3.3.

#### Instrumentos utilizados na preparação:

- Agitador de tubos (Shaker), Modelo AP 56, Phoenix
- Centrífuga Excelsa II, Modelo 206 MP, FANEM. Giro de 3000rpm.
- Pipeta controlada, Micropipeta de volume variável. Capacidade de 20 até 200  $\mu\text{l}$ .

<sup>9</sup>Outros dados no site: <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/DE/deuterium-oxide.html>

<sup>10</sup> Outros dados no site: <http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/DE/decyl-alcohol.html>

Densidade (*) $\left(\frac{\text{gramas}}{\text{cm}^3}\right)$	1,1
Formula Molecular	D <sub>2</sub> O
Aparência	Líquido Transparente
Ponto de fusão	4 °C
Ponto de ebulição	101,4 °C
Sinônimos	Água pesada, oxido dideuterado, água-d2, D <sub>2</sub> O, água deuterada.

**Tabela 3.2:** *Parâmetros de propriedades físico-químicos da Água Deuterada. (\*) dados fornecidos pelo Cambridge Isotope Laboratories Inc (CIL)*

Densidade $\left(\frac{\text{gramas}}{\text{cm}^3}\right)$ (*)	0,829
Formula Molecular	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O ou CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> OH
Aparência	Líquido Transparente
Ponto de fusão	7 °C
Ponto de ebulição	231 °C
Sinônimos	agent 504, alcohol C10, antak, capric alcohol, n-decanol, 1-decanol, lorol 22, sipol L10, T 148, royaltac-85, n-decyl alcohol, epal 10.

**Tabela 3.3:** *Parâmetros de propriedades físico-químicos do Decanol. (\*) Dados fornecidos pelo Aldrich Chemical Company Inc.*

- Balança de precisão, Modelo AE 240, Mettler.
- Porta amostras (tubos).

### Concentrações:

Na literatura pode se encontrar diversos valores de concentrações para poder preparar a amostra de cristal líquido [79] e diagramas de fases.

Na preparação da amostra escolhemos os seguintes valores de concentração, que favorecem a obtenção da amostra de cristal líquido lyotrópico na fase nemática.

- SDS            21,28 % .
- DeOH           3,56 % .
- D<sub>2</sub>O            75,16 % .

**Preparação:**

Foi pesado uma quantidade apropriada do SDS para a preparação da amostra, este valor foi de  $(291.0 \pm 0.5)$  mg.

Realizamos um cálculo para encontrar as proporções para a massa de cada elemento:

$$M_{DeOH} = \frac{291,0 \times 3,56\%}{21,28\%} = 48,74 \text{ mg}$$

$$M_{D_2O} = \frac{291,0 \times 75,16\%}{21,28\%} = 953,02 \text{ mg}$$

seguidamente fazemos uma conversão para unidades de volume e utilizamos a Micropipeta.

$$V_{DeOH} = \frac{M_{DeOH}}{\rho_{DeOH}} = \frac{48,74 \text{ mg}}{0,829 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = \frac{0,04874 \text{ cm}^3}{0,829} = 0,0587901 \text{ ml} = 58,79 \mu\text{l}$$

$$V_{D_2O} = \frac{M_{D_2O}}{\rho_{D_2O}} = \frac{953,02 \text{ mg}}{1,1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = \frac{0,95302 \text{ cm}^3}{1,1} = 0,934335098 \text{ ml} = 934,34 \mu\text{l}$$

Uma vez que os compósitos tenham sido medidos, misturamos o SDS e a água deuterada em tubo de cristal. Os elementos da amostra são misturados utilizando a Centrífuga. Em seguida, retiramos o porta amostra da Centrífuga e agregamos o decanol e novamente colocamos na Centrífuga, para finalizar a mistura.

Eventualmente a Centrífuga não consegue misturar completamente os elementos que compõem a amostra. Então, utilizamos um agitador. Este processo é repetido até achar a consistência desejada da amostra. Para saber a fase que se encontra a amostra; testamos olhando através de um par de polarizadores com as direções de polarização perpendiculares, colocando a amostra entre as duas placas. Este processo é realizado porque a amostra, quando na fase desejada, muda a direção de polarização da luz. Precisamos que a amostra possua qualidades aproximadas aos da fase lamelar (figura 3.5D), que é favorável para ter um sinal intenso e bem definido do núcleo Sódio  $^{23}\text{Na}$ . Esta fase gera um espectro característico de um sistema de spin  $I = 3/2$  sem manifestação de outro tipo de interação efetiva entre núcleos vizinhos [79].

Outras fases cristalinas apresentam um alargamento da linha central e diminuição ou atenuação total da intensidade das linhas satélites, decorrente da presença de distribuição de acoplamentos quadrupolares. Este tipo de fase não é interessante para nossos propósitos.

**3.2.3 Preparação da amostra de Cs-PFO**

A amostra é composta pelos seguintes elementos:

**A.- Césio Pentadecafluorooctanoato:** Esta amostra foi sintetizada no Institut de Chimie Moléculaire et des Materiaux d'Orsay, pelo Prof. Dr. Judeinstein Patrick.

**B.- Água Deuterada:** Descrito na sub-seção anterior.

**Concentrações:**

Similarmente como acontece com a amostra de SDS, é possível encontrar diagramas de fase para a amostra de Cs-PFO, para auxiliar na preparação, utilizamos como referência o trabalho publicado pelo grupo do Prof. Boden [80].

As concentrações para a preparação da amostra foram:

- Cs-PFO            37,5 % .
- D<sub>2</sub>O                72,5 % .

**Preparação:**

Procedemos similarmente como no caso da amostra SDS. Depois de ter utilizado o agitador, que serve para misturar os componentes, alguma bolhas de ar são formadas. O ar contido nas bolhas é liberado quando deixamos a amostra em repouso por algumas horas. Para acelerar este processo é possível submeter a amostra ao ultrassom durante alguns minutos, assim diminuindo o tempo de espera. A amostra é testada utilizando os polarizadores, como descrito anteriormente.

### 3.3 Parâmetros e Propriedades Quadrupolares de um Cristal Líquido

O nosso interesse neste cristal líquido está focalizado na classificação do tipo liotrópico. O cristal líquido liotrópico possui uma classificação que é a fase nemática<sup>11</sup>. Nesta tese, as moléculas se alinham ou se orientam segundo alguma ação de forças<sup>12</sup> e as posições de seus centros de massa são distribuídos aleatoriamente como em um líquido, mas todos eles têm a mesma direção de orientação e apontam no mesmo sentido (no interior de cada domínio).

A maioria dos cristais líquidos na fase nemática são uniaxiais: eles têm um eixo de orientação preferencial que é mais longo, comparado com os outros dois, sendo estes dois equivalentes entre eles (pode ser aproximado como cilindros [82], como podem ser vistos nas figuras 3.7 e 3.8). Alguns cristais líquidos nemáticos têm a classificação Biaxial ( $N_B$ ),

---

<sup>11</sup>A palavra nemática vem do grego  $\nu\eta\mu\alpha$ , o que significa “fio ou linha de fio”. Esse termo provém de defeitos topológicos do que poderia ser um encadeamento, observados nestes cristais líquidos na fase nemática, são formalmente chamados ‘linhas de disclinação’ (traduzido do inglês *disclinations lines*) [81].

<sup>12</sup>As forças que agem sobre as moléculas são similares as sofridas pelas moléculas num fluido [78].

o que significa que além de se orientarem preferencialmente na direção do eixo maior, também se orientam ao longo de um eixo secundário.

A orientação ou o alinhamento nos cristais líquidos está estreitamente ligado com o sinal do tensor de susceptibilidade diamagnética uniaxial de anisotropia<sup>13</sup>  $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ , onde  $\chi_{\parallel}$  e  $\chi_{\perp}$  são as susceptibilidades elétricas ou magnéticas paralelas e perpendiculares ao eixo de simetria definido pelo Vetor Diretor ( $\mathbf{n}$ ) e o eixo formado por um campo magnético estático aplicado externamente [70, 81, 83]. As susceptibilidades  $\chi_{\parallel}$  e  $\chi_{\perp}$  são negativas (em materiais diamagnéticos), então relações de ordem entre  $|\chi_{\parallel}|$  e  $|\chi_{\perp}|$  poderão alterar a orientação do Vetor Diretor; por exemplo, quando  $\Delta\chi$  é positivo  $\mathbf{n}$  está alinhado paralelamente com o campo aplicado. Uma classificação feita dentro da fase nemática uniaxial é a seguinte: Calamítica ( $N_C$ ) e Discótica ( $N_D$ ) (ver figura 3.7). O nosso estudo permitirá fazer uma análise de alguns parâmetros do sistema físico e tirar informação para poder classificá-lo de acordo com as convenções mais utilizadas comumente.

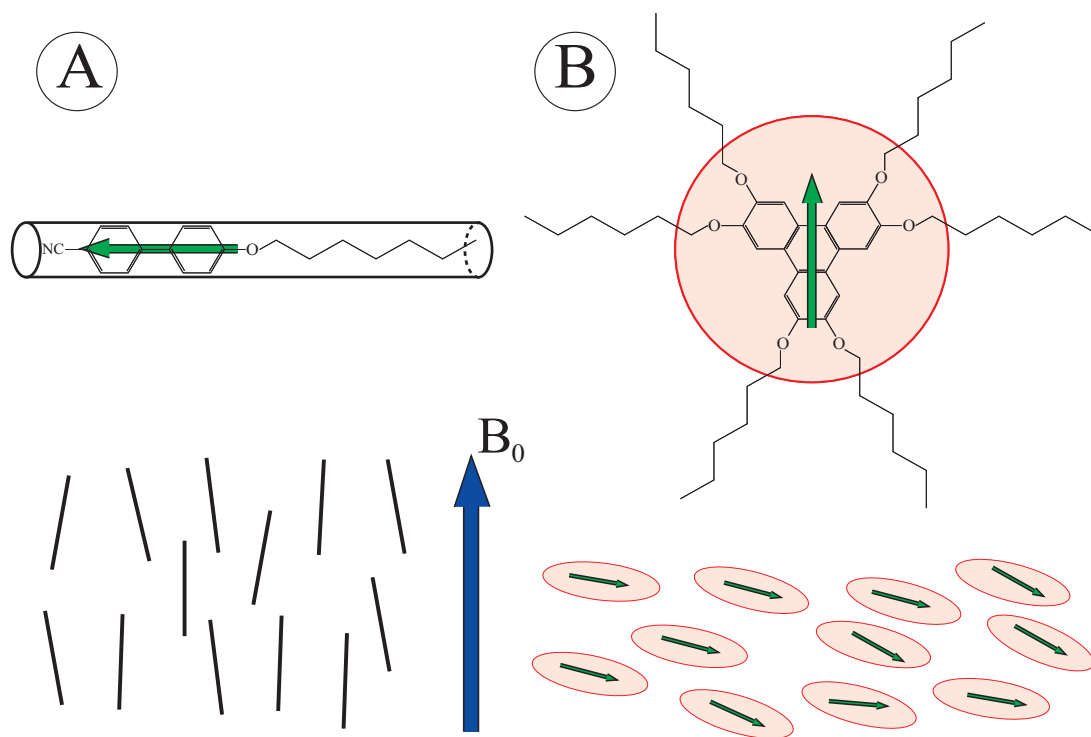
Obter informação do cristal líquido em alguma fase característica deste tipo de materiais é uma tarefa difícil, pois, deve-se possuir um bom controle de alguns parâmetros experimentais. Alguns desses parâmetros são: temperatura, intensidade de campo magnético, concentração do material estudado na amostra, etc. Neste tipo de materiais (cristais líquidos) muitas propriedades físicas estão estreitamente ligadas com a geometria coletiva molecular e/ou nuclear que assumem como um conjunto organizado de partículas. O comportamento coletivo<sup>14</sup> pode se manifestar em algum parâmetro físico do sistema. Neste caso o parâmetro físico é o acoplamento quadrupolar e o alargamento das linhas do espectro. Uma expressão muito importante é o valor do acoplamento quadrupolar representado por [60, 70]:

$$2\pi \nu_Q = c_Q P_2(\cos \theta_{DM}) S_{DM} \bar{\chi}_Q, \quad (3.40)$$

onde  $c_Q$  é um fator numérico que depende do valor de spin (para spin  $I = 3/2$ ,  $c_Q = 1/2$ ),  $P_2$  é o polinômio de Legendre de segunda ordem,  $\theta_{MD}$  é o ângulo entre o campo magnético estático e o Vetor Diretor,  $S_{MD}$  é o parâmetro de ordem que depende da forma e ordem das micelas e  $\bar{\chi}_Q$  é a constante de acoplamento quadrupolar residual (seção 3.1.3 e referência [70]). Esta expressão será utilizada para poder calcular alguns parâmetros físicos e constantes de proporcionalidade que resultam do tratamento teórico

<sup>13</sup>Do inglês: “Anisotropy of the uniaxial diamagnetic susceptibility tensor” [70].

<sup>14</sup>Este comportamento é devido a forças peculiares intermoleculares responsáveis pelo estado mesomórfico do cristal líquido [78] pag 5.

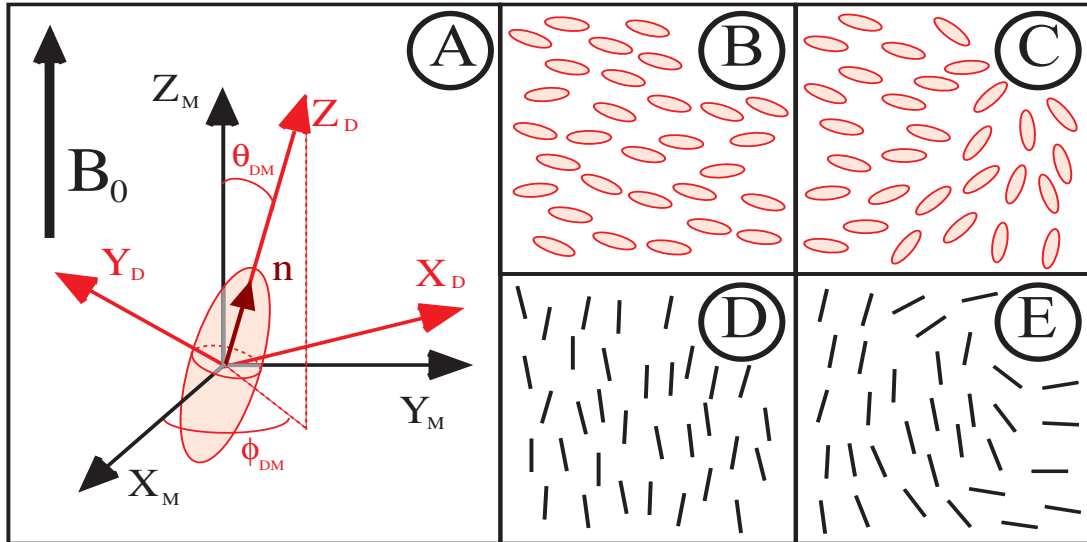


**Figura 3.7:** Formas típicas de moléculas de cristais líquidos na fase nemática: **(A)** Calamítica (rod-like). O Vetor Diretor está disposto ao longo do eixo principal da figura cilíndrica utilizada como ajuda visual. **(B)** Discótica (disk-like). O Vetor Diretor está contido na superfície da figura circular utilizada como ajuda visual. As setas verdes representam o Vetor Diretor e a seta azul representa a direção do campo magnético estático aplicado.

da Relaxação, que será apresentado no Capítulo 4.

A separação das linhas do espectro quadrupolar nos indica a intensidade da interação quadrupolar a que está submetido o núcleo. Por outro lado, a forma e o alargamento das linhas espectrais se relacionam com os efeitos da interação com o banho térmico, pois as expressões das formas de linha do espectro dependem das densidades espectrais<sup>15</sup> sendo que estas trazem informação de processos que destroem o estado quântico que possui o núcleo, estes processos podem ser flutuações de campos magnéticos como também processos térmicos. Uma outra opção para obter informação sobre o sistema, mais especificamente, conhecer os valores das densidades espectrais é fazendo experimentos de relaxação. Este tipo de estudo foi proposto pela primeira vez no trabalho do grupo do Prof. Wong [84]. Assim, este procedimento de obter informação do sistema também foi utilizado no trabalho reportado pelo grupo do Prof. Quist [70], onde um estudo em sis-

<sup>15</sup>Este conceito será definido no Capítulo 4 e apêndice A.



**Figura 3.8:** (A) Sistema de eixos coordenados, o subíndice  $D$  representa o referencial do Vetor Diretor e o subíndice  $M$  representa o referencial da orientação da molécula, sendo que a orientação da molécula coincide com a orientação da direção do campo magnético estático aplicado. Os quadros (B) e (C) representam moléculas na fase Discótica e os quadros (D) e (E) representam moléculas na fase Calamítica. Analogamente, os quadros (B) e (D) representam um sistema de arranjo anisotrópico na mesofase nemática e os quadros (C) e (E) representa um arranjo isotrópico na mesofase nemática.

temas quadrupolares muito similar ao nosso é apresentado. Então, aproveitaremos alguns métodos utilizados nos trabalhos das referências [70, 84] e aplicaremos aos nossos resultados experimentais, para obter informação sobre a relaxação no sistema quadrupolar.

O procedimento para poder classificar a fase líquido cristalina da nossa amostra, segue o mesmo critério utilizado na referência [70]. Nossa amostra, na ausência de um campo magnético estático intenso, não tem um alinhamento coletivo ordenado. Isto significa que, o ângulo  $\Theta_{DM}$ , formado pelo eixo de direção do Vetor Diretor do sistema físico com o eixo do sistema coordenado na direção do campo magnético estático, muda constantemente (ver figura 3.8).

Uma das vantagens dos cristais líquidos liotrópicos na fase nemática é possuir fluidez semelhante a dos líquidos ordinários (isotrópicos). No entanto, estes podem ser facilmente alinhados por um campo elétrico ou magnético, aplicados. Uma outra característica tem a ver com propriedades óticas de um cristal uniaxial, e isso os torna extremamente útil, como, por exemplo, para construir telas de monitores (LCD).

No Capítulo 4, apresentaremos uma descrição mais elaborada de conceitos físicos neste



assunto como densidade espectral e outros, pois, precisamos ter mais definições e ferramentas teóricas para poder descrever o modelo de relaxação que utilizamos nos trabalhos desta tese.

### 3.4 Espectrômetro de RMN

Neste tópico, descreveremos as características e componentes principais do espectrômetro de RMN, utilizado nos trabalhos desta tese. Os principais experimentos foram realizados utilizando um espectrômetro para sólidos VARIAN Inova de 9,39 Tesla, localizado no grupo de RMN do Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo. Também utilizamos o espectrômetro de líquidos VARIAN Inova de 11,74 Tesla, localizado no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas - São Paulo.

O espectrômetro de RMN é formado por várias partes (ver figura 3.9) eletrônicas. Cada uma dessas partes é responsável por uma tarefa específica. Existe uma variedade de subdivisões destes blocos, entretanto, apresentaremos uma versão simplificada. Nesta versão as principais partes são:

- Transmissor,
- Duplexador,
- Sonda e
- Receptor.

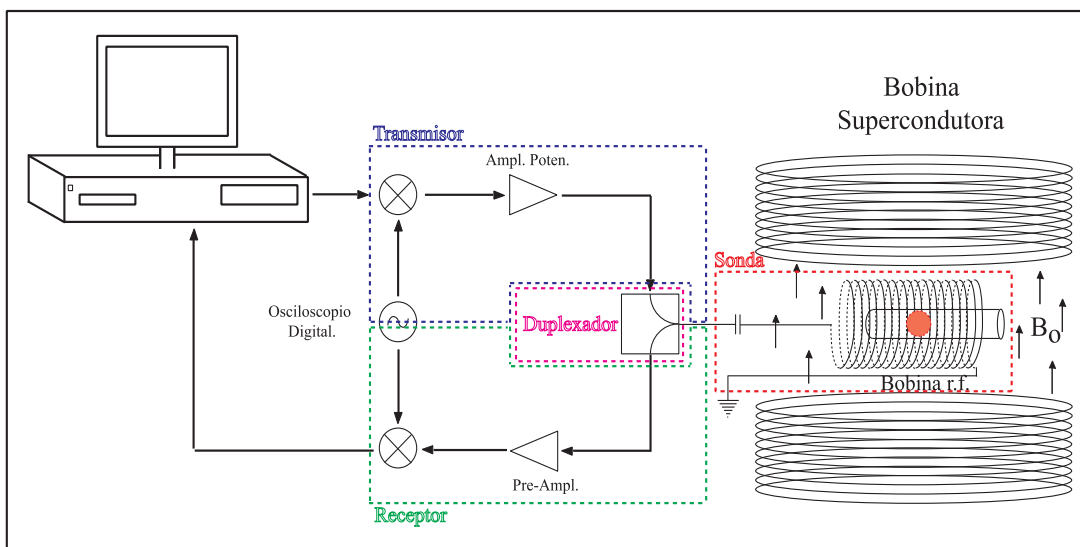
**Transmissor.-** A tarefa do transmissor é de gerar e enviar uma seqüência de sinais de radiofrequência para serem aplicadas na amostra. O módulo de transmissão é composto de outros módulos menores, como: sintetizador, que é responsável por gerar sinais de radiofrequência continuamente; um programador de pulsos; um amplificador de potência, que eleva a intensidade do sinal aplicado na amostra; o atenuador, que permite controlar a intensidade sinal enviada para a amostra.

**Duplexador.-** O duplexador tem uma função elétrica de uma chave de pólo único de duas posições. Interliga os módulos de transmissão, recepção e a bobina que envolve a amostra. A bobina esta ligada ao transmissor durante a aplicação dos pulsos, é ligada ao receptor durante a aquisição do sinal. O sinal gerado pela amostra é recebido pela mesma bobina e conduzido para o receptor.

**Sonda.-** A sonda é o dispositivo de aplicação e aquisição de sinais, basicamente composta pela bobina, capacitores variáveis, resistores e dependendo do tipo de medida

que se deseja fazer, pode conter: circuitos de controle de temperatura; sensores ópticos para medir rotações de porta amostras, entre outros.

**Receptor.-** Uma vez que a bobina capta o sinal, este é enviado para o receptor. O receptor contém módulos de amplificadores de sinais (amplificam sinais da ordem de microvolts), demoduladores, defasadores e processos de digitalização de sinais.



**Figura 3.9:** Diagrama de Blocos do Espectrômetro.

Com o espectrômetro podemos manipular os momentos magnéticos de diferentes núcleos de uma amostra que desejemos estudar. Podemos dividir este estudo em duas partes:

A primeira está relacionada à aplicação de pulsos, que significa gerar corrente, sintonizada em alguma frequência, que pode ser inclusive a de Larmor, que caracteriza cada tipo de núcleo do sistema. Esta corrente imediatamente induz um campo magnético da ordem de Gauss. Assim conseguimos perturbar o sistema levando-o ao estado quântico desejado, e também realizando as operações necessárias, como discutiremos nos capítulos finais.

A aquisição do sinal é a segunda etapa deste processo. Depois de termos perturbado o sistema, os momentos magnéticos geram um sinal que é captado pela bobina chamado de *Decaimento de Indução Livre (FID)*, dado pela expressão definida na equação (3.28). Seguidamente se faz um tratamento no sinal que é amplificação e digitalização. Nesta etapa de resposta a bobina capta sinais que não são somente do material. Alguns exemplos são: ruído; erro de fase no sinal; os dispositivos eletrônicos (capacitores, resistências, diodos,...) também contribuem com sinais espúrios acrescentados ao sinal detectado, entre

outros. Estas contribuições alheias ao sinal são conhecidos como artefatos virtuais, sendo possível corrigir estes problemas. Uma melhor discussão e estudo sobre estes temas pode ser encontrado na referência [85].

Após a aplicação da seqüência de pulsos desejada, o sistema se encontrará num estado que pode ser representado pela matriz densidade  $\rho_0$ . Neste estado aplicamos um *pulso de leitura* (duração de menos de  $1 \mu s$ ), também denominado de pulso de  $\frac{\pi}{20}$  que é uma pequena perturbação, necessária para realizar a medida. Em sistemas de spins  $1/2$ , este pulso de leitura tem um ângulo de rotação de  $\frac{\pi}{2}$ , sendo que este conceito depende do sistema e tipo de informação que se deseja conhecer. As vezes estes pulsos podem não ser necessários.

## 3.5 Calibração dos Pulsos

Nesta seção descreveremos alguns procedimentos experimentais e técnicos para o processo de calibração dos pulsos.

### Estado de equilíbrio térmico

A primeira coisa a fazer é medir o sistema no estado de equilíbrio. Nesta primeira etapa podemos obter informações importantes como tempo de pulso, valores de offset para cada linha do espectro, valor do acoplamento escalar e/ou quadrupolar, amplitudes linha, conhecimento sobre o estado da amostra e também se esta possui as características desejadas.

A primeira informação importante é o valor do acoplamento. Ele é obtido através da separação entre qualquer uma das linhas consecutivas de cada multiplete do espectro. Por exemplo, para a amostra de Clorofórmio, é possível calcular o valor do acoplamento no sistema de spins aproximadamente de  $J = 215 \text{ Hz}$  (ver figura 3.2). Um procedimento similar pode ser feito no sistema quadrupolar do Sódio encontrando o valor do acoplamento de aproximadamente  $\nu_Q = 16700 \text{ Hz}$ . Deste valor é obtido o tempo ótimo dos pulsos seletivos [86], por exemplo para o sistema quadrupolar do Sódio:

$$t_p \cong \frac{6}{\nu_Q} = \frac{6}{16700 \text{ Hz}} = 359,28 \mu s . \quad (3.41)$$

No sistema quadrupolar do Césio o valor do acoplamento aproximadamente é  $\nu_Q = 6200 \text{ Hz}$ .

### Pulsos não seletivos de $180^\circ$

Para calibrar pulsos não seletivos de  $180^\circ$  ou  $\pi$ , podemos fixar o valor da potência e criar um vetor de valores de tempo de pulso ou fixar o tempo de pulso e criar o vetor de valores de potência, o valor inicial em ambos tipos de vetores é zero. O procedimento é considerar o valor do vetor daquele que consegue representar a inversão da população segundo as intensidades das linhas do espectro. Isto é, a linha em observação muda de intensidade positiva para negativa. Esta calibração também servira para pulso de  $90^\circ$  ou  $\frac{\pi}{2}$  que estaria entre o valor inicial e o valor que atingiu a inversão de amplitude. Este tipo de calibração foi utilizado em todos os experimentos descritos nesta tese, e é de extrema importância, tanto para produzir os estados iniciais, como para realizar as medidas dos estados quânticos do sistema (tomografia de estado quântico - ver seção 3.7), após a aplicação das chaves lógicas e implementações dos algoritmos quânticos.

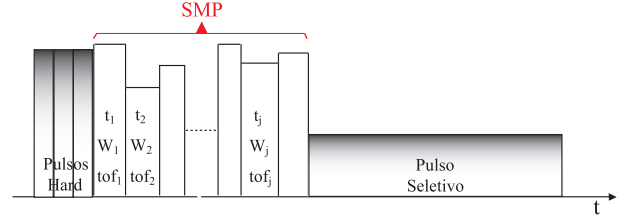
### Pulsos seletivos de $180^\circ$

O procedimento é similar aos de pulsos não seletivos, mas com uma diferença. O tempo é definido pelo resultado mostrado na equação 3.41. Criamos um vetor com valores de potência. Quando se satisfaz a condição de inversão de intensidade da linha o valor de potência serve para programar o pulso e  $180^\circ$ . Este procedimento é repetido para as outras linhas do espectro. É comum que para cada linha do espectro tenha um valor pouco diferente de potência.

## 3.6 Pulsos Fortemente Modulados (SMP)

Para realizar uma operação lógica, ou mesmo preparar um estado, podemos, ou devemos, utilizar seqüências de pulsos de radiofrequência. Uma outra ferramenta interessante são os Pulsos Fortemente Modulados, que chamamos de SMP (SMP-Strongly Modulated Pulse), esta seqüência de pulsos consiste em uma mistura da técnica de pulsos não seletivos e a técnica de pulsos modulados [87, 88]. Na figura 3.10 apresentamos um diagrama pictórico de como podem ser implementados estes tipos de pulsos. Primeiro apresentemos o problema: Supondo que desejamos realizar uma perturbação específica no sistema, com o propósito de levar o sistema para um estado bem definido e que é conhecido. Sendo que pulsos não seletivos, seletivos ou evoluções livres não conseguem. Por outro lado conhecemos o propagador, o estado inicial, o estado final e temos parâmetros físicos que podem

ser manipulados, como tempo de duração do pulso ( $t_p$ ), número de pulsos, potências do pulso ( $B_1$ ), etc. Com toda essa informação e com ajuda de processos numéricos é possível encontrar uma seqüência de pulsos que leve o sistema físico ao estado quântico que precisamos. Vemos que dependendo do número de pulsos considerados para cumprir a tarefa, o número de variáveis aumenta. Por exemplo, considerando tres parâmetros  $t_p$ ,  $B_1$  e  $\varphi$  e se desejamos aplicar  $N = 4$  pulsos, o espaço Real para esta tarefa terá dimensão  $3N = 12$ . Assim, para implementar este tipo de seqüência precisamos de uma rotina computacional, para otimizar os parâmetros necessários (ver ref [89]). Esta rotina encontrará muitas opções de pulsos SMP. Estas possíveis opções são avaliadas usando a definição de fidelidade [2]. Poderemos encontrar alguns conjuntos de pulsos que realizem o trabalho desejado em tempos menores, atingindo o estado procurado e com valores ótimos de fidelidade.



**Figura 3.10:** Representação de pulsos fortemente modulados (Strongly Modulated Pulse, SMP). Os possíveis tipos de parâmetros que podem ser manipulados neste esquema de pulso são: tempo, intensidade de potencia, fase.

Para descrever melhor o conteúdo acima apresentado, consideremos o propagador  $\mathbf{U}$  que pode ser decomposto em produtos de  $N$  outros propagadores  $\mathcal{U}_k$ , tais que o produto deles tenha o mesmo efeito de  $\mathbf{U}$ :

$$\mathbf{U} = \sum_k^N \mathcal{U}_k = \sum_k^N \prod_u \mathcal{U}_k^u,$$

sendo que o somatorio em  $k$  representa a média temporal para a implementação dos estados quânticos e o produtorio em “ $u$ ” representa o número de propagadores utilizados em cada etapa da implementação da seqüência SMP. Cada propagador  $\mathcal{U}_k^u$  depende de um Hamiltoniano que tem a forma:

$$\mathcal{H}_k^u = -\hbar\omega_L \mathbf{I}_z + \hbar\gamma B_{1k}^u (\mathbf{I}_x \cos(\omega_{rf} t_k^u + \varphi_k^u) + \mathbf{I}_y \sin(\omega_{rf} t_k^u + \varphi_k^u)) + \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2),$$

Quando aplicamos o pulso na freqüência de ressonância (no referencial girante), o Hamiltoniano  $\mathcal{H}_k^u$  é simplificado, e pode ser descrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_k^u &= \hbar\gamma B_{1k}^u (\mathbf{I}_x \cos(\varphi_k^u) + \mathbf{I}_y \sin(\varphi_k^u)) + \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2), \\ U_k^u &= U(t_k^u, B_{1k}^u, \varphi_k^u) = e^{-i\mathcal{H}_k^u t_k^u / \hbar}. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Simplificando parâmetros, o propagador pode ser ainda resumido em:

$$U(t_k^u, B_{1k}^u, \varphi_k^u) = e^{-i\left(\gamma B_{1k}^u t_k^u (\mathbf{I}_x \cos(\varphi_k^u) + \mathbf{I}_y \sin(\varphi_k^u)) + \frac{\omega_Q t_k^u}{2} \mathbf{I}_z^2\right)}, \quad (3.43)$$

onde novos termos são definidos:

$$\begin{aligned} \beta_k^u &= \frac{\omega_Q t_k^u}{2}, \\ \theta_k^u &= \gamma B_{1k}^u t_k^u, \end{aligned}$$

Assim, é possível calcular os valores  $\beta_k^u$ ,  $\theta_k^u$  e  $\varphi_k^u$  utilizando processos numéricos dentro dos quais tem-se escolhido o “Algoritmo Simplex Nelder-Mead” [89, 90].

Para nossas aplicações, esta ferramenta computacional esta definida num espaço Real ( $\Re$ ) com dimensão  $3N$  definido pelas variáveis  $\beta$ ,  $\theta$  e  $\varphi$  para  $k = 1, \dots, N$ . O resultado desta busca é um ponto  $V \in \Re^{3N}$ , caracterizado por uma definição de função fidelidade. A função fidelidade é uma aplicação  $f : \Re^{3N} \rightarrow [0, 1]$  que o algoritmo de busca utiliza para encontrar pontos  $V$  apropriados que consiga reproduzir o estado quântico desejado. O resultado de minimizar a função  $f$  com valores próximos de zero indicam que o ponto  $V$  possui valores de parâmetros que reproduz o propagador que se deseja.

Neste trabalho de tese foi considerado definições de fidelidade apresentadas nas referências [87, 90], consiste em comparar o operador teórico ( $\mathbf{U}_{teo}$ ) que se deseja implementar com o resultado do operador ( $\mathbf{U}_{num}$ ) gerado de rodar o processo numérico apresentado. A definição da fidelidade  $Q$  é a seguinte:

$$Q(\mathbf{U}_{teo}, \mathbf{U}_{num}) = \left| \frac{\text{Tr} \{ \mathbf{U}_{teo}^\dagger \mathbf{U}_{num} \}}{N} \right|^2, \quad (3.44)$$

onde  $N$  representa a dimensão do espaço de Hilbert que está definido o operador  $\mathbf{U}_{teo}$ . Esta definição possui uma característica peculiar, pois os operadores que são definidos em espaços de Hilbert são unitários, então o valor de  $Q(\mathbf{U}_{teo}, \mathbf{U}_{num})$  vai se aproximando ao valor 1 quanto mais o operador  $\mathbf{U}_{num}$  se aproxima ao  $\mathbf{U}_{teo}$ . Esta definição de fidelidade é contra-intuitiva pois o que se precisa dos valores de fidelidade sejam mínimos, pois esta vinculado com a idéia de minimizar erros e/ou ruídos dos processos estudados. Assim, para salvar estes conceitos a aplicação  $f$  considerada para a fidelidade é definida como  $f = 1 - \sqrt{Q(\mathbf{U}_{teo}, \mathbf{U}_{num})}$  acertando a definição padrão de fidelidade.

Para aplicar o algoritmo simplex é preciso definir três pontos no espaço de busca ( $\Re^{3N}$ ) como um hiper-triângulo com vértices M, I e P esta representação esta identificada com o valor resultante de avaliar o procedimento de fidelidade para cada um dos pontos M, I e P

resultado acrônimo das palavras Melhor, Intermediário e Pior respectivamente (ver figura 11 da referência [90]).

O passo inicial do algoritmo consiste em calcular um ponto R que corresponde com uma Reflexão do ponto P com relação à mediaNa N. Se o valor da fidelidade do ponto R é melhor que a fidelidade do ponto P então se determina o ponto E como uma Extensão do segmento  $\overline{NR}$  no sentido oposto a P. Calcula-se a fidelidade do ponto E, e compara-se com a fidelidade calculada para o ponto R, se a fidelidade de E é melhor que a de R se define os pontos M, I e E como os pontos iniciais. Caso contrario se define os pontos M, I e R como os pontos iniciais. Se o valor da fidelidade de R for ainda pior que a de P é necessário definir pontos de Contração  $C_1$  e  $C_2$  adotando os pontos médios dos segmentos  $\overline{PN}$  e  $\overline{NR}$  respectivamente. Calculam-se os valores da fidelidade para  $C_1$  e  $C_2$  escolhendo o melhor valor de fidelidade e redefinindo os pontos iniciais do algoritmo seja com M, I e  $C_1$  ou M, I e  $C_2$ ; caso o valor de P continue sendo melhor em comparação da fidelidade de  $C_1$  e  $C_2$ , é necessário redefinir um ponto D acrônimo de Diminuição calculado do ponto médio do segmento  $\overline{PM}$ , assim iniciando novamente o algoritmo com os pontos M, N e D. O procedimento acima descrito é repetido iterativamente até que valores apropriados de fidelidade sejam satisfeitos.

Por exemplo, o resultado deste procedimento é apresentado na tabela 3.7. Utilizando as expressões anteriores é calculado o valor dos parâmetros  $t_k^u$  e  $B_{1k}^u$ , que são parâmetros experimentais controlados no console do Espectrômetro. Nas seções 3.8.1 e 3.8.2 daremos mais detalhes e exemplos deste tipo de pulsos. Nos primeiros testes dos nossos experimentos foram encontrados conjuntos de pulsos com  $u = 2, 3$  e até 4 (que chamaremos de blocos), com uma duração média aproximada 20  $\mu s$  cada bloco, resultando em um tempo médio para cada conjunto de aproximadamente 100  $\mu s$ .

## 3.7 Tomografia de Estado Quântico

Na seção 3.4 falamos de pulsos de leitura e como adquirir o  $\mathcal{FID}$ . Para núcleos quadrupolares, este tipo de aquisição permite obter informação limitada do sistema, pois a base de medida é incompleta (este tipo de medida funciona para um único núcleo de spin  $I = 1/2$ . A matriz densidade tem uma única coerência que é de primeira ordem<sup>16</sup>). Considerando a matriz densidade  $\rho$  conseguimos obter a informação sobre os elementos  $\rho_{k,k}$  e  $\rho_{k,k+1}$  da matriz densidade ( $k = 0, 1, 2, 3$ ) com e sem pulso de leitura, respectivamente.

<sup>16</sup>Em inglês “single quantum”.

Uma forma de conseguir a informação que falta do sistema é observar outros elementos de coerência com ordem maiores  $\rho_{k,k+2}$  e  $\rho_{k,k+3}$ .

O nosso trabalho está basicamente focalizado em dois tipos de sistemas de spin: Sistema acoplado de dois spins  $I = 1/2$  e sistema quadrupolar de spin  $I = 3/2$  e  $I = 7/2$ .

A Tomografia é definida como *uma das formas de se caracterizar completamente o estado quântico de um sistema de spins, que é através da determinação completa de todos os elementos da matriz densidade* [91]. Uma das primeiras definições de tomografia que se encontra na literatura apresentada por Vogel e Risken, foi a seguinte: *A técnica que possibilita reconstruir completamente uma matriz  $\rho$*  [92], *chama-se de tomografia de estado quântico* [43].

A técnica de tomografia de estado quântico desenvolvida pelo grupo do Long [93] é aplicada para tomografar sistemas de spin  $I = 1/2$ , o método implementado utiliza propriedades de rotações da matriz densidade de desvio. Considerando que a matriz densidade de desvio  $4 \times 4$  pode ser representada usando 16 variáveis, sendo 4 para os elementos diagonais e 12 da parte real e imaginária para os elementos não diagonais. As rotações são pulsos de  $\frac{\pi}{2}$  em cada espécie nuclear (são dois tipos  $^1\text{H}$  e  $^{31}\text{P}$  no trabalho do Long) com fases positivas  $X$  e  $Y$  gerando um sistema de equações e  $\hat{1}$  representa o operador identidade (como apresentado na tabela 3.4). A sistemática deste processo envolve 9 experimentos de onde conseguimos 18 conjuntos de dados, isto porque temos 2 núcleos. Cada núcleo responde com 2 linhas no espectro, conseguindo 36 valores de amplitudes, além disso cada espectro tem uma parte real (espectro de absorção) e uma parte imaginária (espectro de dispersão) encontrando finalmente 72 valores. Estes 72 valores correspondem com 72 equações que dependem dos elementos da matriz densidade de desvio. Além destas 72 equações, temos mais uma equação adicional que é o fato do traço da matriz densidade de desvio ser igual a zero. Este sistema apresenta um número maior de equações do que variáveis. Então, para poder

Núcleo	Fósforo	Hidrogênio	
Pulsos	1°	$\hat{1}$	$\hat{1}$
	2°	$\hat{1}$	$X$
	3°	$\hat{1}$	$Y$
	4°	$X$	$\hat{1}$
	5°	$X$	$X$
	6°	$X$	$Y$
	7°	$Y$	$\hat{1}$
	8°	$Y$	$X$
	9°	$Y$	$Y$

**Tabela 3.4:** Tabela da seqüência de pulsos para tomografar a matriz densidade de um sistema de dois núcleos com spin  $I = 1/2$  acoplados.



resolver este sistema de equações é utilizado um método numérico modificado de mínimos quadrados. Sendo que o resultado de resolver este sistema de equações permite identificar os valores dos elementos da matriz densidade.

A técnica de tomografia adaptada por Teles et. al [90, 94] será aplicada no sistema de spin  $I = 3/2$ . O método utiliza propriedades de rotações da matriz densidade de desvio que apresentaremos a seguir.

Pulsos não-seletivos representam rotações aproximadamente ideais em sistemas de spins, por outro lado os estados quânticos do sistema de spins são descritos usando o conceito de matriz densidade. Uma representação de operadores que pode ser utilizada para descrever as rotações e a matriz densidade é conhecida como a representação de operadores tensores irredutíveis. Na referência [90] este estudo está apresentado para diversos sistemas físicos de núcleos. Discutiremos o caso da tomografia da matriz densidade de um unico sistema nuclear, que é o nucleo quadrupolar isolado, também desenvolvido na referência [90].

No espaço gerado pela representação de operadores tensores irredutíveis  $\{T_{lm}\}$  estão definidas as propriedades de ortogonalidade, completitude e regras de comutação, onde  $l = 0, 1, \dots, 2I$  e  $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ . Assim, é possível encontrar uma combinação lineal que permite descrever a matriz densidade na representação de operador tensor irredutível:

$$\rho = \sum_{l,m} a_{lm} T_{lm}, \quad (3.45)$$

sendo que os valores de  $a_{lm}$  serão calculados pelo processo de tomografia que discutiremos em seguida.

Como vimos antes, os pulsos não seletivos produzem rotações dos operadores da base  $\{T_{lm}\}$ . Se aplicamos o propagador  $\mathbf{U}_R$  sob a matriz densidade  $\rho$ , esta resultará modificada segundo a seguinte expressão:

$$\tilde{\rho} = \mathbf{U}_R \rho \mathbf{U}_R^\dagger, \quad (3.46)$$

onde  $\mathbf{U}_R = e^{i\theta \mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{u}}_\phi}$  representa uma rotação de um ângulo  $\theta$  na direção  $\phi$ . Este tipo de rotação pode ser expressa em forma geral utilizando o operador  $D(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha \mathbf{I}_z} e^{-i\beta \mathbf{I}_y} e^{-i\gamma \mathbf{I}_z}$  que esta escrito em função dos ângulos de Euler. Se  $|l, m\rangle$  são autoestados do operador de momento angular de número quântico  $l$  e projeção  $m$ , podemos encontrar os valores dos elementos do operador  $D(\alpha, \beta, \gamma)$  usando a expressão:

$$\langle l', m' | D | l, m \rangle = \delta_{l',l} D_{m',m}^l, \quad (3.47)$$

onde  $D_{m',m}^l$  são as funções de Wigner, além disso, é possível definir a *função de Wigner reduzida* na seguinte forma:  $\langle l, m' | e^{-i\beta \mathbf{I}_y} | l, m \rangle = d_{m',m}^l(\beta)$  e reescrevendo a função de Wigner como  $D_{m',m}^l(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im'\alpha} d_{m',m}^l(\beta) e^{-im\gamma}$ .

Por outro lado, os ângulos de Euler  $(\alpha, \beta, \gamma)$  estão relacionados com os ângulos das rotações (geradas pelos pulsos)  $(\theta, \phi)$  usando as expressões:

$$\begin{aligned}\alpha &= -\gamma = \phi - \frac{\pi}{2}, \\ \beta &= -\theta.\end{aligned}$$

Assim utilizando todos estes argumentos é possível reescrever a matriz densidade  $\tilde{\rho}$  (equação (3.46)) resultado da rotação  $\mathbf{U}_R$  aplicada em  $\rho$ , como:

$$\tilde{\rho} = \sum_{l,m} a_{lm} \sum_{m'} e^{i(m-m')(\phi-\frac{\pi}{2})} d_{m',m}^l(-\theta) T_{l,m'}. \quad (3.48)$$

Seguidamente, calculamos a magnetização após a rotação usando a definição de  $\mathcal{FID}$  definido na equação (3.28), sendo expressa da seguinte forma:

$$\mathcal{FID}(t) = \text{Tr} \left\{ (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) \mathbf{U}_{evol}(t) \tilde{\rho} \mathbf{U}_{evol}^\dagger(t) \right\} e^{i\varphi}. \quad (3.49)$$

onde  $\mathbf{U}_{evol}(t) = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}$  sendo  $\mathcal{H}$  o hamiltoniano da equação (3.38),  $\varphi$  indica a fase que se encontra o receptor. Utilizando as propriedades de traço e substituindo a definição de  $\tilde{\rho}$  se demonstra que é possível escrever a expressão anterior, como segue:

$$\mathcal{FID}(t) = \sum_{l,m} a_{lm} \sum_{m'} e^{i(m-m')(\phi-\frac{\pi}{2})} d_{m',m}^l(-\theta) \text{Tr} \left\{ T_{l,m'} \mathbf{U}_{evol}^\dagger(t) (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) \mathbf{U}_{evol}(t) \right\} e^{i\varphi}.$$

A expressão  $\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y$  pode ser escrita em função dos tensores irreduzíveis  $T_{l,m''}$  de ordem  $m'' = 1$  então o valor de  $m' = -1$  com esta informação a expressão entre chaves junto à definição de traço, encontramos:

$$\begin{aligned}\text{Tr} \left\{ T_{l,m'} \mathbf{U}_{evol}^\dagger(t) (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) \mathbf{U}_{evol}(t) \right\} &= \sum_p \langle p | \mathbf{U}_{evol}^\dagger(t) (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) \mathbf{U}_{evol}(t) T_{l,m'} | p \rangle, \\ \text{Tr} \left\{ T_{l,-1} \mathbf{U}_{evol}^\dagger(t) (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) \mathbf{U}_{evol}(t) \right\} &= \sum_{p,q} e^{i(\omega_p - \omega_q)t} \langle p | (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) | q \rangle \langle q | T_{l,-1} | p \rangle.\end{aligned}$$

Com isto substituímos na expressão de  $\mathcal{FID}(t)$  e ordenando adequadamente, encontramos:

$$\mathcal{FID}(t) = \sum_{p,q} e^{i(\omega_p - \omega_q)t} \sum_{l,m} a_{lm} e^{i(m+1)(\phi-\frac{\pi}{2})} d_{-1,m}^l(-\theta) \langle p | (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) | q \rangle \langle q | T_{l,-1} | p \rangle e^{i\varphi},$$

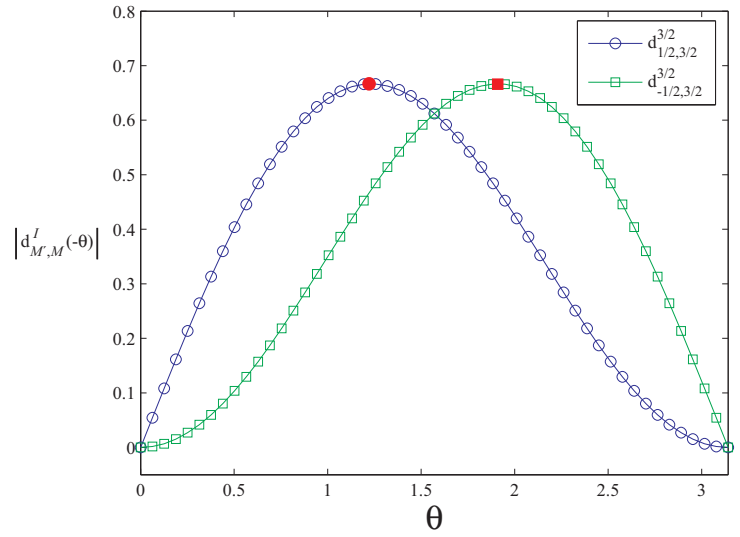
nesta expressão é possível distinguir duas informações relevantes, a primeira é  $e^{i(\omega_p - \omega_q)t} = f_{pq}(t)$  representa as oscilações das respectivas frequências de transição entre níveis de

energia, a segunda é  $\sum_{l,m} a_{lm} e^{i(m+1)(\phi-\frac{\pi}{2})} d_{-1,m}^l(-\theta) \langle p | (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) | q \rangle \langle q | T_{l,-1} | p \rangle e^{i\varphi} = S_{pq}$  representa as respectivas amplitudes espectrais. Assim podemos reescrever em forma simplificada:

$$\mathcal{FID}(t) = \sum_{p,q} f_{pq}(t) S_{pq}.$$

A informação física do sistema nuclear está contida no espectro que resulta de processos experimentais. Assim vemos que as amplitudes espectrais dependem principalmente das variáveis  $\phi, \theta, \varphi$ . Para concretizar o procedimento de tomografia dividimos em duas etapas este análise final. A primeira etapa consiste em calcular os valores apropriados da variável  $\theta$  e a segunda etapa consiste em calcular os valores das variáveis  $\phi, \varphi$ .

Para a primeira etapa é possível fazer uma análise das funções de Wigner reduzidas  $d_{m',m}^l(-\theta)$  em função ao valor do ângulo  $\theta$ , para os diferentes valores de  $m'$ . Por outro lado é sabido que para valores positivos de  $m'$  o valor máximo das funções  $d_{m',m}^l(-\theta)$  é atingido quando os ângulos de nutação  $\theta$  são menores em comparação daquelas funções  $d_{m',m}^l(-\theta)$  para valores negativos de  $m'$ , como se apresenta na figura



**3.11.** Esta característica pode ser vinculada para calcular valores ótimos de ângulos de nutação relacionada com o pulso de radiofrequência aplicado. Obser-

vando a expressão  $S_{pq}$  das amplitudes espectrais, destacamos a dependência da expressão  $a_{l,m} e^{i(m+1)(\phi-\frac{\pi}{2})} d_{-1,m}^l(-\theta)$ . Considerando a propriedade  $d_{1,m}^l = (-1)^{1-m} d_{-1,-m}^l$  das funções de Wigner reduzidas e isolando o termo da esquerda  $(-1)^{m-1} d_{1,m}^l = d_{-1,-m}^l$ , podemos reescrever a expressão destacada como  $a_{l,-m} e^{i(1-m)(\phi-\frac{\pi}{2})} d_{-1,-m}^l(-\theta) = (-1)^{m-1} (a_{l,m})^* e^{i(1-m)(\phi-\frac{\pi}{2})} d_{1,m}^l(-\theta)$ . A expressão das amplitudes espectrais estará ex-

**Figura 3.11:** Gráfico das funções de Wigner reduzidas  $d_{M',M}^I(-\theta)$  para  $M' = -\frac{1}{2}$  e  $M' = \frac{1}{2}$  quando  $I = \frac{3}{2}$  e  $M = \frac{3}{2}$ . Símbolos cheios representam o valor máximo da função. Estas curvas simuladas foram resultado de considerar valor de momento angular  $I = 3/2$ .

pressa da seguinte forma:

$$S_{pq} = \sum_{l,m} (-1)^{m-1} (a_{l,m})^* e^{i(1-m)(\phi - \frac{\pi}{2})} d_{1,m}^l(-\theta) \langle p | (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) | q \rangle \langle q | T_{l,-1} | p \rangle e^{i\varphi}.$$

Este procedimento foi feito para considerar valores positivos de  $m'$  na expressão  $d_{m',m}^l(-\theta)$ . É possível calcular os valores de ângulos de nutação  $\theta$  ótimos, estes são apresentados na tabela 3.5 para os diferentes valores de  $l$  e  $m$  compatível para o sistema de núcleos quadrupolares isolados com spin  $I = 3/2$ .

Agora procederemos com a segunda etapa, sendo que utilizaremos o conceito de Seleção de Coerências via Média Temporal [90], este procedimento consiste na repetição de um processo experimental  $N$  vezes e considerando mudanças de fases adequadas dos pulsos de radiofrequência e do receptor.

Estas idéias são representadas pela expressão matemática que depende dos ângulos  $\phi_n$  e  $\varphi_n$  em  $N$  diferentes eventos:

$$\bar{S}_{pq} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} S_{pq}(\phi_n, \varphi_n), \quad (3.50)$$

o propósito de fazer este procedimento consiste em eliminar contribuições de coerências diferentes de  $\tilde{m}$ . Assim foram calculadas as seguintes expressões (vide equações (3.40) da referência [90]):

$$\begin{aligned} \phi_n &= \frac{2\pi n}{N} + \frac{\pi}{2}, \\ \varphi_n &= \frac{2\pi n(\tilde{m} - 1)}{N}, \\ N &\geq 1 + \tilde{m} + 2I. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Utilizando os valores das fases apresentadas na tabela 3.6 e substituindo na expressão 3.50, é possível demonstrar:

$$\begin{aligned} \bar{S}_{pq} &= \frac{1}{N} \sum_{l,m} (-1)^{m-1} (a_{l,m})^* d_{1,m}^l(-\theta) \langle p | (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) | q \rangle \langle q | T_{l,-1} | p \rangle \sum_{n=0}^{N-1} e^{i(1-m)(\phi_n - \frac{\pi}{2})} e^{i\varphi_n}, \\ \bar{S}_{pq} &= \sum_{l,m} (-1)^{m-1} (a_{l,m})^* d_{1,m}^l(-\theta) \langle p | (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) | q \rangle \langle q | T_{l,-1} | p \rangle \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi n(\tilde{m}-m)/N}, \end{aligned}$$

$l$	$m = 0$	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$
1	$\frac{\pi}{2}$	0		
2	$\frac{\pi}{4}$	0	$\frac{\pi}{3}$	
3	0,54	0	1,160	0,60

**Tabela 3.5:** Valores de ângulos de nutação que maximizam a amplitude espectral de ranks  $l$  específicos da matriz densidade do sistema.

Elementos de $\rho$	$N$	$n$	0	1	2	3	4	5	6
Diagonal	4	$\phi_n$	$\frac{\pi}{2}$	$\pi$	$\frac{3\pi}{2}$	$\frac{\pi}{2}$			
		$\varphi_n$	0	$\frac{3\pi}{2}$	$\pi$	0			
1° coerência	5	$\phi_n$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{9\pi}{10}$	$\frac{13\pi}{10}$	$\frac{17\pi}{10}$	$\frac{21\pi}{10}$		
		$\varphi_n$	0	0	0	0	0		
2° coerência	6	$\phi_n$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{5\pi}{6}$	$\frac{7\pi}{6}$	$\frac{9\pi}{6}$	$\frac{11\pi}{6}$	$\frac{13\pi}{6}$	
		$\varphi_n$	0	$\frac{2\pi}{6}$	$\frac{4\pi}{6}$	$\pi$	$\frac{8\pi}{6}$	$\frac{10\pi}{6}$	
3° coerência	7	$\phi_n$	$\frac{\pi}{2}$	$\frac{11\pi}{14}$	$\frac{15\pi}{14}$	$\frac{19\pi}{14}$	$\frac{23\pi}{14}$	$\frac{27\pi}{14}$	$\frac{31\pi}{14}$
		$\varphi_n$	0	$\frac{8\pi}{14}$	$\frac{16\pi}{14}$	$\frac{24\pi}{14}$	$\frac{32\pi}{14}$	$\frac{40\pi}{14}$	$\frac{48\pi}{14}$

**Tabela 3.6:** Valores de ângulos de fase do Transmissor ( $\phi_n$ ) e Receptor ( $\varphi_n$ ) do Espectrômetro para eliminar contribuições alheias da coerência  $\tilde{m}$  observada.

usando a definição da função delta  $\delta_{\tilde{m},m} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} e^{i2\pi n(\tilde{m}-m)/N}$ , e considerando também  $T_{l,-1} = -T_{l,1}^\dagger$ , podemos reescrever a expressão da amplitude espectral como segue:

$$\bar{S}_{pq} = \sum_{l,m} (-1)^m (a_{l,m})^* d_{1,m}^l(-\theta) \langle p | (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) | q \rangle \langle q | T_{l,1}^\dagger | p \rangle \delta_{\tilde{m},m},$$

então consegue-se informação da amplitude espectral da contribuição de coerências de ordem  $\tilde{m}$ , assim:

$$\bar{S}_{pq}(\tilde{m}) = \sum_l (a_{l,\tilde{m}})^* d_{1,\tilde{m}}^l(-\theta) (-1)^{\tilde{m}} \langle p | (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) | q \rangle \langle q | T_{l,1}^\dagger | p \rangle,$$

além disso, é possível encontrar a relação entre os sub-índices  $p$  e  $q$ , usando a definição de que o tenso irreduzível  $T_{l,1}^\dagger$  e o operador  $\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y$  possuem elementos não nulos para quando  $q = p + 1$ , então vemos:

$$\bar{S}_{p,p+1}(\tilde{m}) = \sum_l (a_{l,\tilde{m}})^* d_{1,\tilde{m}}^l(-\theta) (-1)^{\tilde{m}} \langle p | (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) | p+1 \rangle \langle p+1 | T_{l,1}^\dagger | p \rangle,$$

Agora, calculemos os valores para os quais  $l$  está definido. Devido ao fato que a matriz densidade de desvio não depende da componente  $T_{0,0}$  da base dos tensores irreduzíveis, o valor de  $l$  pode assumir os valores  $l'' = \max\{1, \tilde{m}\}$ , então a expressão da amplitude espectral é:

$$\bar{S}_{p,p+1}(\tilde{m}) = \sum_{l=l''}^{2I} (a_{l,\tilde{m}})^* d_{1,\tilde{m}}^l(-\theta) (-1)^{\tilde{m}} \langle p | (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) | p+1 \rangle \langle p+1 | T_{l,1}^\dagger | p \rangle.$$

A interpretação desta expressão consiste num sistema de equações na representação matricial da forma  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{b}$ , onde pode ser identificada a seguinte correspondência:

$$\begin{aligned} [\mathbf{A}]_{p,l-l'+1} &= \langle p | (\mathbf{I}^x + i\mathbf{I}^y) | p+1 \rangle \langle p+1 | T_{l,1}^\dagger | p \rangle, \\ [\mathbf{x}]_{l-l'+1} &= (a_{l,\tilde{m}})^* d_{1,\tilde{m}}^l(-\theta) (-1)^{\tilde{m}}, \\ [\mathbf{b}]_p &= \bar{S}_{p,p+1}(\tilde{m}). \end{aligned} \quad (3.52)$$

Assim resolvendo este sistema de equações consegue-se calcular os elementos da matriz densidade e assim reconstruí-la. Nesta seção apresentamos um resumo do conceito e da técnica de tomografia de estado quântico para sistemas de dois núcleos de spin  $I = 1/2$  acoplados e para o sistema quadrupolar isolado de spin nuclear  $I = 3/2$ . Independente das técnicas citadas, o sucesso de processos de tomografia será satisfatório quando se consegue calibrar o pulso de  $\pi$ . Isto é, inverter perfeitamente a magnetização da amostra, e quando o tempo de pulso de  $\pi$  for o menor possível. Se estas duas condições são satisfeitas, um bom caminho para que a tomografia produza bons resultados foi encontrado. Na seguinte seção apresentaremos a implementação de estados quânticos conhecidos como estados pseudo puros.

## 3.8 Preparação de Estados Quânticos

### 3.8.1 Base computacional

Na seção 2.1.5 apresentamos a definição teórica do que é um estado puro. Pela definição de estado puro a matriz densidade tem traço um (Capítulo 2). Em RMN, a matriz densidade também satisfaz esta propriedade, a dificuldade é que a dinâmica do sistema está contida na matriz densidade de desvio, que possui traço zero. É por esta razão que procedimentos de implementação de estados quânticos usando a matriz densidade de desvio são chamados estados pseudo puros (seção 3.1).

Na literatura científica, as principais formas de implementar estados pseudo puros são as seguintes [95]: Rotular os estados com estados adicionais de spins de teste [16], média espacial [96] e média temporal [97]. O método para implementar nossos estados pseudo puros será o método da média temporal. Este consiste principalmente na ideia de transferir população entre autoestados do sistema e somar resultados realizados em diferentes experimentos.

A implementação de estados pseudo puros foram realizadas em sistemas de spin  $I = 1/2$  e de spin  $I = 3/2$ . Considerando que o estado de equilíbrio termodinâmico como ponto de partida para ambos os sistemas é dado pela expressão (3.13).

### Sistema com núcleos acoplados de spin $I = 1/2$

O sistema físico utilizado para implementar experimentalmente os estados quânticos de um sistema de spins  $I = 1/2$  acoplado é a molécula de Cloroformio, sendo que os núcleos de Carbono ( $^{13}\text{C}$ ) e Hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) servirão como o sistema de dois q-bits. A representação simbólica dos pulsos, para criar um estado pseudo puro, é a seguinte:  $Y_C$  significa que estamos aplicando um pulso não seletivo de  $\frac{\pi}{2}$  com fase positiva na direção do eixo  $Y$  no núcleo de Carbono<sup>17</sup>;  $\bar{Y}_H^2$  significa a aplicação de um pulso não seletivo de  $\pi$  com fase negativa na direção do eixo  $Y$  no núcleo de Hidrogênio;  $Evol(\tau)$  significa a evolução livre do sistema durante um tempo  $\tau$ . A ordem de aplicação dos pulsos é caracterizada pela seta entre os pulsos, por exemplo,  $Y_C^2 \longrightarrow Y_H$  significa que o primeiro pulso é  $Y_C^2$  e seguidamente será aplicado o pulso  $Y_H$ .

A seqüência de pulsos para implementar o estado pseudo puro no sistema de spins  $I = 1/2$  acoplados  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  é a seguinte:

$$\mathbf{U}_1 : I,$$

$$\mathbf{U}_2 : Y_C \longrightarrow Evol\left(\frac{1}{2J}\right) \longrightarrow X_C \longrightarrow Y_H \longrightarrow Evol\left(\frac{1}{2J}\right) \longrightarrow X_H ,$$

$$\mathbf{U}_3 : Y_H \longrightarrow Evol\left(\frac{1}{2J}\right) \longrightarrow X_H \longrightarrow Y_C \longrightarrow Evol\left(\frac{1}{2J}\right) \longrightarrow X_C .$$

Os propagadores  $\mathbf{U}_1$ ,  $\mathbf{U}_2$  e  $\mathbf{U}_3$  são compostos por vários pulsos. Estes propagadores são aplicados na matriz densidade de estado de equilíbrio térmico, que representamos por  $\rho_0$  (equação (3.13)), como mostramos em seguida:

$$\rho_1 = \mathbf{U}_1 \rho_0 \mathbf{U}_1^\dagger , \quad (3.53)$$

$$\rho_2 = \mathbf{U}_2 \rho_0 \mathbf{U}_2^\dagger , \quad (3.54)$$

$$\rho_3 = \mathbf{U}_3 \rho_0 \mathbf{U}_3^\dagger . \quad (3.55)$$

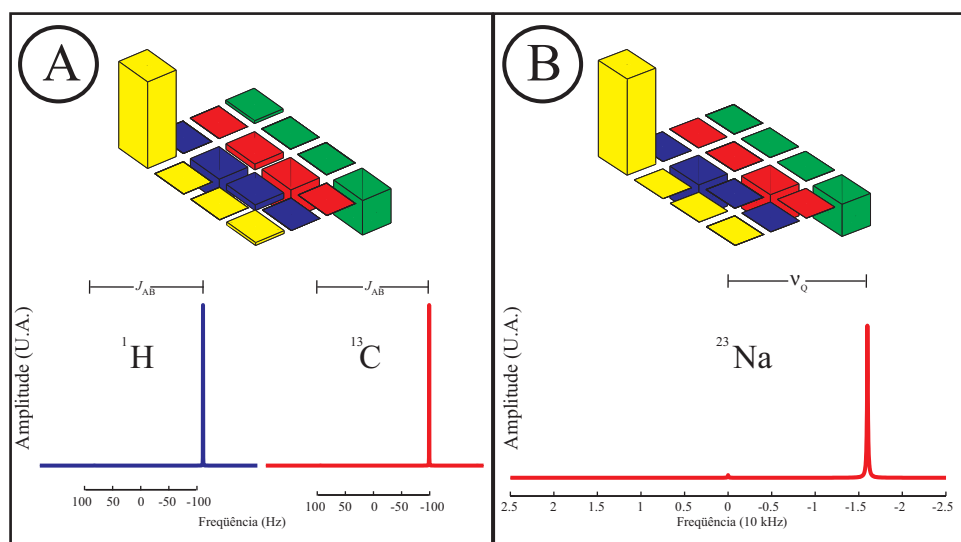
O estado pseudo puro, considerando a média temporal, pode ser representado pela matriz densidade:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3}{3}. \quad (3.56)$$

---

<sup>17</sup>O propagador da expressão (3.26) é representado como  $Y_C$ , isto é, quando  $\omega_1 = 0$  e  $\omega_2 \neq 0$  representando a potência de radiofrequência aplicado aos núcleos de Hidrogênio e Carbono respectivamente.

Na figura 3.12A é apresentada a matriz densidade de desvio (experimental) e o espectro (simulado) característico do estado pseudo puro  $|00\rangle$  usando a expressão matemática (3.56). Apresentamos dois espectros simulados de um total de 18 espectros, os espectros correspondem a duas seqüências de pulsos das nove necessárias para tomografar a matriz densidade. A primeiro espectro resulta da 2<sup>o</sup> seqüência de pulso<sup>18</sup> da tabela 3.4, isto é aplicar um pulso  $\frac{\pi}{2}$  na direção X no núcleo de Hidrogênio, sem aplicação de pulsos no núcleo de Carbono. Logo se liga o canal do receptor correspondente ao Hidrogênio para adquirir o  $\mathcal{FID}$  e seguidamente gerar o espectro. Este procedimento é repetido para o núcleo de Carbono. A segundo espectro resulta da 4<sup>o</sup> seqüência de pulso, isto é aplicar um pulso  $\frac{\pi}{2}$  na direção X no núcleo de Carbono, e nenhum pulso é aplicado no núcleo de Hidrogênio. Logo se liga o canal do receptor correspondente ao núcleo de Hidrogênio para adquirir o  $\mathcal{FID}$  e seguidamente gerar o espectro, este procedimento é repetido para o núcleo de Carbono. As outras seqüências são detalhadas na tabela 3.4 e na referência [93], conseguindo assim tomografar a matriz densidade.



**Figura 3.12:** Matriz densidade de desvio experimental para a implementação de estados pseudo puro  $|00\rangle$ . A componente complexa da matriz densidade tem valores desprezíveis. (A) Sistema de dois núcleos acoplados de spin  $I = 1/2$ . Os dois espectros são resultado de processos de simulação. (B) Sistema de núcleos quadrupolares de spin  $I = 3/2$ . O espectro é experimental e foi gerado para os elementos diagonais da matriz densidade.

<sup>18</sup>Neste caso o núcleo de Fósforo discutido na referência [93] foi substituído para estudar nosso sistema nuclear pelo núcleo de Carbono.



### Sistema com spin quadrupolar $I = 3/2$ .

Um procedimento similar ao da seção anterior é utilizado para implementar a seqüência de pulsos [72, 73] para o sistema com spins  $I = 3/2$ , como é o caso do núcleo de Sódio ( $^{23}\text{Na}$ ) na amostra de DSD:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_1 & : X_{12}^2 \longrightarrow X_{23}, \\ \mathbf{U}_2 & : X_{12}^2 \longrightarrow \bar{X}_{23}, \end{aligned}$$

similarmente;  $X_{12}^2$ , representa um pulso seletivo  $\pi$  positivo na direção do eixo  $X$  na transição 12;  $\bar{Y}_{23}$ , representa um pulso seletivo  $\frac{\pi}{2}$  negativo na direção do eixo  $Y$  na transição 23.

Consideramos os dois resultados  $\rho_1$  e  $\rho_2$  das duas seqüências e somamos:

$$\begin{aligned} \rho_1 & = \mathbf{U}_1 \rho_0 \mathbf{U}_1^\dagger, \\ \rho_2 & = \mathbf{U}_2 \rho_0 \mathbf{U}_2^\dagger, \end{aligned}$$

encontrando:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}. \quad (3.57)$$

Na figura 3.12B é apresentada a matriz densidade de desvio e o espectro característico do estado pseudo-puro  $|00\rangle$ , simulando seqüência de pulsos e usando a expressão matemática (3.57). Para outros estados pseudo puros outras seqüências de pulsos equivalentes são utilizadas [72, 73].

Outra forma de implementar o estado pseudo puro é utilizando uma seqüência SMP, e este foi o procedimento utilizado nos nossos experimentos vinculados a processos de relaxação. A razão é porque a maioria dos pulsos seletivos possui tempos muito longos, o que prejudica a qualidade dos experimentos. Utilizando uma seqüência de SMP o ganho em tempo é consideravel, por exemplo, uma porta Hadamard no q-bit A usando pulsos seletivos demora na ordem de 1 ms até 1,5 ms, comparado com pulsos de duração aproximada de 100  $\mu\text{s}$  até 300  $\mu\text{s}$  usando SMP.

Adotamos o seguinte esquema na criação dos estados pseudo puros: Consideramos quatro conjuntos, cada um composto com um par de pulsos com diferentes parâmetros físicos (tempo,potência,fase)=  $(t^k, B_1^k, \varphi^k)$ , como descrevemos a seguir:

$$\mathcal{U}_{a,b} : U(t^a, B_1^a, \varphi^a) \longrightarrow U(t^b, B_1^b, \varphi^b), \quad (3.58)$$

$$\mathcal{U}_{c,d} : U(t^c, B_1^c, \varphi^c) \longrightarrow U(t^d, B_1^d, \varphi^d) , \quad (3.59)$$

$$\mathcal{U}_{e,f} : U(t^e, B_1^e, \varphi^e) \longrightarrow U(t^f, B_1^f, \varphi^f) , \quad (3.60)$$

$$\mathcal{U}_{g,h} : U(t^g, B_1^g, \varphi^g) \longrightarrow U(t^h, B_1^h, \varphi^h) , \quad (3.61)$$

sendo que cada  $\mathcal{U}_{k,k'}$  é o resultado ordenado do produto de operadores  $U(t^k, B_1^k, \varphi^k)$  e  $U(t^{k'}, B_1^{k'}, \varphi^{k'})$ . Aplicando primeiro o operador com superíndice  $k$  e logo o operador com superíndice  $k'$ , consideramos as quatro etapas com pares de parâmetros  $(t^a, B_1^a, \varphi^a)$ , . . . ,  $(t^h, B_1^h, \varphi^h)$ . No referencial de laboratório o pulso  $U$  pode ser descrito segundo o Hamiltoniano (ver equação (3.34)):

$$\mathcal{H}^a = -\hbar\omega_L \mathbf{I}_z + \hbar\gamma B_1^a (\mathbf{I}_x \cos(\omega_{r.f} t^a + \varphi^a) + \mathbf{I}_y \sin(\omega_{r.f} t^a + \varphi^a)) + \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) ,$$

Ao aplicarmos o pulso na frequência de ressonância (no referencial girante), o Hamiltoniano  $\mathcal{H}^a$  é simplificado, podendo ser então descrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}^a &= \hbar\gamma B_1^a (\mathbf{I}_x \cos(\varphi^a) + \mathbf{I}_y \sin(\varphi^a)) + \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2) , \\ U(t^a, B_1^a, \varphi^a) &= e^{-i\mathcal{H}^a t^a / \hbar} . \end{aligned}$$

Podemos compor a seqüência de pulsos que representará o propagador  $\mathcal{U}_{k,k'}$  que é aplicado no sistema, e portanto a matriz densidade de desvio do estado de equilíbrio térmico se transforma como descrito abaixo, após a aplicação de cada seqüência de pulsos.

$$\begin{aligned} \rho_1 &= \mathcal{U}_{a,b} \rho_0 \mathcal{U}_{a,b}^\dagger , \\ \rho_2 &= \mathcal{U}_{c,d} \rho_0 \mathcal{U}_{c,d}^\dagger , \\ \rho_3 &= \mathcal{U}_{e,f} \rho_0 \mathcal{U}_{e,f}^\dagger , \\ \rho_4 &= \mathcal{U}_{g,h} \rho_0 \mathcal{U}_{g,h}^\dagger , \end{aligned}$$

Utilizando a média temporal [97], obtemos então o estado desejado:

$$\rho = \frac{\rho_1 + \rho_2 + \rho_3 + \rho_4}{4} . \quad (3.62)$$

Experimentalmente isto funciona assim:

i) Conhecemos o estado que desejamos implementar, também conhecemos o propagador(es) que permitem criar o estado pseudo puro  $|01\rangle$ . Utilizando um algoritmo computacional é possível encontrar seqüências de pulsos otimizadas<sup>19</sup>, como podemos ver das equações (3.58 - 3.61). Assim, este algoritmo computacional fornecerá os valores da tabela 3.7:

<sup>19</sup>Um exemplo de seqüências de pulsos usando processo computacional é a seqüência de Pulsos GARP (Globally optimized Alternating-phase Rectangular Pulses) [98].

$k$	Pulso SMP	$(\beta^k)$	$(\theta^k)$	Fase ( $\varphi^k$ )
$a$	$U(t^a, B_1^a, \varphi^a)$	0,732291	1,072522	32,585115
$b$	$U(t^b, B_1^b, \varphi^b)$	1,449554	0,308641	246,830912
$c$	$U(t^c, B_1^c, \varphi^c)$	0,792024	0,991634	218,439758
$d$	$U(t^d, B_1^d, \varphi^d)$	1,420484	0,304970	69,737966
$e$	$U(t^e, B_1^e, \varphi^e)$	0,585797	1,340733	123,676884
$f$	$U(t^f, B_1^f, \varphi^f)$	1,514499	0,321109	347,357939
$g$	$U(t^g, B_1^g, \varphi^g)$	0,855309	0,795777	287,300454
$h$	$U(t^h, B_1^h, \varphi^h)$	1,055498	0,489697	168,734117

**Tabela 3.7:** Parâmetros dos pulsos  $U$  para criar o estado pseudo puro  $|01\rangle$ .

ii) Os valores de cada parâmetro contido na tabela 3.7 devem ser ligeiramente corrigidos. Isto se deve ao fato de que o acoplamento quadrupolar muda com a temperatura e também com o modo de preparação da amostra, etc. Estas variações são pequenas, mas causam erros sistemáticos que se somam, a cada pulso aplicado, sendo possível acertar estas pequenas mudanças no processo de ajuste e calibração das seqüências de pulsos.

iii) Estes novos dados são colocados num arquivo “nome.rf” na ordem de fase, potência e tempo e guardado na pasta “export/home/...../vnmrSYS/shapelib/”. O modulador de pulsos do console lê estes valores e os utiliza para construir cada pulso, que deve ser aplicado ao sistema. Uma vez contruída, a seqüência é então enviada ao transmissor para sua implementação.

iv) O valor dos desvios experimentais dos parâmetros para cada segmento do pulso modulado são:  $0,3 \mu s$  para o tempo,  $0,05B_1$  para a potência,  $2^\circ$  para a fase. Estes valores foram obtidos dos manuais do espectrômetro da VARIAN.

Este procedimento é repetido para os demais estados, mudando os valores dos parâmetros para cada caso.

### 3.8.2 Superposição uniforme

Nesta seção vamos discutir a implementação experimental de uma superposição uniforme de estados, conforme as propriedades e definições apresentadas na seção 2.1.5. Para atingir este propósito vamos utilizar os resultados da seção anterior.

### Sistema com núcleos acoplados de spin $I = 1/2$

Neste caso, de dois spins  $I = 1/2$ , acoplados podemos criar uma superposição uniforme com a seguinte seqüência:

$$\mathbf{U}_{sup} : Y_C \longrightarrow Y_H,$$

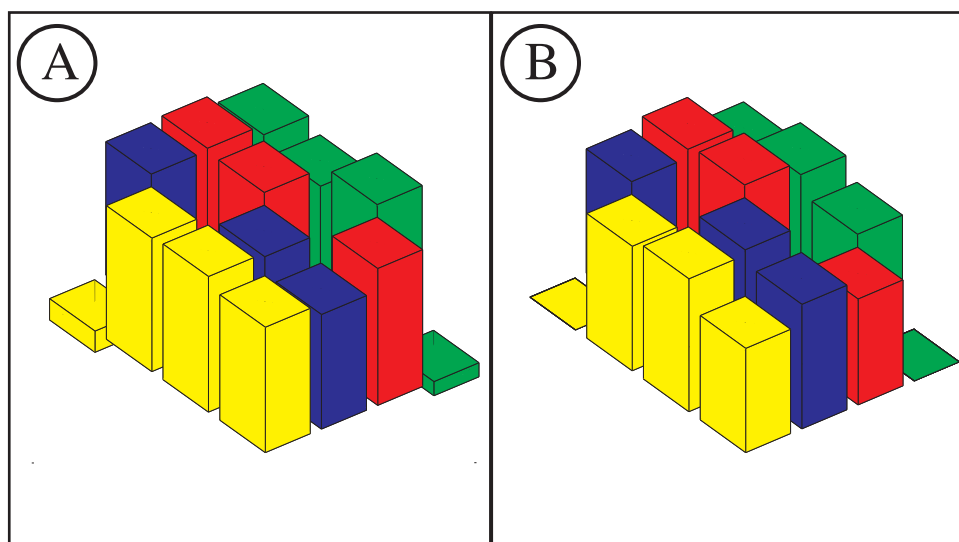
fazendo então as médias temporais e utilizando os resultados das equações (3.53), (3.54) e (3.55), teremos:

$$\rho'_1 = \mathbf{U}_{sup} \rho_1 \mathbf{U}_{sup}^\dagger, \quad (3.63)$$

$$\rho'_2 = \mathbf{U}_{sup} \rho_2 \mathbf{U}_{sup}^\dagger, \quad (3.64)$$

$$\rho'_3 = \mathbf{U}_{sup} \rho_3 \mathbf{U}_{sup}^\dagger, \quad (3.65)$$

$$\rho' = \frac{\rho'_1 + \rho'_2 + \rho'_3}{3}. \quad (3.66)$$



**Figura 3.13:** Matriz densidade de desvio experimentais para a implementação da superposição de estados. **(A)** Sistema de dois núcleos acoplados de spin  $I = 1/2$ . Núcleos de Hidrogênio e Carbono na amostra de Clorofórmio. **(B)** Sistema de núcleos quadrupolares de spin  $I = 3/2$ . Núcleos de Sódio na amostra de SDS.

O resultado experimental deste procedimento é apresentado na figura 3.13A.

### Sistema com spin quadrupolar $I = 3/2$

Para construir uma superposição uniforme neste sistema, utilizamos uma média temporal de quatro estados, implementados com as seguintes seqüências SMP mostradas abaixo.

$$\mathcal{U}_{a,b}^{sup} : U'(t^a, B_1^a, \varphi^a) \longrightarrow U'(t^b, B_1^b, \varphi^b) ,$$

$$\mathcal{U}_{c,d}^{sup} : U'(t^c, B_1^c, \varphi^c) \longrightarrow U'(t^d, B_1^d, \varphi^d) ,$$

$$\mathcal{U}_{e,f}^{sup} : U'(t^e, B_1^e, \varphi^e) \longrightarrow U'(t^f, B_1^f, \varphi^f) ,$$

$$\mathcal{U}_{g,h}^{sup} : U'(t^g, B_1^g, \varphi^g) \longrightarrow U'(t^h, B_1^h, \varphi^h) .$$

Cada seqüência foi aplicada no sistema, no estado de equilíbrio térmico:

$$\rho'_1 = \mathcal{U}_{a,b}^{sup} \rho_0 \mathcal{U}_{a,b}^{sup\dagger} , \quad (3.67)$$

$$\rho'_2 = \mathcal{U}_{c,d}^{sup} \rho_0 \mathcal{U}_{c,d}^{sup\dagger} , \quad (3.68)$$

$$\rho'_3 = \mathcal{U}_{e,f}^{sup} \rho_0 \mathcal{U}_{e,f}^{sup\dagger} , \quad (3.69)$$

$$\rho'_4 = \mathcal{U}_{g,h}^{sup} \rho_0 \mathcal{U}_{g,h}^{sup\dagger} , \quad (3.70)$$

Realizando então a média temporal [97], temos:

$$\rho'_{sup} = \frac{\rho'_1 + \rho'_2 + \rho'_3 + \rho'_4}{4} . \quad (3.71)$$

Na figura 3.13B apresentamos resultados experimentais utilizando a seqüência das expressões (3.67 - 3.70). Numa outra alternativa, poderíamos aproveitar a implementação dos estados pseudo puros da base computacional, e implementar pulsos SMP que gerem a porta de Hadamard, assim também conseguimos criar um estado de superposição uniforme. Omitimos este procedimento por duas razões: a primeira é quanto mais pulsos utilizemos, o estado quântico será mais influenciado por processos de relaxação; a segunda é a propagação de erros sistemáticos, isto é, calibração dos pulsos, fases e outros prejudicando, a qualidade do estado quântico implementado.

Neste capítulo apresentamos apenas um resumo da teoria de RMN e também de alguns de seus aspectos experimentais. Para discussões mais completas ver [60, 76, 87, 90, 99]. Os assuntos abordados neste capítulo são apenas os necessários para explicar os trabalhos apresentados nesta tese.

## Capítulo 4

# Teoria da Relaxação em RMN - A Equação Mestra de Redfield

No capítulo anterior, em que discutimos o fenômeno da RMN, deixamos de lado os efeitos de relaxação que acontecem quando os sistemas não se encontram perfeitamente isolados. Esta imposição de que um sistema seja isolado é de fato uma aproximação. Na realidade, assumimos que o sistema interage de maneira muito fraca com os demais graus de liberdade, de modo que a dinâmica do sistema seja muito próxima ao comportamento de um sistema isolado. Este esquema de aproximação é bem sucedido em alguns casos, mas quando consideramos o efeito do ambiente sobre o sistema, precisamos abandonar a idéia de evolução unitária dos estados.

Neste capítulo apresentamos outras formas de evoluções temporais<sup>1</sup> que podem ser utilizadas em MQ, como por exemplo as evoluções estocásticas<sup>2</sup>. Conceitos como processos aleatórios, densidade espectral e alguns outros, nos ajudaram a demonstrar a expressão de uma equação mestra, que ao ser resolvida, explica e quantifica os fenômenos de relaxação que sofrem os sistemas.

No Capítulo 2, apresentamos os estados e os observáveis da MQ, definindo a evolução temporal. Na representação de Schrödinger, os estados evoluem pela ação do propagador (operador)  $\mathbf{U}(t, t_0)$  de modo que:

$$\mathbf{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = |\psi(t)\rangle, \quad (4.1)$$

agora, multiplicando adequadamente por seu conjugado e lembrando que  $\rho(t') = |\psi(t')\rangle \langle \psi(t')|$

---

<sup>1</sup>Isto tem vínculo com o sexto postulado e operadores unitários enunciados no Capítulo 2.

<sup>2</sup>Um processo estocástico é uma função que depende de variáveis aleatórias.

temos que:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle \langle \psi(t)| &= \mathbf{U}(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle \langle \psi(t_0)| \mathbf{U}^\dagger(t, t_0), \\ \rho(t) &= \mathbf{U}(t, t_0) \rho(t_0) \mathbf{U}^\dagger(t, t_0). \end{aligned} \quad (4.2)$$

As equações acima descrevem o efeito de evolução temporal do sistema utilizando o conceito de matriz densidade. O sistema descrito pela equação (4.2) permite acompanhar a dinâmica deste estado ao longo do tempo, sempre que conheçamos precisamente quais são as interações que o sistema está sujeito. Em geral, esta é uma situação difícil de analisar, devido ao grande número de graus de liberdade do sistema completo. Porém, podemos adequar a teoria a uma incapacidade natural de conhecer os estados com precisão, mas ainda supomos ser possível descrever sua evolução com algum detalhe. Para corrigir esta deficiência, lembramos que o operador de evolução contém informação de todos os graus de liberdade do sistema descrito. Sendo assim, denotamos  $\mathbf{U}_\xi(t)$ , onde  $\xi$  caracteriza todos os graus de liberdade inclusive do ambiente do sistema estudado<sup>3</sup>. O que podemos fazer então é considerar  $\xi$  como uma variável aleatória com uma distribuição caracterizada pela interação do sistema com o ambiente. Isso nos leva a considerar como melhor descrição para o estado do sistema após um tempo  $t$ :

$$\rho(t) = \langle \rho_\xi(t) \rangle_\xi = \left\langle \mathbf{U}_\xi(t) \rho(0) \mathbf{U}_\xi^\dagger(t) \right\rangle_\xi, \quad (4.3)$$

onde  $\langle \rangle_\xi$  denota o valor médio com respeito a  $\xi$ . A evolução pode ser entendida como a ação de um novo operador  $\Lambda(t)$  que age sobre o estado inicial.

$$\rho(t) = \Lambda(t) \rho(0) \Lambda^\dagger(t). \quad (4.4)$$

Exemplos mais conhecidos deste operador são o operador de Lindblad e da teoria de Redfield, que discutiremos a seguir.

## 4.1 Equações Mestras

A dinâmica de um sistema pode ser descrita por operadores de evolução para intervalos de tempo bem definidos. Em geral, a MQ permite obter o operador que descreve a dinâmica do sistema para todo o intervalo de tempo, desde que tenhamos conhecimento

<sup>3</sup>O ambiente é conhecido também como banho térmico.

das interações. Para isto, precisamos obter  $\Lambda(t)$ , ou, equivalentemente,  $\rho(t)$ . Basicamente, temos que encontrar as equações diferenciais que descrevem o sistema e resolvê-las. As primeiras propostas no estudo de Equações Mestras foi reportado pelo grupo do E.C.G. Sudarshan e colaboradores [100, 101, 102], por outro lado, independentemente G. Lindblad apresentou resultados de estudos que representam processos de relaxação usando o conceito de transformações completamente positivas [103], assim como também K. Kraus reportou estudos similares usando o conceito de Operador Soma [104].

Pois bem, a equação diferencial que descreve a evolução temporal do operador densidade  $\rho(t)$  é normalmente chamada de “Equação Mestra”. Se for uma equação autônoma<sup>4</sup>, tomará a forma:

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = (\mathcal{L})\rho(t) , \quad (4.5)$$

com  $\mathcal{L}$  sendo conhecido como Liouvilleano [103] ou chamado de superoperador Liouvilleano<sup>5</sup>. A idéia que combinações convexas<sup>6</sup> devem ser preservadas exige que o superoperador  $\mathcal{L}$  atue linearmente sobre  $\rho(t)$ , além disso,  $\mathcal{L}$  é um operador completamente positivo ([106] pag. 118). Tal equação tem solução formal, e esta é dada por [103, 107, 108]:

$$\rho(t) = \exp\{\mathcal{L}t\}\rho(0) = \Xi(t)\rho(0). \quad (4.6)$$

A principal dificuldade está em construir o superoperador Liouvilleano, e a pergunta importante é: Como obter a equação mestra para um dado sistema? Podemos dizer que não existem regras gerais, mas para isso podemos citar algumas alternativas principais, sendo possível até mesmo o uso de combinações entre elas.

### 4.1.1 Primeira alternativa

A primeira alternativa é estabelecer as condições que  $\mathcal{L}$  deve satisfazer de modo a garantir que a solução (4.6) seja de fato um operador. Esta forma de análise foi apresentada por Lindblad [103], que estabelece a forma que  $\mathcal{L}$  deve ter para que  $\Xi(t) \equiv e^{\mathcal{L}t}$  seja

<sup>4</sup>Equação diferencial é autônoma se não depende explicitamente da variável diferencial. No caso da Equação Mestra tem que ser explicitamente independente do tempo.

<sup>5</sup>É chamado de superoperador porque  $\mathcal{L}$  representa um operador que age sobre um operador  $\rho(0)$  e o resultado é outro operador  $\rho(t)$ .

<sup>6</sup>Seja um conjunto  $x \in \mathcal{E}$  sendo  $\mathcal{E}$  espaço vetorial e seja  $\{v_i\}$  uma base com  $v_i \in x$  se diz que  $\sum_i a_i v_i$  é uma combinação convexa quando [105]:

- ◇  $a_i \geq 0$
- ◇  $\sum_i a_i = 1$
- ◇  $\sum_i a_i v_i \in x$ .



um mapa positivo para todo  $t$ , isto é, para todo operador positivo  $\rho$ ,  $\Xi(t)\rho$  também é um operador positivo.

A chamada forma de Lindblad pode ser assim representada:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \bullet] + \sum_j \left\{ 2\mathbf{L}_j \bullet \mathbf{L}_j^\dagger - \mathbf{L}_j^\dagger \mathbf{L}_j \bullet - \bullet \mathbf{L}_j^\dagger \mathbf{L}_j \right\}, \quad (4.7)$$

na equação acima, o símbolo  $\bullet$  é utilizado para indicar o operador sobre o qual  $\mathcal{L}$  está agindo. Os operadores  $\mathbf{L}_j$ , comumente chamados de operadores de Lindblad, descrevem os efeitos causados pelo ambiente no sistema, sendo responsáveis pelo desvio da evolução temporal daquela que seria uma evolução unitária. Por exemplo, para o operador densidade  $\rho$  temos:

$$\mathcal{L}(\rho) = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho] + \sum_j \left\{ 2\mathbf{L}_j \rho \mathbf{L}_j^\dagger - \mathbf{L}_j^\dagger \mathbf{L}_j \rho - \rho \mathbf{L}_j^\dagger \mathbf{L}_j \right\}. \quad (4.8)$$

Para um sistema isolado, a equação de movimento do operador densidade é descrita como:

$$\frac{d}{dt}\rho = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}, \rho], \quad (4.9)$$

ou seja, a equação (4.5), com  $\mathcal{L}$  na forma (4.7), onde todos os  $\mathbf{L}_j$  são nulos, vemos que é recuperada a expressão (2.13) significando que processos não unitários são eliminados da evolução do sistema. De fato,  $\mathcal{H}$  é o hamiltoniano do sistema e identificado com processos unitários, enquanto que os operadores de Lindblad cuidarão do fato de  $\Xi(t)$  não ser unitário.

Podemos citar entre os casos mais estudados, osciladores harmônicos e sistemas de dois níveis em contato com reservatórios térmicos. Como exemplos, apresentamos as expressões de Liouvillianos para alguns casos mais estudados:

Para o oscilador harmônico em  $T = 0$ , temos:

$$\mathcal{L} = -i\omega [\mathbf{b}^\dagger \mathbf{b}, \bullet] + \kappa \left\{ 2\mathbf{b} \bullet \mathbf{b}^\dagger - \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b} \bullet - \bullet \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b} \right\}, \quad (4.10)$$

onde  $\kappa$  representa a interação com a vizinhança. E para o oscilador harmônico em  $T > 0$ ; teremos:

$$\mathcal{L} = -i\omega [\mathbf{b}^\dagger \mathbf{b}, \bullet] + \kappa (\bar{n} + 1) \left\{ 2\mathbf{b} \bullet \mathbf{b}^\dagger - \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b} \bullet - \bullet \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b} \right\} + \kappa \bar{n} \left\{ 2\mathbf{b}^\dagger \bullet \mathbf{b} - \mathbf{b} \mathbf{b}^\dagger \bullet - \bullet \mathbf{b} \mathbf{b}^\dagger \right\}, \quad (4.11)$$

onde  $\bar{n}$  traz informação da vizinhança. No caso de um reservatório puramente difusivo<sup>7</sup>,

<sup>7</sup>Que é um caso particular da equação (4.11) para as condições  $\bar{n} \rightarrow \infty$ ,  $\kappa \rightarrow 0$  e  $\kappa \bar{n} \rightarrow \gamma$ , sendo  $\gamma$  uma constante positiva

temos:

$$\mathcal{L} = -i\omega [\mathbf{b}^\dagger \mathbf{b}, \bullet] + \gamma \{2\mathbf{b} \bullet \mathbf{b}^\dagger - \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b} \bullet - \bullet \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b}\} + \gamma \{2\mathbf{b}^\dagger \bullet \mathbf{b} - \mathbf{b} \mathbf{b}^\dagger \bullet - \bullet \mathbf{b} \mathbf{b}^\dagger\}. \quad (4.12)$$

Estes três exemplos mostram como podem mudar a forma das equações mestras, mesmo quando elas tomam a forma de Lindblad [107].

### 4.1.2 Segunda alternativa

Se desejamos conhecer a dinâmica de um sistema quântico  $\mathcal{S}$ , devemos levar em consideração que  $\mathcal{S}$  não está isolado. Podemos então considerar uma descrição onde, além do sistema  $\mathcal{S}$ , todo ambiente ( $\mathcal{E}$ ) ao qual  $\mathcal{S}$  está em contato é considerado. Então, o sistema completo é  $\mathcal{S} \otimes \mathcal{E}$ , e podemos supor agora que o sistema completo esteja isolado. A evolução temporal deste sistema completo obedecerá aos postulados da MQ. Devemos considerar também que somente teremos acesso experimental ao sistema  $\mathcal{S}$  (ou ainda que  $\mathcal{S}$  inclui todos os chamados graus de liberdade relevantes do problema). Isto é, mesmo que consigamos descrever o estado do sistema completo, as medidas experimentais serão feitas em  $\rho_{\mathcal{S}} = \text{Tr}_{\mathcal{E}} \rho$ . Então, nosso objetivo é apenas descrever a evolução de  $\rho_{\mathcal{S}}$  e é isso que as equações mestras se propõem a fazer.

O propósito do sistema  $\mathcal{E}$  é de influenciar na evolução de  $\mathcal{S}$ , e portanto de alguma forma deve constar na equação mestra. Na equação do nosso segundo exemplo anterior (equação (4.11)), a interação com a vizinhança é representada pela constante  $\kappa$ , e o estado de  $\mathcal{E}$  é representado por  $\bar{n}$  e também pela forma do operador Liouvilleano que descreve a ação do banho térmico. Devemos levar em consideração que nesta descrição,  $\bar{n}$  traz toda a informação que precisamos do sistema completo.

Para encontrar a equação mestra desejada podemos utilizar diversas considerações. Isso consiste em assumir algumas aproximações, com significado físico claro e direto.

A) Uma aproximação bastante comum é que a vizinhança é um sistema com muitos graus de liberdade, o que leva ao conceito de reservatório térmico. Este reservatório é normalmente considerado em equilíbrio térmico [109], portanto o sistema é modelado por um hamiltoniano  $\mathcal{H}_{\mathcal{E}}$ . Então temos a seguinte matriz densidade:

$$\rho_{\mathcal{E}}(0) = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}_{\mathcal{E}}}, \quad (4.13)$$

onde  $Z = \text{Tr} \{e^{-\beta \mathcal{H}_{\mathcal{E}}}\}$  é a função de partição, que serve como um fator de normalização,  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ,  $k_B$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do sistema. O processo

mais viável é modelar o reservatório por uma quantidade imensa de osciladores harmônicos independentes (i.e. os modos normais de vibração do reservatório), onde cada oscilador interage fracamente com  $\mathcal{S}$ . Novamente, de maneira condizente com a noção termodinâmica de reservatório, faz-se a hipótese de o reservatório não ser afetado pelo sistema, o que se traduz em supor  $\rho_{\mathcal{E}}(t) \approx \rho_{\mathcal{E}}(0)$ .

B) Outra aproximação é sobre o estado inicial. É possível expressar o estado inicial de  $\mathcal{S}$  e do ambiente  $\mathcal{E}$  como o produto tensorial representado por:

$$\rho(0) = \rho_{\mathcal{S}}(0) \otimes \rho_{\mathcal{E}}(0). \quad (4.14)$$

C) Finalmente a dedução da equação mestra passa por uma “expansão de Born” em segunda ordem do operador densidade, esta aproximação assume que o acoplamento entre o sistema ( $\mathcal{S}$ ) e o ambiente ( $\mathcal{E}$ ) é fraco, por isto pode ser escrito:

$$\rho(t) = \rho(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' [H(t'), \rho(0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' [H(t''), [H(t'), \rho(0)]] - \dots, \quad (4.15)$$

Por derivação, a equação (4.15) pode ser levada a uma equação integral - diferencial, e no termo da integral é feita a chamada aproximação de Born-Markov, assim, encontrando a equação mestra.

### 4.1.3 Terceira alternativa

Uma outra estratégia, comumente utilizada é escrever o propagador do sistema completo em termos de integrais de trajetória<sup>8</sup>, e utilizando aproximações semelhantes às anteriormente comentadas, é possível calcular o propagador do sistema de interesse.

Resumindo, apresentamos várias considerações físicas, e onde algumas aproximações foram feitas, e é difícil imaginar que todas elas sejam válidas simultaneamente. Mas visualizamos que estes procedimentos dependem da forma como definimos a equação que governa a dinâmica do subsistema, o que vai ser importante para resolver o nosso problema. Em seguida, apresentaremos conceitos de processos aleatórios e aqueles que estão vinculados com processos estatísticos para aplicar a segunda estratégia e demonstrar a equação mestra da teoria de Redfield.

<sup>8</sup>Da tradução do inglês “*path integral*”

## 4.2 Processos Aleatórios

O fenômeno da relaxação em RMN ocorre devido à presença de pequenos campos, não estáticos, que são originados devido ao movimento térmico de dipolos, moléculas ou partículas vizinhas [110]. Estes campos perturbativos conduzem o sistema ao seu estado de equilíbrio térmico, em que todos os estados são populados segundo a distribuição de Boltzmann [109].

O fenômeno da relaxação pode ser estudado utilizando diferentes métodos como, por exemplo:

a) Estudar processos de relaxação usando o método dos momentos [110, 111], pois a informação sobre a relaxação está contida no espectro, mais precisamente nas densidades espectrais que dependem da posição e orientação (conhecidos como intensidades do espectro de Fourier).

b) O método apresentado por Kubo et al. [112] utiliza o método quântico estatístico baseado na teoria linear de processos irreversíveis (a teoria linear assume que a perturbação externa é muito menor, e que a resposta do sistema é linear), entre outros métodos [26, 109, 113, 114].

Como foi comentado anteriormente, a principal fonte que contribui para a relaxação é o movimento térmico, que é aleatório, e a dinâmica das moléculas, que também é um processo estocástico [63]. Entre os exemplos mais estudados estão o Movimento Browniano e os Caminhos Aleatórios. No movimento Browniano, uma partícula em suspensão no meio ambiente sofre pequenas colisões aleatórias com outras durante todo o tempo e em várias direções. Essas interações discretas são então tratadas como contínuas, e uma equação pode então ser derivada (conhecida como equação de Langevin), e esta pode ser utilizada para explicar o fenômeno.

### 4.2.1 Definição de processo aleatório

Um processo aleatório  $y(t)$  é um processo em que a variável  $y$  não depende de uma forma completamente definida da variável independente,  $t$ , como num processo causal. O processo aleatório  $y(t)$  é completamente descrito pelo seguinte conjunto de distribuições de probabilidade:

$p_1(y, t) dy$  : Probabilidade de encontrar  $y$  na faixa  $y, y + dy$  no tempo  $t$ .

$p_2(y_1, t_1; y_2, t_2) dy_1 dy_2$  : Probabilidade conjunta de encontrar dois valores de  $y$  entre  $y_1, y_1 + dy_1$ , no tempo  $t_1$ , e entre  $y_2$  entre  $y_2 + dy_2$ , no tempo  $t_2$ .

$p_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) dy_1 dy_2 dy_3$  : Probabilidade conjunta de encontrar um conjunto de três valores de  $y$  entre  $y_1$  e  $y_1 + dy_1$ ,  $y_2$  e  $y_2 + dy_2$  e  $y_3$  e  $y_3 + dy_3$ , nos tempos  $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$ , respectivamente.

Estas probabilidades têm que satisfazer as seguintes condições:

a)  $p_n \geq 0$ .

b)  $p_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n)$  é função simétrica nas variáveis  $y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_n, t_n$ .

c)  $p_k(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots; y_k, t_k) = \int \dots \int dy_{k+1} \dots dy_n p_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n)$ .

Destas propriedades, podemos classificar os processos aleatórios como:

- Processos puramente aleatórios: Quando valores sucessivos de  $y$  não estão correlacionados:

$$p_2(y_1, t_1; y_2, t_2) = p_1(y_1, t_1) p_1(y_2, t_2) \quad (4.16)$$

- Processos de Markoff: Este processo utiliza o conceito de probabilidade condicional,  $P_2(y_1|y_2, t) dy_2$ . Esta é a probabilidade de encontrar  $y$  no intervalo  $y_2, y_2 + dy_2$  em um tempo  $t$ , conhecendo  $y_1$ .

$$p_2(y_1, y_2, t) = p_1(y_1) P_2(y_1|y_2, t) \quad (4.17)$$

E  $P_2$  também satisfaz as condições a) , b) e c). Usando estas definições podemos ver que para processos aleatórios estacionários num tempo  $T$  o valor médio de  $y(t)$  é zero, sendo que fora do intervalo  $T$  definimos  $y(t) = 0$ .

Para demonstrar teoricamente a origem das densidades espectrais começaremos usando as definições dos parágrafos anteriores. Diremos que uma função  $y$  é aleatória em cada instante  $t$  se depende de uma lei de probabilidades  $p(y, t)$  que, por sua vez, dependem do parâmetro  $t$ .

O valor médio da função aleatória num instante  $t$  é representado pela expressão:

$$\langle y(t) \rangle = \int y p(y, t) dy. \quad (4.18)$$

Se  $f(y)$  é uma função de  $y$ ,  $f$  será também uma função aleatória de  $t$  e teremos:

$$\langle f(t) \rangle = \int f(y) p(y, t) dy. \quad (4.19)$$

Os diferentes valores  $y(t)$  da função aleatória correspondem aos diferentes tempos de  $t$ . Em geral, as variáveis aleatórias não são independentes, mas possuem uma correlação. Definiremos a função de correlação  $p(y_1, t_1; y_2, t_2)$  como a probabilidade de  $y$  assumir o valor  $y_1$  no instante  $t_1$  e  $y_2$  no instante  $t_2$ .

Uma probabilidade que precisamos é a  $P(y_1, t_1; y_2, t_2)$ , que é a probabilidade de que  $y$  seja  $y_2$  no tempo  $t_2$  quando conhecemos o valor de  $y$  que foi  $y_1$  no tempo  $t_1$ . Temos então a relação:

$$p(y_1, t_1; y_2, t_2) = P(y_1, t_1; y_2, t_2) p(y_1, t_1). \quad (4.20)$$

Chamaremos a função  $G$  de autocorrelação da função  $f(y)$  relativamente aos tempos  $t_1$  e  $t_2$ .

$$G(t_1, t_2) = \overline{f(t_1) f^*(t_2)}, \quad (4.21)$$

$$G(t_1, t_2) = \int \int p(y_1, t_1; y_2, t_2) f(y_1) f^*(y_2) dy_1 dy_2, \quad (4.22)$$

$$G(t_1, t_2) = \int \int P(y_1, t_1; y_2, t_2) p(y_1, t_1) f(y_1) f^*(y_2) dy_1 dy_2. \quad (4.23)$$

onde a função aleatória estacionária é aquela que é invariante à mudança da origem do tempo. Então, podemos reescrever a equação acima em função da diferença dos tempos  $t_1$  e  $t_2$  ( $t_2 - t_1 = \tau$ ):

$$p(y_1, y_2, \tau) = P(y_1, y_2, \tau) p(y_1), \quad (4.24)$$

$$G(\tau) = \int \int P(y_1, y_2, \tau) p(y_1) f(y_1) f^*(y_2) dy_1 dy_2. \quad (4.25)$$

Pela definição de probabilidade,  $p(y_1, y_2, \tau)$ , temos que:

$$p(y_1, y_2, \tau) = p(y_1, y_2, -\tau). \quad (4.26)$$

Então teremos para  $G(\tau)$ :

$$G(-\tau) = G^*(\tau). \quad (4.27)$$

Pela simetria de eventos entre o passado e o futuro, sabemos que:

$$p(y_1, y_2, -\tau) = p(y_1, y_2, \tau), \quad (4.28)$$

O que resulta em:

$$G(-\tau) = G^*(\tau) = G(\tau). \quad (4.29)$$

A função de autocorrelação é uma função par, e também real que depende de  $\tau$ . Definiremos a densidade espectral, ou também conhecida como transformada de Fourier:

$$j(\omega) = \int_0^{\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (4.30)$$

$$J(\omega) = 2 \int_0^{\infty} G(\tau) \cos(\omega\tau) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (4.31)$$

$$k(\omega) = \int_0^{\infty} G(\tau) \sin(\omega\tau) d\tau, \quad (4.32)$$

onde  $j(\omega) = \frac{1}{2}J(\omega) - ik(\omega)$ . Reciprocamente temos que  $G(\tau)$ :

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega. \quad (4.33)$$

Para  $\tau = 0$ , temos:

$$G(0) = \overline{|f|^2} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) d\omega. \quad (4.34)$$

Este é um breve resumo dos principais conceitos de estatística, que serão utilizados no estudo de processos de relaxação, a ser discutido na seguinte seção e mais detalhadamente no Apêndice A, para obtermos a equação mestra de Redfield (na seção 4.3). Existem na literatura estudos mais completos envolvendo processos estocásticos [115] e movimento browniano [116, 117], que são aplicados em sistemas semi-clássicos e quânticos utilizando o operador densidade para descrever o processo de relaxação [118].

### 4.3 Teoria de Redfield

Com a descoberta da Ressonância Magnética, foi aberta a porta para novas áreas de pesquisa em estudo de materiais, medicina, etc. Além disso, surgiram novas dúvidas que precisavam ser respondidas, uma delas foi a seguinte pergunta: “Como o estado quântico criado em RMN voltava ao equilíbrio térmico?”. A resposta envolveu a contribuição de vários pesquisadores em diferentes laboratórios [62, 110, 112, 119, 120, 121]. Redfield em 1957, publicou um trabalho propondo um método que consolidaria a resposta desta pergunta [26].

Foi visto que os processos de relaxação dependem do tipo de interação que existe entre os vizinhos. Estas interações induzem perturbações minúsculas no sistema. Por exemplo, a proposta das equações de Bloch [122] é baseada no seguinte pressuposto: as interações do spin com a rede<sup>9</sup> e do spin com outros spins podem ser consideradas de maneira independente da interação do spin com o campo magnético externo aplicado. Assim, os efeitos de interação de spin-rede e spin-spin são descritos por termos de relaxação simples (pag 1791 ref [124]).

Na literatura encontramos algumas alternativas para o estudo da teoria de relaxação [110, 112, 122]. Neste trabalho faremos uso da formulação adotada nas seguintes referências [60, 63, 116].

---

<sup>9</sup>Banho térmico [123].

No Capítulo 2 apresentamos a equação (2.13), que é outra forma da equação de movimento em função do operador  $\mathbf{A}$ . Na teoria de relaxação em RMN, este operador é a matriz densidade. Então, a equação (2.13) será escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho(t)) = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(t), \rho(t)] ,$$

A equação definida acima é conhecida como equação de Liouville - Von Neumann:

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [\mathcal{H}(t), \rho(t)] . \quad (4.35)$$

Na RMN, o Hamiltoniano  $\mathcal{H}(t)$  é a soma de duas contribuições;  $\mathcal{H}_0$  que representa a dinâmica do sistema em estado estacionário independente do tempo, e  $\mathcal{H}_{int}(t)$  que representa a dinâmica do sistema quando atua uma perturbação dependente do tempo. O Hamiltoniano tem a forma:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int}(t) , \quad (4.36)$$

e a equação de Liouville - Von Neumann será então dada por:

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int}(t), \rho(t)] .$$

Utilizando a representação descrita em [36], ao aplicarmos uma transformação canônica, teremos:

$$\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \mathcal{H}_{int}(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar} , \quad (4.37)$$

$$\tilde{\rho}(t) = e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \rho(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar} , \quad (4.38)$$

$$\tilde{\rho}(0) = \rho(0) . \quad (4.39)$$

Podemos então encontrar as seguintes expressões:

$$\langle n | \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t) | m \rangle = \langle n | e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \mathcal{H}_{int}(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar} | m \rangle = e^{i\omega_n t} e^{-i\omega_m t} \langle n | \mathcal{H}_{int}(t) | m \rangle ,$$

$$\langle n | \tilde{\rho}(t) | m \rangle = \langle n | e^{i\mathcal{H}_0 t/\hbar} \rho(t) e^{-i\mathcal{H}_0 t/\hbar} | m \rangle = e^{i\omega_n t} e^{-i\omega_m t} \langle n | \rho(t) | m \rangle ,$$

$$\langle n | \tilde{\rho}(0) | m \rangle = \langle n | \rho(0) | m \rangle ,$$

onde  $|m\rangle$  e  $|n\rangle$  são autoestados de  $\mathcal{H}_0$ . Usando as equações (4.37 - 4.39), é possível demonstrar que:

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\rho}(t)}{\partial t} = [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t), \tilde{\rho}(t)] . \quad (4.40)$$

Esta última equação é a equação de Liouville - Von Neumann na representação de interação. A solução desta equação não é trivial, e somente em casos simples existem



soluções exatas. Para aqueles casos não-triviais, é possível encontrar algumas soluções aproximadas usando um processo de recursividade. Nesse caso, integrando a equação (4.40), encontramos:

$$\tilde{\rho}(t) = \tilde{\rho}(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t'), \tilde{\rho}(t')] dt' .$$

Ao realizamos o mesmo procedimento para  $\tilde{\rho}(t')$ , teremos então:

$$\tilde{\rho}(t') = \tilde{\rho}(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t'} [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t''), \tilde{\rho}(t'')] dt'' .$$

Podemos repetir este procedimento para  $\tilde{\rho}(t'')$  e também para outros valores de  $\tilde{\rho}(t^n)$  (recursivamente). No entanto, para encontrar uma solução, é necessário definir o grau de aproximação que desejamos ter em nossos resultados. Aqui utilizaremos o segundo grau de aproximação, encontrando:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(t) = & \tilde{\rho}(t_0) + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t'), \tilde{\rho}(t_0)] dt' \\ & + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t \int_{t_0}^{t'} [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t'), [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t''), \tilde{\rho}(t_0)] dt''] dt' . \end{aligned} \quad (4.41)$$

A equação acima é uma solução da equação de Liouville Von Neumann. Se derivamos a equação (4.41) em função do tempo temos:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(t)}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t), \tilde{\rho}(t_0)] - \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t), [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t'), \tilde{\rho}(t_0)] dt'] . \quad (4.42)$$

Ao calcularmos a solução da equação (4.42) para o elemento  $\langle \alpha | \tilde{\rho}(t) | \alpha' \rangle$ , considerando as definições de processos aleatórios, funções de correlação, densidade espectral, transformada de Fourier e outras definições apresentadas, é possível demonstrar a equação de Redfield (a demonstração mais detalhada esta no Apêndice A, equação (A.33)), também conhecida como equação mestra para a matriz densidade [60].

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)}{\partial t} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} e^{i(\omega_\alpha - \omega_\beta + \omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'})t} \tilde{\rho}_{\beta\beta'}(t) , \quad (4.43)$$

onde o termo da esquerda representa a variação temporal do elemento  $\tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)$  da matriz densidade;  $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$  representa o operador de relaxação de Redfield, este operador possui a informação física dos processos que dão origem à relaxação dos elementos da matriz

densidade;  $\omega_n$  com  $n = \alpha, \alpha', \beta, \beta'$  são múltiplos da frequência de Larmor do sistema físico.

A expressão acima será utilizada no estudo do sistema quadrupolar. Entretanto, devemos lembrar que esta expressão foi obtida utilizando a segunda alternativa do estudo de sistemas abertos [26, 108]. Uma característica deste procedimento é que a equação mestra de Redfield descreve apropriadamente processos de relaxação em RMN, pois considera densidades espectrais do tipo  $\approx \frac{1}{\omega}$  classificado como um caso patológico segundo Leggett [125].

Os conceitos discutidos neste capítulo serão utilizados no próximo, onde descreveremos um estudo de perda de coerência e dissipação de um sistema quântico.

## Capítulo 5

# Processos de relaxação em sistemas quadrupolares ( $I = 3/2$ )

Um dos primeiros trabalhos reportados sobre relaxação em sistemas quadrupolares, utilizando a técnica de RMN, foi com núcleos de spin  $I = 1$  [126]. O objetivo daquele trabalho foi entender como a interação quadrupolar influencia no alargamento dos multipletos do espectro dos núcleos de spin  $I = 1/2$ , que também presentes no sistema. O acoplamento quadrupolar foi considerado como a fonte do alargamento dos multipletos, e alguns testes experimentais foram realizados no sistema  $^{14}\text{NH}_3$ . Posteriormente, foram desenvolvidos outros trabalhos reportando resultados teóricos para amostras líquidas e gasosas [127], em moléculas não esféricas [128] e sistemas onde flutuações magnéticas e quadrupolares estão presentes [129]. Outros estudos para spins  $I > 1$  foram publicados, como por exemplo, em sistemas anisotrópicos utilizando espectroscopia quadrupolar bidimensional [130] e o estudo de espectroscopia de múltiplo quantum [131].

Foram realizados também estudos de relaxação para acompanhar efeitos de estrutura, ordem e dinâmica de sistemas heterogêneos aquosos como gels bio-poliméricos e tecidos biológicos [132]. Estudos sobre relaxação térmica e perda de coerência influenciada pelas interações quadrupolares estáticas e flutuantes também foram publicados. Estes estudos foram abordados utilizando as equações das formas das linhas dos espectros, que estão vinculadas ao movimento molecular em meios anisotrópicos [133]. Continuando nesta direção de pesquisa, alguns estudos considerando a interação quadrupolar e dipolar como fonte de alargamento das linhas do espectro, têm sido apresentados pelo grupo do Prof. Eliav [134, 135, 136, 137].

Exemplos de núcleos mais estudados de spin  $3/2$  são:  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{35}\text{Cl}$  e  $^{81}\text{Br}$ ,

onde o mecanismo de relaxação é dominado pela interação quadrupolar. Os experimentos de relaxação são sensíveis as densidades espectrais que contém a informação do *tempo característico das flutuações* do gradiente de campo elétrico em ordens de 0,  $\omega_L$  e  $2\omega_L$  (sendo  $\omega_L$  a frequência de Larmor) [138].

Os estudos de relaxação em sistemas quadrupolares de  $^{23}\text{Na}$ , podem ser classificados de acordo com o tipo de interação: devido à interação quadrupolar [27], devido à interação quadrupolar mais uma perturbação de radiofrequência [138], devido à interação quadrupolar mais a interação dipolar [134, 135, 136] e algumas outras combinações.

O nosso interesse de estudar sistemas quadrupolares surgiu com o avanço da teoria de CQ. Em 1999, foi publicado um trabalho teórico, prevendo a possibilidade de manipular a informação quântica, em sistemas de spins nucleares  $I = 3/2$ , como acontece com sistemas de dois spins nucleares  $I = 1/2$  acoplados [71]. Uma analogia com a base computacional nos mesmos padrões dos bits clássicos de zeros e uns foi encontrada. Logo, foram propostos métodos para produzir estados pseudo puros [73], assim como também implementar portas lógicas [72] e alguns algoritmos quânticos [139].

Neste capítulo detalharemos o procedimento que utilizamos para estudar a relaxação do sistema quadrupolar a partir dos elementos da matriz densidade de desvio. Dividimos este estudo em duas partes, uma para os elementos não diagonais (relaxação transversal) e outra para os elementos diagonais (relaxação longitudinal). Com isto, construiremos alguns tipos de matriz densidade que representam diferentes estados quânticos, como os utilizados em Computação e Informação Quântica. Explicaremos como aproveitar a superposição de estados para obter informação de propriedades estatísticas do sistema físico. Finalmente, comparamos o estudo de processos de relaxação no nosso sistema quadrupolar com um sistema de spins  $1/2$  acoplados [47].

## 5.1 Fundamentos Teóricos de Relaxação no Sistema Quadrupolar

O desenvolvimento teórico para estudar relaxação em sistemas quadrupolares por RMN tem como ponto de partida a equação mestra de Redfield (equação (4.43)). Como anteriormente comentamos, dividiremos esta análise em duas partes:

- Estudo dos elementos não diagonais da matriz densidade de desvio.
- Estudo dos elementos diagonais da matriz densidade de desvio.

### 5.1.1 Elementos não diagonais: Relaxação transversal

Em sistemas quadrupolares, a relaxação transversal de transições degeneradas não podem em geral ser descritas por um único tempo simples de relaxação ( $T_2$ ), como acontece em sistemas de dois níveis [127]. Em sistemas de dois níveis surgem simplificações que ajudam no cálculo, que é um pouco mais complicado no caso de spins maiores,  $I > 1/2$ . Para visualizar melhor o processo, escolhamos um elemento da matriz densidade e mostraremos o procedimento para encontrar a equação que descreve sua dinâmica no contexto da relaxação. Por exemplo, consideremos os elementos de primeira ordem<sup>1</sup>. Estes elementos satisfazem a condição  $\Delta m = \pm 1$ , lembrando que os valores  $m$  são autovalores do Hamiltoniano do termo de Zeeman e o termo secular da interação quadrupolar  $\mathcal{H}_0 = -\hbar\omega_L \mathbf{I}_z + \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2)$  (equação (3.1) e (3.4)). Portanto, na equação (4.43) os valores dos sub-índices são  $\alpha = q$  e  $\alpha' = q + 1$ . Considerando sub-índices utilizados na figura 3.4A, onde  $q$  é 0, 1 e 2, e calculando o elemento  $\tilde{\rho}_{01}(t)$ , isto é  $\alpha = 0$  e  $\alpha' = 1$ , temos:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{01}(t)}{\partial t} = \sum_{\beta\beta'} R_{01\beta\beta'} e^{i(\omega_0 - \omega_\beta + \omega_{\beta'} - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{\beta\beta'}(t), \quad (5.1)$$

onde a interpretação dos coeficientes  $R_{01\beta\beta'}$  é dada pela equação (A.32). Em princípio os índices  $\beta$  e  $\beta'$  também podem tomar quaisquer valores assim  $\beta, \beta' = 0, 1, 2, 3$ ; mas pela condição  $\Delta m = \pm 1$ , somente assumem valores  $\beta = q$  e  $\beta' = q + 1$ , logo  $\beta = \{0, 1, 2\}$  e  $\beta' = \{1, 2, 3\}$  isto se cumpre para  $q = 0, 1, 2$ , assim encontramos a expressão:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}_{01}(t)}{\partial t} &= \sum_{\beta} R_{01\beta 1} e^{i(\omega_0 - \omega_\beta + \omega_1 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{\beta 1}(t) \\ &+ \sum_{\beta} R_{01\beta 2} e^{i(\omega_0 - \omega_\beta + \omega_2 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{\beta 2}(t) \\ &+ \sum_{\beta} R_{01\beta 3} e^{i(\omega_0 - \omega_\beta + \omega_3 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{\beta 3}(t), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}_{01}(t)}{\partial t} &= R_{0101} e^{i(\omega_0 - \omega_0 + \omega_1 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{01}(t) + R_{0111} e^{i(\omega_0 - \omega_1 + \omega_1 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{11}(t) + R_{0121} e^{i(\omega_0 - \omega_2 + \omega_1 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{21}(t) \\ &+ R_{0102} e^{i(\omega_0 - \omega_0 + \omega_2 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{02}(t) + R_{0112} e^{i(\omega_0 - \omega_1 + \omega_2 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{12}(t) + R_{0122} e^{i(\omega_0 - \omega_2 + \omega_2 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{22}(t) \\ &+ R_{0103} e^{i(\omega_0 - \omega_0 + \omega_3 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{03}(t) + R_{0113} e^{i(\omega_0 - \omega_1 + \omega_3 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{13}(t) + R_{0123} e^{i(\omega_0 - \omega_2 + \omega_3 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{23}(t). \end{aligned}$$

Como  $\omega_i$  são autovalores do Hamiltoniano  $\mathcal{H}_0$  temos que os seguintes valores:  $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \omega_3$  estão vinculados com os valores de  $m = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{-1}{2}, \frac{-3}{2}$  respectivamente. Assim é possível

<sup>1</sup>Do termo em inglês “single quantum”

calcular os valores dos argumentos das exponenciais de cada um dos termos:

$$-(\omega_2 - \omega_1) \quad , \quad \omega_0 - \omega_1 \quad , \quad -(2\omega_1 - \omega_0 - \omega_3) \quad , \quad (5.2)$$

$$-(\omega_3 - \omega_1) \quad , \quad \omega_0 - \omega_2 \quad , \quad (5.3)$$

e calculando os argumentos das exponenciais, encontramos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}_{01}(t)}{\partial t} = & R_{0101}e^{i(0)t}\tilde{\rho}_{01}(t) + R_{0111}e^{i(\omega_0-\omega_1)t}\tilde{\rho}_{11}(t) + R_{0121}e^{i(\omega_0-\omega_2)t}\tilde{\rho}_{21}(t) \\ & + R_{0102}e^{i(\omega_2-\omega_1)t}\tilde{\rho}_{02}(t) + R_{0112}e^{i(0)t}\tilde{\rho}_{12}(t) + R_{0122}e^{i(\omega_0-\omega_1)t}\tilde{\rho}_{22}(t) \\ & + R_{0103}e^{i(\omega_3-\omega_1)t}\tilde{\rho}_{03}(t) + R_{0113}e^{i(\omega_0-\omega_1+\omega_3-\omega_1)t}\tilde{\rho}_{13}(t) + R_{0123}e^{i(0)t}\tilde{\rho}_{23}(t). \end{aligned}$$

Substituindo  $e^{i(0)t} = 1$  e reordenando:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}_{01}(t)}{\partial t} = & R_{0101}\tilde{\rho}_{01}(t) + R_{0112}\tilde{\rho}_{12}(t) + R_{0123}\tilde{\rho}_{23}(t) + R_{0102}e^{i(\omega_2-\omega_1)t}\tilde{\rho}_{02}(t) + \\ & R_{0111}e^{i(\omega_0-\omega_1)t}\tilde{\rho}_{11}(t) + R_{0122}e^{i(\omega_0-\omega_1)t}\tilde{\rho}_{22}(t) + R_{0103}e^{i(\omega_3-\omega_1)t}\tilde{\rho}_{03}(t) + \\ & R_{0113}e^{i(\omega_0+\omega_3-2\omega_1)t}\tilde{\rho}_{13}(t) + R_{0121}e^{i(\omega_0-\omega_2)t}\tilde{\rho}_{21}(t). \end{aligned} \quad (5.4)$$

Os argumentos das exponenciais dos seis últimos termos da equação (5.4), indicam as oscilações destes termos são muito rápidas, comparadas com os três primeiros termos, isto é  $|\omega_3 - \omega_1| > |\omega_0 - \omega_1| > |\omega_0 - \omega_1 + \omega_3 - \omega_1| = |\omega_\alpha - \omega_\beta + \omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'}| \gg 0$ . Por esta razão estes termos não contribuem [68], isto acontece porque escolhemos as coerências de primeira ordem, e estas não oscilam, significando que estamos em ressonância com as coerências de primeira ordem<sup>2</sup>. Vejamos que há elementos oscilando com frequências diferentes, por exemplo,  $\tilde{\rho}_{11}(t)$  oscila com frequência  $\omega_0 - \omega_1$  em relação aos elementos de primeira ordem, e o elemento  $\tilde{\rho}_{03}(t)$  oscila com frequência  $\omega_3 - \omega_1$  em relação aos elementos de primeira ordem. Este tipo de efeito também acontece para os outros elementos que são parte da equação (5.4), quando esses termos não estão em ressonância com as coerências de primeira ordem. Com estas considerações, encontramos a expressão que descreve a componente  $\tilde{\rho}_{01}(t)$ :

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{01}(t)}{\partial t} = R_{0101}\tilde{\rho}_{01}(t) + R_{0112}\tilde{\rho}_{12}(t) + R_{0123}\tilde{\rho}_{23}(t), \quad (5.5)$$

De maneira análoga, para os elementos  $\tilde{\rho}_{12}(t)$  e  $\tilde{\rho}_{23}(t)$  dos elementos de primeira ordem, temos então um sistema de equações diferenciais acopladas:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{01}(t)}{\partial t} = R_{0101}\tilde{\rho}_{01}(t) + R_{0112}\tilde{\rho}_{12}(t) + R_{0123}\tilde{\rho}_{23}(t), \quad (5.6)$$

---

<sup>2</sup>Esta situação também é conhecida como aproximação de onda girante muito aplicada em sistemas de óptica quântica ([106] pag. 135).

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{12}(t)}{\partial t} = R_{1201} \tilde{\rho}_{01}(t) + R_{1212} \tilde{\rho}_{12}(t) + R_{1223} \tilde{\rho}_{23}(t), \quad (5.7)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{23}(t)}{\partial t} = R_{2301} \tilde{\rho}_{01}(t) + R_{2312} \tilde{\rho}_{12}(t) + R_{2323} \tilde{\rho}_{23}(t), \quad (5.8)$$

Estas tres últimas expressões podem ser escritas na forma matricial [26]:

$$\begin{bmatrix} \dot{\tilde{\rho}}_{01}(t) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{12}(t) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{23}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{0101}^{(1)} & R_{0112}^{(1)} & R_{0123}^{(1)} \\ R_{1201}^{(1)} & R_{1212}^{(1)} & R_{1223}^{(1)} \\ R_{2301}^{(1)} & R_{2312}^{(1)} & R_{2323}^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{\rho}_{01}(t) \\ \tilde{\rho}_{12}(t) \\ \tilde{\rho}_{23}(t) \end{bmatrix}, \quad (5.9)$$

onde o superíndice (1) nos elementos  $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(1)}$  indica que se trata do operador de relaxação da teoria de Redfield dos elementos de primeira ordem. Esta expressão é equivalente da equação (2) da ref [27] e com a equação (4.22) da ref [121]. A seguir, faremos um breve análise, para descrever o significado físico aos elementos  $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}^{(1)}$  e sua interpretação física.

### 5.1.2 Densidades espectrais no sistema quadrupolar

No capítulo anterior apresentamos o desenvolvimento teórico da equação mestra, para poder descrever a dinâmica de sistemas físicos interagindo com um banho térmico ou vizinhança, apresentando definições e expressões matemáticas que permitem descrever a dinâmica do sistema.

Dentro dos muitos conceitos definidos e deduzidos nas seções anteriores, temos que destacar a densidade espectral (Capítulo 4 e apêndice A). Em geral, usando o conceito de densidade espectral é possível encontrar uma relação entre a variedade de tipos de perturbações e as interações que contribuem para a perda de coerência dos estados quânticos do sistema. Particularmente, no sistema que estamos estudando, consideramos a interação quadrupolar ( $\approx 17\text{kHz}$ ) como a principal causa da perda de coerência dos estados quânticos. Também é verdade que existe uma parcela de interação dipolar (menor do que 100 Hz) no sistema físico, mas a relação entre ambos os tipos de contribuições faz com que a interação quadrupolar seja predominante no sistema estudado.

Para visualizar estas idéias, consideremos a equação (4.36), no referencial de laboratório:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int}(t), \quad (5.10)$$

Em sistemas quadrupolares temos:

$$\mathcal{H}_0 = -\hbar\omega_L \mathbf{I}_z + \frac{\hbar\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2), \quad (5.11)$$

Neste capítulo, o termo  $\mathcal{H}_{int}(t)$  representa a interação com o banho térmico ou reservatório [60, 140]:

$$\mathcal{H}_{int}(t) = \sum_{m=-2}^2 (-1)^m F_{-m} Q_m, \quad (5.12)$$

onde os  $F_{-m}$  são funções que dependem das componentes do tensor de gradiente elétrico  $V_{ij}(t) = V_{ij}(\alpha(t), \beta(t), \gamma(t))$  com  $i, j = x, y, z$  que estão em função dos ângulos de Euler  $\alpha(t), \beta(t)$  e  $\gamma(t)$ . Estes ângulos definem a orientação do eixo que forma o Vetor Diretor do núcleo ou molécula com referência ao eixo  $z$  do sistema de laboratório, que é paralelo ao campo magnético estático:

$$\begin{aligned} F_0(\alpha(t), \beta(t), \gamma(t)) &= \frac{1}{2} V_{zz}(t), \\ F_{\pm 1}(\alpha(t), \beta(t), \gamma(t)) &= \mp \frac{1}{\sqrt{6}} (V_{zx}(t) \pm iV_{zy}(t)), \\ F_{\pm 2}(\alpha(t), \beta(t), \gamma(t)) &= \frac{1}{2\sqrt{6}} (V_{xx}(t) - V_{yy}(t) \pm i2V_{xy}(t)), \end{aligned}$$

Por sua vez, os termos  $Q_m$  são definidos como:

$$\begin{aligned} Q_0 &= \frac{eQ}{2I(2I-1)} [3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2], \\ Q_{\pm 1} &= \mp \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{eQ}{2I(2I-1)} [\mathbf{I}_z \mathbf{I}_{\pm} + \mathbf{I}_{\pm} \mathbf{I}_z], \\ Q_{\pm 2} &= \frac{\sqrt{6}}{2} \frac{eQ}{2I(2I-1)} \mathbf{I}_{\pm}^2. \end{aligned}$$

Podemos relacionar as quantidades  $F_{-m}$  e  $Q_m$  utilizando uma constante de proporcionalidade, pois do resultado do segundo termo da equação (4.41), é preciso multiplicar duas vezes o termo de interação para dois tempos,  $t'$  e  $t''$ , distintos. Assim os coeficientes dos  $F_{-m}'s$  e  $Q_m's$  também serão multiplicados duas vezes. A expressão da constante de proporcionalidade é dada por:

$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{40} (\chi_Q)^2 \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3}\right), \\ \chi_Q &= \frac{e^2 q Q}{\hbar}, \end{aligned} \quad (5.13)$$

onde  $\chi_Q$  contém a informação do acoplamento quadrupolar e  $\eta_Q$  simboliza o parâmetro de assimetria.

Analisaremos o valor de  $\chi_Q$  em conjunto com a expressão (3.40). O fato de considerar correlações para tempos diferentes,  $t'$  e  $t''$ , produz os resultados das densidades espectrais que estão associados com a ordem do tensor irreduzível correspondente aos índices  $m$  das quantidades  $F_{-m}$  e  $Q_m$  (como demonstrado no Apêndice A e também em [60, 63]).



A expressão da densidade espectral depende da simetria ou assimetria do movimento das moléculas e/ou núcleos no sistema. Estes movimentos dependem do tipo da interação com o banho térmico ou com os vizinhos. Por exemplo, as densidades espectrais podem depender da viscosidade do solvente. Outras representações de densidades espectrais, como, por exemplo, para movimentos anisotrópicos, podem ser encontrados em [136]. O caso mais simples é a densidade espectral para movimentos isotrópicos, que é representada por:

$$J_n = \frac{2\tau_c}{1 + (n\omega_L\tau_c)^2}, \quad (5.14)$$

onde  $\tau_c$  é o tempo de correlação e  $\omega_L$  a frequência de Larmor do sistema. Na seção deste capítulo onde os resultados experimentais são apresentados, explicaremos as razões de escolher um modelo de relaxação específico, também explicaremos como encontrar os valores dos parâmetros físicos apresentados e as densidades espectrais. Por enquanto, continuaremos com o desenvolvimento teórico necessário para completar a nossa análise dos elementos não diagonais.

A partir da equação mestra de Redfield (4.43) e das equações (4.42) (5.12) é possível mostrar a expressão [63]:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathbf{I}_r \rangle}{dt} = & J(0) \langle [Q_0, [\mathbf{I}_r, Q_0]] \rangle + J(\omega) \langle [Q_{-1}, [Q_1, \mathbf{I}_r]] + [Q_1, [Q_{-1}, \mathbf{I}_r]] \rangle \\ & + J(2\omega) \langle [Q_{-2}, [Q_2, \mathbf{I}_r]] + [Q_2, [Q_{-2}, \mathbf{I}_r]] \rangle . \end{aligned} \quad (5.15)$$

Com este resultado e com os procedimentos descritos no Apêndice A podemos visualizar a origem das densidades espectrais ( $J(0) = J_0$ ,  $J(\omega) = J_1$ ,  $J(2\omega) = J_2$ ), e calcularmos os operadores de Redfield para cada ordem de coerência [27, 121]. Para o caso do operador de Redfield dos elementos da matriz densidade de primeira ordem temos:

$$R^{(1)} = C \begin{bmatrix} -(J_0 + J_1 + J_2) & 0 & J_2 \\ 0 & -(J_1 + J_2) & 0 \\ J_2 & 0 & -(J_0 + J_1 + J_2) \end{bmatrix} .$$

Por tanto:

$$\begin{bmatrix} \dot{\tilde{\rho}}_{01}(t) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{12}(t) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{23}(t) \end{bmatrix} = C \begin{bmatrix} -(J_0 + J_1 + J_2) & 0 & J_2 \\ 0 & -(J_1 + J_2) & 0 \\ J_2 & 0 & -(J_0 + J_1 + J_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{\rho}_{01}(t) \\ \tilde{\rho}_{12}(t) \\ \tilde{\rho}_{23}(t) \end{bmatrix} .$$

Para resolver este sistema de equações, diagonalizamos o operador  $R^{(1)}$  utilizando a matriz:

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix},$$

e encontramos a solução do nosso sistema de equações de primeira ordem:

$$\tilde{\rho}_{01}(t) = \frac{1}{2} \left[ (\tilde{\rho}_{01}^0 + \tilde{\rho}_{23}^0) e^{-C(J_0+J_1)t} + (\tilde{\rho}_{01}^0 - \tilde{\rho}_{23}^0) e^{-C(J_0+J_1+2J_2)t} \right], \quad (5.16)$$

$$\tilde{\rho}_{12}(t) = \tilde{\rho}_{12}^0 e^{-C(J_1+J_2)t}, \quad (5.17)$$

$$\tilde{\rho}_{23}(t) = \frac{1}{2} \left[ (\tilde{\rho}_{01}^0 + \tilde{\rho}_{23}^0) e^{-C(J_0+J_1)t} - (\tilde{\rho}_{01}^0 - \tilde{\rho}_{23}^0) e^{-C(J_0+J_1+2J_2)t} \right]. \quad (5.18)$$

Realizando uma operação análoga para elementos de segunda ordem<sup>3</sup>,  $\Delta m = \pm 2$ , encontrando:

$$\begin{bmatrix} \dot{\tilde{\rho}}_{02}(t) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{13}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{0202}^{(2)} & R_{0213}^{(2)} \\ R_{1302}^{(2)} & R_{1313}^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{\rho}_{02}(t) \\ \tilde{\rho}_{13}(t) \end{bmatrix},$$

onde a matriz de relaxação é dada por:

$$R^{(2)} = C \begin{bmatrix} -(J_0 + J_1 + J_2) & J_1 \\ J_1 & -(J_0 + J_1 + J_2) \end{bmatrix}.$$

Resolvendo então o sistema de equações, temos:

$$\tilde{\rho}_{02}(t) = \frac{1}{2} \left[ (\tilde{\rho}_{02}^0 + \tilde{\rho}_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t} + (\tilde{\rho}_{02}^0 - \tilde{\rho}_{13}^0) e^{-C(J_0+2J_1+J_2)t} \right], \quad (5.19)$$

$$\tilde{\rho}_{13}(t) = \frac{1}{2} \left[ (\tilde{\rho}_{02}^0 + \tilde{\rho}_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t} - (\tilde{\rho}_{02}^0 - \tilde{\rho}_{13}^0) e^{-C(J_0+2J_1+J_2)t} \right]. \quad (5.20)$$

Similarmente, para os elementos terceira ordem<sup>4</sup>  $\Delta m = \pm 3$ , temos:

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{\rho}}_{03}(t) &= R_{0303}^{(3)} \tilde{\rho}_{03}(t), \\ R^{(3)} &= -C(J_1 + J_2), \end{aligned}$$

sendo a solução desta equação diferencial:

$$\tilde{\rho}_{03}(t) = \tilde{\rho}_{03}^0 e^{-C(J_1+J_2)t}. \quad (5.21)$$

<sup>3</sup>Ou em inglês “double quantum”

<sup>4</sup>Do inglês “triple quantum”

Resumindo, o conjunto completo de elementos transversais, ou coerências, da matriz densidade é descrito nas seguintes equações:

$$\tilde{\rho}_{01}(t) = \frac{1}{2} \left[ (\tilde{\rho}_{01}^0 + \tilde{\rho}_{23}^0) e^{-C(J_0+J_1)t} + (\tilde{\rho}_{01}^0 - \tilde{\rho}_{23}^0) e^{-C(J_0+J_1+2J_2)t} \right], \quad (5.22)$$

$$\tilde{\rho}_{12}(t) = \tilde{\rho}_{12}^0 e^{-C(J_1+J_2)t}, \quad (5.23)$$

$$\tilde{\rho}_{23}(t) = \frac{1}{2} \left[ (\tilde{\rho}_{01}^0 + \tilde{\rho}_{23}^0) e^{-C(J_0+J_1)t} - (\tilde{\rho}_{01}^0 - \tilde{\rho}_{23}^0) e^{-C(J_0+J_1+2J_2)t} \right], \quad (5.24)$$

$$\tilde{\rho}_{02}(t) = \frac{1}{2} \left[ (\tilde{\rho}_{02}^0 + \tilde{\rho}_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t} + (\tilde{\rho}_{02}^0 - \tilde{\rho}_{13}^0) e^{-C(J_0+2J_1+J_2)t} \right], \quad (5.25)$$

$$\tilde{\rho}_{13}(t) = \frac{1}{2} \left[ (\tilde{\rho}_{02}^0 + \tilde{\rho}_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t} - (\tilde{\rho}_{02}^0 - \tilde{\rho}_{13}^0) e^{-C(J_0+2J_1+J_2)t} \right], \quad (5.26)$$

$$\tilde{\rho}_{03}(t) = \tilde{\rho}_{03}^0 e^{-C(J_1+J_2)t}. \quad (5.27)$$

Estas expressões serão úteis para calcular as densidades espectrais que mostraremos em seções seguintes.

### 5.1.3 Elementos diagonais: Relaxação longitudinal

Assim como acontece para os elementos não diagonais, a relaxação longitudinal não pode ser expressa por um único decaimento exponencial, e, sim pela soma de duas ou mais funções exponenciais (que chamaremos de multiexponencial). Como na seção anterior, vamos escolher um elemento diagonal da matriz densidade  $\tilde{\rho}_{00}(t)$  e que satisfaça à condição  $\Delta m = \pm 0$ , os valores de  $\alpha = \alpha'$ , por exemplo,  $\alpha = 0$  e  $\alpha' = 0$  na equação (4.43). Portanto, temos:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{00}(t)}{\partial t} = \sum_{\beta\beta'} R_{00\beta\beta'} e^{i(\omega_0 - \omega_\beta + \omega_{\beta'} - \omega_0)t} \tilde{\rho}_{\beta\beta'}(t), \quad (5.28)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{00}(t)}{\partial t} = \sum_{\beta\beta'} R_{00\beta\beta'} e^{i(\omega_{\beta'} - \omega_\beta)t} \tilde{\rho}_{\beta\beta'}(t). \quad (5.29)$$

Os índices  $\beta$  e  $\beta'$ , da equação acima, podem tomar os valores  $\beta, \beta' = \{0, 1, 2, 3\}$ . Logo, simplificando alguns argumentos das exponenciais, temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}_{00}(t)}{\partial t} = & R_{0000} e^{i(0)t} \tilde{\rho}_{00}(t) + R_{0010} e^{i(\omega_0 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{10}(t) + R_{0020} e^{i(\omega_0 - \omega_2)t} \tilde{\rho}_{20}(t) + R_{0030} e^{i(\omega_0 - \omega_3)t} \tilde{\rho}_{30}(t) \\ & + R_{0001} e^{i(\omega_1 - \omega_0)t} \tilde{\rho}_{01}(t) + R_{0011} e^{i(0)t} \tilde{\rho}_{11}(t) + R_{0021} e^{i(\omega_1 - \omega_2)t} \tilde{\rho}_{21}(t) + R_{0031} e^{i(\omega_1 - \omega_3)t} \tilde{\rho}_{31}(t) \\ & + R_{0002} e^{i(\omega_2 - \omega_0)t} \tilde{\rho}_{02}(t) + R_{0012} e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{12}(t) + R_{0022} e^{i(0)t} \tilde{\rho}_{22}(t) + R_{0032} e^{i(\omega_2 - \omega_3)t} \tilde{\rho}_{32}(t) \\ & + R_{0003} e^{i(\omega_3 - \omega_0)t} \tilde{\rho}_{03}(t) + R_{0013} e^{i(\omega_3 - \omega_1)t} \tilde{\rho}_{13}(t) + R_{0023} e^{i(\omega_3 - \omega_2)t} \tilde{\rho}_{23}(t) + R_{0033} e^{i(0)t} \tilde{\rho}_{33}(t). \end{aligned}$$

Como fizemos anteriormente, nas equações (5.2) e (5.3), podemos tirar algumas conclusões dos argumentos das exponenciais:

$$-(\omega_1 - \omega_0) \quad , \quad -(\omega_2 - \omega_1) \quad , \quad -(\omega_3 - \omega_2) \quad , \quad \omega_0 - \omega_1 \quad , \quad \omega_1 - \omega_2 \quad , \quad \omega_2 - \omega_3,$$

$$\begin{aligned} & -(\omega_2 - \omega_0) \quad , \quad -(\omega_3 - \omega_1) \quad , \quad \omega_0 - \omega_2 \quad , \quad \omega_1 - \omega_3, \\ & -(\omega_3 - \omega_0) \quad , \quad \omega_0 - \omega_3, \end{aligned}$$

É possível encontrar as seguintes desigualdades:  $|\omega_3 - \omega_0| > |\omega_2 - \omega_0| > |\omega_1 - \omega_0| = |\omega_\alpha - \omega_\beta + \omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'}| \gg 0$ . Logo, temos:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{00}(t)}{\partial t} = R_{0000} \tilde{\rho}_{00}(t) + R_{0011} \tilde{\rho}_{11}(t) + R_{0022} \tilde{\rho}_{22}(t) + R_{0033} \tilde{\rho}_{33}(t) .$$

Adotando um procedimento similar para os elementos  $\tilde{\rho}_{11}(t)$ ,  $\tilde{\rho}_{22}(t)$  e  $\tilde{\rho}_{33}(t)$ , encontramos:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{00}(t)}{\partial t} = R_{0000} \tilde{\rho}_{00}(t) + R_{0011} \tilde{\rho}_{11}(t) + R_{0022} \tilde{\rho}_{22}(t) + R_{0033} \tilde{\rho}_{33}(t) , \quad (5.30)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{11}(t)}{\partial t} = R_{1100} \tilde{\rho}_{00}(t) + R_{1111} \tilde{\rho}_{11}(t) + R_{1122} \tilde{\rho}_{22}(t) + R_{1133} \tilde{\rho}_{33}(t) , \quad (5.31)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{22}(t)}{\partial t} = R_{2200} \tilde{\rho}_{00}(t) + R_{2211} \tilde{\rho}_{11}(t) + R_{2222} \tilde{\rho}_{22}(t) + R_{2233} \tilde{\rho}_{33}(t) , \quad (5.32)$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{33}(t)}{\partial t} = R_{3300} \tilde{\rho}_{00}(t) + R_{3311} \tilde{\rho}_{11}(t) + R_{3322} \tilde{\rho}_{22}(t) + R_{3333} \tilde{\rho}_{33}(t) . \quad (5.33)$$

Escrevendo na forma matricial, temos [27]:

$$\begin{bmatrix} \dot{\tilde{\rho}}_{00}(t) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{11}(t) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{22}(t) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{33}(t) \end{bmatrix} = C \begin{bmatrix} R_{0000}^{(0)} & R_{0011}^{(0)} & R_{0022}^{(0)} & R_{0033}^{(0)} \\ R_{1100}^{(0)} & R_{1111}^{(0)} & R_{1122}^{(0)} & R_{1133}^{(0)} \\ R_{2200}^{(0)} & R_{2211}^{(0)} & R_{2222}^{(0)} & R_{2233}^{(0)} \\ R_{3300}^{(0)} & R_{3311}^{(0)} & R_{3322}^{(0)} & R_{3333}^{(0)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{\rho}_{00}(t) \\ \tilde{\rho}_{11}(t) \\ \tilde{\rho}_{22}(t) \\ \tilde{\rho}_{33}(t) \end{bmatrix} . \quad (5.34)$$

A matriz de relaxação, para elementos de ordem zero, pode ser então representada como:

$$\begin{bmatrix} \dot{\tilde{\rho}}_{00}(t) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{11}(t) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{22}(t) \\ \dot{\tilde{\rho}}_{33}(t) \end{bmatrix} = C \begin{bmatrix} -(J_1 + J_2) & J_1 & J_2 & 0 \\ J_1 & -(J_1 + J_2) & 0 & J_2 \\ J_2 & 0 & -(J_1 + J_2) & J_1 \\ 0 & J_2 & J_1 & -(J_1 + J_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{\rho}_{00}(t) - \tilde{\rho}_{00}^{eq} \\ \tilde{\rho}_{11}(t) - \tilde{\rho}_{11}^{eq} \\ \tilde{\rho}_{22}(t) - \tilde{\rho}_{22}^{eq} \\ \tilde{\rho}_{33}(t) - \tilde{\rho}_{33}^{eq} \end{bmatrix} .$$

Sendo  $\tilde{\rho}_{ii}^{eq}$ , os elementos da matriz densidade no estado de equilíbrio térmico, que é a condição inicial para resolver o sistema de equações diferenciais. No caso dos elementos não diagonais, os termos  $\tilde{\rho}_{jk}^{eq}$  com  $j \neq k$  não foram considerados porque são nulos, mas neste caso estes devem ser levados em conta. Mudando de variável podemos utilizar:  $\tilde{\rho}_{ii}(t) - \tilde{\rho}_{ii}^{eq} = \Delta \rho_{ii} = \mathcal{P}_i$ , e diferenciando temos que  $\dot{\tilde{\rho}}_{ii}(t) = \dot{\mathcal{P}}_i$ , logo:

$$\begin{bmatrix} \dot{\mathcal{P}}_1(t) \\ \dot{\mathcal{P}}_2(t) \\ \dot{\mathcal{P}}_3(t) \\ \dot{\mathcal{P}}_4(t) \end{bmatrix} = C \begin{bmatrix} -(J_1 + J_2) & J_1 & J_2 & 0 \\ J_1 & -(J_1 + J_2) & 0 & J_2 \\ J_2 & 0 & -(J_1 + J_2) & J_1 \\ 0 & J_2 & J_1 & -(J_1 + J_2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{P}_1(t) \\ \mathcal{P}_2(t) \\ \mathcal{P}_3(t) \\ \mathcal{P}_4(t) \end{bmatrix} ,$$

Para resolver este sistema de equações utilizamos a matriz  $U$ ; que permite diagonalizar o operador de Redfield  $R^{(0)}$ :

$$U = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \end{bmatrix},$$

Assim:

$$\begin{bmatrix} \mathcal{P}_1 & = & \frac{1}{4} \left( R_1^0 - R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} + R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} + R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} \right) \\ \mathcal{P}_2 & = & \frac{1}{4} \left( R_1^0 + R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} + R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} - R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} \right) \\ \mathcal{P}_3 & = & \frac{1}{4} \left( R_1^0 + R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} - R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} + R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} \right) \\ \mathcal{P}_4 & = & \frac{1}{4} \left( R_1^0 - R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} - R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} - R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} \right) \end{bmatrix},$$

Reescrevendo em função dos elementos  $\tilde{\rho}_{ii}(t)$ , temos:

$$\begin{bmatrix} \tilde{\rho}_{00}(t) & = & \tilde{\rho}_{00}^{eq} + \frac{1}{4} \left( R_1^0 - R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} + R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} + R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} \right) \\ \tilde{\rho}_{11}(t) & = & \tilde{\rho}_{11}^{eq} + \frac{1}{4} \left( R_1^0 + R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} + R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} - R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} \right) \\ \tilde{\rho}_{22}(t) & = & \tilde{\rho}_{22}^{eq} + \frac{1}{4} \left( R_1^0 + R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} - R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} + R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} \right) \\ \tilde{\rho}_{33}(t) & = & \tilde{\rho}_{33}^{eq} + \frac{1}{4} \left( R_1^0 - R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} - R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} - R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} \right) \end{bmatrix}. \quad (5.35)$$

Sendo os  $R_i^0$  valores constantes encontrados a partir das condições iniciais. O termo  $\tilde{\rho}_{00}(t_0)$  é o valor dos elementos da matriz densidade do estado em  $t = t_0$ , assim temos:

$$\begin{bmatrix} R_1^0 & = & (\tilde{\rho}_{00}(t_0) - \tilde{\rho}_{00}^{eq}) + (\tilde{\rho}_{11}(t_0) - \tilde{\rho}_{11}^{eq}) + (\tilde{\rho}_{22}(t_0) - \tilde{\rho}_{22}^{eq}) + (\tilde{\rho}_{33}(t_0) - \tilde{\rho}_{33}^{eq}) \\ R_2^0 & = & -(\tilde{\rho}_{00}(t_0) - \tilde{\rho}_{00}^{eq}) + (\tilde{\rho}_{11}(t_0) - \tilde{\rho}_{11}^{eq}) + (\tilde{\rho}_{22}(t_0) - \tilde{\rho}_{22}^{eq}) - (\tilde{\rho}_{33}(t_0) - \tilde{\rho}_{33}^{eq}) \\ R_3^0 & = & (\tilde{\rho}_{00}(t_0) - \tilde{\rho}_{00}^{eq}) + (\tilde{\rho}_{11}(t_0) - \tilde{\rho}_{11}^{eq}) - (\tilde{\rho}_{22}(t_0) - \tilde{\rho}_{22}^{eq}) - (\tilde{\rho}_{33}(t_0) - \tilde{\rho}_{33}^{eq}) \\ R_4^0 & = & (\tilde{\rho}_{00}(t_0) - \tilde{\rho}_{00}^{eq}) - (\tilde{\rho}_{11}(t_0) - \tilde{\rho}_{11}^{eq}) + (\tilde{\rho}_{22}(t_0) - \tilde{\rho}_{22}^{eq}) - (\tilde{\rho}_{33}(t_0) - \tilde{\rho}_{33}^{eq}) \end{bmatrix}, \quad (5.36)$$

$$\tilde{\rho}_{00}(t) = \tilde{\rho}_{00}^{eq} + \frac{1}{4} \left[ R_1^0 - R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} + R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} + R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} \right] \quad (5.37)$$

$$\tilde{\rho}_{11}(t) = \tilde{\rho}_{11}^{eq} + \frac{1}{4} \left[ R_1^0 + R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} + R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} - R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} \right] \quad (5.38)$$

$$\tilde{\rho}_{22}(t) = \tilde{\rho}_{22}^{eq} + \frac{1}{4} \left[ R_1^0 + R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} - R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} + R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} \right] \quad (5.39)$$

$$\tilde{\rho}_{33}(t) = \tilde{\rho}_{33}^{eq} + \frac{1}{4} \left[ R_1^0 - R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} - R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} - R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} \right] \quad (5.40)$$

Conseguimos, portanto, encontrar as expressões teóricas dos elementos da matriz densidade em função do tempo e das densidades espectrais ( $J_n$ ). Na seção seguinte, discutiremos como obter informação utilizando estas equações, a partir de ajustes dos dados

experimentais, obtidos para o sistema estudado. A equação mestra de Redfield é demonstrada fazendo uma transformação no referencial de interação, este procedimento é equivalente no caso de RMN de fazer a transformação de referencial, do sistema coordenado de referencial de laboratório para o sistema coordenado de referencial girante. Por isto que  $\tilde{\rho}_{ij}$  será equivalente com  $\rho_{ij}$  para o nosso estudo, de este modo simplificamos notação.

## 5.2 Análise dos Elementos da Matriz Densidade de Desvio

### 5.2.1 Componentes não diagonais

Para poder extrair os valores das densidades espectrais podemos realizar operações entre as equações (5.22 - 5.27). Por exemplo, somando as equações (5.22) e (5.24) obtemos:

$$\rho_{01}(t) + \rho_{23}(t) = (\rho_{01}^0 + \rho_{23}^0) e^{-C(J_0+J_1)t}, \quad (5.41)$$

e somando as equações (5.25) e (5.26), também temos:

$$\rho_{02}(t) + \rho_{13}(t) = (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t}. \quad (5.42)$$

Considerando a equação (5.23) ou (5.27), podemos escolher qualquer uma, porque estamos interessados apenas no argumento da exponencial, e aplicando o logaritmo natural encontramos então:

$$\ln(\rho_{01}(t) + \rho_{23}(t)) = \ln(\rho_{01}^0 + \rho_{23}^0) - C(J_0 + J_1)t, \quad (5.43)$$

$$\ln(\rho_{02}(t) + \rho_{13}(t)) = \ln(\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0) - C(J_0 + J_2)t, \quad (5.44)$$

$$\ln(\rho_{03}(t)) = \ln(\rho_{03}^0) - C(J_1 + J_2)t, \quad (5.45)$$

Analisando o sistema de equações descrito acima, vemos que se os elementos da matriz densidade forem determinados experimentalmente, podemos encontrar os valores das densidades espectrais,  $J_n$ , apenas ajustando retas, pois estas são os coeficientes angulares:

$$a_1 = -C(J_0 + J_1), \quad (5.46)$$

$$a_2 = -C(J_0 + J_2), \quad (5.47)$$

$$a_3 = -C(J_1 + J_2). \quad (5.48)$$

Estas equações são suficientes para encontrar os valores  $J_0$ ,  $J_1$  e  $J_2$ . Reescrevendo em forma matricial:

$$\begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} = C \begin{bmatrix} -1 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_0 \\ J_1 \\ J_2 \end{bmatrix}. \quad (5.49)$$

### 5.2.2 Componentes diagonais

Analogamente como na seção anterior, podemos fazer operações entre as equações (5.37 - 5.40) para obter os valores das densidades espectrais. Realizando as seguintes operações com os elementos diagonais da matriz densidade para encontrar  $J_1$  e  $J_2$ , respectivamente:

$$R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)} = \rho_{00}(t) - \rho_{11}(t) + \rho_{22}(t) - \rho_{33}(t), \quad (5.50)$$

$$R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)} = \rho_{00}(t) + \rho_{11}(t) - \rho_{22}(t) - \rho_{33}(t), \quad (5.51)$$

Em alguns casos eventuais, também é possível usar a expressão para calcular  $J_1 + J_2$ :

$$R_2^0 e^{-2C(J_1+J_2)(t-t_0)} = -\rho_{00}(t) + \rho_{11}(t) + \rho_{22}(t) - \rho_{33}(t) \quad (5.52)$$

## 5.3 Aspectos Experimentais

Até este ponto discutimos apenas processos teóricos. Experimentalmente este procedimento tem um grau de dificuldade que envolve um conhecimento do sistema físico, e também do aparelho de medida.

### 5.3.1 Sistema físico: Cristal líquido lyotrópico

Na seção 3.2.1 encontra-se detalhada a informação padrão e geral do sistema físico Cristal Líquido Lyotrópico. Este sistema possui algumas vantagens, a mais importante delas, é que na presença de um campo magnético estático intenso o sistema sofre um rearranjo das moléculas. As moléculas formam arranjos como se fossem camadas (ou superfícies) de SDS, como foi mostrado na figura 3.5D. Assim, todas as moléculas de Dodecil Sulfato de Sódio possuem a mesma vizinhança. Este fato é confirmado pelo espectro de equilíbrio (figura 3.4B), que apresenta linhas finas características de um sistema homogêneo e bem ordenado.

Por outro lado, manipular este sistema requer um pouco de cuidado. São dois os principais cuidados e limitações deste sistema.

Primeiro, a fase cristalina deste sistema tem uma dependência com a temperatura, que influencia no acoplamento quadrupolar. Medidas à temperatura ambiente como é nosso caso, são prejudicadas por esta propriedade, devido a pequenas variações de temperatura a que está sujeita a amostra. Portanto, utilizamos um controlador de temperatura, e realizamos os experimentos um pouco acima, 1 ou 2 graus, da temperatura da sala. Mudanças de temperaturas maiores que a temperatura ambiente ou menores influenciam a fase da amostra fazendo com que esta perca a fase desejada [141].

O segundo cuidado, que devemos ter presente é com o porta amostra e a característica de configuração da bobina de transmissão e recepção. Como a bobina tem forma espiral o melhor ganho em sinal-ruído acontece quando a amostra está contida completamente dentro do espaço ocupado pelas espiras da bobina. Por este motivo, o melhor porta amostra teria a forma de uma esfera, centrada no eixo da bobina a meia altura desta (esfera vermelha na figura 3.9). A configuração perfeita é dificilmente atingido, mas este deve ficar bem próximo do ideal.

### 5.3.2 Caracterização do cristal líquido lyotrópico

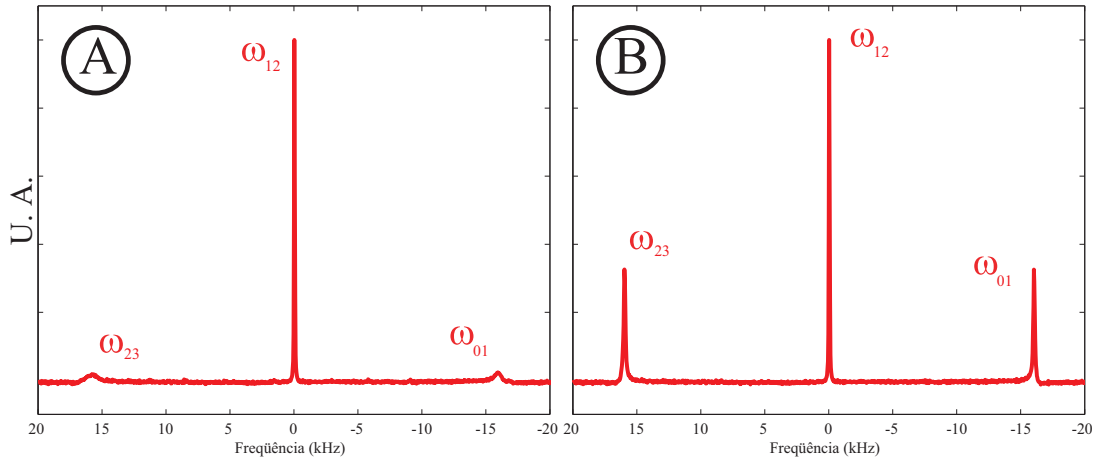
Podemos classificar a fase nemática uniaxial de entre duas: Calamítica ou Discótica, devido à composição molecular da nossa amostra. Um critério para classificar a amostra é utilizar o diagrama de fase apresentado nos trabalhos [70, 141, 142]. No entanto, a diferença da composição da nossa amostra comparada com a apresentada nessas referências varia com o solvente utilizado. O solvente utilizado na preparação da nossa amostra foi Água Deuterada ( $D_2O$ ) e o solvente utilizado naquelas referências foi Água ( $H_2O$ ) comum.

Quando a amostra de cristal líquido é submetida a um campo magnético estático intenso se induz um arranjo das moléculas, que depende da orientação do ângulo formado entre o eixo definido pelo Vetor Diretor e o eixo definido pela direção do campo magnético estático ( $\theta_{MD}$ ). Este comportamento vai influenciar na forma das linhas do espectro característico do  $^{23}Na$ . Nos minutos iniciais é possível adquirir o espectro com linhas satélites semelhantes ao que seria alguma porção muito pequena de amostra já orientada segundo o campo magnético estático como se apresenta na figura 5.1A <sup>5</sup>. Depois de

---

<sup>5</sup>Este espectro é uma mera ilustração, somente para caracterizar inicialmente a linha satélite e comparar com a linha central. A principal característica radica na mudança do acoplamento quadrupolar que será discutido mais adiante.





**Figura 5.1:** (A) Espectro de  $^{23}\text{Na}$  minutos depois de ter colocado a amostra na sonda e montado o sistema de aquisição do espectrômetro. (B) Espectro de  $^{23}\text{Na}$  aproximadamente uma hora depois de ter colocado a amostra na sonda e montado o sistema de aquisição do espectrômetro.

aproximadamente uma hora as moléculas, sob a ação do campo magnético estático, estão melhor orientadas, e o espectro muda definindo as linhas satélites características do nosso sistema quadrupolar como mostrado na figura 5.1B.

Este comportamento de ordem coletivo corresponde à informação do ângulo  $\theta_{MD}$ . Na fase Calamítica, inicialmente as moléculas estão orientadas de forma aleatória, mas ao serem submetidas à presença do campo, estas começam a se orientar na direção do campo magnético estático. Isto significa que a orientação do Vetor Diretor é aproximadamente paralela com a direção do campo magnético estático, assim, o valor do ângulo  $\theta_{MD}$  pode ser considerado pequeno ou muito próximo de zero e além disso o valor do acoplamento quadrupolar muda ligeiramente durante o processo de rearranjo. Por outro lado, quando se trata de uma amostra na fase Discótica, as moléculas têm também um eixo uniaxial de orientação, mas o eixo de simetria está contido no plano perpendicular da direção do campo magnético estático (então o ângulo  $\theta_{MD} = 90^\circ$ ). Contudo, na fase Discótica o acoplamento quadrupolar não varia durante o tempo de rearranjo.

Um outro parâmetro físico para identificar é o “parâmetro de ordem”  $S_{MD}$  [70], utilizado na equação (3.40). Para encontrar o valor deste parâmetro é preciso fazer uma série de experimentos variando a temperatura. Assim, como nossos experimentos foram implementados para o valor da temperatura de 24 °C, segundo a figura 4 da referência [70] para a amostra na fase Calamítica foi possível encontrar um valor aproximado de

$-2S_{MD} = 0,6 \pm 0,04$ . Para o fator numérico dependente do spin  $c_Q$ , encontramos no caso de spin  $I = 3/2$  o valor de  $c_Q = 1/2$ . Conhecendo o acoplamento quadrupolar da nossa amostra, que é  $\nu_Q = (16700 \pm 70)$  Hz. O valor do ângulo  $\theta_{LD}$  para o cristal líquido na fase Calamítica é muito próximo de zero. Na equação (3.40) trabalhamos com a expressão:

$$2\pi\nu_Q = c_Q P_2(\cos(\theta_{LD})) S_{DN}\chi_Q \quad (5.53)$$

Para o sistema estudado o valor do parâmetro  $\chi_Q$  é:

$$\chi_Q = (-699,47 \pm 46,72) \text{ kHz}. \quad (5.54)$$

Logo, considerando o parâmetro de assimetria  $\eta_Q < 0.5$ , teremos que a contribuição desse termo seria da ordem  $\frac{\eta_Q^2}{3} < 0.08333$ , valor que é muito pequeno comparado com a unidade, e pode ser desprezado. Assim, o valor da constante  $C$  pode ser estimado (segundo a equação (5.13)), encontrando:

$$C = \frac{1}{40}\chi_Q^2 = (1,22 \pm 0,12) \times 10^{10} \text{ Hz}^2 \quad (5.55)$$

Encontramos e calculamos parâmetros importantes do nosso sistema, e vamos utilizar estes parâmetros para determinar as densidades espectrais, a partir dos resultados experimentais. Nas próximas seções apresentaremos os resultados experimentais e discutiremos como as densidades espectrais foram obtidas.

### 5.3.3 Espectrômetro de RMN

Na seção 3.4 foi descrito de uma forma bem geral como é um espectrômetro de RMN. Aqui seremos um pouco mais específicos e apresentaremos os detalhes do sistema espectrômetro VARIAN INOVA de 9,4 Tesla, onde os experimentos foram realizados.

Provavelmente o cuidado mais importante seja a implementação de pulsos de  $\pi$ . Imperfeições na implementação de pulsos é muito comum e difícil de evitar. Pulsos experimentais de  $\pi$  próximos aos ideais acontecem quando são muito curtos (tempos aproximadamente de  $1\mu\text{s}$ ) e com alta potência de radiofrequência. A duração dos pulsos de  $\pi$  em nossos experimentos são de aproximadamente  $8\mu\text{s}$  na amostra de SDS e de  $14-16\mu\text{s}$  na amostra de Cs-PFO. Como tínhamos comentado anteriormente estes pulsos poderiam ter menor duração, mas a dificuldade apresentada nesta situação é que para diminuir o tempo de pulso teríamos que aumentar a potência da radiofrequência. Isto causa um efeito de saturação do sinal (o  $\mathcal{FTD}$ ) que o receptor detecta. A molécula de SDS no cristal líquido

está polarizada pelo campo; além disso, com aplicação de pulsos de alta intensidade da radiofrequência, entra-se no regime de condução iônica (os íons de  $\text{Na}^+$  dissociam-se tornando portadores). Isto gera uma corrente na superfície da amostra gerando uma espécie de blindagem, prejudicando a inversão da magnetização nuclear.

Outro parâmetro que influencia nos experimentos é a inomogeneidade do campo estático. Este é um problema que pode ser driblado utilizando bobinas auxiliares (bobinas de "shimming"). Estas bobinas corrigem a intensidade do campo estático a qual está submetida a amostra. A homogeneidade do campo aplicado pode ser caracterizada olhando a forma do *FTD* (Free Induction Decay) ou da resolução das linhas do espectro.

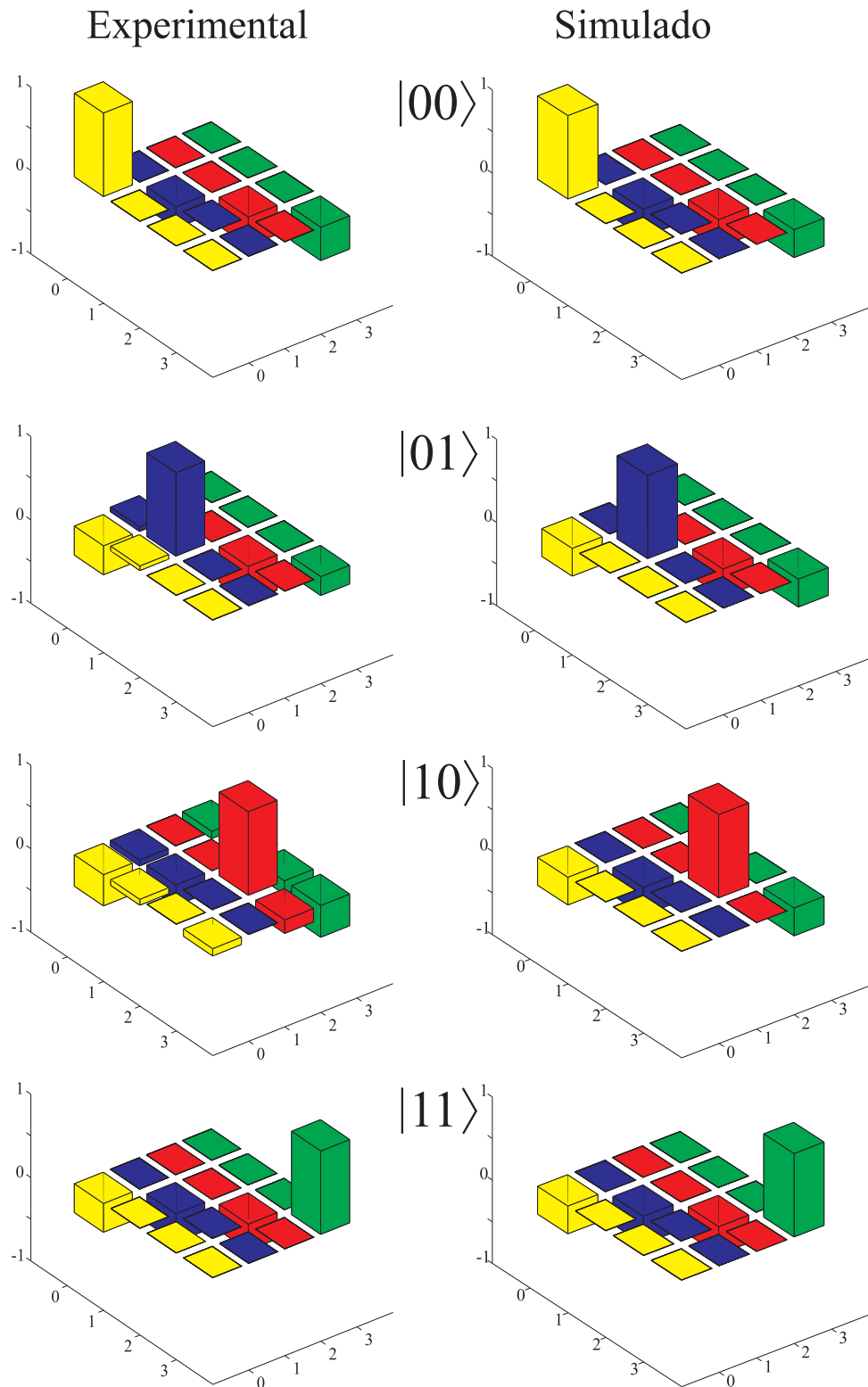
## 5.4 Resultados Experimentais

O objetivo principal deste capítulo é estudar como estados quânticos perdem coerência ao longo do tempo, quando estão retornando ao estado de equilíbrio térmico. Os estados quânticos estudados foram:

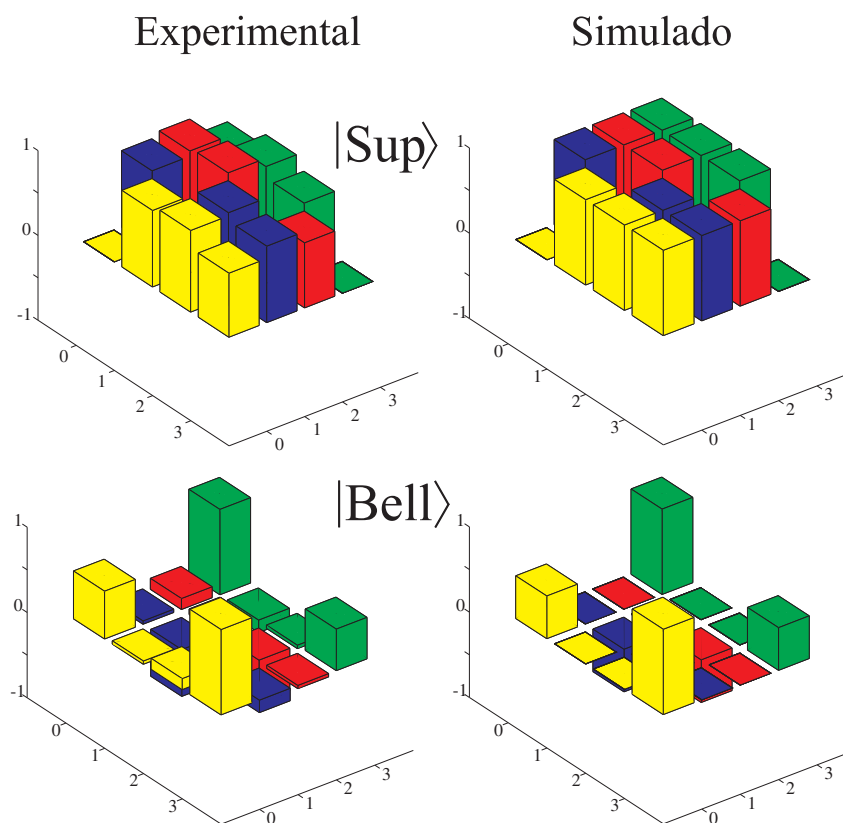
- Estados pseudo puros da base computacional  $|00\rangle$ ,  $|01\rangle$ ,  $|10\rangle$  e  $|11\rangle$ .
- Superposição de estados:  $\frac{1}{2}(|00\rangle + |11\rangle + |00\rangle + |11\rangle)$ .
- Um estado da base de Bell:  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle)$ .

Estados pseudo puros foram implementados utilizando a técnica SMP (ver seção 3.6). Usando esta metodologia podemos encontrar muitas possibilidades de seqüências de pulsos para realizar uma determinada tarefa. Consideramos quatro conjuntos de pulsos, sendo que cada conjunto consiste de dois pares de valores para cada um dos seguintes parâmetros: potência, fase, tempo (ver seção 3.8.1). Cada conjunto de pulsos é aplicado no sistema no estado de equilíbrio térmico, um de cada vez. Os resultados de cada experimento foram somados (média temporal [97]) para finalmente obter o resultado como se estivéssemos medindo o estado pseudo puro desejado. Para a leitura do estado foi utilizado a tomografia de estado quântico [94], e os resultados experimentais da leitura são apresentados na figura 5.2 e na figura 5.3).

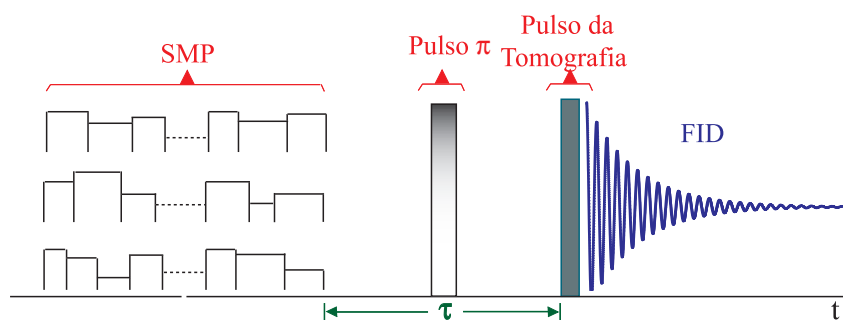
Os experimentos foram realizados como se encontra ilustrado na figura 5.4. Como podemos constatar observando a figura 5.4, cada experimento pode ser dividido em quatro etapas: A primeira etapa corresponde à aplicação da seqüência de pulsos para implementar o estado quântico; a segunda etapa corresponde à evolução livre do sistema durante um tempo  $\tau$ , em que o sistema interage com o meio ambiente; a terceira etapa consiste na aplicação dos pulsos para realizar a tomografia e a quarta etapa é o processo de aquisição



**Figura 5.2:** Tomografia da implementação de estados pseudo puros da base computacional para o sistema quadrupolar. Na primeira coluna temos os resultados experimentais. Segunda coluna correspondem as simulações. A parte imaginária é desprezível.



**Figura 5.3:** Tomografia da implementação de uma superposição de estados uniforme e de um estado da base de Bell para o sistema quadrupolar. Na primeira coluna temos os resultados experimentais. A segunda coluna corresponde as simulações numéricas. A parte imaginária é desprezível.



**Figura 5.4:** Seqüência de pulsos utilizada para o estudo de perda de coerência dos elementos da matriz densidade de desvio.

do sinal ( $\mathcal{FTD}$ ). Ainda na segunda etapa é aplicado um pulso de  $\pi$  na direção  $Y$  para eliminar efeitos de inhomogeneidade do campo  $B_0$  nos elementos não diagonais da matriz densidade de desvio. Para elementos diagonais este pulso foi omitido.

### 5.4.1 Análise de dados

Vamos dividir em duas partes a análise dos dados experimentais:

- Dados com informação dos elementos não diagonais: Por exemplo, o estado de superposição uniforme.

- Dados com informação dos elementos diagonais: Por exemplo, algum estado da base computacional.

#### Informação dos elementos não diagonais

Experimentalmente, conseguimos obter a informação de cada elemento da matriz densidade de desvio com a ajuda da Tomografia de Estado Quântico [94]. Considerando que os dados experimentais satisfazem as equações (5.22 - 5.27), então estes também podem ser *combinados*<sup>6</sup> da mesma forma como foi feito com as equações na seção 5.2.1. Vamos somar os resultados experimentais do elemento  $\rho_{01}$  e  $\rho_{23}$  (resultados na parte superior da figura 5.5) e por outro lado somaremos também os resultados experimentais do elemento  $\rho_{02}$  e  $\rho_{13}$  (resultado na parte central da figura 5.5), e também utilizaremos o elemento  $\rho_{12}$  (resultados na parte inferior da figura 5.5).

Após a manipulação dos dados, como descrito acima, ajustamos os novos dados com exponenciais simples, pois estes satisfazem as equações (5.41) e (5.42), obtidas teoricamente, encontrando as seguintes relações:

$$\rho_{01} + \rho_{23} = A_1 e^{a_1 t}, \quad (5.56)$$

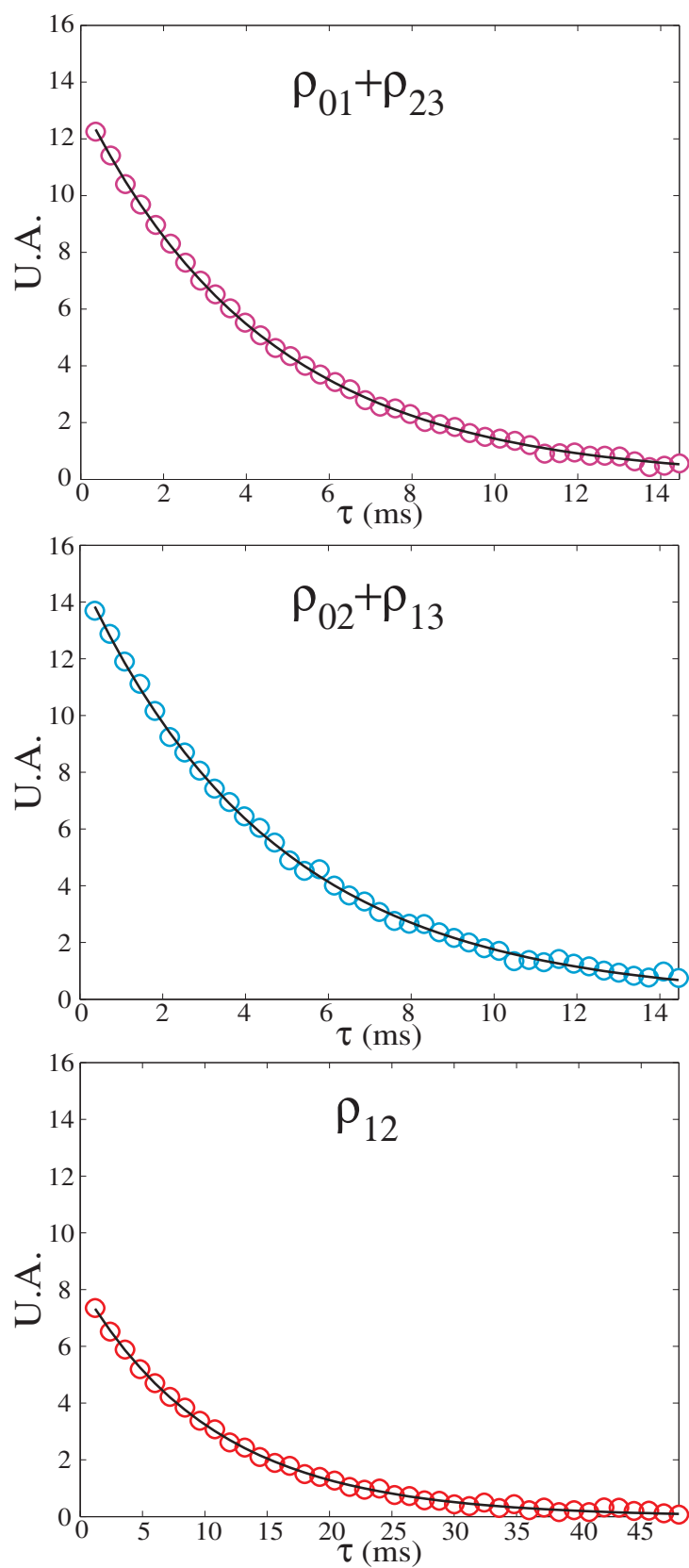
$$\rho_{02} + \rho_{13} = A_2 e^{a_2 t}, \quad (5.57)$$

$$\rho_{12} = A_3 e^{a_3 t}. \quad (5.58)$$

Os valores obtidos dos parâmetros  $A_k$  e  $a_k$  estão apresentados na tabela 5.1. Dos valores  $a_k$  encontrados, apresentamos uma relação de ordem, assim  $-223 \text{ s}^{-1} = a_1 < a_3 = -92, 5 \text{ s}^{-1}$  e pode ser comparado com outro resultado da literatura como  $-314 \text{ s}^{-1} = R_1^{(1)} < R_2^{(1)} = -81, 7 \text{ s}^{-1}$  [27]<sup>7</sup>. Por outro lado utilizando a equação (5.13), foi calculado o

<sup>6</sup>Combinar: utilizaremos esta palavra no sentido que os dados experimentais também podem ser considerados como equações ou expressões matemáticas.

<sup>7</sup>Os valores  $R_1^{(1)}$  e  $R_2^{(1)}$  tem a mesma informação física do que os nossos parâmetros  $a_1$  e  $a_3$ .



**Figura 5.5:** Resultados da soma de dados experimentais  $\rho_{01} + \rho_{23}$  (superior), soma de dados experimentais  $\rho_{02} + \rho_{13}$  (central) e dados experimentais do elemento  $\rho_{12}$  (inferior). Os símbolos representam os dados experimentais. A linha contínua é um ajuste usando procedimentos numéricos.

valor de  $C = (1, 22 \pm 0, 12) \times 10^{10} \text{ Hz}^2$ . Substituindo  $a_1, a_2, a_3$  e  $C$  em (5.49), encontramos então:

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{0,00448 \text{ s}} \\ -\frac{1}{0,00467 \text{ s}} \\ -\frac{1}{0,01081 \text{ s}} \end{bmatrix} = C \begin{bmatrix} -1 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_0 \\ J_1 \\ J_2 \end{bmatrix}, \quad (5.59)$$

$$\begin{bmatrix} (182,5 \pm 17,3) \times 10^{-10} \text{ s} \\ (175,1 \pm 16,6) \times 10^{-10} \text{ s} \\ (75,6 \pm 7,2) \times 10^{-10} \text{ s} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J_0 \\ J_1 \\ J_2 \end{bmatrix}. \quad (5.60)$$

Resolvendo este sistema de equações, encontramos:

$$\begin{bmatrix} J_0 \\ J_1 \\ J_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (14,1 \pm 1,3) \times 10^{-9} \text{ s} \\ (4,2 \pm 1,3) \times 10^{-9} \text{ s} \\ (3,4 \pm 1,3) \times 10^{-9} \text{ s} \end{bmatrix}. \quad (5.61)$$

Utilizando as densidades espectrais é possível construir relações, utilizando os valores dos parâmetros encontrados no processo do ajuste dos dados experimentais. Por enquanto somente trataremos dos elementos não diagonais da matriz densidade. Encontramos os valores dos coeficientes e argumentos das equações (5.22 - 5.27); que ajustam os dados experimentais. Os parâmetros  $A_k, B_k, a_k$  e  $b_k$  estão apresentados na tabela 5.1.

$$\rho_{01}(t) = A_{01}e^{a_1 t} - B_{01}e^{b_1 t}, \quad (5.62)$$

$$\rho_{12}(t) = A_3e^{a_3 t}, \quad (5.63)$$

$$\rho_{23}(t) = A_{23}e^{a_1 t} + B_{23}e^{b_1 t}, \quad (5.64)$$

$$\rho_{02}(t) = A_{02}e^{a_2 t} - B_{02}e^{b_2 t}, \quad (5.65)$$

$$\rho_{13}(t) = A_{13}e^{a_2 t} + B_{13}e^{b_2 t}, \quad (5.66)$$

$$\rho_{03}(t) = A_{03}e^{a_3 t}. \quad (5.67)$$

Os resultados do modelo são apresentados na figura 5.6, os símbolos representam os dados experimentais e as linhas contínuas representam as equações (5.62 - 5.67) obtidas a partir do modelo teórico.

### Informação dos elementos diagonais da matriz densidade

Assim como acontece no caso com dados dos elementos não diagonais, ou coerências, podemos combinar os dados experimentais dos elementos diagonais. Considerando novamente que os dados experimentais satisfazem as equações do modelo teórico: (5.37 - 5.40).



Argumentos Exponenciais		Coeficientes	
$a_1^{-1}$	$-(4,48 \pm 0,02)$ ms	$A_1$	$13,37 \pm 0,04$
$a_2^{-1}$	$-(4,67 \pm 0,03)$ ms	$A_2$	$14,95 \pm 0,07$
$a_3^{-1}$	$-(10,81 \pm 0,09)$ ms	$A_3$	$8,19 \pm 0,05$
$b_1^{-1}$	$-(3,26 \pm 0,19)$ ms	$A_{01}$	$8,64 \pm 0,18$
$b_2^{-1}$	$-(3,17 \pm 0,18)$ ms	$A_{23}$	$4,77 \pm 0,14$
		$A_{02}$	$8,26 \pm 0,22$
		$A_{13}$	$6,69 \pm 0,22$
		$A_{03}$	$6,80 \pm 0,09$
		$B_{01}$	$1,38 \pm 0,22$
		$B_{23}$	$1,31 \pm 0,17$
		$B_{02}$	$0,68 \pm 0,27$
		$B_{13}$	$0,68 \pm 0,27$

**Tabela 5.1:** Valores dos parâmetros das equações (5.56 - 5.58) e equações (5.62 - 5.67), calculados a partir dos dados experimentais utilizando ajuste de exponenciais e procedimentos numéricos.

Segundo estas equações os dados experimentais que representam os elementos diagonais da matriz densidade satisfazem funções multiexponenciais. Estes dados também podem ser manipulados de acordo com as equações obtidas teoricamente na seção 5.2.2.

Como exemplo, analisamos os dados experimentais para o estado pseudo puro  $|00\rangle$ . Nossos dados experimentais satisfazem as equações (5.50), (5.51) e (5.52), e são mostrados na figura 5.7. Consideramos para  $G_1(t)$  o valor nulo e o ajuste com uma única exponencial para  $G_2(t)$ ,  $G_3(t)$  e  $G_4(t)$ , conforme as equações apresentadas (5.68 - 5.71), os parâmetros  $A_k$ ,  $B_k$  e  $d_k$  estão detalhados na tabela 5.2.

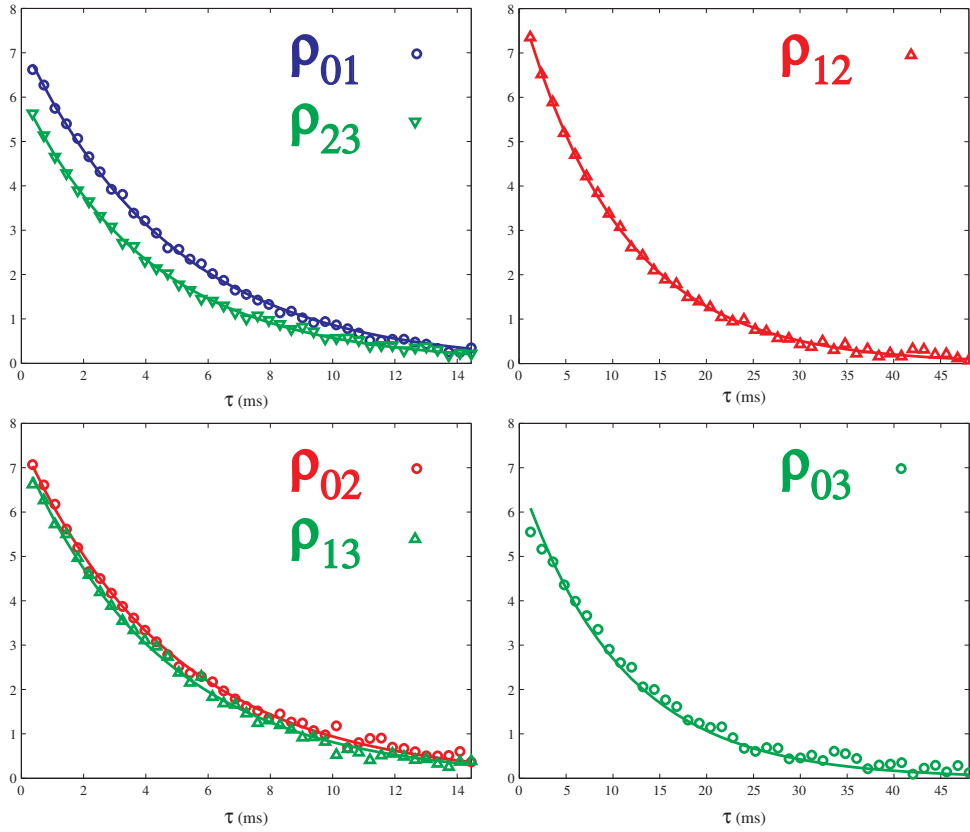
$$G_1(t) = 0 = \rho_{11}(t) + \rho_{22}(t) + \rho_{33}(t) + \rho_{44}(t), \quad (5.68)$$

$$G_2(t) = A_\alpha - B_\alpha e^{d_\alpha t} = \rho_{11}(t) + \rho_{22}(t) - \rho_{33}(t) - \rho_{44}(t), \quad (5.69)$$

$$G_3(t) = A_\beta - B_\beta e^{d_\beta t} = -\tilde{\rho}_{11}(t) + \rho_{22}(t) + \rho_{33}(t) - \rho_{44}(t), \quad (5.70)$$

$$G_4(t) = A_\epsilon + B_\epsilon e^{d_\epsilon t} = \rho_{11}(t) - \rho_{22}(t) + \rho_{33}(t) - \rho_{44}(t). \quad (5.71)$$

Os valores das densidades espectrais que se encontram nos argumentos das exponenciais foram obtidos diretamente dos ajustes. Utilizando o valor de  $C$  calculado na equação



**Figura 5.6:** Resultados experimentais (símbolos) e o ajuste usando o modelo teórico (linha contínua) da perda de coerência dos elementos não diagonais da matriz densidade de uma superposição de estados.

(5.13), assim podemos calcular as densidades espectrais:

$$J_1 + J_2 = -\frac{d_\beta}{2C} = (7,41 \pm 0,70) \times 10^{-9} \text{ s}, \quad (5.72)$$

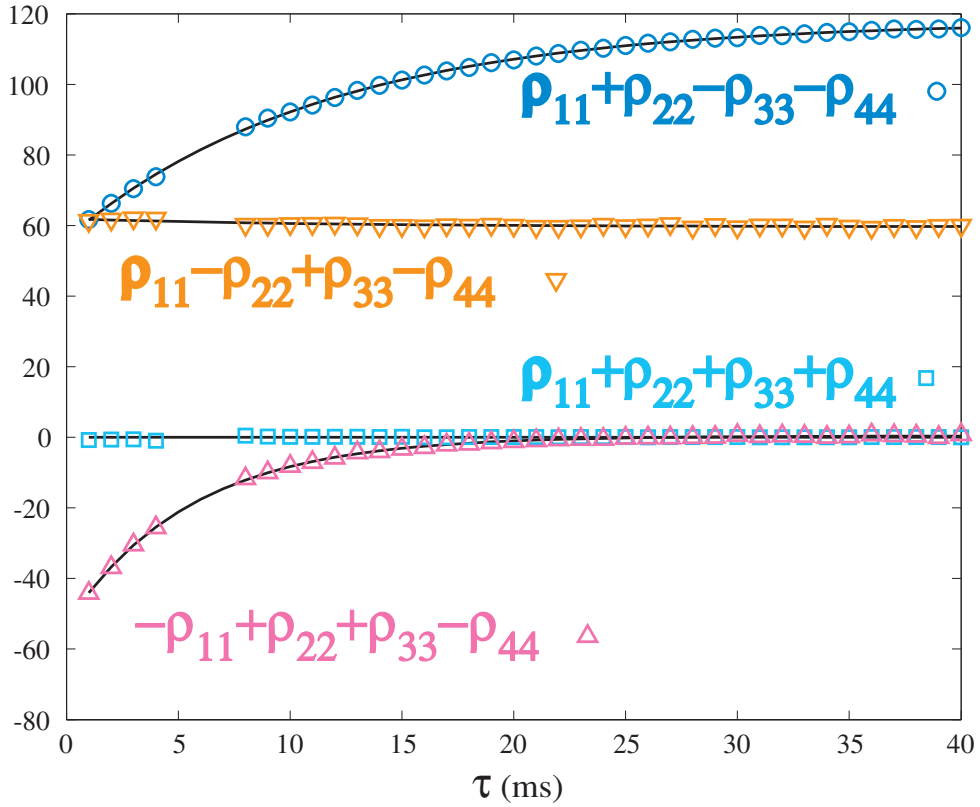
$$J_2 = -\frac{d_\alpha}{2C} = (3,58 \pm 0,34) \times 10^{-9} \text{ s}. \quad (5.73)$$

Calculando  $J_1$ , obtemos:

$$J_1 = (3,83 \pm 0,78) \times 10^{-9} \text{ s}. \quad (5.74)$$

Não usamos a equação  $G_4(t)$  para o cálculo de  $J_1$ , devido à dispersão dos dados experimentais, manifestado no valor de erro do parâmetro  $d_\epsilon$  (mostrado na tabela 5.2).

Agora, com ajuda dos parâmetros calculados, podemos construir as expressões do modelo que satisfazem as curvas experimentais das equações (5.37 - 5.40). Estes valores são resumidos na tabela 5.3. Os resultados experimentais são mostrados na figura 5.8, onde os símbolos representam as medidas experimentais e as linhas contínuas representam o ajuste do modelo.



**Figura 5.7:** Manipulação dos resultados experimentais (símbolos) e ajuste do modelo (linha contínua) segundo as equações (5.68 - 5.71).

Este procedimento foi aplicado para os outros estados da base computacional  $|01\rangle$ ,  $|10\rangle$  e  $|11\rangle$ , o estado da base Bell e a superposição uniforme, que mostramos também na tabela 5.3.

Os valores das densidades espectrais para estes resultados estão mostrados na tabela 5.4. Os resultados experimentais (símbolos) e o ajuste do modelo (linhas contínuas) estão apresentados na figura 5.8.

Utilizamos as expressões (5.36), onde  $S_k = \frac{1}{4}R_k^0$  com  $k = 1, 2, 3, 4$ , para encontrar os coeficientes das exponenciais. Os valores  $S_k$ , apresentados na tabela 5.4 foram multiplicados por um fator de normalização  $\frac{4}{3}$ .

Nas equações que descrevem os resultados da relaxação omitimos o termo  $S_1$ , porque estes são constantes e próximos de zero, que é da ordem dos erros para cada  $S_k$ .

Portanto, nesta seção calculamos e estimamos os valores das densidades espectrais a partir dos dados experimentais. Dos resultados obtidos, observamos a relação de ordem entre valores das densidades espectrais calculadas podem satisfazer:  $J_0 > J_1 \approx J_2$ . Esta observação será útil para obter mais propriedades do sistema físico, como será discutido

Argumentos exponenciais		Coeficientes	
$d_{\alpha}^{-1}$	$-11,43 \pm 0,08\text{ms}$	$A_{\alpha}$	$117,8 \pm 0,2$
$d_{\beta}^{-1}$	$-5,52 \pm 0,04\text{ms}$	$A_{\beta}$	$0,39 \pm 0,05$
$d_{\epsilon}^{-1}$	$-11,43 \pm 3,10\text{ms}$	$A_{\epsilon}$	$59,6 \pm 0,2$
		$B_{\alpha}$	$61,5 \pm 0,2$
		$B_{\beta}$	$53,3 \pm 0,2$
		$B_{\epsilon}$	$2,3 \pm 0,2$

**Tabela 5.2:** Valores experimentais dos parâmetros das equações (5.68 - 5.71).

na próxima seção.

## 5.5 O Modelo para Relaxação do Sistema Quadrupolar

Na seção anterior, 5.4, estimamos os valores das densidades espectrais. Utilizamos esta informação para encontrar um modelo de relaxação que justifica os valores das densidades espectrais encontradas.

Por outro lado, também identificamos a fase do nosso cristal líquido, com ajuda de alguns trabalhos da literatura que relataram estudos de sistemas similares [70, 83, 141, 142, 143].

Para encontrar um modelo de relaxação consideramos dois aspectos: primeiro a relação de ordem que existem entre os valores das densidades espectrais e segundo a classificação do cristal líquido, isto é a fase nemática em que o mesmo se encontra. Dentro deste conjunto de alternativas, na literatura é possível encontrar uma diversidade de trabalhos [70, 136, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149], mais especificamente na referência [136] encontramos um resumo de vários modelos de relaxação para diferentes configurações de movimentos moleculares.

Para nosso sistema, adotamos o “modelo de dois passos”, traduzido do inglês “two-step model”, tendo em mente as considerações anteriores e os trabalhos [70, 143, 144]. Neste modelo, temos duas contribuições de movimentos que acontecem em diferentes escalas de tempo que causam a perda de coerência no sistema físico [150]. Assim, na literatura científica é reportado a contribuição de dois tipos de movimentos ou *superposição* de

Estado	Matriz Elemento	Coeficientes			
		$\rho_{kk}^{eq}$	$e^{-2C(J_1+J_2)t}$	$e^{-2CJ_2t}$	$e^{-2CJ_1t}$
00⟩	$\rho_{00}(t)$	44,33	13,51	-15,99	0,87
	$\rho_{11}(t)$	14,74	-13,01	-15,56	-0,94
	$\rho_{22}(t)$	-14,41	-13,40	15,56	0,21
	$\rho_{33}(t)$	-44,44	13,19	15,59	-0,88
01⟩	$\rho_{00}(t)$	44,87	-16,07	-2,69	-35,86
	$\rho_{11}(t)$	14,48	15,58	-22,29	34,58
	$\rho_{22}(t)$	-13,98	14,93	18,95	-34,57
	$\rho_{33}(t)$	-45,32	-14,91	6,38	35,56
10⟩	$\rho_{00}(t)$	44,93	-13,94	-42,32	-0,55
	$\rho_{11}(t)$	14,83	17,51	-43,99	0,84
	$\rho_{22}(t)$	-14,27	12,52	42,99	-0,95
	$\rho_{33}(t)$	-45,25	-14,03	41,30	0,56
11⟩	$\rho_{00}(t)$	45,99	18,59	-48,54	-30,71
	$\rho_{11}(t)$	14,02	-14,59	-49,54	37,31
	$\rho_{22}(t)$	-13,95	-16,88	52,57	-36,51
	$\rho_{33}(t)$	-45,60	14,06	50,29	23,70
Bell⟩	$\rho_{00}(t)$	45,19	32,73	-33,06	-12,07
	$\rho_{11}(t)$	14,64	-29,07	-31,25	16,89
	$\rho_{22}(t)$	-14,08	-30,67	31,74	-17,05
	$\rho_{33}(t)$	-45,52	30,91	32,01	10,59
Super⟩	$\rho_{00}(t)$	43,28	0,50	-29,98	-14,64
	$\rho_{11}(t)$	14,54	-0,72	-30,10	15,17
	$\rho_{22}(t)$	-14,63	-0,68	30,10	-14,92
	$\rho_{33}(t)$	-43,19	0,63	30,10	14,43

**Tabela 5.3:** Valores experimentais dos parâmetros das equações (5.37 - 5.40). Apresentamos valores numéricos obtidos do processo de ajuste dos dados experimentais. Na primeira coluna está contida a representação do estado quântico implementado, na segunda coluna apresentamos os elementos da matriz densidade, na terceira coluna o valor numérico dos elementos diagonais da matriz densidade em equilíbrio térmico, na quarta coluna apresentamos os valores numéricos dos coeficientes das funções exponenciais. A margem de erro para cada coeficiente está detalhado na tabela 5.4

	Estados Pseudo Puros			
Parâmetros	$ 00\rangle$	$ 01\rangle$	$ 10\rangle$	$ 11\rangle$
$J_1 (\times 10^{-9}\text{s})$	$3,8 \pm 0,8$	$3,2 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,8$	$3,1 \pm 0,3$
$J_2 (\times 10^{-9}\text{s})$	$3,6 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,4$
$\frac{4}{3}S_1$	$-0,2655$	$-0,53$	$-0,4355$	$-0,192$
$\frac{4}{3}S_2 e^{-2CJ_1t}$	$0,73 \pm 0,52$	$-35,14 \pm 3,20$	$-0,73 \pm 0,22$	$-32,06 \pm 8,36$
$\frac{4}{3}S_3 e^{-2CJ_2t}$	$-15,68 \pm 0,31$	$-12,58 \pm 9,88$	$-42,65 \pm 1,35$	$-50,23 \pm 2,34$
$\frac{4}{3}S_4 e^{-2C(J_1+J_2)t}$	$13,28 \pm 0,27$	$-15,37 \pm 0,70$	$-14,50 \pm 3,02$	$16,03 \pm 2,56$
	Pseudo Bell	Superposição		
Parâmetros	$ 00\rangle +  11\rangle$	$ 00\rangle +  01\rangle +  10\rangle +  11\rangle$		
$J_1 (\times 10^{-9}\text{s})$	$3,3 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,5$		
$J_2 (\times 10^{-9}\text{s})$	$3,7 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,3$		
$\frac{4}{3}S_1$	$0,4$	$0,0038$		
$\frac{4}{3}S_2 e^{-2CJ_1t}$	$-14,15 \pm 3,56$	$-14,79 \pm 0,38$		
$\frac{4}{3}S_3 e^{-2CJ_2t}$	$-32,02 \pm 1,05$	$-30,07 \pm 0,09$		
$\frac{4}{3}S_4 e^{-2C(J_1+J_2)t}$	$30,83 \pm 1,89$	$0,63 \pm 0,13$		

**Tabela 5.4:** Densidades espectrais resultantes depois de manipular os dados experimentais. Foram analisados dados dos elementos diagonais da matriz densidade de estados pseudopuros, estado pseudo Bell e a superposição uniforme.

movimentos que levam à perda de coerência dos estado quânticos do sistema. Estes passos de movimento são conhecidos como etapa de movimento rápido (característico de movimentos anisotrópicos) e etapa de movimento lento (característico de movimentos isotrópicos) [150, 151]. No modelo,  $J^f(\omega)$  é a função densidade espectral reduzida para o movimento local rápido da molécula que sofre dentro da micela, e  $J^s(\omega)$  é a função densidade espectral reduzida para o movimento lento atribuída ao movimento de toda a micela [144], adotado no modelo de relaxação para nosso sistema [144, 150, 151]. Assim, para este tipo de movimento a densidade espectral é definida como [144]:

$$J(\omega) = (1 - S^2) J^f(\omega) + S^2 J^s(\omega), \quad (5.75)$$

onde  $S$  é o parâmetro de ordem. Processos com dinâmica rápida acontecem no “regime de estreitamento extremo”<sup>8</sup>. Por outro lado, os processos com dinâmica lenta têm mais liberdade de movimento, e podem ser descritos com funções de correlação exponencial. Portanto, podemos escrever a densidade espectral como:

$$J(\omega) = (1 - S^2) 2\tau_c^f + S^2 \frac{2\tau_c^s}{1 + (\omega\tau_c^s)^2}, \quad (5.76)$$

sendo  $\tau_c^f$  o tempo de correlação efetivo para o movimento rápido e  $\tau_c^s$  o tempo de correlação para o movimento lento.

Agora, o passo seguinte é calcular os valores dos tempos de correlação. Temos os valores das densidades espectrais  $J_0 = J(0)$ ,  $J_1 = J(\omega_L)$  e  $J_2 = J(2\omega_L)$ , em função da frequência de Larmor do sistema. Então, considerando a expressão (5.75), encontraremos o seguinte conjunto de equações para as densidades espectrais:

$$J(0) = J_0 = (1 - S^2) 2\tau_c^f + S^2 2\tau_c^s, \quad (5.77)$$

$$J(\omega_L) = J_1 = (1 - S^2) 2\tau_c^f + S^2 \frac{2\tau_c^s}{1 + (\omega_L\tau_c^s)^2}, \quad (5.78)$$

$$J(2\omega_L) = J_2 = (1 - S^2) 2\tau_c^f + S^2 \frac{2\tau_c^s}{1 + (2\omega_L\tau_c^s)^2}. \quad (5.79)$$

Logo, destas expressões podemos fazer operações para eliminar a dependência do tempo de correlação  $\tau_c^f$ , e assim conseguir expressões que dependem somente do tempo de correlação  $\tau_c^s$ , resultando em:

$$J(0) - J(\omega_L) = J_0 - J_1 = S^2 2\tau_c^s - S^2 \frac{2\tau_c^s}{1 + (\omega_L\tau_c^s)^2},$$

$$J(0) - J(2\omega_L) = J_0 - J_2 = S^2 2\tau_c^s - S^2 \frac{2\tau_c^s}{1 + (2\omega_L\tau_c^s)^2}.$$

---

<sup>8</sup>Traduzido do inglês “extreme narrowing regime”, significa que a taxa de movimento é muito maior do que a frequência de Larmor

Considerando somente a primeira das duas equações, podemos encontrar:

$$J_0 - J_1 = S^2 2\tau_c^s - S^2 \frac{2\tau_c^s}{1 + (\omega_L \tau_c^s)^2}, \quad (5.80)$$

$$J_0 - J_1 = 2S^2 \tau_c^s \left( 1 - \frac{1}{1 + (\omega_L \tau_c^s)^2} \right),$$

$$(J_0 - J_1) (1 + (\omega_L \tau_c^s)^2) = 2S^2 \tau_c^s (\omega_L \tau_c^s)^2,$$

$$0 = 2S^2 \omega_L^2 (\tau_c^s)^3 - (J_0 - J_1) \omega_L^2 (\tau_c^s)^2 - (J_0 - J_1),$$

$$0 = (\tau_c^s)^3 - \frac{(J_0 - J_1)}{2S^2} (\tau_c^s)^2 - \frac{(J_0 - J_1)}{2S^2 \omega_L^2}, \quad (5.81)$$

portanto, temos um polinômio de terceira ordem na variável  $\tau_c^s$ . Para calcular as raízes do polinômio utilizamos os valores encontrados de  $J_0$ ,  $J_1$  das equações (5.61) e da tabela 5.4, o valor de parâmetro de ordem  $S = S_{MD} = -0,3 \pm 0,02$  discutido e calculado na seção 5.3.2, e a frequência de Larmor  $\omega_L = 2\pi\nu_L = 2\pi 105,76 \text{ MHz} = 664,51 \text{ MHz}$  calculado para campo magnético  $B_0 = 9,39 \text{ Tesla}$ . Assim, utilizando estes valores, encontramos as raízes do polinômio em  $\tau_c^s$ , estes são:

$$(\tau_c^s)_a = 58,612 \times 10^{-9} \text{ s},$$

$$(\tau_c^s)_b = (-0,019 + 1,504i) \times 10^{-9} \text{ s},$$

$$(\tau_c^s)_c = (-0,019 - 1,504i) \times 10^{-9} \text{ s}.$$

O valor para o tempo de correlação no regime lento é o valor real  $(\tau_c^s)_a$  do conjunto de tres soluções. Assim, o tempo de correlação  $\tau_c^f$ , será encontrado substituindo na equação (5.77), ou seja:

$$J(0) = J_0 = (1 - S^2) 2\tau_c^f + S^2 2\tau_c^s,$$

$$\tau_c^f = \frac{(J_0 - S^2 2\tau_c^s)}{2(1 - S^2)},$$

$$\tau_c^f = (1,95 \pm 0,88) \times 10^{-9} \text{ s}. \quad (5.82)$$

Utilizando o mesmo procedimento, considerando a segunda opção  $J_0 - J_2$ , obtemos os tempos de correlação:

$$\tau_c^s = (58,18 \pm 7,27) \times 10^{-9} \text{ s},$$

$$\tau_c^f = (1,99 \pm 0,88) \times 10^{-9} \text{ s}.$$

Logo, os tempos de correlação das contribuições do movimento rápido e lento que contribuem com processos de relaxação no sistema quadrupolar foram determinados.



O procedimento apresentado nesta seção para calcular as densidades espectrais usando o processo de Tomografia de estado quântico é totalmente novo e este é um dos trabalhos relevantes desta tese. Além disso, também foi possível justificar os valores das densidades espectrais utilizando um modelo de relaxação, compatível com a literatura de RMN. Nas seguintes seções faremos mais algumas análises com o objetivo de estudar o fenômeno da relaxação sob a ótica da computação quântica, em nosso sistema quadrupolar.

## 5.6 Perda de Coerência de um Sistema de Dois Q-bits

Nas seções anteriores, mostramos como conseguimos construir as equações para descrever a evolução do sistema quadrupolar depois de criar o estado quântico desejado, e monitoramos o processo de relaxação dos estados quânticos ao longo do tempo, e de como o sistema físico volta ao estado de equilíbrio térmico.

Tínhamos comentado anteriormente, num sistema quadrupolar pode-se manipular a informação como acontece num sistema de núcleos acoplados de spin  $I = 1/2$ . Utilizando a definição de traço parcial (seção 2.1.7) aplicada à matriz densidade do sistema quadrupolar (equação (3.15)) obtemos duas matrizes densidade que são análogas às matrizes densidade de dois núcleos acoplados de spin  $1/2$ , apresentado nas equações (5.83) e (5.84):

$$\rho_A(t) = \begin{bmatrix} \rho_{00}(t) + \rho_{11}(t) & \rho_{02}(t) + \rho_{13}(t) \\ \rho_{02}^*(t) + \rho_{13}^*(t) & \rho_{22}(t) + \rho_{33}(t) \end{bmatrix}, \quad (5.83)$$

$$\rho_B(t) = \begin{bmatrix} \rho_{00}(t) + \rho_{22}(t) & \rho_{01}(t) + \rho_{23}(t) \\ \rho_{01}^*(t) + \rho_{23}^*(t) & \rho_{11}(t) + \rho_{33}(t) \end{bmatrix}, \quad (5.84)$$

Como podemos observar, os elementos das coerências da matriz densidade do q-bit A ( $\rho_A(t)$ ) apresenta uma dependência somente dos elementos de segunda ordem de elementos da matriz quadrupolar original. Analogamente, para o q-bit B, vemos que  $\rho_B(t)$  apresenta uma dependência somente dos elementos de primeira ordem e são somas de elementos da matriz densidade do sistema quadrupolar.

Da análise dos dados experimentais (seção 5.4), vimos que somas adequadas entre elementos de coerências da mesma ordem, como no presente caso, seguem a uma exponencial simples. Podemos afirmar que o elemento da coerência do q-bit A é exatamente a expressão matemática (5.42), e equivalentemente para o q-bit B, a coerência é descrita pela

equação (5.41). Ambas as equações são o resultado do estudo de relaxação de elementos das coerências da matriz densidade original do sistema quadrupolar.

Realizando as somas nos elementos diagonais da matriz densidade do q-bit A, encontramos somente o comportamento exponencial, dependendo do tempo e da densidade espectral  $J_2$ . Analogamente, com os elementos diagonais da matriz densidade do q-bit B, encontramos o comportamento exponencial e a dependência do tempo e da densidade espectral  $J_1$ . Reescrevendo as equações (5.83) e (5.84), temos então:

$$\rho_A(t) = \begin{bmatrix} \rho_{00}^0 + \rho_{11}^0 + \frac{1}{2} (R_1^0 + R_3^0 e^{-2CJ_2t}) & (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t} \\ (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0)^* e^{-C(J_0+J_2)t} & \rho_{22}^0 + \rho_{33}^0 + \frac{1}{2} (R_1^0 - R_3^0 e^{-2CJ_2t}) \end{bmatrix}, \quad (5.85)$$

$$\rho_B(t) = \begin{bmatrix} \rho_{00}^0 + \rho_{22}^0 + \frac{1}{2} (R_1^0 + R_4^0 e^{-2CJ_1t}) & (\rho_{01}^0 + \rho_{23}^0) e^{-C(J_0+J_1)t} \\ (\rho_{01}^0 + \rho_{23}^0)^* e^{-C(J_0+J_1)t} & \rho_{11}^0 + \rho_{33}^0 + \frac{1}{2} (R_1^0 - R_4^0 e^{-2CJ_1t}) \end{bmatrix}. \quad (5.86)$$

Utilizando a definição da magnetização [60] com  $k = x, y, z$ , para ambos os q-bits A e B, sendo  $\mathbf{I}_k$  a componente  $k$  do operador de momento angular de spin 1/2, temos:

$$M_k^{A,B}(t) = \langle \mathbf{I}_k \rangle = \sum_i \{ \rho_{A,B}(t) \mathbf{I}_k \}_{ii} = \text{Tr} \{ \rho_{A,B}(t) \mathbf{I}_k \},$$

observamos que as componentes da magnetização são dadas pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned} M_x^A(t) &= \text{Tr} \left\{ \begin{bmatrix} \rho_{00}^0 + \rho_{11}^0 + \frac{1}{2} (R_1^0 + R_3^0 e^{-2CJ_2t}) & (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t} \\ (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0)^* e^{-C(J_0+J_2)t} & \rho_{22}^0 + \rho_{33}^0 + \frac{1}{2} (R_1^0 - R_3^0 e^{-2CJ_2t}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 0 \end{bmatrix} \right\}, \\ M_x^A(t) &= \frac{1}{2} (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0 + (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0)^*) e^{-C(J_0+J_2)t}, \\ M_x^A(t) &= \mathbf{Re} (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t}. \end{aligned} \quad (5.87)$$

$$\begin{aligned} M_y^A(t) &= \text{Tr} \left\{ \begin{bmatrix} \rho_{00}^0 + \rho_{11}^0 + \frac{1}{2} (R_1^0 + R_3^0 e^{-2CJ_2t}) & (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t} \\ (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0)^* e^{-C(J_0+J_2)t} & \rho_{22}^0 + \rho_{33}^0 + \frac{1}{2} (R_1^0 - R_3^0 e^{-2CJ_2t}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -\frac{i}{2} \\ \frac{i}{2} & 0 \end{bmatrix} \right\}, \\ M_y^A(t) &= \frac{1}{2} i (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0 - (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0)^*) e^{-C(J_0+J_2)t}, \\ M_y^A(t) &= \mathbf{Im} (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t}. \end{aligned} \quad (5.88)$$

$$\begin{aligned} M_z^A(t) &= \text{Tr} \left\{ \begin{bmatrix} \rho_{00}^0 + \rho_{11}^0 + \frac{1}{2} (R_1^0 + R_3^0 e^{-2CJ_2t}) & (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t} \\ (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0)^* e^{-C(J_0+J_2)t} & \rho_{22}^0 + \rho_{33}^0 + \frac{1}{2} (R_1^0 - R_3^0 e^{-2CJ_2t}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \right\}, \\ M_z^A(t) &= \rho_{00}^0 + \rho_{11}^0 - \rho_{22}^0 - \rho_{33}^0 + R_3^0 e^{-2CJ_2t}. \end{aligned} \quad (5.89)$$

Utilizando um procedimento similar para o q-bit B. As componentes das magnetizações dos q-bits A e B utilizando o sistema quadrupolar serão:

$$M_x^A(t) = \mathbf{Re} (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t}, \quad (5.90)$$

	Sistema $\sigma$	Sistema $A$
Taxa Perda Coeren.	$2(u_1 + u_2)$	$C(J_0 + J_2)$
Amplit. Transversal (Real)	$(\sigma_{12}^0 + (\sigma_{12}^0)^*)$	$(\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0 + (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0)^*)$
Amplit. Transversal (Imag)	$(\sigma_{12}^0 - (\sigma_{12}^0)^*)$	$(\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0 - (\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0)^*)$
Taxa de Relaxação	$\lambda_1, \lambda_2$	$2CJ_2$
Amplit. Longitudinal	$A_\sigma e^{\lambda_1(t-t_0)} + B_\sigma e^{\lambda_2(t-t_0)}$	$R_3^0 e^{-2CJ_2(t-t_0)}$
Estado de equilíbrio	$(\sigma_{11}^{eq} - \sigma_{22}^{eq})$	$(\rho_{00}^{eq} + \rho_{11}^{eq} - \rho_{22}^{eq} - \rho_{33}^{eq})$

**Tabela 5.5:** Expressões teóricas dos elementos da matriz densidade para os sistemas  $\sigma$  (sistema real), sistema  $A$  (sistema simulado).

$$M_y^A(t) = \mathbf{Im}(\rho_{02}^0 + \rho_{13}^0) e^{-C(J_0+J_2)t}, \quad (5.91)$$

$$M_z^A(t) = \rho_{00}^0 + \rho_{11}^0 - \rho_{22}^0 - \rho_{33}^0 + R_3^0 e^{-2CJ_2t}. \quad (5.92)$$

$$M_x^B(t) = \mathbf{Re}(\rho_{01}^0 + \rho_{23}^0) e^{-C(J_0+J_1)t}, \quad (5.93)$$

$$M_y^B(t) = \mathbf{Im}(\rho_{01}^0 + \rho_{23}^0) e^{-C(J_0+J_1)t}, \quad (5.94)$$

$$M_z^B(t) = \rho_{00}^0 + \rho_{22}^0 - \rho_{11}^0 - \rho_{33}^0 + R_4^0 e^{-2CJ_1t}. \quad (5.95)$$

Analisando as expressões teóricas, podemos constatar que:

- As taxas de relaxação dos elementos não diagonais (coerências) para o q-bit  $A$  encontramos o valor  $(C(J_0 + J_2))^{-1} = (4, 65 \pm 0, 17)$  ms e para o q-bit  $B$  encontramos  $(C(J_0 + J_1))^{-1} = (4, 52 \pm 0, 17)$  ms, mas ambos têm valores muito próximos.

- Equivalentemente para os elementos diagonais, para o q-bit  $A$  encontramos  $(2CJ_2)^{-1} = (11, 70 \pm 0, 71)$  ms e para o q-bit  $B$   $(2CJ_1)^{-1} = (10, 24 \pm 0, 70)$  ms.

Vemos que as componentes da magnetização dos q-bit  $A$  e  $B$  (equações (5.90 - 5.95)) relaxam em forma exponencial e teoricamente com diferentes taxas. Estas duas observações podem ser comparadas com resultados teóricos de estudos de relaxação de um sistema dipolar acoplado de spin 1/2 [62]. No sistema dipolar, dois tipos de núcleos interagem mediante o acoplamento dipolar (Capítulo 3 e Apêndice C). Rotulando cada espécie nuclear pelas letras gregas  $\sigma$  e  $\eta$ , mostramos as grandezas físicas deste sistema nas tabelas 5.5 e 5.6. As grandezas físicas do sistema  $A$  e  $B$  são geradas com elementos da matriz densidade quadrupolar. Observamos que os elementos transversais do sistema  $A$ ,  $B$ ,  $\sigma$  e  $\eta$  perdem coerência da forma exponencial. Por outro lado, os elementos longitudinais dos sistemas  $\sigma$  e  $\eta$  relaxam com funções biexponenciais, porém os sistemas  $A$  e  $B$  relaxam com funções

	Sistema $\eta$	Sistema $B$
Taxa Perda Coeren.	$2(u'_1 + u_2)$	$C(J_0 + J_1)$
Amplit. Transversal (Real)	$(\eta_{12}^0 + (\eta_{12}^0)^*)$	$(\rho_{01}^0 + \rho_{23}^0 + (\rho_{01}^0 + \rho_{23}^0))$
Amplit. Transversal (Imag)	$(\eta_{12}^0 - (\eta_{12}^0)^*)$	$(\rho_{01}^0 + \rho_{23}^0 - (\rho_{01}^0 + \rho_{23}^0)^*)$
Taxa de Relaxação	$\lambda_1, \lambda_2$	$2CJ_1$
Amplit. Longitudinal	$A_\eta e^{\lambda_1(t-t_0)} + B_\eta e^{\lambda_2(t-t_0)}$	$R_4^0 e^{-2CJ_1(t-t_0)}$
Estado de equilíbrio	$(\eta_{11}^{eq} - \eta_{22}^{eq})$	$(\rho_{00}^{eq} + \rho_{22}^{eq} - \rho_{11}^{eq} - \rho_{33}^{eq})$

**Tabela 5.6:** Expressões teóricas dos elementos da matriz densidade para os sistemas  $\eta$  (sistema real), sistema  $B$  (sistema simulado).

de forma exponencial. Esta discrepância entre estas grandezas físicas acontece porque os sistemas  $\sigma$  e  $\eta$  relaxam como um sistema acoplado, mas se o valor do acoplamento é eliminado, as expressões teóricas obedecem uma função exponencial simples.

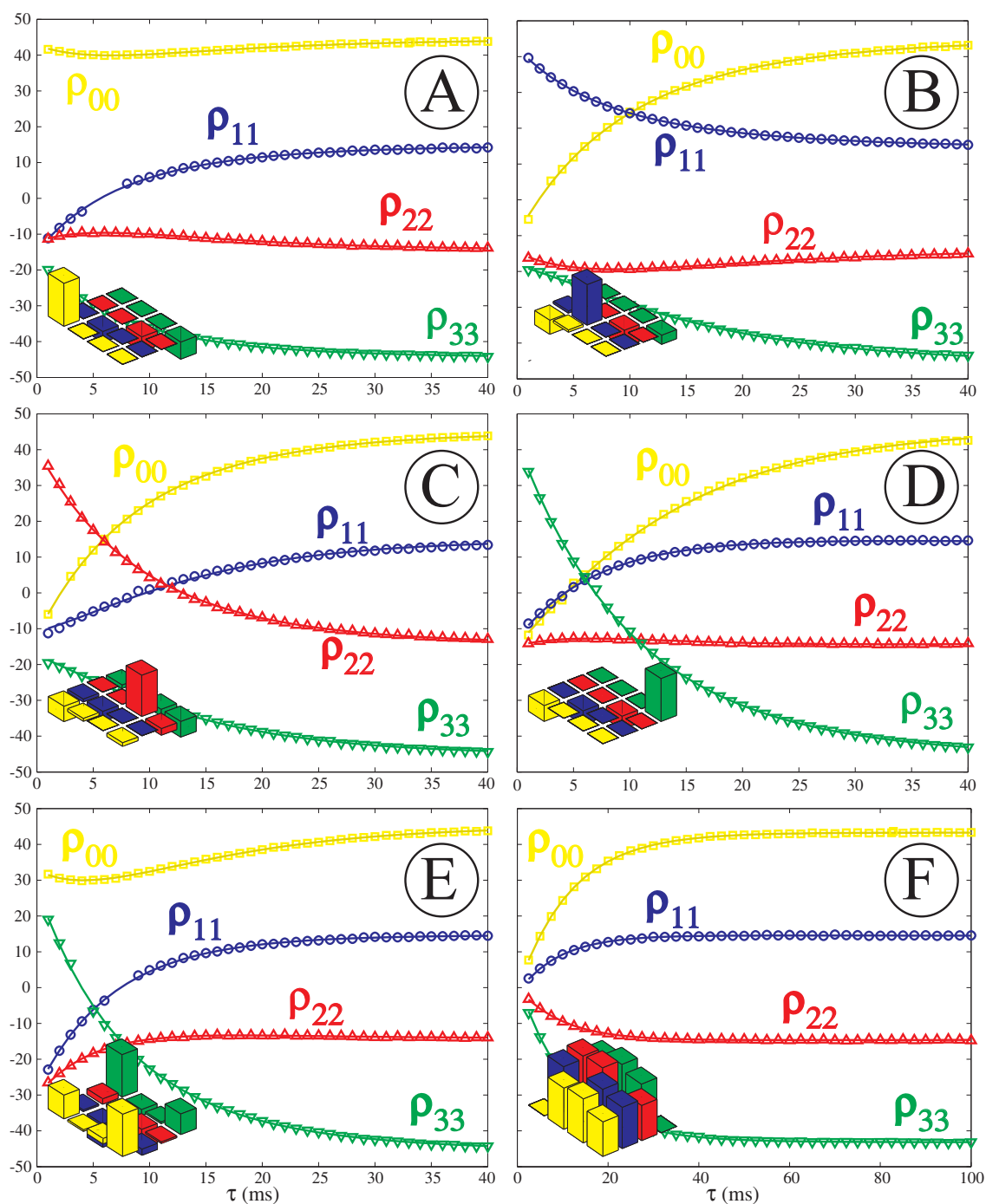
Estes resultados permitem analisar as observações do trabalho publicado pelo grupo de Tseng, pois *um dos spins perde coerência mais rapidamente do que o outro* [47]. Este comportamento também foi encontrado no sistema quadrupolar, e foram comparados com as soluções teóricas das expressões (9) e (10) da referência [62], apresentadas nas tabelas 5.5 e 5.6. Isto pode ser confirmado comparando as taxas de perda de coerência para os sistemas  $\sigma$  e  $A$ , encontrando uma proporção entre  $2(u_0 + u_1)$  e  $C(J_0 + J_2)$ . De forma análoga podemos realizar a comparação para os sistemas  $\eta$  e  $B$ .

Nosso sistema quadrupolar seguiria o comentário citado por Tseng e colaboradores, quando a condição  $J_0 > J_1 > J_2$  for cumprida, mas pelos valores encontrados das densidades espectrais em nossos experimentos podemos considerar esta relação de ordem  $J_0 > J_1 \approx J_2$ . É verdade que as densidades  $J_1$  e  $J_2$  têm valores diferentes, mas não são suficientemente diferentes, para estarem de acordo com Tseng.

## 5.7 Considerações Finais

Neste capítulo, apresentamos um estudo de relaxação e perda de coerência, de um sistema de RMN contendo núcleos quadrupolares. Neste estudo, utilizamos a técnica de Tomografia de Estado Quântico, que torna possível a determinação de cada elemento da matriz densidade do sistema. Assim, foi possível estudar a evolução de cada elemento da

matriz densidade, à medida que o sistema retornava ao equilíbrio. Utilizamos os dados experimentais e também um modelo para a relaxação do sistema, desenvolvido a partir da equação mestra de Redfield [26, 27, 60, 63, 121] foi possível determinar as densidades espectrais do sistema. Também realizamos um estudo da perda de coerência em um sistema de dois q-bits, a partir dos dados obtidos dos resultados experimentais. Em resumo, apresentamos estudos de relaxação de estados quânticos em sistemas quadropolares de spin  $I=3/2$  implementados experimentalmente em cristais líquidos lyotrópicos na fase nemática calamítica.



**Figura 5.8:** Resultados experimentais (símbolos) e ajuste do modelo (linhas solidas) dos elementos diagonais da matriz densidade. (A)  $|00\rangle$ . (B)  $|01\rangle$ . (C)  $|10\rangle$ . (D)  $|11\rangle$ . (E) Pseudo Bell. (F) Pseudo superposição uniforme.

## Capítulo 6

# Simulando a Dinâmica temporal de Condensados de Bose-Einstein via RMN.

Em 1982, Feynman discutiu a possibilidade de realizar computação, como por exemplo a simulação de sistemas físicos, utilizando sistemas com propriedades quânticas, onde as leis da MQ dominam. Naquela proposta, ele concluiu que sistemas quânticos podem ser eficientemente simulados por outros sistemas quânticos, ou por um computador quântico, que seria um dispositivo que utiliza as propriedades da MQ para computar [10]. Nascia então uma área de pesquisa chamada de CQ. Alguns anos mais tarde, a pesquisa nesta área começou a ganhar interesse devido aos trabalhos publicados que mostravam as vantagens de utilizar as propriedades quânticas dos sistemas para realizar computação [11, 14, 15, 45].

A RMN é uma técnica que foi altamente desenvolvida, no último século, e possui uma grande gama de aplicações. RMN, foi uma das primeiras técnicas experimentais utilizada para testar os algoritmos e processos de CQ. Várias implementações foram realizadas com o propósito de simular sistemas quânticos, como: oscilador harmônico [29], simulação da propagação de uma excitação numa cadeia de átomos unidimensional [30], simulação do modelo XY de Heisenberg [55] além de outras mais recentes implementações [58, 152, 153, 154].

No contexto dessas implementações o trabalho do grupo de Laflamme [29], foi a motivação principal para a nossa pesquisa. Eles realizaram a simulação de um oscilador harmônico usando um computador quântico de RMN com dois núcleos de spin  $I = 1/2$ . Tomando como ponto inicial a simulação do oscilador harmônico, no presente trabalho

propomos utilizar os conceitos de RMN em núcleos quadrupolares [60] na simulação do Condensado de Bose-Einstein (BEC)<sup>1</sup>. Assim encontramos uma expressão para o Hamiltoniano do sistema quadrupolar em função do Operador Número ( $\mathbf{N}$ ), utilizando a notação de segunda quantização. Percebendo que o Hamiltoniano quadrupolar poderia ser expresso com um termo quadrático do Operador Número e resolvemos estudar as partículas de um BEC.

A seguir apresentaremos um resumo da teoria de muitos corpos em segunda quantização e de Condensados de Bose-Einstein. Utilizaremos também a teoria desenvolvida do Capítulo 3 que descreve nosso sistema de RMN que será utilizado neste estudo.

## 6.1 A equação de Schrödinger e Segunda Quantização

Os sistemas físicos são compostos por muitas partículas sempre interagindo umas com as outras. Um estudo completo e preciso destes sistemas seria possível se incluirmos as energias potenciais de interação entre as partículas na equação de Schrödinger (Capítulo 2). Em princípio, a função de onda contém toda a informação necessária, mas uma solução completa e direta da equação de Schrödinger para um sistema contendo muitas partículas é impraticável, pois o espaço de Hilbert cresce exponencialmente com o número de partículas. Existem algumas alternativas para estudar este tipo de sistemas, como por exemplo, a teoria de segunda quantização, teoria quântica de campos, funções de Green ou integrais de caminho [155, 156, 157]. Dentro destas alternativas, focalizaremos o estudo na teoria de segunda quantização, que simplifica extremamente a discussão da interação de muitas partículas idênticas. Esta aproximação muda ligeiramente a equação original de Schrödinger. Entretanto, com esta aproximação, diversas vantagens podem ser obtidas, uma delas é que os operadores no formalismo da segunda quantização incorporam as estatísticas (de Bose e de Fermi).

Para reformular a equação de Schrödinger no formalismo da segunda quantização, podemos então descrever o Hamiltoniano como:

$$\mathcal{H} = \sum_{k=1}^N \left( \hat{T}(x_k) + \hat{V}(x_k) \right) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1} \hat{V}(x_k, x_l), \quad (6.1)$$

sendo  $\hat{T}(x_k)$  a energia cinética da partícula  $k$ ,  $\hat{V}(x_k)$  a energia potencial externa que atua na partícula  $k$  (este potencial muitas vezes é um potencial periódico, constante ou

<sup>1</sup>BEC das iniciais em inglês “Bose-Einstein Condensate”



nulo) e  $\widehat{V}(x_k, x_l)$  a energia potencial de interação entre as partículas  $k$  e  $l$ . A quantidade  $x_k \equiv (\mathbf{x}_k, \sigma)$  denota a coordenada da partícula  $k$ , incluindo a coordenada espacial  $\mathbf{x}_k$  e uma variável discreta como  $\sigma$ , que representa a componente de spin da partícula. O primeiro somatório representa a energia de partículas independentes, que não interagem. O segundo somatório (energia potencial de interação) representa a colisão entre os possíveis pares de partículas, contadas uma de cada vez, por isso o fator de  $1/2$ . Portanto, o somatório é realizado sobre os índices  $k$  e  $l$ , excluindo o valor  $k = l$ .

Definido o Hamiltoniano, a equação de Schrödinger dependente do tempo é dada pela expressão:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x_1, \dots, x_k, \dots, x_N, t) = \mathcal{H} \Psi(x_1, \dots, x_k, \dots, x_N, t). \quad (6.2)$$

Expandimos a função de onda de muitas partículas num conjunto completo de funções de onda de muitas partículas independentes do tempo que satisfazem algumas condições de contorno (segundo o tipo de problema e sistema). Utilizando a notação geral para função de onda de cada partícula:

$$\psi_{E_k}(x_k), \quad (6.3)$$

onde  $E_k$  representa uma característica da partícula como por exemplo: o conjunto completo de números quânticos de cada partícula.  $E_k$  também pode ser igual à  $\mathbf{p}$  (momentum) para um sistema de bósons sem spin numa caixa, ou  $E$  (energias),  $J$  (momento angular), e também projeções do mesmo como:  $M = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$ , para um conjunto de partículas sem spin num campo central.

Na MQ o conceito de trajetória, proveniente da mecânica clássica, não pode ser aplicado por causa do princípio da incerteza de Heisenberg. Como conseqüência, as partículas microscópicas que interagem são completamente indistinguíveis, e elas não podem ser identificadas por algum tipo de medida. Isto pode ser interpretado considerando a colisão de duas bolas de sinuca idênticas, onde podemos acompanhar a trajetória de cada uma independentemente e assim diferenciá-las. Entretanto, na física de micropartículas onde a MQ deve ser utilizada, a situação é completamente diferente. Podemos distinguir partículas idênticas que estão muito afastadas uma da outra; por exemplo, um elétron na lua pode ser distinguível de um que se encontra na terra. Por outro lado, quando as partículas idênticas interagem umas com as outras, como acontece no experimento de espalhamento, não é possível distinguir uma da outra.

Uma forma de saber o que está acontecendo com as partículas do sistema é medir alguma informação delas. Assim, as quantidades mensuráveis do sistema quântico em um

estado estacionário são os valores médios de operadores que representam os observáveis do sistema (Capítulo 2), sendo que estes valores médios não devem mudar quando as coordenadas das duas partículas são trocadas na função de onda [155].

Este processo, de trocar as coordenadas na função de onda para duas partículas, incorpora uma estatística. Esta informação da estatística está contida na função de onda do sistema, que tem a seguinte propriedade:

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N, t) = \pm \Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N, t) . \quad (6.4)$$

Esta última equação mostra que a função de onda deve ser simétrica ou anti-simétrica em função da troca de coordenadas de alguma de duas partículas. O sistema de partículas que estamos interessados satisfaz a propriedade de simetria que é característica de partículas bosônicas que discutiremos na próxima seção.

### 6.1.1 Propriedades e características de partículas bosônicas

A classificação de bósons é atribuída às partículas que possuem spin inteiro e obedecem à estatística de Bose-Einstein, que é assim chamada em homenagem ao físico Satyendra Nath Bose, que desenvolveu o método estatístico e que posteriormente Einstein utilizou para descrever o comportamento de fótons e átomos. Bósons representam uma classe de partículas descritas por funções de onda que respondem a soluções da equação de movimento. Essas funções de onda possuem propriedades de simetria, isto é, a condição de troca de coordenadas como mostrado na equação (6.4). Alguns exemplos de partículas bosônicas são: fótons, gluons, bósons  $W^+$ ,  $W^-$  e  $Z^0$ , gráviton e também o bóson de Higgs (como o próprio nome já diz).

Para descrever a física de todos estes sistemas de partículas foi proposta uma descrição que obedece a equação (6.4). Assim, a função de onda original pode ser reescrita num arranjo das possíveis combinações das funções de cada partícula (equação (6.3)), como pode ser visto na seguinte equação:

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N, t) = \sum_{E_1, \dots, E_N} C(E_1, \dots, E_N, t) \psi_{E_1}(x_1) \dots \psi_{E_N}(x_N),$$

Se gerarmos um novo arranjo das funções de onda, de modo que estas dependam das diferentes possíveis formas de serem contabilizadas, podemos redefinir uma nova função

de onda na forma:

$$\Phi_{n_1, n_2, \dots, n_\infty}(x_1, x_2, \dots, x_N) \equiv \left( \frac{n_1! n_2! \dots n_\infty!}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{E_1, \dots, E_N(n_1, n_2, \dots, n_\infty)} \psi_{E_1}(x_1) \dots \psi_{E_N}(x_N). \quad (6.5)$$

Deste modo, a função de onda original não muda, podendo ser reescrita da seguinte forma:

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N, t) = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} f(n_1, n_2, \dots, n_\infty, t) \Phi_{n_1, n_2, \dots, n_\infty}(x_1, x_2, \dots, x_N),$$

sendo que as funções  $f$  dependem dos coeficientes  $C(E_1, \dots, E_N, t)$ . Além disso, a propriedade de permutação das variáveis  $x_i$  e  $x_j$  é preservada, de modo que as funções  $\Phi$  satisfazem a propriedade de simetria:

$$\Phi_{n_1, n_2, \dots, n_\infty}(\dots, x_i, \dots, x_j, \dots) \equiv \Phi_{n_1, n_2, \dots, n_\infty}(\dots, x_j, \dots, x_i, \dots), \quad (6.6)$$

e a condição de normalização:

$$\int dx_1 \dots dx_N \Phi_{n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty}^\dagger(x_1, \dots, x_N) \Phi_{n_1, n_2, \dots, n_\infty}(x_1, \dots, x_N) = \delta_{n'_1, n_1} \dots \delta_{n'_\infty, n_\infty}. \quad (6.7)$$

Para simplificar notação é preferível procurar uma representação da base de estados do sistema quântico. Esta representação descreve o número de partículas que ocupam cada estado, em função de um conjunto completo de estados de uma única partícula. Por esta razão se define o vetor de estado como:

$$|n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle \leftarrow \Phi_{n_1, n_2, \dots, n_\infty}(\dots, x_j, \dots, x_i, \dots). \quad (6.8)$$

A notação utilizada acima significa que tem  $n_1$  partículas no autoestado 1,  $n_2$  partículas no autoestado 2, e assim por diante para todos os outros autoestados. Esta base deve ser completa e ortonormal, de modo que os autovetores desta devem obedecer as seguintes condições:

$$\langle n'_1, n'_2, \dots, n'_\infty | n_1, n_2, \dots, n_\infty \rangle = \delta_{n'_1, n_1} \dots \delta_{n'_\infty, n_\infty}, \quad (6.9)$$

$$\sum_{n_1, n_2, \dots, n_\infty} |n_1, n_2, \dots, n_\infty\rangle \langle n_1, n_2, \dots, n_\infty| = 1. \quad (6.10)$$

A somatória de completude é sobre todos os números de ocupação, sem restrição. Para fazer com que esta base de estados seja completa, são definidos operadores independentes do tempo  $\mathbf{b}_k$  e  $\mathbf{b}_k^\dagger$  e estes satisfazem as seguintes regras de comutação:

$$[\mathbf{b}_k, \mathbf{b}_{k'}^\dagger] = \delta_{k, k'}, \quad (6.11)$$

$$[\mathbf{b}_k, \mathbf{b}_{k'}] = 0, \quad (6.12)$$

$$[\mathbf{b}_k^\dagger, \mathbf{b}_{k'}^\dagger] = 0. \quad (6.13)$$

São justamente as mesmas regras de comutação dos operadores de construção (ou criação) e destruição (ou aniquilação) do oscilador harmônico quântico. Todas as propriedades destes operadores seguem diretamente das regras de comutação, como por exemplo:

$$\mathbf{b}_k^\dagger \mathbf{b}_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle, \quad (6.14)$$

$$\mathbf{b}_k |n_k\rangle = \sqrt{n_k} |n_k - 1\rangle, \quad (6.15)$$

$$\mathbf{b}_k^\dagger |n_k\rangle = \sqrt{n_k + 1} |n_k + 1\rangle, \quad (6.16)$$

sendo que:

-  $\mathbf{b}_k^\dagger \mathbf{b}_k$  é o operador número de ocupação  $k$ , e o subíndice  $k$  contém informação sobre as autoenergias vinculadas com o autoestado  $|n_k\rangle$ , e possui um espectro de autovalores que inclui todo os inteiros possíveis. Este operador também é hermitiano.

-  $\mathbf{b}_k$  é o operador de destruição (aniquilação), ou seja, diminui o número de ocupação em 1 unidade e multiplica o estado por  $\sqrt{n_k}$ . Este operador não é hermitiano.

-  $\mathbf{b}_k^\dagger$  é o operador de construção (criação), isto é, incrementa o número de ocupação em uma unidade e multiplica o estado por  $\sqrt{n_k + 1}$ . Este operador não é hermitiano.

Os autovalores do operador número de ocupação, são maiores que ou iguais à zero:

$$\begin{aligned} n_k &= \langle n_k | \mathbf{b}_k^\dagger \mathbf{b}_k | n_k \rangle, \\ &= \langle n_k | \mathbf{b}_k^\dagger \sum_{m_k} | m_k \rangle \langle m_k | \mathbf{b}_k | n_k \rangle = \sum_{m_k} \langle n_k | \mathbf{b}_k^\dagger | m_k \rangle \langle m_k | \mathbf{b}_k | n_k \rangle, \\ &= \sum_{m_k} |\langle n_k | \mathbf{b}_k | m_k \rangle|^2 \geq 0. \end{aligned} \quad (6.17)$$

Os operadores definidos acima também seguem as seguintes relações de comutação:

$$[\mathbf{b}_k^\dagger \mathbf{b}_k, \mathbf{b}_k^\dagger] = \mathbf{b}_k^\dagger, \quad (6.18)$$

$$[\mathbf{b}_k^\dagger \mathbf{b}_k, \mathbf{b}_k] = -\mathbf{b}_k. \quad (6.19)$$

Assim, o Hamiltoniano pode ser escrito em função da nova base de autoestados, na seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}, l} \mathbf{b}_k^\dagger \langle k | \hat{T}(x_k) + \hat{V}(x_k) | l \rangle \mathbf{b}_l + \frac{1}{2} \sum_{i, j, \mathbf{k}, l} \mathbf{b}_i^\dagger \mathbf{b}_j^\dagger \langle ij | \hat{V}(x_k, x_l) | lk \rangle \mathbf{b}_l \mathbf{b}_k. \quad (6.20)$$

Por exemplo, o estado fundamental de  $N$  partículas bosônicas é representado por:

$$|\Phi_0(N)\rangle = |N, 0, 0, 0, 0, \dots\rangle, \quad (6.21)$$

onde todas as partículas estão no modo de mais baixa energia. Consideramos aqui uma caixa de volume  $V$  com condições de contorno periódicas, onde este estado preferido tem momentum zero (ocupação macroscópica similar acontece em outras situações com momento diferente de zero). Se o operador de criação e destruição  $\mathbf{b}_0^\dagger$  e  $\mathbf{b}_0$  para o modo de momento zero forem aplicados ao estado fundamental teremos então:

$$\mathbf{b}_0 |\Phi_0(N)\rangle = \sqrt{N} |N-1, 0, 0, 0, 0, \dots\rangle, \quad (6.22)$$

$$\mathbf{b}_0^\dagger |\Phi_0(N)\rangle = \sqrt{N+1} |N+1, 0, 0, 0, 0, \dots\rangle. \quad (6.23)$$

Por esta razão, nem  $\mathbf{b}_0$  nem  $\mathbf{b}_0^\dagger$  aniquilam o estado fundamental, por outro lado, o operador  $\mathbf{b}_0^\dagger$  e  $\mathbf{b}_0$  para o sistema Bosônico modificam a amplitude do estado fundamental pelos valores  $\sqrt{N}$  e  $\sqrt{N+1}$ , que são evidentemente maiores que zero. Como é preferível manipular variáveis intensivas, introduzimos os operadores:

$$\hat{\xi}_0 = \frac{1}{\sqrt{V}} \mathbf{b}_0, \quad (6.24)$$

$$\hat{\xi}_0^\dagger = \frac{1}{\sqrt{V}} \mathbf{b}_0^\dagger, \quad (6.25)$$

com as seguintes propriedades:

$$[\hat{\xi}_0, \hat{\xi}_0^\dagger] = \frac{1}{V}, \quad (6.26)$$

$$\hat{\xi}_0 |\Phi_0(N)\rangle = \sqrt{\frac{N}{V}} |\Phi_0(N-1)\rangle, \quad (6.27)$$

$$\hat{\xi}_0^\dagger |\Phi_0(N)\rangle = \sqrt{\frac{N+1}{V}} |\Phi_0(N+1)\rangle. \quad (6.28)$$

É possível tratar os operadores  $\hat{\xi}_0$  e  $\hat{\xi}_0^\dagger$  como operadores comutáveis<sup>2</sup>, contanto que somente os estados de uma fração finita das partículas que ocupa o modo  $\mathbf{k} = 0$  sejam considerados. Neste processo aproximado as flutuações no número de ocupação do estado fundamental são desprezados.

Na discussão anterior estamos assumindo implicitamente que o sistema é um gás bosônico perfeito, onde todas as partículas estão no estado de momentum zero. Este gás bosônico perfeito é um sistema onde as partículas que pertencem ao gás interagem, e o potencial de interação entre partículas reduz a ocupação do modo preferencial, então o valor médio de ocupação do estado fundamental é dado por:

$$\langle \Psi_0 | \hat{\xi}_0^\dagger \hat{\xi}_0 | \Psi_0 \rangle = \frac{N_0}{V} = n_0, \quad (6.29)$$

<sup>2</sup>Do conceito em inglês “c-numbers”

que é menor do que a densidade total  $\frac{N}{V} = n$ . No entanto, idealmente  $n \cong n_0$  que depende da intensidade de interação entre as partículas que compõem o sistema. Não obstante, a substituição de Bogoliubov<sup>3</sup> de  $\hat{\xi}_0$  e  $\hat{\xi}_0^\dagger$ , que descrevem o estado fundamental de interação sempre que o número de partículas no estado zero-momentum permanece em fração finita de  $N$ . Nós somos induzidos conseqüentemente a escrever o operador do campo de bósons como:

$$\hat{\psi}(\mathbf{x}_l) = \hat{\xi}_0 + \sum_{\mathbf{k}}' \frac{1}{V} e^{i\mathbf{k}\mathbf{x}_l} \mathbf{b}_{\mathbf{k}} = \hat{\xi}_0 + \hat{\varphi}(\mathbf{x}_l) = \sqrt{n_0} + \hat{\varphi}(\mathbf{x}_l), \quad (6.30)$$

onde a linha no somatório significa que omitimos o termo  $\mathbf{k} = 0$ . O operador  $\hat{\varphi}(\mathbf{x}_l)$  não tem componentes de momentum zero, e  $\hat{\xi}_0$  é um operador comutável (operador número  $c$  constante).

A separação de  $\hat{\psi}$  em duas partes modifica o Hamiltoniano (6.1) de forma fundamental. Consideremos a energia potencial de interação como:

$$\mathbf{V}(k, l) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_k d\mathbf{x}_l \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_k) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_l) \hat{V}(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l) \hat{\psi}(\mathbf{x}_k) \hat{\psi}(\mathbf{x}_l). \quad (6.31)$$

Se a equação da expressão  $\hat{\psi}(\mathbf{x}_k)$  for substituída no potencial  $\mathbf{V}(k, l)$ , teremos então:

$$\mathbf{V}_0(k, l) = \frac{1}{2} n_0^2 \int d\mathbf{x}_k d\mathbf{x}_l \hat{V}(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l) \quad (6.32)$$

$$\mathbf{V}_1(k, l) = \frac{1}{2} n_0 \int d\mathbf{x}_k d\mathbf{x}_l \hat{V}(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l) \hat{\varphi}(\mathbf{x}_l) \hat{\varphi}(\mathbf{x}_k), \quad (6.33)$$

$$\mathbf{V}_2(k, l) = \frac{1}{2} n_0 \int d\mathbf{x}_k d\mathbf{x}_l \hat{\varphi}^\dagger(\mathbf{x}_k) \hat{\varphi}^\dagger(\mathbf{x}_l) \hat{V}(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l), \quad (6.34)$$

$$\mathbf{V}_3(k, l) = 2 \frac{1}{2} n_0 \int d\mathbf{x}_k d\mathbf{x}_l \hat{\varphi}^\dagger(\mathbf{x}_k) \hat{V}(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l) \hat{\varphi}(\mathbf{x}_l), \quad (6.35)$$

$$\mathbf{V}_4(k, l) = 2 \frac{1}{2} n_0 \int d\mathbf{x}_k d\mathbf{x}_l \hat{\varphi}^\dagger(\mathbf{x}_k) \hat{V}(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l) \hat{\varphi}(\mathbf{x}_k), \quad (6.36)$$

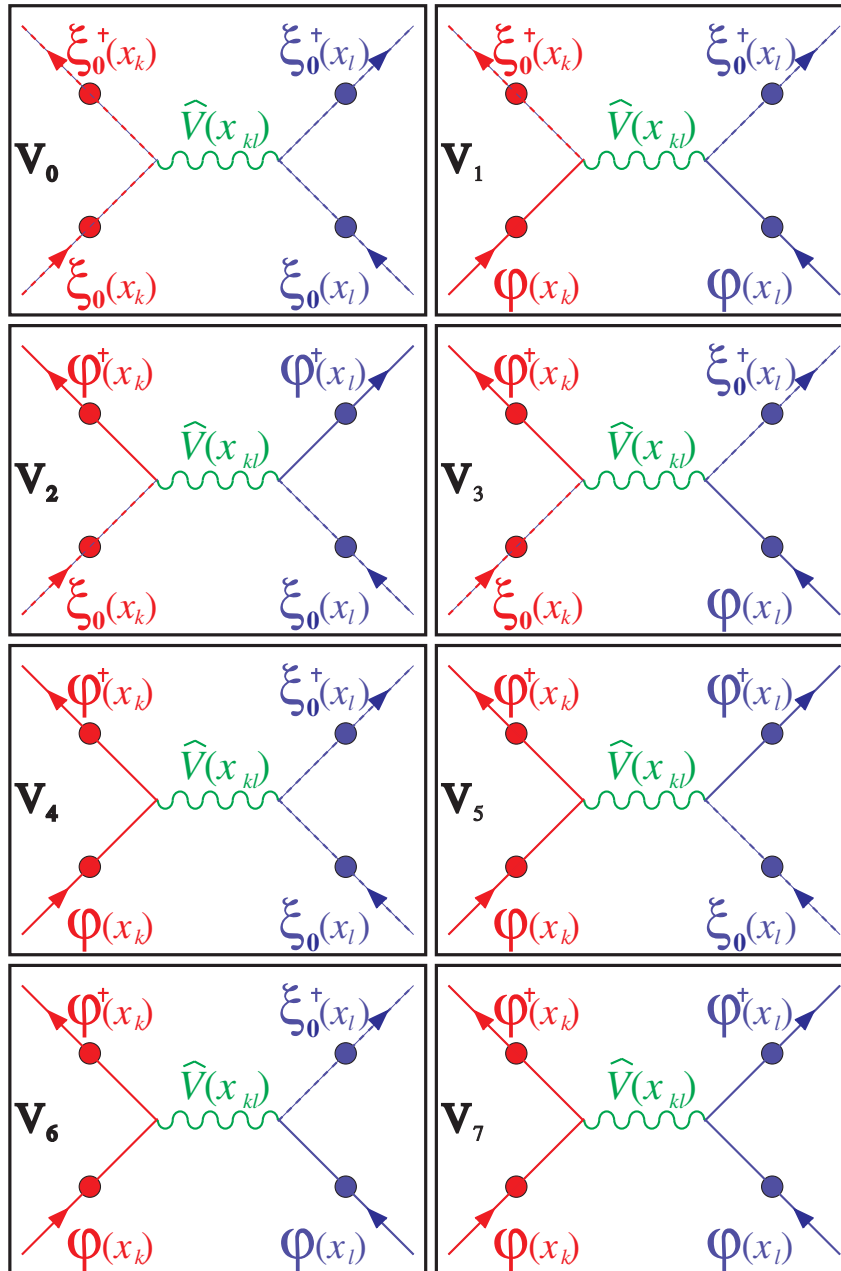
$$\mathbf{V}_5(k, l) = 2 \frac{1}{2} \sqrt{n_0} \int d\mathbf{x}_k d\mathbf{x}_l \hat{\varphi}^\dagger(\mathbf{x}_k) \hat{\varphi}^\dagger(\mathbf{x}_l) \hat{V}(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l) \hat{\varphi}(\mathbf{x}_k), \quad (6.37)$$

$$\mathbf{V}_6(k, l) = 2 \frac{1}{2} \sqrt{n_0} \int d\mathbf{x}_k d\mathbf{x}_l \hat{\varphi}^\dagger(\mathbf{x}_k) \hat{V}(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l) \hat{\varphi}(\mathbf{x}_l) \hat{\varphi}(\mathbf{x}_k), \quad (6.38)$$

$$\mathbf{V}_7(k, l) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}_k d\mathbf{x}_l \hat{\varphi}^\dagger(\mathbf{x}_k) \hat{\varphi}^\dagger(\mathbf{x}_l) \hat{V}(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l) \hat{\varphi}(\mathbf{x}_l) \hat{\varphi}(\mathbf{x}_k). \quad (6.39)$$

Na figura 6.1 indicamos os diferentes processos de interação, esta figura ilustra a contribuição de cada termo do segundo membro do Hamiltoniano (6.20) e equações (6.32 - 6.39). Na figura a linha sólida denota a partícula num estado excitado ( $\hat{\varphi}^\dagger, \hat{\varphi}$ ), a linha ondulada denota a interação do potencial  $\hat{V}(x_{kl}) = \hat{V}(\mathbf{x}_k - \mathbf{x}_l)$ . A linha tracejada denota a partícula no estado fundamental ( $\hat{\xi}_0^\dagger \hat{\xi}_0$ ).

<sup>3</sup>Esta substituição é uma transformação conhecida como transformação de Bogoliubov que é explicada no Apêndice B e aplicada na seguinte seção.



**Figura 6.1:** Diagramas de interação de duas partículas. Possíveis situações de interação entre partículas que se encontram no estado fundamental e de partículas que se encontram no seu estado excitado. Os  $\mathbf{V}_k$  representam cada um dos termos que resultam das equações (6.32 - 6.39).

Por exemplo, analisemos o termo  $\mathbf{V}_5(k, l)$ , a interpretação física deste termo simboliza o processo de aniquilação entre uma partícula que se encontra no estado fundamental representada pela função de onda  $\hat{\xi}_0(x_l)$  e outra partícula que se encontra num estado excitado representada pela função de onda  $\hat{\varphi}(x_k)$  dando como resultado o poten-

cial de interação  $\widehat{V}(x_{kl})$ . Devido ao resultado de da interação  $\widehat{V}(x_{kl})$  é possível criar duas partículas em estados excitados diferentes uma representada com a função de onda  $\widehat{\varphi}^\dagger(x_l)$  e a outra  $\widehat{\varphi}^\dagger(x_k)$ . Um procedimento análogo é feito para os outros termos do potencial de interação. Esta interpretação dos termos que contribuem na interação entre partículas vai permitir considerar termos do Hamiltoniano de muitas partículas que são relevantes para a demonstrar o Hamiltoniano do Condensado de Bose-Einstein, desenvolvido na seguinte seção e apresentado com mais detalhe no Apêndice B.

## 6.2 Condensados de Bose-Einstein.

A condensação de Bose-Einstein [158, 159, 160] é um fenômeno que ocorre em muitas áreas da física, que vão desde a matéria condensada até a astrofísica, passando inclusive pela física de partículas elementares. Um condensado é constituído de um número grande de partículas bosônicas, diluídas num volume  $V$ , que colapsam ao estado de mais baixa energia, atingindo uma temperatura muito baixa, próxima do zero absoluto. Este estado da matéria é comumente chamado de superfluido. As interações entre as partículas do condensado ocorrem através de colisões com transferência muito pequena de momento. Estas colisões acontecem mais frequentemente entre duas partículas, pois interações por colisões de dois corpos são mais prováveis de acontecerem do que três ou mais, e podem ser caracterizadas utilizando o parâmetro “ $a$ ”, do comprimento de espalhamento de ondas “ $s$ ” [157]. Com um sistema nesta configuração, é possível estudar efeitos quânticos em escala macroscópica.

Alguns sistemas têm sido criados em laboratórios, contendo bósons como uma extensão de partículas fermiônicas, como acontece no caso do  $^3\text{He}$  em líquidos e de elétrons em metais. Durante muitos anos os físicos acreditaram que seria impossível formar um BEC porque o sistema congelaria antes de atingir o estado gasoso. Em 1959, foi iniciado um estudo sobre a possibilidade de se criar BEC utilizando átomos de Hidrogênio [161]. Estes foram resfriados e capturados numa armadilha magnética e posteriormente um condensado foi criado experimentalmente com um certo grau de sucesso [162, 163]. Estas experiências foram limitadas pela recombinação de átomos individuais para formar moléculas [164], o que prejudicava a formação do condensado. Tentativas posteriores foram realizadas utilizando vapor de metais alcalinos, como Césio [165] e Lítio [166]. Finalmente, em 1995 foi possível criar BEC utilizando átomos de Rubídio [167] e Sódio [168] em armadilhas magneto-ópticas.



Nosso propósito neste trabalho é reproduzir a dinâmica do condensado bosônico utilizando um sistema de RMN contendo núcleos quadrupolares.

Reescrevendo o Hamiltoniano do sistema de  $N$  partículas (equação (6.1)) na representação de segunda quantização (equação (6.20)), sendo que  $\langle k | \hat{T}(\mathbf{x}_k) + \hat{V}(\mathbf{x}_k) | l \rangle = \hbar\omega_{\mathbf{k}_k} \delta_{\mathbf{k}_k, \mathbf{k}_l} = \hbar\omega_{\mathbf{k}_k}$  e  $\langle ij | \hat{V}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l) | lk \rangle = \langle 12 | \hat{V}(\mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l) | 34 \rangle = \mathbf{V}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4}$ , temos:

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \mathbf{V}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \mathbf{b}_{\mathbf{k}_1}^{\dagger} \mathbf{b}_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} \mathbf{b}_{\mathbf{k}_3} \mathbf{b}_{\mathbf{k}_4}, \quad (6.40)$$

onde o primeiro termo representa o Hamiltoniano de uma partícula e o segundo termo representa a interação entre duas partículas, com momento inicial  $\mathbf{k}_3$  e  $\mathbf{k}_4$  e momento final  $\mathbf{k}_1$  e  $\mathbf{k}_2$ , obviamente após o espalhamento.

Consideramos que a colisão preserva a conservação de momento e que a interação é de curto alcance, temos:

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4. \quad (6.41)$$

Podemos então descrever o potencial de interação da seguinte forma:  $\mathbf{V}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \simeq \frac{g}{2V} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4}$

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^{\dagger} \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \frac{g}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \mathbf{b}_{\mathbf{k}_1}^{\dagger} \mathbf{b}_{\mathbf{k}_2}^{\dagger} \mathbf{b}_{\mathbf{k}_3} \mathbf{b}_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4}. \quad (6.42)$$

Onde os potenciais  $\mathbf{V}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4)$  foram substituídos pelo pseudopotencial  $g$ . O elemento de matriz constante  $g$  pode ser determinado contanto que  $\mathcal{H}$  reproduza corretamente as propriedades de espalhamento de dois corpos no vácuo. É possível mostrar que a amplitude de espalhamento está relacionada ao potencial de interação de dois corpos [169], e considerando aproximações de primeira ordem temos:

$$g = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}, \quad (6.43)$$

lembrando que  $a$  é o parâmetro do comprimento de espalhamento de ondas  $s$  e  $m$  a massa das partículas. Assumindo que o condensado é macroscopicamente ocupado, isto é, um número maior de partículas está no estado com  $\mathbf{k} = 0$ , podemos determinar o espectro de excitação do condensado. A teoria de Bogoliubov assume que os operadores  $\mathbf{b}_0$  e  $\mathbf{b}_0^{\dagger}$  podem ser tratados como operadores comutáveis de magnitude  $N_0^{1/2}$ , onde  $N_0$  representa o número de partículas no estado fundamental. Outra consideração importante é que termos de até segunda ordem de  $\mathbf{b}_0$  e  $\mathbf{b}_0^{\dagger}$  são considerados importantes no Hamiltoniano. Também temos que ter presente a condição de Depleção<sup>4</sup>, e isto significa que o número de

<sup>4</sup>Tradução do inglês “Depletion”

partículas no estado fundamental  $N_0$  é muito próximo ao número de partículas total  $N$ , satisfazendo a desigualdade  $N - N_0 \ll N$  (ou  $N \approx N_0$ ). Além das duas considerações acima comentadas, tem uma que é considerada a mais importante, que é a transformação dos operadores  $\mathbf{b}_{\mathbf{k}}$  e  $\mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger$  em função de novos operadores  $\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}$  e  $\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}^\dagger$ , que também satisfazem as propriedades de comutação (equações (6.11), (6.12) e (6.13)).

Utilizando a teoria de Bogoliubov, é possível demonstrar que o Hamiltoniano do sistema de partículas pode ser expresso como:

$$\mathcal{H} = \frac{g}{2V} (\mathbf{N}^2 - \mathbf{N} + \mathcal{M}), \quad (6.44)$$

onde  $\mathcal{M}$  representa o termo de interação entre partículas do estado fundamental e partículas em estados excitados (simplificação do termo do hamiltoniano  $\mathcal{H}_{int}$  expresso na equação (B.35)) pode ser representado como:

$$\mathcal{M} = -\frac{V}{g} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ \left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{g}{V}N \right) - E_{\mathbf{k}} \right] \mathbf{1} + \frac{V}{g} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} E_{\mathbf{k}} \left( \hat{\alpha}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{\mathbf{k}} + \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}} \right). \quad (6.45)$$

O Hamiltoniano da equação (6.44) continua sendo muito estudado, e existe uma bibliografia muito extensa e bem detalhada [155, 157, 170, 171, 172, 173]. No Apêndice B apresentamos um resumo da demonstração deste Hamiltoniano.

## 6.3 RMN em Sistemas Quadrupolares

No Capítulo 3 apresentamos a teoria de um sistema de RMN contendo núcleos quadrupolares, que agora utilizaremos para descrever a nossa segunda aplicação. Vamos considerar o Hamiltoniano do sistema no referencial girante<sup>5</sup> (equação (3.34)) com frequência  $\omega$ :

$$\mathcal{H}_{RMN} = -(\omega_L - \omega) \mathbf{I}_z + \frac{\omega_Q}{6} (3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2). \quad (6.46)$$

Como pretendemos simular a evolução de BEC, utilizando um sistema de RMN contendo núcleos quadrupolares, é conveniente expressar o Hamiltoniano acima em termos do operador Número. Para realizar este objetivo vamos descrever algumas das propriedades do operador de momento  $\mathbf{I}_z$ :

Para spin  $I = 1/2$ :

$$\mathbf{I}_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1+0 & 0 \\ 0 & 1-2 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -2 \end{bmatrix},$$

<sup>5</sup>Por simplicidade estamos ignorando a constante de Planck  $\hbar$ .

$$\begin{aligned}
\mathbf{I}_z &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \\
\mathbf{I}_z &= \frac{1}{2} \mathbf{1} - \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b}, \\
\mathbf{I}_z &= \frac{1}{2} \mathbf{1} - \mathbf{N}.
\end{aligned} \tag{6.47}$$

Para spin  $I = 1$ , temos que:

$$\begin{aligned}
\mathbf{I}_z &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1+0 & 0 & 0 \\ 0 & 1-1 & 0 \\ 0 & 0 & 1-2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}, \\
\mathbf{I}_z &= \mathbf{1} - \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b}, \\
\mathbf{I}_z &= \mathbf{1} - \mathbf{N}.
\end{aligned} \tag{6.48}$$

Para spin  $I = 3/2$ , temos que:

$$\begin{aligned}
\mathbf{I}_z &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 3+0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3-2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3-4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3-6 \end{bmatrix}, \\
\mathbf{I}_z &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{bmatrix} + \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -6 \end{bmatrix}, \\
\mathbf{I}_z &= \frac{3}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 \end{bmatrix}, \\
\mathbf{I}_z &= \frac{3}{2} \mathbf{1} - \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b}, \\
\mathbf{I}_z &= \frac{3}{2} \mathbf{1} - \mathbf{N}.
\end{aligned} \tag{6.49}$$

Como pode ser deduzido das expressões acima, podemos generalizar para qualquer valor de spin  $I$ :

$$\mathbf{I}_z = I \mathbf{1} - \mathbf{N}. \tag{6.50}$$

Substituindo esta expressão no Hamiltoniano quadrupolar, temos que:

$$\mathcal{H}_{RMN} = -(\omega_L - \omega)(I \mathbf{1} - \mathbf{N}) + \frac{\omega_Q}{6} \left( 3(I \mathbf{1} - \mathbf{N})(I \mathbf{1} - \mathbf{N}) - \mathbf{I}^2 \right).$$

Logo, utilizando a definição  $\mathbf{I}^2 = I(I+1)\mathbf{1}$ , podemos deduzir que:

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{RMN} &= -(\omega_L - \omega)(I\mathbf{1} - \mathbf{N}) + \frac{\omega_Q}{6} \left( 3(I^2\mathbf{1} - 2I\mathbf{N} + \mathbf{N}^2) - I(I+1)\mathbf{1} \right), \\ \mathcal{H}_{RMN} &= +\frac{\omega_Q}{2}\mathbf{N}^2 + (\omega_L - \omega)\mathbf{N} - \omega_Q I\mathbf{N} - (\omega_L - \omega)I\mathbf{1} + \frac{\omega_Q}{2}I^2\mathbf{1} - \omega_Q \frac{I(I+1)}{6}\mathbf{1}.\end{aligned}$$

Assim, para qualquer valor de spin quadrupolar temos:

$$\mathcal{H}_{RMN} = \frac{\omega_Q}{2}\mathbf{N}^2 + (\omega_L - \omega - \omega_Q I)\mathbf{N} + \left( \frac{\omega_Q}{2}I^2 - (\omega_L - \omega)I - \omega_Q \frac{I(I+1)}{6} \right) \mathbf{1}. \quad (6.51)$$

A expressão acima pode ser simplificada na forma (6.44):

$$\mathcal{H}_{RMN} = \frac{\omega_Q}{2} \left\{ \mathbf{N}^2 + \frac{2(\omega_L - \omega - \omega_Q I)}{\omega_Q} \mathbf{N} + \frac{2\left(\frac{\omega_Q}{2}I^2 - (\omega_L - \omega)I - \omega_Q \frac{I(I+1)}{6}\right)}{\omega_Q} \mathbf{1} \right\}. \quad (6.52)$$

Como pode ser constatado da expressão acima, conseguimos obter o Hamiltoniano quadrupolar em termos de operador Número. Embora o número de níveis de energia no nosso sistema quadrupolar seja limitado, pelo valor de spin nuclear  $I$  considerado como um parâmetro no processo de simulação quântica. Neste caso podemos chamar o nosso operador Número como operador Número truncado [29].

### 6.3.1 Conseqüências da comparação de sistemas quânticos

A equação (6.52) descreve um Hamiltoniano geral em função do spin nuclear, que pode ser de qualquer valor, desde que seja  $I > 1/2$ . Neste trabalho, estudamos dois sistemas distintos, um com spin  $I = 3/2$  e outro com spin  $I = 7/2$ . Os resultados experimentais das simulações, bem como comparações com as previsões teóricas são apresentados na próxima seção.

#### Caso do spin nuclear $I = 3/2$

Analisando o Hamiltoniano (6.44), chegamos a conclusão de que é necessário sintonizar o transmissor e o receptor do espectrômetro em determinados valores de frequências. Comparando os segundos termos de ambos os Hamiltonianos, equação (6.44) e (6.52), encontramos a seguinte condição:

$$\begin{aligned}-1 &= \frac{2(\omega_L - \omega - \omega_Q I)}{\omega_Q}, \\ -\omega_Q &= 2\omega_L - 2\omega - \omega_Q 2I, \\ 2\omega &= 2\omega_L + \omega_Q - \omega_Q 2I, \end{aligned} \quad (6.53)$$

$$\frac{2(\omega_L - \omega)}{\omega_Q} = 2I - 1, \quad (6.54)$$

Esta última expressão é válida para qualquer valor de spin quadrupolar. Neste primeiro caso analisaremos os experimentos num sistema do núcleo quadrupolar  $I = 3/2$ , logo temos que:

$$2\omega = 2\omega_L + \omega_Q - 3\omega_Q, \quad (6.55)$$

$$\omega = \omega_L - \omega_Q, \quad (6.56)$$

o valor de  $\omega$ , encontrado acima, é o que deve ser utilizado para simular um BEC, como podemos constatar utilizando este valor no Hamiltoniano quadrupolar (6.52), como apresentamos a seguir:

$$\mathcal{H}_{RMN} = \frac{\omega_Q}{2} (\mathbf{N}^2 - \mathbf{N} - 2 \mathbf{1}). \quad (6.57)$$

Comparando com a equação (6.44) podemos encontrar uma relação entre duas grandezas físicas:

$$\frac{\omega_Q}{2} \propto \frac{g}{2V}, \quad (6.58)$$

$$-2 \mathbf{1} \propto \mathcal{H}_{int}. \quad (6.59)$$

Como pode ser observado, existem duas conseqüências desta simulação quântica:

**Primeiro:** O valor do potencial de interação entre partículas que formam parte do condensado é diretamente proporcional ao acoplamento quadrupolar do sistema de RMN, isto é:  $\omega_Q \propto \frac{g}{V}$ .

**Segundo:** Os bósons que não formam parte do condensado e além disso que interagem com o condensado, contribuem com uma energia constante para a energia total do condensado, criando assim um valor mínimo de energia.

### Caso do spin nuclear $I = 7/2$

Para spin  $I = 7/2$ , encontramos a seguinte condição:

$$\begin{aligned} -1 &= \frac{2(\omega_L - \omega - \omega_Q I)}{\omega_Q}, \\ -\omega_Q &= 2\omega_L - 2\omega - \omega_Q 7, \\ \omega &= \omega_L - 3\omega_Q. \end{aligned} \quad (6.60)$$

Utilizando o resultado acima podemos encontrar o Hamiltoniano quadrupolar como um procedimento análogo ao do primeiro caso:

$$\mathcal{H}_{RMN} = \frac{\omega_Q}{2} (\mathbf{N}^2 - \mathbf{N} - 14 \mathbf{1}). \quad (6.61)$$

Se consideramos o terceiro termo do hamiltoniano da equação (6.52) e utilizando a equação (6.54) encontramos que podemos simplificar o hamiltoniano de (6.52) na forma:

$$\mathcal{H}_{RMN} = \frac{\omega_Q}{2} \left\{ \mathbf{N}^2 - \mathbf{N} - \frac{4I^2 - 2I}{3} \mathbf{1} \right\}, \quad (6.62)$$

esta é uma forma mais compacta que depende somente do valor de spin do sistema quadrupolar de RMN e junto com as expressões (6.53) e (6.54) facilita a sua interpretação e outras futuras aplicações.

Por outro lado, para que a expressão (6.58) represente uma igualdade, tem que existir uma constante de proporcionalidade, pois ambos termos estão vinculados com a energia. No caso de um condensado bosônico utilizando átomos de Césio, consideramos a massa  $m = 2.21 \times 10^{-25}$  kg, o valor  $a = 1200a_0$  do parâmetro de comprimento de espalhamento de ondas,  $s$  [174], sendo  $a_0 = 0.0529$  nm o valor do Radio de Bohr. Temos então que o valor do Pseudopotencial é:

$$g = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m} = 0,3345 \times 10^{-52} \frac{(\text{Joules-seg})^2 \text{ m}}{\text{kg}}, \quad (6.63)$$

sendo que, para um número de densidade ( $n$ ) aproximado de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ , e supondo  $2 \times 10^6$  átomos, e o volume  $V = 2 \times 10^{-11} \text{ m}^3$  encontramos:

$$\begin{aligned} \frac{g}{2V} &= \frac{0,3345 \times 10^{-52} (\text{Joules m}^3)}{2(2 \times 10^{-11} \text{m}^3)}, \\ \frac{g}{2V} &= 0,8363 \times 10^{-42} \text{ Joules}. \end{aligned} \quad (6.64)$$

Por outro lado, calculamos o termo que fornece a informação sobre o sistema de RMN. Considerando a constante de Planck, o acoplamento quadrupolar do sistema de RMN no sistema de  $^{23}\text{Na}$ , é dado por:

$$\frac{\hbar\omega_Q}{2} = \frac{\hbar 2\pi 16,9 \times 10^3 \text{ Hz}}{2} = 5,599 \times 10^{-30} \text{ Joules}. \quad (6.65)$$

Portanto, das equações (6.64) e (6.65) podemos encontrar a expressão  $Cte \frac{g}{2V} \equiv \frac{\hbar\omega_Q}{2}$ , logo a constante é dada por:

$$Cte = 6,6949 \times 10^{12}. \quad (6.66)$$

Similarmente, considerando o sistema quadrupolar de RMN contendo  $^{133}\text{Cs}$  temos:

$$\frac{\hbar\omega_Q}{2} = \frac{\hbar 2\pi 6,2 \times 10^3 \text{ Hz}}{2} = 2.0541 \times 10^{-30} \text{ Joules}. \quad (6.67)$$

Logo, o valor da constante  $Cte$  é dado por:

$$Cte = 2,4561 \times 10^{12}. \quad (6.68)$$

Usando a expressão (6.58), vemos que é possível calcular quantitativamente a constante de proporcionalidade para cada tipo de átomos de um Condensado de Bose-Einstein e para cada espécie de sistema de núcleos quadrupolares de RMN.

Na próxima seção discutiremos a realização experimental da simulação de dois condensados bosônicos, através dos dois sistemas de RMN, contando núcleos quadrupolares, onde os parâmetros calculados nesta seção serão utilizados.

## 6.4 Procedimento Experimental

### 6.4.1 Sistema físico: Núcleos de Sódio em SDS e de Césio em Cs-PFO

Para desenvolver nossos experimentos foram utilizados cristais líquidos liotrópicos de Dodecil Sulfato de Sódio (núcleo com spin  $I = 3/2$ ) e o Césio Pentadecanofluorooctanoato (núcleo com spin  $I = 7/2$ ). As duas amostras possuem aproximadamente as mesmas características. O espectrômetro Varian INOVA de 400 MHz foi utilizado e os experimentos foram realizados a temperatura ambiente. No Capítulo 3 estes tópicos foram mais explicitamente discutidos.

### 6.4.2 Implementação de estados quânticos

O núcleo quadrupolar possui momento angular de spin bem definido. Quando um núcleo é submetido a um campo magnético intenso e constante, os estados de momento angular de spin perdem a degenerescência. Uma forma de expressar o estado quântico do sistema quadrupolar é utilizando a representação de matriz densidade.

$$\rho = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}_0}}{\text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}_0})}, \quad (6.69)$$

$$\rho \approx \frac{1}{\text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}_0})} (\mathbf{1} - \beta\mathcal{H}_0), \quad (6.70)$$

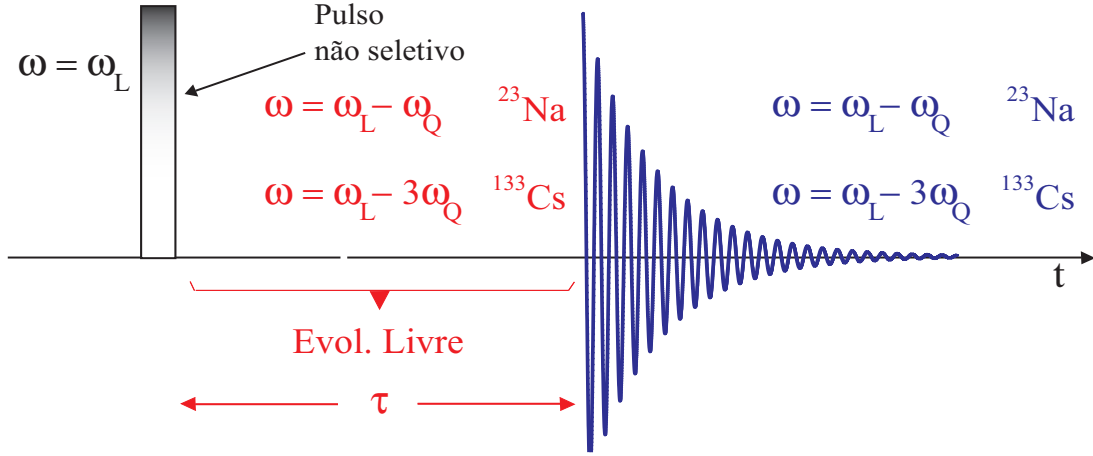
onde o segundo termo<sup>6</sup>,  $\beta\mathcal{H}_0 = \rho_0$ , é a matriz densidade de desvio [60], que pode ser descrita como:

$$\rho_0 = a \left| \frac{3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{3}{2} \right| + b \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2} \right| + c \left| \frac{-1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{-1}{2} \right| + d \left| \frac{-3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{-3}{2} \right|, \quad (6.71)$$

<sup>6</sup>O limite de validade desta aproximação foi discutido junto à equação (3.13).

$$\rho_0 = \sum_{m=\frac{3}{2}}^{\frac{-3}{2}} P_m |m\rangle \langle m|, \quad (6.72)$$

Utilizando as técnicas atuais não é possível detectar diretamente este estado, sendo



**Figura 6.2:** Seqüência de pulso usada para implementar a simulação do condensado de Bose-Einstein com a técnica experimental de RMN de núcleos quadrupolares.

necessário a aplicação de pulsos de leitura. Uma outra possibilidade é criar superposições dos autoestados. Em RMN, também é possível tomografar a matriz densidade, aplicando rotações apropriadas e realizando medidas, conseguindo assim determinar o estado quântico do sistema [94, 175, 176].

Aplicando um pulso de  $\frac{\pi}{2}$  no sistema (figura 6.2) é possível criar uma superposição de estados que pode ser representado matematicamente na forma:

$$\begin{aligned} \rho_0 \left( \frac{\pi}{2} \right) = & a' \left| \frac{3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{3}{2} \right| + a' \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2} \right| + a' \left| \frac{-1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{-1}{2} \right| + a' \left| \frac{-3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{-3}{2} \right| + \\ & b' \left| \frac{3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2} \right| + c' \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{-1}{2} \right| + d' \left| \frac{-1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{-3}{2} \right| + \\ & b'^* \left| \frac{1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{3}{2} \right| + c'^* \left| \frac{-1}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2} \right| + d'^* \left| \frac{-3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{-1}{2} \right|. \end{aligned} \quad (6.73)$$

Os termos do tipo  $|m\rangle \langle m-1|$  e  $|m-1\rangle \langle m|$  são medidos diretamente sem precisar nenhum tipo de rotação da matriz densidade (este caso é especial, nos demais é necessário aplicar rotações, pulsos de radiofrequência). Podemos ainda construir uma mistura estatística de estados superpostos, mas este tipo de superposição é diferente com uma superposição uniforme de estados. O estado criado com apenas um pulso de  $\frac{\pi}{2}$  não possui os elementos do tipo  $\left| \frac{-3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{1}{2} \right|$  ou  $\left| \frac{-3}{2} \right\rangle \left\langle \frac{3}{2} \right|$  e seus recíprocos complexos.

Para realizar a simulação de um BEC, precisamos expressar a matriz densidade de RMN em função do operador Número, como discutido anteriormente. Sabemos que a



matriz densidade de desvio depende do operador de momento angular de spin  $\mathbf{I}_z$ , como pode ser observado da equação (6.70). Lembrando que nossos sistemas físicos quadrupolares satisfazem a condição  $|\omega_L| \gg |\omega_Q|$ , e é por isto que podemos expressar a matriz densidade na forma (ver seção 3.1):

$$\rho \approx \frac{1}{\text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}_0})} \left( \mathbf{1} + \frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T} \mathbf{I}_z \right), \quad (6.74)$$

Assim, utilizando a equação (6.50), podemos reescrever a matriz densidade:

$$\begin{aligned} \rho &\approx \frac{1}{\text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}_0})} \left( \mathbf{1} + \frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T} (I \mathbf{1} - \mathbf{N}) \right), \\ \rho &\approx \frac{1}{\text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}_0})} \left( 1 + \frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T} I \right) \mathbf{1} - \frac{1}{\text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}_0})} \frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T} \mathbf{N}. \end{aligned} \quad (6.75)$$

Desta expressão matemática podemos escrever a matriz densidade de desvio em função dos autoestados do operador Número:

$$\rho_0 \propto \mathbf{N}, \quad (6.76)$$

$$\rho_0 \propto a|0\rangle\langle 0| + b|1\rangle\langle 1| + c|2\rangle\langle 2| + d|3\rangle\langle 3|. \quad (6.77)$$

Após a aplicação do pulso de  $\frac{\pi}{2}$  (representamos por  $\mathbf{U}\left(\frac{\pi}{2}\right)$ ) o sistema evolui para o estado descrito por:

$$\rho' \approx \frac{1}{\text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}_0})} \left( 1 + \frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T} I \right) \mathbf{1} - \mathbf{U}\left(\frac{\pi}{2}\right) \rho_0 \mathbf{U}^\dagger\left(\frac{\pi}{2}\right). \quad (6.78)$$

Logo, o estado quântico do sistema é representado pela matriz densidade de desvio:

$$\begin{aligned} \mathbf{U}\left(\frac{\pi}{2}\right) \rho_0 \mathbf{U}^\dagger\left(\frac{\pi}{2}\right) &\propto a'|0\rangle\langle 0| + a'|1\rangle\langle 1| + a'|2\rangle\langle 2| + a'|3\rangle\langle 3| + \\ &f|0\rangle\langle 1| + g|1\rangle\langle 2| + h|2\rangle\langle 3| + \\ &f^*|1\rangle\langle 0| + g^*|2\rangle\langle 1| + h^*|3\rangle\langle 2|, \end{aligned} \quad (6.79)$$

Esta matriz densidade será utilizada para descrever, com ajuda de processos numéricos, a evolução livre do condensado bosônico, que discutiremos nas seguintes seções.

### 6.4.3 Utilizando a RMN para simular condensados de Bose-Einstein

As condições físicas para a evolução do estado quântico durante um tempo  $\tau$ , são descritas pelas equações (6.56) para o Sódio e a equação (6.60) para o Césio, como pode

ser observado da seqüência de pulsos (figura 6.2). Logo, para avaliar a evolução da simulação do BEC em função do tempo, consideramos mudança das intensidades de cada uma das linhas dos espectros em cada tempo  $\tau$ , para cada espécie nuclear. Na figura 3.4 apresentamos a rotulagem das linhas espectrais e estas serão utilizadas nos nossos resultados experimentais.

A simulação do BEC realizada experimentalmente segundo o Hamiltoniano de RMN quadrupolar:

$$\mathbf{U}_{Exp}(t) = e^{-i\mathcal{H}_{RMN}t} \implies \mathbf{U}_{Exp}(t) \rho' \mathbf{U}_{Exp}^\dagger(t). \quad (6.80)$$

Dos resultados experimentais e simulação numérica (figura 6.3 e 6.5), vemos um incremento do número de oscilações (que corresponde à diferença de energia entre as transições dos autoestados envolvidos) das respectivas intensidades das linhas do espectro. A partir dos resultados, podemos observar que a principal informação da simulação do condensado se encontra na fase do elemento da matriz densidade que envolve os autoestados da transição observada, que são os coeficientes  $f$ ,  $g$  e  $h$  e seus conjugados complexos da equação (6.79).

Podemos entender isto lembrando que a RMN detecta os elementos da matriz densidade de primeira ordem sem utilizar pulsos de leitura [94]. Logo, a variação da intensidade das linhas do espectro num intervalo fixo de tempo contém a informação das energias que estão vinculadas com a transição observada. Para visualizar melhor este ponto vejamos o seguinte procedimento que descreveremos em seguida. Considerando o autoestado  $|N\rangle$  e o autoestado  $|N+1\rangle$  calculamos a energia média para o Hamiltoniano do BEC (??), e podemos escrever os valores  $E_N$  e  $E_{N+1}$  como sendo:

$$\begin{aligned} \langle N | \mathcal{H} | N \rangle &\propto N^2 - N + \langle N | \mathcal{M} | N \rangle, \\ \langle N+1 | \mathcal{H} | N+1 \rangle &\propto (N+1)^2 - (N+1) + \langle N+1 | \mathcal{M} | N+1 \rangle, \end{aligned}$$

além do coeficiente  $\frac{g}{2V}$ , calculando a diferença entre estas energias, encontramos que:

$$\begin{aligned} \langle N+1 | \mathcal{H} | N+1 \rangle - \langle N | \mathcal{H} | N \rangle &\propto (N+1)^2 - (N+1) + \langle N+1 | \mathcal{M} | N+1 \rangle \\ &\quad - \left( N^2 - N + \langle N | \mathcal{M} | N \rangle \right), \\ \langle N+1 | \mathcal{H} | N+1 \rangle - \langle N | \mathcal{H} | N \rangle &\propto N. \end{aligned} \quad (6.81)$$

O resultado acima indica o número de oscilações<sup>7</sup> das transições vinculadas aos autoestados envolvidos em um dado intervalo de tempo. Outra observação, que vale a pena

<sup>7</sup>Esta relacionada com a energia quantizada entre autoestados.

comentar, é que o simples processo de submeter o núcleo ao campo estático gera os possíveis autoestados que teriam uma “analogia” com os autoestados de Fock<sup>8</sup>. Mas estes autoestados representam uma mistura estatística de autoestados do operador Número, truncado pelo valor do spin nuclear  $I$  [29]. Esta mistura estatística de estados à temperatura ambiente é inerente do sistema de RMN.

Os resultados experimentais das simulações do Condensado de Bose-Einstein foram comparados com as previsões teóricas, calculadas utilizando métodos numéricos. Para calcular a previsão teórica, utilizamos o operador que representa a evolução temporal do sistema de acordo com o hamiltoniano do BEC ( $\mathbf{U}_{BEC}(t)$ ). O operador de evolução é aplicado no operador da matriz densidade,  $\rho'$  equação (6.78), resultando na seguinte expressão:

$$\mathbf{U}_{BEC}(t) = e^{-i(\mathbf{N}^2 - \mathbf{N} + \mathcal{H}_{int})t} \implies \mathbf{U}_{BEC}(t) \rho' \mathbf{U}_{BEC}^\dagger(t). \quad (6.82)$$

onde o termo  $\mathcal{H}_{int}$  é o valor constante da demonstração no Apêndice B e a condição (6.59).

## 6.5 Discussões e Conclusões

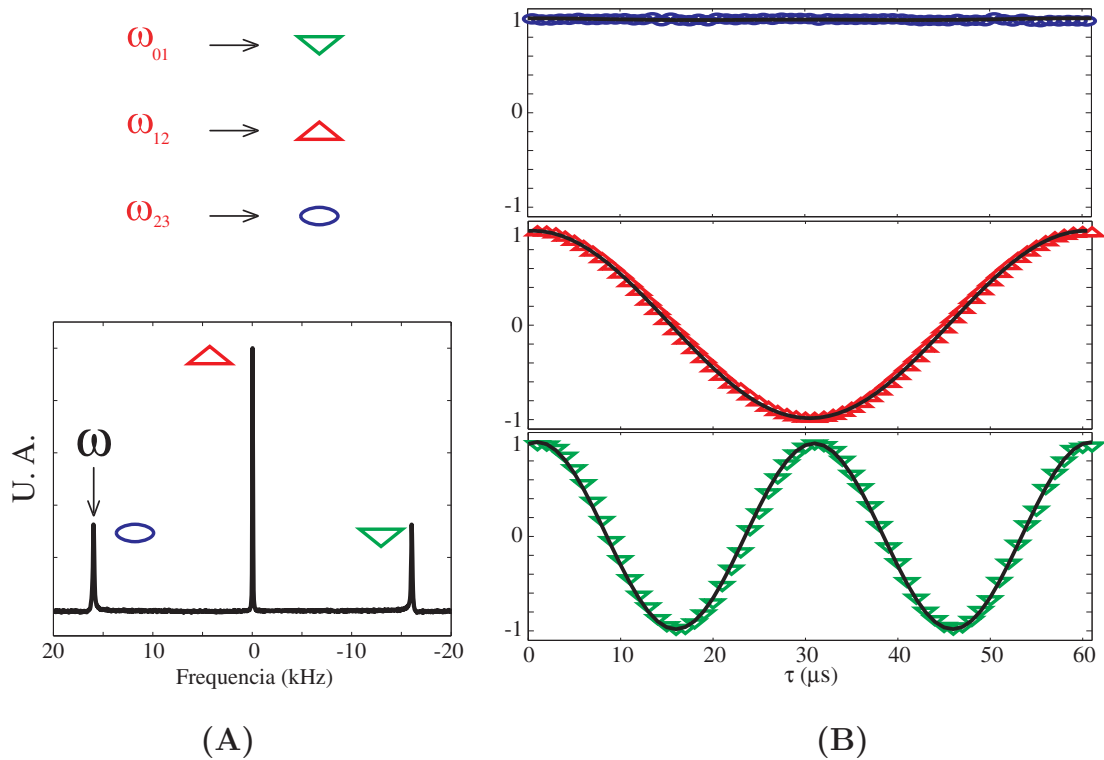
A partir do trabalho analítico mostrado nas primeiras seções deste capítulo e no Apêndice B, foi possível mostrar que a dinâmica de um sistema de RMN, contendo núcleos quadrupolares pode ser descrito como um caso especial de BEC (ver equação (6.52)). Utilizando os resultados teóricos descritos nas primeiras seções, foi possível simular dois tipos de condensados bosônicos. Dois sistemas de RMN foram usados, núcleos de  $^{23}\text{Na}$  ( $I = 3/2$ ) e núcleos de  $^{133}\text{Cs}$  ( $I = 7/2$ ), estes sistemas representam dois sistemas com diferentes números de quase-partículas na descrição do condensado bosônico.

Na figura 6.3 apresentamos resultados experimentais (símbolos) da simulação do BEC usando núcleos de Sódio e a simulação numérica (linha contínua) considerando o Hamiltoniano do BEC. Um procedimento experimental semelhante foi feito para o núcleo de Césio (figura 6.5). Foi considerada a notação utilizada no Capítulo 3 da figura 3.4 para rotular cada linha do espectro do núcleo de Sódio e do núcleo de Césio (figuras 6.3A e 6.5A respectivamente). O dado experimental de cada linha do espectro foi normalizado segundo o seu máximo valor de amplitude para cada espécie nuclear (apresentado na figura 6.3B para o núcleo de Sódio e na figura 6.5B para o núcleo de Césio).

Na figura 6.5B, dos resultados do núcleo de Césio, podemos perceber uma pequena

---

<sup>8</sup>Os estados de Fock são autoestados do Operador Número ( $\mathbf{N}$ ) [177].



**Figura 6.3:** Resultados experimentais (símbolos) e ajuste usando processos numéricos (linha contínua) do sistema quadrupolar de spin  $I = 3/2$ , para o núcleo de Sódio na amostra de SDS. (A) Espectro experimental, os símbolos indicam o resultado que corresponde a cada linha do espectro segundo ao valor da transição apresentada na figura 3.4. O símbolo  $\omega$  representa o valor da frequência segundo a equação (6.56). (B) Resultados experimentais no intervalo de tempo  $\tau$  segundo a condição calculada para o núcleo de Sódio.

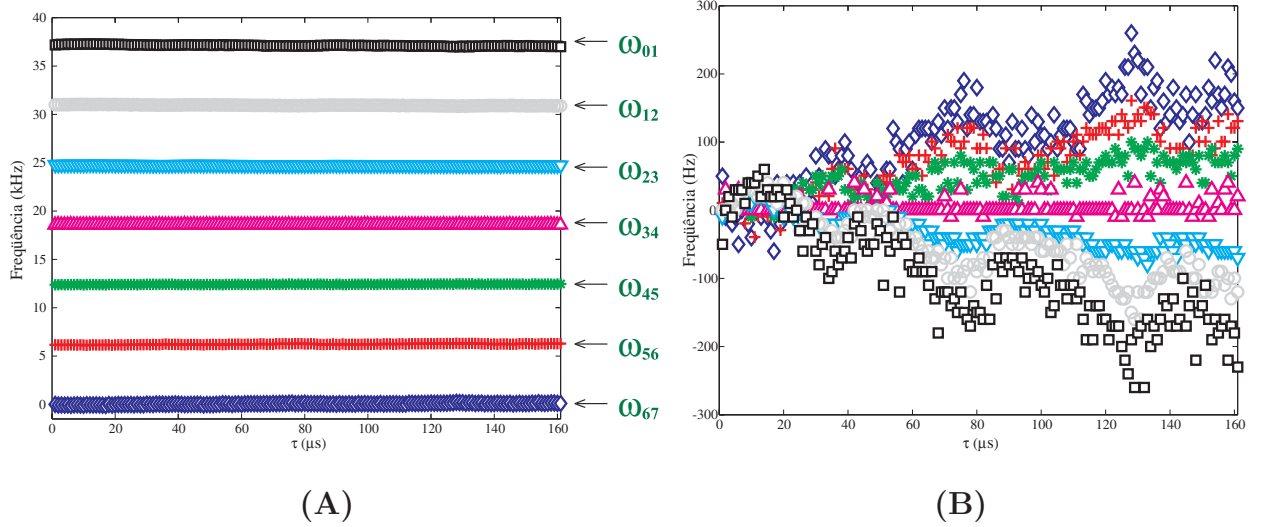
perda de fase entre os dados experimentais e o ajuste do resultado numérico. Podemos perceber que os resultados experimentais que correspondem com as transições  $\omega_{01}$  e  $\omega_{12}$ , isto é, da primeira e segunda curvas estão ligeiramente adiantadas em fase quando com-

paradas com a curva do resultado numérico. Analogamente, para os resultados experimentais que correspondem com as transições  $\omega_{56}$  e  $\omega_{67}$ , isto é, das duas últimas curvas estão ligeiramente atrasadas em fase quando comparadas com a previsão do resultado numérico. Esta defasagem está vinculada à separação entre as linhas espectrais, e temos indícios que esta separação é influenciada pela mudança do valor do acoplamento quadrupolar no tempo, devido à natureza da fase cristalina da amostra que aparentemente é um cristal líquido na fase nemática, como pode ser visto na figura 6.4. Este fenômeno é uma característica deste tipo de cristal líquido como similarmente acontece com a amostra de SDS. Assim, a evolução livre dos elementos da matriz densidade são afetadas por estas ligeiras diferenças de frequências, pois dependem do acoplamento quadrupolar.

Analisando qualitativamente da discussão acima, e utilizando o resultado apresentado nas figuras 6.4 e 6.5, podemos calcular o tempo que completaria o período de evolução e este é dado por:  $\tau_{34} = 161,6 \mu\text{s}$ , onde consideramos a transição  $\omega_{34}$  sendo  $\nu_Q = 6186 \text{ Hz}$ . Podemos conferir na figura 6.5B para esta transição que aproximadamente é esse valor que demora em completar o período de evolução livre. Agora consideremos a transição  $\omega_{67}$  com uma frequência de aproximadamente de menos 150 Hz em relação ao valor da transição  $\omega_{34}$ , isto é  $\nu_Q = 6036 \text{ Hz}$ . Similarmente calculamos o tempo que completaria o período de evolução e encontramos  $\tau_{67} = 165,5 \mu\text{s}$ . Conferimos na figura 6.5B para a transição  $\omega_{67}$  e vemos que o tempo de evolução esta alguns  $\mu\text{s}$  depois do valor de  $\tau_{34}$ . No outro extremo, para a transição  $\omega_{12}$  acrescentamos um valor de frequência de mais 120 Hz, isto dá  $\nu_Q = 6306 \text{ Hz}$ . Calculamos o tempo do período de evolução sendo  $\tau_{67} = 158,56 \mu\text{s}$ , e como podemos verificar da figura 6.5B que o valor do tempo para completar a evolução é menor do que o valor de  $\tau_{34}$ . Esta análise qualitativa ilustra a razão a defasagem das linhas espectrais em relação ao ajuste do resultado numérico.

Um fato que precisa ser ressaltado, é que este procedimento teórico e experimental foi desenvolvido na representação de tempo-energia, isto é, considerando a equação de Schrödinger (equação (2.3)), tendo em mente que o hamiltoniano (equação (6.44)) evoluindo no tempo é o do BEC. Na literatura geralmente o estudo do condensado acontece na representação de espaço e momentum [167, 168].

Observando a figura 6.2 podemos imaginar um outro esquema de simulação, e esta pode ser realizada aplicando um pulso de  $\frac{\pi}{2}$  seletivo em alguma das transições, em vez de um pulso não seletivo (pulso hard) como foi feito experimentalmente. Isto permitirá observar uma linha do espectro que vincula a transição de dois níveis de energia do hamiltoniano do condensado que é o equivalente de se encontrar numa transição entre

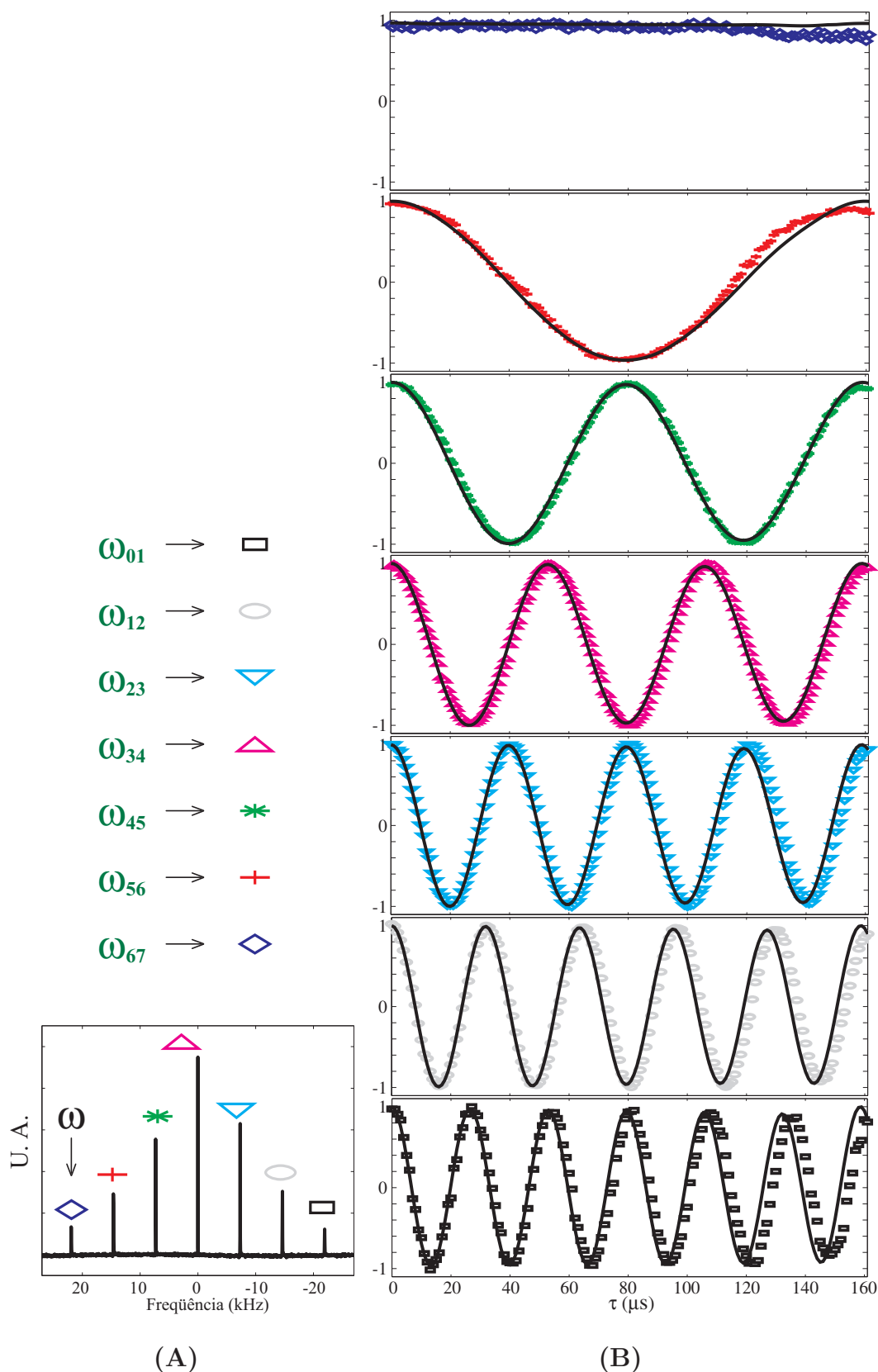


**Figura 6.4:** *Varição da frequência quadrupolar das linhas espectrais do núcleo de Césio da amostra de Cs-PFO em função ao tempo  $\tau$ . (A) Aparente valor constante da frequência quadrupolar. (B) Valor da frequência quadrupolar deslocando ao origem e ampliando a escala em frequência.*

dois autoestados do operador número. Segundo esta situação, o condensado (ou a quase partícula) estaria mudando de um autoestado  $|N\rangle$  para outro  $|N + 1\rangle$  indefinidamente (sem considerar processos de relaxação), como se fosse uma superposição de dois autoestados do operador Número. A taxa desta mudança depende diretamente do valor do acoplamento quadrupolar e da separação da transição com o valor teórico calculado da frequência do receptor, definida de acordo com as condições experimentais para o Sódio (6.56) e para o Césio (6.60).

Neste capítulo, descrevemos os resultados da utilização de sistemas quadrupolares de RMN para simular sistemas condensados de partículas bosônicas. Um ponto interessante, é que não precisamos fazer mudanças ou considerações drásticas, para atingir o que seria o Hamiltoniano do BEC. Este é o segundo trabalho, que completa esta tese.

Em resumo, conseguimos demonstrar que o valor do acoplamento quadrupolar pode representar ou é análogo ao *pseudopotencial* de interação de duas partículas que se encontram no seu estado fundamental. Resultados experimentais foram comparados com previsões teóricas, calculadas numericamente a partir da dinâmica do condensado. Como pode ser observado da figura 6.3 e da figura 6.5 as previsões teóricas estão de acordo às simulações experimentais dos quânticos utilizados como computadores quânticos. A



**Figura 6.5:** Resultados experimentais (símbolos) e ajuste usando processos numéricos (linha contínua), para o sistema de núcleos de Césio com spin  $I = 7/2$  na amostra de Cs-PFO. (A) Espectro experimental, os símbolos indicam o resultado que corresponde a cada linha do espectro segundo a notação apresentada na figura 3.4. O símbolo  $\omega$  representa o valor da freqüência segundo a equação (6.60). (B) Resultados experimentais no intervalo de tempo  $\tau$  segundo a condição calculada para o núcleo de Césio.

presente proposta é uma nova forma de estudar sistemas quânticos de RMN aos trabalhos bem sucedidos da literatura de Condensados Bosônicos em Exciton-Polaritons [178, 179], Magnons [180, 181, 182, 183] e condensados de spins<sup>9</sup> [55, 184, 185]. Para finalizar este capítulo, apresentamos uma outra proposta de trabalho experimental futuro que é a simulação do que seria a interação de dois condensados, devido à possibilidade de manipular vários parâmetros no processo experimental que podem ser precisamente controlados.

No próximo capítulo, faremos uma discussão sobre as principais conclusões obtidas nos dois trabalhos desta tese.

---

<sup>9</sup>Traduzido do inglês “Spinor Condensate”



# Capítulo 7

## Conclusões

Nesta tese, relatamos os dois trabalhos realizados durante o meu programa de doutorado, ambos relacionados com o estudo do Processamento da Informação Quântica através da RMN. O primeiro trabalho reporta um estudo sobre a dinâmica de relaxação em um sistema quadrupolar de RMN, utilizando a tomografia de estado quântico (QST)<sup>1</sup>, que permite determinar o valor de todos os elementos da matriz densidade. O segundo estudo é sobre simulações de Condensados de Bose-Einstein em sistemas de RMN implementadas em núcleos quadrupolares.

No primeiro trabalho, o estudo da perda de coerência foi realizado em um sistema de cristal líquido liotrópico, que é uma amostra de Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) que contém núcleos de Sódio (<sup>23</sup>Na) com spin  $I = 3/2$ . Nesta análise utilizamos a QST que permitiu determinar a evolução temporal dos elementos da matriz densidade a partir de estados quânticos iniciais. Os estados quânticos estudados foram a base computacional, o estado do pseudo emaranhado  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle)$  e uma superposição uniforme, estes estados foram implementados experimentalmente com a técnica de Pulsos Fortemente Modulados (SMP).

A teoria utilizada para descrever a perda de coerência de estados quânticos implementados num sistema quadrupolar foi a teoria de relaxação e equação mestra de Redfield [26] (Capítulo 4). Segundo esta teoria é possível calcular grandezas físicas que estão vinculadas com a relaxação de cada elemento da matriz densidade [27]. Assim, conseguimos determinar experimentalmente o valor das densidades espectrais que são constantes características de cada sistema. Assumindo somente efeitos quadrupolares para o estudo da relaxação, conseguimos ajustar os dados experimentais com o modelo teórico resultado da

---

<sup>1</sup>traduzido do inglês Quantum State Tomography

aplicação da equação mestra de Redfield (o desenvolvimento experimental e análises de dados foram apresentados no Capítulo 5, os resultados mais importantes estão resumidos nas tabelas 5.1, 5.4 e figura 5.7).

Do conjunto de resultados, foi possível concluir que os elementos  $\rho_{12}$ ,  $\rho_{34}$ ,  $\rho_{13}$ , e  $\rho_{24}$  relaxam de acordo com uma soma de duas exponenciais, com argumentos que dependem de  $J_0$ ,  $J_1$  e  $J_2$ , enquanto que os elementos  $\rho_{23}$  e  $\rho_{14}$  relaxam seguindo somente uma exponencial com dependência de  $J_1$  e  $J_2$ . Elementos cuja relaxação dependem da densidade espectral  $J_0$  perdem intensidade mais rápido em relação àqueles que não dependem deste parâmetro.

A relaxação de cada elemento da diagonal depende de combinações de somas de exponenciais com argumentos contendo as densidades espectrais  $J_1$  e  $J_2$ .

As equações diferenciais que regem o comportamento de cada um dos elementos da matriz densidade em relação ao tempo são desacopladas. No entanto, todos os elementos estão relacionados ao tempo de correlação característico do sistema. No sistema estudado consideramos dois tempos de correlação  $\tau_c^s$  e  $\tau_c^f$  característicos.

Dos resultados obtidos, foi possível observar que as densidades espectrais calculadas satisfazem uma relação de ordem:

$$J_0 > J_1 \approx J_2 \quad (7.1)$$

A partir desta relação, pudemos inferir um modelo de relaxação, para o nosso sistema. Segundo este modelo, conseguimos identificar dois tipos de movimentos (lento e rápido) para as moléculas contendo o núcleo estudado ( $^{23}\text{Na}$ ). Este foi um dos pontos importantes deste trabalho.

Devemos ressaltar que, caracterizar e identificar a fase do cristal líquido foi extremamente importante, possibilitando a determinação de parâmetros físicos, intrínsecos do nosso sistema. Classificamos nossa amostra como um “cristal líquido liotrópico na fase nemática calamítica”.

Os dados foram também analisados no contexto de Processamento de Informação Quântica, considerando que um sistema quadrupolar pode representar um sistema de dois q-bits. Assim, a perda de coerência de cada q-bit do sistema foi estudada utilizando a operação de traço parcial, aplicada sobre a matriz densidade de desvio. A análise do comportamento de cada q-bit indica que um sistema quadrupolar  $I = 3/2$  perde coerência como um modelo para a relaxação de um sistema de duas partículas de spin  $I = 1/2$ .

Comparamos os nossos resultados, no contexto da informação quântica, com o trabalho publicado por Tseng e colaboradores, eles verificaram que *um dos spins perde coerência*

*mais rapidamente do que o outro* [47]. Concluimos que nosso sistema não tem o comportamento antes citado, pelo fato que as densidades espectrais satisfazem esta relação de ordem  $J_1 \approx J_2$ .

Neste trabalho, exploramos as vantagens de usar a técnica de tomografia do estado quântico, para estudar os processos de relaxação do sistema, o que tornou este estudo ainda mais interessante.

Uma continuação deste trabalho será estudar a perda de coerência no espaço de fase, e também determinar os operadores de Krauss [2], que modelam este fenômeno. Este trabalho já se encontra em andamento e fará parte da tese de doutorado do aluno André Gavini Viana.

O segundo trabalho discutido nesta tese reporta um processo de simulação quântica de Condensados de Bose-Einstein, implementado experimentalmente em sistemas quadrupolares, através da RMN. O Hamiltoniano que descreve o Condensado de Bose-Einstein foi mapeado sobre o Hamiltoniano que descreve nossos sistemas quadrupolares, utilizando processos de evolução livre e frequências de detecção, que são as ferramentas básicas da RMN. Neste trabalho foram utilizados núcleos quadrupolares de  $^{23}\text{Na}$  com spin nuclear  $I = 3/2$  e núcleos de  $^{133}\text{Cs}$  com spin nuclear  $I = 7/2$ . Um sistema quadrupolar com spin  $I$  pode simular um condensado com no máximo  $2I$  partículas. Os sistemas físicos são amostras de cristal líquido liotrópico. Os resultados experimentais se encontram de acordo com as previsões teóricas obtidas da MQ. Nestas simulações o valor do spin do núcleo quadrupolar define o possível número de partículas que podem estar contidas no condensado. A razão por trás deste fato é que os níveis de energia são ordenados como no caso de um oscilador harmônico truncado, ou seja, o estado de mais baixa energia é  $|0\rangle$ , o que se interpretaria como o estado fundamental de um sistema de quase-partículas.

Na simulação de condensados, o valor do acoplamento quadrupolar é diretamente proporcional à intensidade do pseudopotencial de interação  $g$  que contém a informação do parâmetro do comprimento de espalhamento de ondas  $s$ , portanto é possível simular e estudar o comportamento de vários tipos de condensado, pois os parâmetros de RMN podem ser controlados.

Dentro deste trabalho temos mais algumas alternativas para explorar. Uma delas seria a simulação da interação de dois condensados utilizando dois núcleos quadrupolares, e também utilizar os métodos desenvolvidos no primeiro trabalho desta tese para simular a perda de coerência do estado quântico do condensado. O alvo do método desen-

volvido neste trabalho é realizar simulações da dinâmica de condensados de Bose-Einstein, considerando que o número de partículas no sistema simulado proposto é muito menor comparado com o número de partículas de um Condensado de Bose-Einstein. Além disso, o número de partículas no sistema simulado é fixo, já no Condensado de Bose-Einstein o número de partículas não é constante, pois estudos de propriedades estatísticas são abordados no Ensemble Grão-Canônico. Estas características não foram obstáculos para testar os recursos experimentais e tecnológicos em sistemas de RMN que são relativamente mais simples e viáveis.

Em resumo, esta tese é composta de dois trabalhos que abordam o tema central que é o Processamento da Informação Quântica através da RMN. O primeiro trata da perda de coerência de estados quânticos, estudada através do fenômeno de relaxação de um sistema quadrupolar. Os pontos importantes deste trabalho foram que as densidades espectrais foram obtidas experimentalmente, e a técnica de tomografia de estado quântico foi fundamental, onde todos os elementos da matriz densidade puderam ser medidos em função do tempo utilizado para o sistema relaxar. O fenômeno da relaxação também foi estudado no contexto da Informação Quântica, onde a perda de coerência foi investigada para cada q-bit do sistema. No segundo trabalho, um método para simular um condensado de Bose-Einstein, utilizando núcleos quadrupolares, foi desenvolvido e também testado experimentalmente. Os resultados experimentais foram comparados com as previsões teóricas da MQ e estão de bom acordo. Consideramos que ambos estudos apresentados nesta tese serão boas contribuições para a área de Computação Quântica e Processamento da Informação Quântica através da RMN.

# Apêndice A

## Demonstração da equação de Redfield

Este apêndice é uma extensão do Capítulo 4, que nos permitirá visualizar a manipulação das aproximações e considerações validas na demonstração e aplicação da equação mestra de Redfield. Considerando a expressão (4.42) estudaremos os dois termos do lado direito desta equação. Para o termo  $[\widetilde{\mathcal{H}}_1(t), \tilde{\rho}(t_0)]$ , usando a definição da média do ensemble<sup>1</sup>, teremos:

$$\langle [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t), \tilde{\rho}(t_0)] \rangle = \langle \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \tilde{\rho}(t_0) \rangle - \langle \tilde{\rho}(t_0) \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \rangle, \quad (\text{A.1})$$

como  $\tilde{\rho}(t_0)$  é uma constante, não influencia na média do ensemble; então:

$$\begin{aligned} \langle [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t), \tilde{\rho}(t_0)] \rangle &= \langle \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \rangle \tilde{\rho}(t_0) - \tilde{\rho}(t_0) \langle \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \rangle, \\ \langle [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t), \tilde{\rho}(t_0)] \rangle &= \tilde{\rho}(t_0) \langle \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \rangle - \tilde{\rho}(t_0) \langle \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \rangle, \\ \langle [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t), \tilde{\rho}(t_0)] \rangle &= 0, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

reescrevendo a equação (4.42), temos:

$$\left\langle \frac{\partial \tilde{\rho}(t)}{\partial t} \right\rangle = \left\langle -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t), [\widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t'), \tilde{\rho}(t_0)] dt'] \right\rangle, \quad (\text{A.3})$$

e, manipulando similarmente esta última equação, podem ser demonstradas as equações de Redfield [26], (ver também [63] pag 43).

$$\frac{\partial \tilde{\rho}(t)_{mn}}{\partial t} = \sum_{m'n'} R_{mm'nn'} e^{i(\omega_m - \omega_{m'} - \omega_n + \omega_{n'})} \tilde{\rho}(t_0)_{m'n'}, \quad (\text{A.4})$$

---

<sup>1</sup>Tradução do inglês “ensemble averages”, aqui lembramos que estamos considerando o sistema  $\mathcal{S} \otimes \mathcal{E}$  e cada componente deste sistema completo tem uma equação (4.42) e fazemos o traço em todos os graus de liberdade de  $\mathcal{E}$ , simplesmente ficando  $\rho_{\mathcal{S}} = \rho$  como acontece na equação (4.3).

com  $R_{mm'nn'}$  independente do tempo. Esta última expressão será demonstrada seguidamente. A média do ensemble é independente dos operadores  $\frac{\partial}{\partial t}$  e de  $\int dt'$ , então encontramos na equação (A.3):

$$\begin{aligned}\left\langle \frac{\partial \tilde{\rho}(t)}{\partial t} \right\rangle &= -\frac{1}{\hbar^2} \left\langle \int_{t_0}^t [\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t), [\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t'), \tilde{\rho}(t_0)] dt'] \right\rangle, \\ \frac{\partial \langle \tilde{\rho}(t) \rangle}{\partial t} &= -\frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t \langle [\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t), [\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t'), \tilde{\rho}(t_0)] dt'] \rangle.\end{aligned}$$

Sabemos que  $t_0 < t' < t$  e, se considerarmos  $t_0 = 0$ , a relação de ordem  $0 < t' < t$  continuará satisfeita. Além disso, se conhecemos o tempo  $t'$  transcorrido, também conhecemos o tempo que falta para o tempo final  $t$ , que seria  $\tau = t - t'$ . Podemos expressar  $t'$  em função de  $\tau$  e  $t$ , assim  $t' = t - \tau$  e, também,  $dt' = -d\tau$ . Aqui, utilizando os argumentos similares das definições das equações (4.20), (4.21) e (4.24), encontramos:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \langle \tilde{\rho}(t) \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \langle [\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t), [\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau), \tilde{\rho}(0)] d\tau] \rangle, \\ \frac{\partial \langle \tilde{\rho}(t) \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \langle [\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t), [\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau), \tilde{\rho}(0)]] \rangle,\end{aligned}$$

por enquanto, esqueceremos a operação da integral e manipularemos os elementos da média do ensemble e os comutadores. Primeiramente, no lado direito da equação encontraremos quatro termos:

$$[\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t), [\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau), \tilde{\rho}(0)]] = [\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t), \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau) \tilde{\rho}(0) - \tilde{\rho}(0) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau)], \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned}[\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t), [\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau), \tilde{\rho}(0)]] &= \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau) \tilde{\rho}(0) - \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \tilde{\rho}(0) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau) \\ &\quad - \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau) \tilde{\rho}(0) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) + \tilde{\rho}(0) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t),\end{aligned}$$

logo voltando com a integral, temos a nossa equação:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \langle \tilde{\rho}(t) \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \langle \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau) \tilde{\rho}(0) \rangle - \langle \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \tilde{\rho}(0) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau) \rangle \\ &\quad - \langle \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau) \tilde{\rho}(0) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \rangle + \langle \tilde{\rho}(0) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \rangle,\end{aligned}$$

todos os termos no lado direito são influenciados pelo símbolo da integral, mas essa expressão ainda é bem geral. Estudemos um elemento da matriz densidade,  $\tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t) =$

$\langle \alpha | \tilde{\rho}(t) | \alpha' \rangle$ , calculando seu valor.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t) \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \left\langle \langle \alpha | \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t-\tau) \tilde{\rho}(0) | \alpha' \rangle \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \langle \alpha | \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \tilde{\rho}(0) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t-\tau) | \alpha' \rangle \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \langle \alpha | \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t-\tau) \tilde{\rho}(0) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) | \alpha' \rangle \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \langle \alpha | \tilde{\rho}(0) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t-\tau) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) | \alpha' \rangle \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Considerando que entre os operadores  $\tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t-\tau)$  podemos introduzir o operador unidade, então, pela propriedade de completudeza [36]:  $1 = \sum_{\beta} |\beta\rangle \langle \beta|$ , o resultando é:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t) \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t d\tau \left\langle \langle \alpha | \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) |\beta\rangle \langle \beta| \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t-\tau) |\beta'\rangle \langle \beta'| \tilde{\rho}(0) | \alpha' \rangle \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \langle \alpha | \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) |\beta\rangle \langle \beta| \tilde{\rho}(0) |\beta'\rangle \langle \beta'| \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t-\tau) | \alpha' \rangle \right\rangle \\ &\quad - \left\langle \langle \alpha | \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t-\tau) |\beta\rangle \langle \beta| \tilde{\rho}(0) |\beta'\rangle \langle \beta'| \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) | \alpha' \rangle \right\rangle \\ &\quad + \left\langle \langle \alpha | \tilde{\rho}(0) |\beta\rangle \langle \beta| \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t-\tau) |\beta'\rangle \langle \beta'| \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) | \alpha' \rangle \right\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

manipularemos o primeiro termo do lado direito da equação (A.7). Com ajuda das equações (4.37), (4.38) e (4.39), realizaremos o processo de voltar do referencial de interação, encontrando a expressão:

$$\left\langle e^{i\omega_{\alpha}t} e^{-i\omega_{\beta}t} \langle \alpha | \mathcal{H}_{int}(t) |\beta\rangle e^{i\omega_{\beta}(t-\tau)} e^{-i\omega_{\beta'}(t-\tau)} \langle \beta | \mathcal{H}_{int}(t-\tau) |\beta'\rangle \langle \beta'| \rho(0) | \alpha' \rangle \right\rangle,$$

como os fatores são escalares, então, temos a liberdade de poder comutar e associando termos adequadamente, temos:

$$\left\langle e^{i\omega_{\alpha}t - i\omega_{\beta}t + i\omega_{\beta}t - i\omega_{\beta'}t} e^{i\omega_{\beta'}\tau - i\omega_{\beta}\tau} \langle \alpha | \mathcal{H}_{int}(t) |\beta\rangle \langle \beta | \mathcal{H}_{int}(t-\tau) |\beta'\rangle \langle \beta'| \rho(0) | \alpha' \rangle \right\rangle,$$

simplificando os termos comuns:

$$e^{i(\omega_{\beta'} - \omega_{\beta})\tau} \left\langle e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta'})t} \langle \alpha | \mathcal{H}_{int}(t) |\beta\rangle \langle \beta | \mathcal{H}_{int}(t-\tau) |\beta'\rangle \langle \beta'| \rho(0) | \alpha' \rangle \right\rangle. \quad (\text{A.8})$$

Repetimos este procedimento para os outros termos da equação (A.7) que mostramos seguidamente. Para o segundo termo:

$$\begin{aligned} &\left\langle \langle \alpha | \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t) |\beta\rangle \langle \beta| \tilde{\rho}(0) |\beta'\rangle \langle \beta'| \tilde{\mathcal{H}}_{int}(t-\tau) | \alpha' \rangle \right\rangle \\ &\quad \downarrow \\ &e^{i(\omega_{\alpha'} - \omega_{\beta'})\tau} \left\langle e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_{\beta})t} \langle \alpha | \mathcal{H}_{int}(t) |\beta\rangle \langle \beta| \rho(0) |\beta'\rangle \langle \beta'| \mathcal{H}_{int}(t-\tau) | \alpha' \rangle \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

Para o terceiro termo:

$$\begin{aligned} & \langle \langle \alpha | \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau) | \beta \rangle \langle \beta | \widetilde{\rho}(0) | \beta' \rangle \langle \beta' | \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t) | \alpha' \rangle \rangle \\ & \quad \downarrow \\ & e^{i(\omega_\beta - \omega_\alpha)\tau} \left\langle e^{i(\omega_\alpha - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_\beta)t} \langle \alpha | \mathcal{H}_{int}(t - \tau) | \beta \rangle \langle \beta | \rho(0) | \beta' \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_{int}(t) | \alpha' \rangle \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Para o quarto termo:

$$\begin{aligned} & \langle \langle \alpha | \widetilde{\rho}(0) | \beta \rangle \langle \beta | \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t - \tau) | \beta' \rangle \langle \beta' | \widetilde{\mathcal{H}}_{int}(t) | \alpha' \rangle \rangle \\ & \quad \downarrow \\ & e^{i(\omega_{\beta'} - \omega_\beta)\tau} \left\langle e^{i(\omega_\beta - \omega_{\alpha'})t} \langle \alpha | \rho(0) | \beta \rangle \langle \beta | \mathcal{H}_{int}(t - \tau) | \beta' \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_{int}(t) | \alpha' \rangle \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Reescrevendo novamente a equação (A.7) do elemento  $\widetilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)$  da matriz densidade:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \widetilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t) \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{\beta'} - \omega_\beta)\tau} \left\langle e^{i(\omega_\alpha - \omega_{\beta'})t} \langle \alpha | \mathcal{H}_{int}(t) | \beta \rangle \langle \beta | \mathcal{H}_{int}(t - \tau) | \beta' \rangle \langle \beta' | \rho(0) | \alpha' \rangle \right\rangle \\ & \quad - e^{i(\omega_{\alpha'} - \omega_{\beta'})\tau} \left\langle e^{i(\omega_\alpha - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_\beta)t} \langle \alpha | \mathcal{H}_{int}(t) | \beta \rangle \langle \beta | \rho(0) | \beta' \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_{int}(t - \tau) | \alpha' \rangle \right\rangle \\ & \quad - e^{i(\omega_\beta - \omega_\alpha)\tau} \left\langle e^{i(\omega_\alpha - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_\beta)t} \langle \alpha | \mathcal{H}_{int}(t - \tau) | \beta \rangle \langle \beta | \rho(0) | \beta' \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_{int}(t) | \alpha' \rangle \right\rangle \\ & \quad + e^{i(\omega_{\beta'} - \omega_\beta)\tau} \left\langle e^{i(\omega_\beta - \omega_{\alpha'})t} \langle \alpha | \rho(0) | \beta \rangle \langle \beta | \mathcal{H}_{int}(t - \tau) | \beta' \rangle \langle \beta' | \mathcal{H}_{int}(t) | \alpha' \rangle \right\rangle, \end{aligned}$$

por simplicidade, expressemos  $\langle \alpha | \mathcal{H}_{int}(t) | \beta \rangle = \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t)$  também para os outros fatores e nos quatro termos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \widetilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t) \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{\beta'} - \omega_\beta)\tau} e^{i(\omega_\alpha - \omega_{\beta'})t} \left\langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(t - \tau) \rho_{\beta'\alpha'}(0) \right\rangle \\ & \quad - e^{i(\omega_{\alpha'} - \omega_{\beta'})\tau} e^{i(\omega_\alpha - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_\beta)t} \left\langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \rho_{\beta\beta'}(0) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t - \tau) \right\rangle \\ & \quad - e^{i(\omega_\beta - \omega_\alpha)\tau} e^{i(\omega_\alpha - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_\beta)t} \left\langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t - \tau) \rho_{\beta\beta'}(0) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t) \right\rangle \\ & \quad + e^{i(\omega_{\beta'} - \omega_\beta)\tau} e^{i(\omega_\beta - \omega_{\alpha'})t} \left\langle \rho_{\alpha\beta}(0) \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(t - \tau) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t) \right\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

como agora os elementos que se encontram dentro de  $\langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \rho_{\beta\beta'}(0) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t - \tau) \rangle$  perderam sentido matricial, virando escalares, estes podem comutar. Logo, utilizamos a propriedade associativa e encontramos  $\langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \rho_{\beta\beta'}(0) \rangle = \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \rangle \rho_{\beta\beta'}(0)$  que foi manipulada para encontrar a equação (A.2), agora temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \widetilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t) \rangle}{\partial t} &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\beta\beta'} \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{\beta'} - \omega_\beta)\tau} e^{i(\omega_\alpha - \omega_{\beta'})t} \left\langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(t - \tau) \right\rangle \rho_{\beta'\alpha'}(0) \\ & \quad - e^{i(\omega_{\alpha'} - \omega_{\beta'})\tau} e^{i(\omega_\alpha - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_\beta)t} \left\langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t - \tau) \right\rangle \rho_{\beta\beta'}(0) \\ & \quad - e^{i(\omega_\beta - \omega_\alpha)\tau} e^{i(\omega_\alpha - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_\beta)t} \left\langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t - \tau) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t) \right\rangle \rho_{\beta\beta'}(0) \\ & \quad + e^{i(\omega_{\beta'} - \omega_\beta)\tau} e^{i(\omega_\beta - \omega_{\alpha'})t} \left\langle \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(t - \tau) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t) \right\rangle \rho_{\alpha\beta}(0), \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$



analisando o termo  $\langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t-\tau) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t) \rangle$ , sendo:

$$\mathcal{G}_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t-\tau) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t) \rangle, \quad (\text{A.14})$$

devido ao movimento em estado estacionario, não depende do tempo inicial e final mas sim, da diferença, como acontece nas expressões (4.24) e (4.25):

$$\mathcal{G}_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) = \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(0) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(\tau) \rangle, \quad (\text{A.15})$$

então, pela definição de matriz hermítica,  $\mathcal{H}$  é matriz hermitiana:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) &= \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\beta\alpha}^{int\dagger}(0) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(\tau) \rangle, \\ \mathcal{G}_{\alpha\beta\alpha'\beta'}(\tau) &= \mathcal{G}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\tau). \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

Essa é a função de correlação cruzada de  $\mathcal{H}_{\beta\alpha}^{int}$  e  $\mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}$ . Similarmente para os outros termos:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t-\tau) \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(\tau) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(0) \rangle, \\ \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t-\tau) \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(0) \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(\tau) \rangle, \\ \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t-\tau) \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha'\beta'}^{int\dagger}(0) \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(\tau) \rangle, \\ \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t-\tau) \rangle &= \mathcal{G}_{\alpha'\beta'\alpha\beta}(\tau). \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(t-\tau) \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(\tau) \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(0) \rangle, \\ \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(t-\tau) \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(0) \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(\tau) \rangle, \\ \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(t-\tau) \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\beta'\beta}^{int\dagger}(0) \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(\tau) \rangle, \\ \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\alpha\beta}^{int}(t) \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(t-\tau) \rangle &= \mathcal{G}_{\beta'\beta\alpha\beta}(\tau). \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(t-\tau) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t) \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(0) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(\tau) \rangle, \\ \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(t-\tau) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t) \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\beta'\beta}^{int\dagger}(0) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(\tau) \rangle, \\ \frac{1}{\hbar^2} \langle \mathcal{H}_{\beta\beta'}^{int}(t-\tau) \mathcal{H}_{\beta'\alpha'}^{int}(t) \rangle &= \mathcal{G}_{\beta'\beta\beta'\alpha'}(\tau). \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Substituindo as equações (A.16), (A.17), (A.18) e (A.19) na equação (A.13). A média do ensemble no termo do lado esquerdo não é influenciada, assumindo o valor  $\langle \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t) \rangle =$

$\tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)$ . Logo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)}{\partial t} &= \sum_{\beta\beta'} \int_0^t d\tau e^{i(\omega_{\beta'} - \omega_{\beta})\tau} e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta'})t} \mathcal{G}_{\beta'\beta\alpha\beta}(\tau) \rho_{\beta'\alpha'}(0) \\ &\quad - e^{i(\omega_{\alpha'} - \omega_{\beta'})\tau} e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_{\beta})t} \mathcal{G}_{\alpha'\beta'\alpha\beta}(\tau) \rho_{\beta\beta'}(0) \\ &\quad - e^{i(\omega_{\beta} - \omega_{\alpha})\tau} e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_{\beta})t} \mathcal{G}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\tau) \rho_{\beta\beta'}(0) \\ &\quad + e^{i(\omega_{\beta'} - \omega_{\beta})\tau} e^{i(\omega_{\beta} - \omega_{\alpha'})t} \mathcal{G}_{\beta'\beta\beta'\alpha'}(\tau) \rho_{\alpha\beta}(0), \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

associando os fatores que dependem de  $\tau$ , entre parenteses, é obtida a expressão:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)}{\partial t} &= \sum_{\beta\beta'} \left( \int_0^t e^{-i(\omega_{\beta} - \omega_{\beta'})\tau} \mathcal{G}_{\beta'\beta\alpha\beta}(\tau) d\tau \right) e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta'})t} \rho_{\beta'\alpha'}(0) \\ &\quad - \sum_{\beta\beta'} \left( \int_0^t d\tau e^{-i(\omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'})\tau} \mathcal{G}_{\alpha'\beta'\alpha\beta}(\tau) d\tau \right) e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_{\beta})t} \rho_{\beta\beta'}(0) \\ &\quad - \sum_{\beta\beta'} \left( \int_0^t d\tau e^{-i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})\tau} \mathcal{G}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\tau) d\tau \right) e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_{\beta})t} \rho_{\beta\beta'}(0) \\ &\quad + \sum_{\beta\beta'} \left( \int_0^t e^{-i(\omega_{\beta} - \omega_{\beta'})\tau} \mathcal{G}_{\beta'\beta\beta'\alpha'}(\tau) d\tau \right) e^{i(\omega_{\beta} - \omega_{\alpha'})t} \rho_{\alpha\beta}(0), \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

o seguinte passo, é analisar as integrais  $\int_0^t d\tau e^{-i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})\tau} \mathcal{G}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\tau) d\tau$ . Se considerarmos que  $\tau < \tau_c$ , sendo  $\tau_c$  o tempo de correlação, e assumindo que  $t \gg \tau_c$ , podemos dizer que a integral:

$$\int_t^{\infty} d\tau e^{-i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})\tau} \mathcal{G}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\tau) d\tau, \quad (\text{A.22})$$

tem um valor desprezível. Agora, podemos realizar a seguinte operação:

$$\begin{aligned} \int_0^t d\tau e^{-i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})\tau} \mathcal{G}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\tau) d\tau + \int_t^{\infty} d\tau e^{-i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})\tau} \mathcal{G}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\tau) d\tau &= \int_0^{\infty} d\tau e^{-i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})\tau} \mathcal{G}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\tau) d\tau, \\ J_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta}) &= \int_0^{\infty} d\tau e^{-i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})\tau} \mathcal{G}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\tau) d\tau, \end{aligned}$$

e, para utilizar a definição de transformada de Fourier (equação (4.31)):

$$J_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta}) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})\tau} \mathcal{G}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\tau) d\tau, \quad (\text{A.23})$$

assim, a densidade espectral tem uma parte real e uma parte complexa:

$$\mathcal{J}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega_{\beta\alpha}) = \mathbf{Re}(J_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \cos((\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})\tau) \mathcal{G}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\tau) d\tau, \quad (\text{A.24})$$

$$\mathcal{J}'_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega_{\beta\alpha}) = \mathbf{Im}(J_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})) = -\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \sin((\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})\tau) \mathcal{G}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\tau) d\tau, \quad (\text{A.25})$$

e a densidade espectral será:

$$J_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta}) = \mathcal{J}_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega_{\beta\alpha}) + i\mathcal{J}'_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega_{\beta\alpha}). \quad (\text{A.26})$$

Este procedimento acontece para todos os outros termos. Substituindo a equação (A.23) na expressão do elemento  $\tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)$  da matriz densidade, equação (A.21):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)}{\partial t} &= \sum_{\beta\beta'} J_{\beta'\beta\alpha\beta}(\omega_{\beta} - \omega_{\beta'}) e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta'})t} \rho_{\beta'\alpha'}(0) \\ &\quad - \sum_{\beta\beta'} J_{\alpha'\beta'\alpha\beta}(\omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'}) e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_{\beta})t} \rho_{\beta\beta'}(0) \\ &\quad - \sum_{\beta\beta'} J_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta}) e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_{\beta})t} \rho_{\beta\beta'}(0) \\ &\quad + \sum_{\beta\beta'} J_{\beta'\beta\beta'\alpha'}(\omega_{\beta} - \omega_{\beta'}) e^{i(\omega_{\beta} - \omega_{\alpha'})t} \rho_{\alpha\beta}(0), \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)}{\partial t} &= \sum_{\beta\beta'} J_{\beta'\beta\alpha\beta}(\omega_{\beta} - \omega_{\beta'}) e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta'})t} \rho_{\beta'\alpha'}(0) + \sum_{\beta\beta'} J_{\beta'\beta\beta'\alpha'}(\omega_{\beta} - \omega_{\beta'}) e^{i(\omega_{\beta} - \omega_{\alpha'})t} \rho_{\alpha\beta}(0) \\ &\quad - \sum_{\beta\beta'} (J_{\alpha'\beta'\alpha\beta}(\omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'}) + J_{\beta\alpha\beta'\alpha'}(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})) e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_{\beta})t} \rho_{\beta\beta'}(0), \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

e, se ao termo com  $\rho_{\alpha\beta}(0)$  mudamos os índices de  $\beta\beta'$  para  $\sigma\beta'$  com a seguinte regra:  $\beta' \rightarrow \sigma$  e  $\beta \rightarrow \beta'$ :

$$\begin{aligned} &\sum_{\beta\beta'} J_{\beta'\beta\beta'\alpha'}(\omega_{\beta} - \omega_{\beta'}) e^{i(\omega_{\beta} - \omega_{\alpha'})t} \rho_{\alpha\beta}(0), \\ &\sum_{\beta'\sigma} J_{\sigma\beta'\sigma\alpha'}(\omega_{\beta'} - \omega_{\sigma}) e^{i(\omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'})t} \rho_{\alpha\beta'}(0), \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

esta última equação é equivalente a expressão:

$$\sum_{\beta\beta'\sigma} J_{\sigma\beta'\sigma\alpha'}(\omega_{\beta'} - \omega_{\sigma}) e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta} + \omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'})t} \delta_{\alpha\beta} \rho_{\beta\beta'}(0), \quad (\text{A.30})$$

o procedimento de troca de índices também é repetido para o termo com  $\rho_{\beta'\alpha'}(0)$ ,  $\beta \rightarrow \sigma$  e  $\beta' \rightarrow \beta$ :

$$\begin{aligned} &\sum_{\beta\beta'} J_{\beta'\beta\alpha\beta}(\omega_{\beta} - \omega_{\beta'}) e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta'})t} \rho_{\beta'\alpha'}(0), \\ &\sum_{\sigma\beta} J_{\beta\sigma\alpha\sigma}(\omega_{\sigma} - \omega_{\beta}) e^{i(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})t} \rho_{\beta\alpha'}(0), \end{aligned}$$

sendo equivalente:

$$\sum_{\beta\beta'\sigma} J_{\beta\sigma\alpha\sigma} (\omega_\sigma - \omega_\beta) e^{i(\omega_\alpha - \omega_\beta + \omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'})t} \delta_{\alpha'\beta'} \rho_{\beta\beta'}(0), \quad (\text{A.31})$$

substituindo a (A.30) e (A.31) na equação (A.28):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)}{\partial t} &= \sum_{\beta\beta'\sigma} J_{\beta\sigma\alpha\sigma} (\omega_\sigma - \omega_\beta) e^{i(\omega_\alpha - \omega_\beta + \omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'})t} \delta_{\alpha'\beta'} \rho_{\beta\beta'}(0) \\ &+ \sum_{\beta\beta'\sigma} J_{\sigma\beta'\sigma\alpha'} (\omega_{\beta'} - \omega_\sigma) e^{i(\omega_\alpha - \omega_\beta + \omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'})t} \delta_{\alpha\beta} \rho_{\beta\beta'}(0) \\ &- \sum_{\beta\beta'} (J_{\alpha'\beta'\alpha\beta} (\omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'}) + J_{\beta\alpha\beta'\alpha'} (\omega_\alpha - \omega_\beta)) e^{i(\omega_\alpha - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_\beta)t} \rho_{\beta\beta'}(0), \end{aligned}$$

arrumando os termos e agrupando convenientemente encontramos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)}{\partial t} &= \sum_{\beta\beta'} \sum_{\sigma} (\delta_{\alpha'\beta'} J_{\beta\sigma\alpha\sigma} (\omega_\sigma - \omega_\beta) + \delta_{\alpha\beta} J_{\sigma\beta'\sigma\alpha'} (\omega_{\beta'} - \omega_\sigma)) e^{i(\omega_\alpha - \omega_\beta + \omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'})t} \rho_{\beta\beta'}(0) \\ &- \sum_{\beta\beta'} (J_{\alpha'\beta'\alpha\beta} (\omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'}) + J_{\beta\alpha\beta'\alpha'} (\omega_\alpha - \omega_\beta)) e^{i(\omega_\alpha - \omega_{\alpha'} + \omega_{\beta'} - \omega_\beta)t} \rho_{\beta\beta'}(0). \end{aligned}$$

Considerando que:

$$\begin{aligned} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} &= \sum_{\sigma} (\delta_{\alpha'\beta'} J_{\beta\sigma\alpha\sigma} (\omega_\sigma - \omega_\beta) + \delta_{\alpha\beta} J_{\sigma\beta'\sigma\alpha'} (\omega_{\beta'} - \omega_\sigma)) \\ &- J_{\alpha'\beta'\alpha\beta} (\omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'}) - J_{\beta\alpha\beta'\alpha'} (\omega_\alpha - \omega_\beta), \end{aligned} \quad (\text{A.32})$$

a expressão do nosso elemento  $\tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)$  da matriz densidade é:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)}{\partial t} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} e^{i(\omega_\alpha - \omega_\beta + \omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'})t} \rho_{\beta\beta'}(0),$$

utilizando a condição *b* pag 276 da ref. [60], reconsideramos o termo  $\tilde{\rho}_{\beta\beta'}(t)$  isto significa voltar na representação de interação:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{\alpha\alpha'}(t)}{\partial t} = \sum_{\beta\beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} e^{i(\omega_\alpha - \omega_\beta + \omega_{\beta'} - \omega_{\alpha'})t} \tilde{\rho}_{\beta\beta'}(t). \quad (\text{A.33})$$

Demostramos a expressão de relaxação da Teoria de Redfield. Esta expressão será aplicada no estudo do sistema quadrupolar. Lembrando que esta expressão foi obtida utilizando a segunda alternativa do estudo de sistemas abertos [26, 108].

# Apêndice B

## Hamiltoniano do Condensado de Bose-Einstein

No presente apêndice demonstramos o Hamiltoniano do BEC, utilizamos a teoria de Bogoliubov para um sistema de partículas interagindo fracamente. Para isto consideramos a equação (6.42) e analisemos o termo de interação:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{g}{2V} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \mathbf{k}_4} \mathbf{b}_{\mathbf{k}_1}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}_2}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}_3} \mathbf{b}_{\mathbf{k}_4} \delta_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4}, \quad (\text{B.1})$$

da equação de conservação de momentum:

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_3 = -(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_4), \quad (\text{B.2})$$

e da função delta encontramos:

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 0 \implies -\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2, \quad (\text{B.3})$$

$$= 0 \implies \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}. \quad (\text{B.4})$$

O Hamiltoniano de interação ficará assim:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{g}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}, \quad (\text{B.5})$$

então para diferentes valores de  $\mathbf{k}_1$ ,  $\mathbf{k}_2$ ,  $\mathbf{k}_3$  e  $\mathbf{k}_4$  teremos varias possibilidades de onde podemos encontrar as seguintes:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{g}{2V} \sum_{\mathbf{k}} \left( \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_{\mathbf{k}} \right). \quad (\text{B.6})$$

Em vista do novo propósito do estado de momento zero, realizamos a operação de  $\mathbf{b}_0^\dagger$  e  $\mathbf{b}_0$  pelo operador comutável (*c*-number):

$$\mathbf{b}_0^\dagger, \mathbf{b}_0 \longrightarrow \mathbf{N}_0^{1/2}. \quad (\text{B.7})$$

Os termos do Hamiltoniano de interação podem ser classificados de acordo ao número de vezes que  $\mathbf{b}_0^\dagger$  e  $\mathbf{b}_0$  aparecem e ficaremos somente com termos da ordem  $\mathbf{N}_0^2$  e  $\mathbf{N}_0$ :

$$\mathcal{H}_{int} \approx \frac{g}{2V} \left\{ \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ 2 \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \right) + \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right] \right\}, \quad (\text{B.8})$$

este Hamiltoniano truncado claramente despreza a interação de partículas fora do condensado, porque ignoramos termos do tipo  $\mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}$ , isto terá que produzir uma boa aproximação tais que  $N - N_0 \ll N$ . Os termos omitidos podem somente contribuir como a energia em terceira ordem ou maiores ordens. Escrevendo o Hamiltoniano completo:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \frac{g}{2V} \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 + \\ & \frac{g}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ 2 \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \right) + \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right], \end{aligned}$$

usando a expressão do operador número:

$$\mathbf{N} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k}, \quad (\text{B.9})$$

podemos separar em dois termos; o primeiro para as partículas que possuem momentum  $\mathbf{k} = 0$  e o segundo termo para partículas que possuem momentum  $\mathbf{k} \neq 0$ :

$$\mathbf{N} = \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right), \quad (\text{B.10})$$

$$\mathbf{N} = \mathbf{N}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right). \quad (\text{B.11})$$

Analisamos o primeiro termo do Hamiltoniano completo:

$$\sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} = \hbar \omega_0 \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \hbar \omega_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \hbar \omega_{-\mathbf{k}} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right), \quad (\text{B.12})$$

substituindo no Hamiltoniano:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \hbar \omega_0 \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \hbar \omega_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \hbar \omega_{-\mathbf{k}} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + \\ & \frac{g}{2V} \left\{ \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ 2 \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \right) + \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right] \right\}, \end{aligned}$$

sabendo que  $\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{-\mathbf{k}}$ , e reordenando:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \hbar\omega_0 \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \frac{g}{2V} \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + \\ & \frac{g}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ 2 \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \right) + \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right], \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

a combinação da equação (B.7) da:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \hbar\omega_0 \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \frac{g}{2V} \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + \\ & \sum_{\mathbf{k} \neq 0} 2 \frac{g}{2V} \mathbf{N}_0 \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{g}{2V} \mathbf{N}_0 \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \mathbf{b}_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right), \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

agrupando termos comuns, reordenando e fatorando o coeficiente  $\frac{g}{2V}$  para todos os termos:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{g}{2V} \left( \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 + \frac{2V\hbar\omega_0}{g} \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \right) + \frac{g}{2V} \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \frac{2V\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{g} + 4\mathbf{N}_0 \right) \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + \\ & \frac{g}{2V} \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} 2\mathbf{N}_0 \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \mathbf{b}_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.15})$$

Por outro lado, considerando a definição do operador número (B.11):

$$\mathbf{N} = \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right),$$

multiplicando o operador número por ele mesmo, encontramos:

$$\begin{aligned} \mathbf{N}\mathbf{N} &= \left( \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) \right) \left( \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) \right), \\ \mathbf{N}^2 &= \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + \\ & \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_{\mathbf{k}'}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}'} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \mathbf{b}_{\mathbf{k}'}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}'} + \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}'}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}'} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}'}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}'} \right), \\ \mathbf{N}^2 &= \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right), \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

o último passo foi feito considerando que  $[\mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}, \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0] = [\mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}, \mathbf{N}_0] = 0$  e que o termo  $\mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_{\mathbf{k}'}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}'}$  e similares são desprezíveis ou tem probabilidade quase nula de que aconteça. Usando propriedades de comutação  $[\mathbf{b}_0, \mathbf{b}_0^\dagger] = 1$ , sendo que  $\mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0^\dagger - \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 = 1$  encontrando  $\mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0^\dagger = \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + 1$  e substituindo na equação anterior, temos:

$$\begin{aligned} \mathbf{N}^2 &= \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right), \\ \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \mathbf{b}_0 &= \mathbf{N}^2 - \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 - \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right), \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

ista última expressão substituímos no Hamiltoniano (B.15) e associando apropriadamente, considerando que o coeficiente  $\frac{g}{2V}$  foi trocado para o lado esquerdo da expressão encontraremos:

$$\begin{aligned} \frac{2V}{g} \mathcal{H} = & \mathbf{N}^2 + \left( \frac{2V\hbar\omega_0}{g} - 1 \right) \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 - \mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ \left( \frac{2V\hbar\omega_\mathbf{k}}{g} + 4\mathbf{N}_0 \right) \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + 2\mathbf{N}_0 \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \mathbf{b}_\mathbf{k} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) \right], \end{aligned}$$

reagrupando novamente e considerando que  $\mathbf{b}_0^\dagger \mathbf{b}_0 = \mathbf{N}_0$ :

$$\begin{aligned} \frac{2V}{g} \mathcal{H} = & \mathbf{N}^2 + \left( \frac{2V\hbar\omega_0}{g} - 1 \right) \mathbf{N}_0 + \\ & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ \left( \frac{2V\hbar\omega_\mathbf{k}}{g} + 2\mathbf{N}_0 \right) \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + 2\mathbf{N}_0 \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \mathbf{b}_\mathbf{k} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) \right], \end{aligned}$$

devido ao fato que  $\omega_\mathbf{k} = \frac{\hbar k^2}{2m}$ , para  $k = 0$  encontramos  $\omega_0 = 0$ , o Hamiltoniano ficara:

$$\begin{aligned} \frac{2V}{g} \mathcal{H} = & \mathbf{N}^2 - \mathbf{N}_0 + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \frac{2V\hbar\omega_\mathbf{k}}{g} + 2\mathbf{N}_0 \right) \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} 2\mathbf{N}_0 \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \mathbf{b}_\mathbf{k} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.18})$$

Considerando a expressão do operador Número (equação (B.11)):

$$\mathbf{N}_0 = \mathbf{N} - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right),$$

e substituímos no Hamiltoniano da equação (B.18):

$$\begin{aligned} \frac{2V}{g} \mathcal{H} = & \mathbf{N}^2 - \mathbf{N} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ \left( \frac{2V\hbar\omega_\mathbf{k}}{g} + 2 \left( \mathbf{N} - \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}'}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}'} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}'}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}'} \right) \right) \right) \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) \right] + \\ & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ 2 \left( \mathbf{N} - \sum_{\mathbf{k}' \neq 0} \left( \mathbf{b}_{\mathbf{k}'}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}'} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}'}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}'} \right) \right) \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \mathbf{b}_\mathbf{k} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

arrumando e associando termos, além disso desprezando termos de segunda ordem nos operadores de criação e destruição (termos como  $\sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} \right)^2$ ), encontramos:

$$\begin{aligned} \frac{2V}{g} \mathcal{H} = & \mathbf{N}^2 - \mathbf{N} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left( \frac{2V\hbar\omega_\mathbf{k}}{g} + 2\mathbf{N} + 1 \right) \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_\mathbf{k} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right) + \\ & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} 2\mathbf{N} \left( \mathbf{b}_\mathbf{k}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \mathbf{b}_\mathbf{k} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}} \right). \end{aligned} \quad (\text{B.20})$$



Este Hamiltoniano será importante para nossas aplicações e nas nossas implementações, por enquanto continuemos fazendo o processo analítico acerca deste Hamiltoniano. Por outro lado é possível utilizar as transformações de Bogoliubov para calcular as respectivas energias do sistema bosônico. Reescrevendo nosso Hamiltoniano temos:

$$\mathcal{H} = \frac{g}{2V} (\mathbf{N}^2 - \mathbf{N} + \mathcal{H}_{int}). \quad (\text{B.21})$$

Chamaremos o terceiro termo da direita do Hamiltoniano como Hamiltoniano de interação entre as partículas que estão em estados excitados (fora do condensado) e com aquelas partículas que se encontram no estado fundamental (dentro do condensado)<sup>1</sup>:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{V}{g} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \left[ \left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{g}{V} \mathbf{N} + \frac{g}{2V} \mathbf{1} \right) (\mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}) + \frac{g}{V} \mathbf{N} (\mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \mathbf{b}_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}) \right] \quad (\text{B.22})$$

O Hamiltoniano (B.22) tem uma importância especial que pode ser resolvida por causa da forma quadrática nos operadores, pode ser diagonalizável com uma transformação canônica.

A diagonalização de  $\mathcal{H}$  é muitas vezes possível pela definição de um novo conjunto de operadores de criação e destruição.

$$\mathbf{b}_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} \hat{\alpha}_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}^\dagger, \quad (\text{B.23})$$

$$\mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger = u_{\mathbf{k}} \hat{\alpha}_{\mathbf{k}}^\dagger - v_{\mathbf{k}} \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}, \quad (\text{B.24})$$

sendo que os coeficientes  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$  são assumidos reais e simétricos esfericamente. A transformação é canônica se os novos operadores também obedecem as relações de comutação canônicas:

$$[\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}, \hat{\alpha}_{\mathbf{k}'}^\dagger] = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, \quad (\text{B.25})$$

$$[\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}, \hat{\alpha}_{\mathbf{k}'}] = [\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}^\dagger, \hat{\alpha}_{\mathbf{k}'}^\dagger] = 0, \quad (\text{B.26})$$

e esta condição poderá ser satisfeita pela restrição:

$$u_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} = 1, \quad (\text{B.27})$$

para cada  $\mathbf{k}$ . Equações (B.23) e (B.24) podem ser substituídas na equação no Hamiltoniano  $\mathcal{H}_{int}$  diretamente e encontrando, além de um fator  $\frac{V}{g}$ :

$$\mathcal{H}_{int} \propto \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \left[ \left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{1} + \frac{g}{V} \mathbf{N} + \frac{g}{2V} \mathbf{1} \right) (2V_{\mathbf{k}}^2) + \frac{g}{V} \mathbf{N} (-2V_{-\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}) \right] \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}} + \quad (\text{B.28})$$

<sup>1</sup>As palavras “fora” e “dentro” é uma expressão simplificada para a interpretação do conceito do BEC.

$$\sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \left[ \left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{1} + \frac{g}{V} \mathbf{N} + \frac{g}{2V} \mathbf{1} \right) (u_{\mathbf{k}}^2 + v_{-\mathbf{k}}^2) - \frac{g}{V} \mathbf{N} (u_{\mathbf{k}} v_{-\mathbf{k}} + u_{-\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}) \right] (\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{\mathbf{k}} + \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}) -$$

$$\sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \left[ \left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{1} + \frac{g}{V} \mathbf{N} + \frac{g}{2V} \mathbf{1} \right) (v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} + v_{-\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}}) - \frac{g}{V} \mathbf{N} (v_{\mathbf{k}} v_{-\mathbf{k}} + u_{\mathbf{k}} u_{-\mathbf{k}}) \right] (\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \hat{\alpha}_{\mathbf{k}} \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}})$$

Ainda assim os parâmetros  $u_{\mathbf{k}}$  e  $v_{\mathbf{k}}$  satisfaçam a restrição da equação (B.27) e pode ser utilizado para simplificar a equação (B.28). Em particular, escolhemos eliminar a última linha de  $\mathcal{H}_{int}$ .

$$\left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{1} + \frac{g}{V} \mathbf{N} + \frac{g}{2V} \mathbf{1} \right) 2v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} = \frac{g}{V} \mathbf{N} (v_{\mathbf{k}}^2 + u_{\mathbf{k}}^2), \quad (\text{B.29})$$

sendo que a restrição (B.27) pode ser incorporada com a representação parametrizada:

$$u_{\mathbf{k}} = \cosh \varphi_{\mathbf{k}}, \quad (\text{B.30})$$

$$v_{\mathbf{k}} = \sinh \varphi_{\mathbf{k}}, \quad (\text{B.31})$$

que (B.29) é reduzida para:

$$\tanh 2\varphi_{\mathbf{k}} = \frac{\frac{g}{V} \mathbf{N}}{\left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{1} + \frac{g}{V} \mathbf{N} + \frac{g}{2V} \mathbf{1} \right)}, \quad (\text{B.32})$$

desde que o lado esquerdo fica entre -1 e 1, esta equação pode ser resolvida para todo  $\mathbf{k}$  somente se o potencial é repulsivo ( $g > 0$ ). O uso de identidades hiperbólicas encontraremos:

$$v_{\mathbf{k}}^2 = u_{\mathbf{k}}^2 - 1 = \frac{1}{2} \left[ \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{1} + \frac{g}{V} \mathbf{N} + \frac{g}{2V} \mathbf{1}}{E_{\mathbf{k}}} - 1 \right], \quad (\text{B.33})$$

sendo:

$$E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{1} + \frac{g}{V} \mathbf{N} + \frac{g}{2V} \mathbf{1} \right)^2 - \left( \frac{g}{V} \mathbf{N} \right)^2}. \quad (\text{B.34})$$

Desta forma uma combinação adequada das equações (B.27) e (B.34) produz:

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{V}{g} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \left[ E_{\mathbf{k}} - \left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{1} + \frac{g}{V} \mathbf{N} + \frac{g}{2V} \mathbf{1} \right) \right] + \frac{V}{g} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} E_{\mathbf{k}} (\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{\mathbf{k}} + \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}), \quad (\text{B.35})$$

então o Hamiltoniano completo será da forma:

$$\mathcal{H} = \frac{g}{2V} (\mathbf{N}^2 - \mathbf{N}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \left[ E_{\mathbf{k}} - \left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{1} + \frac{g}{V} \mathbf{N} + \frac{g}{2V} \mathbf{1} \right) \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} E_{\mathbf{k}} (\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{\mathbf{k}} + \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}), \quad (\text{B.36})$$

esta expressão pode ser interpretada como o Hamiltoniano de uma quase partícula. Assim considerando o estado fundamental  $|\mathbf{O}\rangle$  do Hamiltoniano  $\mathcal{H}$ , que é determinado pela condição:

$$\hat{\alpha}_{\mathbf{k}} |\mathbf{O}\rangle = 0, \quad (\text{B.37})$$

que pode ser interpretado como o vácuo de uma quase partícula. Note que  $|\mathbf{O}\rangle$  é uma combinação complicada dos autoestados não perturbados, sendo que nem  $\mathbf{b}_{\mathbf{k}}$  nem  $\mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger$  poderá aniquilar este estado. A energia do estado fundamental é então dada por:

$$\mathcal{E} = \langle \mathbf{O} | \mathcal{H} | \mathbf{O} \rangle = \frac{g}{2V} (N^2 - N) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ E_{\mathbf{k}} - \left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{g}{V}N + \frac{g}{2V} \right) \right]. \quad (\text{B.38})$$

Resumindo: encontramos o Hamiltoniano de um sistema de partículas, cada uma no seu estado de energia fundamental. Analisemos os Hamiltonianos das equações (B.20) e (B.36).

A primeira expressão (equação (B.20)) representa o Hamiltoniano do sistema de partículas antes de aplicar a transformação de Bogoliubov. Vemos que os dois primeiros termos do Hamiltoniano basicamente descrevem as partículas que se encontram no condensado:

$$\begin{aligned} \frac{2V}{g} \mathcal{H} = & \mathbf{N}^2 - \mathbf{N} + \\ & \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ \left( \frac{2V\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{g} \mathbf{1} + 2\mathbf{N} + \mathbf{1} \right) (\mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{\mathbf{k}} + \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}) + 2\mathbf{N} (\mathbf{b}_{\mathbf{k}}^\dagger \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}^\dagger + \mathbf{b}_{\mathbf{k}} \mathbf{b}_{-\mathbf{k}}) \right]. \end{aligned}$$

A segunda expressão (equação B.36) representa o Hamiltoniano do sistema de partículas depois de aplicar a transformação de Bogoliubov e considerando as aproximações apresentadas no seu cálculo. Apreciamos que a diagonalização não influenciou o valor da energia das partículas que formam parte do condensado.

$$\mathcal{H} = \frac{g}{2V} (N^2 - N) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ \left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} \mathbf{1} + \frac{g}{V}N + \frac{g}{2V} \mathbf{1} \right) - E_{\mathbf{k}} \mathbf{1} \right] + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} E_{\mathbf{k}} (\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{\mathbf{k}} + \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}).$$

Esta última expressão é possível expressar como a equação (A.13) da referência [170], quando fazemos a aproximação  $2\mathbf{N} + \mathbf{1} \approx 2\mathbf{N}$ . Isto aconteceu porque ainda não tínhamos considerado a propriedade de depleção diretamente na demonstração do hamiltoniano. Logo o hamiltoniano sera:

$$\mathcal{H} = \frac{g}{2V} (N^2 - N) - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left[ \left( \hbar\omega_{\mathbf{k}} + \frac{g}{V}N \right) - E_{\mathbf{k}} \right] \mathbf{1} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} E_{\mathbf{k}} (\hat{\alpha}_{\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{\mathbf{k}} + \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}^\dagger \hat{\alpha}_{-\mathbf{k}}). \quad (\text{B.39})$$

Esta expressão contém a informação da dinâmica das partículas no estado de mais baixa energia, isto é, das partículas que pertencem ao condensado, assim obtendo a expressão mais familiar no estudo desta teoria [155, 157, 170]. Os resultados deste apêndice como as equações (B.35), (B.38) e (B.39) são utilizadas no Capítulo 6 no estudo da simulação do BEC usando sistemas de RMN quadrupolares.

# Apêndice C

## Relaxação de um sistema dois núcleos de spin $1/2$ acoplados.

Logo após a descoberta da indução magnética nuclear por Purcell [186] e Bloch [187], surgiu a necessidade de explicar os processos que levam à perda do sinal de RMN. Sendo assim, os primeiros estudos de relaxação em sistemas acoplados de spin  $I = 1/2$  foram realizados em sistemas de núcleos de  $^1\text{H}$  e de  $^{19}\text{F}$  acoplados. Estes estudos consideram a interação dos spins com a rede como a razão de que o sistema volte ao equilíbrio (a causa é o efeito de movimentos térmicos no sistema de spins nucleares [110]). Além destes estudos, foram reportados estudos de processos de relaxação considerando acoplamento escalar [188]. Também foram apresentados cálculos teóricos de taxas de relaxação  $\frac{1}{T_1}$  e  $\frac{1}{T_2}$  (equação 5.40 ref [114]) utilizando a equação fenomenológica de Bloch [114, 122]. O contínuo trabalho nesta área levou a considerar interações como fonte de relaxação, assim por citar uma dentro das primeiras propostas na literatura a interação dipolar entre dois spins nucleares [62]. Alguns anos depois, trabalhos realizados por Hubbard [149, 189], foram os primeiros passos para estudar sistemas com acoplamento fraco em moléculas na relaxação de sistemas de três spins.

Os trabalhos antes citados foram desenvolvidos para medir transições de ordem zero e de primeira ordem. Com o desenvolvimento de novas técnicas experimentais de seqüências de pulsos, foram reportados resultados experimentais para medir transições maiores do que coerências de primeira ordem. Nestas medidas foi utilizada detecção seletiva de transições de múltiplo quantum com espectroscopia 2D [68, 190, 191, 192]. Recentemente foram reportados estudos de relaxação transversal de movimento molecular, no regime rápido em sistemas biológicos. Estes estudos de relaxação transversal foram detectados núcleos

de  $^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}$  e  $^{13}\text{C}$ , observando a influência da interação dipolo-dipolo e da anisotropia do deslocamento químico [193].

O estudo de relaxação envolve vários tipos de fenômenos. Um desses fenômenos é a interação com o campo de radiação térmica (ou ruído térmico que iremos desprezar). Outro fenômeno que contribui com o processo de relaxação é a emissão espontânea (pag 693 da ref [110]). Outras contribuições são as forças elétricas que agem devido às distribuições eletrônicas de carga ou nuvem eletrônica que perturbam o spin nuclear. Esta perturbação manifesta uma variação do gradiente de campo elétrico no núcleo e a existência do seu momento de quadrupolo elétrico. Esta contribuição é ausente quando o núcleo tem spin  $I = 1/2$ , como estudado nos Capítulos 3 e 5.

Dentro dos processos de relaxação mais estudados nestes tipos de sistemas são as interações magnéticas que acontecem entre o momento magnético nuclear e momentos magnéticos associados com estados eletrônicos. Outra forma de interação entre os momentos magnéticos nucleares vizinhos como acontece na interação nuclear dipolo-dipolo que é a responsável mais comum nos processos de relaxação, sendo este último o motivo do nosso presente estudo.

Neste apêndice apresentaremos um resumo da interação dipolo-dipolo que será utilizada como fonte de relaxação de um sistema acoplado de dois núcleos com spin  $I = 1/2$ . Demonstraremos as expressões matemáticas que simbolizam as taxas de relaxação. Estas taxas de relaxação serão comparadas com os resultados teóricos do Capítulo 5 de sistemas quadrupolares. Basicamente o objetivo deste apêndice é encontrar as equações que descreve a perda de coerência e dissipação do estado quântico num sistema de dois núcleos acoplados de diferentes espécies nucleares.

## C.1 O Hamiltoniano do sistema de spin $I = 1/2$

Consideremos uma rede de  $N$  spins submetido na presença de um campo estático  $\mathbf{B}_0$ . O Hamiltoniano do sistema é representado pela equação (C.1) (a equação (3.16) é um caso particular para 2 núcleos), assim:

$$\mathcal{H} = - \sum_i \gamma_i \hbar \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0 + \sum_i \gamma_i \hbar \mathbf{I}_i \cdot \sum_{j>i} \left( \frac{\gamma_j \hbar \mathbf{I}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3\gamma_j \hbar \mathbf{r}_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{I}_j)}{r_{ij}^5} \right), \quad (\text{C.1})$$

onde  $\gamma_i$  representa o fator giromagnético da espécie nuclear  $i$ ,  $\hbar$  é a constante de Planck,  $r_{ij}$  é a distancia que separa a espécie nuclear  $i$  da espécie nuclear  $j$ , sendo que o segundo termo da equação (C.1) representa a interação dipolo-dipolo. Nesta equação a somatória dos

$j$ -ésimos termos é chamada de campo local  $B_{loc}$ . Na ausência de interação dipolo-dipolo, o sistema mostra  $2NI+1$  níveis discretos sendo  $m = -NI, -NI+1, -NI+2, \dots, NI+1, NI$  separados pela energia  $\hbar\gamma B_0$ . O estado não perturbado do sistema é especificado pelo número quântico  $m_{I_i}$ , que em notação simplificada pode ser escrito como  $m_i$  e representa a componente  $z$  do spin. Assumindo que estes números quânticos magnéticos ainda caracterizam o estado depois da introdução da perturbação  $\mathbf{V} = \sum_i \sum_{j>i} \hat{V}_{ij}$ , podemos escrever a equação (C.1) da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = - \sum_i \gamma_i \hbar \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{B}_0 + \sum_i \sum_{j>i} \hat{V}_{ij}, \quad (\text{C.2})$$

onde o termo de perturbação será:

$$\sum_i \sum_{j>i} \hat{V}_{ij} = \sum_i \gamma_i \hbar \mathbf{I}_i \cdot \sum_j \left( \frac{\gamma_j \hbar \mathbf{I}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3\gamma_j \hbar \mathbf{r}_{ij} (\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{I}_j)}{r_{ij}^5} \right). \quad (\text{C.3})$$

Agora reduzimos o sistema a dois núcleos  $i, j = 1, 2$ , então, nosso Hamiltoniano é expresso da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = -\gamma_1 \hbar \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{B}_0 - \gamma_2 \hbar \mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{B}_0 + \hat{V}_{12}, \quad (\text{C.4})$$

o termo de interação será:

$$\begin{aligned} \hat{V}_{12} &= \gamma_1 \hbar \mathbf{I}_1 \cdot \left( \frac{\gamma_2 \hbar \mathbf{I}_2}{r_{12}^3} - \frac{3\gamma_2 \hbar \mathbf{r}_{12} (\mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{I}_2)}{r_{12}^5} \right), \\ \hat{V}_{12} &= -\frac{\gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{r_{12}^3} \left( \frac{3 (\mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{r}_{12}) (\mathbf{I}_2 \cdot \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} - \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{I}_2 \right), \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

para simplificar a notação dos índices, mudaremos a notação do momento angular de spin para  $\mathbf{I}_1 = \mathbf{I}$ ,  $\mathbf{I}_2 = \mathbf{S}$ , sendo  $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}$  o vetor que separa os dois núcleos (ou seus respectivos momentos magnéticos). Além disso, considerando que  $\frac{\mathbf{r}}{r} = \hat{\mathbf{u}}$ ,  $\hat{\mathbf{u}}$  é o vetor unitário paralelo ao vetor  $\mathbf{r}$ :

$$\mathbf{V} = \hat{V}_{12} = -\frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3} (3 (\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{u}}) (\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{u}}) - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}), \quad (\text{C.6})$$

que é a equação 2 da ref [62]. Nosso Hamiltoniano completo terá a forma:

$$\mathcal{H} = -\gamma_I \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0 - \gamma_S \hbar \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_0 - \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3} (3 (\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{u}}) (\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{u}}) - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}), \quad (\text{C.7})$$

se o par de núcleos com momento angular de spin interagem com um campo magnético estático de intensidade  $B_0$  ao longo da direção  $z$ , é possível escrever:

$$\mathcal{H} = -\gamma_I \hbar B_0 \mathbf{I}_z - \gamma_S \hbar B_0 \mathbf{S}_z - \frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3} (3 (\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{u}}) (\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{u}}) - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S}), \quad (\text{C.8})$$

na literatura [62], geralmente o Hamiltoniano (C.8) é representado como:

$$\mathcal{H} = -\gamma_I \hbar B_0 \mathbf{I}_z - \gamma_S \hbar B_0 \mathbf{S}_z + \mathbf{V}, \quad (\text{C.9})$$

sendo que a perturbação é representada pelo termo  $\mathbf{V} = -\frac{\gamma_I \gamma_S \hbar^2}{r^3} (3(\mathbf{I} \cdot \hat{\mathbf{u}})(\mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{u}}) - \mathbf{I} \cdot \mathbf{S})$ . Esta expressão será utilizada para calcular as expressões matemáticas que descrevem processos de relaxação no sistema de spins.

## C.2 Estudo de relaxação do sistema acoplado de spins nucleares de $I = 1/2$

No Capítulo 3 na equação (3.1) apresentamos a expressão do Hamiltoniano para um ou três núcleos na presença de campo. Aqui utilizaremos a expressão (C.8), que descreve o sistema composto por um núcleo, representado com operador de momento angular de spin  $\mathbf{I}$ , interagindo com outro núcleo representado com operador de momento angular de spin  $\mathbf{S}$ . Este estudo será dividido em duas partes: estudo de relaxação das componentes longitudinais e das componentes transversais.

### C.2.1 Teoria de relaxação longitudinal

Seja o Hamiltoniano não perturbado do sistema de dois núcleos de spin  $I$  e  $S$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 &= -\hbar\gamma_I B_0 \mathbf{I}_z - \hbar\gamma_S B_0 \mathbf{S}_z, \\ \mathcal{H}_0 &= -\hbar\omega_I \mathbf{I}_z - \hbar\omega_S \mathbf{S}_z, \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

e sejam  $|m_i\rangle$  e  $|m_j\rangle$  dois autoestados do Hamiltoniano  $\mathcal{H}_0$  com autovalores  $\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_j$  respectivamente. A probabilidade de transição por unidade de tempo ( $w^{ij}$ ) entre estes dois autoestados, em primeira ordem é [38, 194]:

$$w^{ij} = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle m_j | \mathbf{V}(t') | m_i \rangle e^{-i\omega_{ij}t'} dt' \right|^2. \quad (\text{C.11})$$

sendo  $\omega^{ij}$  a diferença de energia entre o estado  $|m_i\rangle$  e o estado  $|m_j\rangle$ . Agora precisamos encontrar uma forma de vincular as transições de probabilidade com uma quantidade observável, que descreveremos a seguir.

### Cálculo das equações de movimento da magnetização longitudinal

Esta análise é dividida em duas partes:

- Primeiro: definimos um conjunto de autoestados.
- Segundo: definimos a grandeza física mensurável, e isto considerará duas possíveis hipóteses.

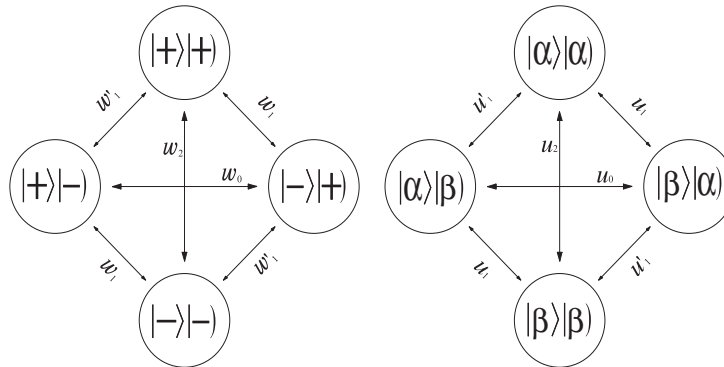
**Primeiro:** Para spin  $I = 1/2$ , definimos os autoestados pelas seguintes expressões:

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_z |+\rangle &= \frac{1}{2} |+\rangle & \mathbf{S}_z |+\rangle &= \frac{1}{2} |+\rangle, \\ \mathbf{I}_z |-\rangle &= \frac{-1}{2} |-\rangle & \mathbf{S}_z |-\rangle &= \frac{-1}{2} |-\rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Quatro autoestados não perturbados em pares e os números de ocupação respectivamente, são:

$$\begin{aligned} |+\rangle |+\rangle &\longleftrightarrow N_{++} \\ |+\rangle |-\rangle &\longleftrightarrow N_{+-} \\ |-\rangle |+\rangle &\longleftrightarrow N_{-+} \\ |-\rangle |-\rangle &\longleftrightarrow N_{--} \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

A ocupação destes estados possuem uma probabilidade de transição por unidade de



**Figura C.1:** (A) Probabilidades de transição entre autoestados de componentes longitudinais dos operadores de spin. (B) Probabilidades de transição entre autoestados de componentes transversais dos operadores de spin.

tempo  $w_0$ ,  $w_1$ ,  $w'_1$ ,  $w_2$ , entre cada par dos quatro autoestados como se indica na figura C.1A (ver também [62]).

**Segundo:** As hipóteses sobre a grandeza física para resolver o problema são [62]:

*Primeira hipótese:* A variação do número de ocupação (número de partículas) que se encontra no estado  $|+\rangle |+\rangle$  durante um intervalo de tempo  $\Delta t$  é igual com a variação da



diferença do número de ocupação entre outros níveis e o número de ocupação do estado  $|+\rangle|+\rangle$  vezes a probabilidade de transição:

$$\frac{\Delta N_{++}}{\Delta t} = w_1(N_{-+} - N_{++}) + w'_1(N_{+-} - N_{++}) + w_2(N_{--} - N_{++}) + cte,$$

similarmente acontece para os outros auto estados:

$$\frac{\Delta N_{-+}}{\Delta t} = w'_1(N_{--} - N_{-+}) + w_0(N_{+-} - N_{-+}) + w_1(N_{++} - N_{-+}) + cte,$$

$$\frac{\Delta N_{--}}{\Delta t} = w_1(N_{+-} - N_{--}) + w_2(N_{++} - N_{--}) + w'_1(N_{-+} - N_{--}) + cte,$$

$$\frac{\Delta N_{+-}}{\Delta t} = w'_1(N_{++} - N_{+-}) + w_0(N_{-+} - N_{+-}) + w_1(N_{--} - N_{+-}) + cte,$$

se consideramos tempos infinitesimais ( $\Delta t \rightarrow 0$ ) e reescrevendo as expressões para cada  $\frac{\Delta N_{nm}}{\Delta t}$ , temos:

$$\frac{dN_{++}}{dt} = -(w_1 + w'_1 + w_2)N_{++} + w_1N_{-+} + w'_1N_{+-} + w_2N_{--} + cte, \quad (C.14)$$

$$\frac{dN_{-+}}{dt} = w_1N_{++} - (w_1 + w'_1 + w_0)N_{-+} + w_0N_{+-} + w'_1N_{--} + cte, \quad (C.15)$$

$$\frac{dN_{--}}{dt} = w_2N_{++} + w'_1N_{-+} + w_1N_{+-} - (w_2 + w'_1 + w_1)N_{--} + cte, \quad (C.16)$$

$$\frac{dN_{+-}}{dt} = w'_1N_{++} + w_0N_{-+} - (w'_1 + w_0 + w_1)N_{+-} + w_1N_{--} + cte. \quad (C.17)$$

*Segunda hipótese:* As quantidades experimentalmente observáveis são os momentos magnéticos (magnetização). A magnetização longitudinal é representada pelo valor médio do operador de momento angular  $\langle \mathbf{I}_z \rangle$  e  $\langle \mathbf{S}_z \rangle$ . Para cada sistema precisamos encontrar um vínculo entre o número de ocupação dos estados e os momentos magnéticos. Para isto, fazemos a diferença entre o número de partículas com menor energia e o número de partículas com maior energia da mesma espécie nuclear. Então, somaremos o número de ocupação dos estados  $|+\rangle|+\rangle$  com  $|+\rangle|-\rangle$  e por outro lado  $|-\rangle|+\rangle$  com  $|-\rangle|-\rangle$ . A diferença destes resultados é diretamente proporcional ao valor médio do momento magnético:

$$(N_{++} + N_{+-}) - (N_{-+} + N_{--}) \propto \langle \mathbf{I}_z \rangle,$$

similarmente acontece para a componente da magnetização da outra espécie de núcleo. Somamos o número de ocupação dos estados  $|+\rangle|+\rangle$  com  $|-\rangle|+\rangle$  e por outro lado  $|+\rangle|-\rangle$  com  $|-\rangle|-\rangle$ . Encontramos a diferença:

$$(N_{++} + N_{-+}) - (N_{+-} + N_{--}) \propto \langle \mathbf{S}_z \rangle.$$

Considerando uma constante de proporcionalidade teremos:

$$(N_{++} + N_{+-}) - (N_{-+} + N_{--}) = K \langle \mathbf{I}_z \rangle, \quad (\text{C.18})$$

$$(N_{++} + N_{-+}) - (N_{+-} + N_{--}) = K \langle \mathbf{S}_z \rangle. \quad (\text{C.19})$$

Estas duas considerações são o ponto de partida para implementar nossos cálculos. Realizando subtrações entre as equações (C.14) e (C.16) e entre (C.17) e (C.15), encontramos:

$$\frac{d(N_{++} - N_{--})}{dt} = (w_1 - w'_1)(N_{-+} - N_{+-}) + (2w_2 + w'_1 + w_1)(N_{--} - N_{++}), \quad (\text{C.20})$$

$$\frac{d(N_{+-} - N_{-+})}{dt} = (w_1 + w'_1 + 2w_0)(N_{-+} - N_{+-}) + (w_1 - w'_1)(N_{--} - N_{++}), \quad (\text{C.21})$$

manipulando as equações (C.18) e (C.19), que relacionam as magnetizações com os números de ocupação, encontramos uma expressão somando (C.18) e (C.19), e para a outra expressão realizamos uma subtração de (C.18) com (C.19):

$$2(N_{++} - N_{--}) = K(\langle \mathbf{I}_z \rangle + \langle \mathbf{S}_z \rangle), \quad (\text{C.22})$$

$$2(N_{+-} - N_{-+}) = K(\langle \mathbf{I}_z \rangle - \langle \mathbf{S}_z \rangle), \quad (\text{C.23})$$

substituindo as equações (C.22) e (C.23) nas expressões (C.20) e (C.21):

$$\frac{d(\langle \mathbf{I}_z \rangle + \langle \mathbf{S}_z \rangle)}{dt} = -(w_1 - w'_1)(\langle \mathbf{I}_z \rangle - \langle \mathbf{S}_z \rangle) - (2w_2 + w'_1 + w_1)(\langle \mathbf{I}_z \rangle + \langle \mathbf{S}_z \rangle), \quad (\text{C.24})$$

$$\frac{d(\langle \mathbf{I}_z \rangle - \langle \mathbf{S}_z \rangle)}{dt} = -(w_1 + w'_1 + 2w_0)(\langle \mathbf{I}_z \rangle - \langle \mathbf{S}_z \rangle) - (w_1 - w'_1)(\langle \mathbf{I}_z \rangle + \langle \mathbf{S}_z \rangle), \quad (\text{C.25})$$

somando as equações (C.24) e (C.25):

$$\frac{d\langle \mathbf{I}_z \rangle}{dt} = -(w_0 + 2w_1 + w_2)\langle \mathbf{I}_z \rangle + (w_0 - w_2)\langle \mathbf{S}_z \rangle, \quad (\text{C.26})$$

subtraindo as equações (C.24) e (C.25):

$$\frac{d\langle \mathbf{S}_z \rangle}{dt} = (w_0 - w_2)\langle \mathbf{I}_z \rangle - (w_0 + 2w'_1 + w_2)\langle \mathbf{S}_z \rangle, \quad (\text{C.27})$$

são as expressões 9 da referência [62], reescrevendo:

$$\frac{d\langle \mathbf{I}_z \rangle}{dt} = -(w_0 + 2w_1 + w_2)(\langle \mathbf{I}_z \rangle - I^{eq}) - (w_2 - w_0)(\langle \mathbf{S}_z \rangle - S^{eq}), \quad (\text{C.28})$$

$$\frac{d\langle \mathbf{S}_z \rangle}{dt} = -(w_2 - w_0)(\langle \mathbf{I}_z \rangle - I^{eq}) - (w_0 + 2w'_1 + w_2)(\langle \mathbf{S}_z \rangle - S^{eq}). \quad (\text{C.29})$$

Resolver este sistema de equações diferenciais nos dará como solução os valores medios de  $\langle \mathbf{I}_z \rangle$  e  $\langle \mathbf{S}_z \rangle$  que serão processados na última seção deste apêndice.

## C.2.2 Teoria de relaxação transversal

### Equações de movimento da magnetização transversal

As equações de movimento das componentes transversais do momento magnético envolvem os operadores  $\mathbf{I}_x$  ( $\mathbf{I}_y$ ) e  $\mathbf{S}_x$  ( $\mathbf{S}_y$ ). Tais que em forma similar definimos quatro estados de spins pelas expressões:

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_x |\alpha\rangle &= \frac{1}{2} |\alpha\rangle \quad , \quad \mathbf{S}_z |\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\rangle, \\ \mathbf{I}_x |\beta\rangle &= \frac{-1}{2} |\beta\rangle \quad , \quad \mathbf{S}_z |\beta\rangle = \frac{-1}{2} |\beta\rangle, \end{aligned} \quad (\text{C.30})$$

os quatro possíveis estados  $|\alpha\rangle |\alpha\rangle$ ,  $|\alpha\rangle |\beta\rangle$ ,  $|\beta\rangle |\alpha\rangle$  e  $|\beta\rangle |\beta\rangle$  não são autoestados do Hamiltoniano  $\mathcal{H}_0$  (equação (C.10)). Estes quatro estados são ortogonais, tais que é útil manifestar que os números de população são  $N_{\alpha\alpha}$ ,  $N_{\alpha\beta}$ ,  $N_{\beta\alpha}$  e  $N_{\beta\beta}$  e as probabilidades de transição por unidade de tempo  $u_0$ ,  $u_1$ ,  $u'_1$  e  $u_2$  entre esses estados como indicado na figura C.1B. Representamos os estados  $|\alpha\rangle$  e  $|\beta\rangle$ :

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle + |-\rangle), \quad (\text{C.31})$$

$$|\beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|+\rangle - |-\rangle), \quad (\text{C.32})$$

fazendo uma análise equivalente como na seção C.2.1 (cálculo das equações de movimento) encontramos as equações:

$$\frac{d\langle \mathbf{I}_x \rangle}{dt} = -(u_0 + 2u_1 + u_2) \langle \mathbf{I}_x \rangle - (u_2 - u_0) \langle \mathbf{S}_x \rangle, \quad (\text{C.33})$$

$$\frac{d\langle \mathbf{S}_x \rangle}{dt} = -(u_2 - u_0) \langle \mathbf{I}_x \rangle - (u_0 + 2u'_1 + u_2) \langle \mathbf{S}_x \rangle. \quad (\text{C.34})$$

Com estes resultados, resolveremos as equações para encontrar as componentes da magnetização nos dois sistemas. As componentes transversais dependem diretamente dos valores de  $u_0$ ,  $u_1$ ,  $u'_1$ , e  $u_2$ ; assim as componentes longitudinais dependem de  $w_0$ ,  $w_1$ ,  $w'_1$  e  $w_2$ .

## C.3 Componentes diagonais ou longitudinais

Resolvemos o sistema de equações (C.28) e (C.29), serão reescritas por conveniência assim:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \mathbf{I}_z \rangle}{dt} &= -a (\langle \mathbf{I}_z \rangle - I^{eq}) - b (\langle \mathbf{S}_z \rangle - S^{eq}), \\ \frac{d\langle \mathbf{S}_z \rangle}{dt} &= -b (\langle \mathbf{I}_z \rangle - I^{eq}) - c (\langle \mathbf{S}_z \rangle - S^{eq}), \end{aligned} \quad (\text{C.35})$$

sabendo que:

$$\begin{aligned} a &= w_0 + 2w_1 + w_2, \\ b &= w_2 - w_0, \\ c &= w_0 + 2w'_1 + w_2. \end{aligned}$$

Reescrevemos o sistema de equações (C.35) considerando:

$$\begin{bmatrix} \langle \dot{\mathbf{I}}_z \rangle \\ \langle \dot{\mathbf{S}}_z \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -a & -b \\ -b & -c \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \langle \mathbf{I}_z \rangle - I^{eq} \\ \langle \mathbf{S}_z \rangle - S^{eq} \end{bmatrix}, \quad (\text{C.36})$$

sabendo que  $I^{eq}$  e  $S^{eq}$  são valores das magnetizações em estado de equilíbrio térmico para cada tipo de núcleo. Diagonalizamos a matriz de probabilidades de transição, utilizando o operador  $U$  da equação (C.38) e sua inversa (C.39):

$$D = U \begin{bmatrix} -a & -b \\ -b & -c \end{bmatrix} U^{-1} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix}, \quad (\text{C.37})$$

$$U = \begin{bmatrix} \frac{-2b}{-c+a+\sqrt{(a-c)^2+4b^2}} & 1 \\ 1 & \frac{-2b}{c-a-\sqrt{(a-c)^2+4b^2}} \end{bmatrix}, \quad (\text{C.38})$$

$$U^{-1} = \frac{1}{\Delta} \begin{bmatrix} \frac{2b}{-c+a+\sqrt{(a-c)^2+4b^2}} & -1 \\ -1 & \frac{2b}{c-a-\sqrt{(a-c)^2+4b^2}} \end{bmatrix}, \quad (\text{C.39})$$

$$\Delta = \frac{-2\sqrt{(a-c)^2+4b^2}}{-c+a+\sqrt{(a-c)^2+4b^2}}. \quad (\text{C.40})$$

A matriz diagonal  $D$  será:

$$D = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{-c\sqrt{4b^2+(a-c)^2}+(c(c-a)+2b^2)}{\sqrt{4b^2+(a-c)^2+(a-c)}} & 0 \\ 0 & \frac{-a\sqrt{4b^2+(a-c)^2}+(a(c-a)-2b^2)}{\sqrt{(a-c)^2+4b^2+(a-c)}} \end{bmatrix}, \quad (\text{C.41})$$

Escrevendo os autovalores da matriz  $D$  como  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  em função dos  $w_0$ ,  $w_1$ ,  $w'_1$ ,  $w_2$ ,

$$\begin{aligned} -\lambda_1 &= (w_0 + 2w'_1 + w_2) - \frac{(w_2 - w_0)^2}{\sqrt{(w_1 - w'_1)^2 + (w_2 - w_0)^2 + (w_1 - w'_1)}}, \\ -\lambda_2 &= (w_0 + 2w_1 + w_2) + \frac{(w_2 - w_0)^2}{\sqrt{(w_1 - w'_1)^2 + (w_2 - w_0)^2 + (w_1 - w'_1)}}, \end{aligned}$$

$$U \begin{bmatrix} \langle \dot{\mathbf{I}}_z \rangle \\ \langle \dot{\mathbf{S}}_z \rangle \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \dot{J}(t) \\ \dot{K}(t) \end{bmatrix}. \quad (\text{C.42})$$

Resolvemos a equação (C.36) sendo:

$$U \begin{bmatrix} \langle \dot{\mathbf{I}}_z \rangle \\ \langle \dot{\mathbf{S}}_z \rangle \end{bmatrix} = U \begin{bmatrix} -a & -b \\ -b & -c \end{bmatrix} U^{-1} U \begin{bmatrix} \langle \mathbf{I}_z \rangle - I^{eq} \\ \langle \mathbf{S}_z \rangle - S^{eq} \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} J(t) \\ K(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J(t) \\ K(t) \end{bmatrix}. \quad (\text{C.43})$$

A solução é:

$$J(t) = e^{\lambda_1(t-t_0)} J^o,$$

$$K(t) = e^{\lambda_2(t-t_0)} K^o.$$

Reescrevendo temos:

$$J(t) = e^{\lambda_1(t-t_0)} J^o = \frac{-2b}{-c+a+\sqrt{(a-c)^2+4b^2}} (\langle \mathbf{I}_z \rangle - I^{eq}) + (\langle \mathbf{S}_z \rangle - S^{eq}), \quad (\text{C.44})$$

$$K(t) = e^{\lambda_2(t-t_0)} K^o = (\langle \mathbf{I}_z \rangle - I^{eq}) + \frac{-2b}{c-a-\sqrt{(a-c)^2+4b^2}} (\langle \mathbf{S}_z \rangle - S^{eq}), \quad (\text{C.45})$$

expressando em função de  $J(t)$  e  $K(t)$ :

$$\langle \mathbf{I}_z \rangle - I^{eq} = \frac{1}{1+\Lambda^2} \left\{ \Lambda e^{\lambda_1(t-t_0)} J^o + e^{\lambda_2(t-t_0)} K^o \right\},$$

$$\langle \mathbf{S}_z \rangle - S^{eq} = \frac{1}{1+(-\Lambda)^2} \left\{ e^{\lambda_1(t-t_0)} J^o + \Lambda e^{\lambda_2(t-t_0)} K^o \right\},$$

$$\Lambda = \frac{2b}{c-a-\sqrt{(a-c)^2+4b^2}},$$

devido ao fato que  $\Lambda^2 = (-\Lambda)^2$  e para  $t_0 = 0$  podemos escrever:

$$\langle \mathbf{I}_z \rangle - I^{eq} = \frac{1}{1+\Lambda^2} \left\{ \Lambda e^{\lambda_1 t} J^o + e^{\lambda_2 t} K^o \right\}, \quad (\text{C.46})$$

$$\langle \mathbf{S}_z \rangle - S^{eq} = \frac{1}{1+\Lambda^2} \left\{ e^{\lambda_1 t} J^o + \Lambda e^{\lambda_2 t} K^o \right\}, \quad (\text{C.47})$$

$$\Lambda = \frac{(w_2 - w_0)}{(w'_1 - w_1) - \sqrt{(w'_1 - w_1)^2 + (w_2 - w_0)^2}} \quad (\text{C.48})$$

nas equações (C.44) e (C.45) para quando  $t = t_0$ :

$$J(t_0) = J^o = \frac{-2b}{-c+a+\sqrt{(a-c)^2+4b^2}} (\langle \mathbf{I}_z \rangle_0 - I^{eq}) + (\langle \mathbf{S}_z \rangle_0 - S^{eq}), \quad (\text{C.49})$$

$$K(t_0) = K^o = (\langle \mathbf{I}_z \rangle_0 - I^{eq}) + \frac{-2b}{c-a-\sqrt{(a-c)^2+4b^2}} (\langle \mathbf{S}_z \rangle_0 - S^{eq}), \quad (\text{C.50})$$

$\langle \mathbf{I}_z \rangle_0$  e  $\langle \mathbf{S}_z \rangle_0$  representa o valor inicial de componente  $\langle \mathbf{I}_z \rangle$  e  $\langle \mathbf{S}_z \rangle$ .

## C.4 Componentes transversais da matriz densidade de desvio.

Usando procedimentos de probabilidade de transição entre os estados  $|\beta\beta\rangle$  e  $|\alpha\alpha\rangle$  e entre  $|\alpha\beta\rangle$  e  $|\beta\alpha\rangle$  é possível mostrar que  $u_2 = u_0$  (ver figura C.1B e referencia [62]). Essas considerações substituímos nas expressões matemáticas dos elementos transversais, equações (C.33) e (C.34) (equação (10) da referência [62]):

$$\begin{aligned}\frac{d\langle\mathbf{I}_x\rangle}{dt} &= -2(u_0 + u_1)\langle\mathbf{I}_x\rangle, \\ \frac{d\langle\mathbf{S}_x\rangle}{dt} &= -2(u_0 + u'_1)\langle\mathbf{S}_x\rangle,\end{aligned}\tag{C.51}$$

conseguimos um sistema de equações desacopladas, encontrando uma solução bem conhecida:

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{I}_x\rangle &= e^{-2(u_0+u_1)(t-t_0)}\langle\mathbf{I}_x\rangle_0, \\ \langle\mathbf{S}_x\rangle &= e^{-2(u_0+u'_1)(t-t_0)}\langle\mathbf{S}_x\rangle_0.\end{aligned}\tag{C.52}$$

Expressões similares se encontram para as componentes  $\langle\mathbf{I}_y\rangle$  e  $\langle\mathbf{S}_y\rangle$ :

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{I}_y\rangle &= e^{-2(u_0+u_1)(t-t_0)}\langle\mathbf{I}_y\rangle_0, \\ \langle\mathbf{S}_y\rangle &= e^{-2(u_0+u'_1)(t-t_0)}\langle\mathbf{S}_y\rangle_0.\end{aligned}\tag{C.53}$$

Resumindo, apresentamos as equações (C.46), (C.47), (C.52) e (C.53) que são o conjunto de equações que permitem acompanhar a evolução do sistema de dois núcleos acoplados e descrever a dinâmica quando o sistema volta ao estado de equilíbrio térmico depois de ter sido perturbado ou levado para algum estado excitado. Estes resultados são utilizados para serem comparados com o processo de relaxação do sistema quadrupolar discutido no Capítulo 5.

# Apêndice D

## Traço parcial

Para um sistema de duas partículas de spin  $\frac{1}{2}$ , podemos definir duas bases:

$$\{|0\rangle_A, |1\rangle_A\} = \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right\}, \quad (\text{D.1})$$

$$\{|0\rangle_B, |1\rangle_B\} = \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right\}, \quad (\text{D.2})$$

quando escrevemos o sistema completo, o conjunto completo de elementos da base para os dois sistemas será:

$$\begin{aligned} & \{|0\rangle_A \otimes |0\rangle_B, |1\rangle_A \otimes |0\rangle_B, |0\rangle_A \otimes |1\rangle_B, |1\rangle_A \otimes |1\rangle_B\}, \\ & \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right\}, \\ & \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right\}, \\ & |0_A 0_B\rangle, |1_A 0_B\rangle, |0_A 1_B\rangle, |1_A 1_B\rangle, \end{aligned}$$

por exemplo se queremos fazer o traço parcial no sistema B, utilizaremos a seguinte base:

$$\{\mathbf{I}_A \otimes |0\rangle_B, \mathbf{I}_A \otimes |1\rangle_B\} = \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \right\},$$

$$\begin{aligned}
\{\mathbf{I}_A \otimes |0\rangle_B, \mathbf{I}_A \otimes |1\rangle_B\} &= \left\{ \left[ \begin{array}{c|c} 1 & \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \\ \hline 0 & \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \end{array} \right], \left[ \begin{array}{c|c} 1 & \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ \hline 0 & \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \end{bmatrix} \end{array} \right], \left[ \begin{array}{c|c} 0 & \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \\ \hline 1 & \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \end{array} \right] \right\}, \\
\{\mathbf{I}_A \otimes |0\rangle_B, \mathbf{I}_A \otimes |1\rangle_B\} &= \left\{ \left[ \begin{array}{c|c} 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 \end{array} \right], \left[ \begin{array}{c|c} 0 & 0 \\ \hline 1 & 0 \end{array} \right], \left[ \begin{array}{c|c} 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 \end{array} \right], \left[ \begin{array}{c|c} 0 & 0 \\ \hline 0 & 1 \end{array} \right] \right\}, \tag{D.3}
\end{aligned}$$

a base dual é:

$$\{\langle 0|_B \otimes \mathbf{I}_A, \langle 1|_B \otimes \mathbf{I}_A\} = \left\{ \left[ \begin{array}{cccc} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{array} \right], \left[ \begin{array}{cccc} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right] \right\}. \tag{D.4}$$

Em geral os elementos da matriz densidade podem ser escritos explicitamente como na equação (3.15); se fazemos o traço parcial utilizando a base para a partícula B  $\{\mathbf{I}_A \otimes |0\rangle_B, \mathbf{I}_A \otimes |1\rangle_B\}$ , temos:

$$\begin{aligned}
\rho_A &= (\langle 0|_B \otimes \mathbf{I}_A) \rho (\mathbf{I}_A \otimes |0\rangle_B) + (\langle 1|_B \otimes \mathbf{I}_A) \rho (\mathbf{I}_A \otimes |1\rangle_B), \\
\rho_A &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} & \rho_{02} & \rho_{03} \\ \rho_{10} & \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} \\ \rho_{20} & \rho_{21} & \rho_{22} & \rho_{23} \\ \rho_{30} & \rho_{31} & \rho_{32} & \rho_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} + \\
&\quad \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} & \rho_{02} & \rho_{03} \\ \rho_{10} & \rho_{11} & \rho_{12} & \rho_{13} \\ \rho_{20} & \rho_{21} & \rho_{22} & \rho_{23} \\ \rho_{30} & \rho_{31} & \rho_{32} & \rho_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \\
\rho_A &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{00} & \rho_{02} \\ \rho_{10} & \rho_{12} \\ \rho_{20} & \rho_{22} \\ \rho_{30} & \rho_{32} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_{01} & \rho_{03} \\ \rho_{11} & \rho_{13} \\ \rho_{21} & \rho_{23} \\ \rho_{31} & \rho_{33} \end{bmatrix}, \\
\rho_A &= \begin{bmatrix} \rho_{00} & \rho_{02} \\ \rho_{20} & \rho_{22} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{13} \\ \rho_{31} & \rho_{33} \end{bmatrix}, \\
\rho_A &= \begin{bmatrix} \rho_{00} + \rho_{11} & \rho_{02} + \rho_{13} \\ \rho_{20} + \rho_{31} & \rho_{22} + \rho_{33} \end{bmatrix}. \tag{D.5}
\end{aligned}$$



Similarmente se fizermos o traço parcial sobre os elementos da base do sistema A:

$$\begin{aligned} \{|0\rangle_A \otimes \mathbf{I}_B, |1\rangle_A \otimes \mathbf{I}_B\} &= \left\{ \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right\}, \\ \{|0\rangle_A \otimes \mathbf{I}_B, |1\rangle_A \otimes \mathbf{I}_B\} &= \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right\}, \end{aligned} \quad (\text{D.6})$$

a base dual é:

$$\{\mathbf{I}_B \otimes \langle 0|_A, \mathbf{I}_B \otimes \langle 1|_A\}, \left\{ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \right\}, \quad (\text{D.7})$$

se aplicarmos a definição do traço parcial na matriz densidade (3.15) usando os elementos da base  $\{|0\rangle_A \otimes \mathbf{I}_B, |1\rangle_A \otimes \mathbf{I}_B\}$ , e com procedimento análogo aplicado anteriormente, temos:

$$\begin{aligned} \rho_B &= (\mathbf{I}_B \otimes \langle 0|_A) \rho (|0\rangle_A \otimes \mathbf{I}_B) + (\mathbf{I}_B \otimes \langle 1|_A) \rho (|1\rangle_A \otimes \mathbf{I}_B), \\ \rho_B &= \begin{bmatrix} \rho_{00} & \rho_{01} \\ \rho_{10} & \rho_{11} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \rho_{22} & \rho_{23} \\ \rho_{32} & \rho_{33} \end{bmatrix}, \\ \rho_B &= \begin{bmatrix} \rho_{00} + \rho_{22} & \rho_{01} + \rho_{23} \\ \rho_{10} + \rho_{32} & \rho_{11} + \rho_{33} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{D.8})$$

Resumindo: Considerando a matriz densidade da equação (3.15) e utilizando as diferentes bases de autoestados para cada sistema, conseguimos calcular o traço parcial:

$$\{\mathbf{I}_A \otimes |0\rangle_B, \mathbf{I}_A \otimes |1\rangle_B\} \implies \rho_A = \begin{bmatrix} \rho_{00} + \rho_{11} & \rho_{02} + \rho_{13} \\ \rho_{20} + \rho_{31} & \rho_{22} + \rho_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{D.9})$$

$$\{|0\rangle_A \otimes \mathbf{I}_B, |1\rangle_A \otimes \mathbf{I}_B\} \implies \rho_B = \begin{bmatrix} \rho_{00} + \rho_{22} & \rho_{01} + \rho_{23} \\ \rho_{10} + \rho_{32} & \rho_{11} + \rho_{33} \end{bmatrix} \quad (\text{D.10})$$

# Referências Bibliográficas

- [1] Ivan S. Oliveira, Tito Jose Bonagamba, Roberto Silva Sarthour, J.C.C. Freitas, and Eduardo Ribeiro de Azevedo. *NMR Quantum Information Processing*. Elsevier - Amsterdam, 2007.
- [2] M. A. Nielsen and I. L. Chuang. *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 2RU, UK, 2000.
- [3] Charles H. Bennett and Gilles Brassard. Quantum cryptography: Public key distribution and coin tossing. *Proceeding of IEEE International Conference on Computers, Systems and Signal Processing.*, pages 175–179, December 1984.
- [4] Adriano Barenco. Quantum physics and computers. *Contemporary Physics*, **37**(5):375–389, 1996.
- [5] Guido Burkard, Hans-Andreas Engel, and Daniel Loss. Spintronics and quantum dots for quantum computing and quantum communication. *Fortschritte der Physik - Progress of Physics*, **48**(9–11):965–986, 2000.
- [6] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von Molnar, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. *Science*, **294**(5546):1488–1495, November 2001.
- [7] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of Modern Physics*, **76**(2):323–410, April 2004.
- [8] Paul Benioff. The computer as a physical system: A microscopic quantum mechanical hamiltonian model of computers as represented by turing machines. *Journal of Statistical Physics*, **22**(5):563–591, May 1980.
- [9] Charles H. Bennett. Logical reversibility of computation. *IBM Journal of Research and Development*, **17**(6):525–532, 1973.

- [10] Richard Philips Feynman. Simulating physics with computers. *International Journal of Theoretical Physics*, **21**(6–7):467–488, 1982.
- [11] David Deutsch. Quantum-theory, the church-turing principle and the universal quantum computer. *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical Physical and Engineering Sciences*, **400**(1818):97–117, 1985.
- [12] David Deutsch. Quantum computational network. *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical Physical and Engineering Sciences*, **425**(1868):73–90, September 1989.
- [13] Peter Williston Shor. Algorithms for quantum computation: Discrete logarithms and factoring. *Proceedings of the 35th Annual Symposium on the Foundations of Computer Science - IEEE Computer Society Press*, pages 124–134, November 1994.
- [14] Peter Williston Shor. Polynomial-time algorithms for prime factorization and discrete logarithms on a quantum computer. *SIAM Journal on Computing*, **26**(5):1484–1509, October 1997.
- [15] Lov K. Grover. Quantum mechanics helps in searching for a needle in a haystack. *Physical Review Letters*, **79**(2):325–328, Jul 1997.
- [16] Neil Gershenfeld and Isaac L. Chuang. Bulk spin-resonance quantum information. *Science*, **275**(5298):350–356, January 1997.
- [17] Bruce E. Kane. A silicon-based nuclear spin quantum computer. *Nature*, **393**(6681):133–137, May 1998.
- [18] T. D. Ladd, J. R. Goldman, F. Yamaguchi, Y. Yamamoto, E. Abe, and K. M. Itoh. All-silicon quantum computer. *Physical Review Letters*, **89**(1):017901, June 2002.
- [19] D. Rugar, R. Budakian, H. J. Mamin, and B. W. Chui. Single spin detection by magnetic resonance force microscopy. *Nature*, **430**(6997):329–332, July 2004.
- [20] Go Yusa, Koji Muraki, Kei Takashina, Katsushi Hashimoto, and Yoshiro Hirayama. Controlled multiple quantum coherences of nuclear spins in a nanometre-scale device. *Nature*, **434**(7036):1001–1005, April 2005.

- [21] Dale Kitchen, Anthony Richardella, Jian-Ming Tang, Michael E. Flatte, and Ali Yazdani. Atom-by-atom substitution of Mn in GaAs and visualization of their hole-mediated interactions. *Nature*, **442**(7101):436–439, July 2006.
- [22] I. M. Savukov, S.-K. Lee, and M. V. Romalis. Optical detection of liquid-state NMR. *Nature*, **442**(7106):1021–1024, August 2006.
- [23] Wojciech H. Zurek, Salman Habib, and Juan Pablo Paz. Coherent states via decoherence. *Physical Review Letters*, **70**(9):1187–1190, Mar 1993.
- [24] Wagner Duarte Jose. *Dissipação e decoerência na dinâmica de sistemas lineares acoplados*. PhD. Tese - USP - Brasil, 1998.
- [25] B. L. Hu, Juan Pablo Paz, and Yuhong Zhang. Quantum brownian motion in a general environment: Exact master equation with nonlocal dissipation and colored noise. *Physical Review D*, **45**(8):2843–2861, April 1992.
- [26] Alfred G. Redfield. On the theory of relaxation processes. *IBM Journal of Research and Development*, **1**:19–31, January 1957.
- [27] Guy Jaccard, Stephen Wimperis, and Geoffrey Bodenhausen. Multiple-quantum NMR spectroscopy of  $S = 3/2$  spins in isotropic phase: A new probe for multi-exponential relaxation. *Journal of Chemical Physics*, **85**(11):6282–6293, December 1986.
- [28] Charles H. Bennett, Ethan Bernstein, Gilles Brassard, and Umesh Vazirani. Strengths and weaknesses of quantum computing. *SIAM Journal on Computing*, **26**(5):1510–1523, October 1997.
- [29] S. Somaroo, C. H. Tseng, T. F. Havel, Raymond Laflamme, and David G. Cory. Quantum simulations on a quantum computer. *Physical Review Letters*, **82**(26):5381–5384, June 1999.
- [30] Anatoly K. Khitrin and B. M. Fung. NMR simulation of an eight-state quantum system. *Physical Review A*, **64**(3):032306, August 2001.
- [31] R. Somma, G. Ortiz, J. E. Gubernatis, Emanuel Knill, and Raymond Laflamme. Simulating physical phenomena by quantum networks. *Physical Review A*, **65**(4):042323, April 2002.

- [32] C. Negrevergne, R. Somma, G. Ortiz, E. Knill, and Raymond Laflamme. Liquid-state NMR simulations of quantum many-body problems. *Physical Review A (Atomic, Molecular, and Optical Physics)*, **71**(3):032344, March 2005.
- [33] Xiadong Yang, An Min Wang, Feng Xu, and Jiangfeng Du. Experimental simulation of a pairing hamiltonian on an NMR quantum computer. *Chemical Physics Letters*, **422**(1–3):20–24, April 2006.
- [34] Ruben Auccaise, João Teles, Roberto S. Sarthour, Tito J. Bonagamba, Ivan S. Oliveira, and Eduardo Ribeiro deAzevedo. A study of the relaxation dynamics in quadrupolar NMR system using quantum state tomography. *Journal of Magnetic Resonance*, 192(1):17–26, May 2008.
- [35] Ruben Auccaise, João Teles, Tito. J. Bonagamba, Ivan S. Oliveira, Eduardo Ribeiro deAzevedo, and Roberto S. Sarthour. Simulating Bose Einstein Condensates through NMR quadrupolar systems. *To be submitted*, 0000(00):00–11.
- [36] C. Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Lalöe. *Quantum Mechanics*. New York : Wiley, 1977.
- [37] R. Shankar. *Principles of Quantum Mechanics*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 233 Spring Street, New York, N.Y. 10013, Second edition, 1994.
- [38] Eugen Merzbacher. *Quantum Mechanics*. New York : John Wiley - Sons, Third edition, 1998.
- [39] Paul R. Halmos. *Introduction to Hilbert Space*. Chelsea Company, Second edition, 1957.
- [40] Roy J. Glauber. The quantum theory of optical coherence. *Physical Review*, **130**(6):2529–2539, June 1963.
- [41] N. David Mermin. From cbits to qbits: Teaching computer scientist quantum mechanics. *American Journal of Physics*, **71**(1):23–30, January 2003.
- [42] Benjamin Schumacher. Quantum coding. *Physical Review A*, **51**(4):2738–2747, April 1995.
- [43] Juan J. Díaz Bulnes. *Emaranhamento e separabilidade de estados em computação quântica por ressonância magnética nuclear*. PhD. Tese - CBPF - Brasil, 2005.

- [44] Ignacio García Matta. *Difusión y Disipación en mapas y algoritmos cuánticos: Correspondencia cuántico-clásica espectral y modelos de ruido*. PhD. Tesis - Laboratorio TANDAR - Argentina, 2006.
- [45] David Deutsch and Richard Jozsa. Rapid solution of problems by quantum computation. *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical Physical and Engineering Sciences*, **493**(1907):553–558, December 1992.
- [46] C. H. Tseng, S. Somaroo, Y. Sharf, Emanuel Knill, Raymond Laflamme, Timothy F. Havel, and David G. Cory. Quantum simulation of a three-body-interaction hamiltonian on an NMR quantum computer. *Physical Review A*, **61**(1):012302, December 1999.
- [47] C. H. Tseng, S. Somaroo, Y. Sharf, E. Knill, Raymond Laflamme, Timothy F. Havel, and David G. Cory. Quantum simulation with natural decoherence. *Physical Review A*, **62**(3):032309, August 2000.
- [48] Isaac L. Chuang, Lieven M. K. Vandersypen, Xinlan Zhou, Debbie W. Leung, and Seth Lloyd. Experimental realization of a quantum algorithm. *Nature*, **393**(6681):143–146, May 1998.
- [49] Jonathan A. Jones and Michele Mosca. Implementation of a quantum algorithm on a nuclear magnetic resonance quantum computer. *The Journal of Chemical Physics*, **109**(5):1648–1653, August 1998.
- [50] Jonathan A. Jones, Michele Mosca, and Rasmus H. Hansen. Implementation of a quantum search algorithm on a quantum computer. *Nature*, **393**(6683):344–346, May 1998.
- [51] Ximing Fang, Xiwen Zhu, Mang Feng, Xi'an Mao, and Fei Du. Experimental implementation of dense coding using nuclear magnetic resonance. *Physical Review A*, **61**(2):022307, January 2000.
- [52] Lieven M. K. Vandersypen, Matthias Steffen, Gregory Breyta, Costantino S. Yannoni, Mark H. Sherwood, and Isaac L. Chuang. Experimental realization of Shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance. *Nature*, **414**(6866):883–887, December 2001.

- [53] Isaac L. Chuang, Neil Gershenfeld, and Mark Kubinec. Experimental implementation of fast quantum searching. *Physical Review Letters*, **80**(15):3408–3411, April 1998.
- [54] J. Baugh, O. Moussa, C.A. Ryan, A. Nayak, and Raymond Laflamme. Experimental implementation of heat-bath algorithmic cooling using solid-state nuclear magnetic resonance. *Nature Letters*, **438**:470–473, November 2005.
- [55] Jingfu Zhang, Gui Lu Long, Wei Zhang, Zhiwei Deng, Wenzhang Liu, and Zhiheng Lu. Simulation of Heisenberg XY interactions and realization of a perfect state transfer in spin chains using liquid nuclear magnetic resonance. *Physical Review A*, **72**(1):012331, July 2005.
- [56] L.-A. Wu, M. S. Byrd, and D. A. Lidar. Polynomial-time simulation of pairing models on a quantum computer. *Physical Review Letters*, **89**(5):057904, July 2002.
- [57] Xinhua Peng, Jiangfeng Du, and Dieter Suter. Quantum phase transition of ground-state entanglement in a Heisenberg spin chain simulated in an NMR quantum computer. *Physical Review A*, **71**(1):012307, January 2005.
- [58] Zhiying Chen, Jeffrey Yezpez, and David G. Cory. Simulation of the Burgers equation by NMR quantum-information processing. *Physical Review A*, **74**(4):042321, October 2006.
- [59] An Min Wang and Xiadong Yang. Quantum simulation of pairing models on an NMR quantum computer. *Physics Letters A*, **352**:304–308, 2006.
- [60] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford Science Publications, Reprinted, Cidade Tal, 1994.
- [61] Isaac L. Chuang, Neil Gershenfeld, M. G. Kubinec, and Debbie W. Leung. Bulk quantum computation with nuclear magnetic resonance: theory and experiment. *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical Physical and Engineering Sciences*, **454**(1969):447–467, January 1998.
- [62] I. Solomon. Relaxation processes in a system of two spins. *Physical Review*, **99**(2):559–565, July 1955.

- [63] J. McConnell. *The Theory of Nuclear Magnetic Relaxation in Liquids*. Cambridge University Press, 1987.
- [64] S.A. Smith; W.E. Palke and J.T. Gerig. The hamiltonians of NMR part ii. *Concepts in Magnetic Resonance*, vol. 4:181–204, 1992.
- [65] Atsushi Kubo and Charles A. McDowell. One- and two-dimensional  $^{31}\text{P}$  cross-polarization magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance studies on two-spin systems with homonuclear dipolar coupling and J coupling. *The Journal of Chemical Physics*, **92**(12):7156–7170, June 1990.
- [66] Costantino S. Yannoni and Hans-Martin Vieth. New coherent averaging effect in magnetic resonance: Modulation-induced reduction of dipolar coupling. *Physical Review Letters*, **37**(18):1230–1232, November 1976.
- [67] Jonathan Baugh, Osama Moussa, Colm A. Ryan, Raymond Laflamme, Chandrasekhar Ramanathan, Timothy F. Havel, and David G. Cory. Solid-state nmr three-qubit homonuclear system for quantum-information processing: Control and characterization. *Physical Review A*, **73**(2):022305, February 2006.
- [68] A. Wokaun and Richard R. Ernst. Use of multiple quantum transitions for relaxation studies in coupled spin systems. *Molecular physics*, **36**(2):317–341, 1978.
- [69] Charles P. Slichter. *Principles of magnetic resonance*. Springer International, third enlarged edition, 1992.
- [70] Per-Ola Quist, Bertil Halle, and István Furó. Micelle size and order in lyotropic nematic phases from nuclear spin relaxation. *The Journal of Chemical Physics*, **96**(5):3875–3891, March 1992.
- [71] A. R. Kessel and V. L. Ermakov. Multiqubit spin. *JETP Letters*, **70**(1):61–65, July 1999.
- [72] Anatoly K. Khitrin and B. M. Fung. Nuclear magnetic resonance quantum logic gates using quadrupolar nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, **112**(16):6963–6965, April 2000.
- [73] Neeraj Sinha, T. S. Mahesh, K. V. Ramanathan, and Anil Kumar. Toward quantum information processing by nuclear magnetic resonance: Pseudopure states and logi-



- cal operations using selective pulses on an oriented spin 3/2 nucleus. *The Journal of Chemical Physics*, **114**(10):4415–4420, March 2001.
- [74] A.N. Moskalev D.A. Varshalovich and V.K. Khersonskii. *Quantum Theory of Angular Momentum*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1988.
- [75] David G. Cory, Mark D. Price, and Timothy F. Havel. Nuclear magnetic resonance spectroscopy: An experimentally accessible paradigm for quantum computing. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, **120**(1-2):82–101, September 1998.
- [76] J.W. Doane G.H. Brown and V.D. Neff. *A review of the structure and physical properties of Liquid Crystals*. CRC Press Cleveland, Ohio, 1971.
- [77] A.C. Trace C.L. Khetrapal, A.C. Kunwar and P. Diehl. *Lyotropic Liquid Crystals*. Springer Verlag - Berlin Heidelberg New York, 1975.
- [78] Gerhard Meier, Erich Sackmann, and J. G. Grabmaier. *Application of Liquid Crystals*. Springer Verlag - Berlin Heidelberg New York, 1975.
- [79] K.D. Lawson and T.J. Flautt. Magnetically oriented lyotropic liquid crystalline phases. *Journal of the American Chemical Society*, **89**(21):5489–5491, October 1967.
- [80] Neville Boden, Kenneth W. Jolley, and Mark H. Smith. Phase diagram of the cesium pentadecfluorooctanoate (CsPFO)/H<sub>2</sub>O system as determined by <sup>133</sup>Cs NMR: Comparison with the CsPFO/D<sub>2</sub>O system. *Journal of Physical Chemistry*, **97**(29):7678–7690, July 1993.
- [81] Pierre Gilles de Gennes and Jacques Prost. *The physics of liquid crystals*. Oxford science publications, Second edition, 1993.
- [82] Yo Shimizu, Kazuma Oikawa, Ken-ichi Nakayama, and Daniel Guillon. Mesophase semiconductors in field effect transistors. *Journal of Material Chemistry*, **17**:4223–4229, 2007.
- [83] Bertil Halle, Per-Ola Quist, and István Furó. Director fluctuations and nuclear-spin relaxation in lyotropic nematic liquid crystals. *Physical Review A*, **45**(6):3763–3777, March 1992.

- [84] Tuck C. Wong and Kenneth R. Jeffrey. Molecular motion in a magnetically aligned lyotropic liquid crystal system. A deuteron nuclear magnetic relaxation study. *Molecular Physics*, **46**(1):1–12, 1982.
- [85] R. Detlef and G. Hempel. Receiver imperfections and CYCLOPS: An alternative description. *Concepts in Magnetic Resonance*, **14**(2):130–139, 2002.
- [86] A. Bonk, Eduardo Ribeiro deAzevedo, Roberto S. Sarthour, Juan Dias Bulnes, J. C. C. Freitas, Alberto Passos Guimarães, Ivan S. Oliveira, and Tito J. Bonagamba. Quantum logical operations for spin 3/2 quadrupolar nuclei monitored by quantum state tomography. *Journal of Magnetic Resonance*, **175**(2):226–234, August 2005.
- [87] E. M. Fortunato, M. A. Pravia, N. Boulant, G. Teklemariam, Timothy F. Havel, and David G. Cory. Design of strongly modulating pulses to implement precise effective hamiltonians for quantum information processing. *The Journal of Chemical Physics*, **116**(17):7599–7606, May 2002.
- [88] H. Kampermann and W. S. Veeman. Characterization of quantum algorithms by quantum process tomography using quadrupolar spins in solid-state nuclear magnetic resonance. *The Journal of Chemical Physics*, **122**(21):214108, Jun 2005.
- [89] J. Nelder and R. Mead. A simplex-method for function minimization. *Computer Journal*, **7**(4):308–313, 1965.
- [90] João Teles. *Tomografia de Estado Quântico via Ressonância Magnética Nuclear através de Rotações Globais do Sistema de Spins*. PhD. Tese - IFSC - USP - Brasil, 2007.
- [91] Fábio Aurélio Bonk. *Tomografia de estados quânticos em sistemas de núcleos quadrupolares com spin 3/2: Uma aplicação da Ressonância Magnética Nuclear à Computação Quântica*. PhD. Tese - IFSC - USP - Brasil, 2005.
- [92] K. Vogel and H. Risken. Determination of quasiprobability distributions in terms of probability distributions for the rotated quadrature phase. *Physical Review A*, **40**(5):2847–2849, September 1989.

- [93] G.L. Long, H.Y. Yan, and Y. Sun. Analysis of density matrix reconstruction in NMR quantum computing. *Journal of Optics B: Quantum and Semiclassical Optics*, vol. **3**(6):376–381, December 2001.
- [94] João Teles, Eduardo Ribeiro deAzevedo, Ruben Auccaise, Roberto S. Sarthour, Ivan S. Oliveira, and Tito J. Bonagamba. Quantum state tomography for quadrupolar nuclei using global rotations of the spin system. *The Journal of Chemical Physics*, **126**(15):154506, April 2007.
- [95] Anatoly Khitrin, Hong Sun, and B. M. Fung. Method of multifrequency excitation for creating pseudopure states for NMR quantum computing. *Physical Review A*, **63**(2):020301, January 2001.
- [96] David G. Cory, Amr F. Fahmy, and Timothy F. Havel. Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **94**(5):1634–1639, March 1997.
- [97] Emanuel Knill, Isaac L. Chuang, and Raymond Laflamme. Effective pure states for bulk quantum computation. *Physical Review A*, **57**(5):3348–3363, May 1998.
- [98] A. J. Shaka, P. B. Barker, and R. Freeman. Computer-optimized decoupling scheme for wideband applications and low-level operation. *Journal of Magnetic Resonance*, **64**(3):547–552, 1985.
- [99] S. Braun, O. Kalinowski, and S. Berger. *100 and mores basic NMR experiments*. VCH Publishers, New York, 1996.
- [100] Vittorio Gorini, Andrzej Kossakowski, and E. C. G. Sudarshan. Completely positive dynamical semigroups of n-level systems. *Journal of Mathematical Physics*, **17**(5):821–825, May 1976.
- [101] Vittorio Gorini and Andrzej Kossakowski. N-level system in contact with a singular reservoir. *Journal of Mathematical Physics*, **17**(7):1298–1305, July 1976.
- [102] Alberto Frigerio and Vittorio Gorini. N-level systems in contact with a singular reservoir. II. *Journal of Mathematical Physics*, **17**(12):2123–2127, December 1976.
- [103] G. Lindblad. On the generators of quantum dynamical semigroups. *Communications in Mathematical Physics*, **48**(2):119–130, June 1976.

- [104] Karl Kraus. *States, Effects and Operations*. Lecture Notes in Physics - 190. Springer-Verlag, First edition, 1980.
- [105] Elon Lages Lima. *Álgebra Linear*. IMPA, Septima Edição, 2004.
- [106] Heinz-Peter Breuer and Francesco Petruccione. *The theory of open quantum systems*. Oxford - University press, First edition, 2002.
- [107] Erich Joos, H. Dieter Zeh, Claus Kiefer, Domenico Giulini, Joachim Kupsch, and Ion Olimpiu Stamatescu. *Decoherence and the Appearance of a Classical World in Quantum Theory*. Springer-Verlag, Second edition, 2003.
- [108] E.B. Davies. *Quantum Theory of Open systems*. First edition, 1976.
- [109] Felix Bloch. Generalized theory of relaxation. *Physical Review*, **105**(4):1206–1222, February 1957.
- [110] N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption. *Physical Review*, **73**(7):679–712, April 1948.
- [111] J. H. Van Vleck. The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals. *Physical Review*, **74**(9):1168–1183, November 1948.
- [112] R. Kubo and K. Tomita. A general theory of magnetic resonance absorption. *Journ. Phys. Soc. Japan.*, **9**(6):888–919, November 1954.
- [113] A. Abragam and R. V. Pound. Influence of electric and magnetic fields on angular correlations. *Physical Review*, **92**(4):943–962, November 1953.
- [114] R. K. Wangsness and Felix Bloch. The dynamical theory of nuclear induction. *Physical Review*, **89**(4):728–739, February 1953.
- [115] S. Chandrasekhar. Stochastic problems in physics and astronomy. *Reviews of Modern Physics*, **15**(1):1–89, January 1943.
- [116] Ming Chen Wang and G. E. Uhlenbeck. On the theory of the brownian motion II. *Reviews of Modern Physics*, **17**(2-3):323–342, April 1945.
- [117] G. E. Uhlenbeck and L. S. Ornstein. On the theory of the brownian motion. *Physical Review*, **36**(5):823–841, September 1930.

- [118] Paul S. Hubbard. Quantum-mechanical and semiclassical forms of the density operator theory of relaxation. *Reviews of Modern Physics*, **33**(2):249–264, April 1961.
- [119] H. Y. Carr and E. M. Purcell. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Physical Review*, **94**(3):630–638, May 1954.
- [120] N. Bloembergen. Spin relaxation processes in a two-proton system. *Physical Review*, **104**(6):1542–1547, December 1956.
- [121] A. D. McLachlan. Line widths of electron resonance spectra in solution. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, **280**:271–288, 1964.
- [122] F. Bloch. Nuclear induction. *Physical Review*, **70**(7-8):460–474, October 1946.
- [123] E. U. Condon and Hugh Odishaw. *Handbook of Physics*. McGraw Hill, Second edition, 1967.
- [124] Alfred G. Redfield. Nuclear magnetic resonance saturation and rotary saturation in solids. *Physical Review*, **98**(6):1787–1809, June 1955.
- [125] A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. T. Dorsey, Matthew P. A. Fisher, Anupam Garg, and W. Zwerger. Dynamics of the dissipative two-state system. *Reviews of Modern Physics*, **59**(1):1–85, January 1987.
- [126] J. A. Pople. The effect of quadrupole relaxation on nuclear magnetic resonance multiplets. *Molecular Physics*, **1**(2):168–174, 1958.
- [127] Paul S. Hubbard. Nonexponential nuclear magnetic relaxation by quadrupole interactions. *The Journal of Chemical Physics*, **53**(3):985–987, August 1970.
- [128] James McConnel. Nuclear magnetic relaxation by quadrupole interactions in non-spherical molecules. *Physica A*, **117**(1):251–264, August 1983.
- [129] A. Suter, M. Mali, J. Roos, and D. Brinkmann. Mixed magnetic and quadrupolar relaxation in the presence of a dominant static zeeman hamiltonian. *Journal of Physics: Condensed matter*, **10**(26):5977–5994, July 1998.
- [130] I. Furó, B. Halle, and T. C. Wong. Spin relaxation of  $I > 1$  nuclei in anisotropic systems. i. Two dimensional quadrupolar echo Fourier spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, **89**(9):5382–5397, July 1988.

- [131] I. Furó and B. Halle. Multiple quantum NMR spectroscopy on  $I > 1$  nuclei in anisotropic systems. *Molecular Physics*, **76**(5):1169–1197, August 1992.
- [132] D. E. Woessner. NMR relaxation of spin-3/2 nuclei: Effects of structure, order, and dynamics in aqueous heterogeneous systems. *Concepts in Magnetic Resonance*, **13**(5):294–325, May 2001.
- [133] Johan R. C. Van der Maarel. Thermal relaxation and coherence dynamics of spin 3/2. I. Static and fluctuating quadrupolar interactions in the multipole basis. *Concepts in Magnetic Resonance. Part A*, **19A**(2):97–116, November 2003.
- [134] U. Eliav, A. Baram, and G. Navon. Nuclear magnetic resonance line shapes of exchanging spin 3/2 nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, **89**(9):5584–5588, November 1988.
- [135] U. Eliav and G. Navon. Nuclear magnetic resonance line shapes of double and triple quantum coherences of spin 3/2 nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, **95**(10):7114–7118, November 1991.
- [136] U. Eliav and G. Navon. Measurement of dipolar interaction of quadrupolar nuclei in solution using multiple quantum NMR spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance: Series A*, **123**(1):32–48, November 1996.
- [137] U. Eliav and G. Navon. Determination of the dipolar interaction of  $^{23}\text{Na}$  in solution by triple-quantum relaxation time measurements. *Journal of Magnetic Resonance*, **130**(1):63–67, January 1998.
- [138] Johan R. C. Van der Maarel. Relaxation of spin quantum number  $S = 3/2$  under multiple-pulse quadrupolar echoes. *Journal Chemical Physics*, **94**(7):4765–4775, April 1991.
- [139] Ranabir Das and Anil Kumar. Use of quadrupolar nuclei for quantum-information processing by nuclear magnetic resonance: Implementation of a quantum algorithm. *Physical Review A*, **68**(3):032304, September 2003.
- [140] Paul S. Hubbard. Some properties of correlation functions of irreducible tensor operators. *Physical Review*, **180**(1):319–326, April 1969.

- [141] Per-Ola Quist and Bertil Halle. Curvature defects in a lamellar phase revealed by nuclear-spin-relaxation anisotropy. *Physical Review E*, **47**(5):3374–3395, May 1993.
- [142] Per-Ola Quist, Bertil Halle, and Istvan Furo. Nuclear spin relaxation in a hexagonal lyotropic liquid crystal. *The Journal of Chemical Physics*, **95**(9):6945–6961, November 1991.
- [143] L. Tsoref, U. Eliav, and G. Navon. Multiple quantum filtered nuclear magnetic resonance spectroscopy of spin 7/2 nuclei in solution. *The Journal of Chemical Physics*, **104**(10):3463–3471, March 1996.
- [144] Olle Söderman, Göran Carlström, Ulf Olsson, and Tuck C. Wong. Nuclear magnetic resonance relaxation in micelles. Deuterium relaxation at three field strengths of three positions on the alkyl chain of sodium dodecyl sulphate. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I*, **84**(12):4475–4486, 1988.
- [145] Bertil Halle and Hakan Wennerstrom. Interpretation of magnetic resonance data from water nuclei in heterogeneous systems. *The Journal of Chemical Physics*, **75**(4):1928–1943, 1981.
- [146] István Furó and Bertil Halle. Micelle size and orientational order across the nematic-isotropic transition: A field-dependent nuclear-spin-relaxation study. *Physical Review E*, **51**(1):466–477, January 1995.
- [147] D. E. Woessner. Spin relaxation processes in a two-proton system undergoing anisotropic reorientation. *The Journal of Chemical Physics*, **36**(1):1–4, 1962.
- [148] D. E. Woessner. Nuclear spin relaxation in ellipsoids undergoing rotational brownian motion. *The Journal of Chemical Physics*, **37**(3):647–654, 1962.
- [149] Paul S. Hubbard. Nonexponential relaxation of three-spin systems in nonspherical molecules. *The Journal of Chemical Physics*, **51**(4):1647–1651, August 1969.
- [150] Olle Söderman, Harald Walderhaug, Ulf Henriksson, and Peter Stilbs. NMR relaxation in isotropic surfactant systems. A  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{N}$  NMR study of the micellar ( $\text{L}_1$ ) and cubic ( $\text{I}_1$ ) phases in the dodecyltrimethylammonium chloride/water system. *The Journal of Physical Chemistry*, **89**(17):3693–3701, 1985.

- [151] Olle Söderman, Ulf Henriksson, and Ulf Olsson. Nuclear magnetic relaxation in micellar systems. influence of micellar and size. *The Journal of Physical Chemistry*, **91**(1):116–120, January 1987.
- [152] M. C. Banuls, R. Orus, J. I. Latorre, A. Perez, and P. Ruiz-Femenia. Simulation of many-qubit quantum computation with matrix product states. *Physical Review A*, **73**(2):022344, February 2006.
- [153] Tim Byrnes and Yoshihisa Yamamoto. Simulating lattice gauge theories on a quantum computer. *Physical Review A*, **73**(2):022328, February 2006.
- [154] Georgios Roumpos, Cyrus P. Master, and Yoshihisa Yamamoto. Quantum simulation of spin ordering with nuclear spins in a solid-state lattice. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, **75**(9):094415, March 2007.
- [155] E. K. U. Gross, E. Runge, and O. Heinonen. *Many-Particle Theory*. Adam Hilger, First edition, 1953.
- [156] Gerald D. Mahan. *Many-Particle Physics*. Plenum Press, 227 West 17th Street, New York, N.Y. 10011, First edition, 1981.
- [157] Alexander L. Fetter and Jhon Dirk Walecka. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. McGraw-Hill Book Company, First edition, 1971.
- [158] Satyendra Nath Bose. Plancks gesetz und lichtquantenhypothese. *Z. Phys.*, **26**:178–181, July 1924.
- [159] Albert Einstein. Quantentheorie des einatomigen idealen gases. *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften*, pages 261–267, July 1924.
- [160] Albert Einstein. *Sitzber Kgl. Preuss. Akad. Wiss.*, 1:3, 1925.
- [161] C. E. Hecht. The possible superfluid behaviour of hydrogen atom gases and liquids. *Physica*, **25**(11):1159–1161, January 1959.
- [162] R. van Roijen, J. J. Berkhout, S. Jaakkola, and J. T. M. Walraven. Experiments with atomic hydrogen in a magnetic trapping field. *Physical Review Letters*, **61**(8):931–934, August 1988.



- [163] Naoto Masuhara, John M. Doyle, Jon C. Sandberg, Daniel Kleppner, Thomas J. Greytak, Harald F. Hess, and Greg P. Kochanski. Evaporative cooling of spin-polarized atomic hydrogen. *Physical Review Letters*, **61**(8):935–938, August 1988.
- [164] Allan Griffin, D. W. Snoke, and S. Stringari. *Bose-einstein condensation*. Cambridge, England, 1995.
- [165] C. Monroe, W. Swann, H. Robinson, and C. Wieman. Very cold trapped atoms in a vapor cell. *Physical Review Letters*, **65**(13):1571–1574, September 1990.
- [166] J. J. Tollett, C. C. Bradley, and R. G. Hulet. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **37**:1126, 1992.
- [167] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, and E. A. Cornell. Observation of Bose-Einstein Condensation in a dilute atomic vapor. *Science*, **269**(5221):198–201, July 1995.
- [168] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. van Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, and W. Ketterle. Bose-Einstein Condensation in a gas of Sodium atoms. *Physical Review Letters*, **75**(22):3969–3973, November 1995.
- [169] R. K. Pathria. *Statistical Mechanics*. Butterworth Heinemann, Linacre House, Jordan Hill. Oxford OX2 8DP, Second edition, 1996.
- [170] A. S. Parkins and D. F. Walls. The physics of trapped dilute-gas Bose-Einstein Condensates. *Physics Report*, **303**(1):1–80, September 1998.
- [171] Franco Dalfovo, Stefano Giorgini, Lev P. Pitaevskii, and Sandro Stringari. Theory of Bose-Einstein condensation in trapped gases. *Reviews of Modern Physics*, **71**(3):463–512, April 1999.
- [172] Thales Costa Soares. *Tratamento Microscópico do Modo Tesoura em Condensados de Bose-Einstein Confinado Baseado em Teorias de Resposta Linear*. MSc. Tese - Universidade Federal de Santa Catarina - Brasil, 2001.
- [173] Gabriela Barreto Lemos. *Um modelo esquemático e um modelo realístico para tunelamento coerente no poço duplo*. MSc. Tese - Universidade Federal de Minas Gerais - Brasil, 2006.

- [174] Tino Weber, Jens Herbig, Michael Mark, Hanns-Christoph Nagerl, and Rudolf Grimm. Bose-Einstein Condensation of Cesium. *Science*, **299**(5604):232–235, January 2003.
- [175] H. Kampermann and W. S. Veeman. Quantum computing using quadrupolar spins in solid state NMR. *Quantum Information Processing*, **1**(5):327–344, 2002.
- [176] F. A. Bonk, R. S. Sarthour, E. R. deAzevedo, J. D. Bulnes, G. L. Mantovani, J. C. C. Freitas, T. J. Bonagamba, A. P. Guimarães, and I. S. Oliveira. Quantum-state tomography for quadrupole nuclei and its application on a two-qubit system. *Physical Review A*, **69**(4):042322, April 2004.
- [177] Leonard Mandel and Emil Wolf. *Optical coherence and quantum optics*. Cambridge University Press, First edition, 1995.
- [178] J. Kasprzak, M. Richard, S. Kundermann, A. Baas, P. Jeambrun, J. M. J. Keeling, F. M. Marchetti, M. H. Szymanska, R. Andre, J. L. Staehli, V. Savona, P. B. Littlewood, B. Deveaud, and Le Si Dang. Bose-Einstein Condensation of exciton polaritons. *Nature*, **443**(7110):409–414, September 2006.
- [179] C. W. Lai, N. Y. Kim, S. Utsunomiya, G. Roumpos, H. Deng, M. D. Fraser, T. Byrnes, P. Recher, N. Kumada, T. Fujisawa, and Y. Yamamoto. Coherent zero-state and  $\pi$ -state in an exciton-polariton condensate array. *Nature*, **450**(7169):529–532, November 2007.
- [180] R. Coldea, D. A. Tennant, K. Habicht, P. Smeibidl, C. Wolters, and Z. Tylczynski. Direct measurement of the spin hamiltonian and observation of condensation of magnons in the 2D frustrated quantum magnet  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . *Physical Review Letters*, **88**(13):137203, March 2002.
- [181] T. Radu, H. Wilhelm, V. Yushankhai, D. Kovrizhin, R. Coldea, Z. Tylczynski, T. Luhmann, and F. Steglich. Bose-Einstein Condensation of magnons in  $\text{Cs}_2\text{CuCl}_4$ . *Physical Review Letters*, **95**(12):127202, 2005.
- [182] S. O. Demokritov, V. E. Demidov, O. Dzyapko, G. A. Melkov, A. A. Serga, B. Hillebrands, and A. N. Slavin. Bose-Einstein Condensation of quasi-equilibrium magnons at room temperature under pumping. *Nature*, **443**(7110):430–433, September 2006.

- [183] Ch. Ruegg, D. F. McMorrow, B. Normand, H. M. Ronnow, S. E. Sebastian, I. R. Fisher, C. D. Batista, S. N. Gvasaliya, Ch. Niedermayer, and J. Stahn. Multiple magnon modes and consequences for the Bose-Einstein condensed phase in  $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ . *Physical Review Letters*, **98**(1):017202, 2007.
- [184] J. Kronjager, C. Becker, M. Brinkmann, R. Walser, P. Navez, K. Bongs, and K. Sengstock. Evolution of a spinor condensate: Coherent dynamics, dephasing, and revivals. *Physical Review A*, **72**(6):063619, 2005.
- [185] J. Kronjager, C. Becker, P. Navez, K. Bongs, and K. Sengstock. Magnetically tuned spin dynamics resonance. *Physical Review Letters*, **97**(11):110404, September 2006.
- [186] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physical Review*, **69**(1-2):37–38, January 1946.
- [187] Felix Bloch, W. W. Hansen, and Martin Packard. Nuclear induction. *Physical Review*, **69**(3-4):127–127, February 1946.
- [188] I. Solomon and N. Bloembergen. Nuclear magnetic interaction in the HF molecule. *The Journal of Chemical Physics*, **25**(2):261–266, August 1956.
- [189] Paul S. Hubbard. Nonexponential relaxation of rotating three-spin systems in molecules of a liquid. *The Journal of Chemical Physics*, **52**(2):563–568, January 1970.
- [190] W.P. Aue, E. Bartholdi, and Richard R. Ernst. Two-dimensional spectroscopy. application to nuclear magnetic resonance. *The Journal of Chemical Physics*, **64**(5):2229–2246, March 1976.
- [191] M.E. Stoll, A.J. Vega, and R.W. Vaughan. Double resonance interferometry: Relaxation times for dipolar forbidden transitions and off-resonance effects in an AX spin system. *The Journal of Chemical Physics*, **67**(5):2029–2038, September 1977.
- [192] A. Wokaun and Richard R. Ernst. Selective detection of multiple quantum transitions in NMR by two-dimensional spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, **52**(3):407–412, December 1977.
- [193] Konstantin Pervushin, Roland Riek, Gerhard Wider, and Kurt Wuthrich. Attenuated T2 relaxation by mutual cancellation of dipole-dipole coupling and chemical shift anisotropy indicates an avenue to NMR structures of very large biological

macromolecules in solution. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **94**(23):12366–12371, November 1997.

- [194] Jun Jhon Sakurai and San Fu Tuan. *Modern Quantum Mechanics*. Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1985.