

CYNTIA VANESSA HENRIQUE BEZERRA UHLIG

**METROLOGIA QUÂNTICA COM
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR
PARA MEDIÇÕES DE CAMPOS
MAGNÉTICOS E DE TEMPERATURA**

Brasil

2019

CYNTIA VANESSA HENRIQUE BEZERRA UHLIG

**METROLOGIA QUÂNTICA COM RESSONÂNCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR PARA MEDIÇÕES DE
CAMPOS MAGNÉTICOS E DE TEMPERATURA**

Tese de doutorado apresentada no âmbito do Programa de Doutorado Acadêmico do Programa de Pós-Graduação do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Física

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Programa de Doutorado Acadêmico

Orientador: Dr. Alexandre Martins de Souza

Coorientador: Dr. Roberto Silva Sarthour Júnior

Brasil

2019

“METROLOGIA QUÂNTICA COM RESSONÂNCIA MAGNÉTICA
NUCLEAR PARA MEDIÇÕES DE CAMPOS MAGNÉTICOS E
TEMPERATURA”

CYNTIA VANESSA HENRIQUE BEZERRA UHLIG

Tese de Doutorado em Física apresentada no
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do
Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação.
Fazendo parte da banca examinadora os
seguintes professores:

Alexandre Martins de Souza

Alexandre Martins de Souza – Presidente/Orientador/CBPF

Roberto Silva Sarthour Junior

Roberto Silva Sarthour Junior – Coorientador/CBPF

Eduardo Ribeiro de Azevedo

Eduardo Ribeiro de Azevedo – USP-São Carlos

Marcelo Silva Sarandy

Marcelo Silva Sarandy - UFF

Itzhak Roditi

Itzhak Roditi - CBPF

João Paulo Sinnecker

João Paulo Sinnecker - CBPF

Rio de Janeiro, 10 de setembro de 2019.

Dedico esta tese à minha mãe, Nilza, à minha irmã, Grace e ao meu esposo, Luís.

Agradecimentos

Por conseguir concluir esta importante e difícil etapa da minha vida pessoal e profissional, tenho gratidão às seguintes pessoas e instituições.

Agradeço ao meu professor orientador Dr. Alexandre Martins de Souza pelo apoio e pela paciência de seguir em frente comigo na conclusão deste trabalho. Também agradeço ao meu professor co-orientador Dr. Roberto Silva Sarthour Júnior e ao professor Dr. Ivan dos Santos Oliveira pelo apoio e treinamento durante o meu doutorado.

Agradeço a Fatemeh Anvari Vind pela amizade e apoio profissional.

Agradeço a Dora Farkas pelas orientações, encorajamento e sabedoria acerca da vida durante um doutorado.

Agradeço aos colegas da Soka Gakkai e a Daisaku Ikeda *sensei* pelos diálogos encorajadores e orientações para a vida. Agradeço também ao Daimoku do Sutra do Lótus, prática que sempre me ajudou a encontrar a coragem para seguir em frente.

Agradeço a Luís Guilherme, meu esposo, pelo apoio e paciência durante essa jornada.

Agradeço à minha mãe, Nilza e ao meu pai, Reinaldo, pela minha existência e incentivo aos estudos. Também agradeço à minha irmã, Grace, pelo companheirismo mesmo à distância.

Agradeço ao CBPF pela excelente estrutura de apoio ao estudante tanto material e quanto de pessoal e ao CNPQ pelo apoio financeiro à nossa pesquisa.

Por fim, nesta versão final do texto, agradeço aos professores Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo, Dr. Marcelo Silva Sarandy, Dr. Itzhak Roditi e Dr. João Paulo Sinnecker pelos importantíssimos e valiosos comentários durante vossas leituras deste texto e durante minha arguição perante vós, que tanto contribuíram para aperfeiçoar esta tese.

“Mar Português

Ó mar salgado, quanto do teu sal

São lágrimas de Portugal!

Por te cruzarmos, quantas mães choraram,

Quantos filhos em vão rezaram!

Quantas noivas ficaram por casar

Para que fosses nosso, ó mar!

Valeu a pena? Tudo vale a pena

Se a alma não é pequena.

Quem quer passar além do Bojador

Tem que passar além da dor.

Deus ao mar o perigo e o abismo deu,

Mas nele é que espelhou o céu.” (Fernando Pessoa)

Resumo

A precisão na medida de parâmetros, a princípio, é limitada estatisticamente pelo número de medidas feitas no sistema, sendo dada no máximo pelo limite $1/\sqrt{N}$, em que N é a quantidade de medidas realizadas num sistema. Contudo, levando-se em conta o limite físico fundamental para medidas, isto é, o limite de Heisenberg, esta precisão pode ser estendida até $1/N$, se forem utilizadas N partículas em vez de uma partícula somente (medida por N vezes). Este limite é passível de ser alcançado utilizando-se de recursos quânticos (emaranhamento, por exemplo).

Este trabalho demonstra como a utilização dos estados de spins quânticos altamente correlacionados chamados estados NOON pode levar a um aumento na precisão de medidas de campo magnético e temperatura até o limite de Heisenberg. Para tal, foi usada a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), que vem demonstrando ser adequada para tal fim como descrito na literatura recente na área de Metrologia Quântica.

Utilizando os sistemas de spins de amostras de trimetilfosfito e de hexafluorofosfato, moléculas que apresentam a chamada “topologia em estrela”, foi possível quantificar a vantagem de se utilizar um protocolo quântico em relação a um protocolo clássico para medir o campo magnético. O protocolo quântico mostrou o melhor desempenho para o tempo de detecção de $T_{max} = 20 \text{ ms}$, onde os erros na medição atingiram o limite de Heisenberg $1/N$.

Um termômetro quântico, como uma prova de princípio, foi construído usando a técnica de RMN para medir a variação do campo magnético local com a temperatura. Este termômetro mostrou uma sensibilidade de $85 \text{ nT}/^\circ\text{C}$ e forneceu medições na temperatura com erros escalonados aproximadamente com o limite de Heisenberg, mais precisamente $N^{-0,94}$.

Palavras-chave: Metrologia quântica. Termometria quântica. Estados NOON. Computação Quântica com RMN.

Abstract

The accuracy of a measurement of a parameter is, in principle, statistically limited by the number of measurements made in the system, and is given at most by the $1/\sqrt{N}$ limit, where N is the number of measurements performed on a system. However, given the fundamental physical limit for measurements, i.e., the Heisenberg limit, this accuracy can be extended to $1/N$ if N particles are used instead of one particle only (measured by N times). This limit is achievable using quantum resources (entanglement, for example).

This work demonstrates how the use of highly correlated quantum spin states called NOON states can lead to an increase in the accuracy of magnetic field and temperature measurements up to the Heisenberg limit. In order to do this, the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) technique was used, which has been shown to be adequate for this purpose as described in the recent literature on Quantum Metrology.

Using the spin systems of trimethylphosphite and hexafluorophosphate samples, molecules with the so-called “star topology”, it was possible to quantify the advantage of using a quantum protocol over a classical protocol to measure the magnetic field. The quantum protocol showed the best performance for the detection time of $T_{max} = 20 \text{ ms}$, where measurement errors reached the Heisenberg $1/N$ limit.

A quantum thermometer, as a proof of principle, was constructed using the NMR technique to measure local magnetic field variation with temperature. This thermometer showed a sensitivity of $85 \text{ nT}/^\circ\text{C}$ and provided temperature measurements with errors scaling approximately to the Heisenberg limit, more precisely $N^{-0.94}$.

Keywords: Quantum metrology. Quantum thermometry. NOON states. NMR Quantum Computing

Lista de ilustrações

Figura 1 – Esquema de precessão do momento magnético	16
Figura 2 – Níveis de energia para um spin $1/2$	17
Figura 3 – Magnetização de uma amostra	18
Figura 4 – Decomposição do campo magnético oscilatório	20
Figura 5 – Magnetização girada de um ângulo θ	21
Figura 6 – Magnetização girada de um ângulo $\pi/2$ e π	21
Figura 7 – Exemplo de um sinal de FID	25
Figura 8 – Exemplo de uma lorentziana de absorção	26
Figura 9 – Exemplo de uma lorentziana de dispersão	27
Figura 10 – Esquema de um espectrômetro de RMN	28
Figura 11 – Porta Hadamard	31
Figura 12 – Porta CNOT	33
Figura 13 – Esquema de um interferômetro de Mach-Zehnder	36
Figura 14 – Circuito quântico do interferômetro de Mach-Zehnder	37
Figura 15 – Sequência de pulsos do experimento INEPT	48
Figura 16 – Espectro inicial do ^{31}P na molécula de TMP	50
Figura 17 – Espectro inicial do ^{31}P na molécula de hexafluorofosfato	51
Figura 18 – Circuito quântico, diagrama da topologia em estrela e sequência de pulsos de RMN para o circuito	53
Figura 19 – Estrutura molecular das moléculas utilizadas	55
Figura 20 – Espectro inicial do 1H na molécula de TMP	55
Figura 21 – Espectro inicial do ^{19}F na molécula de hexafluorofosfato	56
Figura 22 – Espectros do ^{31}P para ambas amostras após a implementação circuito quântico com tempo de evolução $T_{max} = 2ms$	57
Figura 23 – Transformadas de Fourier da magnetização	59
Figura 24 – Evolução dos picos no espectro do fósforo no tempo e Transformada de Fourier dessa evolução para a amostra de TMP	60
Figura 25 – Evolução dos picos no espectro do fósforo no tempo e Transformada de Fourier dessa evolução para a amostra de hexafluorofosfato	61
Figura 26 – Transformada de Fourier normalizada em relação ao tempo t para todos os estados da amostra de TMP e de hexafluorofosfato, para $T_{max} = 2 ms$	62
Figura 27 – Razão do erro do spin isolado (“erro clássico”) sobre erro do estado de NOON (R_∞) versus l	63
Figura 28 – Transformada de Fourier normalizada em relação ao tempo t para o estado NOON ($l = 6$) da amostra de hexafluorofosfato medida a 9 valores de temperatura, com $T_{max} = 53 ms$	65

Figura 29 – Campo magnético de <i>offset</i> (deslocamento químico) <i>versus</i> temperatura para os estados NOON da amostra de hexafluorofosfato com $l = 6$. . .	65
Figura 30 – Transformada de Fourier normalizada em relação ao tempo t para o estado NOON ($l = 6$) e para os estados com $l = 4$, $l = 2$ e $l = 1$ da amostra de hexafluorofosfato medida no valor da temperatura $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$	66
Figura 31 – Erro <i>versus</i> l	67

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tabela das matrizes de rotações para um spin $1/2$	30
Tabela 2 – Relação sinal-ruído para os espectros do fósforo das amostras do TMP e do hexafluorofosfato	49

Sumário

	Lista de ilustrações	8
	Lista de tabelas	10
	Sumário	11
1	INTRODUÇÃO	12
2	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	15
2.1	Referencial girante	19
2.2	Relaxação	22
2.3	Sinal de RMN: FID	24
2.4	Espectro de RMN	25
2.5	Espectrômetro de RMN	27
2.6	Computação Quântica com RMN	29
3	METROLOGIA QUÂNTICA	35
3.1	Limite Quântico Padrão (SQL)	36
3.2	Limite de Heisenberg	38
3.3	Limite de Crámer-Rao	39
3.4	Limite de Cramér-Rao quântico	41
3.5	Limite de Cramér-Rao em experimentos de RMN	42
3.5.1	Estratégia clássica e estratégia quântica	42
3.5.2	Efeitos de descoerência	43
3.6	Experimentos de Metrologia Quântica	44
4	RESULTADOS	47
4.1	Construção dos estados NOON	47
4.2	Medidas de campo magnético e efeitos de relaxação	57
4.3	Termômetro de RMN usando estados NOON	64
5	CONCLUSÃO	68
	REFERÊNCIAS	69

1 Introdução

O desenvolvimento da Mecânica Quântica, desde seu surgimento no início do século passado, tem possibilitado um impressionante desenvolvimento tecnológico que não seria possível se não fosse a criação de seus conceitos, já bem estabelecidos na Física. Termos como Nanotecnologia e Spintrônica já são comuns atualmente e indústrias dessas tecnologias já fornecem equipamentos para diversos fins (de comunicação, médicos, militares etc). Além disso, nas últimas décadas têm se popularizado também termos como Computação e Informação Quântica que são fundamentados em conceitos quânticos como spin, emaranhamento, dentre outros.

Metrologia Quântica (1) é uma dessas tecnologias que se baseiam na Mecânica Quântica e será tema deste trabalho; resumidamente trata-se de utilizar efeitos quânticos para obter um aumento na precisão da estimação de parâmetros, geralmente explorando correlações quânticas (2), (3), (4), (5).

A aplicação dos conceitos da Metrologia Quântica tem sido feita em diversas áreas de estudo, como litografia, imageamento e medições de tempo (6), imageamento em Biologia (7), detecção de campo magnético (8) etc. Os recursos e as técnicas utilizadas também são variadas, com diversos trabalhos tendo sido realizados utilizando fótons (9), átomos (6) e núcleos atômicos (10), cada qual com suas técnicas pertinentes (interferometria, espectroscopia Raman, espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) etc).

Atualmente, sabe-se que o erro inerente a qualquer medida pode ser diminuído por um fator \sqrt{N} , em que N é o número de vezes que um sistema é amostrado, uma consequência do Teorema do Limite Central (11), o qual afirma que no limite de N grande o desvio padrão das N medidas independentes é dado por σ/\sqrt{N} , com σ sendo o desvio padrão de cada medida. Este limite é o chamado Limite Quântico Padrão (SQL, do inglês *Standard Quantum Limit*) ou Limite *shot-noise*.

Porém, este limite estatístico pode ser ultrapassado se levarmos em conta recursos quânticos quando na preparação do sistema¹ (6); neste caso o limite é dado pela relação de incerteza de Heisenberg (13). Este é o limite fundamental na Física, que impõe uma incerteza inerente na medida de observáveis complementares, e é chamado de Limite de Heisenberg.

Se forem utilizados estados quanticamente correlacionados de N sondas quânticas, por exemplo, a incerteza na medida de um parâmetro se torna proporcional a $1/N$, onde

¹ Giovannetti et al. (2006) demonstraram que somente estratégias de estimação de parâmetros que utilizam efeitos quânticos na preparação dos estados iniciais levam a um aumento na precisão além do limite SQL, independentemente do esquema de medição após a evolução do sistema utilizar efeitos quânticos ou não(12).

$1/N$ é a proporção que é conhecida como o Limite de Heisenberg, que foi alcançado em alguns experimentos recentes (14), (15), (8), (16), (10).

A discussão sobre a natureza das correlações quânticas (e também das correlações clássicas) é extensa (17), (18).

De maneira geral, as correlações quânticas, como emaranhamento e discórdia, por exemplo, podem fornecer precisão superior em medições de parâmetros se comparadas com medições cujos estados utilizados na preparação dos sistemas de medição contenham somente correlações clássicas.

Quando se utilizando estados puros para esquemas de medição, emaranhamento é um elemento importante para se obter melhorias quânticas em metrologia, apesar de que é possível que em algumas situações não seja tão necessário assim (19). Já no caso de se utilizar estados mistos, o emaranhamento não é mais a única correlação presente nem a mais relevante para obter tais melhorias quânticas em medidas (3).

Em (3) foi calculado numericamente que correlações quânticas de estados altamente mistos e totalmente separáveis levam à mesma incerteza na estimação de fase do que estados puros, com a vantagem dessa incerteza escalar linearmente com o ruído clássico, e para tais estados, a discórdia quântica está presente (mesmo na ausência de emaranhamento) e é uma função crescente do número de q-bits. Também foi mostrado teoricamente que nesse procedimento a discórdia foi o recurso que proporcionou a melhoria na precisão de medida de fase, atingindo o mínimo do limite de Cramér-Rao. Em (5), trabalho que analisou rigorosamente, teórica e experimentalmente (usando RMN), a discórdia para esquemas interferométricos de medida, foi obtido que a discórdia realmente é o recurso quântico responsável pela melhoria na precisão da fase observada experimentalmente, consistente com limite inferior de Cramér-Rao para estimação ótima de parâmetros.

Aqui, nesta tese, foi usada uma proposta de protocolo de medição interferométrica que foi discutida em (16) e (3). Portanto, os experimentos realizados neste trabalho tiveram todas as medidas de grandezas físicas (campo magnético e temperatura) obtidas de medidas de fase em um esquema interferométrico utilizando a técnica de Ressonância Magnética Nuclear. Os conceitos de Metrologia Quântica são discutidos no capítulo 3 e os principais aspectos da técnica de RMN são mostrados no capítulo 2.

A proposta da tese é mostrar que utilização dos estados altamente correlacionados, os chamados estados NOON² (21), leva a um ganho na precisão da medida de campo magnético e de temperatura até o limite de Heisenberg. Para tal, os resultados e discussão são mostrados no capítulo 4.

De maneira específica, o presente trabalho traz um estudo sobre a influência da

² Tais estados também podem ser entendidos como estados GHZ se se considerar que os spins-sonda e o spin que é medido compartilham um mesmo estado, como é feito em (3) e (20).

descoerência entre os spins (relaxação spin-spin) na consecução de medidas mais precisas de campo magnético e também a implementação de um termômetro quântico utilizando a técnica de RMN que atinge o limite de Heisenberg na precisão baseado em uma abordagem interferométrica e nos quanticamente correlacionados estados NOON.

É importante mencionar que o presente trabalho não visa demonstrar a melhor maneira de se medir campo magnético e temperatura usando a técnica de RMN e também não se propõe a fazer a comparação da melhoria na precisão de medidas entre diferentes tecnologias usadas para medição.

Este trabalho visa demonstrar que a utilização de recursos quânticos quando na preparação dos estados dos spins-sonda (que é o caso de RMN) em comparação com a utilização de recursos clássicos na preparação desses estados leva a uma melhoria na precisão dos parâmetros medidos de acordo com o teórico limite de Heisenberg.

2 Ressonância Magnética Nuclear

Isidor Rabi foi o primeiro a detectar a ressonância dos spins nucleares em um experimento com feixes moleculares de lítio (22) em 1938 e assim descobriu a Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Posteriormente, em 1946 dois grupos independentes, um liderado por Edward Purcell e outro por Felix Bloch, publicaram seus achados, detectando sinais de radiofrequências advindos de matéria condensada, mais especificamente da água (23), (24) e o outro da parafina (25), trabalhos estes que deram partida para a ampla utilização desta descoberta em diversos contextos da ciência, desde investigar as propriedades químicas das substâncias, fazer imagens do corpo humano e também, mais recentemente, para realizar Computação Quântica.

A seguir é descrita a física envolvida neste fenômeno de RMN e as técnicas utilizadas para induzir e detectar tal fenômeno.

Um núcleo que possui spin não-nulo possui um momento magnético $\vec{\mu}$ devido a esse spin, que, tal qual um dipolo magnético, sofre um torque quando na presença de um campo magnético \vec{B} , o qual tende a alinhá-lo ao campo aplicado. Através da expressão para a variação do momento angular (que é proporcional ao momento magnético: $\vec{\mu} = \gamma\vec{L}$), tem-se que este momento magnético varia no tempo de acordo com:

$$\frac{d}{dt}\vec{\mu} = \vec{\mu} \times \gamma\vec{B}, \quad (2.1)$$

γ sendo o fator giromagnético.

Na ausência de relaxação, a resolução da equação acima para cada coordenada, considerando um campo magnético constante na direção z, $\vec{B} = B_0\hat{k}$, fornece

$$\mu_x(t) = \mu_x(0) \cos(\omega_L t), \quad (2.2)$$

$$\mu_y(t) = \mu_y(0) \sin(\omega_L t), \quad (2.3)$$

$$\mu_z(t) = \mu_z(0), \quad (2.4)$$

em que $\omega_L = \gamma B_0$ é a chamada frequência de Larmor. Isto significa que este vetor momento magnético precessa em torno do campo magnético, com a frequência de Larmor, mantendo constante o módulo da sua componente transversal ($\sqrt{\mu_x(t)^2 + \mu_y(t)^2}$) e longitudinal ($\mu_z(t)$) em relação ao campo (figura 1).

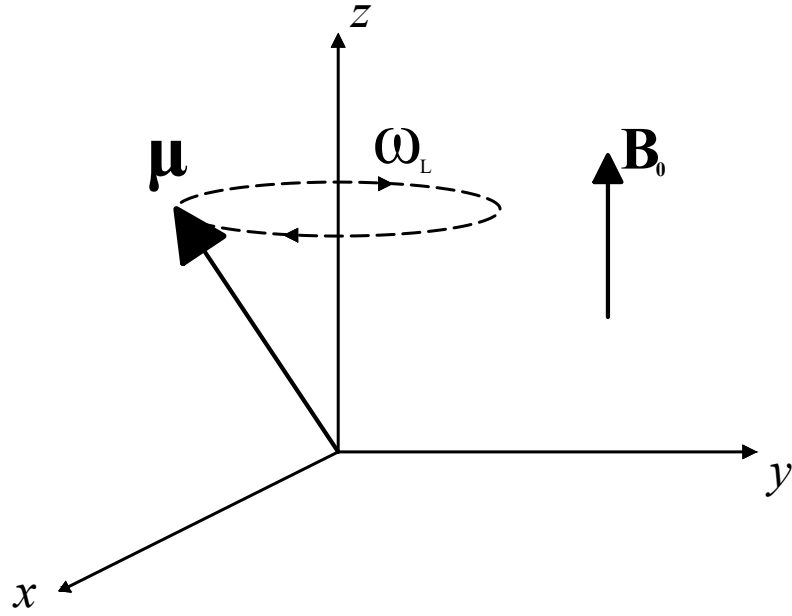


Figura 1 – Esquema de precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno do campo magnético \vec{B}_0 .

Apesar desta descrição ser feita à luz da física clássica, o tratamento quântico resulta em uma descrição equivalente.

A relação entre o spin do núcleo (representado pelo operador \vec{I}) e o momento magnético relativo a este spin é dada por $\vec{\mu} = \gamma\hbar\vec{I}$, em que \hbar é a constante de Planck h dividida por 2π .

Na presença de um campo magnético estático $\vec{B}_0 = B_0\hat{k}$, a interação entre o momento magnético de spin nuclear e este campo é dada pelo Hamiltoniano de Zeeman, H_Z :

$$H_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma\hbar B_0 I_z = -\hbar\omega_L I_z, \quad (2.5)$$

onde ω_L é a magnitude da frequência de Larmor ($\omega_L = -\gamma B_0$) e I_z possui autovalores $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$ (26).

A evolução de momento magnético de spin no tempo é dada pela equação de Heisenberg:

$$i\hbar \frac{d\vec{\mu}}{dt} = [\vec{\mu}, H_Z]. \quad (2.6)$$

De maneira geral, supondo a interação com um campo magnético dependente do tempo (27), p. 176:

$$H_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}(t) = -\gamma\hbar(\vec{I} \cdot \vec{B}(t)), \quad (2.7)$$

$$H_Z = -\gamma\hbar(I_x B_x + I_y B_y + I_z B_z), \quad (2.8)$$

e, utilizando este hamiltoniano para cada coordenada, x , y e z , tem-se que a descrição quântica, a partir da equação de Heisenberg 2.6, é idêntica à clássica, para o movimento dos spins nucleares:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{B}). \quad (2.9)$$

Esse movimento dos spins, contudo, não explica o surgimento da magnetização que é detectada num experimento de RMN.

A magnetização é o resultado da soma vetorial dos momentos magnéticos. A princípio, um sistema de momentos magnéticos isolados teria a magnetização nula após a aplicação de um campo magnético, pois os momentos magnéticos podem se orientar paralela ou anti-paralelamente em relação ao campo de maneira equiprovável. Contudo, quando um campo magnético constante é ligado na presença de uma amostra com momentos magnéticos (de spins nucleares, por exemplo) esta se magnetiza. Isto só pode ser entendido considerando que esse sistema (a amostra) interage com algum reservatório térmico (alguma *rede*). Esta interação em que o sistema vai adquirindo magnetização sob a ação de um campo é chamada de relaxação spin-rede (27).

Alternativamente, isso pode ser visto como a tendência dos núcleos de ficar no estado quântico de menor energia (estado fundamental), o que corresponde a um valor do número quântico $m = I$ que dá o menor valor de energia no hamiltoniano de Zeeman (26).

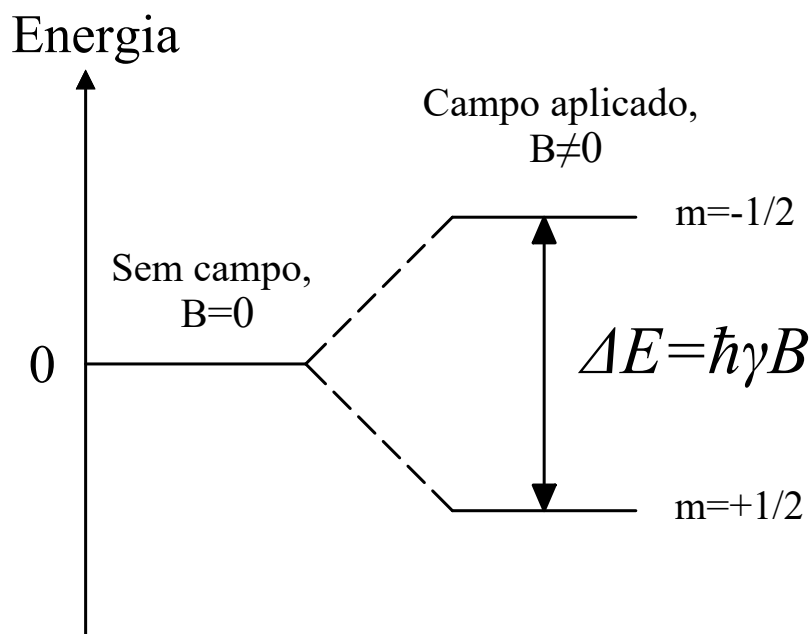


Figura 2 – Níveis de energia para um spin 1/2 submetido a um campo magnético constante.

Para um spin nuclear 1/2 num campo externo B_0 só há dois níveis energéticos possíveis para o núcleo, um para o valor do quântico de spin $m = -1/2$ e outro para

$m = +1/2$, e a população de cada nível num *ensemble*, quando alcançada uma situação de equilíbrio, é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{n_-}{n_+} = e^{-\hbar\omega_L/k_B T}, \quad (2.10)$$

em que k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Para um campo usual em RMN de $B_0 = 11,74 \text{ T}$ e considerando o próton (núcleo de ^1H), essa razão entre as populações, fazendo uma aproximação em série de Taylor ($k_B T \gg \hbar\omega_L$), é da ordem de 10^{-5} . É essa pequena diferença de população que vai resultar numa magnetização líquida de

$$M_0 = \frac{n_0 \gamma^2 \hbar^2 B_0}{4k_B T}, \quad (2.11)$$

em que n_0 é o número de momentos magnéticos por volume e na qual foi considerada a média do momento magnético de núcleos de spin 1/2 não interagentes (28).

Isto pode ser visto como o surgimento de uma magnetização \vec{M} alinhada na direção z positiva, isto é, paralela ao campo externo aplicado (figura 3).

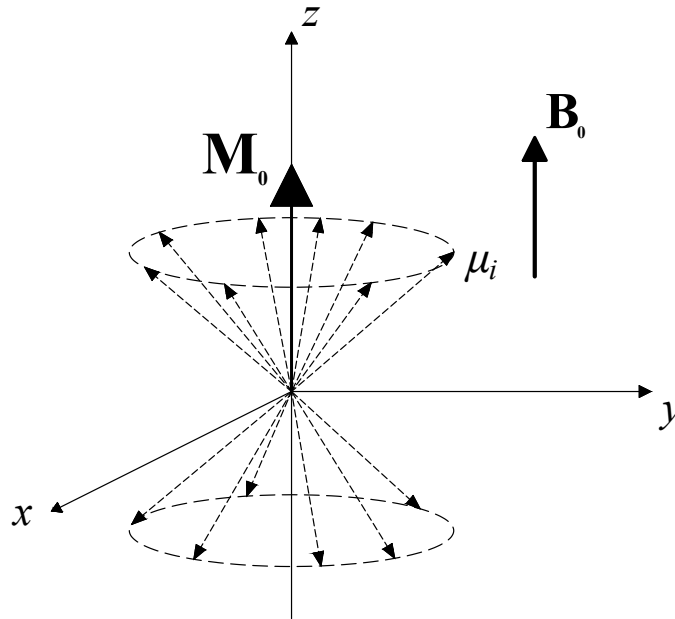


Figura 3 – Magnetização de uma amostra submetida a um campo magnético externo.

Com a aplicação de um outro campo magnético, que varia no tempo, $\vec{B}_1(t)$ (um campo de radiofrequência (RF)) perpendicularmente ao campo \vec{B}_0 , pode-se induzir transições entre os níveis de energia do sistema (ver figura 2, por exemplo), o que resulta nos picos de frequência observados num espectro de RMN.

Considerando que o campo \vec{B}_1 seja aplicado ao longo do eixo x e tenha valor

$$\vec{B}_1(t) = 2B_1 \cos(\Omega t + \phi) \hat{i}, \quad (2.12)$$

com Ω e ϕ sendo a frequência e a fase deste campo de radiofrequência, o hamiltoniano de interação deste campo com os spins nucleares é dado por:

$$H_{RF} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_1(t) = -\gamma \hbar I_x [2B_1 \cos(\Omega t + \phi)], \quad (2.13)$$

que é visto como uma perturbação ao hamiltoniano de Zeeman.

Quando a frequência deste campo de radiofrequência é igual à frequência de Larmor, isto é, está em ressonância com os spins nucleares, este induz transições entre os níveis de energia de H_Z com a probabilidade de transição dada pela regra de ouro de Fermi (26):

$$P_{m \rightarrow n} = P_{n \rightarrow m} \propto \gamma^2 \hbar^2 B_1^2 |\langle m | I_x | n \rangle|^2, \quad (2.14)$$

expressão a partir da qual se observa que somente campos perpendiculares (relativos às componentes I_x e I_y) podem induzir tais transições obedecendo a regra de seleção $\Delta m = \pm 1$.

2.1 Referencial girante

Para descrever o comportamento dinâmico da magnetização após a aplicação deste segundo campo magnético $B_1(t)$, utilizamos o conceito de referencial girante, em que supõe-se que este campo magnético na direção x é resultado da soma de dois campos magnéticos circularmente polarizados (ver figura 4), ambos com a mesma frequência e amplitude B_1 , mas que precessam em torno do eixo z em sentidos opostos:

$$\vec{B}_1(t) = \vec{B}_1^+(t) + \vec{B}_1^-(t), \quad (2.15)$$

$$\vec{B}_1^+(t) = B_1 [\cos(\Omega t + \phi) \hat{i} + \sin(\Omega t + \phi) \hat{j}], \quad (2.16)$$

$$\vec{B}_1^-(t) = B_1 [\cos(\Omega t + \phi) \hat{i} - \sin(\Omega t + \phi) \hat{j}]. \quad (2.17)$$

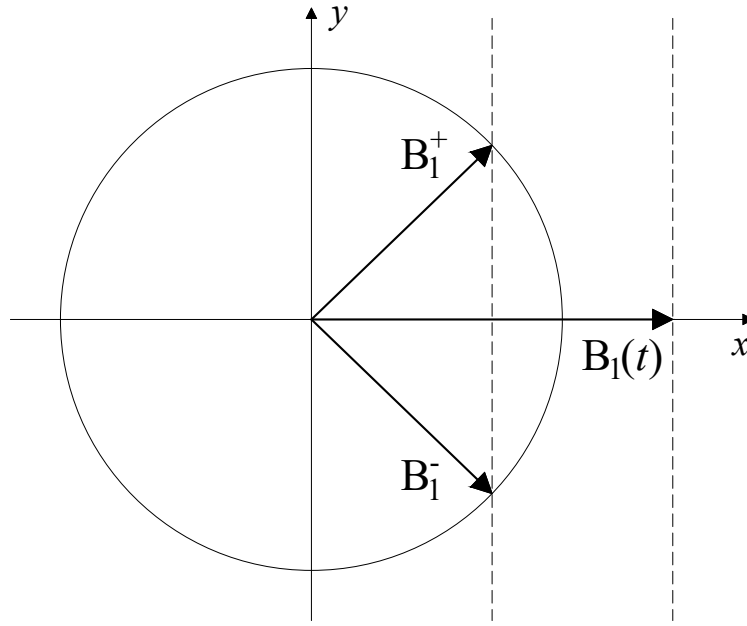


Figura 4 – Decomposição do campo magnético oscilatório $\vec{B}_1(t)$ em duas componentes circulares.

Na ressonância, $\Omega = \omega_L$, o campo $B_1^-(t)$ gira em torno do eixo z , coerente com a precessão de Larmor nuclear, enquanto $B_1^+(t)$ gira no sentido contrário. Considerando um sistema de eixos que gira em torno do eixo z com a frequência $\vec{\Omega} = -\Omega\hat{k}$ (chamado referencial girante, com coordenadas x' , y' e z'), o campo $\vec{B}_1^-(t)$ e os spins nucleares são estacionários neste referencial, enquanto $\vec{B}_1^+(t)$ gira com duas vezes a frequência de Larmor, visto deste referencial. Assim, apenas $\vec{B}_1^-(t)$ influencia o movimento dos spins nucleares, já que a componente $\vec{B}_1^+(t)$ está fora da ressonância.

No referencial girante, a magnetização pode ser calculada da seguinte expressão:

$$\frac{d'}{dt}\vec{M} = \frac{d}{dt}\vec{M} + \vec{\Omega} \times \vec{M} = \gamma\vec{M} \times \vec{B}_{ef}. \quad (2.18)$$

Essa equação mostra que no referencial girante os spins estão sob a influência de um campo efetivo dado por:

$$\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 - \frac{\vec{\Omega}}{\gamma}. \quad (2.19)$$

O termo $\frac{\vec{\Omega}}{\gamma}$ surge devido ao movimento relativo entre o sistema de referência do laboratório ($\frac{d'\hat{i}}{dt} = \Omega \times \hat{i}$; o mesmo pra \hat{j} e \hat{k}) e o sistema de referência que gira em relação a este com velocidade angular $\vec{\Omega} = -\Omega\hat{k}$.

Quando $\Omega = \gamma B_0$ os spins estão em ressonância, e como neste caso $\vec{B}_{ef} = \vec{B}_1$, então eles realizam o movimento de precessão em torno do campo \vec{B}_1 ($\frac{d'}{dt}\vec{M} = \gamma\vec{M} \times \vec{B}_1$), com

frequência $\omega_1 = \gamma B_1$, mas se o campo de RF não estiver na frequência de ressonância, os momentos de spin fazem precessão em torno do campo efetivo $\vec{B}_{ef} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1 - \frac{\vec{\Omega}}{\gamma}$ (29).

O efeito do campo de RF é tal que desvia a magnetização da amostra do eixo z . Após o campo de RF ser desligado (isto é, após um pulso de RF de duração t_p), a magnetização está deslocada do eixo z por um ângulo de nutação dado por $\theta_p = \gamma B_1 t_p$ (figura 5). Por exemplo, pode-se escolher o tempo de duração do pulso de RF de tal maneira que o ângulo de nutação seja de $\pi/2$, isto é, a magnetização é levada ao plano transversal ao campo \vec{B}_0 (figura 6 a)); ou também um ângulo de π , em que a magnetização é invertida (figura 6 b)).

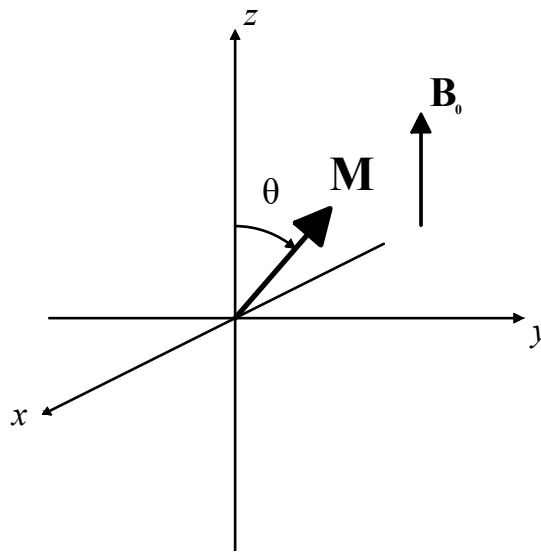


Figura 5 – Magnetização girada de um ângulo θ .

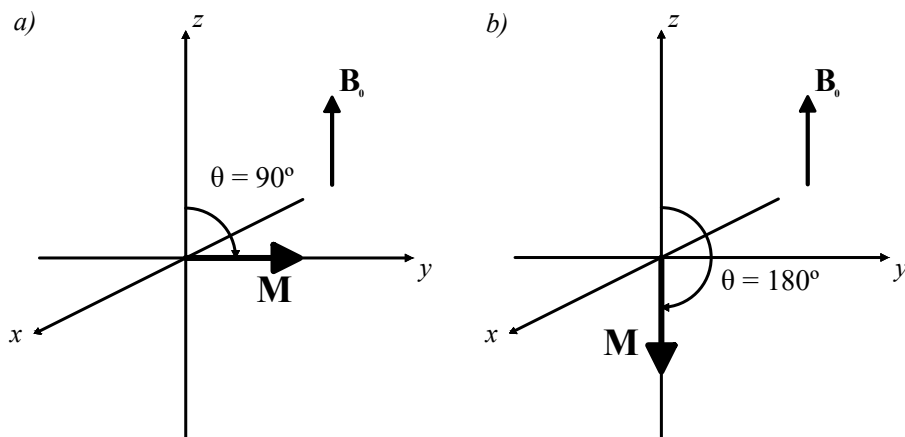


Figura 6 – Magnetização girada a) de um ângulo $\pi/2$ e b) de um ângulo π .

2.2 Relaxação

Após a aplicação de pulsos de RF para girar a magnetização por certo ângulo, a magnetização não permanece constante, mas decai devido ao efeito de relaxação. A relaxação pode ser de dois tipos, e as duas são inerentes a um experimento de RMN: relaxação spin-rede e relaxação spin-spin. Esses dois tipos de relaxação serão descritos sucintamente a seguir.

Numa amostra típica usada em RMN, as moléculas não são estáticas, elas colidem entre si e rotacionam rapidamente e isso influencia, mesmo que fracamente, os momentos magnéticos dos núcleos de tal maneira que cada núcleo sente além do campo externo B_0 (ao qual foram submetidos) um campo magnético devido às demais partículas magnéticas na vizinhança. Esse campo local tem magnitude e direção que variam no tempo, o que altera o movimento de precessão dos spins nucleares. Contudo, essa distribuição de orientação dos momentos magnéticos de spin nucleares submetidos a seus campos magnéticos locais não é isotrópica; a interação de cada núcleo com o ambiente, que está a uma temperatura finita, favorece a configuração em que os spins têm momentos magnéticos alinhados paralelamente ao campo magnético externo, o que leva a uma distribuição anisotrópica dos momentos magnéticos. Quando isso acontece é estabelecido o equilíbrio térmico da amostra, situação em que a resultante dos momentos magnéticos não é nula e é independente do tempo (mesmo que a orientação individual de cada spin mude, o resultado líquido dos momentos magnéticos permanece constante); isso corresponde à distribuição de Boltzmann e significa que os spins liberaram energia para a *rede* (vizinhança), isto é, fizeram transições de níveis de energia mais alta para o nível de energia mais baixa. Desta maneira, a amostra completa adquire um pequeno momento magnético ao longo do campo (na direção z), uma magnetização longitudinal M_z (27).

A relaxação spin-rede, também chamada de relaxação longitudinal, está relacionada ao fato dos spins terem a maior probabilidade de ocuparem o nível de energia mais baixo; o processo que ocorre numa amostra até que essa atinja o equilíbrio térmico é chamado de relaxação spin-rede.

$$M_z(t) = M_{z,eq}(1 - e^{-t/T_1}). \quad (2.20)$$

A magnetização que surge quando o sistema relaxa cresce no tempo de acordo com a equação 2.20 até que satura numa magnetização de equilíbrio $M_{z,eq}$ na presença do campo B_0 , em T_1 na equação 2.20 é a constante de tempo de relaxação spin-rede.

A relaxação longitudinal ocorre sempre quando se aplica um campo magnético à amostra (então esta se magnetiza), quando se retira o campo magnético da amostra e quando se tira a magnetização do seu valor de equilíbrio, levando a magnetização para o

plano xy por meio de um pulso RF de ângulo $\pi/2$, por exemplo.

Devido ao movimento das moléculas na amostra, que promovem campos magnéticos locais ligeiramente distintos, a frequência de precessão de cada spin numa amostra de RMN não é exatamente a mesma para todos os spins nucleares, e isso gera uma defasagem relativa entre eles. As componentes x e y dos momentos magnéticos se distribuem de maneira isotrópica, de tal forma que não há magnetização líquida no plano xy da amostra. Porém, quando realizando um experimento de RMN é possível criar essa magnetização transversal (transversal ao campo B_0): aplicando-se um pulso de $\pi/2$ nos spins, que inicialmente tinham direção preferencial ao longo do eixo z alinhado ao campo externo, eles são levados ao plano xy , de modo que a magnetização de equilíbrio M_z se transforma numa magnetização líquida no plano xy .

Após a aplicação do pulso de $\pi/2$, os spins, em sua maioria alinhados a um eixo específico no plano xy , continuam seus movimentos de precessão, fazendo com que a magnetização transversal também realize a precessão em torno do campo B_0 . Contudo, com o passar do tempo, os spins tendem a ficar defasados entre si novamente e é essa perda de coerência que caracteriza a relaxação spin-spin. Neste caso, o efeito da relaxação spin-spin, ou relaxação transversal, se torna perceptível, pois é possível detectar a magnetização transversal da amostra e seu subsequente desaparecimento (perda total da coerência no movimento de precessão dos spins), que segue a expressão fenomenológica abaixo (27):

$$M_{x,y}(t) = M_{z,eq} e^{-t/T_2}, \quad (2.21)$$

$$M_x(t) = M_{z,eq} \sin(\omega_L t) e^{-t/T_2}, \quad (2.22)$$

$$M_y(t) = -M_{z,eq} \cos(\omega_L t) e^{-t/T_2}. \quad (2.23)$$

T_2 é a constante de tempo de relaxação spin-spin. Esses dois tipos de relaxação acontecem simultaneamente durante um experimento de RMN; macroscopicamente observa-se, ao fim do experimento, que a magnetização transversal oscila e decai ao mesmo tempo que a magnetização longitudinal ressurge.

Levando em conta esses efeitos de relaxação, tem-se que a variação da magnetização no tempo é dada pelas equações abaixo, chamadas de equações de Bloch:

$$\frac{d'}{dt} \vec{M} = \gamma \vec{M} \times \left(\left(B_0 - \frac{\Omega}{\gamma} \right) \hat{k}' + B_1 \hat{i}' \right) - \frac{M'_x}{T_2} \hat{i}' - \frac{M'_y}{T_2} \hat{j}' + \frac{M_0 - M'_z}{T_1} \hat{k}'. \quad (2.24)$$

T_2 tem valores típicos da mesma magnitude do que T_1 , para pequenas moléculas em líquido usados em RMN. Em outras circunstâncias, assume valores menores.

Uma abordagem mais rigorosa acerca da relaxação a nível microscópico é feita utilizando-se do formalismo de operador e matriz densidade do sistema e das equações de Solomon, donde derivam os resultados semi-clássicos apresentados acima (27).

2.3 Sinal de RMN: FID

O sinal de RMN, isto é, a resposta que um experimento de RMN fornece, é o chamado FID (do inglês *Free Induction Decay*), ou Decaimento de Indução Livre, que é um sinal elétrico detectado no plano transversal ao campo externo (uma bobina neste plano detecta uma corrente elétrica induzida pela magnetização oscilante) composto pelo decaimento temporal e pelo comportamento oscilatório das componentes M_x e M_y da magnetização dos núcleos.

O comportamento da magnetização é descrito pelas equações de Bloch, que são escritas abaixo (no referencial girante) a partir da equação 2.24 para cada coordenada (30):

$$\frac{d'}{dt}M_x = -\frac{M_x}{T_2} + M_y(\omega_L - \omega), \quad (2.25)$$

$$\frac{d'}{dt}M_y = -\frac{M_y}{T_2} - M_x(\omega_L - \omega), \quad (2.26)$$

$$\frac{d'}{dt}M_z = -\frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (2.27)$$

em que $\omega = -\Omega$ é a velocidade angular do referencial girante, ω_L é a frequência de Larmor e M_0 é magnetização de equilíbrio na direção z . Por exemplo, imediatamente após um pulso de $\pi/2$ em torno de x' ($M_x = 0$ e $M_z = 0$) temos as soluções

$$M_x(t) = \sin(\omega't)e^{-t/T_2}, \quad (2.28)$$

$$M_y(t) = \cos(\omega't)e^{-t/T_2}, \quad (2.29)$$

$$M_z(t) = M_0[1 - e^{-t/T_1}]. \quad (2.30)$$

É conveniente considerar M_x como sendo a parte real e M_y como a parte imaginária de um vetor magnetização definido por $M^+ = M_x + iM_y$, cuja variação no tempo é:

$$\frac{d'}{dt}M^+ = -M^+ \left[\frac{1}{T_2} + i\omega' \right]. \quad (2.31)$$

A solução para M^+ é

$$M^+ = e^{-i\omega't} e^{-t/T_2}. \quad (2.32)$$

O sinal de RMN é medido em termos da magnetização M^+ ; um exemplo de FID é mostrado na figura 7.

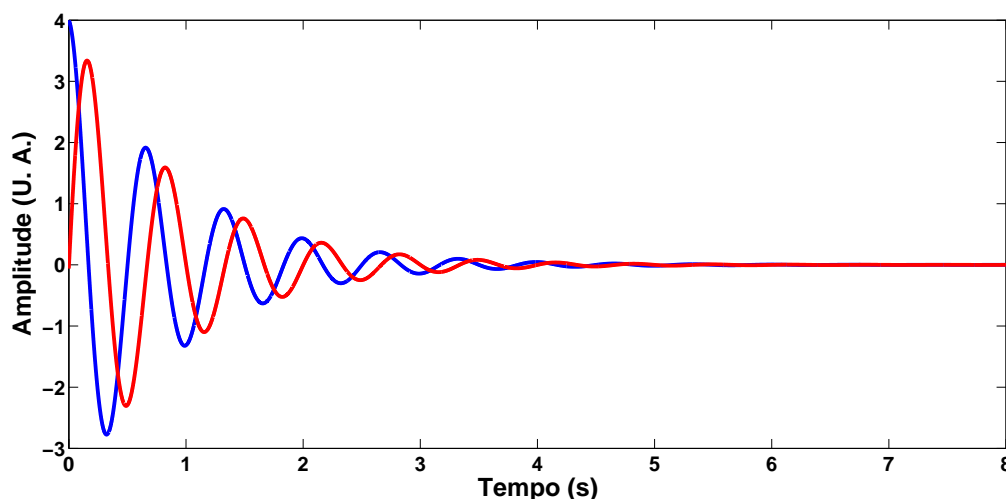


Figura 7 – Exemplo de um sinal de FID. A linha em azul é a parte real e a linha em vermelho é a parte imaginária do FID obtido após o sinal real analógico do FID ser digitalizado no espectrômetro.

2.4 Espectro de RMN

A Transformada de Fourier do FID fornece o chamado espectro de RMN. O FID é um sinal no domínio do tempo e o espectro é a Transformada de Fourier (equação 2.33) deste sinal, que fornece as frequências de ressonância dos núcleos.

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} s(t)e^{-i\omega t} dt. \quad (2.33)$$

Essa transformada é, na realidade, discreta e finita, o sinal do FID é digitalizado no aparato de RMN, de maneira que o espectro é calculado numericamente.

Em geral, um espectro mostra muitas frequências de ressonâncias correspondentes a sinais de RMN de muitos núcleos, mas considerando somente um núcleo, tem-se que a transformada de Fourier do FID é:

$$F(\omega; \omega'; \lambda) = a \left(\frac{1}{\lambda + i(\omega - \omega')} \right), \quad (2.34)$$

em que $\omega' = \omega_L - \omega_{ref}$ é a frequência de *offset*, com o valor de referência ω_{ref} definido no espectrômetro (que é também a frequência do pulso de RF, Ω , como definido anteriormente), $\lambda = 1/T_2$ é a taxa de decaimento da coerência, a é a amplitude complexa do espectro e ω' é a frequência central do pico.

A frequência de *offset*, ω' , é a frequência de Larmor relativa a uma frequência de referência determinada no espectrômetro de RMN. O espectrômetro de RMN atua mostrando somente uma janela ou banda de frequência por vez, e não o espectro inteiro de uma só vez, de maneira que a largura de banda é sempre menor do que a separação

entre as frequências de Larmor de núcleos de diferentes isótopos. Assim, cada canal do espectrômetro só detecta o sinal de RMN de uma única espécie isotópica, exceto em casos muito raros. Para isso, o espectrômetro possui diferentes canais para detectar diferentes núcleos (canal do próton (1H), canal do carbono (^{13}C) etc) e o espectro de RMN mostra somente as frequências em torno da frequência de Larmor do canal do núcleo que se está observando. A definição dessa janela é dada pela diferença entre o eixo da frequência e um valor definido pelo usuário (ω_{ref} , frequência de referência que é o centro da janela de frequências), o que equivale a determinar um novo zero ao eixo de frequência (como pode ser observado nas figuras 8 e 9, em que os picos ficam deslocados do zero, significando a diferença entre a frequência detectada e a frequência determinada pelo usuário no espectrômetro) (27).

A parte real desta função é chamada lorentziana de absorção (ver exemplo na figura 8); é dada por

$$Re\{F(\omega; \omega'; \lambda)\} = \frac{\lambda}{\lambda^2 + (\omega - \omega')^2}. \quad (2.35)$$

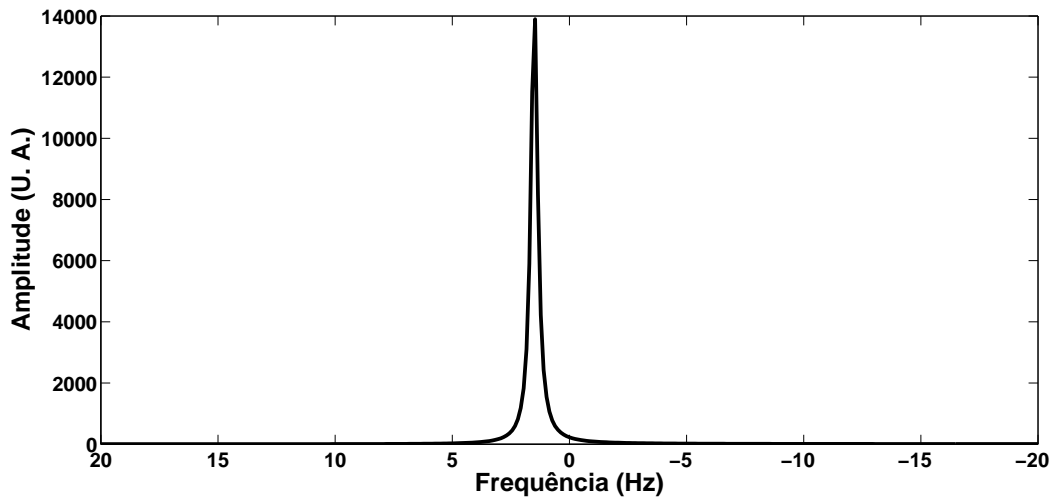


Figura 8 – Exemplo de uma lorentziana de absorção.

E a parte imaginária de $F(\omega')$ é chamada lorentziana de dispersão (ver exemplo na figura 9) e é dada por

$$Im\{F(\omega; \omega'; \lambda)\} = -\frac{\omega - \omega'}{\lambda^2 + (\omega - \omega')^2}. \quad (2.36)$$

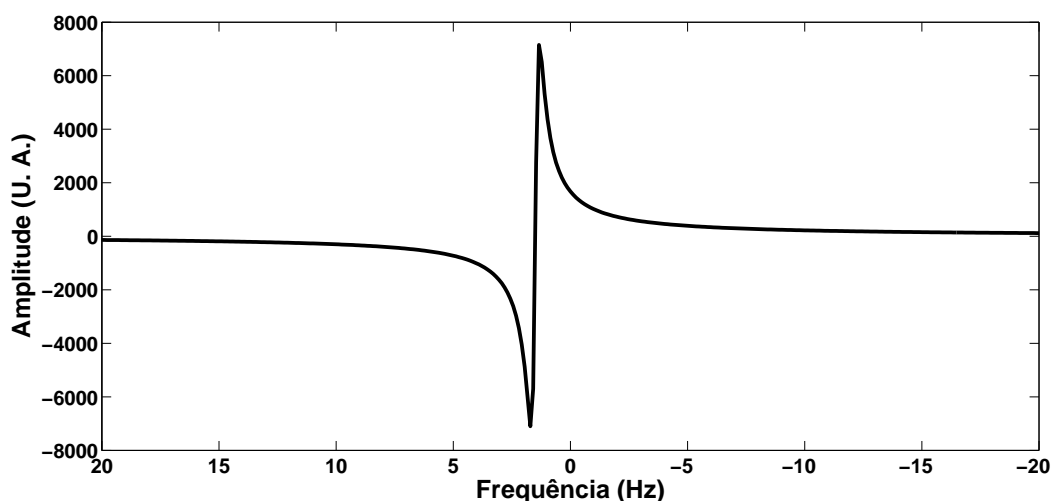


Figura 9 – Exemplo de uma lorentziana de dispersão.

Os picos que aparecem num espectro de RMN, em geral, são combinações dessas duas lorentzianas acima (27).

2.5 Espectrômetro de RMN

Para realizar um experimento de RMN utiliza-se um espectrômetro de RMN que, em geral, é composto por quatro seções: um circuito transmissor na frequência de rádio, uma fonte de campo magnético geralmente fornecido por uma bobina supercondutora, uma sonda, e um circuito receptor na frequência de rádio. Um esquema simplificado de um espectrômetro é mostrado na figura 10.

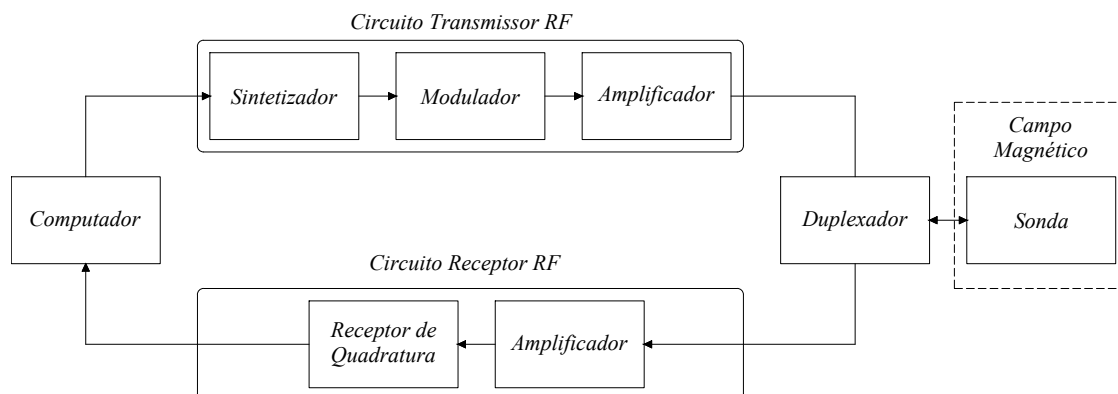


Figura 10 – Esquema de um espectrômetro de RMN.

No circuito transmissor RF, um sintetizador gera um sinal de RF, que é modulado e amplificado e então enviado através de um duplexador à sonda, onde fica a amostra. O duplexador atua recebendo os pulsos RF e direcionando para um caminho ou outro; se o pulso recebido for um pulso forte advindo do amplificador, o duplexador o direciona para a sonda, se o pulso recebido for o sinal de RMN advindo da amostra, o duplexador o direciona para o circuito de detecção.

A sonda é inserida na região de campo magnético homogêneo B_0 e contém bobinas que geram o campo magnético oscilante na amostra e detectam a magnetização oscilante da amostra ao término do pulso. Ela é colocada no interior da bobina supercondutora em uma câmara separada; esta gera o campo externo B_0 necessário aos experimentos de RMN.

Após os pulsos serem aplicados na amostra, os núcleos desta respondem com o FID, que é detectado pela mesma bobina utilizada para aplicar os pulsos, e este sinal é, então, guiado ao circuito receptor.

Neste circuito, o sinal de RMN também é amplificado e comparado, no chamado receptor de quadratura, com o sinal de referência do espectrômetro (fornecido pelo sintetizador) gerando a frequência de *offset*, ω' . O receptor de quadratura funciona com o objetivo de converter o sinal de RMN (uma corrente elétrica oscilante) para um sinal digital e nele o sinal do FID, que tem frequências da ordem de megahertz, é convertido para uma

frequência menor para poder ser adequadamente tratado pelos dispositivos digitais, e isso é feito usando o sinal de referência para gerar a frequência de Larmor relativa. Em seguida, o receptor de quadratura entrega como saída dois sinais, que se fazem necessário pelo seguinte motivo: simplesmente substituindo a frequência de Larmor relativa no formato do sinal de RMN ($\cos(\omega't)e^{-\lambda t}$) não distingue os sinais gerados por spins que estão com frequências de precessão (ω_L) maiores dos que estão com frequência de precessão menores em relação à frequência de referência (ω_{ref}). O receptor de quadratura, então, fornece as componentes $s_A(t) \sim \cos(\omega't)e^{-\lambda t}$ e $s_B(t) \sim \sin(\omega't)e^{-\lambda t}$, componentes que diferenciam quais spins possuem frequência de Larmor maior e quais possuem frequência de Larmor menor do que a frequência de referência e que juntas são consideradas como a parte real e a parte imaginária de um sinal de RMN complexo $s(t) = s_A(t) + is_B(t) \sim e^{(i\omega' - \lambda)t}$ (27).

2.6 Computação Quântica com RMN

Dentre as várias aplicações em que se é possível utilizar a técnica de RMN, uma delas, a que concerne a este trabalho, é a utilização de RMN em Computação Quântica. Inúmeros trabalhos desde a década de 1990 vem demonstrando a utilidade de RMN para este fim (31), (32), (33), (34).

Neste arcabouço, os conceitos e definições de Computação Quântica têm suas representações físicas da seguinte maneira: usa-se os spins nucleares como q-bits e os pulsos de radiofrequência como as portas lógicas para se realizar o processamento de Informação Quântica.

Em Computação Clássica os bits podem ter o estado lógico 0 ou 1, cuja propriedade física que os representa é a voltagem num circuito eletrônico, e cada bit só pode estar em um estado por vez, 0 ou 1, a cada momento (um valor 0 para a voltagem representa o estado lógico 0 e um valor diferente de 0 representa o estado lógico 1).

Já em Computação Quântica essa possibilidade para os estados lógicos é expandida, pois no domínio da Mecânica Quântica as partículas podem existir em estados de superposição, o que significa poder construir um bit, ou “q-bit”, como é definido, composto por ambos os estados, 0 e 1, simultaneamente. São diversos os sistemas físicos que têm sido utilizados para Computação Quântica: fótons, íons aprisionados, íons supercondutores, spins nucleares, elétrons etc (26), (35).

Em RMN, um q-bit é representado por um spin nuclear na presença de um campo magnético constante. Nesta situação, o campo magnético promove uma separação nos níveis de energia do sistema devido ao efeito Zeeman de maneira que um spin 1/2 possuirá dois níveis de energia (figura 2), cada qual irá servir como estado lógico para computação. Cada estado quântico (paralelo ou anti-paralelo ao campo magnético externo) desse spin 1/2 representa um estado lógico quântico, sendo o estado de menor energia (de spin “up”,

$$\begin{array}{l|l} R_x(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & -i \sin(\theta/2) \\ -i \sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix} & R_z(\theta) = \begin{pmatrix} e^{-i\theta/2} & 0 \\ 0 & e^{+i\theta/2} \end{pmatrix} \\ R_y(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta/2) & -\sin(\theta/2) \\ \sin(\theta/2) & \cos(\theta/2) \end{pmatrix} & \end{array} \quad (2.37)$$

Tabela 1 – Tabela das matrizes de rotações para um spin 1/2 (de (27)).

$m = +1/2$) o estado lógico $|0\rangle$ e o estado de maior energia (de spin “down”, $m = -1/2$) o estado lógico $|1\rangle$. Spins nucleares com número quântico $I > 1/2$ podem representar mais de um q-bit de 2 níveis cada. Exemplos de realização desses q-bits com spin nuclear 3/2 e 7/2 podem ser encontrados em (36), (37).

No modelo de Computação Quântica padrão é necessário que o sistema de q-bits seja descrito por estados puros que, a princípio, não ocorrem em amostras líquidas para RMN, pois essas estão em estados mistos à temperatura ambiente. Contudo é possível preparar os chamados estados pseudo-puros, estados em que a amostra se transforma como se estivesse em um estado puro, para realizar a Computação Quântica (34), (38).

As operações de Computação Quântica sobre os q-bits em RMN são realizadas por meio de pulsos de radiofrequência. Um pulso executa uma rotação dos spins nucleares por um ângulo θ em torno do eixo escolhido, de acordo com a duração do pulso e frequência da radiação $\theta = \omega t$, como explanado na seção 2.1. Uma rotação unitária deste tipo representa uma porta lógica de um q-bit e uma sequência desses pulsos constitui um circuito quântico. Uma das operações básicas que caracteriza a Computação Quântica, sobre a qual as demais operações são construídas, é realizada pela porta quântica Hadamard, H . Esta porta atua sobre um q-bit colocando-o num estado de superposição. Sua matriz é

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

e atua sobre o estado $|0\rangle$ transformando-o no estado $\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$ e sobre o estado $|1\rangle$ transformando-o no estado $\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle)$ (35).

Pode se observar que a matriz do operador de rotação de um spin 1/2 (27) (ver tabela 1) com ângulo igual a $\pi/2$ em torno do eixo y é parecida com a porta Hadamard (a matriz de H é igual à sua própria matriz inversa, já a matriz de R_y , não):

$$R_y\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.39)$$

O pulso $\left(\frac{\pi}{2}\right)_y$, que realiza a rotação do spin por um ângulo de $\pi/2$ em torno do eixo y , é chamado de pseudo-Hadamard e é geralmente utilizado na maioria dos experimentos em RMN. Quando se precisa implementar pares de portas Hadamard, por exemplo, isso

pode ser feito substituindo essas portas por uma porta pseudo-Hadamard e uma porta pseudo-Hadamard inversa, $\left(\frac{\pi}{2}\right)_{-y}$, que fornece o mesmo resultado de se aplicar H duas vezes. (39).

Porém, se aplicar um pulso de π em torno do eixo z ou em torno do eixo x logo após $\left(\frac{\pi}{2}\right)_y$, como calculado com as matrizes de rotação na equação 2.41, pode se implementar completamente a porta Hadamard: resulta na matriz 2.38 a menos da fase global $-i = e^{-i\pi/2}$, que não é detectada no experimento e também não interfere nos estados (ver figura 11). A rotação em torno do eixo z não pode ser implementada diretamente, mas pode ser realizada decompondo-a em rotações em torno dos eixos x e y , ou pode ser passada mudando-se o referencial depois (39).

$$R_z(\pi)R_{-y}\left(\frac{\pi}{2}\right) = R_x\left(\frac{\pi}{2}\right)R_y(\pi)R_{-x}(\pi)R_{-y}\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad (2.40)$$

$$= R_x(\pi)R_y\left(\frac{\pi}{2}\right) = -\frac{i}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.41)$$

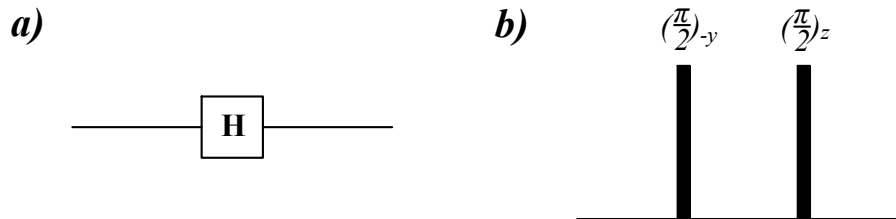


Figura 11 – Porta Hadamard. a) símbolo em Computação Quântica, a linha no meio representa o q-bit sobre o qual se atua e b) seqüência de pulsos para se implementar esta porta com RMN.

Outra porta lógica de suma importância em Computação Quântica é a porta CNOT (do inglês *Controlled NOT*, ou “NÃO-controlado”). É uma porta de 2 ou mais q-bits em que um q-bit é chamado de q-bit de controle e o outro é chamado de q-bit alvo.

Funciona da seguinte maneira: se o q-bit de controle estiver no estado $|0\rangle$ o q-bit alvo permanece no seu estado, mas se o q-bit de controle estiver no estado $|1\rangle$ o q-bit alvo

tem seu estado invertido. Em símbolos (q-bit de controle é o primeiro, da esquerda para a direita, e o q-bit alvo é o segundo): $|00\rangle \rightarrow |00\rangle$; $|01\rangle \rightarrow |01\rangle$; $|10\rangle \rightarrow |11\rangle$; $|11\rangle \rightarrow |10\rangle$.

Para 2 q-bits, considerando o primeiro q-bit como controle e o segundo q-bit como alvo na base de 2 q-bits ($|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle$), a matriz de CNOT é dada por (35)

$$CNOT = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.42)$$

Considerando uma molécula com 2 spins nucleares, por exemplo a molécula de clorofórmio, $^{13}CHCl_3$, que contém um spin de hidrogênio e outro spin de carbono como q-bits, com um spin denominado I atuando como q-bit controle e o outro spin denominado S atuando como q-bit alvo, a porta CNOT pode ser implementada da seguinte maneira: aplica-se um pulso $\left(\frac{\pi}{2}\right)_y$ no spin S , em seguida, permite-se a evolução sob o acoplamento J dos spins durante um tempo $t = 1/2J$, seguida de um pulso $\left(\frac{\pi}{2}\right)_x$ no spin S , um pulso $\left(\frac{\pi}{2}\right)_{-z}$ no spin S e finalmente um pulso $\left(\frac{\pi}{2}\right)_z$ no spin I (26).

As matrizes do operador rotação para o caso de 2 spins são dadas por $R_{x,y,z}^I = R_{x,y,z} \otimes I$ e $R_{x,y,z}^S = I \otimes R_{x,y,z}$ (I sendo a matriz identidade), e a matriz unitária do operador de evolução durante o acoplamento J é dada por $U_J = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}$, com \mathcal{H} sendo o hamiltoniano da evolução $\mathcal{H} = 2\pi J\hat{I}_z\hat{S}_z$, \hat{I}_z e \hat{S}_z sendo os operadores dos componentes z do momento angular dos spins I e S . Como U_J é função de \mathcal{H} , atua nos mesmos autovetores deste e seus autovalores são função dos autovalores de \mathcal{H} (40), resultando em

$$U_J = \begin{pmatrix} e^{-i\pi Jt/2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{+i\pi Jt/2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{+i\pi Jt/2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\pi Jt/2} \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

para o acoplamento entre os spin I e S .

A aplicação dos pulsos de CNOT é descrita pela multiplicação das matrizes dos operadores de rotação dos spins nesta ordem:

$$CNOT_{IS} = R_z^I\left(\frac{\pi}{2}\right) R_z^S\left(-\frac{\pi}{2}\right) R_x^S\left(\frac{\pi}{2}\right) U_J \left(\frac{1}{2J}\right) R_y^S\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad (2.44)$$

$$= (1-i)/\sqrt{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.45)$$

que resulta numa matriz igual à matriz 2.42 da porta CNOT a menos da fase $(1-i)/\sqrt{2} = \sqrt{i}$ (ver figura 12).

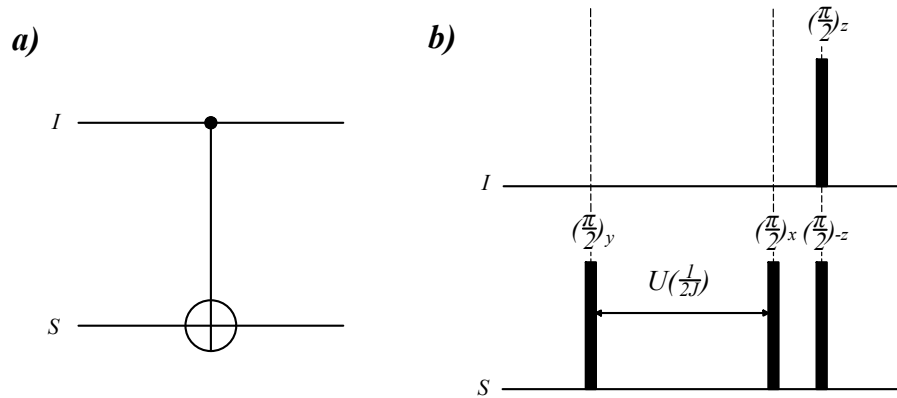


Figura 12 – Porta CNOT. a) símbolo em Computação Quântica, as linhas horizontais representam os q-bits I (controle) e S (alvo) e b) sequência de pulsos para se implementar esta porta com RMN.

Uma particularidade da técnica de RMN para Computação Quântica é que esta é feita utilizando-se um “*ensemble* de computadores quânticos”, pois os experimentos são realizados utilizando amostras macroscópicas no estado líquido da matéria contendo 10^{23} moléculas e cada molécula representa um computador quântico.

A amostra completa pode ser descrita por sua matriz densidade, de acordo com o previsto pela Mecânica Quântica Estatística (41). Considerando uma amostra no equilíbrio térmico sendo um *ensemble* de partículas não interagentes, situação comum nas amostras de RMN, a matriz densidade de toda a amostra seria o produto vetorial da matriz densidade de cada molécula

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_{\text{molécula}_1} \otimes \hat{\rho}_{\text{molécula}_2} \otimes \hat{\rho}_{\text{molécula}_3} \dots \quad (2.46)$$

Essas matrizes não interferem umas nas outras quaisquer que sejam as evoluções que aconteçam durante um experimento e são idênticas, sendo necessário acompanhar apenas a evolução de uma matriz referente a uma molécula (32). As interações intermoleculares são nulas e não sendo possível acessar uma molécula específica nesse sistema de 10^{23} moléculas, cada um com N spins, o sistema atua como se tivesse somente N graus de liberdade, ou seja, como se fosse um computador quântico de N spins (32), (34). A matriz densidade de uma molécula, por sua vez, é produto da matriz densidade de cada spin presente na molécula:

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_1 \otimes \hat{\rho}_2 \otimes \hat{\rho}_3 \dots \otimes \hat{\rho}_N. \quad (2.47)$$

Por exemplo, a matriz densidade de um único spin 1/2 no equilíbrio térmico deriva do operador densidade dado por (26)

$$\rho = \frac{e^{-\mathcal{H}/k_B T}}{\mathcal{Z}}, \quad (2.48)$$

em que $\mathcal{H} = -\mu \cdot B$ é a hamiltoniana da interação Zeeman e $\mathcal{Z} = \sum_m e^{E_m/k_B T}$ a função de partição do sistema. Fazendo uma aproximação de alta temperatura ($k_B T \gg \mu B$) o operador densidade pode ser escrito como

$$\hat{\rho} = \frac{\hat{1}}{2^N} + \frac{\Delta}{2^N} \hat{I}_z, \quad (2.49)$$

em que $\Delta = \hbar\omega_L/k_B T$.

A representação matricial desse operador densidade é uma matriz 2x2 em que os elementos da diagonal correspondem às populações do estado spin up $m = +1/2$ e spin down $m = -1/2$:

$$\rho = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \Delta & 0 \\ 0 & -\Delta \end{pmatrix}. \quad (2.50)$$

De forma geral, as matrizes densidade podem ser escritas na forma da matriz 2.50, i.e., escrita como uma matriz Identidade mais uma matriz chamada matriz densidade de desvio. Essa segunda matriz do lado direito de 2.50, a matriz densidade de desvio, é o que é detectado em RMN: trata-se da diferença de população entre os níveis de energia do sistema (32).

Os elementos da diagonal de uma matriz densidade fornecem a probabilidade de se achar um determinado spin nuclear num determinado estado puro do sistema quando se realiza uma medida macroscópica. No resultado de uma medida de RMN isso se refere ao número médio de núcleos na amostra que está em cada estado puro (26).

Os elementos fora da diagonal de uma matriz densidade são chamados de coerências, e, no caso de se tratarem de coerências simples (coerências de ordem 1), estas se referem à existência de magnetização transversal na amostra (27).

O resultado de um experimento de RMN, o FID, que fornece a magnetização transversal da amostra, é uma média dos sinais advindos de todas moléculas (35), e se relaciona com a matriz densidade dos spins por meio da operação de traço desta matriz:

$$nV \langle \mu_x + i\mu_y \rangle = nV \gamma \hbar T r [\hat{\rho}_\Delta (\hat{I}_x + i\hat{I}_y)], \quad (2.51)$$

em que n é a densidade molecular, V é o volume da amostra e $\hat{\rho}_\Delta$ é a matriz densidade de desvio (32).

3 Metrologia Quântica

A maioria das técnicas de medição não levam em conta os limites impostos pela Mecânica Quântica na hora de estabelecer o limite máximo de precisão de uma medida, tais limites não são fundamentais e se referem apenas a erros que podem ser evitados escolhendo-se uma estratégia de medição ótima.

Os limites físicos fundamentais, por sua vez, são determinados pela relação de incerteza de Heisenberg (6), que atribui uma incerteza inerente ao resultado de medidas de observáveis complementares (por exemplo, medidas de posição e momento); e pela interação entre o aparato de medição e o sistema a ser medido (o próprio aparato é um sistema quântico). Essas relações impõem a precisão máxima alcançada numa medida levando em conta a quantidade de recursos físicos disponíveis (por exemplo, a energia para realizar a medida).

Existem alguns métodos e sistemas em que se pode evidenciar este limite fundamental de incerteza de Heisenberg, por exemplo, a técnica de interferometria, com a qual podemos construir “estratégias clássicas”, isto é, as que não se utilizam de recursos quânticos, e comparar com “estratégias quânticas”, que usam propriedades quânticas. Verifica-se, usando o exemplo de interferometria, que há uma melhoria na precisão da medida de fase por um fator de até \sqrt{N} (N é o número de fótons utilizados) se forem utilizadas estratégias quânticas em vez de estratégias clássicas (que fornecem uma precisão de até $1/\sqrt{N}$ (9) conhecida como limite *shot-noise* ou limite quântico padrão).

De forma geral, um objeto quântico é inicializado em um estado adequado e, em seguida, é deixado para evoluir por algum período de tempo. Durante esse período, a sonda quântica adquire informações sobre a quantidade de interesse \mathcal{Q} . O valor dessa quantidade é então estimado pela medição da sonda.

A incerteza na estimativa dessa quantidade \mathcal{Q} pode ser diminuída se a sonda for medida várias vezes e se mais sondas forem usadas na medição. De acordo com o Teorema do Limite Central (11), uma sonda medida M vezes dá um erro na escala de medição com $1/\sqrt{M}$, e se N sondas independentes são usadas e medidas M vezes, a incerteza mínima alcançável relacionada à estimativa de \mathcal{Q} escala com $1/\sqrt{MN}$.

No entanto, este limite não é o limite final para a precisão da medição, a precisão pode ser melhorada ainda mais se estados quânticos correlacionados forem usados como sondas quânticas. Usando estados quanticamente correlacionados de N sondas quânticas e repetindo a medição por M vezes, por exemplo, a incerteza é escalonada com $1/(N\sqrt{M})$, onde $1/N$ é conhecido como o Limite de Heisenberg, que foi alcançado em alguns experimentos recentes (14), (15), (8), (16), (10).

A base teórica dessa estimação de parâmetros é explanada a seguir, utilizando o exemplo da interferometria, e também é explanada especificamente para o caso de spins nucleares, sistema que concerne a este trabalho.

3.1 Limite Quântico Padrão (SQL)

Para introduzir os conceitos de Metrologia Quântica vamos considerar o interferômetro de Mach-Zehnder. Este interferômetro, ilustrado na figura 13, tem funcionamento tal que um feixe de luz incide em um espelho semi-transparente (um separador de feixe) que separa o feixe em dois ramos diferentes A' e B', onde na trajetória ao longo de B' os fótons adquirem a fase φ em relação ao feixe da trajetória A'. Em seguida, esses feixes provenientes dos dois caminhos A' e B' se recombinam num segundo espelho semi-transparente. Observando-se a intensidade do feixe, isto é, o número de fótons nas saídas C e D pode-se obter informações sobre a diferença de fase adquirida durante o processo de interferometria.

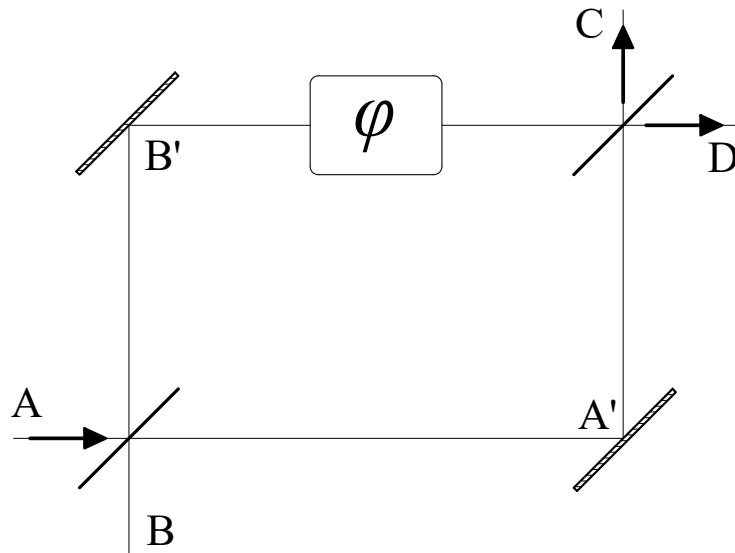


Figura 13 – Esquema de um interferômetro de Mach-Zehnder.

$$|0\rangle \text{ --- } \boxed{\mathbf{H}} \text{ --- } \boxed{\varphi} \text{ --- } \boxed{\mathbf{H}} \text{ --- } |\psi\rangle = \frac{(1+e^{i\varphi})}{2}|0\rangle + \frac{(1-e^{i\varphi})}{2}|1\rangle$$

Figura 14 – Circuito quântico associado a um interferômetro de Mach-Zehnder.

Queremos determinar a partir das leis da Física o menor erro possível associado à medida da quantidade φ . Utilizando a linguagem de Óptica Quântica nesta situação, podemos associar cada trajetória dos fótons no interferômetro a um estado quântico, que chamaremos de estado $|0\rangle$ e $|1\rangle$. Os espelhos semi-transparentes são realizações físicas de uma porta Hadamard enquanto que a diferença de fase φ adquirida pelo estado $|1\rangle$ em relação ao estado $|0\rangle$ pode ser descrita pela aplicação de uma porta de fase, cujo efeito é adicionar uma fase $e^{i\varphi}$ ao estado $|1\rangle$ e deixar o estado $|0\rangle$ inalterado (ver matriz 3.1).

$$R_\varphi = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\varphi} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

Desta maneira, o interferômetro pode ser descrito pelo circuito quântico mostrado na figura 14. O erro na medida da fase φ é estimado pela propagação do erro a partir da função $p(\varphi)$, que é a probabilidade do estado inicial, $|\Psi_{in}\rangle = |0\rangle + |1\rangle$, imediatamente antes da porta de fase, ser igual ao estado final, $|\Psi_{out}\rangle = |0\rangle + e^{i\varphi}|1\rangle$, imediatamente após à porta de fase, do sistema (ver cálculo abaixo), e $\Delta p(\varphi) = \left| \frac{\partial p(\varphi)}{\partial \varphi} \right| \Delta \varphi$.

$$p = |\langle \Psi_{in} | \Psi_{out} \rangle|^2 \quad (3.2)$$

$$p = \left(\frac{1}{2} \right)^2 |(\langle 0| + \langle 1|)(|0\rangle + e^{i\varphi}|1\rangle)|^2 \quad (3.3)$$

$$p = \frac{1}{4} |1 + e^{i\varphi}|^2 = \frac{1}{4} (1 + e^{-i\varphi})(1 + e^{i\varphi}) \quad (3.4)$$

$$p = \frac{1}{2} + \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{4} = \cos^2(\varphi/2) \quad (3.5)$$

$$\Delta p(\varphi) = \left| \frac{\partial p(\varphi)}{\partial \varphi} \right| \Delta \varphi \quad (3.6)$$

$$\left| \frac{\partial p(\varphi)}{\partial \varphi} \right| = | -2 \cos(\varphi/2) \sin(\varphi/2)/2 | \quad (3.7)$$

$$\Delta p(\varphi) = \sqrt{\Delta^2 p(\varphi)} = \sqrt{p(\varphi) - p^2(\varphi)} = \sqrt{\cos^2(\varphi/2) - \cos^4(\varphi/2)} \quad (3.8)$$

$$\Delta p(\varphi) = \cos(\varphi/2) \sin(\varphi/2) \quad (3.9)$$

$$\Delta \varphi = \frac{\Delta p(\varphi)}{\left| \frac{\partial p(\varphi)}{\partial \varphi} \right|} = 1 \quad (3.10)$$

De maneira geral, pode-se aumentar a precisão de uma medida de grandeza física fazendo várias medições dela, isto é, repetindo-se os experimentos de medição sob as mesmas condições, anotando os valores e fazendo a média dos valores, então segue-se que o erro associado a esta grandeza é diminuído à medida que se aumenta o número de repetições dessa medição. Esse resultado decorre do Teorema do Limite Central (ver (42), p. 215).

Se utilizarmos N fótons não-correlacionados em vez de um fóton somente, temos que o erro é: $\Delta \varphi / \sqrt{N} \rightarrow 1 / \sqrt{N}$ e $1 / \sqrt{N}$ é conhecido como o Limite Quântico Padrão (do inglês *Standard Quantum Limit* (SQL)). Repetindo o experimento com esses N fótons por ν vezes, temos, pelo Teorema do Limite Central, que o erro para o total de $N\nu$ medidas é dado por:

$$\Delta \varphi_{N\nu} = 1 / \sqrt{N\nu} \quad (3.11)$$

3.2 Limite de Heisenberg

Em geral, as estratégias quânticas (12) se baseiam em estados iniciais altamente correlacionados e na realização de medidas coletivas para obter ganho de precisão em relação às estratégias clássicas onde recursos quânticos não são utilizados. No caso do interferômetro de Mach-Zehnder, uma possível estratégia quântica consiste em utilizar um estado emaranhado como entrada.

Sendo o estado inicial dos N fótons não separável, e o desvio padrão da probabilidade de se encontrar o estado final igual ao inicial será diferente do caso de estados de q-bits separáveis. Usando N q-bits (representados por fótons) no estado inicial emaranhado $|\phi_{in}\rangle = (|00\dots 0\rangle + |11\dots 1\rangle) / \sqrt{2}$, tem-se após a evolução $|\phi_{out}\rangle = (|00\dots 0\rangle + e^{iN\varphi} |11\dots 1\rangle) / \sqrt{2}$, que leva a uma probabilidade $q(\varphi) = \cos^2(N\varphi/2)$. O erro em φ neste caso é melhorado por um fator \sqrt{N} com relação ao erro obtido utilizando N q-bits fótons não-emaranhados $\Delta \varphi = 1/N$ (ver cálculo a seguir). O valor $1/N$ é conhecido como Limite de Heisenberg, pois pode ser obtido levando-se em conta a relação de incerteza de Heisenberg, por exemplo, entre o número de fótons e a fase adquirida (21) ou entre operadores que não comutam entre si.

$$q = |\langle \phi_{in} | \phi_{out} \rangle|^2 \quad (3.12)$$

$$q = \left(\frac{1}{2}\right)^2 |(\langle 00 \dots 0 | + \langle 11 \dots 1 |)(|00 \dots 0\rangle + e^{iN\varphi}|11 \dots 1\rangle)|^2 \quad (3.13)$$

$$q = \frac{1}{4} |1 + e^{iN\varphi}|^2 = \frac{1}{4} (1 + e^{-iN\varphi})(1 + e^{iN\varphi}) \quad (3.14)$$

$$q = \frac{1}{2} + \frac{e^{iN\varphi} + e^{-iN\varphi}}{4} = \cos^2(N\varphi/2) \quad (3.15)$$

$$\Delta q(\varphi) = \left| \frac{\partial q(\varphi)}{\partial \varphi} \right| \Delta \varphi \quad (3.16)$$

$$\left| \frac{\partial q(\varphi)}{\partial \varphi} \right| = |-2 \cos(N\varphi/2) \sin(N\varphi/2) N/2| \quad (3.17)$$

$$\Delta q(\varphi) = \sqrt{\Delta^2 q(\varphi)} = \sqrt{q(\varphi) - q^2(\varphi)} = \sqrt{\cos^2(N\varphi/2) - \cos^4(N\varphi/2)} \quad (3.18)$$

$$\Delta q(\varphi) = \cos(N\varphi/2) \sin(N\varphi/2) \quad (3.19)$$

$$\Delta \varphi = \frac{\Delta q(\varphi)}{\left| \frac{\partial q(\varphi)}{\partial \varphi} \right|} = \frac{1}{N} \quad (3.20)$$

Repetindo o experimento com N fótons emaranhados por ν vezes, temos (de acordo com o Teorema do Limite Central) para ν amostras cada uma com desvio padrão $1/N$:

$$\Delta \varphi_{N\nu} = \frac{1}{N\sqrt{\nu}} \quad (3.21)$$

De fato, o estado de N q-bits utilizado para o cálculo acima é um tipo especial de estado chamado estado NOON: consiste em uma superposição de N spins no estado fundamental e no primeiro estado excitado (8) ou analogamente uma superposição de N fótons num estado de um modo A (saída A do interferômetro) e num estado de outro modo ortogonal B (saída B do interferômetro) (21).

$$|\Psi_{N00N}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |N_{\uparrow}, 0_{\downarrow}\rangle + |0_{\uparrow}, N_{\downarrow}\rangle$$

3.3 Limite de Crámer-Rao

O limite quântico padrão e o limite de Heisenberg derivam também do chamado limite (ou desigualdade) de Cramér-Rao, que fornece a precisão máxima que se pode obter quando se estima o valor real θ_0 de um parâmetro θ utilizando um dado conjunto de observações x_1, x_2, \dots, x_n , sendo estes dois parâmetros x e θ relacionados por uma função de densidade de probabilidade (f.d.p.) $f(x|\theta)$.

Utilizando-se do método estatístico Estimação da Máxima Verossimilhança (em inglês, *Maximum Likelihood Estimation* ou MLE), criado por Ronald A. Fisher (43), pode-se calcular uma quantidade chamada informação de Fisher, F , dada por:

$$F(\theta) = E_{\theta} \left[\left(\frac{\partial}{\partial \theta} \log f(\mathbf{X}, \theta) \right)^2 \right] \quad (3.22)$$

em que \mathbf{X} representa o conjunto de dados experimentais obtidos, θ é o parâmetro desconhecido a ser estimado, $f(\mathbf{X}, \theta)$ é a f.d.p. de \mathbf{X} e E_{θ} é o valor esperado de θ .

A função de Fisher representa a quantidade de informação que o conjunto de dados \mathbf{X} carrega sobre o parâmetro θ que queremos estimar. Assim quanto maior for a quantidade F , ou seja, quanto mais informação temos sobre θ , menor será o erro estatístico associado a estimativa de θ .

Nota-se também que a informação de Fisher depende das derivadas de $f(X, \theta)$ em relação a θ . Quanto maior a derivada, mais abruptamente varia a distribuição $f(X, \theta)$ quando se varia θ , o que significa que essa distribuição representa mais precisamente um valor específico de θ (a distribuição é estreita em torno do valor real do parâmetro θ_0), caso contrário, se a informação de Fisher é pequena, significa que a distribuição $f(X, \theta)$ é larga em torno do ponto θ_0 que se quer estimar e que ela pode representar diversos valores diferentes de θ que não o θ_0 , o que compromete a precisão da estimativa.

Desta forma, a precisão na estimativa do parâmetro θ depende da informação de Fisher, e essa relação foi obtida de maneira independente por Harald Cramér (42) e por Calyampudi Radhakrishna Rao (44), resultando no chamado Limite de Cramér-Rao.

O limite de Cramér-Rao, também chamada de Desigualdade de Cramér-Rao, estabelece uma expressão para a menor variância possível na estimativa de um parâmetro baseando-se na Teoria do Método de Estimação da Máxima Verossimilhança, mais precisamente, este limite define que a menor variância possível quando estimando um parâmetro é, no mínimo, o inverso da informação de Fisher.

Uma definição para essa desigualdade é dada abaixo (45) (p. 335):

Desigualdade de Cramér-Rao: Seja X_1, X_2, \dots, X_n uma amostra com f.d.p. $f(\mathbf{x}, \theta)$, e seja $W(\mathbf{X}) = W(X_1, X_2, \dots, X_n)$ qualquer estimador que satisfaça

$$\frac{d}{d\theta} E_{\theta} W(\mathbf{X}) = \int_{\mathbf{X}} \frac{\partial}{\partial \theta} [W(\mathbf{x}) f(\mathbf{x}, \theta)] d\mathbf{x} \quad (3.23)$$

e

$$Var_{\theta} W(\mathbf{X}) < \infty. \quad (3.24)$$

Então

$$\text{Var}_\theta W(\mathbf{X}) \geq \frac{\left(\frac{d}{d\theta} E_\theta W(\mathbf{X}) \right)^2}{E_\theta \left(\left(\frac{\partial}{\partial \theta} \log f(\mathbf{X}|\theta) \right)^2 \right)}, \quad (3.25)$$

em que Var_θ e E_θ são a variância e o valor esperado, respectivamente, de θ .

Com a raiz quadrada desta expressão 3.25 obtém-se deste teorema o menor desvio padrão, ou erro, possível para a estimativa de um parâmetro.

3.4 Limite de Cramér-Rao quântico

A informação de Fisher e o limite de Cramér-Rao podem ser reformulados (46) para os casos de experimentos governados pela Mecânica Quântica, onde as probabilidades são definidas na Teoria Quântica e os parâmetros são aqueles pertinentes ao operador densidade.

Esta analogia quântica da teoria de estimação MLE tem sido utilizada frequentemente e uma forma simples de escrever a informação de Fisher F é dada por:

$$F(\theta) = \sum_j p_j(\theta) \left\{ \frac{d \ln[p_j(\theta)]}{d\theta} \right\}^2 \quad (3.26)$$

em que $p_j(\theta)$ é a probabilidade de obter o resultado experimental j e θ é o parâmetro a ser estimado. O erro em θ é determinado pelo Limite Cramér-Rao

$$\Delta\theta \geq \frac{1}{\sqrt{F}} \quad (3.27)$$

Obtemos o mesmo resultado descrito anteriormente para os limite Quântico Padrão e de Heisenberg através do cálculo da informação de Fisher com a expressão (3.26); $F = 1$ para uma amostra com fótons N independentes, em que $p(\varphi) = \cos^2(\varphi/2)$ e $q(\varphi) = \sin^2(\varphi/2)$ são as probabilidades dos N fótons serem detectados em uma ou em outra saída do interferômetro, e $F = N^2$ para uma amostra com N fótons emaranhados, em que $p(\varphi) = \cos^2(N\varphi/2)$ e $q(\varphi) = \sin^2(N\varphi/2)$ são as probabilidades para este caso.

Usando o Teorema do Limite Central para estender para um grande número de medidas ν nestes sistemas chegamos aos mesmos limites mínimos para o erro na medida da fase φ utilizando a estratégia clássica (eq. 3.28) e a estratégia quântica (eq. 3.29):

$$\Delta\varphi \geq \frac{1}{\sqrt{N\nu}} \quad (3.28)$$

$$\Delta\varphi \geq \frac{1}{N\sqrt{\nu}} \quad (3.29)$$

3.5 Limite de Cramér-Rao em experimentos de RMN

A informação de Fisher para o caso de spins nucleares para estimarmos a menor precisão para a medida da fase da evolução dos estados quânticos dos spins é mostrada a seguir. Essa expressão para a informação de Fisher foi obtida em alguns trabalhos, (47) e (20), de onde se obteve expressões para estimar os parâmetros de um FID.

Algumas considerações acerca da estimação de parâmetros em experimentos de RMN são feitas a seguir, de acordo com (20).

Podemos supor que o sinal de RMN é composto por uma parte que representa o sinal verdadeiro mais uma parte devido ao ruído (47), com este sinal e ruído sendo compostos de pontos discretos da magnetização dos spins durante um intervalo de tempo, e que se quer estimar os vários parâmetros $p_l (l = 1, \dots, P)$ do FID. Quando se estima mais de um parâmetro a informação de Fisher é descrita por uma matriz com as derivadas parciais em relação a cada parâmetro.

Temos que a informação de Fisher para um sinal de RMN pode ser escrita como

$$F = \frac{1}{\sigma^2} \text{Re}(D^\dagger D) \quad (3.30)$$

em que σ^2 é a variância do ruído, e a matriz de Fisher tem as componentes:

$$D_{ij} = \frac{\partial \hat{x}_i}{\partial p_j} \quad (3.31)$$

de maneira que \hat{x}_i é o sinal e o erro mínimo b_{pl}^{CR} associado a cada parâmetro é dado por

$$\sigma_{pl} \geq b_{pl}^{CR} = \frac{1}{\sqrt{F_{ll}}} \quad (3.32)$$

Com as expressões acima pode-se analisar o caso específico de utilizar N spins independentes e N spins emaranhados para a medição da fase no sinal de RMN, em completa analogia à situação do interferômetro de Mach-Zehnder.

3.5.1 Estratégia clássica e estratégia quântica

Utilizando N spins independentes por molécula, isto é, N spins não-acoplados e considerando ν moléculas por amostra, temos $N\nu$ spins idênticos e independentes, cujo sinal de FID é dado por

$$x'_m = c' e^{\delta m t_s + \alpha m t_s} + b'_m \quad (3.33)$$

Este sinal é gerado após a aplicação de um pulso Hadamard e subsequente medição da magnetização transversal. Nesta expressão, α é a taxa de descoerência de um spin individual ($\alpha = -1/T_2$), m é a quantidade de pontos adquiridos na amostragem do FID, que acontece com um intervalo de tempo t_s , e b'_m o ruído.

Como calculado em (20), o limite inferior para o erro na medida do campo magnético δ (presente fase adquirida do estado quântico) se torna:

$$\Delta\delta_{Class} \geq \frac{1}{\sqrt{\sum_{m=0}^{M'-1} (mt_s)^2 e^{2\alpha mt_s}}} \frac{\sigma'}{c'} \quad (3.34)$$

em que $\frac{c'}{\sigma'}$ é a razão sinal-ruído. Isso corresponde a uma estratégia clássica.

Já o caso de se utilizar N spins emaranhados por molécula, com ν moléculas no total, corresponde a usar uma estratégia quântica. O sinal obtido com essa estratégia é:

$$x_m = \hat{x}_m + b_m = ce^{N\delta T_{max}i + \beta T_{max}} e^{\delta mt_s + \alpha mt_s} + b_m \quad (3.35)$$

que é observado após à preparação do estado NOON e evolução por um tempo T_{max} . Aqui, α é a taxa de descoerência de um spin individual ($\alpha = -1/T_2$), β é a taxa de descoerência do estado NOON, m é a quantidade de pontos adquiridos na amostragem do FID, que acontece com um intervalo de tempo t_s , e b_m o ruído.

Com essa estratégia, o limite de Cramér-Rao para o erro na estimativa do campo δ fica:

$$\Delta\delta_{NOON} = \frac{e^{-\beta T_{max}}}{\sqrt{\sum_{m=0}^{M-1} (NT_{max} + mt_s)^2 e^{2\alpha mt_s}}} \frac{\sigma}{c} \quad (3.36)$$

sendo $\frac{c}{\sigma}$ a relação sinal-ruído para este caso.

3.5.2 Efeitos de descoerência

Convém realizar uma comparação entre as duas estratégias acima para verificar se a vantagem obtida de usar um estado altamente coerente como o estado NOON na precisão da medida supera os efeitos que esse mesmo estado sofre devido à descoerência dos spins.

Para tal, definimos (20) a quantidade R , obtida fazendo a razão $\frac{\Delta\delta_{Class}}{\Delta\delta_{NOON}}$:

$$R = \sqrt{\frac{\int_0^\infty (NT_{max} + t)^2 e^{2\alpha t} dt}{e^{-2\beta T_{max}} \int_0^\infty t^2 e^{2\alpha t} dt}} = e^{\beta T_{max}} \sqrt{1 - 2N\alpha T_{max}(1 - N\alpha T_{max})} \quad (3.37)$$

de maneira que o somatório foi aproximado por uma integral (válido para t_s muito pequeno). Sempre que $R > 1$ a estratégia quântica supera a estratégia clássica em relação à precisão da estimativa do parâmetro.

Se considerarmos que o estado NOON não sofre maior descoerência do que spins isolados temos que $\beta = \alpha$. Já se houver um ruído coletivo ou completamente correlacionado sobre cada molécula (o efeito mais agressivo da descoerência será no estado NOON), tem-

se que $\beta = N^2\alpha$, seguindo (48), e para o caso de ruído descorrelacionado, $\beta = N\alpha$. De maneira geral, pode-se supor que β e α se relacionam por (20):

$$\beta = N^\gamma\alpha, \quad (3.38)$$

com $0 \leq \gamma \leq 2$.

Em (20) foi calculado os valores de γ para diferentes experimentos divulgados na literatura levando em conta a expressão acima.

O desempenho do sensor quântico depende crucialmente deste fator γ , pois se $1 \leq \gamma \leq 2$, $R < 1$ para todo T_{max} e $R = 1$ somente para $T_{max} = 0$ (o que pode ser observado substituindo γ na expressão 3.37), então a estratégia quântica nunca supera a estratégia clássica na situação em que a relaxação de N spins no estado NOON é muito mais rápida do que a relaxação do spin individual.

Já quando $0 \leq \gamma \leq 1$, existe um valor máximo de R que depende de N e que é obtido através da maximização da função abaixo em relação a um T_{max} ótimo (que existe sempre que $\gamma \leq 1$):

$$R_\infty = e^{\beta T_{max}} \sqrt{1 - 2N\alpha T_{max}(1 - N\alpha T_{max})} \quad (3.39)$$

que nos dá

$$R_{max} = \frac{N^{1/2-\gamma} \sqrt{N + \sqrt{N^2 - N^{2\gamma}}}}{e^{\frac{1}{2}(1-N\gamma^{-1} + \sqrt{1-N^{2\gamma-2}})}} \quad (3.40)$$

Isto significa que nessas condições de uma descoerência (relaxação T_2) não muito forte nos spins no estado NOON, a estratégia quântica pode sim superar a estratégia clássica. No caso ideal, $\gamma = 0$, R_{max} cresce linearmente com N , que leva a precisão na estimativa escalar com $1/N$, o próprio limite de Heisenberg.

3.6 Experimentos de Metrologia Quântica

Os estados úteis para a metrologia quântica são aqueles que contêm correlações quânticas (6) (como emaranhamento e discórdia), por exemplo, os estados NOON (3), (49), (8), (16), (10), (50) e os estados comprimidos (51), (52).

Em uma configuração óptica de Mach-Zehnder, por exemplo, o estado NOON é uma superposição de todos os fótons que viajam através de um canal A e todos os fótons que passam através de um canal B. É possível usar análogos para RMN de interferômetros de Mach-Zehnder, nos quais os auto-estados de energia de um único núcleo ou de dois núcleos diferentes podem codificar os caminhos do interferômetro (53).

De maneira mais geral, os estados de emaranhamento de muitas partículas, estados GHZ (54), também têm sido chamados de estados NOON (8), (16), (10), (50).

Nesta tese considera-se uma configuração de RMN análoga a um experimento de Mach-Zehnder no sentido da produção dos estados maximamente emaranhados, os estados NOON, onde as sondas quânticas são spins nucleares em um *ensemble* de moléculas não interagentes, no qual nenhum núcleo é inicializado em um caminho específico.

Considerando N spins, o estado NOON é uma superposição de todos os spins no estado “up” ($|0\rangle$) e todos os spins no estado “down” ($|1\rangle$)

$$|\psi\rangle = \frac{|000\dots\rangle + |111\dots\rangle}{\sqrt{2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|N_{up}, 0_{down}\rangle + |0_{up}, N_{down}\rangle) \quad (3.41)$$

Por outro lado, um único spin, inicialmente preparado no estado $(|0\rangle + |1\rangle)/\sqrt{2}$ realiza precessão na presença de um campo magnético δ , tal que após o intervalo de tempo Δt evolui para o estado $(|0\rangle + e^{i\gamma\delta\Delta t}|1\rangle)/\sqrt{2}$ onde γ é o fator giromagnético do núcleo e $\varphi = \gamma\delta\Delta t$ é a fase relativa adquirida pelo estado $|1\rangle$ do spin durante a evolução (3.42)

$$U = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\gamma\delta\Delta t} \end{bmatrix} \quad (3.42)$$

Este fenômeno pode ser usado para construir sensores de campo magnético de RMN (8), (16) nos quais um campo magnético local é detectado como um deslocamento de fase observado no espectro de RMN. É interessante notar que o deslocamento observado no espectro é análogo ao padrão de interferência observado em experimentos ópticos. Uma diferença importante entre o caso para RMN e as configurações ópticas é que todas as sondas em RMN são medidas de maneira coletiva e contínua ao mesmo tempo (média do *ensemble*).

A Termometria Quântica é uma área da Metrologia Quântica que lida com o limite final para a precisão na qual a temperatura de um sistema pode ser determinada (55), (56). Em termômetros padrão, a temperatura é inferida medindo uma propriedade física do termômetro em equilíbrio térmico com o sistema de interesse.

Na Termometria Quântica, o termômetro não precisa ser termalizado com o sistema alvo, ao invés disso, um termômetro quântico é um objeto quântico em um estado de superposição que codifica a temperatura na fase relativa entre seus estados quânticos.

No contexto da técnica de RMN, o espectrômetro de RMN, em geral, possui um termômetro que fornece a temperatura, mas ele é posicionado abaixo do tubo da amostra, o que faz com que o que seja medido não seja a temperatura verdadeira da amostra, mas de sua vizinhança. Para se medir a temperatura no interior da amostra é necessário que o termômetro esteja dentro do tubo que contém a amostra. Isso é realizado rotineiramente em RMN se utilizando do fato que existem grandezas físicas nas amostras de spins que são dependentes da temperatura, como o deslocamento químico, por exemplo, e essa medição

da temperatura dentro da amostra se torna possível monitorando como o deslocamento químico se altera com a temperatura para o sistema de spins que se está investigando (um exemplo de tal procedimento é mostrado aqui, utilizando-se os spins de xenônio, ^{129}Xe , para monitorar a temperatura da amostra (57)).

Um termômetro não-termalizante que utiliza uma abordagem interferométrica e correlações quânticas foi demonstrado experimentalmente utilizando-se RMN (58) e implementações experimentais de termômetros quânticos em nanoescala também foram relatadas em trabalhos recentes (59), (60), (61).

O presente trabalho traz a implementação de um termômetro quântico utilizando a técnica de RMN que atinge o limite de Heisenberg na precisão baseado em uma abordagem interferométrica e nos quanticamente correlacionados estados NOON.

4 Resultados

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos dos experimentos, que foram realizados utilizando as moléculas de trimetilfosfito (TMP) $C_3H_9O_3P$ e hexafluorofosfato F_6P^- como sistemas quânticos.

Primeiramente será apresentado o protocolo quântico implementado para medição do campo magnético local nas amostras e discutido o efeito da relaxação spin-spin sobre as medidas de campo. Em seguida, serão discutidos os resultados acerca da medição de temperatura usando o mesmo protocolo.

4.1 Construção dos estados NOON

Com o objetivo de realizar as medidas de campo magnético e de temperatura as amostras foram preparadas para conter estados NOON.

Em um sensor padrão que utiliza RMN, o que corresponde a um protocolo de medição “clássico”, os spins evoluem independentemente durante a medição, ao passo que, se os spins forem inicialmente preparados em um estado correlacionado, por exemplo, o estado NOON, então uma sensibilidade aprimorada na medida de campo magnético pode ser obtida (8).

O conjunto adequado de moléculas para preparar estados NOON são aquelas com a “topologia em estrela”, na qual um spin nuclear A interage com N spins X magneticamente equivalente através do acoplamento J , formando um sistema de $N + 1$ spins nucleares. Na terminologia de RMN, esses sistemas são denominados sistemas AX_N , em que a diferença entre as frequências do núcleo A e do núcleo X é muito maior do que o acoplamento J entre esses núcleos. Os grupos metil $^{13}CH_3$ e metileno $^{13}CH_2$, comumente encontrados em moléculas orgânicas, são exemplos de AX_3 e AX_2 sistemas de topologia em estrela, respectivamente.

Protocolos para detecção de campo magnético baseados em metrologia quântica foram demonstrados usando a molécula de trimetilfosfito (TMP) (8), composta por um átomo de fósforo central e nove hidrogênios magneticamente equivalentes, e o tetrametilsilano (TMS) (16), que tem um átomo de silício central cercado por doze hidrogênios. Os sistemas de topologia em estrela também são comprovadamente úteis para outras aplicações, por exemplo, como registradores quânticos usando um sistema de TMS e um sistema de 37 spins nucleares(62).

Antes da implementação do circuito para construir os estados NOON foi necessária a utilização de outra sequência de pulsos bastante comum em RMN chamada de INEPT

(do inglês *Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer*), para melhorar a relação sinal-ruído dos spins centrais (ver figura 15).

O sinal proveniente de cada núcleo é proporcional ao seu fator giromagnético γ e a sequência INEPT atua nos spins nucleares transferindo polarização de um spin que tem maior fator giromagnético (e portanto, maior polarização) para outro spin que tem um fator giromagnético menor, com o objetivo de aumentar o sinal advindo deste spin, se utilizando do acoplamento J entre os spins para realizar isso. Esse procedimento pode aumentar o sinal de RMN do núcleo de baixa polarização em até γ_I/γ_S , com o spin I sendo o de maior polarização e o spin S o de menor polarização. Isto é feito implementando-se a sequência a seguir (27).

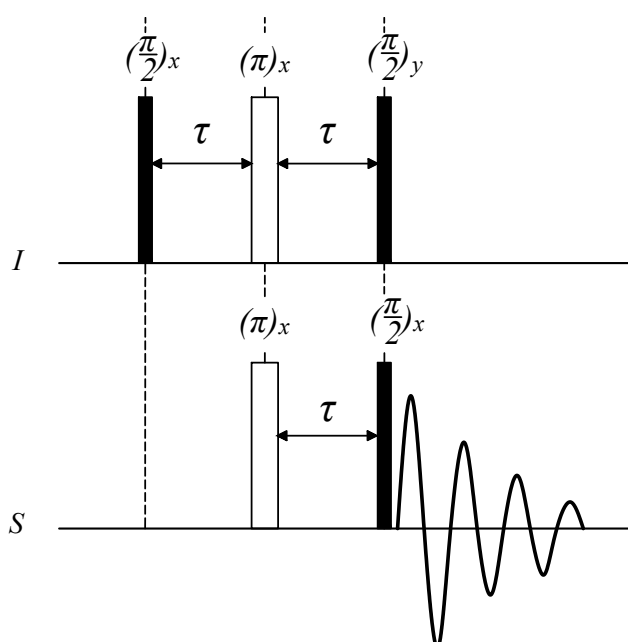


Figura 15 – Sequência de pulsos do experimento INEPT. I é o spin de maior polarização, S o de menor polarização e $\tau = 1/4J$. A transferência de polarização ocorre por meio da transformação de coerência do núcleo I em outra coerência no núcleo S devido a evolução do acoplamento J , resultando nos picos com o perfil anti-fase mostrados nos espectros das figuras 16 b) e 17 b) após aplicação do INEPT.

O efeito da aplicação da sequência INEPT pode ser observado nos espectros do fósforo de ambas moléculas, figuras 16 e 17. Utilizando a seguinte expressão para a relação sinal-ruído:

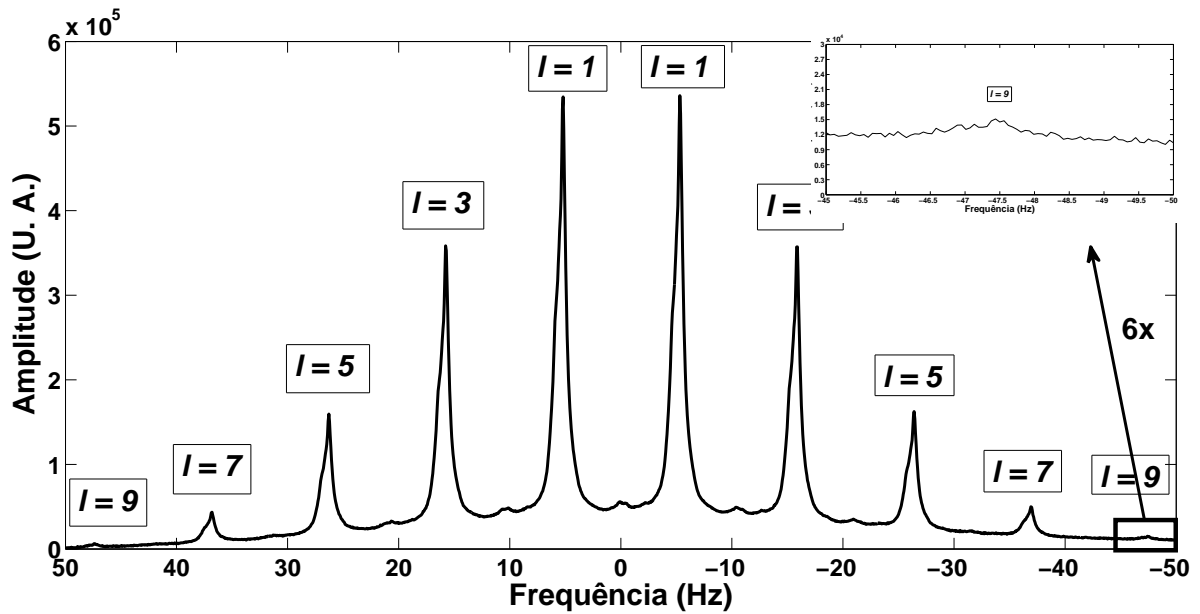
$$S/R = \frac{A}{2V_{RMS}}, \quad (4.1)$$

onde A é a amplitude do sinal e V_{RMS} é o desvio quadrático médio do ruído, foi possível obter, para os espectros em 16 e 17, que a relação sinal-ruído aumentou quase 7 vezes para o caso de se utilizar o INEPT no caso da molécula de trimetilfosfito e aumentou quase 9 vezes quando se utilizou o INEPT para a molécula de hexafluorofosfato (ver tabela 2),

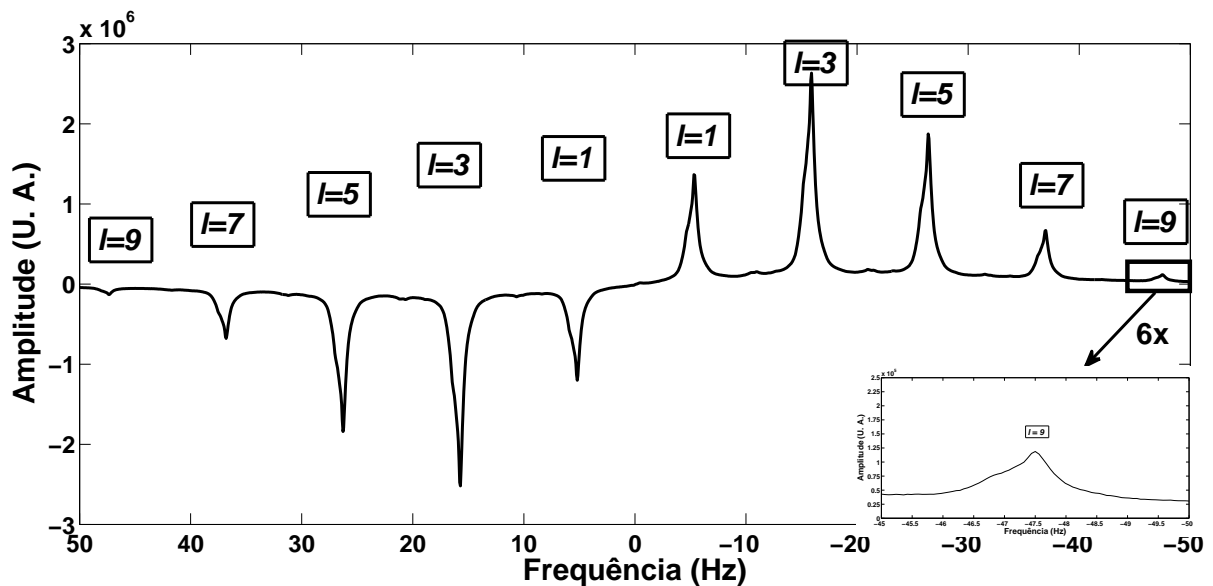
TMP	S/R	hexafluorofosfato	S/R
normal	3,1874	normal	3,7743
INEPT	25,0271	INEPT	38,0859

Tabela 2 – Relação sinal-ruído para os espectros do fósforo das amostras do TMP e do hexafluorofosfato, respectivamente. São mostrados os valores para o caso em que não se utilizou a sequência INEPT (“normal”) e para o caso em que se utilizou (“INEPT”).

utilizando o pico por volta -47.5 Hz (TMP) e -2100 Hz (hexafluorofosfato) para medir o sinal. No caso do trimetilfosfito significou que um pico praticamente invisível quando obtido o espectro sem INEPT foi possível ser identificado quando utilizando INEPT (primeiro espectro em 16).

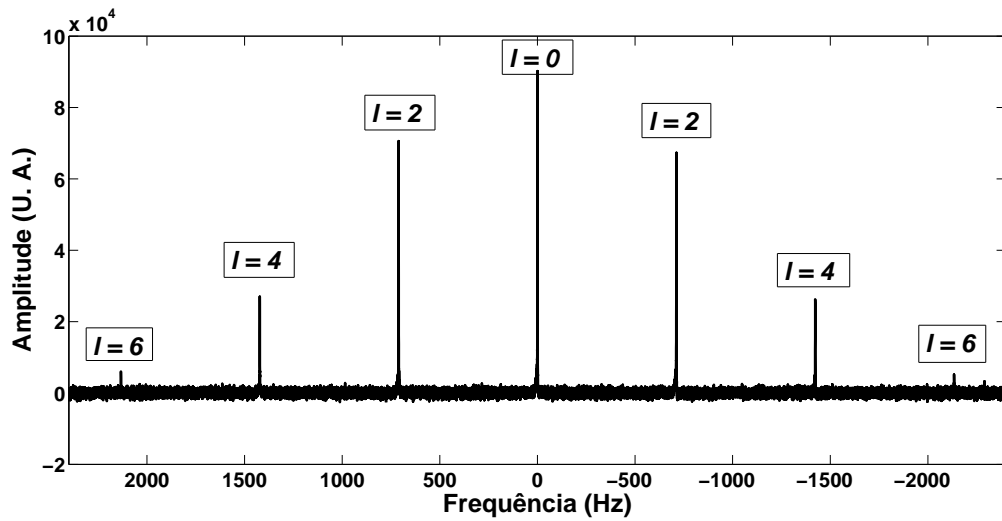


- (a) O espectro do fósforo, o spin central, para a amostra de TMP contém 10 picos devido ao acoplamento J entre o núcleo do fósforo com os 9 núcleos de hidrogênio. Os picos mais externos, em torno das frequências de 50 Hz e -50 Hz, dificilmente são visíveis devido à baixa polarização dos estados de NOON ($l = 9$) na amostra. O pico $l = 9$ com frequência de aproximadamente $-47,5 \text{ Hz}$ é mostrado numa janela ampliada 6 vezes no topo, à direita. Este pico é praticamente invisível considerando o ruído presente.

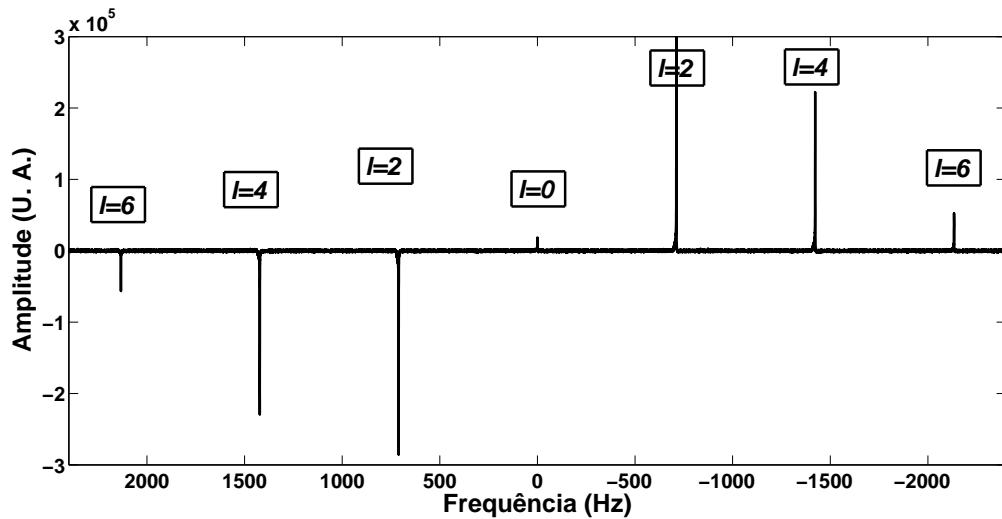


- (b) Espectro do fósforo da amostra de TMP com a aplicação da sequência INEPT, de transferência de polarização do ^1H para o ^{31}P , para que os picos mais externos do espectro do ^{31}P ficassem mais visíveis. O pico $l = 9$ com frequência de aproximadamente $-47,5 \text{ Hz}$ é mostrado numa janela ampliada 6 vezes no topo, à direita. Com a aplicação do INEPT foi possível observar este pico, que se sobressai ao ruído.

Figura 16 – Espectro inicial do ^{31}P na molécula de TMP.



(a) O espectro do fósforo, o spin central, para a amostra de hexafluorofosfato contém 7 picos devido ao acoplamento J entre o núcleo do fósforo e os 6 núcleos de fluor. Nesta amostra os picos mais externos, em torno das freqüências de 2100 Hz e -2100 Hz, são mais visíveis do que para a amostra de TMP, aqui os estados de NOON correspondentes ao $l = 6$.



(b) Espectro do fósforo da amostra de hexafluorofosfato com a aplicação da seqüência INEPT, para a transferência de polarização do ^{19}F para o ^{31}P .

Figura 17 – Espectro inicial do ^{31}P na molécula de hexafluorofosfato.

Os estados NOON podem ser construídos implementando-se o circuito quântico mostrado na figura 18.

A primeira parte do circuito para criar estados NOON consiste em uma porta Hadamard aplicado ao spin central A , seguido por uma porta CNOT de $N + 1$ q-bits, com o q-bit controle sendo o spin A e os N spins satélite X sendo os q-bits alvo. Considerando um estado puro como o estado inicial (spin A no estado $|0\rangle$ e todos os N spins X no estado $|0\rangle$)

$$|0\rangle_A |000 \dots 0\rangle_X \quad (4.2)$$

uma porta Hadamard aplicado em A resulta em

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)_A |000 \dots 0\rangle_X \quad (4.3)$$

Devido à simetria da topologia em estrela, a porta CNOT atua em todos os N spins satélite ao mesmo tempo, portanto a porta CNOT com alvo nos spins X cria o estado NOON

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle_A |000 \dots 0\rangle_X + |1\rangle_A |111 \dots 1\rangle_X) \quad (4.4)$$

Após a preparação do estado, o sistema é deixado para evoluir livremente por um período T_{max} , período no qual a informação acerca do campo magnético e temperatura são codificados na fase relativa entre os estados quânticos da equação 4.4, com o estado resultante após esta evolução sendo

$$|0\rangle_A |000 \dots 0\rangle_X + e^{iN\gamma\delta T_{max}} |1\rangle_A |111 \dots 1\rangle_X \quad (4.5)$$

No final do protocolo, é necessária uma nova porta CNOT de $N + 1$ q-bits para a leitura. Esta porta é aplicada novamente com o alvo nos spins satélite X , mapeando a fase adquirida por esses spins no spin A a ser detectada a partir do estado

$$(|0\rangle_A + e^{(iN\gamma\delta T_{max})} |1\rangle_A) |000 \dots 0\rangle_X \quad (4.6)$$

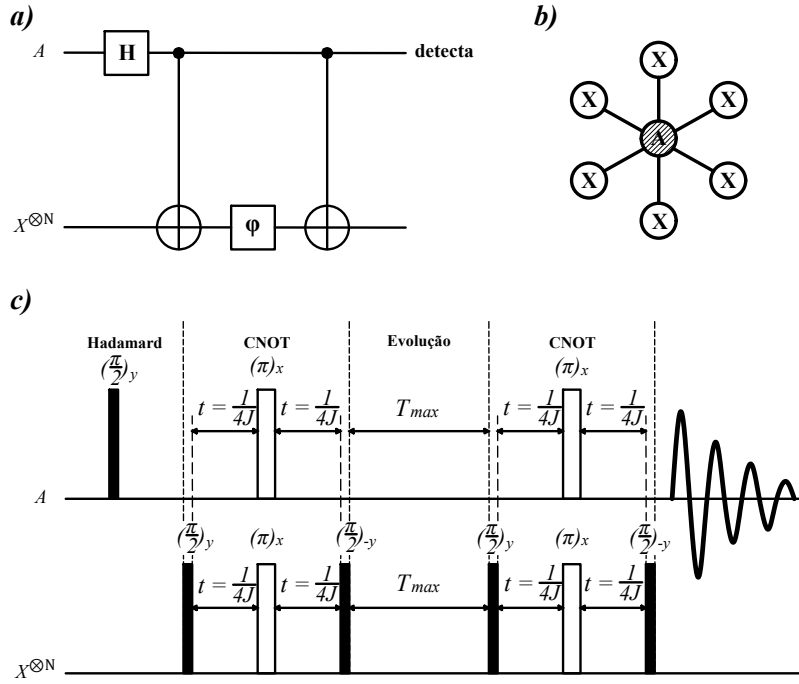


Figura 18 – a) Circuito quântico representando o protocolo de metrologia quântica para medição do campo magnético. b) Diagrama de uma molécula AX_N com simetria de topologia em estrela. c) A seqüência de pulsos de RMN usada para implementar o circuito quântico a). Os pulsos são aplicados na ordem da esquerda para a direita. A porta Hadamard é um pulso de radio-freqüência que gira o spin por um ângulo de $\pi/2$ em torno do eixo y no referencial girante e a porta CNOT pode ser implementado como uma porta Hadamard e sua inversa separadas por uma seqüência de pulsos de eco de spin (um pulso π em ambos os spins e uma evolução sob acoplamento J com tempo total $t = 1/2J$). Todas as portas foram implementados usando técnicas padrão de processamento de informação quântica por RMN (26).

É importante mencionar que os experimentos foram realizados em temperatura ambiente, portanto o sistema de spins foi inicializado no equilíbrio térmico. Nessa situação, o estado inicial dos spins satélite N na molécula não é um estado puro, mas a mistura estatística

$$\rho = \sum_l \rho_{U,D} \quad (4.7)$$

Onde

$$\rho_{U,D} = \sum_i |U, D\rangle \langle U, D| \quad (4.8)$$

U é o número de spins “up”, D é o número de spins “down” e i é o número de permutações indistinguíveis de N spins nos estados $|U, D\rangle$.

Definindo a quantidade $l = |U - D|$ tem-se que $l = 0$ se refere somente a um termo na equação 4.8, a quantidade U de spins “up” e a quantidade D de spins “down” é a mesma,

e cada valor de l maior do que zero corresponde a dois termos obtidos com a equação 4.8: $\rho_{U,D}$ e $\rho_{D,U}$. O maior valor de l corresponde ao estado de máxima superposição, o estado NOON, correspondente aos termos $\rho_{0,N} = |0, N\rangle$ e $\rho_{N,0} = |N, 0\rangle$ da equação 4.8 que, após a implementação do circuito quântico usado aqui, formam o estado NOON (eq. (4.4)).

Para os demais valores de l , estão associados estados que também contêm correlações quânticas mas que não são exatamente estados NOON. Eles também são úteis para metrologia, pois quanto mais o $l = |U - D|$ aumenta, mais fase esses estados adquirem.

Após a aplicação da porta Hadamard e da porta CNOT no circuito da figura 18 esses estados podem ser descritos pela matriz densidade abaixo (8), que corresponde aos estados possíveis para o spin nuclear A e uma mistura dos estados $|U, D\rangle$, estados puros relevantes dos spins nucleares X na amostra. A expressão 4.9 inclui o caso particular $U = N$ e $D = 0$, o estado NOON e a variável i é a quantidade de permutações indistinguíveis de $|U, D\rangle$.

$$\rho_{UDDU} = \sum_i (|0\rangle|U, D\rangle_i + |1\rangle|D, U\rangle_i) \otimes (\langle 0|\langle U, D|_i + \langle 1|\langle D, U|_i) \quad (4.9)$$

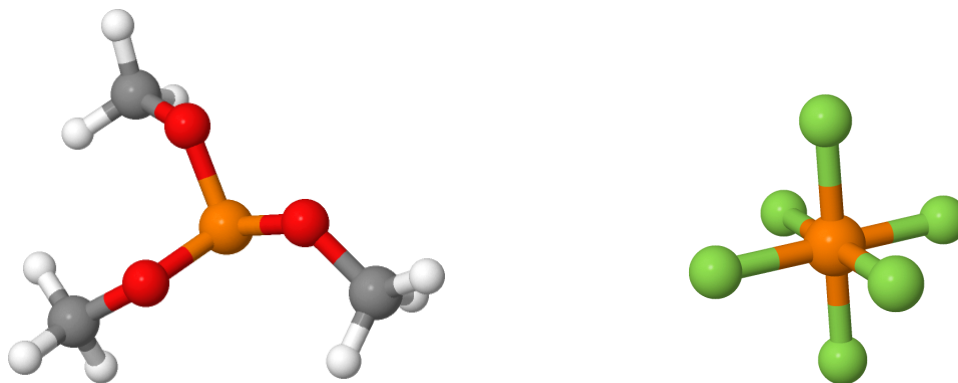
Todos os estados com o mesmo valor de l adquirem fase à mesma taxa e estados com diferentes l podem ser distinguidos observando a linha de ressonância apropriada do spin central (8) (ver figuras 16 a) e 17 a)).

As amostras utilizadas nos experimentos foram amostras de trimetilfosfito (TMP) e de hexafluorofosfato, cujas estruturas moleculares são mostradas na figura 19.

A molécula de TMP contém 10 núcleos com spins $1/2$, um de fósforo ^{31}P e 9 de hidrogênio 1H , com a constante de acoplamento entre esses dois tipos de núcleos sendo $J = 10.52 \text{ Hz}$. O spin do fósforo atua como o spin central e os nove hidrogênios atuam como os spins satélites considerando a topologia em estrela da molécula.

Já a molécula de hexafluorofosfato possui 7 spins nucleares (spin $1/2$), sendo um núcleo de fósforo ^{31}P como spin central e 6 núcleos de fluor ^{19}F como spins periféricos, com a constante de acoplamento sendo $J = 711 \text{ Hz}$.

Os espectros para cada tipo de núcleo são mostrados nas figuras 16, 20, 17 e 21. Nas figuras 16 a) e 17 a) é mostrada a correspondência das linhas centrais de ressonância de spin e cada possível estado de l para as duas moléculas usadas neste trabalho, o TMP e moléculas de hexafluorofosfato. Os valores que l assume para a amostra de TMP são $l = 9, 7, 5, 3, 1$, e no caso do hexafluorofosfato l assume os valores $l = 6, 4, 2, 0$.



- (a) Estrutura molecular do trimetilfosfito. O átomo central é o de fósforo, ligado diretamente a três átomos de oxigênio que por sua vez se ligam a três grupos de CH_3 . Figura obtida de [https://chemapps.stolaf.edu/jmol/jmol.php?model=O\(P\(OC\)OC\)C](https://chemapps.stolaf.edu/jmol/jmol.php?model=O(P(OC)OC)C)
- (b) Estrutura molecular do hexafluorofosfato. O átomo central é o de fósforo, que está rodeado por seis átomos de fluor. Figura obtida de [https://chemapps.stolaf.edu/jmol/jmol.php?model=F\[P-\]\(F\)\(F\)\(F\)\(F\)F](https://chemapps.stolaf.edu/jmol/jmol.php?model=F[P-](F)(F)(F)(F)F)

Figura 19 – Estrutura molecular das moléculas utilizadas neste trabalho, TMP e hexafluorofosfato.

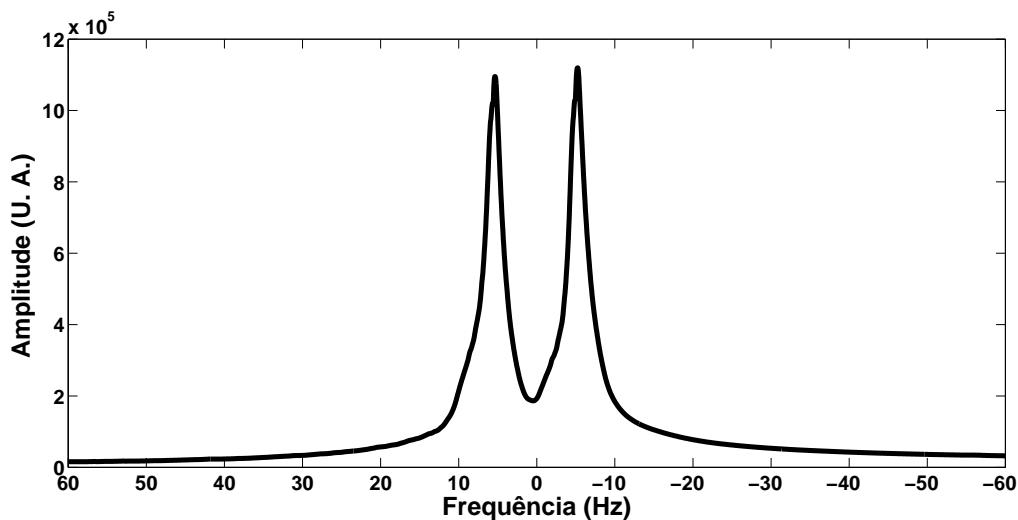


Figura 20 – Espectro inicial do 1H na molécula de TMP. Devido ao acoplamento J dos 9 núcleos de hidrogênio indistinguíveis ao núcleo de fósforo central formam-se dois picos no espectro.

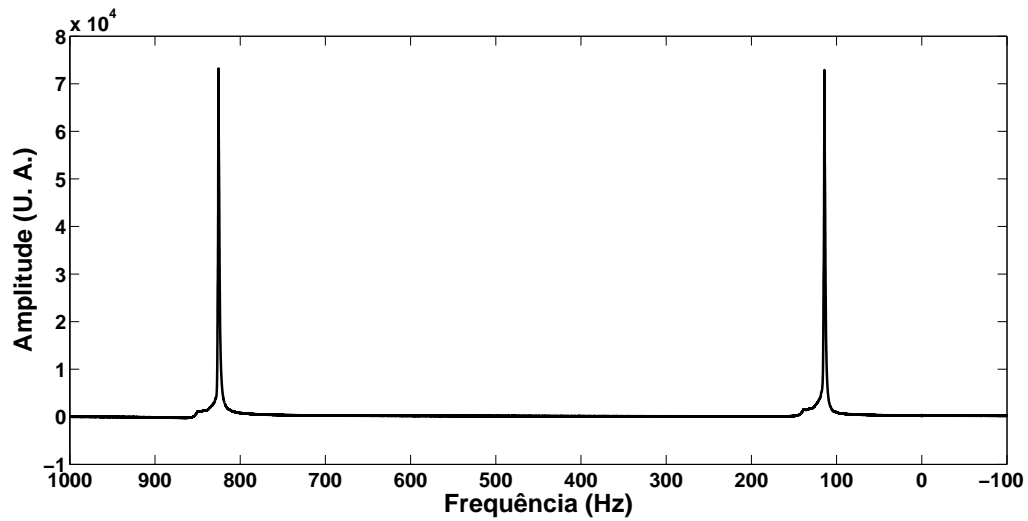
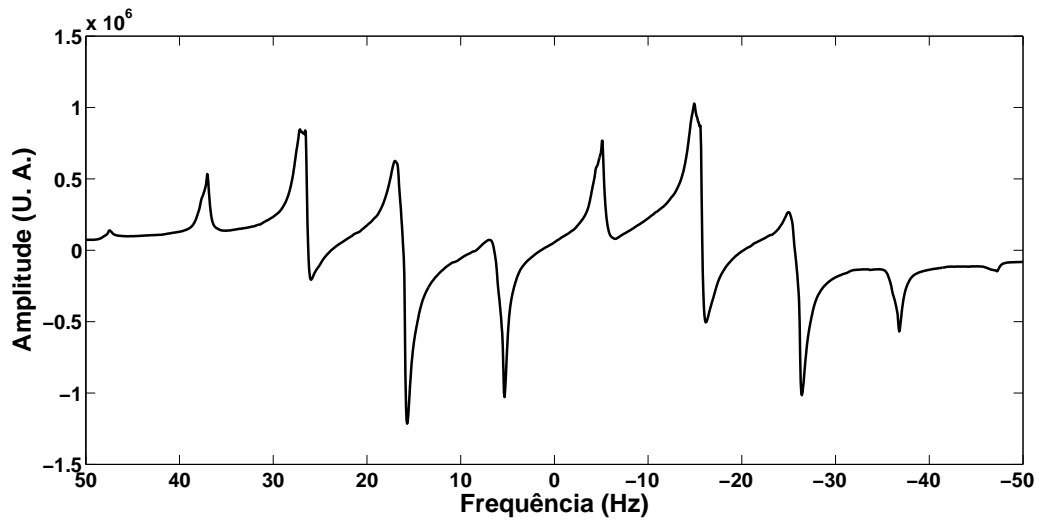
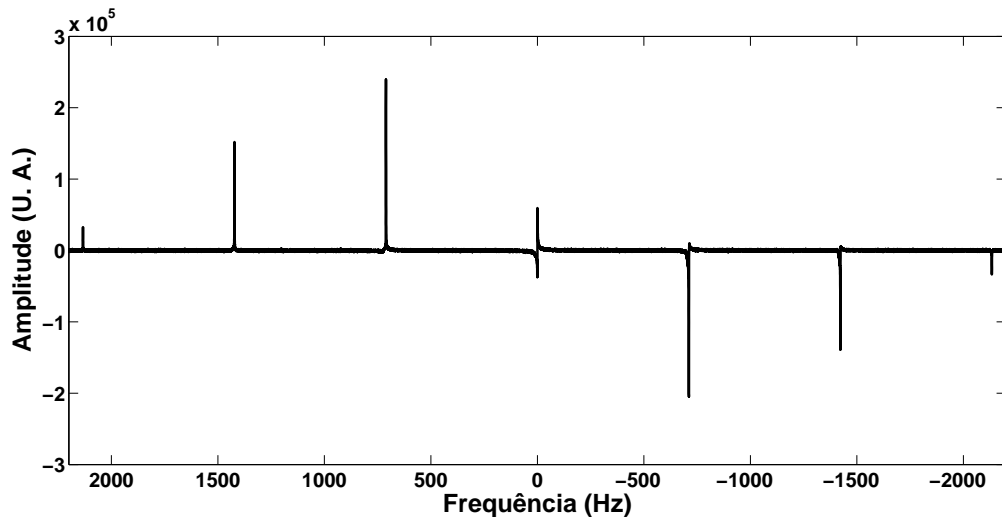


Figura 21 – Espectro inicial do ^{19}F na molécula de hexafluorofosfato. Devido ao acoplamento J dos 6 núcleos de fluor indistinguíveis ao núcleo de fósforo central formam-se dois picos no espectro.

Cada pico no espectro corresponde a um estado quântico possível da molécula (estados $\rho_{U,D}$) e após a aplicação do circuito dos estados NOON (figura 15) obteve-se os espectros abaixo para as duas amostras utilizadas, com cada linha do espectro correspondendo a um estado ρ_{UDDU} (equação 4.9).



(a) O espectro do fósforo para a amostra de TMP após implementação do circuito quântico aqui proposto.



(b) O espectro do fósforo para a amostra de hexafluorofosfato após implementação do circuito quântico aqui proposto.

Figura 22 – Espectros do ^{31}P para ambas amostras após a implementação circuito quântico com tempo de evolução $T_{max} = 2 \text{ ms}$.

4.2 Medidas de campo magnético e efeitos de relaxação

Foi realizada uma série de experimentos para estudar a influência dos efeitos de descoerência dos spins no desempenho do protocolo de medição aqui proposto. Todos os experimentos foram realizados utilizando um espectrômetro Varian 500 MHz.

Um campo de *offset* de $\delta = 11,73 \mu\text{T} \pm 0,17 \times 10^{-3} \mu\text{T}$ foi definido e o protocolo dado na seção 4.1 foi aplicado para as amostras de TMP e de hexafluorofosfato. Foram definidos 4 valores para o tempo de evolução T_{max} (2 ms , 20 ms , 40 ms e 80 ms) e para cada valor de T_{max} foi adquirido um conjunto de 512 espectros, intervalados por um tempo $dt = T_{max}/512$. Também foram realizados experimentos em que os spins do ^1H , para a

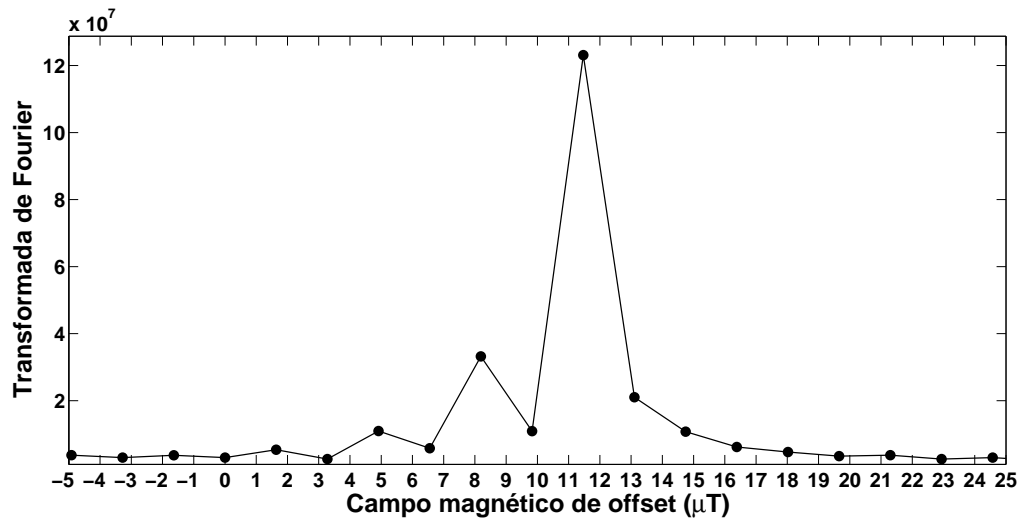
molécula de TMP, e os spins do ^{19}F , para a molécula de hexafluorofosfato, evoluíram no tempo com os valores de T_{max} definidos após a aplicação de somente um pulso $\pi/2$. Todos os FIDs obtidos foram então analisados utilizando rotinas no MATLAB[®].

O processamento dos dados após aquisição envolveu ajustar por lorentzianas os 512 espectros dos spins centrais e os 512 espectros dos spins periféricos de ambas amostras para cada um dos 4 valores de T_{max} . Desses ajustes pôde-se calcular os valores para as magnetizações correspondentes a cada um dos picos nos espectros do fósforo (em ambas moléculas) e construir os gráficos 24 a) e 25 a).

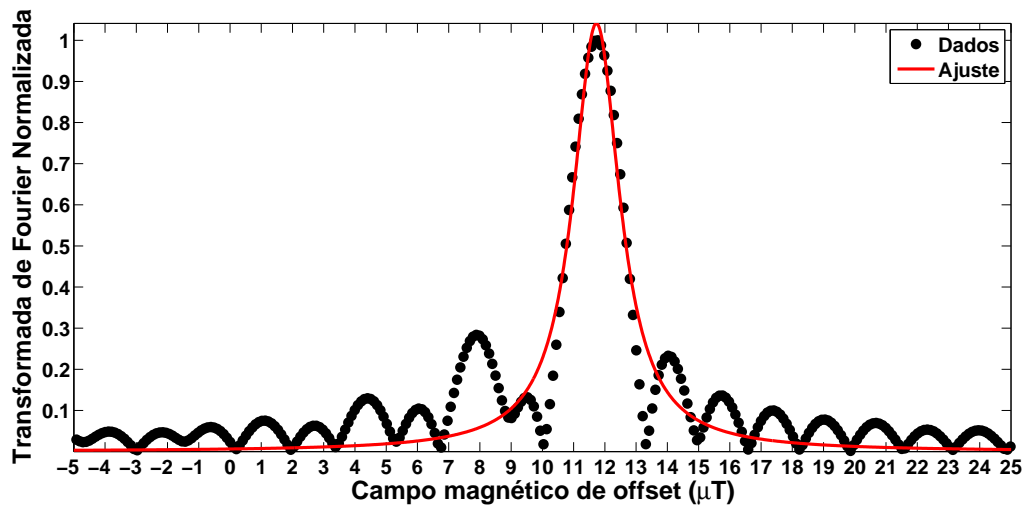
A evolução de cada pico de ressonância no espectro do spin central ao longo dos 512 espectros foi observada para ambas amostras e é mostrada nas figuras 24 a) e 25 a).

Verificou-se que os picos mais externos oscilaram mais rapidamente que os internos, ou seja, adquiriam fase mais rapidamente em resposta ao campo, apresentando maior sensibilidade a ele, como pode ser visto nas figuras 24 a) e 25 a). As oscilações com as menores amplitudes e as maiores frequências referem-se aos estados com $l = 9$, estados NOON ($|9, 0\rangle + |0, 9\rangle$), para a amostra de TMP, e aos estados com $l = 6$, estados NOON ($|6, 0\rangle + |0, 6\rangle$), para a amostra de hexafluorofosfato. A oscilação de maior amplitude na figura 24 a) refere-se a núcleos de hidrogênio isolados (desacoplados), $l = 1$, e na figura 25 a), refere-se aos núcleos de fluor isolados, também com $l = 1$.

Como próximo passo, foram realizadas as transformadas de Fourier com relação ao tempo t das magnetizações; um exemplo do procedimento é mostrado na figura 23 a). Os picos resultantes dessas transformadas de Fourier foram ajustados por funções lorentzianas (exemplificada na figura 23 b)) para estimar o campo de *offset* e o erro associado à medição. O campo magnético de *offset* foi obtido através da expressão para a fase adquirida pelos estados: $\delta = \frac{\varphi}{l\gamma T_{max}}$, em que φ é a fase que foi obtida experimentalmente e γ é o fator giromagnético dos núcleos periféricos ao spin de fósforo central (hidrogênio para a amostra de TMP e fluor para a amostra de hexafluorofosfato). Os resultados disso são mostrados nas figuras 24 b), 25 b) e 26.



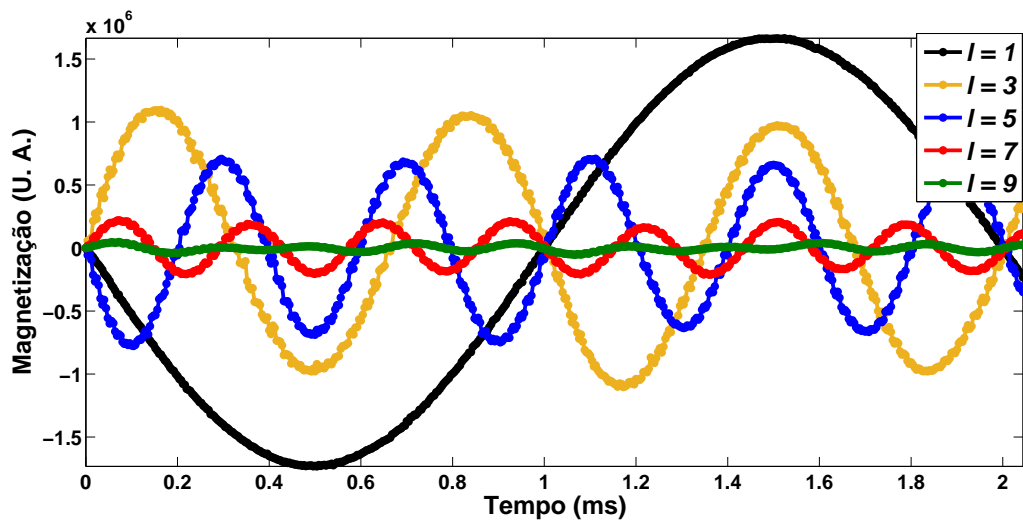
- (a) Transformada de Fourier em relação ao tempo t da magnetização para um pico com $l = 7$ com 512 pontos (pontos pretos no gráfico).



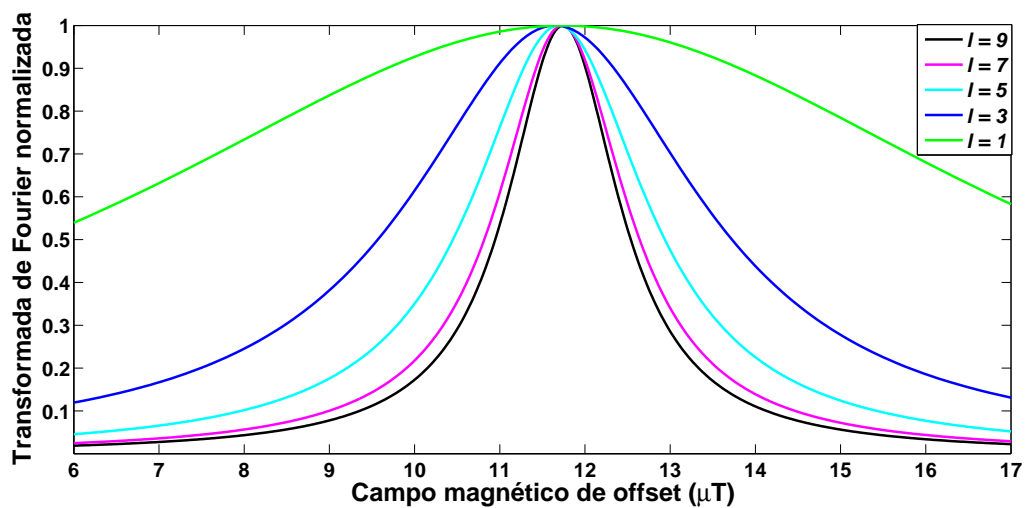
- (b) Transformada de Fourier normalizada em relação ao tempo t da magnetização para um pico com $l = 7$ após adicionar zeros ("zero filling") ao vetor da magnetização (pontos pretos no gráfico) e seu ajuste por uma função lorentziana (curva vermelha).

Figura 23 – Transformadas de Fourier da magnetização antes e após ajuste por função lorentziana.

Os ajustes forneceram os resultados mostrados na figura 26, para ambas as amostras, com o número l ímpar correspondente à amostra de TMP e os valores pares de l para a amostra de hexafluorofosfato.

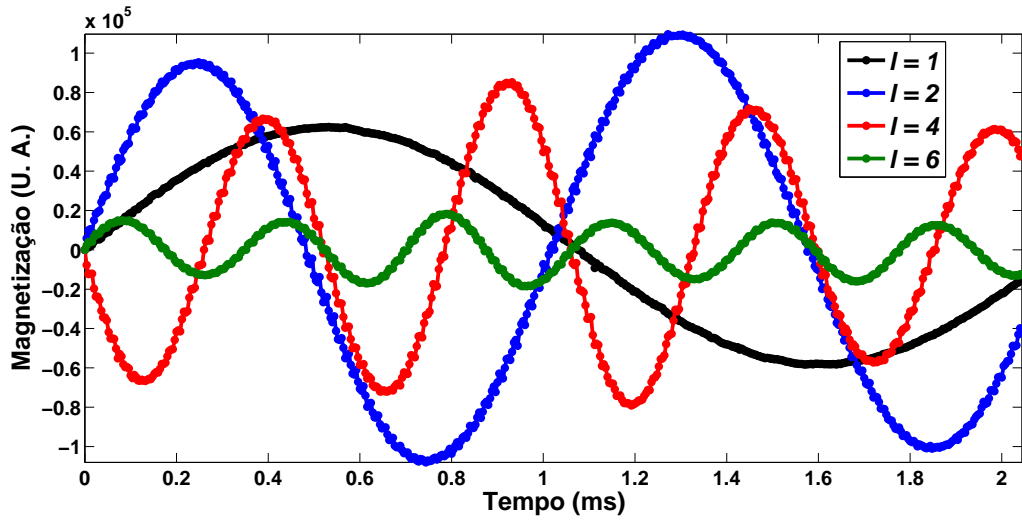


- (a) Evolução dos picos no espectro do fósforo da amostra de TMP, para $T_{max} = 2 \text{ ms}$. A menor curva de amplitude corresponde ao estado com $l = 9$. Quanto maior a amplitude, menor é o valor de l correspondente ($l = 9, 7, 5, 3, 5, 1$).

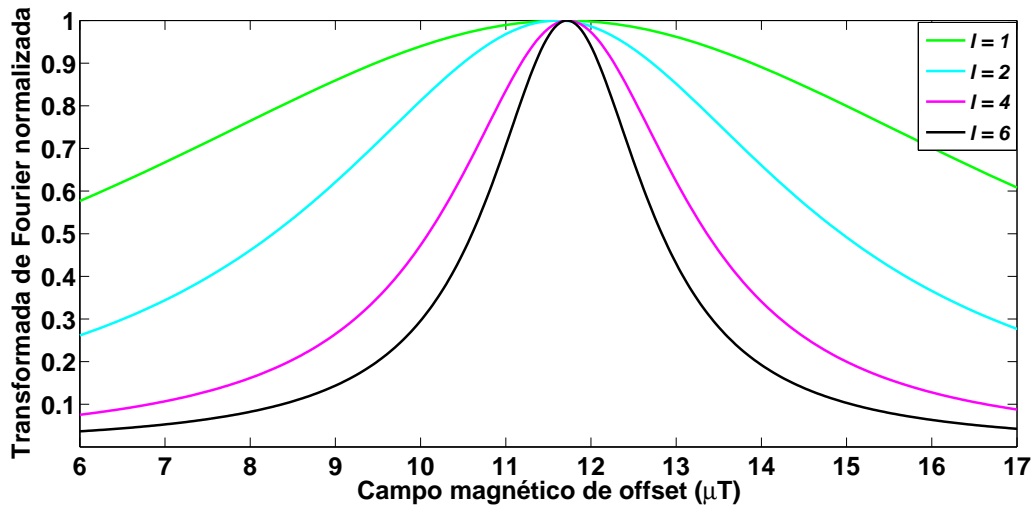


- (b) Transformada de Fourier normalizada com relação ao tempo para picos da amostra de TMP com $l = 9, 7, 5, 3, 1$.

Figura 24 – Evolução dos picos no espectro do fósforo no tempo e Transformada de Fourier dessa evolução para a amostra de TMP.



- (a) Evolução dos picos no espectro do fósforo da amostra de hexafluorofosfato, para $T_{max} = 2 \text{ ms}$. A menor curva de amplitude corresponde ao estado com $l = 6$. Quanto maior a amplitude, menor é o valor de l correspondente ($l = 6, 4, 2, 1$).



- (b) Transformada de Fourier normalizada com relação ao tempo para picos da amostra de hexafluorofosfato com $l = 6, 4, 2, 1$.

Figura 25 – Evolução dos picos no espectro do fósforo no tempo e Transformada de Fourier dessa evolução para a amostra de hexafluorofosfato.

O que se observa da figura 26 é que todos os picos se posicionam em torno do valor previsto do campo magnético (o *offset* colocado, $\delta = 11,73 \mu T$) e que quanto maior for o valor de l do estado dos spins o erro na medida do campo usando esse estado é menor. Isto significa que na estimativa do campo magnético a incerteza cai à medida que estados com l maior são usados, isto é, estados com os maiores valores de l têm um erro menor associado, com o erro aqui quantificado como a Largura à Meia Altura (*Full Width at Half Maximum*, ou FWHM) dos dados ajustados. Considerando que a função lorentziana, que foi utilizada para ajustar os picos das figuras 24 b), 25 b) e 26, tem a seguinte forma:

$$\mathcal{L}(\omega; \gamma) = \frac{\gamma}{\pi((\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2)}, \quad (4.10)$$

a Largura à Meia Altura deste tipo de função é determinada por:

$$FWHM = 2\gamma. \quad (4.11)$$

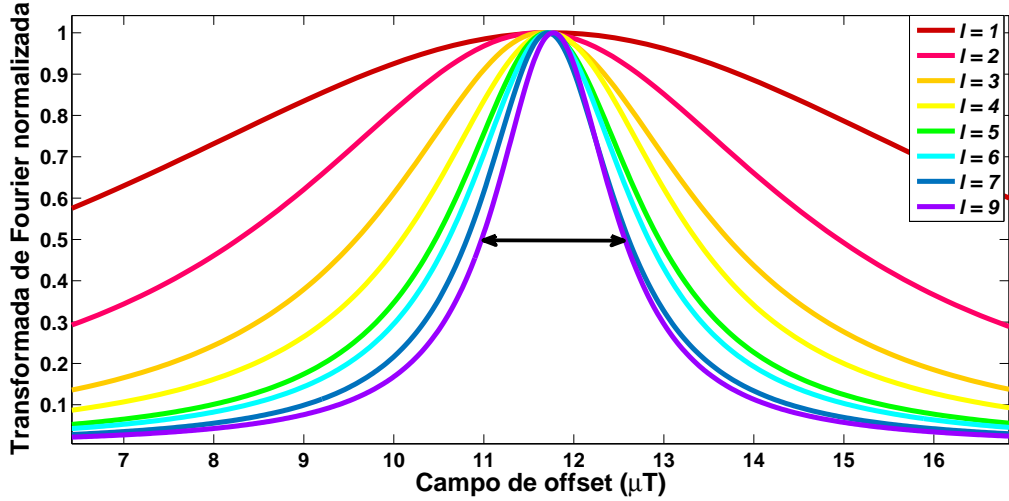


Figura 26 – Transformada de Fourier normalizada em relação ao tempo t para todos os estados da amostra de TMP e de hexafluorofosfato, para $T_{max} = 2 \text{ ms}$. De dentro para fora, as curvas correspondem aos estados com $l = 9, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1$. Pode-se notar que todos os picos estão posicionados em torno do valor previsto do campo magnético (um *offset* de $\delta = 11,73 \mu T$). A estimativa da incerteza do campo magnético cai quando são usados estados com l mais altos.

Com o objetivo de quantificar a vantagem do protocolo quântico sobre um protocolo padrão de medição utilizamos a razão definida no capítulo 3 seção 3.5.2.

Esta quantidade, R_∞ é calculada em (20) e é derivada de uma razão entre o desvio-padrão mínimo de um parâmetro de acordo com o limite de Cramér-Rao relativo a um protocolo clássico, onde o spin evolui não correlacionado ($l = 1$) e o erro mínimo para o mesmo parâmetro obtido ao usar uma estratégia quântica como a apresentada na figura (18). A expressão para R_∞ apresentada em (20) é

$$R_\infty = e^{\beta T_{max}} \sqrt{1 - 2N\alpha T_{max}(1 - N\alpha T_{max})} \quad (4.12)$$

onde β é a taxa de decaimento do estado correlacionado de N spins, α é a taxa de decaimento para o estado de um único spin (não correlacionado) e T_{max} é o tempo de evolução dos spins no circuito.

De acordo com (20), se a descoerência do estado NOON não for muito agressiva, a estratégia quântica pode superar a estratégia clássica (estratégia de aplicar apenas um pulso de $\pi/2$ e deixar o sistema de spin evoluir). No limite em que os spins desse estado correlacionado sofrem descoerência na mesma taxa que o spin isolado (geralmente

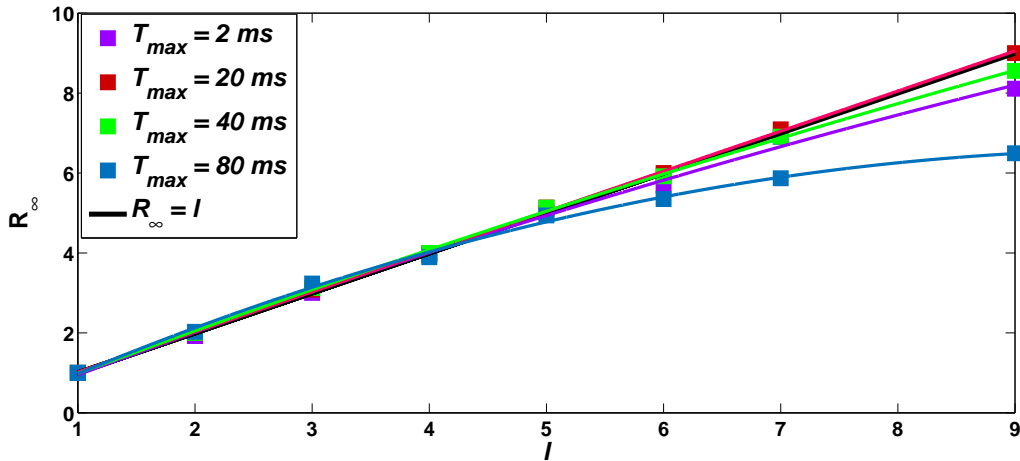


Figura 27 – Razão do erro do spin isolado (“ erro clássico ”) sobre erro do estado de NOON (R_∞) versus l . A quantidade R_∞ refere-se à vantagem de usar ou não uma estratégia quântica de preparação de estados (segundo (20)).

esse estado se torna descoerente mais rápido que os estados não correlacionados), essa quantidade R_∞ aumenta linearmente com N .

Isso é mostrado experimentalmente na figura (27), onde a razão R_∞ foi obtida como a razão entre o FWHM para as estratégias clássica ($l = 1$) e quântica com diferentes valores de l , $l = 6, 4, 2$ (para a molécula de hexafluorofosfato) e com $l = 9, 7, 5, 3$ (para a molécula de TMP).

Para valores pequenos de l a quantidade R_∞ escala linearmente com N , o que indica que a incerteza da estimativa de parâmetros é de $1/N$, análogo ao limite de Heisenberg. Com o aumento de l , o desempenho observado do protocolo quântico é pior do que o esperado, devido ao fato de que os efeitos de descoerência são muito mais severos para estados NOON de ordem alta. No entanto, em todos os casos analisados na figura (27), o protocolo quântico é vantajoso em relação à sua contraparte clássica. O melhor desempenho ocorre para $T_{max} = 20 \text{ ms}$; a existência de um tempo ideal foi prevista por (20). Esse tempo ideal deve-se ao fato de que se fosse utilizado um valor de $T_{max} = 0 \text{ ms}$ ou muito próximo de zero os spins sensores (spins nos estados correlacionados) não teriam tempo suficiente de interagir e adquirir informação sobre o ambiente que investigam e, ao passo que se o T_{max} fosse da ordem do valor de T_2^* (a taxa de descoerência de um spin sendo considerada como $\alpha = -1/T_2^*$), a descoerência dos spins acabaria com o ganho na fase que os estados NOON adquirem em relação ao estados do spin isolado, situações das quais se conclui que se faz necessário um tempo intermediário entre esses dois casos para que se observe a vantagem de se utilizar uma estratégia quântica de medição em vez de uma estratégia clássica.

4.3 Termômetro de RMN usando estados NOON

O termômetro quântico de RMN foi implementado usando a amostra de hexafluorofosfato, onde os núcleos de flúor são os spins-sonda. É comum em RMN para usar propriedades físicas que são dependentes da temperatura, como o deslocamento químico, para medir a temperatura da amostra (63), (64).

O deslocamento químico surge porque os elétrons nas camadas mais externas e nas ligações químicas internas a uma molécula geram pequenos campos magnéticos que se somam ou subtraem ao campo magnético externo B_0 (27); os elétrons ao redor do núcleo atuam blindando (ou desblindando) este, de maneira que o núcleo vai sentir um campo magnético local menor (ou maior) do que o campo magnético externo. Esta blindagem é quantificada pela constante de blindagem σ , cujo valor depende de vários fatores, como do movimento médio da nuvem eletrônica das moléculas, da presença dos núcleos vizinhos, de efeitos moleculares como anisotropia, dentre outros (65). Ademais, todas as constantes de blindagem têm uma dependência intrínseca na temperatura, relacionada à ocupação e natureza dos níveis de energia vibracionais da molécula (65).

A temperatura altera as constantes de blindagem da seguinte maneira: à medida que se aumenta a temperatura, os movimentos rotacionais e vibracionais das moléculas levam à, por exemplo, quebras e novas conformações de ligações químicas que vão fazer com que os elétrons desblindem os núcleos (a constante de blindagem diminui), o que leva os núcleos a sentirem um campo magnético mais forte e, conseqüentemente, terem uma frequência de Larmor maior, detectada nos espectros de RMN.

Neste trabalho, o termômetro foi construído da seguinte maneira: fixou-se a temperatura em $22\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 0,05\text{ }^\circ\text{C}$) e adquiriu-se o espectro do spin central da molécula de hexafluorofosfato para se obter o deslocamento químico à essa temperatura; então, em seguida, a temperatura foi alterada de $22\text{ }^\circ\text{C}$ a $30\text{ }^\circ\text{C}$ em passos de $1\text{ }^\circ\text{C}$ e, para cada temperatura, o protocolo quântico (figura 18) foi aplicado para medir a variação do deslocamento químico devido à mudança de temperatura.

Similarmente ao procedimento anterior de medição de campos magnéticos, os espectros forneceram as magnetizações relativas a cada pico e transformadas de Fourier (dessas magnetizações) com respeito a t foram realizadas (figura 28) para o estado NOON ($l = 6$) da amostra de hexafluorofosfato, que por sua vez, forneceram o deslocamento químico em função da temperatura mostrada na figura 29. Esse termômetro mostrado na figura 29 forneceu uma sensibilidade dos spins-sonda de $\approx 85\text{ nT}/^\circ\text{C}$. É importante notar que essa sensibilidade depende apenas dos núcleos de spin e seu ambiente molecular.

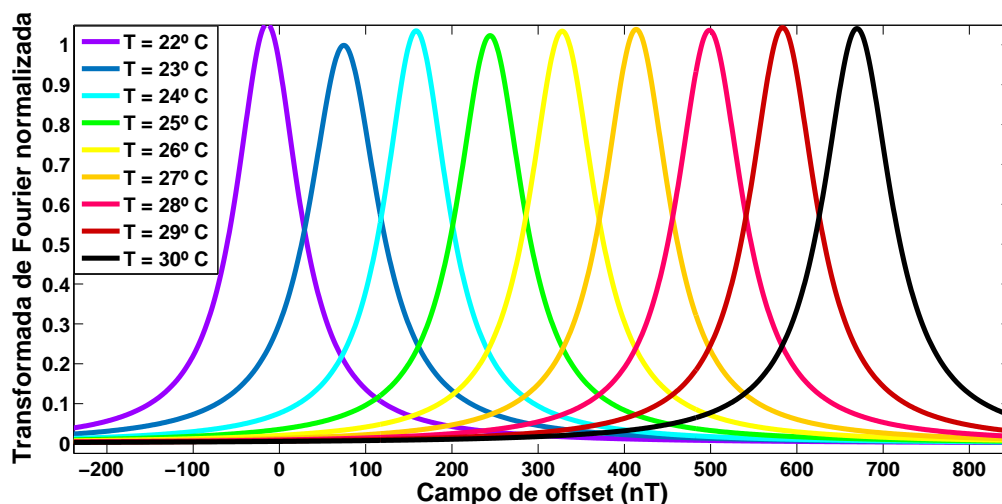


Figura 28 – Transformada de Fourier normalizada em relação ao tempo t para o estado NOON ($l = 6$) da amostra de hexafluorofosfato medida a 9 valores de temperatura, com $T_{max} = 53 \text{ ms}$. A figura mostra o aumento do deslocamento químico de acordo com o aumento no valor da temperatura na amostra, de poucos nanoteslas de campo magnético para centenas de nanotesla do campo.

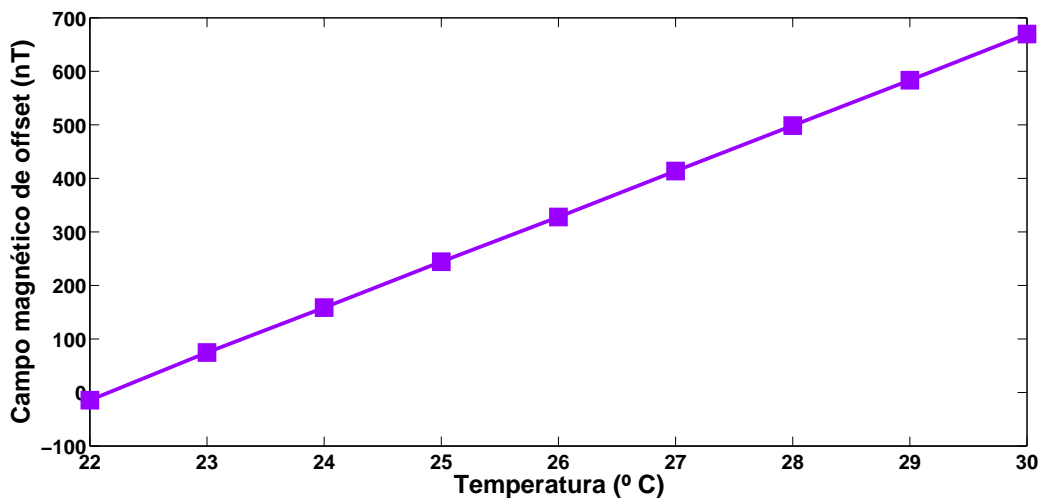


Figura 29 – Campo magnético de *offset* (deslocamento químico) *versus* temperatura para os estados NOON da amostra de hexafluorofosfato com $l = 6$. A constante de proporcionalidade entre o deslocamento químico e a temperatura é a sensibilidade do termômetro e é de aproximadamente $85 \text{ nT}/^{\circ}\text{C}$.

A melhoria de caráter quântico na detecção de temperatura pode ser visualizada na figura 30. Nesta figura é mostrado o resultado obtido do termômetro quântico medido em um valor da temperatura, $T = 26 \text{ }^{\circ}\text{C}$, isto é, utilizando os espectros das amostras obtidos à essa temperatura. O erro na medição de temperatura é quantificado pelo FWHM das curvas mostradas em 30. É possível ver que selecionar estados com valores diferentes de l resulta em erros diferentes, com o estado NOON mostrando o menor erro.

Para o estado com $l = 2$, o erro, que foi obtido medindo-se a FWHM (e dividindo por 2) da curva correspondente ao estado $l = 2$ no gráfico 30, é $\pm 1,6 \text{ }^\circ\text{C}$. Similarmente, quando o termômetro é inicializado no estado NOON para realizar a medição, isto é, o estado com $l = 6$, o erro obtido é $\pm 0,6 \text{ }^\circ\text{C}$, como é mostrado no gráfico 30 a largura da curva verde. A contraparte clássica (termômetro usando estados não emaranhados), correspondente ao estado $l = 1$, resulta em um erro na medição de $\pm 3,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (figura 30, o pico mais largo no gráfico).

A partir desses resultados, pode-se observar que o escalonamento do erro, σ , com l , é aproximadamente o limite de Heisenberg (que ocorre quando $\sigma \propto l^{-1}$) usando este termômetro, mais precisamente $\sigma \propto l^{-0,94}$ como mostrado na figura 31. É importante mencionar que a medição também pode ser melhorada usando mais pontos na transformada de Fourier (adquirindo mais espectros no intervalo de tempo T_{max}) ou usando protocolos para mitigar os efeitos de decoerência (66), (67).

A melhoria no sensoriamento de temperatura é devido ao fato de que o campo magnético local é diretamente proporcional à temperatura. Os erros associados ao mapeamento do campo magnético com a temperatura são os mesmos para ambas as estratégias, quântica e clássica. Assim, quanto mais precisamente medirmos o campo magnético local, mais precisamente a medição da temperatura da amostra é realizada, como foi feito neste trabalho.

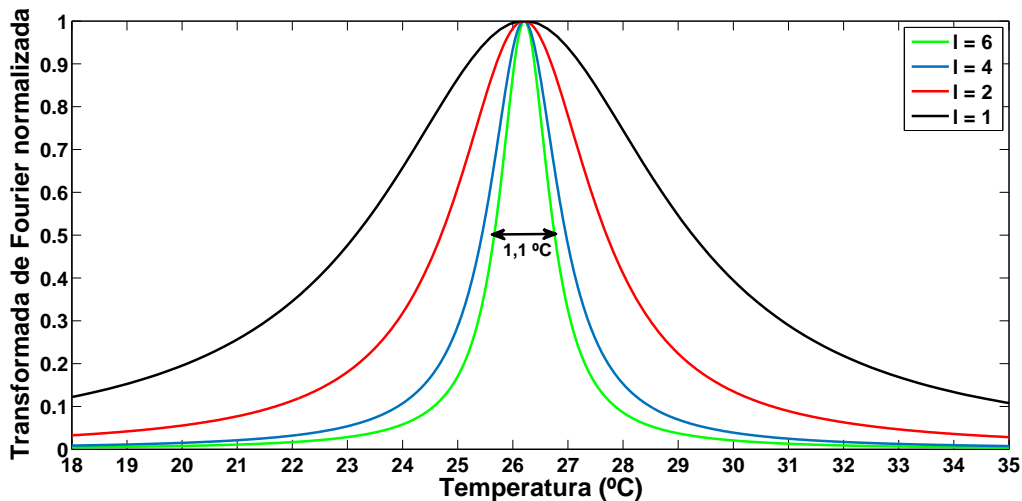


Figura 30 – Transformada de Fourier normalizada em relação ao tempo t para o estado NOON ($l = 6$) e para os estados com $l = 4$, $l = 2$ e $l = 1$ da amostra de hexafluorofosfato medida no valor da temperatura $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$. Usando a relação entre o campo magnético local e a temperatura mostrada na figura 29 é possível mostrar nesta figura que selecionar estados com valores diferentes de l dá erros diferentes (o FWHM das curvas) na medição de temperatura, com o estado NOON (linha verde) mostrando o menor FWHM quando comparado com os outros 3 estados, especialmente em comparação com o estado $l = 1$, a contrapartida clássica para o termômetro.

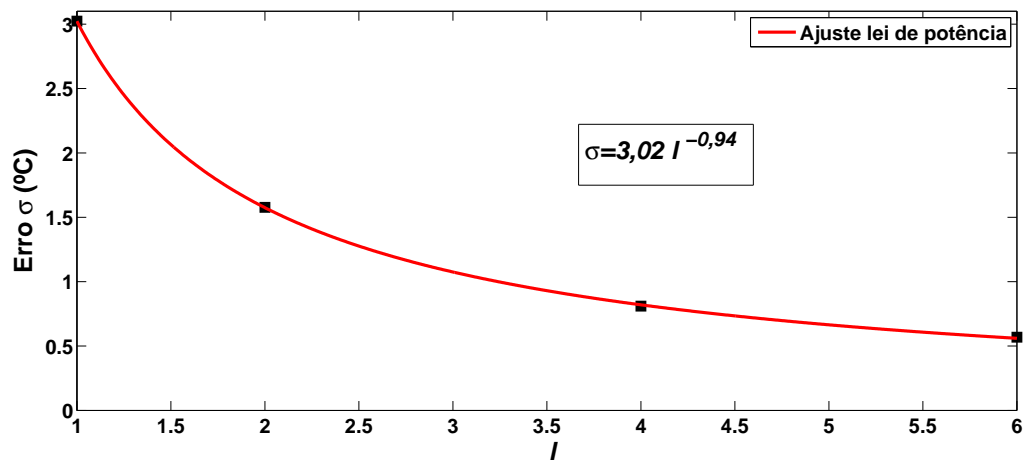


Figura 31 – Erro *versus* l . O gráfico mostra os erros associados às medições da temperatura, obtidas a partir do FWHM dos picos mostrados na figura 30. O escalonamento do erro, σ , com l é aproximadamente o limite de Heisenberg (que ocorre quando o expoente é -1 no ajuste da lei de potência dos dados) usando este termômetro.

5 Conclusão

A Metrologia Quântica é uma área de pesquisa científica bastante frutífera, com as aplicações da Mecânica Quântica variando entre temas distintos como medição de tempo, medição de temperatura, imageamento de material biológico dentre outros.

Nesta seara, a técnica de RMN é particularmente útil devido à sua notável característica de permitir um fino controle sobre os spins nucleares. Por meio da implementação de circuitos quânticos utilizando RMN é possível propor protocolos quânticos para executar variadas tarefas como medições de parâmetros com precisão aumentada.

Esta tese pôde contribuir para a área de Metrologia Quântica no sentido de que foi possível demonstrar o funcionamento de um termômetro quântico com precisão bem próxima ao limite de Heisenberg, algo não mostrado na literatura até então e rendeu a publicação de um artigo no jornal *Quantum Information Processing* (68).

Foram realizados experimentos para estudar o efeito da decoerência dos spins nos estados NOON utilizando as amostras de trimetilfosfito e de hexafluorofosfato. Constatou-se que a descoerência dos spins impedia que a medição do campo magnético local atingisse a melhor precisão teórica possível (o limite de Heisenberg) exceto pelo tempo de detecção de $T_{max} = 20 \text{ ms}$ no circuito quântico utilizado.

O experimento do termômetro quântico foi realizado com a amostra de hexafluorofosfato ($N = 6$ spins idênticos preparados no estado NOON) e mostrou que a medida da temperatura teve seu erro escalando aproximadamente igual ao limite de Heisenberg, escalando com $\sigma \propto N^{-0,94}$.

Experimentos deste tipo, na Termometria Quântica, podem ter muitas aplicações. Trabalhos futuros poderão ser dedicados a estudar a possibilidade de se desenvolver aplicações de RMN na Termometria Quântica, tais como monitoramento da temperatura e confecção de mapas de temperatura (69) de amostras durante reações químicas, por exemplo. Outros trabalhos também poderão ser dedicados a investigar formas de melhorar os protocolos de Termometria Quântica usando métodos de desacoplamento dinâmico (66), (67), (50) para atenuar os efeitos de descoerência.

Referências

- 1 DEGEN, C. L.; REINHARD, F.; CAPPELLARO, P. Quantum sensing. *Reviews of Modern Physics*, v. 89, p. 035002, 2017. Citado na página 12.
- 2 GIOVANNETTI, V.; LLOYD, S.; MACCONE, L. Advances on quantum metrology. *Nature Photonics*, v. 5, p. 222–229, 2011. Citado na página 12.
- 3 MODI, K. et al. Quantum correlations in mixed-state metrology. *Physical Review X*, v. 1, p. 021022, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 12, 13 e 44.
- 4 ESCHER, B. M.; FILHO, R. L. de M.; DAVIDOVICH, L. General framework for estimating the ultimate precision limit in noisy quantum-enhanced metrology. *Nature Physics*, v. 7, p. 406–411, 2011. Citado na página 12.
- 5 GIROLAMI, D. et al. Quantum discord determines the interferometric power of quantum states. *Physical Review Letters*, v. 112, p. 210401, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 13.
- 6 GIOVANNETTI, V.; LLOYD, S.; MACCONE, L. Quantum-enhanced measurements: beating the standard quantum limit. *Science*, v. 306, p. 1330–1336, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 12, 35 e 44.
- 7 TAYLOR, M. A.; BOWEN, W. P. Quantum metrology and its application in biology. *Physics Reports*, v. 615, p. 1–59, 2016. Citado na página 12.
- 8 JONES, J. A. Magnetic field sensing beyond the standard quantum limit using 10-spin n00n states. *Science*, v. 324, p. 1166–1168, 2009. Citado 8 vezes nas páginas 12, 13, 35, 39, 44, 45, 47 e 54.
- 9 WALTHER, P. et al. De broglie wavelength of a non-local four-photon state. *Nature*, v. 429, p. 158–161, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 35.
- 10 SHUKLA, A.; SHARMA, M.; MAHESH, T. Noon states in star-topology spin-systems: Applications in diffusion studies and rf inhomogeneity mapping. *Chemical Physics Letters*, v. 592, p. 227–231, 2014. Citado 4 vezes nas páginas 12, 13, 35 e 44.
- 11 CRAMÉR, H. *Mathematical Methods of Statistics*. United States of America: Princeton University Press, 1946. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 35.
- 12 GIOVANNETTI, V.; LLOYD, S.; MACCONE, L. Quantum metrology. *Physical Review Letters*, v. 36, n. 010401, p. 1–4, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 38.
- 13 LEE, H.; KOK, P.; DOWLING, J. P. A quantum rosetta stone for interferometry. *Journal of Modern Optics*, v. 49, n. 14-15, p. 2325–2338, 2002. Citado na página 12.
- 14 ISRAEL, Y.; ROSEN, S.; SILBERBERG, Y. Supersensitive polarization microscopy using noon states of light. *Physical Review Letters*, v. 112, p. 103604, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 35.

- 15 NAPOLITANO, M. et al. Interaction-based quantum metrology showing scaling beyond the heisenberg limit. *Nature*, v. 471, p. 486–489, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 35.
- 16 SIMMONS, S. et al. Magnetic field sensors using 13-spin cat states. *Physical Review A*, v. 82, n. 022330, p. 1–5, 2010. Citado 5 vezes nas páginas 13, 35, 44, 45 e 47.
- 17 HENDERSON, L.; VEDRAL, V. Classical, quantum and total correlations. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, v. 34, n. 35, p. 6899–6905, 2001. Citado na página 13.
- 18 MODI, K. et al. Unified view of quantum and classical correlations. *Physical Review Letters*, v. 104, p. 080501, 2010. Citado na página 13.
- 19 TILMA, T. et al. Entanglement is not a critical resource for quantum metrology. *Physical Review A*, v. 81, p. 022108, 2010. Citado na página 13.
- 20 SCHAFFRY, M. et al. Quantum metrology with molecular ensembles. *Physical Review A*, v. 82, n. 042114, p. 1–5, 2010. Citado 6 vezes nas páginas 13, 42, 43, 44, 62 e 63.
- 21 DOWLING, J. P. Quantum optical metrology the lowdown on high-n00n states. *Contemporary Physics*, v. 49:2, p. 125–143, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 13, 38 e 39.
- 22 RABI, I. I. et al. The molecular beam resonance method for measuring nuclear magnetic moments. the magnetic moments of ${}^3\text{Li}^6$, ${}^3\text{Li}^7$ and ${}^9\text{F}^{19}$. *Physical Review*, v. 55, p. 526–535, 1939. Citado na página 15.
- 23 BLOCH, F. Nuclear induction. *Physical Review*, v. 70, p. 460–474, 1946. Citado na página 15.
- 24 BLOCH, F.; HANSEN, W. W.; PACKARD, M. The nuclear induction experiment. *Physical Review*, v. 70, p. 474, 1946. Citado na página 15.
- 25 PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physical Review*, v. 69, p. 37–38, 1946. Citado na página 15.
- 26 OLIVEIRA, I. S. et al. *NMR Quantum Information Processing*. The Netherlands: Elsevier, 2007. Citado 7 vezes nas páginas 16, 17, 19, 29, 32, 34 e 53.
- 27 LEVITT, M. H. *Spin Dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. Great Britain: John Wiley & Sons Ltd, 2008. Citado 11 vezes nas páginas 16, 17, 22, 23, 26, 27, 29, 30, 34, 48 e 64.
- 28 REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, 1965. Citado na página 18.
- 29 SLICHTER, C. P. *Principles of Magnetic Resonance*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1990. Citado na página 21.
- 30 RULE, G. S.; HITCHENS, T. K. *Fundamentals of Protein NMR Spectroscopy*. The Netherlands: Springer, 2006. Citado na página 24.

- 31 CORY, D. G.; PRICE, M. D.; HAVEL, T. F. Nuclear magnetic resonance spectroscopy an experimentally accessible paradigm for quantum computing. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, v. 120, p. 82–101, 1998. Citado na página 29.
- 32 GERSHENFELD, N. A.; CHUANG, I. L. Bulk spin-resonance quantum computation. *Science*, v. 275, p. 350–356, 1997. Citado 3 vezes nas páginas 29, 33 e 34.
- 33 JONES, J. A.; MOSCA, M. Implementation of a quantum algorithm on a nuclear magnetic resonance quantum computer. *The Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 1648, 1998. Citado na página 29.
- 34 PRAVIA, M. et al. Observations of quantum dynamics by solution-state nmr spectroscopy. *Concepts in Magnetic Resonance*, v. 11, p. 225–238, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 29, 30 e 33.
- 35 NIELSEN, M. A.; CHUANG, I. L. *Computação Quântica e Informação Quântica*. Porto Alegre: Bookman, 2005. Citado 4 vezes nas páginas 29, 30, 32 e 34.
- 36 SOUZA, A. M. et al. Nuclear spin 3/2 electric quadrupole relaxation as a quantum computation process. *Quantum Information & Computation*, v. 10, n. 7, p. 653–668, 2010. Citado na página 30.
- 37 DAS, R.; KUMAR, A. Experimental implementation of a quantum algorithm in a multiqubit nmr system formed by an oriented 7/2 spin. *Applied Physics Letters*, v. 89, p. 024107, 2006. Citado na página 30.
- 38 KNILL, E.; CHUANG, I.; LAFLAMME, R. Effective pure states for bulk quantum computation. *Physical Review A*, v. 57, p. 3348–3363, 1998. Citado na página 30.
- 39 JONES, J. A. Nmr quantum computation. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 38, p. 325–360, 2001. Citado na página 31.
- 40 GASIOROWICZ, S. *Quantum Physics, Third Edition*. [S.l.]: Wiley, 2003. Citado na página 32.
- 41 BALIAN, R. *From Microphysics to Macrophysics Methods and Applications of Statistical Physics. Volume I*. [S.l.]: Springer, 2007. Citado na página 33.
- 42 CRAMÉR, H. *Mathematical Methods of Statistics*. United States of America: Princeton University Press, 1946. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 40.
- 43 FISHER, R. A. Theory of statistical estimation. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 22, p. 700–725. Citado na página 40.
- 44 RAO, C. R. Information and the accuracy attainable in the estimation of statistical parameters. *Bulletin of Calcutta Mathematical Society*, v. 37, n. 3, p. 81–91, 1945. Citado na página 40.
- 45 CASELLA, G.; BERGER, R. L. *Statistical Inference*. United States of America: Duxbury, 2002. Citado na página 40.
- 46 HELSTROM, C. W. Quantum detection and estimation theory. *Journal of Statistical Physics*, v. 1, n. 2, p. 231–252, 1969. Citado na página 41.

- 47 CAVASSILA, S. et al. Cramér-rao bound expressions for parametric estimation of overlapping peaks: Influence of prior knowledge. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 143, p. 311–320, 2000. Citado na página 42.
- 48 AOLITA, L. et al. Scaling laws for the decay of multiqubit entanglement. *Physical Review Letters*, v. 100, p. 080501, 2008. Citado na página 44.
- 49 AFEK, I.; AMBAR, O.; SILBERBERG, Y. High-noon states by mixing quantum and classical light. *Science*, v. 328 (5980), p. 879–881, 2010. Citado na página 44.
- 50 KHURANA, D.; UNNIKRISHNAN, G.; MAHESH, T. S. Spectral investigation of the noise influencing multiqubit states. *Physical Review A*, v. 94, p. 062334, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 68.
- 51 AASI, J. et al. Enhanced sensitivity of the ligo gravitational wave detector by using squeezed states of light. *Nature Photonics*, v. 7, p. 613–619, 2013. Citado na página 44.
- 52 AUCCAISE, R. et al. Spin squeezing in a quadrupolar nuclei nmr system. *Physical Review Letters*, v. 114, p. 043604, 2015. Citado na página 44.
- 53 SOARES-PINTO, D. O. et al. On the quantumness of correlations in nuclear magnetic resonance. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 370, p. 4821–4836, 2012. Citado na página 44.
- 54 HUANG, Y.-F. et al. Experimental generation of an eight-photon greenberger-horne-zeilinger state. *Nature Communications*, v. 546, p. 4821–4836, 2011. Citado na página 44.
- 55 STACE, T. M. Quantum limits of thermometry. *Physical Review A*, v. 82, p. 011611, 2010. Citado na página 45.
- 56 XIE, D.; XU, C.; WANG, A. Optimal quantum thermometry by dephasing. *Quantum Information Processing*, v. 16, p. 155, 2017. Citado na página 45.
- 57 SAUNAVAARA, J.; JOKISAARI, J. Determination of sample temperature and temperature stability with ^{129}xe nmr. *Journal of Magnetic Resonance*, v. 180, p. 58–62, 2006. Citado na página 46.
- 58 RAITZ, C. et al. Experimental implementation of a nonthermalizing quantum thermometer. *Quantum Information Processing*, v. 14, p. 37–46, 2015. Citado na página 46.
- 59 THAM, W. K. et al. Simulating and optimising quantum thermometry using single photons. *Scientific Reports*, v. 6, p. 38822. Citado na página 46.
- 60 KUCSKO, G. et al. Nanometre-scale thermometry in a living cell. *Nature*, v. 500, p. 54–58, 2013. Citado na página 46.
- 61 NEUMANN, P. et al. High-precision nanoscale temperature sensing using single defects in diamond. *Nano Letters*, v. 13(6), p. 2738–2742, 2013. Citado na página 46.
- 62 PANDE, V. R. et al. Strong algorithmic cooling in large star-topology quantum registers. *Physical Review A*, v. 96, p. 012330, 2017. Citado na página 47.

- 63 WEBB, A. G. Temperature measurements using nuclear magnetic resonance. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, v. 45, p. 1–67, 2002. Citado na página 64.
- 64 BORNAIS, J.; BROWNSTEIN, S. A low-temperature thermometer for ^1H , ^{19}F , and ^{13}C . *Journal of Magnetic Resonance*, v. 29, p. 207–211, 1978. Citado na página 64.
- 65 HARRIS, R. K. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: A Physicochemical View*. Hong Kong: Longman Scientific & Technical, 1986. Citado na página 64.
- 66 SOUZA, A. M.; ALVAREZ, G. A.; SUTER, D. Robust dynamical decoupling for quantum computing and quantum memory. *Physical Review Letters*, v. 106, p. 240501, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 68.
- 67 SUTER, D.; ALVAREZ, G. A. Protecting quantum information against environmental noise, reviews of modern physics. *Reviews of Modern Physics*, v. 88, p. 041001, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 66 e 68.
- 68 UHLIG, C. V. H. B. et al. Experimental implementation of an nmr noon state thermometer. *Quantum Information Processing*, v. 18, p. 294, 2019. Citado na página 68.
- 69 JARENWATTANANON, N. N. et al. Thermal maps of gases in heterogeneous reactions. *Nature*, v. 502, p. 537–540, 2013. Citado na página 68.