

TESE DE DOUTORADO

EMARANHAMENTO TÉRMICO E SIMULAÇÕES  
QUÂNTICAS DE SISTEMAS MAGNÉTICOS POR  
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

DIOGO DE OLIVEIRA SOARES PINTO

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS  
RIO DE JANEIRO, ABRIL DE 2009

*À minha mãe, meu pai e meu irmão.*

# AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar agradecendo aos meus orientadores Ivan S. Oliveira e Mario S. Reis. Os dois foram muito mais do que orientadores, foram amigos. Além de agradecer por tudo que os dois me ensinaram e pela paciência que tiveram comigo, agradeço também o incentivo, principalmente nos momentos mais difíceis.

Agradeço também ao amigo Roberto S. Sarthour com quem muito aprendi durante o doutorado. As conversas com ele sempre me ajudaram muito.

Agradeço aos Profs. Tito J. Bonagamba e Eduardo R. de Azevedo por sempre me receberem muito bem em São Carlos. Sou muito grato por toda ajuda, apoio e atenção que eles me deram principalmente no período que estive em São Carlos.

Agradeço aos amigos Alexandre M. Souza e João Teles por toda paciência que tiveram em nossas discussões e por tudo que me ensinaram.

Agradeço aos Profs. Welles A. M. Morgado e Pedro G. Pascutti com quem trabalhei durante minha carreira acadêmica. Os dois contribuíram muito para a minha formação.

Gostaria de agradecer à família Reis, Seu Mario, Dona Amelia, Cristiane e Victor Hugo, bem como a esposa e o enteado do meu orientador de Portugal, Thais e Arthur, por todo apoio que me deram enquanto estive em terras lusas.

Durante o doutorado convivi com muitas pessoas, nos diferentes lugares onde estive, que me ajudaram de diversas formas e não poderia deixar de agradecê-las. EM PORTUGAL: Andreia G. Macedo, Antonio M. dos Santos, Armandina M. L. Lopes, Daniel L. Rocco, Fabio Figueiras, João Amaral, João Gama, Prof. João Pedro Araújo, Michel Kazan, Paula Brandão, Sergio Pereira, Stanislav Ferdov, Prof. Vitor Amaral. EM SÃO CARLOS: André Bathista, André Souza, Arthur Ferreira, Carlos Brasil, Guilherme C. P. Innocentini, Gregório Faria, Marcel N. d'Eurydice, Mariana Amaral, Roberto Tozoni, Rodrigo O. Silva, Ruben Aucaille, Tatiane Godoy. NO RIO DE JANEIRO: Alexis Hernandez, Ana Sampaio, André Luís L. Lemos, Andre G. Vianna, Antonio V. Pereira, Carlos Zarro, Cassio Amador, Clara M. de Almeida, Eduardo Zambrano, Eliza Cabral, Felipe Poulis, Gabriel di Lemos, Gabriel Guerrer, Ian Nunes, Jandira F. Oliveira, Jeferson de Souza, Luciana Hirsch, Marcela Campista, Pedro Mariano Y. Garcia, Roberto V. Pereira, Rafael Aranha, Rafael Bernardi, Rafael Perez, Renato Oliveira, Sabrina Graciliano, Suenne R.

Machado, Tabitha von Kruger, Valter Lima Junior, Veit Schwämmle, Virginia Santos.

Gostaria de agradecer especialmente à Cristiane S. L. Lima, Flávia Pompéia, Gabriel Menezes, Helena Uchoa Cavalcanti, Lucas M. Sigaud, Murilo Rangel, Natalia Maia, Nuno Crokidakis, Rafael L. Gutierrez e Sílvio M. Duarte Queirós. Estas pessoas contribuíram muito para o meu crescimento pessoal.

Gostaria de agradecer à toda minha família: tios, tias, avós, primos, compadre, comadre e afilhada.

Além de dedicar, eu gostaria de agradecer aos meus pais, Orlando Soares Pinto e Regina Coeli de Oliveira Pinto, por todo amor, carinho e dedicação que sempre me deram. Agradeço também por todo esforço que fizeram para me dar o melhor. Tudo isso permitiu, sem sombra de dúvidas, que eu pudesse chegar aqui. Graças à eles minhas aspirações profissionais têm se tornado realidade. Igualmente, além de dedicar, agradeço ao meu irmão, Felipe de Oliveira Soares Pinto, por estar sempre a meu lado e pelo apoio incondicional.

Agradeço aos funcionários administrativos do CBPF, da Universidade de Aveiro e da USP de São Carlos por toda boa vontade que sempre tiveram.

Por fim, agradeço ao CNPq, pela bolsa de doutorado no Brasil, e à CAPES, pela bolsa de doutorado sanduíche em Portugal.

# RESUMO

Nessa tese apresentamos um estudo do fenômeno do emaranhamento a temperaturas finitas, e analisamos sua dinâmica através de simulações por Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Utilizando a RMN desenvolvemos uma nova técnica de simulação de sistemas térmicos através da manipulação dos elementos da matriz densidade de RMN. Demonstramos essa técnica simulando um sistema ferromagnético ordenado. Várias outras situações de interesse em magnetismo podem ser estudadas experimentalmente por esta técnica.

No estudo do emaranhamento a temperaturas finitas, três trabalhos foram desenvolvidos utilizando como base materiais denominados magnetos moleculares. No primeiro trabalho, mostramos que é possível detectar e quantificar o emaranhamento a partir da medida de um observável termodinâmico, a suscetibilidade magnética. Mostramos também como a aplicação de um campo magnético pode afetar o grau de emaranhamento no sistema. No segundo trabalho, mostramos que existe uma temperatura abaixo da qual o emaranhamento em dímeros de spin  $S$  pode ser detectado. Esta temperatura está diretamente relacionada à interação de troca entre os spins. No mesmo trabalho, mostramos que somente dímeros que possuem interação antiferromagnética podem apresentar emaranhamento. No terceiro trabalho, mostramos que, para uma determinada classe de materiais, o emaranhamento pode persistir até temperaturas acima da temperatura ambiente, exibindo inclusive violação das desigualdades de Bell, o que torna tais materiais muito atraentes para aplicações como dispositivos de processamento da informação quântica. Todos os resultados desses trabalhos foram obtidos a partir de estudos teóricos e experimentais dos compostos.

Finalmente, utilizando a técnica da RMN, fizemos dois estudos nos quais simulamos sistemas térmicos, bem como a evolução de um estado emaranhado. No primeiro mostramos que podemos gerar a matriz densidade de um sistema em equilíbrio a partir da aplicação de pulsos de rádio-freqüência sobre uma amostra de cristal líquido mantida à temperatura ambiente e campo magnético aplicado fixo. Os parâmetros dos pulsos, como duração e amplitude, são relacionados à temperatura do sistema simulado. Com a técnica, simulamos a variação da magnetização com a temperatura de um sistema ferromagnético

ordenado de spin  $S = 3/2$ , com e sem campo externo aplicado, apresentando transições de fase de primeira e segunda ordem. No segundo trabalho, simulamos a dinâmica de um estado emaranhado em um sistema térmico através da RMN. Estudando a evolução temporal dos elementos da matriz densidade mostramos, a partir da concorrência calculada dos dados experimentais, que o fenômeno da *morte súbita* surge naturalmente em tais simulações por RMN. O efeito ocorre num instante de tempo aproximadamente igual ao tempo de relaxação spin-spin,  $T_2$ , o parâmetro temporal da RMN que mede o desaparecimento da magnetização nuclear transversal, diretamente relacionado às coerências de primeira ordem da matriz densidade.

# ABSTRACT

On this thesis we present a study of the phenomenon called entanglement in thermal systems (thermal entanglement). Applying the technique of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) we study the dynamics of entanglement and developed a new technique to simulate thermal systems by manipulating the NMR density matrix elements. We demonstrate the technique simulating a ferromagnetically ordered system through the NMR of  $^{23}\text{Na}$  ( $I = 3/2$ ) in a lyotropic liquid-crystal.

Three studies about thermal entanglement were performed on materials called molecular magnets. On the first one, entanglement is detected by measuring an entanglement witness, built from the magnetic susceptibility as a function of the sample temperature. We studied (through numerical simulations) how the entanglement in such samples is affected by a static external magnetic field. On the second work we measured the entanglement witness in three isostructural dimers, namely,  $\text{KNa}(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu})\text{Si}_4\text{O}_{10}$ , and obtained a direct relationship between the entanglement temperature and the exchange interaction in the compounds. We show that entanglement can occur only on those dimers presenting antiferromagnetic interaction. On the third work we showed that in some materials entanglement can persist up to above room temperature, and even exhibiting violation of a Bell inequality, an important aspect for eventual practical applications as quantum information processing devices.

Finally, using NMR, we performed two studies in which thermal systems are simulated, as well as, the evolution of entangled states are followed. In the first we show how to simulate a thermal density matrix from the NMR equilibrium state, by applying radiofrequency pulses to modulate the matrix populations. The simulated temperature is related to pulses intensity and width. We apply the technique to simulate an ordered ferromagnetic system, with and without external applied field, and first and second order phase transitions. On the second work we followed the time evolution of a simulated entangled state (pseudo-entanglement) and show that the phenomenon called sudden death naturally appears from the simulation. We show that the phenomenon occurs at  $T_2$ , the spin-spin relaxation time, a NMR parameter which measures the decay of transverse magnetization.

# Índice

Agradecimentos . . . . .	i
Resumo . . . . .	iii
Abstract . . . . .	v
Lista de Figuras . . . . .	ix
Lista de Tabelas . . . . .	xi
Lista de Publicações . . . . .	xii
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Emaranhamento quântico</b>	<b>3</b>
2.1 EPR e desigualdade de Bell . . . . .	3
2.2 Estados emaranhados: Propriedades básicas . . . . .	9
2.3 Quantificação do emaranhamento . . . . .	11
2.3.1 O critério de Peres–Horodecki . . . . .	13
2.3.2 Medidas de emaranhamento de pares em estados mistos . . . . .	14
2.3.3 Testemunhas de emaranhamento . . . . .	16
2.4 Emaranhamento térmico . . . . .	17
2.4.1 Testemunhas de emaranhamento termodinâmicas . . . . .	18
2.4.2 Medidas experimentais do emaranhamento térmico . . . . .	21
2.5 Dinâmica do emaranhamento . . . . .	22
<b>3 Processamento da informação quântica através da RMN</b>	<b>27</b>
3.1 Princípios básicos da RMN . . . . .	27
3.1.1 Interação do spin nuclear com campos externos . . . . .	29

3.1.2	Relaxação do spin nuclear . . . . .	33
3.1.3	Interação entre spins nucleares . . . . .	36
3.2	Descrição da RMN através da matriz densidade . . . . .	40
3.2.1	Descrição do efeito de pulsos de RF na matriz densidade . . . . .	43
3.2.2	Abordagem de matriz densidade à relaxação do spin nuclear . . . . .	46
3.3	Princípios básicos do processamento da informação quântica . . . . .	47
3.3.1	Bits e q–bits . . . . .	47
3.3.2	Processamento . . . . .	48
3.4	Spins nucleares como q–bits . . . . .	50
3.4.1	Registros quânticos de RMN . . . . .	51
3.4.2	Estados pseudo–puros . . . . .	52
3.4.3	Tomografia de estado quântico . . . . .	55
3.5	Pulsos fortemente modulados . . . . .	56
3.6	Simulação de sistemas quânticos através da RMN . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Resultados I: Emaranhamento térmico em magnetos moleculares</b>	<b>60</b>
4.1	Introdução . . . . .	60
4.2	Medida do emaranhamento térmico numa cadeia de spins . . . . .	61
4.2.1	Descrição da cadeia de spin . . . . .	62
4.2.2	Quantificação do emaranhamento térmico . . . . .	63
4.2.3	Efeitos do campo magnético no emaranhamento térmico . . . . .	67
4.3	Temperatura de emaranhamento em magnetos moleculares . . . . .	69
4.3.1	Suscetibilidade magnética de dímeros de spin $S$ . . . . .	69
4.3.2	Suscetibilidade magnética como testemunha de emaranhamento . . . . .	70
4.3.3	Verificação experimental das temperaturas de emaranhamento . . . . .	72
4.4	Emaranhamento térmico acima da temperatura ambiente . . . . .	74
4.4.1	Descrição do composto . . . . .	75
4.4.2	Emaranhamento e violação da Desigualdade de Bell . . . . .	76
4.5	Conclusões parciais . . . . .	80

<b>5</b>	<b>Resultados II: Simulações quânticas de sistemas magnéticos e dinâmica do emaranhamento através da RMN</b>	<b>82</b>
5.1	Introdução . . . . .	82
5.2	Simulação do ordenamento ferromagnético . . . . .	84
5.2.1	Transição de fase de segunda ordem . . . . .	88
5.2.2	Transição de fase de primeira ordem . . . . .	89
5.3	Dinâmica do emaranhamento . . . . .	90
5.4	Conclusões Parciais . . . . .	95
<b>6</b>	<b>Conclusões e Futuros Trabalhos</b>	<b>96</b>
6.1	Conclusões . . . . .	96
6.2	Futuros trabalhos . . . . .	97
<b>A</b>	<b>Operações Locais e Comunicação Clássica</b>	<b>100</b>
	<b>Referências</b>	<b>103</b>

# Lista de Figuras

2.1	Visão pictórica do paradoxo do gato de Schrödinger. . . . .	4
2.2	Direção de medida dos observáveis de Alice e Bob. . . . .	8
2.3	Interpretação geométrica da testemunha de emaranhamento . . . . .	17
2.4	Suscetibilidade magnética versus temperatura. O desvio da lei de Curie só pode ser explicado se for levado em conta o emaranhamento no dubleto de menor energia. . . . .	22
3.1	Analogia entre o movimento do momento magnético de um núcleo sob a ação de um campo magnético externo e o movimento de um pião girante sob a ação de um campo gravitacional. . . . .	30
3.2	Mudança na direção da magnetização devido à aplicação de pulsos de RF. . . . .	33
3.3	Mudança na direção da magnetização e o processo de relaxação para o estado de equilíbrio. . . . .	34
3.4	Exemplo da interação entre um núcleo quadrupolar com um gradiente de campo elétrico gerado pelas cargas ao redor. . . . .	39
3.5	Separação dos níveis de energia devido a interação Zeeman mais o acoplamento quadrupolar. . . . .	40
3.6	Visão esquemática de como opera um computador quântico . . . . .	49
4.1	Estrutura do composto $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ . . . . .	63
4.2	Representação esquemática do composto. . . . .	63
4.3	Suceptibilidade magnética do composto. . . . .	64
4.4	Testemunhas de emaranhamento baseadas na suscetibilidade magnética medida experimentalmente. . . . .	65

4.5	Emaranhamento da formação para os pares de spins do trímero. . . . .	67
4.6	Influência de um campo magnético no emaranhamento da formação nos pares 1–2 e 2–3. . . . .	68
4.7	Influência de um campo magnético no emaranhamento da formação no par 1–3. . . . .	68
4.8	Cálculo numérico da EW para dímeros cuja interação é antiferromagnética.	73
4.9	Cálculo numérico da EW para dímeros cuja interação é ferromagnética. . .	73
4.10	Resultado experimental e previsão teórica da suscetibilidade magnética do composto $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$ ( $M = \text{Cu, Fe, Mn}$ ). . . . .	74
4.11	Testemunha de emaranhamento para três óxidos metálicos de transição. . .	74
4.12	Conformações possíveis dos carboxilatos metálicos. . . . .	75
4.13	Visão da estrutura de $\{\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CH})_4\}\{\text{Cu}(\text{O}_2\text{CH})_2(2\text{-metilpiridina})_2\}$ . . . .	76
4.14	Suscetibilidade magnética versus temperatura do composto $\{\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CH})_4\}\{\text{Cu}(\text{O}_2\text{CH})_2(2\text{-metilpiridina})_2\}$ . . . . .	77
4.15	Testemunha de emaranhamento derivada de medidas da suscetibilidade magnética. . . . .	78
4.16	Concorrência em função da temperatura. . . . .	79
4.17	Valor médio do operador de Bell em função da temperatura. . . . .	79
5.1	Espectro de equilíbrio térmico de uma amostra de cristal líquido liotrópico contendo núcleos de $^{23}\text{Na}$ . . . . .	83
5.2	Tomografia de estado quântico do estado de equilíbrio do $^{23}\text{Na}$ . . . . .	84
5.3	Tomografia de estado quântico da matriz densidade de desvio de estados pseudo-puros. . . . .	84
5.4	Simulação de RMN da transição de fase de segunda ordem. . . . .	89
5.5	Simulação de RMN da transição de fase de primeira ordem. . . . .	90
5.6	Evolução temporal das populações do estado de Bell $ \psi^+\rangle$ . . . . .	93
5.7	Evolução temporal da coerência o estado de Bell $ \psi^+\rangle$ . . . . .	93
5.8	Morte súbita do emaranhamento do estado $ \psi^+\rangle$ . . . . .	94

# Lista de Tabelas

4.1	Determinação das temperaturas de emaranhamento $T_e$ para dímeros de spin $S$ . . . . .	72
4.2	Parâmetros ajustados a partir dos dados experimentais e comparação entre os resultados teóricos e experimentais obtidos para a temperatura de emaranhamento $T_e$ . . . . .	73
5.1	Ângulos de rotação dos spins e sua relação com a temperatura simulada. . . . .	88

# Lista de Publicações

## ASSOCIADAS À TESE

1. **D. O. SOARES-PINTO**, J. TELES, A. M. SOUZA, R. AUCAISSE, E. R. DEAZEVEDO, R. S. SARTHOUR, T. J. BONAGAMBA, M. S. REIS, I. S. OLIVEIRA.  
Sudden death of entanglement induced by nuclear spin environment.  
Em preparação (2009).
2. **D. O. SOARES-PINTO**, J. TELES, A. M. SOUZA, E. R. DEAZEVEDO, R. S. SARTHOUR, T. J. BONAGAMBA, M. S. REIS, I. S. OLIVEIRA.  
Simulating ferromagnetic order in a high temperature nuclear paramagnetic spins system.  
Submetido (2009).
3. **D. O. SOARES-PINTO**, A. M. SOUZA, R. S. SARTHOUR, I. S. OLIVEIRA, M. S. REIS, P. BRANDÃO, J. ROCHA, A. M. DOS SANTOS.  
Entanglement temperature in molecular magnets composed of  $S$ -spin dimers.  
Submetido (2009).
4. A. M. SOUZA, **D. O. SOARES-PINTO**, R. S. SARTHOUR, I. S. OLIVEIRA, M. S. REIS, P. BRANDÃO, A. M. DOS SANTOS.  
Entanglement and Bell's inequality violation above room temperature in metal carboxylates.  
Physical Review B 79, 054408 (2009); [arXiv:0906.0034](https://arxiv.org/abs/0906.0034).  
Selecionado para o Virtual Journal of Quantum Information, Fevereiro de 2009.

5. I. S. OLIVEIRA, A. M. SOUZA, R. S. SARTHOUR, M. S. REIS, **D. O. SOARES-PINTO**.

Emaranhamento: um recurso computacional que desafia os físicos.

Ciência Hoje 42, 32 (2008).

6. A. M. SOUZA, M. S. REIS, **D. O. SOARES-PINTO**, I. S. OLIVEIRA, R. S. SARTHOUR.

Experimental determination of thermal entanglement in spin clusters using magnetic susceptibility measurements.

Physical Review B 77, 104402 (2008); [arXiv:0711.3662](#).

Selecionado para o Virtual Journal of Quantum Information, Março de 2008.

## NÃO ASSOCIADAS À TESE

7. N. CROKIDAKIS, **D. O. SOARES-PINTO**, A. M. SOUZA, R. S. SARTHOUR, M. S. REIS, I. S. OLIVEIRA.

Finite size analysis of a 2D Ising model within a nonextensive approach.

Submetido (2009).

8. S. M. DUARTE QUEIRÓS, N. CROKIDAKIS, **D. O. SOARES-PINTO**.

On the effect of platy- and leptokurtic distributions in the random-field Ising model: Mean field approach.

Submetido (2009).

9. W. A. M. MORGADO, **D. O. SOARES-PINTO**.

Exact time-averaged thermal conductance for small systems: comparison between direct calculation and Green-Kubo formalism.

Physical Review E 79, 051116 (2009); [arXiv:0906.4583](#).

10. **D. O. SOARES-PINTO**, I. S. OLIVEIRA, M. S. REIS.

Phase diagram of a 2D Ising model within a nonextensive approach.

European Physical Journal B 62, 337 (2008); [arXiv:0802.1933](#).

11. **D. O. SOARES-PINTO**, W. A. M. MORGADO.  
Exact time-average distribution for a stationary non-Markovian massive Brownian particle coupled to two heat baths.  
Physical Review E 77, 011103 (2008); [arXiv:0712.2839](#).
12. **D. O. SOARES-PINTO**, M. S. REIS, R. S. SARTHOUR, I. S. OLIVEIRA.  
On the nonextensive character of some magnetic systems.  
AIP Conference Proceedings 965, 232 (2007); [arXiv:0709.1628](#).
13. **D. O. SOARES-PINTO**, M. S. REIS, R. S. SARTHOUR, I. S. OLIVEIRA.  
Spin waves in a complex magnetic system: a nonextensive approach.  
Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment P08011 (2007) ; [arXiv:0706.2201](#).
14. **D. O. SOARES-PINTO**, W. A. M. MORGADO.  
Brownian dynamics, time-averaging and colored noise.  
Physica A 365, 289 (2006); [cond-mat/0601419](#).
15. F. P. AGOSTINI, **D. O. SOARES-PINTO**, M. A. MORET, C. OSHTOFF, P. G. PASCUTTI.  
Generalized simulated annealing applied to protein folding studies.  
Journal of Computational Chemistry 27, 1142 (2006).

# Capítulo 1

## Introdução

A capacidade de armazenar, processar e distribuir a informação pode ser considerada uma das características mais marcantes da evolução da humanidade. Originalmente, a informação era armazenada de diversas formas e sua manipulação era feita necessariamente através da interferência humana. Com o aparecimento dos computadores digitais, a informação passou a ser encontrada, quase que completamente, na forma digital e seu processamento foi automatizado. Nos últimos anos, a aliança que surgiu entre a Física, mais especificamente a Mecânica Quântica, e a computação tem proporcionado uma mudança de paradigma na evolução tecnológica [1, 2]. Essa aliança fez surgir a área de pesquisa conhecida atualmente como Computação Quântica e Informação Quântica (CQIQ) [3].

Por Informação Quântica pode-se entender a área de pesquisa na qual recursos quânticos são usados no processamento da informação, bem como os meios de produzir, armazenar e recuperar a informação que passa por um canal de comunicação<sup>1</sup>. Por outro lado, a Computação Quântica pode ser entendida como a área de pesquisa na qual se estuda a aplicação desses recursos quânticos no desenvolvimento de algoritmos e protocolos<sup>2</sup> quânticos. Um exemplo de recurso quântico para comunicação é o *emaranhamento* e um exemplo de comunicação quântica é o *teleporte*.

As primeiras sugestões de que seria possível projetar computadores que operam

---

<sup>1</sup>Um canal, ou canal de comunicação, se refere ao meio usado para enviar informações de um remetente (ou transmissor) para um receptor.

<sup>2</sup>Um protocolo de comunicação é o conjunto de regras para representação, sinalização, autenticação dos dados e detecção de erro necessárias para enviar informações por um canal de comunicação.

com base na Mecânica Quântica foram feitas por P. Benioff [4] e R. Feynman [5] ambas em 1982. Enquanto Benioff mostrou que os sistemas quânticos podem ser usados como computadores universais, Feynman sugeriu que tais sistemas poderiam ser mais poderosos que os computadores usuais. O primeiro exemplo de algoritmo quântico foi dado por D. Deutsch em 1985 [6].

A principal diferença entre o computador clássico e o quântico, que resulta na superior capacidade de processamento da informação no caso quântico, é que no último a informação quântica, cuja unidade básica é o q-bit (*quantum bit*), pode ser representada não só pela base computacional  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$ <sup>3</sup>, mas também pode ser representada por superposições das mesmas, como, por exemplo, o estado  $\frac{|0\rangle+|1\rangle}{\sqrt{2}}$ . Assim, dois q-bits<sup>4</sup> podem se apresentar não só nos estados ditos clássicos,  $|00\rangle$ ,  $|01\rangle$ ,  $|10\rangle$  e  $|11\rangle$ , mas também em estados emaranhados, como por exemplo  $\frac{|00\rangle+|11\rangle}{\sqrt{2}}$ . Tal estado promove um ganho exponencial no tempo de processamento da informação. Por esse motivo, o emaranhamento desempenha um papel central nas aplicações da CQIQ.

Nessa tese estudaremos a importância do emaranhamento na produção de materiais promissores para a computação quântica. Veremos como esse efeito de natureza inteiramente quântica se manifesta em sistemas a altas temperaturas, inclusive acima da temperatura ambiente. Estudaremos também como um ambiente de spins nucleares pode influenciar a dinâmica do emaranhamento. A tese está dividida da seguinte forma: Nos Capítulos 2 e 3 apresentamos uma introdução aos conceitos e técnicas que utilizamos nos trabalhos relacionados a essa tese. No Capítulo 4 mostraremos o efeito do emaranhamento em sistemas magnéticos a temperatura finita. No Capítulo 5 mostraremos uma forma de simular sistemas térmicos ordenados através da Ressonância Magnética Nuclear e também mostraremos como a dinâmica de um estado emaranhado pode ser afetada pelo ambiente dos spins nucleares. Por fim, no Capítulo 6 apresentaremos as conclusões da tese e as perspectivas futuras dos trabalhos.

---

<sup>3</sup>A convenção utilizada para a base computacional é tal que  $\sigma_z|0\rangle = |0\rangle$  e  $\sigma_z|1\rangle = -|1\rangle$ , onde 0 e 1 fazem referência a estados do q-bit em analogia com o bit clássico.

<sup>4</sup>Isto pode ser estendido para o caso de  $n$  q-bits.

# Capítulo 2

## Emaranhamento quântico

Neste capítulo, faremos uma breve discussão do experimento EPR e da desigualdade de Bell mostrando como a idéia de emaranhamento está ligada aos fundamentos da mecânica quântica, não havendo análogo clássico para esse fenômeno. Em seguida, discutiremos as formas de caracterização e quantificação do emaranhamento, bem como sua influência em sistemas a temperatura finita e como isso pode ser usado no processamento da informação quântica. Por fim, discutiremos como ocorre a evolução temporal do emaranhamento através da sua dinâmica. Para discussões mais detalhadas acerca dos tópicos abordados aqui recomendamos as referências [7–13].

### 2.1 EPR e desigualdade de Bell

Durante o Século XX, a Mecânica Quântica tornou-se a teoria física mais bem sucedida, pois possibilitou a descrição precisa de sistemas microscópicos e mesoscópicos. De fato, a Mecânica Quântica, aliada a Física Estatística, levou ao desenvolvimento da Física da Matéria Condensada, área da Física ligada ao estudo de materiais como supercondutores, semicondutores, sistemas magnéticos, etc. Contudo, uma característica notável da Mecânica Quântica é que a mesma pode ser descrita de diferentes maneiras, sendo cada uma delas internamente consistente e, portanto, consistente com experimentos quânticos [14]. Isso se deve ao fato da teoria quântica não permitir obter resultados a partir de uma única medição de forma determinística, gerando com isso uma variedade de para-

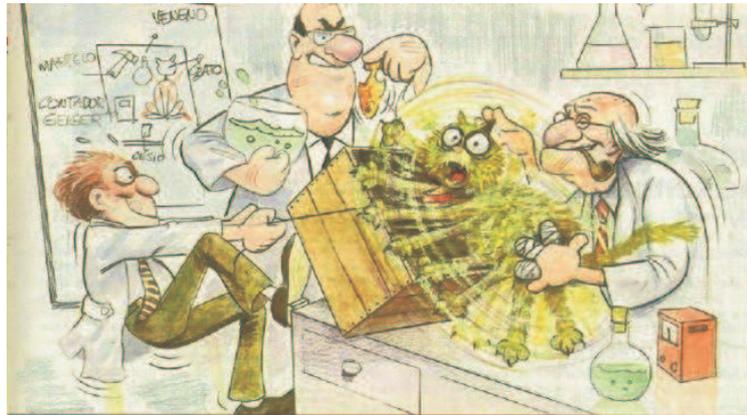


Figura 2.1: Figura pictórica da preparação de um experimento do gato de Schrödinger. Nesse experimento, a vida de um gato está “correlacionada” com a emissão de uma partícula de radiação de um único átomo. Se o átomo emitir radiação, um martelo quebra um frasco de veneno e, conseqüentemente, o gato morre, caso contrário continua vivo. Isso gera um paradoxo pois permite que o gato fique numa superposição de estados, vivo e morto, até que a caixa seja aberta [16, 17].

doxos [15] (ver Fig.2.1).

Um dos paradoxos que mais gerou (e ainda gera!) debate, foi o paradoxo EPR. Em 1935, Albert Einstein e seus colaboradores Boris Podolsky e Nathan Rosen propuseram um “experimento pensado” no qual pretendiam mostrar que a teoria quântica era uma teoria incompleta, evidenciando a falta de algum “elemento de realidade” [18]. A idéia por trás desse paradoxo pode ser resumida em dois enunciados:

1. Cada observação, ou medida, revela uma propriedade objetiva do sistema. Isso significa que o sistema possui algum valor da propriedade física medida antes da observação ser feita, como na Física Clássica. Esse valor pode não ser conhecido *a priori*, mas certamente existe. Essa suposição é algumas vezes chamada de *realismo*.
2. As observações, ou medições, feitas por um observador não podem influenciar as feitas por outro, se os mesmos estiverem tão distantes que nenhuma troca de informações possa ser feita entre eles. Essa suposição é algumas vezes chamada de *localidade*.

Essas duas suposições juntas são chamadas de *realismo local*. Segundo EPR, se

essas condições forem introduzidas na Mecânica Quântica, obteremos uma contradição. Um exemplo de contradição seria o seguinte. Dois observadores, Alice e Bob, preparam duas partículas sob os vínculos<sup>1</sup>: (i) os momentos são relacionados por  $p_1 + p_2 = 0$  e (ii) a posição relativa entre as mesmas sempre será  $x_2 - x_1 = L$ , onde  $L$  é grande. Em seguida, primeiro Alice mede  $x_1$  ou  $p_1$  e depois Bob mede  $p_2$ . Supondo que as partículas não interagem, o resultado da medida de  $p_2$  não pode depender se é medido  $x_1$  ou  $p_1$ . Contudo, se Alice medir  $p_1$  e obtiver que  $p_1 = p$ , automaticamente Bob terá que encontrar que  $p_2 = -p$  pois  $p_1 + p_2 = 0$ . Por outro lado, se Alice medir  $x_1$ , não pode medir  $p_1$  e, conseqüentemente, nada pode ser dito sobre  $p_2$ . Porém, como foi suposto que a medida de  $p_2$  não pode depender da escolha de Alice, então Bob terá que encontrar  $p_2 = -p$ , um resultado pré-determinado independente do resultado da medida feita por Alice! No primeiro caso, a incerteza de Bob sobre o valor do momento de sua partícula antes da medida é subjetiva, ou seja, depende do resultado de Alice. Já no segundo caso, a incerteza de Bob é objetiva, ou seja, depende da relação de incerteza. Se Bob tivesse medido antes de Alice, não seria possível distinguir a incerteza subjetiva da objetiva. Tal contradição fez com Einstein, Podolsky e Rosen propusessem que a Mecânica Quântica seria uma teoria incompleta.

Numa tentativa de contornar o indeterminismo intrínseco à Mecânica Quântica, foi proposto que essa teoria seria apenas uma descrição estatística de uma teoria determinística. Tal teoria seria baseada na existência de um conjunto de variáveis chamadas de “variáveis ocultas”. A razão para esse nome é que tais teorias conteriam os ingredientes necessários para explicar o indeterminismo quântico, mas tais ingredientes estariam fora do escopo da Mecânica Quântica, ou seja, estariam ocultos. Sendo  $\lambda$  uma variável oculta que determina o valor exato de um observável  $\mathcal{O}$  de uma partícula, uma coleção de partículas idênticas terá associada uma distribuição de variáveis ocultas  $p(\lambda)$ . Assim, o valor esperado do observável  $\mathcal{O}$  será dado pela média:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int \mathcal{O}(\lambda) p(\lambda) d\lambda \quad (2.1)$$

---

<sup>1</sup>da Mecânica Quântica tem-se a relação de incerteza  $[x, p] = i\hbar$ , impedindo a medida simultânea da posição e do momento de uma partícula com precisão arbitrária. Mas sendo  $[x_2 - x_1, p_1 + p_2] = 0$ , não há impedimento das medidas simultâneas de  $x_2 - x_1$  e  $p_1 + p_2$ .

Se tal descrição estivesse correta, reproduziria todos os resultados da Mecânica Quântica, contudo não apresentaria contradição com o realismo local. Cerca de 30 anos após a publicação do trabalho de EPR, John Bell propôs um teste experimental para verificar se tal teoria seria válida ou não. O ponto chave deste experimento é a violação da desigualdade de Bell [19, 20].

Imaginemos o seguinte experimento: Um estado de duas partículas é preparado e cada uma delas é enviada a um observador, Alice e Bob. Alice recebe a partícula  $A$  e Bob a partícula  $B$ . Cada observador possui dois aparatos experimentais para medir propriedades físicas dessas partículas,  $A_1$  e  $A_2$  com Alice e  $B_1$  e  $B_2$  com Bob. A escolha dos aparatos usados para medir será feita independentemente por cada observador e as medidas serão realizadas simultaneamente para garantir que as medidas feitas por Alice não influenciarão as feitas por Bob, e vice-versa. Por simplicidade, suponha que cada uma das medições possa resultar em  $+1$  ou  $-1$ . Então, numa teoria de variáveis ocultas, o valor esperado quando Alice mede usando o aparato  $A_i$  e Bob o aparato  $B_j$  é dado por:

$$E(A_i B_j) = \int p(\lambda, a, b) a(\lambda, i) b(\lambda, j) d\lambda \quad (2.2)$$

onde  $p(\lambda, a, b)$  é a distribuição de probabilidades do sistema estar em um estado onde  $a(\lambda, i)$  é resultado da medida de  $A_i$  e  $b(\lambda, j)$  é resultado da medida de  $B_j$ . O operador de Bell é definido como:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{B} \rangle &= E(A_1 B_1) + E(A_1 B_2) + E(A_2 B_1) - E(A_2 B_2) \\ &= \int p(\lambda, a, b) a(\lambda, 1) b(\lambda, 1) d\lambda + \int p(\lambda, a, b) a(\lambda, 1) b(\lambda, 2) d\lambda \\ &+ \int p(\lambda, a, b) a(\lambda, 2) b(\lambda, 1) d\lambda - \int p(\lambda, a, b) a(\lambda, 2) b(\lambda, 2) d\lambda \end{aligned} \quad (2.3)$$

Contudo, temos que a quantidade:

$$\begin{aligned} &a(\lambda, 1)b(\lambda, 1) + a(\lambda, 1)b(\lambda, 2) + a(\lambda, 2)b(\lambda, 1) - a(\lambda, 2)b(\lambda, 2) \\ &= a(\lambda, 1) [b(\lambda, 1) + b(\lambda, 2)] + a(\lambda, 2) [b(\lambda, 1) - b(\lambda, 2)] = \pm 2 \end{aligned} \quad (2.4)$$

pois, lembrando que  $a(\lambda, i) = \pm 1$  e  $b(\lambda, j) = \pm 1$ , ou tem-se que  $a(\lambda, 1) [b(\lambda, 1) + b(\lambda, 2)] = 0$  e que  $a(\lambda, 2) [b(\lambda, 1) - b(\lambda, 2)] = \pm 2$  ou que  $a(\lambda, 1) [b(\lambda, 1) + b(\lambda, 2)] = \pm 2$  e que  $a(\lambda, 2) [b(\lambda, 1) - b(\lambda, 2)] = 0$ . Assim, devido ao resultado da Eq.(2.4), temos a desigualdade de Bell:

$$\begin{aligned}
\langle \mathcal{B} \rangle &= E(A_1 B_1) + E(A_1 B_2) + E(A_2 B_1) - E(A_2 B_2) \\
&= E(A_1 B_1 + A_1 B_2 + A_2 B_1 - A_2 B_2) \\
&= \int p(\lambda, a, b) \{a(\lambda, 1) [b(\lambda, 1) + b(\lambda, 2)] + a(\lambda, 2) [b(\lambda, 1) - b(\lambda, 2)]\} d\lambda \\
&\leq 2.
\end{aligned} \tag{2.5}$$

Essa desigualdade é conhecida como desigualdade de Clauser-Horne-Shimony-Holt (CHSH) devido aos seus quatro criadores<sup>2</sup> [23].

Por outro lado, se as duas partículas compartilhassem o estado quântico emaranhado:

$$|\phi\rangle = \frac{|01\rangle - |10\rangle}{\sqrt{2}} \tag{2.6}$$

e, após as receberem, Alice e Bob realizassem medidas dos seguintes observáveis<sup>3</sup>:

$$\begin{aligned}
A_1 &= \sigma_z^{A_1}, & B_1 &= \frac{-\sigma_z^{B_1} - \sigma_x^{B_1}}{\sqrt{2}}, \\
A_2 &= \sigma_x^{A_2}, & B_2 &= \frac{\sigma_z^{B_2} - \sigma_x^{B_2}}{\sqrt{2}},
\end{aligned} \tag{2.7}$$

cuja direção de detecção está representada na Fig.(2.2), obteriam como valores médios:

$$\langle A_1 B_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad \langle A_1 B_2 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad \langle A_2 B_1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}; \quad \langle A_2 B_2 \rangle = -\frac{1}{\sqrt{2}}. \tag{2.8}$$

---

<sup>2</sup>A desigualdade de CHSH é a forma de desigualdade de Bell mais estudada na literatura [8, 21] e é equivalente a qualquer outra desigualdade de Bell para dois q-bits com dois observáveis dicotômicos por observador [22]. Isso significa que a violação de qualquer uma dessas outras desigualdades implica também na violação da desigualdade de CHSH [8].

<sup>3</sup>Como pode ser visto na Fig.(2.2),  $B_1$  e  $B_2$  representam as componentes de spin ao longo das direções  $\mathbf{u} = \frac{\mathbf{k}-\mathbf{i}}{\sqrt{2}}$  e  $\mathbf{v} = \frac{-\mathbf{k}-\mathbf{i}}{\sqrt{2}}$ .

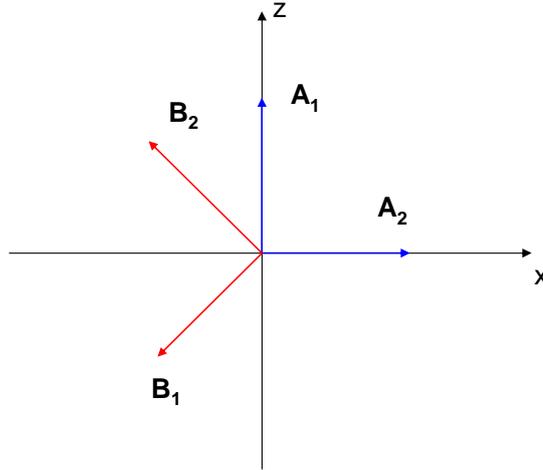


Figura 2.2: Direção de detecção dos observáveis de Alice e Bob.

Conseqüentemente [24]:

$$\langle \mathcal{B} \rangle = \langle A_1 B_1 \rangle + \langle A_1 B_2 \rangle + \langle A_2 B_1 \rangle - \langle A_2 B_2 \rangle = 2\sqrt{2} \quad (2.9)$$

violando a desigualdade de CHSH, Eq.(2.5)!

Alguns testes experimentais foram realizados mostrando violações da desigualdade de Bell. Podemos citar, como exemplo, experimentos com fótons [25], prótons de baixa energia [26], com neutrons individuais [27], também em sistemas de RMN [28] e sistemas magnéticos conforme apresentado nesta tese. Isso significa que uma ou ambas as suposições que compõem a idéia de realismo local devem ser abandonadas se quisermos desenvolver alguma intuição sobre a Mecânica Quântica. Conseqüentemente, pode-se concluir da violação da desigualdade de Bell que existem correlações não-clássicas em estados emaranhados. Em outra palavras, a desigualdade de Bell nos mostra que o emaranhamento é algo fundamentalmente novo que vai além das possibilidades clássicas.

## 2.2 Estados emaranhados: Propriedades básicas

Como podemos saber se um estado quântico está emaranhado? Essa pergunta pode ser (parcialmente) respondida definindo um estado não-emaranhado, ou separável. Para dois espaços de Hilbert de dimensão finita,  $\mathcal{H}_A$  e  $\mathcal{H}_B$ , diz-se que um estado quântico bipartido<sup>4</sup> descrito pelo operador densidade  $\rho_{AB}$  que atua em  $\mathcal{H}_A \otimes \mathcal{H}_B$ , é separável se existir uma distribuição de probabilidades  $\{p_i\}$  e dois conjuntos de estados descrito por  $\{\rho_A^i\}$  e  $\{\rho_B^i\}$ , que atuam em  $\mathcal{H}_A$  e  $\mathcal{H}_B$  respectivamente, tais que permitam que o estado total do sistema possa ser escrito como [29, 30]:

$$\rho_{AB} = \sum_i p_i \rho_A^i \otimes \rho_B^i \quad (2.10)$$

Portanto, podemos dizer que um estado emaranhado é um estado que não é separável.

Todavia, o conceito de estados separáveis pode ser redefinido de uma forma mais operacional, pois tais estados quânticos podem ser criados por operações locais e comunicação clássica (OLCC) [3]. Tais operações consistem no seguinte: Imagine que duas partes  $A$  e  $B$  de um sistema estão separadas por uma dada distância, e que não existe forma alguma de uma interação quântica ocorrer entre as mesmas. Entretanto, pode-se realizar operações quânticas localmente, ou seja, em cada uma das partes independentemente e, além disso, pode-se também enviar bits clássicos de uma parte à outra. Com isso, a partir de uma interação clássica, as duas partes podem cooperativamente implementar qualquer operação quântica comum a ambas. Embora tais estados estejam correlacionados, fica claro que essa correlação é devida à comunicação clássica entre as partes. Contudo, correlações clássicas não podem ser usadas para descrever os estados emaranhados e, conseqüentemente, os mesmos não podem ser criados unicamente através de comunicações clássicas<sup>5</sup>.

Algumas propriedades básicas comuns a estados emaranhados podem ser descritas

---

<sup>4</sup>Ao longo desta tese, as discussões serão concentradas em sistemas bipartidos de dimensão finita, para os quais um entendimento mais completo pode ser encontrando na literatura. Uma descrição mais geral pode ser encontrada em [10–13]

<sup>5</sup>Vale a pena observar que partindo de um estado maximamente emaranhado pode-se criar outros estados emaranhados via OLCC [veja o Apêndice A para maiores detalhes].

num formato geral [9, 31]:

- ***Estados separáveis não contém emaranhamento***: Um estado  $\rho_{ABC\dots}$  de muitas partes,  $A, B, C, \dots$ , é dito separável [29] se puder ser escrito da forma:

$$\rho_{ABC\dots} = \sum_i p_i \rho_A^i \otimes \rho_B^i \otimes \rho_C^i \otimes \dots \quad (2.11)$$

onde  $p_i$  é uma distribuição de probabilidades.

Como discutido anteriormente, é razoável dizer que um estado separável não contém emaranhamento pois os mesmos podem ser criados por OLCC e conseqüentemente descritos por correlações clássicas.

- ***O emaranhamento dos estados não aumenta sob transformações OLCC***: Suponha que um estado quântico emaranhado  $\rho$  seja transformado em um outro estado quântico emaranhado  $\sigma$  por operações OLCC. Então, tudo que pode ser feito com  $\sigma$  e operações OLCC também pode ser feito com  $\rho$  e operações OLCC. Portanto, como a utilidade dos estados quânticos não cresce sob operações OLCC, pode-se atestar que, na melhor das hipóteses, o estado  $\sigma$  possui tanto emaranhamento quanto o estado  $\rho$  [32–34].
- ***Existem estados maximamente emaranhados***: Apesar do grau de emaranhamento dos estados não aumentar sob transformações OLCC, o inverso pode ser realizado. Em outras palavras, partindo de um estado emaranhado podemos usar transformações OLCC para obter outro estado emaranhado onde o seu grau de emaranhamento é menor que o do primeiro. Assim, havendo um estado quântico emaranhado  $|\psi\rangle$  a partir do qual podemos gerar qualquer outro com menor grau de emaranhamento, esse será dito um estado maximamente emaranhado.

As considerações acima mostram características gerais a cerca do emaranhamento. As mesmas também sugerem que uma espécie de ordem deve existir entre os estados emaranhados, já que um estado pode apresentar mais emaranhamento que outro. Portanto, uma medida do grau de emaranhamento do sistema torna-se de extrema importância para a utilização desse efeito no processamento da informação quântica. Na próxima

seção discutiremos em mais detalhe formas de medir o grau de emaranhamento de um sistema.

## 2.3 Quantificação do emaranhamento

Numa tentativa de quantificar o emaranhamento de um dado estado quântico definem-se funções que satisfazem as propriedades descritas anteriormente. Tais funções podem ser usadas para dar uma motivação física à classificação dos estados emaranhados e também no auxílio da manipulação dos estados emaranhados produzidos em experimentos. Abaixo estão algumas das propriedades que uma medida do emaranhamento<sup>6</sup>  $E(\rho)$  deve satisfazer [34, 35]:

1. Se  $E(\rho) = 0$  então o estado  $\rho$  é separável.
2. Para um estado puro bipartido  $\rho = |\psi\rangle\langle\psi|$ , tal medida se reduz a:

$$E(\rho) = -\text{Tr}(\rho \log_2 \rho), \quad (2.12)$$

que é denominada entropia de von Neumann ou, neste caso, entropia de emaranhamento.

3. A medida do emaranhamento em sistemas bipartidos,  $E(\rho)$ , é um mapeamento da matriz densidade em números reais e positivos:

$$\rho \rightarrow E(\rho) \in \mathbb{R}^+ \quad (2.13)$$

definido para estados bipartidos arbitrários. Portanto, o estado maximamente emaranhado

$$|\psi_d^+\rangle = \frac{|0,0\rangle + |1,1\rangle + \dots + |d-1,d-1\rangle}{\sqrt{d}} \quad (2.14)$$

de dois q-dits<sup>7</sup> tem como medida  $E(|\psi^+\rangle) = \log_2 d$ .

---

<sup>6</sup>do inglês *measure of entanglement*.

<sup>7</sup>Um q-dits é uma unidade quântica de informação (bit quântico) que possui  $d$  estados. Se  $d = 2$  o sistema possui apenas um q-bit.

4. A medida  $E(\rho)$  não aumenta sob operações OLCC, ou seja,

$$E(\rho) \geq \sum_i p_i E \left( \frac{A_i \rho A_i^\dagger}{\text{Tr}(A_i \rho A_i^\dagger)} \right) \quad (2.15)$$

onde  $A_i$  são operadores de Kraus que descrevem um dado protocolo OLCC e  $p_i = \text{Tr}(A_i \rho A_i^\dagger)$  (ver Apêndice A).

5. *Convexidade* - O conceito de convexidade implica que:

$$\sum_i p_i E(\rho_i) \geq E \left( \sum_i p_i \rho_i \right). \quad (2.16)$$

Isso pode ser justificado pela perda de informação ao passar da medida do emaranhamento de uma seleção dos estados identificáveis  $\rho_i$  com probabilidade  $p_i$  para a medida de uma mistura desses estados na forma  $\rho = \sum_i p_i \rho_i$ .

6. *Continuidade* - No limite em que a distância entre dois estados tende a zero, a diferença entre suas medidas do emaranhamento também deve tender a zero, ou seja:

$$\|\rho - \sigma\| \rightarrow 0 \Rightarrow E(\rho) - E(\sigma) \rightarrow 0, \quad (2.17)$$

onde  $\|A\| = \sqrt{A^\dagger A}$ .

7. *Aditividade* - Uma medida do emaranhamento que satisfaça  $E(\sigma^{\otimes n}) = n E(\sigma)$ , para um dado estado  $\sigma$ , é dita aditiva.

As funções  $E$  que satisfazem as condições 1, 3 e 4 são chamadas de *emaranhamento monotônico*<sup>8</sup>. Por outro lado, o termo *medida de emaranhamento*<sup>9</sup> é usado para denominar quantidades que satisfaçam as condições 1, 2, 3 e 4. Apesar das propriedades descritas acima, o problema da quantificação do emaranhamento é ainda uma questão em aberto como pode ser visto em [7, 10–12]. A seguir discutiremos algumas formas de caracterizar o emaranhamento em pares.

---

<sup>8</sup>do inglês *entanglement monotone*.

<sup>9</sup>do inglês *entanglement measure*.

### 2.3.1 O critério de Peres–Horodecki

Uma forma de se caracterizar se um dado estado quântico bipartido está emaranhado é através do critério de Peres–Horodecki [36,37], ou critério PPT<sup>10</sup>. Esse critério se baseia na operação de transposição parcial ( $\mathcal{PT}$ ) de uma matriz. Portanto, seja uma matriz densidade  $\rho$  dada por

$$\rho = \sum_{i,j,k,l} p_{ij,kl} |i, j\rangle \langle k, l|. \quad (2.18)$$

Enquanto a operação de transposição troca os índices das linhas pelos das colunas,  $\langle i, j | \rho | k, l \rangle \rightarrow \langle k, l | \rho | i, j \rangle$ , a operação de transposição parcial consiste em trocar apenas um dos índices,  $\langle i, j | \rho | k, l \rangle \rightarrow \langle i, l | \rho | k, j \rangle$ , obtendo

$$\mathcal{PT}(\rho) = \sum_{i,j,k,l} p_{ij,kl} |i, l\rangle \langle k, j|. \quad (2.19)$$

Isso significa que o elemento de matriz  $p_{ij,kl}$  se torna o elemento  $p_{il,kj}$ . Uma interpretação para essa operação seria a de que a matriz densidade  $\rho$  descreve um sistema composto por dois subsistemas,  $A$  e  $B$ , e que a transposição parcial modifica somente o subsistema  $B$ , deixando o subsistema  $A$  sem alterações. Assim, o critério de Peres–Horodecki diz que *se a transposição parcial de uma matriz densidade apresenta autovalores negativos, então o estado representado pela matriz original está emaranhado*. Entretanto, apenas para sistemas cujos espaços de Hilbert sejam  $2 \otimes 2$  e  $2 \otimes 3$  esse critério é condição necessária e suficiente para atestar a separabilidade dos subsistemas [37].

A idéia por trás deste critério é o fato que a transposição de uma matriz densidade é outra matriz densidade. Isso significa que é um operador positivo com traço igual a um. Essa propriedade é válida também para uma transposição parcial de produtos de estados, mas falha para transposição parcial de estados emaranhados. Por esse motivo, a quantidade conhecida como negatividade,  $\mathcal{N}(\rho)$  [38–40], pode ser usada para quantificar o emaranhamento de um par de estados. Essa quantidade é um *emaranhamento monotônico* e pode ser definida como:

$$\mathcal{N}(\rho) \equiv \frac{\|\mathcal{PT}(\rho)\|_1 - 1}{2} \quad (2.20)$$

---

<sup>10</sup>do inglês *Positive Partial Transpose*

onde  $\|X\|_1 \equiv \text{Tr}\sqrt{X^\dagger X}$ . A principal vantagem da negatividade é que a mesma é facilmente computada independente da dimensão do sistema [40].

### 2.3.2 Medidas de emaranhamento de pares em estados mistos

Para estados mistos não existe uma única *medida de emaranhamento*, mas todas devem se reduzir à representada na Eq.(2.12) para estados puros bipartidos [35]. Algumas medidas de emaranhamento em um dado estado misto bipartido,  $\rho$ , podem ser enumeradas, tais como: o emaranhamento destilável  $E_D(\rho)$  [41], o custo de emaranhamento  $E_C(\rho)$  [41, 42] e o emaranhamento da formação  $E_F(\rho)$  [43–45].

De uma forma sucinta, pode-se dizer que enquanto  $E_D$  determina quantas cópias do estado de dois q-bits maximamente emaranhados se pode extrair de um dado estado  $\rho^{\otimes n}$ ,  $E_C$  é a quantidade que determina quantas cópias do estado de dois q-bits maximamente emaranhados<sup>11</sup> são necessárias para criar um dado estado  $\rho^{\otimes n}$ . Portanto, essas medidas de emaranhamento são definidas de maneira dual. Por outro lado,  $E_F$  pode ser visto como a quantidade de emaranhamento de estados puros necessária para criar um estado misto emaranhado.

Essas medidas de emaranhamento possuem relações entre si [7]. Por exemplo, o emaranhamento destilável e o custo de emaranhamento são considerados limites, inferior e superior respectivamente, para qualquer medida de emaranhamento, ou seja,  $E_D(\rho) \leq E(\rho) \leq E_C(\rho)$ . Também tem-se que para qualquer estado de fronteira<sup>12</sup> é válido dizer que  $E_D(\rho) < E_C(\rho)$ . Outra relação entre essas quantidades é que o limite assintótico do emaranhamento da formação é igual ao custo de emaranhamento, ou seja:

$$E_F^\infty(\rho) \equiv \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{E_F(\rho^{\otimes n})}{n} = E_C(\rho). \quad (2.21)$$

Tanto o limite assintótico do emaranhamento da formação quanto o custo de emaranhamento não são quantidades fáceis de computar. Porém, conjectura-se que o emaranha-

---

<sup>11</sup>Esses estados são, por exemplo, os estados de Bell:  $|\psi^\pm\rangle = \frac{|00\rangle \pm |11\rangle}{\sqrt{2}}$  e  $|\phi^\pm\rangle = \frac{|01\rangle \pm |10\rangle}{\sqrt{2}}$ .

<sup>12</sup>do inglês *bound state*. Tais estados são os que apesar de emaranhados, possuem autovalores positivos da transposição parcial da matriz densidade. Portanto, não podem ser distinguidos pelo critério de Peres–Horodecki.

mento da formação é uma quantidade aditiva [46,47] e uma demonstração de tal conjectura permitiria dizer que  $E_F(\rho) = E_F^\infty(\rho) = E_C(\rho)$ , o que facilitaria muito na quantificação do emaranhamento, já que duas medidas de emaranhamento teriam resultados equivalentes.

Contudo, o emaranhamento da formação de um dado estado  $\rho$  é definido por:

$$E_F(\rho) \equiv \min \sum_j p_j S(\rho_{A,j}) \quad (2.22)$$

onde o mínimo é tomado sobre todas as possíveis decomposições em estados puros de  $\rho_{AB} = \sum_j p_j |\psi_j\rangle\langle\psi_j|$ , e  $S(\rho_{A,j})$  é a entropia de von Neumann da matriz densidade reduzida  $\rho_{A,j} = \text{Tr}_B |\psi_j\rangle\langle\psi_j|$ . A Eq.(2.22) é conhecida como fecho convexo<sup>13</sup> do emaranhamento da formação para estados puros e uma decomposição que leve a este fecho convexo é chamada decomposição ótima.

Essa medida tem grande importância no estudo do emaranhamento de pares em estados mistos, porque para um estado bipartido de dois q-bits a mesma tem solução analítica. A sua expressão exata é dada por [45]:

$$E_F(\rho) = s \left( \frac{1 + \sqrt{1 - \mathcal{C}^2(\rho)}}{2} \right) \quad (2.23)$$

com

$$s(x) = -x \log_2 x - (1 - x) \log_2(1 - x). \quad (2.24)$$

A quantidade  $\mathcal{C}(\rho)$  é denominada concorrência<sup>14</sup> e é definida como:

$$\mathcal{C}(\rho) = \max \left\{ 0, \sqrt{\Lambda_1} - \sqrt{\Lambda_2} - \sqrt{\Lambda_3} - \sqrt{\Lambda_4} \right\} \quad (2.25)$$

onde  $\Lambda_i$  são os autovalores, numerados em ordem decrescente, da matriz  $R = \rho(\sigma_y \otimes \sigma_y) \rho^* (\sigma_y \otimes \sigma_y)$  e  $\rho^*$  é a matriz complexo conjugada de  $\rho$ . É importante notar que para

<sup>13</sup>do inglês *convex roof* ou *convex hull*. Um fecho convexo é o menor contorno convexo envolvendo uma determinada região. Se um dado contorno é convexo, então seu fecho convexo é o próprio contorno.

<sup>14</sup>do inglês *concurrence*.

matrizes densidade que tenham a forma:

$$\rho = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 & w \\ 0 & b & z & 0 \\ 0 & z^* & c & 0 \\ w^* & 0 & 0 & d \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

denominada estado  $X$ , a concorrência também tem uma solução analítica dada por:

$$\mathcal{C}(\rho) = 2 \max \{0, \mathcal{C}^I, \mathcal{C}^{II}\}, \quad (2.27)$$

onde  $\mathcal{C}^I = |z| - \sqrt{ad}$  e  $\mathcal{C}^{II} = |w| - \sqrt{bc}$  [48, 49]. Além disso, como no caso de dois q-bits, o emaranhamento da formação é uma função monotônica da concorrência,  $\mathcal{C}(\rho)$ , que pode também ser usada como um medida de emaranhamento.

Outros sistemas, tais como os altamente simétricos, também possuem solução analítica para o emaranhamento da formação de estados bipartidos [50]. Já para os casos mais gerais, é necessário lançar mão de técnicas numéricas para solução desta medida de emaranhamento [51]. Todavia, essa quantidade é de extrema importância, pois além de estar relacionada às outras, possui solução analítica para alguns casos e a solução numérica pode ser calculada com maior eficiência [51, 52]. Isso permite que o emaranhamento da formação e conseqüentemente a concorrência tenham uma maior possibilidade de aplicações no estudo do emaranhamento de pares em estados mistos, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental.

### 2.3.3 Testemunhas de emaranhamento

Apesar de não existir uma forma geral e definitiva para quantificar o emaranhamento em um sistema com um número arbitrário de q-bits, seria de grande valor obter uma forma de se atestar se um dado estado possui emaranhamento. Com esse propósito define-se uma quantidade chamada testemunha de emaranhamento,  $EW$ <sup>15</sup> [37, 53]. Uma testemunha de emaranhamento é um observável capaz de “detectar” o emaranhamento de um estado. A

---

<sup>15</sup>do inglês *Entanglement Witness*.

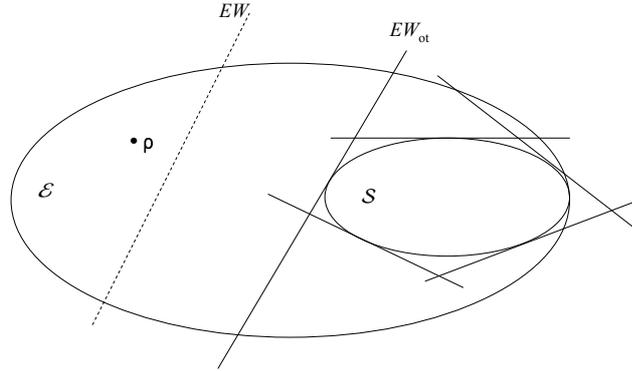


Figura 2.3: Interpretação geométrica da testemunha de emaranhamento e sua otimização.

idéia básica é que a matriz densidade  $\rho$  possui emaranhamento se existir um operador  $EW$  tal que  $\text{Tr}(EW\rho) < 0$  e a mesma é separável se  $\text{Tr}(EW\rho) \geq 0$ . Esse método é interessante até mesmo do ponto de vista experimental, pois é possível relacionar a presença de emaranhamento com a medida de alguns observáveis físicos. Uma relação interessante que pode ser feita é entre a testemunha de emaranhamento e a desigualdade de CHSH descrita na Seção 2.1, tendo em vista que ambos podem detectar a existência de estados emaranhados [54].

É possível dar uma interpretação geométrica simples para a testemunha de emaranhamento. Seja o conjunto de todas as matrizes densidade e sejam  $\mathcal{E}$  e  $\mathcal{S}$  os subconjuntos das matrizes emaranhadas e separáveis (Fig.2.3). A testemunha de emaranhamento  $EW$  é interpretada como o operador que define um plano que separa um dado estado emaranhado do conjunto de estados separáveis. Essa imagem ajuda a entender como a testemunha de emaranhamento pode ser otimizada [55]: promovendo o transporte paralelo do plano de forma ao mesmo se tornar tangente a conjunto de estados separáveis significa que a correspondente testemunha otimizada  $EW_{ot}$  é capaz de detectar mais estados emaranhados.

## 2.4 Emaranhamento térmico

Embora o emaranhamento seja um efeito de natureza quântica, o mesmo pode persistir em sistemas macroscópicos [56] e também sobreviver em estados térmicos [57, 58].

Além disso, variáveis de estado termodinâmicas podem ser usadas para detectar o emaranhamento. Portanto, como a termodinâmica descreve as propriedades macroscópicas dos sistemas de grande escala através das variáveis de estado  $T$ ,  $N$ ,  $V$ ,  $p$ , campos externos  $h$  e funções resposta  $\chi$ ,  $C$ , etc [59], dar ao emaranhamento um caráter termodinâmico significa permitir que se possa detectar, extrair e manipular essa propriedade, do ponto de vista experimental, e ampliar sua aplicabilidade, do ponto de vista tecnológico, no processamento da informação quântica.

Sendo os estados de equilíbrio térmico de um sistema determinados pelo Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  e pelo inverso da temperatura  $\beta = 1/k_B T$ , a matriz densidade do sistema em equilíbrio térmico é dada por  $\rho = e^{-\beta\mathcal{H}}/Z$ , onde  $Z = \text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}}) = \sum_i e^{-\beta\mathcal{E}_i}$  é a função de partição do sistema. Expandindo a matriz densidade mesma em relação à base dos auto-estados de energia,  $|e_i\rangle, i = 0, 1, \dots, N - 1$ :

$$\rho = \frac{e^{-\beta\mathcal{E}_0}}{Z} |e_0\rangle\langle e_0| + \sum_{i=1}^{N-1} \frac{e^{-\beta\mathcal{E}_i}}{Z} |e_i\rangle\langle e_i| \quad (2.28)$$

Assim, como discutido na Seção 2.2, se for possível escrever essa matriz densidade na forma  $\rho = \sum_i p_i \rho_A^i \otimes \rho_B^i \otimes \rho_C^i \otimes \dots \otimes \rho_M^i$ , a mesma representa um estado separável em em subsistemas  $A, B, C, \dots, M$ . Caso contrário o sistemas apresentará emaranhamento e este é denominado *emaranhamento térmico*.

Muito esforço tem sido feito na tentativa de quantificar o emaranhamento térmico [60,61]. Foi mostrado que o emaranhamento, medido através da concorrência, pode existir a temperaturas não nulas no modelo de Ising transversal [62], no de Heisenberg [63], no  $XXZ$  [64], no  $XY$  [65] e no  $XYZ$  [66]. Contudo, uma importante conexão entre o emaranhamento e variáveis termodinâmicas surge ao lançarmos mão da idéia de testemunha de emaranhamento, pois as mesmas podem ser ligadas a medidas de observáveis.

### 2.4.1 Testemunhas de emaranhamento termodinâmicas

À primeira vista, seria surpreendente que variáveis termodinâmicas pudessem ser testemunhas de emaranhamento, pois para obtê-las é necessário apenas conhecer as energias dos estados. Como o emaranhamento reside no fato do estado não ser separável,

não tendo relação com a energia do estado, pode parecer que a função de partição não seja suficiente para caracterizar o emaranhamento. Entretanto, como o Hamiltoniano é usado para construir a função de partição, a mesma também possui informação sobre os estados do sistema. Por exemplo, suponha que o sistema seja descrito por um modelo de Heisenberg antiferromagnético. Pode-se mostrar que [67, 68]:

$$\frac{d}{dJ} \ln Z \sim \sum_i \langle S_x^i S_x^{i+1} + S_y^i S_y^{i+1} + S_z^i S_z^{i+1} \rangle \quad (2.29)$$

Isso significa que a função de correlação dos spins, somada sobre todos os primeiros vizinhos, pode ser obtida através da função de partição.

A expressão acima em geral apresenta valores diferentes para estados emaranhados e separáveis. Conseqüentemente, o mais importante é que neste caso, para saber se um estado está emaranhado, não é necessário a realização de um cálculo analítico dos auto-estados de energia. A partir da função de partição, várias propostas de testemunhas de emaranhamento termodinâmicas surgiram, tais como a magnetização [69], a energia interna [70] e a capacidade térmica [71]. Porém todas elas dependem do conhecimento do Hamiltoniano do sistema e portanto só são válidas para modelos específicos.

Por outro lado, recentemente foi mostrado que a suscetibilidade magnética pode também ser usada como testemunha de emaranhamento, com a vantagem de não depender do Hamiltoniano do sistema a ser estudado e tal sistema poder ser composto por  $N$  spins  $S$  [72]. O único vínculo imposto é que  $[\mathcal{H}_0, \mathcal{H}_1] = 0$ , onde  $\mathcal{H}_0$  é o Hamiltoniano da cadeia de spins e  $\mathcal{H}_1 = B \sum_{i=1}^N S_z^i$ , onde  $B$  é um campo magnético fraco aplicado na direção  $z$ . Assim, levando em conta o vínculo, a suscetibilidade é dada por:

$$\chi_z = \frac{(g \mu_B)^2}{k_B T} \Delta^2 M_z = \frac{(g \mu_B)^2}{k_B T} \left( \sum_{i,j=1}^N \langle S_z^i S_z^j \rangle - \left\langle \sum_{i=1}^N S_z^i \right\rangle^2 \right) \quad (2.30)$$

onde  $\Delta^2 M_z$  é a variância da magnetização.

Antes de mostrar que  $\bar{\chi} = \chi_x + \chi_y + \chi_z$  pode ser usada para construir uma testemunha de emaranhamento, deve-se notar que, para um estado arbitrário de uma partícula  $S$ ,

tem-se que:

$$\langle (S_x)^2 \rangle + \langle (S_y)^2 \rangle + \langle (S_z)^2 \rangle = S(S+1) \quad (2.31)$$

e

$$\langle S_x \rangle^2 + \langle S_y \rangle^2 + \langle S_z \rangle^2 \leq S^2. \quad (2.32)$$

A primeira relação vem do fato do autovalor do operador  $S^2$  ser  $S(S+1)$  e a segunda de que qualquer projeção do spin em outra direção não pode ser maior que  $S$ . Subtraindo essas duas expressões, obtém-se:

$$\Delta^2 S = \Delta^2 S_x + \Delta^2 S_y + \Delta^2 S_z \geq S. \quad (2.33)$$

Para qualquer estado térmico separável de  $N$  spins, tem-se que:

$$\rho = \sum_n p_n \rho_1^n \otimes \rho_2^n \otimes \dots \otimes \rho_N^n \quad (2.34)$$

Aplicando a Eq.(2.34) em:

$$\bar{\chi} = \chi_x + \chi_y + \chi_z = \frac{(g \mu_B)^2}{k_B T} [\Delta^2 M_x + \Delta^2 M_y + \Delta^2 M_z] \quad (2.35)$$

obtém-se que:

$$\begin{aligned} \bar{\chi} &= \frac{(g \mu_B)^2}{k_B T} \sum_n p_n \sum_{i=1}^N [(\Delta^2 S_x)_i^n + (\Delta^2 S_y)_i^n + (\Delta^2 S_z)_i^n] \\ &= \frac{(g \mu_B)^2}{k_B T} \sum_n p_n \sum_{i=1}^N \Delta^2 S_i^n \\ &\geq \frac{(g \mu_B)^2 N S}{k_B T} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Ainda, se o sistema for isotrópico, ou seja,  $\chi_x = \chi_y = \chi_z$ , tem-se:

$$\bar{\chi} \geq \frac{(g \mu_B)^2 N S}{3 k_B T} \quad (2.37)$$

Portanto, pode-se dizer que a suscetibilidade é uma testemunha de emaranhamento porque

os estados separáveis não podem violar a desigualdade mostrada na Eq.(2.37). Logo, para:

$$EW(N) = \frac{3k_B T \bar{\chi}}{(g\mu_B)^2 N S} - 1 < 0 \quad (2.38)$$

tem-se necessariamente estados emaranhados.

Como mostrado, esta testemunha de emaranhamento independe do Hamiltoniano do sistema estudado. Isso é de grande importância pois permite que a suscetibilidade da Eq.(2.36) possa ser medida num laboratório, com isso possibilitando a verificação da existência de emaranhamento num material.

## 2.4.2 Medidas experimentais do emaranhamento térmico

Encontrar uma testemunha de emaranhamento que possibilite sua detecção a temperaturas finitas é de grande valia pois, do ponto de vista da física fundamental, permite que um dos pontos mais interessantes da Mecânica Quântica seja testado na escala do mundo macroscópico, e, do ponto de vista prático, também permite a implementação de protocolos de processamento da informação quântica em sistemas macroscópicos.

A primeira evidência experimental de que o emaranhamento pode afetar propriedades macroscópicas dos sólidos, embora a muito baixa temperatura (menor que 1 K), foi mostrada por Ghosh e colaboradores no sal isolante  $\text{LiHo}_x\text{Y}_{1-x}\text{F}_4$  [73]. Nesse experimento, os autores mostraram que o comportamento em lei de potência da suscetibilidade magnética, desviando da lei de Curie, a baixa temperatura só poderia ser explicado se fosse levado em consideração o emaranhamento dos níveis de energia mais baixos (ver Fig.2.4). Com isso foi mostrado pela primeira vez que a suscetibilidade magnética poderia refletir os efeitos do emaranhamento e conseqüentemente ser uma testemunha de emaranhamento.

Desde então, alguns experimentos têm reportado o efeito do emaranhamento na suscetibilidade magnética, reforçando a idéia que a mesma pode ser usada como testemunha de emaranhamento [74]. Além disso, alguns experimentos mostraram a existência de emaranhamento a altas temperaturas também através da suscetibilidade magnética. Por exemplo, Rappoport e colaboradores [75] mostraram que os átomos  $\text{Mn}^{+2}$  no composto  $\text{MgMnB}_2\text{O}_5$  se encontram emaranhados até aproximadamente 20 K e que os átomos

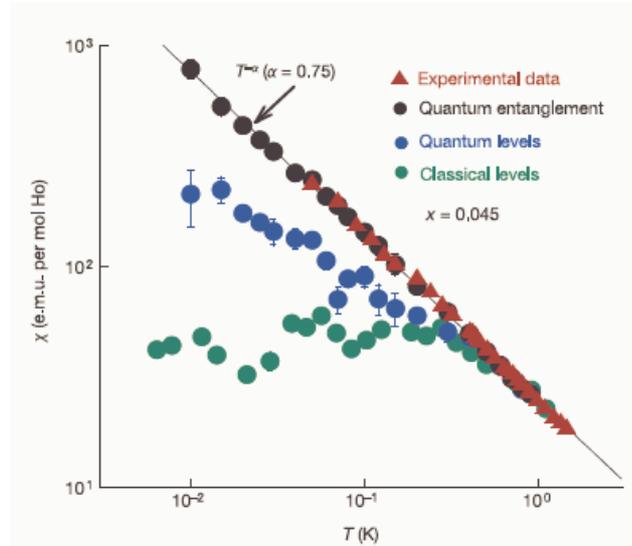


Figura 2.4: Suscetibilidade magnética versus temperatura a partir de simulações dos modelos de Ising com acoplamento dipolar e diluído, comparados com os dados experimentais (triângulos vermelhos). Os círculos pretos são cálculos teóricos da suscetibilidade magnética levando em conta o emaranhamento dos dois níveis (dublete) de energia mais baixos [73].

$\text{Ti}^{+3}$  no composto  $\text{MgTiOBO}_3$  se encontram emaranhados até aproximadamente 100 K. Já Vértesi e Bene [76] mostraram que o composto  $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$  apresenta emaranhamento até aproximadamente a temperatura ambiente.

O estudo e a detecção do emaranhamento em sistemas em sólidos é crucial pois, para um futuro computador quântico atingir o estágio de comercialização, o mesmo deverá ser baseado em sistemas de estado sólido. Portanto, será de extrema valia a definição de parâmetros físicos, tal como a temperatura máxima em que o emaranhamento sobrevive, que permitam o uso do emaranhamento dos materiais no processamento da informação quântica e na computação quântica.

## 2.5 Dinâmica do emaranhamento

Sendo o emaranhamento um recurso essencial no processamento da informação quântica e também na computação quântica, é muito importante que se estude as condições

para se manter o emaranhamento em um sistema físico. Contudo, um obstáculo para o controle do emaranhamento é a incapacidade de se isolar completamente o sistema emaranhado dos efeitos do ambiente em que o mesmo se encontra. Inevitavelmente, após certo tempo, a interação do sistema com o ambiente induzirá misturas no estado inicial e conseqüentemente uma diminuição do emaranhamento. Isso pode ser entendido ao se tentar levar uma dinâmica quântica coerente ao limite macroscópico, pois para tanto tem-se que ultrapassar as influências do ambiente [77, 78]. Tipicamente, o sistema estudado se torna emaranhado com os graus de liberdade do ambiente e, conseqüentemente, a coerência é perdida. Portanto, modelos que descrevam tal dinâmica quântica devem levar em consideração os efeitos do ambiente.

Todavia, a evolução de um sistema quântico que interage com o ambiente pode ser descrita, de uma maneira geral, usando formalismo das operações quânticas [3]. Sendo o estado quântico do sistema descrito pelo operador densidade  $\rho$ , tem-se que:

$$\rho' = \mathcal{E}(\rho) \quad (2.39)$$

onde  $\mathcal{E}$  é a operação quântica sobre o sistema. Essas operações refletem as mudanças dinâmicas de um estados quântico. Vejamos porque.

Seja o sistema quântico descrito pelo operador densidade  $\rho_S$  e um ambiente descrito pelo operador densidade  $\rho_A$ . Seja também o estado conjunto inicial dado por  $\rho_{SA} = \rho_S \otimes \rho_A$ . A evolução do sistema conjunto é dada pelo operador unitário  $U(t)$  de forma que:

$$\rho_{SA}(t) = U(t)(\rho_S \otimes \rho_A)U^\dagger(t) \quad (2.40)$$

Para se obter a descrição somente da evolução do sistema deve-se realizar a operação quântica:

$$\rho_S(t) = \mathcal{E}(\rho_{SA}) = \text{Tr}_A [U(\rho_S \otimes \rho_A)U^\dagger] \quad (2.41)$$

onde  $\text{Tr}_A$  é o traço parcial sobre o espaço de Hilbert do ambiente, e  $\rho_S(t)$  é o operador densidade reduzido. Sem perda de generalidade, supondo que o estado inicial do ambiente

é  $\rho_A = |e_0\rangle\langle e_0|$ , tem-se:

$$\begin{aligned}
\mathcal{E}(\rho_{SA}) &= \sum_k \langle e_k|U(\rho_S \otimes |e_0\rangle\langle e_0|)U^\dagger|e_k\rangle \\
&= \sum_k \langle e_k|U|e_0\rangle\rho_S\langle e_0|U^\dagger|e_k\rangle \\
&= \sum_k A_k\rho_S A_k^\dagger
\end{aligned} \tag{2.42}$$

onde  $A_k \equiv \langle e_k|U|e_0\rangle$  é conhecido como operador de Kraus e a Eq.(2.42) é conhecida como a representação de operador-soma de  $\mathcal{E}$  [3, 79]. Deve-se notar que segundo a condição de normalização:

$$\begin{aligned}
\text{Tr}(\mathcal{E}(\rho_{SA})) &= \text{Tr}\left(\sum_k A_k\rho_S A_k^\dagger\right) \\
&= \text{Tr}\left(\sum_k A_k^\dagger A_k\rho_S\right) = 1
\end{aligned} \tag{2.43}$$

tem-se que ter:

$$\sum_k A_k A_k^\dagger = \mathbb{I} \tag{2.44}$$

para qualquer  $\rho_S$ . As operações quânticas que satisfazem essa condição são ditas operações quânticas que preservam o traço.

Um fato interessante é o seguinte. Imagine que uma medida seja feita sobre o ambiente na base  $|e_k\rangle$  após a atuação da transformação unitária  $U$ . O estado  $\rho_k$  do sistema após essa medida é dado por:

$$\begin{aligned}
\rho_k &\propto \text{Tr}_A(|e_k\rangle\langle e_k|U(\rho_S \otimes |e_0\rangle\langle e_0|)U^\dagger|e_k\rangle\langle e_k|) \\
&= \langle e_k|U|e_0\rangle\rho_S\langle e_0|U^\dagger|e_k\rangle \\
&= A_k\rho_S A_k^\dagger
\end{aligned} \tag{2.45}$$

Normalizando  $\rho_k$ ,

$$\rho_k = \frac{A_k\rho_S A_k^\dagger}{\text{Tr}_S(A_k\rho_S A_k^\dagger)} \tag{2.46}$$

encontramos a probabilidade de se encontrar o resultado da medida na base  $|e_k\rangle$ :

$$\begin{aligned} p_k &= \text{Tr}_S(|e_k\rangle\langle e_k|U(\rho_S \otimes |e_0\rangle\langle e_0|)U^\dagger|e_k\rangle\langle e_k|) \\ &= \text{Tr}_S(A_k\rho_S A_k^\dagger) \end{aligned} \quad (2.47)$$

Assim

$$\rho_S(t) = \mathcal{E}(\rho_{SA}) = \sum_k p_k \rho_k = \sum_k A_k \rho_S A_k^\dagger \quad (2.48)$$

mostra que a ação das operações quânticas é equivalente a substituir aleatoriamente o estado  $\rho_{SA}$  por  $A_k\rho_S A_k^\dagger/\text{Tr}_S(A_k\rho_S A_k^\dagger)$  com probabilidade  $p_k = \text{Tr}_S(A_k\rho_S A_k^\dagger)$ .

É importante notar que os operadores de Kraus não são definidos de forma única. Olhando para a Eq.(2.42) vê-se que, caso se mude a base sob a qual se opera o traço, os operadores de Kraus irão mudar. Um outro ponto importante é que, como pode ser visto também na Eq.(2.42), esses operadores correspondem à evolução dinâmica do sistema [80].

Com uma descrição geral da evolução de um sistema quântico, podemos estudar o caso específico em que o sistema apresente emaranhamento no estado inicial, mas que não apresente emaranhamento com o ambiente. Em outras palavras,  $\rho_S(0)$  tem emaranhamento, mas  $\rho_{SA}(0) = \rho_S(0) \otimes \rho_A(0)$ . Qualquer das medidas do emaranhamento descritas nas seções anteriores pode ser usada para descrever a dinâmica do emaranhamento de um sistema [81–83]. Contudo, o emaranhamento é um recurso frágil que pode ser destruído pela interação com o meio ambiente devido aos efeitos de descoerência [84–87]. Um fato interessante que surge no estudo da dinâmica do emaranhamento é que o decaimento do mesmo não necessariamente é governado por um decaimento exponencial, como no caso da dinâmica da descoerência [88, 89], podendo desaparecer em tempos finitos mesmo quando as coerências, elementos fora da diagonal principal da matriz densidade do sistema, decaem assintoticamente com o tempo. Esse fenômeno é conhecido como *morte súbita do emaranhamento* [90, 91].

A morte súbita do emaranhamento foi reportada pela primeira vez num sistema compreendido por dois átomos emaranhados, cada um deles numa cavidade [92]. Através da emissão espontânea desses átomos, foi mostrado que o emaranhamento desaparecia em  $t = \ln\left(\frac{2+\sqrt{2}}{2}\right)$ . Desde então tal efeito tem sido estudado em vários sistemas, tanto do

ponto de vista teórico quanto do experimental [9, 93–98]. O entendimento de tal efeito é de grande importância não só para o processamento da informação quântica, mas também para o entendimento da transição clássico-quântica.

Por fim, após discutirmos vários aspectos fundamentais do emaranhamento, seria interessante vermos como esse efeito surge em sistemas reais, suas implicações, e como pode ser controlado. No Capítulo 4, serão mostradas as manifestações do emaranhamento térmico em uma classe de materiais denominados magnetos moleculares. Como será visto, a detecção do emaranhamento é feita através de observáveis termodinâmicos e a utilidade de tais materiais no processamento e armazenamento da informação quântica será notória. Em contrapartida, no Capítulo 5, apresentaremos um estudo preliminar da dinâmica do emaranhamento através da Ressonância Magnética Nuclear. Veremos que tal dinâmica leva à morte súbita do emaranhamento.

## Capítulo 3

# Processamento da informação quântica através da RMN

Neste capítulo, faremos uma breve discussão do fenômeno da Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Começaremos descrevendo seus princípios básicos e em seguida o papel da RMN no processamento da informação quântica. Veremos como, através dos pulsos de rádio-freqüência, podemos criar portas lógicas quânticas e a importância que estas têm para o processamento da informação quântica. Por fim, discutiremos brevemente como simular sistemas quânticos. Para discussões mais detalhadas acerca dos tópicos abordados aqui recomendamos as referências [99–103].

### 3.1 Princípios básicos da RMN

O fenômeno da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) pode ser observado em núcleos que possuam um momento angular total, ou spin nuclear, diferente de zero. O spin nuclear, determinado pelo operador  $\hbar \mathbf{I}$ , tem as mesmas propriedades de qualquer operador de momento angular da Mecânica Quântica, sendo caracterizado pelo número quântico de spin nuclear  $I$ . As características quânticas do operador  $\mathbf{I}$  são dadas pelo seu

módulo ao quadrado e a sua componente  $z$  [104]:

$$\mathbf{I}^2|I, m\rangle = I(I+1)|I, m\rangle \quad (3.1)$$

$$I_z|I, m\rangle = m|I, m\rangle \quad (3.2)$$

onde  $|I, m\rangle$  são os autovetores comuns a  $\mathbf{I}^2$  e  $I_z$ , especificados pelos números quânticos  $I$  e  $m$ , para os quais  $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ . Contudo, usualmente num experimento de RMN, a magnitude da energia envolvida é muito menor do que a diferença de energia entre o estado fundamental e primeiro estado excitado dos níveis nucleares. Portanto, pode-se considerar que o núcleo permanece no estado fundamental, sendo os estados descritos por  $|I, m\rangle$  com  $I$  fixo. Em tais situações a energia do núcleo é determinada somente pelo número quântico  $m$ .

Entretanto, o momento angular total de um núcleo é devido a contribuições de todos os momentos angulares dos seus nucleons (prótons e nêutrons) constituintes. Por exemplo, se os números de prótons e de nêutrons forem ambos par, o spin nuclear é igual a zero, indicando uma compensação entre os momentos angulares dos pares de nucleons. Se existir somente um nucleon desemparelhado, então o spin nuclear será igual ao momento angular deste único nucleon. Essa regra ajuda a entender os valores de spin nuclear de alguns núcleos tais como  $^1\text{H}$  ( $S = 1/2$ ),  $^{12}\text{C}$  ( $I = 0$ ) e  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ ).

Todos os núcleos que possuem spin nuclear não nulo também possuem momento de dipolo magnético. O momento de dipolo desses núcleos está relacionado diretamente com o seu spin nuclear por [99, 100]:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma_n \hbar \mathbf{I} \quad (3.3)$$

onde  $\gamma_n$  é denominada razão giromagnética do núcleo e é característica de cada núcleo. Deve-se observar que os núcleos com spin  $I = 1/2$  possuem uma distribuição de cargas nucleares com simetria esférica. Todavia, núcleos com spin nuclear  $I > 1/2$  possuem além do momento de dipolo magnético o momento de quadrupolo elétrico<sup>1</sup>. Esse momento de

---

<sup>1</sup>O momento de dipolo elétrico é zero para todos os núcleos devido a simetria das funções de onda nucleares, que precisam ter paridade definida [100].

quadrupolo pode ser descrito através do operador [99, 100]:

$$\mathbf{Q}_{\alpha\beta} = \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[ \frac{3}{2}(\mathbf{I}_\alpha \mathbf{I}_\beta + \mathbf{I}_\beta \mathbf{I}_\alpha) - \delta_{\alpha\beta} \mathbf{I}^2 \right] \quad (3.4)$$

onde  $\alpha, \beta = x, y, z$ ,  $\delta_{\alpha\beta}$  é a delta de Kronecker,  $e$  é a carga elétrica e  $Q$  é denominado momento de quadrupolo elétrico do núcleo. O valor de  $Q$ , similarmente ao valor de  $\gamma_n$ , é uma propriedade característica dos núcleos e sua magnitude informa o quão distante de uma simetria esférica estão as cargas nucleares.

### 3.1.1 Interação do spin nuclear com campos externos

Os núcleos que possuem momento angular total não nulo interagem com o campo eletromagnético presente através do momento de dipolo magnético e, no caso de núcleos com  $I > 1/2$ , também através do momento de quadrupolo elétrico. Quando um núcleo atômico que possui um momento de dipolo magnético dado pela Eq.(3.3) é submetido a um campo magnético estático externo  $\mathbf{B}_0$ , os estados do núcleo  $|m\rangle$  assumem diferentes valores de energia dependendo do orientação do spin nuclear com respeito à direção de  $\mathbf{B}_0$ . Essa separação é conhecida como efeito Zeeman nuclear e a interação é descrita por um Hamiltoniano, denominado Hamiltoniano Zeeman, que possui a forma:

$$\mathcal{H}_Z = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_z B_0 = -\gamma_n \hbar B_0 I_z = -\hbar \omega_L I_z \quad (3.5)$$

onde  $\omega_L \equiv \gamma_n B_0$  é conhecido como frequência de Larmor [99, 102]. A direção  $z$  corresponde ao eixo definido pelo campo magnético  $\mathbf{B}_0$  e todos os operadores quânticos agem no subespaço varrido por  $|m\rangle$  onde  $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ . Na Fig.3.1 é mostrada uma analogia entre o movimento do núcleo em sob a ação do campo magnético externo e o movimento de um pião sob a ação do campo gravitacional.

Os autovalores do Hamiltoniano de Zeeman, Eq.(3.5), são proporcionais ao autovalores do operador  $I_z$  e representam os níveis de energia do núcleo dados por:

$$E_m = -m \hbar \omega_L \quad (3.6)$$

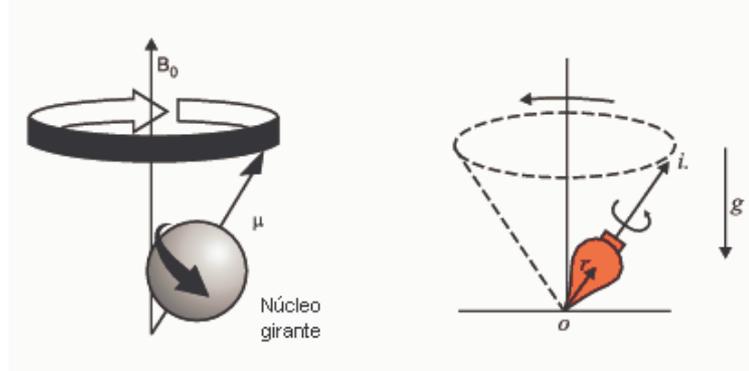


Figura 3.1: Analogia entre o movimento do momento magnético do núcleo,  $\mu$ , sob a ação de um campo magnético externo,  $\mathbf{B}_0$ , e o movimento de um pião girante sob a ação de um campo gravitacional. A frequência de Larmor,  $\omega_L$ , é a frequência com que o núcleo precessiona em torno do eixo definido pelo campo externo.

Assim, pode-se dizer que os núcleos com spin  $I$  possuem  $2I+1$  níveis de energia igualmente espaçados pela quantidade  $\hbar\omega_L$ . Os menores valores de energia correspondem aos valores positivos mais altos de  $m$ . O estado fundamental é dado por  $m = I$ , o que pode ser interpretado como o alinhamento do núcleo com relação a direção do campo  $\mathbf{B}_0$ .

Deve ser observado que o efeito resultante da aplicação do campo magnético estático é o aparecimento de uma magnetização nuclear paralela a esse campo. A magnetização de equilíbrio para um conjunto de núcleos de spin  $I = 1/2$  é dada por [99, 105]:

$$M_0 = \frac{n_0 \gamma_n^2 \hbar^2 B_0}{4 k_B T} \quad (3.7)$$

onde  $n_0$  é o número de núcleos por unidade de volume. O fato da magnetização ser diretamente proporcional a amplitude do campo magnético e inversamente proporcional à temperatura é característico do paramagnetismo nuclear, que é análogo ao paramagnetismo eletrônico, mas com magnitude muito menor. Tal dependência da magnetização é denominada “Lei de Curie”.

A transição entre os níveis de energia descritos na Eq.(3.6) pode ser induzida pela aplicação de um campo magnético oscilante, cuja intensidade é tipicamente muito menor do que  $B_0$ , com apropriada frequência de Larmor. Para os spins nucleares, a frequência de Larmor (nos campos hiperfinos) varia de alguns MHz até alguns GHz (e.g., terras

raras pesadas) e portanto a excitação é obtida através de um campo de radio-freqüência (RF) na mesma faixa. Essa excitação dos estados quânticos dos spins nucleares pode ser entendida considerando o efeito de um segundo campo magnético dependente do tempo,  $\mathbf{B}_1(t)$ , aplicado perpendicularmente ao campo magnético estático  $\mathbf{B}_0$ . Por exemplo, sendo:

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1 (\cos \omega t \mathbf{i} + \sin \omega t \mathbf{j}) \quad (3.8)$$

onde  $\omega$  é a freqüência do campo de RF e  $\mathbf{i}$  e  $\mathbf{j}$  são os vetores unitários ao longo das direções  $x$  e  $y$ , o Hamiltoniano de RF é dado por:

$$\mathcal{H}_{RF} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_1(t) = -\hbar \omega_1 (I_x \cos \omega t + I_y \sin \omega t) \quad (3.9)$$

onde  $\omega_1 \equiv \gamma_n B_1$  e  $I_x$  e  $I_y$  são, respectivamente, as componentes  $x$  e  $y$  do operador de spin nuclear  $\mathbf{I}$ . Assim, o Hamiltoniano total do sistema, Zeeman mais a interação com a radio-freqüência, fica:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{RF} = -\hbar \omega_L I_z - \hbar \omega_1 (I_x \cos \omega t + I_y \sin \omega t) \quad (3.10)$$

Definindo  $|\phi(t)\rangle = e^{i\omega I_z t} |\chi(t)\rangle$ , tal que a equação de Schrödinger do sistema:

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\chi(t)\rangle = \mathcal{H} |\chi(t)\rangle \quad (3.11)$$

possa ser reescrita como:

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\chi(t)\rangle = [e^{i\omega I_z t} \mathcal{H} e^{-i\omega I_z t} - \omega I_z] |\phi(t)\rangle \quad (3.12)$$

e usando que [99]:

$$e^{i\omega I_z t} I_x e^{-i\omega I_z t} = I_x \cos \omega t - I_y \sin \omega t \quad (3.13)$$

a Eq.(3.12) pode ser reescrita como:

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\phi(t)\rangle = [(\omega_L - \omega) I_z + 2\omega_1 I_x] |\phi(t)\rangle \quad (3.14)$$

onde o termo entre colchetes é identificado como Hamiltoniano efetivo no “referencial girante”. A solução de Eq.(3.14) é dada por:

$$|\phi(t)\rangle = e^{i[(\omega_L - \omega) I_z + 2\omega_1 I_x] t} |\phi(0)\rangle \quad (3.15)$$

Numa descrição semi-clássica, podemos dizer que essa evolução equivale a uma rotação de um ângulo  $\theta$  do spin nuclear para a direção  $\mathbf{n}$  dada por:

$$R_{\mathbf{n}}(\theta) = e^{-i\theta \mathbf{n} \cdot \mathbf{I}} = \cos \theta \mathbb{I} - i \sin \theta (n_x I_x + n_y I_y + n_z I_z) \quad (3.16)$$

onde  $\mathbb{I}$  é a identidade, a direção  $\mathbf{n}$  é dada por:

$$\mathbf{n} = \frac{\mathbf{k} + \frac{2\omega_1}{\omega_L - \omega} \mathbf{i}}{\sqrt{1 + \left(\frac{2\omega_1}{\omega_L - \omega}\right)^2}}, \quad (3.17)$$

$\mathbf{k}$  é o vetor unitário ao longo da direção  $z$  e o ângulo  $\theta$  é dado por:

$$\theta = |\mathbf{n}| = t \sqrt{(\omega_L - \omega)^2 + 4\omega_1^2}. \quad (3.18)$$

Quando  $\omega$  é muito diferente de  $\omega_L$ , o spin quase não é afetado pelo campo de RF. Assim, o eixo de rotação será praticamente paralelo a  $\mathbf{k}$  e a evolução quase igual a que é dada pelo Hamiltoniano Zeeman. Por outro lado, quanto  $\omega \cong \omega_L$ , isto é, o campo de rádio-freqüência está em *ressonância* com o sistema, a contribuição do termo Zeeman é desprezível, e o campo  $B_1$ , que possui magnitude muito menor que  $B_0$ , pode causar uma grande mudança no estado quântico, correspondente, nesse caso, a rotações em torno do eixo  $x$ . Essa característica justifica o nome Ressonância Magnética Nuclear.

Como mostrado na Fig.3.2, essa rotação está ligada à mudança de direção da magnetização do sistema por um ângulo  $\theta = 2\omega_1 t$  (na ressonância) em relação ao eixo  $z$  determinado pelo campo magnético estático  $B_0$ . O campo de RF causador dessa mudança é normalmente aplicado por curtos períodos de tempo, e é chamado de pulso de RF e  $t$  é a duração desse pulso. Se  $\theta = \pi/2$ , ou pulso de  $\pi/2$ , a magnetização imediatamente após o pulso está no plano transversal a  $\mathbf{B}_0$ . Caso  $\theta = \pi$ , ou pulso de  $\pi$ , a magnetização

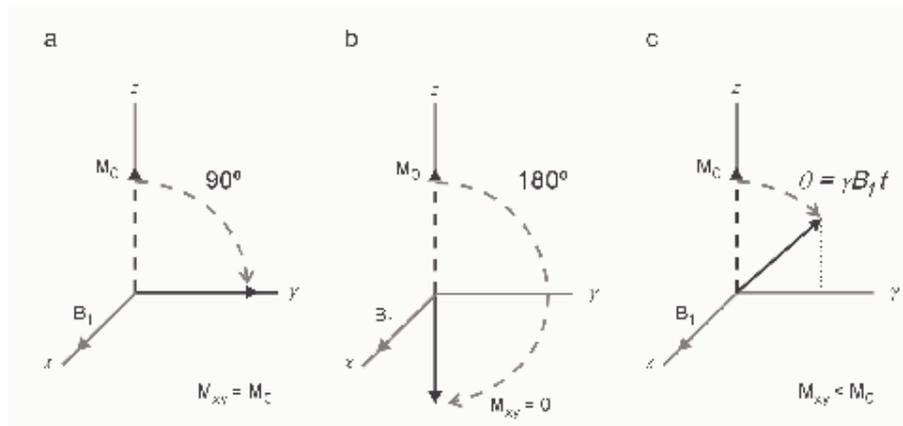


Figura 3.2: Mudança na magnetização devido à aplicação de pulsos de RF. (a) Pulso de  $\pi/2$ , (b) Pulso de  $\pi$  e (c) Pulso de um ângulo  $\theta = \gamma_n B_1 t$ .

é invertida após a aplicação do pulso.

Esses pulsos também podem ser entendidos a partir de mudanças nas populações nos níveis de energia. Para o caso de um sistema com spin  $1/2$ , o pulso de  $\pi/2$  iguala as populações dos níveis de energia, enquanto que o pulso de  $\pi$  as inverte. Isso significa que após um pulso de  $\pi/2$  ou de  $\pi$ , as populações não podem mais ser descritas pela distribuição de Boltzmann de equilíbrio térmico. O retorno ao estado de equilíbrio térmico obriga a troca de energia do sistema com o ambiente. Esse processo é denominado relaxação.

### 3.1.2 Relaxação do spin nuclear

Após a aplicação de um pulso de  $\pi/2$ , o sistema de spins nucleares apresenta uma magnetização resultante na direção do plano perpendicular a  $\mathbf{B}_0$  (plano transverso). Essa é uma situação onde o sistema está fora do equilíbrio térmico, pois o único campo existente passa a ser o campo  $\mathbf{B}_0$ . Contudo, após certo tempo, que pode variar de micro-segundos a algumas horas dependendo do sistema, a magnetização retorna completamente a direção inicial  $z$ , ou seja, a magnetização de equilíbrio, Eq.(3.7). Dois processos distintos ocorrem durante essa relaxação do sistema de spins: a relaxação transversal e a relaxação longitudinal. A Fig.3.3 exemplifica essa mudança na direção da magnetização e o processo de

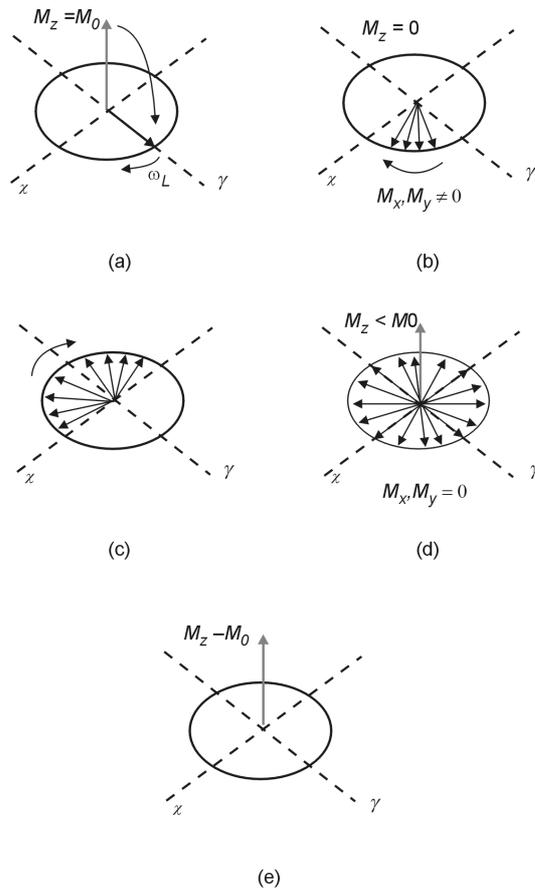


Figura 3.3: Após um pulso de  $\pi/2$ , a magnetização resultante se apresenta no plano perpendicular ao campo  $B_0$ . O processo de relaxação faz com que, após certo tempo, a magnetização volte para o estado de equilíbrio. Figura retirada de [99].

relaxação para o estado de equilíbrio.

A relaxação transversal é o processo que leva, após a aplicação do pulso RF, ao desaparecimento das componentes da magnetização nuclear  $\mathbf{M}$  que são perpendiculares ao campo  $\mathbf{B}_0$ . De uma forma simplificada, pode-se dizer que essa relaxação seria causada pela heterogeneidade do campo magnético estático e pelo campo criado pelo próprio spin nuclear no sítio de outros núcleos. Essa é a razão pela qual a relaxação transversal é também conhecida como relaxação spin-spin.

Em alguns casos simples, o decaimento da magnetização nuclear transversal pode ser descrito pela equação diferencial fenomenológica:

$$\frac{dM_\alpha}{dt} = -\frac{M_\alpha}{T_2} \quad (3.19)$$

onde  $\alpha = x, y$  e  $T_2$  é conhecido como o tempo de relaxação transversal. A solução dessa equação é:

$$M_\alpha = M_0 e^{-t/T_2} \quad (3.20)$$

onde  $M_0$  é o valor inicial da magnetização.

Simultaneamente à diminuição da magnetização transversal, a componente longitudinal da magnetização de spin nuclear também tende a recuperar seu valor de equilíbrio após um pulso de RF. Esse processo é distinto do que ocorre na relaxação transversal porque a recuperação da componente  $M_z$  da magnetização está relacionada a transições entre os níveis de energia do spin nuclear mencionado anteriormente. Após a aplicação de um pulso de  $\pi/2$ , tem-se que  $M_z = 0$  e as populações dos níveis de energia foram igualadas, o que corresponde a uma situação onde o sistema está fora do equilíbrio térmico. Portanto, a tendência do sistema é liberar o excesso de energia através de transições, partindo do nível de energia mais alto indo para o mais baixo, até restabelecer a distribuição de Boltzmann de equilíbrio. Quando tais transições ocorrem, a energia é trocada entre o sistema de spins nucleares e o ambiente, geralmente chamado de rede. Devido a essa troca, o processo é conhecido como relaxação spin-rede.

Similarmente ao caso da relaxação transversal, a relaxação longitudinal pode também ser descrita por uma equação fenomenológica na forma:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (3.21)$$

onde  $T_1$  é conhecido como tempo de relaxação longitudinal. A solução desse equação é dada por:

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad (3.22)$$

onde  $M_0$  é a magnetização no equilíbrio térmico.

Os tempo de relaxação  $T_1$  e  $T_2$  são parâmetros característicos de cada sistema em particular e suas magnitudes dependem de fatores como a temperatura, se a amostra

for líquida ou sólida, magnitude do campo magnético externo, etc [100, 102]. De uma maneira geral é encontrado que  $T_1 \geq T_2$ , sendo iguais na maioria das vezes em amostras líquidas. Contudo, devemos enfatizar que o comportamento das Eqs.(3.20) e (3.22) pode não ser exatamente o comportamento observado em alguns casos. Pode-se encontrar também casos onde ocorre uma distribuição de tempos de relaxação, o que levará a um comportamento multi-exponencial do decaimento da magnetização transversal e/ou do restabelecimento da magnetização longitudinal.

### 3.1.3 Interação entre spins nucleares

Até esse momento, os spins nucleares foram descritos como entidades isoladas, interagindo somente com o campo magnético externo. Entretanto, em geral, os spins nucleares não são impossibilitados de interagir uns com os outros e também com o ambiente local onde se encontram. Cada spin nuclear sofre a ação de campos eletromagnéticos originados a partir das interações internas presentes no material. Essas interações influenciam o valor exato da frequência de ressonância de cada núcleo. Conseqüentemente, a medida do espectro de frequências para um núcleo em um dado material constitui uma forma de obter informação sobre interações internas entre os núcleos e o ambiente dessa substância em particular. Esse recurso é o central em todas as aplicações da RMN como uma ferramenta para caracterização estrutural e química dos materiais.

Sob as condições usuais nas quais os experimentos de RMN são realizados, as interações entre os núcleos e os campos eletromagnéticos existentes no ambiente são bem descritas usando o conceito de Hamiltoniano de spin nuclear ( $\mathcal{H}_{sn}$ ). Esse Hamiltoniano contém somente termos que dependem da orientação do spin nuclear e, portanto, sua representação matricial é usualmente dada na base  $|m\rangle$ , que corresponde aos auto-estados do Hamiltoniano de Zeeman. É conveniente escrever o Hamiltoniano de spin nuclear na forma:

$$\mathcal{H}_{sn} = \mathcal{H}_{ext} + \mathcal{H}_{int} \quad (3.23)$$

onde  $\mathcal{H}_{ext}$  representa as interações do núcleo com o campo eletromagnético aplicado (interações externas) e  $\mathcal{H}_{int}$  corresponde às interações internas com o ambiente local do núcleo.

O Hamiltoniano  $\mathcal{H}_{ext}$  é composto por dois termos:

$$\mathcal{H}_{ext} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{RF} \quad (3.24)$$

onde  $\mathcal{H}_Z$  é o Hamiltoniano de Zeeman e  $\mathcal{H}_{RF}$  é o Hamiltoniano de rádio-freqüência.

Por outro lado, existem diversas contribuições para o Hamiltoniano de interações internas, dependentes das características físicas do material analisado. No caso de substâncias diamagnéticas isolantes, correspondente à grande maioria dos materiais líquidos e sólidos estudados atualmente com RMN, as interações principais são classificadas de acordo com:

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_{DQ} + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_Q \quad (3.25)$$

Em tal expressão, o Hamiltoniano  $\mathcal{H}_{DQ}$  representa a interação de deslocamento químico do núcleo com o movimento orbital dos elétrons ao redor, o Hamiltoniano  $\mathcal{H}_D$  representa a interação dipolar entre os núcleos, o Hamiltoniano  $\mathcal{H}_J$  representa interação entre os núcleos mediada pelos elétrons e o Hamiltoniano  $\mathcal{H}_Q$  representa a interação entre um núcleo de spin  $I > 1/2$  com o gradiente de campo elétrico. A seguir discutiremos brevemente os dois últimos termos devido a sua importância no processamento da informação quântica pela RMN. Para maiores detalhes sobre essas interações sugerimos as referências [101, 106].

### **Interação através do acoplamento $J$**

O acoplamento  $J$ , também chamado de acoplamento indireto ou acoplamento escalar, é uma interação entre os momentos de dipolo magnético de núcleos vizinhos. Essa interação é mediada pela nuvem eletrônica envolvida na ligações químicas entre os átomos. A característica fundamental do acoplamento  $J$  é que o mesmo possui uma parte isotrópica que sobrevive ao movimento molecular aleatório em substâncias isotrópicas, sendo por isso facilmente observado na espectroscopia de RMN de líquidos.

O Hamiltoniano que descreve o acoplamento  $J$  entre dois núcleos de spin  $\mathbf{I}_1$  e  $\mathbf{I}_2$  é

dado, de uma maneira geral, por [99]:

$$\mathcal{H}_J = 2 \pi \hbar \mathbf{I}_1 \cdot \tilde{J} \cdot \mathbf{I}_2 \quad (3.26)$$

onde o tensor  $\tilde{J}$  possui traço diferente de zero, que dá origem às contribuições isotrópicas para o RMN de líquidos mencionadas anteriormente. Em termos das componentes do *eixo principal do sistema* (PAS<sup>2</sup>) o tensor  $\tilde{J}$  apresenta a seguinte definição:

$$J = \frac{J_{xx} + J_{yy} + J_{zz}}{3} \quad (3.27)$$

Assim, o Hamiltoniano  $\mathcal{H}_J$  para líquidos heteronucleares apresenta a forma:

$$\mathcal{H}_J = 2 \pi \hbar J I_{1z} I_{2z} \quad (3.28)$$

Portanto, o Hamiltoniano de um sistema de dois núcleos de spin  $I = 1/2$  distintos é dado por:

$$\mathcal{H} = -\hbar \omega_{L1} I_{1z} - \hbar \omega_{L2} I_{2z} + 2 \pi \hbar J I_1 I_2 \quad (3.29)$$

onde  $\omega_{L1}$  e  $\omega_{L2}$  são as frequências de ressonância de cada núcleo. Os auto-estados são escritos como  $|m_1, m_2\rangle$ , onde  $m_1 = \pm 1/2$  e  $m_2 = \pm 1/2$  são os auto-valores de  $I_{1z}$  e  $I_{2z}$ , respectivamente. Logo, a energia dos estados pode ser escrita como:

$$E_{m_1 m_2} = -m_1 \hbar \omega_{L1} - m_2 \hbar \omega_{L2} + 2 \pi m_1 m_2 \hbar J \quad (3.30)$$

Essa descrição pode ser aplicada, por exemplo, a moléculas como o clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ), onde existem dois núcleos ( $^{13}\text{C}$  e  $^1\text{H}$ ), distintos tanto quimicamente quanto magneticamente, interagindo através do acoplamento  $J$ . Essa molécula é um protótipo para a descrição da computação quântica por RMN com será visto adiante.

---

<sup>2</sup>do inglês *Principal Axis System*. Esse sistema de eixos está relacionado ao referencial molecular onde o tensor é diagonal.

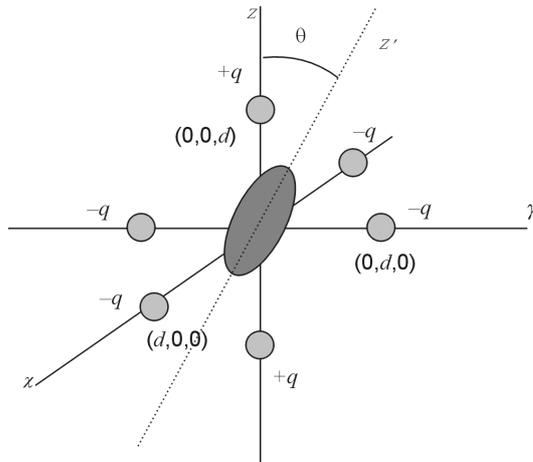


Figura 3.4: Distribuição assimétrica de cargas (como um núcleo quadrupolar) interagindo com um gradiente de campo elétrico gerado pelas cargas ao redor (como íons em uma rede cristalina). A energia resultante depende do ângulo  $\theta$  que especifica a orientação da distribuição de cargas com respeito ao gradiente de campo elétrico. Figura retirada de [99].

### Interação através do acoplamento quadrupolar

Como mencionado anteriormente, todos os núcleos de spin  $I > 1/2$  possuem uma distribuição de cargas não-esférica e portanto sujeita à interação com o gradiente de campo elétrico gerado pelos elétrons e íons vizinhos (Fig.3.4). É através de seu momento quadrupolar que um núcleo interage com o gradiente de campo elétrico. Embora tal interação seja de origem eletrostática, a mesma influencia a orientação espacial do núcleo e portanto pode ser relacionada às coordenadas do spin nuclear.

Pode ser mostrado que o Hamiltoniano que descreve o acoplamento nuclear, para uma distribuição simétrica em relação ao eixo  $z$ , escrito em termos do PAS, é dado por [99, 100]:

$$\mathcal{H}_Q = -\hbar\omega_Q (3I_z^2 - \mathbf{I}^2) \quad (3.31)$$

onde  $\omega_Q = \frac{e^2qQ}{8I(2I-1)\hbar}(3\cos^2\theta - 1)$  é a constante efetiva de acoplamento quadrupolar,  $q = \partial_z^2 V$ , e  $V$  é o potencial elétrico.

Os efeitos do Hamiltoniano  $\mathcal{H}_Q$  podem ser diretamente calculados a partir dos operadores  $I_z$  e  $\mathbf{I}^2$ . O resultado mostra que os níveis de energia não serão mais igualmente

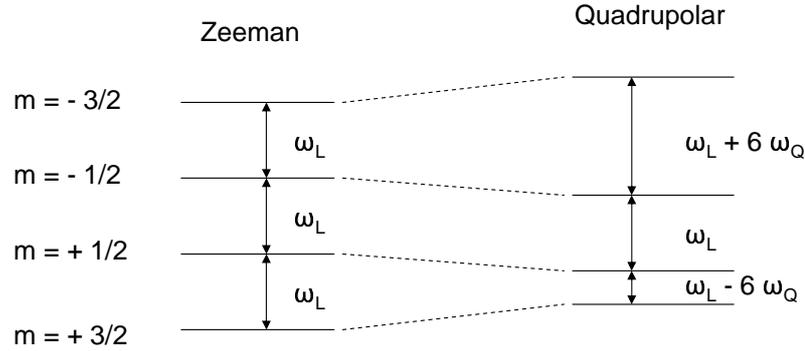


Figura 3.5: Ilustração da separação dos níveis de energia devido a interação Zeeman mais o acoplamento quadrupolar para o caso do núcleo de spin  $I = 3/2$ .

espaçados como no caso onde havia somente a interação Zeeman. A energia depende do número quântico  $m$  e do parâmetro  $\omega_Q$  segundo a forma:

$$E_m = -m \hbar \omega_L + \hbar \omega_Q [3m^2 - I(I + 1)] \quad (3.32)$$

A diferença de energia entre níveis adjacentes dá a frequência da transição observável, o que significa que existem  $2I$  transições com frequências diferentes. Essa situação é ilustrada na Fig.3.5 para o caso de  $I = 3/2$ . É importante observar que os valores de energia dos níveis simétricos ( $\pm m$ ) foram deslocados pela mesma quantidade por consequência do acoplamento quadrupolar. Entretanto, a frequência da transição central ( $1/2 \leftrightarrow -1/2$ ) não é afetada.

## 3.2 Descrição da RMN através da matriz densidade

A abordagem mais apropriada para descrever o fenômeno da RMN envolve o uso do formalismo da matriz densidade oriundo da Mecânica Estatística Quântica. Essa abordagem é apropriada para situações onde está envolvido um grande número de partículas e não se tem acesso aos respectivos estados quânticos individuais, mas somente a médias macroscópicas, ou médias de *ensemble* [107, 108].

O operador densidade  $\rho$  de um conjunto de núcleos idênticos e independentes (um

ensemble) é definido de tal forma que o valor esperado de um dado observável  $A$ , sobre o ensemble, é dado por [107]:

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A) \quad (3.33)$$

Todavia, em experimentos de RMN, os observáveis de interesse são componentes da magnetização macroscópica nuclear, que são proporcionais aos valores médios das componentes dos operadores de spin nuclear  $\langle I_x \rangle$ ,  $\langle I_y \rangle$  e  $\langle I_z \rangle$ . Por exemplo, a magnetização na direção  $x$  de um ensemble de spins nucleares é dada por:

$$M_x = \langle \mu_x \rangle \propto \text{Tr}(\rho I_x) \quad (3.34)$$

No equilíbrio térmico, o operador densidade está relacionado ao Hamiltoniano do sistema da seguinte forma [107]:

$$\rho_0 = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z} \quad (3.35)$$

onde  $\beta = 1/k_B T$ ,  $Z = \sum_m e^{-\beta E_m}$  é a função de partição do sistema, onde o somatório se estende sobre todos os auto-estados do Hamiltoniano, e  $E_m$  representa os autovalores de  $\mathcal{H}$ .

Dada uma base ortonormal, o operador densidade possui, como qualquer outro operador, uma representação matricial denominada matriz densidade:

$$\rho = \begin{bmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \cdots \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.36)$$

O operador densidade de qualquer ensemble estatístico deve satisfazer às seguintes propriedades: (i) ser um operador Hermitiano; (ii) os elementos da diagonal de sua representação matricial devem ser menores ou iguais a um; e (iii) a soma desses elementos da diagonal deve ser sempre igual a um [107].

Os elementos da diagonal da matriz densidade são denominados *populações*, enquanto que os elementos fora da diagonal são denominados *coerências*. No contexto da RMN, as populações estão relacionadas ao aumento da magnetização longitudinal ao longo

de um campo magnético estático. Por outro lado, as coerências de primeira ordem,  $\rho_{12}$  e  $\rho_{21}$ , estão relacionadas à existência de uma magnetização transversal, sempre aparecendo após a aplicação de alguma excitação de RF externa.

Na base de auto-estados do Hamiltoniano, a matriz densidade de equilíbrio térmico, construída a partir da Eq.(3.35), é diagonal:

$$\rho_0 = \frac{1}{Z} \begin{bmatrix} e^{-\beta E_1} & 0 & \dots \\ 0 & e^{-\beta E_2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \quad (3.37)$$

Essa forma simples da matriz densidade implica que, no equilíbrio térmico, as populações obedecem a distribuição de Boltzmann, enquanto que as coerências são iguais a zero. Nas aplicações de RMN em computação quântica, a base será sempre a dos auto-estados de  $I_z$ , chamada base computacional.

Para um ensemble de núcleos idênticos com número quântico de spin  $I$  submetidos a um campo magnético  $\mathbf{B}_0$ , o Hamiltoniano de Zeeman é dado pela Eq.(3.5):  $\mathcal{H}_Z = -\hbar\omega_L I_z$ . Portanto, usando a base de auto-estados do operador  $I_z$ , as populações no equilíbrio térmico serão dadas por:

$$[\rho_0]_{mm} = \frac{e^{m\beta\hbar\omega_L}}{\sum_{n=-I}^I e^{n\beta\hbar\omega_L}} \quad (3.38)$$

No chamado limite de alta temperatura, onde a energia térmica  $k_B T$  é muito maior do que o espaçamento Zeeman  $\hbar\omega_L$ , o que sempre é verdade para temperaturas tipicamente acima de 1 K e campos magnéticos de alguns Tesla, as exponenciais acima podem ser expandidas em séries de potência, mantendo somente os primeiros termos:

$$e^{m\hbar\omega_L/k_B T} \cong 1 + \frac{m\hbar\omega_L}{k_B T} \quad (3.39)$$

$$\sum_{n=-I}^I e^{n\hbar\omega_L/k_B T} \cong 2I + 1 \quad (3.40)$$

Pode-se definir um parâmetro adimensional,  $\epsilon \equiv \hbar\omega_L/k_B T$ , que mede o desvio do

valor uniforme existente nas populações devido a aplicação do campo magnético estático. É esse parâmetro, tipicamente da ordem de  $10^{-5}$ , que determina a magnitude da magnetização característica do paramagnetismo nuclear. Assim, no limite de alta temperatura, o operador densidade de equilíbrio térmico de um sistema de núcleos sob a ação de um campo magnético estático é dado por:

$$\rho_0 = \left( \frac{1}{2I+1} \right) \mathbb{I} + \left( \frac{\epsilon}{2I+1} \right) I_z \quad (3.41)$$

onde  $\mathbb{I}$  é a matriz identidade. Como pode ser visto, o operador densidade, nessa situação, é proporcional ao operador  $I_z$ . O primeiro termo do lado direito descreve uma uniformidade independente da aplicação do campo magnético. O segundo termo do lado direito é denominado matriz densidade de desvio e usualmente é representado por  $\Delta\rho$ . É sobre esse termo que atuam os operadores de evolução em um experimento de RMN. No equilíbrio térmico, essa matriz é proporcional ao operador  $I_z$ , que por sua vez está associado ao aparecimento da magnetização longitudinal. Portanto, a matriz densidade de desvio pode ser escrita como:

$$\Delta\rho_0 = \alpha I_z \quad (3.42)$$

onde  $\alpha = \epsilon/(2I+1)$ .

### 3.2.1 Descrição do efeito de pulsos de RF na matriz densidade

O efeito do pulso de RF pode ser obtido mudando o referencial do Hamiltoniano completo,  $\mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{RF}$ , do laboratório para o girante. Para tanto, basta realizar as operações que levam à expressão do Hamiltoniano efetivo que aparece da Eq.(3.14), ou seja:

$$\mathcal{H}_{ef} = -\hbar(\omega_L - \omega) I_z - \hbar\omega_1 I_x \quad (3.43)$$

Esse Hamiltoniano descreve um pulso de RF aplicado ao longo da direção  $x$  no referencial girante. Se o pulso for aplicado ao longo de outra direção, a única mudança será na componente do momento angular que aparece no segundo termo do lado direito da equação anterior.

Se o sistema estiver em ressonância, isto é,  $\omega_L = \omega$ , o Hamiltoniano efetivo pode ser escrito como:

$$\mathcal{H}_{ef} = -\hbar\omega_1 I_x \quad (3.44)$$

Portanto, sendo a evolução temporal do operador densidade dada por:

$$\rho(t) = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \rho_0 e^{i\mathcal{H}t/\hbar} \quad (3.45)$$

onde  $U = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}$  é o operador de evolução temporal, tem-se que, considerando um pulso de RF aplicado na direção  $x$  com duração  $t_p$ , o operador de evolução se torna:

$$U = e^{-i\mathcal{H}_{ef} t_p/\hbar} = e^{i\omega t_p I_x} = R_x(-\theta_p) \quad (3.46)$$

O operador  $R_x(\theta_p) = e^{-i\theta I_x}$  é um operador de rotação [99,102], que produz um giro de um ângulo  $\theta_p = \omega t_p$  em torno da direção  $x$ . Esse operador permite uma interpretação semi-clássica do pulso de RF, como foi mostrado na Eq.(3.16) para uma direção  $\mathbf{n}$  qualquer. Assim, o operador densidade após o pulso de RF é dado por:

$$\rho(t_p) = R_x(-\theta_p) \rho_0 R_x(\theta_p) \quad (3.47)$$

onde foi usada a propriedade  $R_x^\dagger(\theta_p) = R_x(-\theta_p)$ , que segue da natureza Hermitiana dos operadores de momento angular.

Para o caso de spins  $I = 1/2$ , os operadores de rotação, para as diferentes direções, têm a forma matricial [99, 102]:

$$R_x(\theta_p) = \begin{bmatrix} \cos(\theta_p/2) & -i \sin(\theta_p/2) \\ -i \sin(\theta_p/2) & \cos(\theta_p/2) \end{bmatrix} \quad (3.48)$$

$$R_y(\theta_p) = \begin{bmatrix} \cos(\theta_p/2) & -\sin(\theta_p/2) \\ \sin(\theta_p/2) & \cos(\theta_p/2) \end{bmatrix} \quad (3.49)$$

$$R_{\phi_p}(\theta_p) = \begin{bmatrix} \cos(\theta_p/2) & -i \sin(\theta_p/2) e^{-i\phi_p} \\ -i \sin(\theta_p/2) e^{-i\phi_p} & \cos(\theta_p/2) \end{bmatrix} \quad (3.50)$$

Onde o último operador de rotação corresponde a um pulso de RF aplicado com uma fase  $\phi_p$ , isto é, um pulso cujo vetor de campo magnético está alinhado com um eixo que faz um ângulo  $\phi_p$  com o eixo  $x$ .

O efeito de um pulso de RF na matriz densidade pode ser calculado a partir da atuação dos operadores de rotação na matriz densidade de desvio, pois o termo de identidade comuta com todos os operadores, não contribuindo para a evolução do sistema no tempo<sup>3</sup>. Por exemplo, para um sistema de núcleos não interagentes cujo spin é  $I = 1/2$ , temos que a representação matricial dos operadores de spin nuclear é dada por:

$$I_x = \frac{\sigma_x}{2} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad I_y = \frac{\sigma_y}{2} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad I_z = \frac{\sigma_z}{2} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.51)$$

onde  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  e  $\sigma_z$  são as matrizes de Pauli. Conseqüentemente, a Eq.(3.41) se reduz para:

$$\rho_0 = \frac{1}{2} \mathbb{I} + \frac{\hbar \omega_L}{4 k_B T} I_z = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} + \frac{\hbar \omega_L}{4 k_B T} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} - \frac{\hbar \omega_L}{4 k_B T} \end{bmatrix} \quad (3.52)$$

Como dito anteriormente, a aplicação de um pulso de RF na direção  $x$  de um ângulo  $\theta$  só terá efeito na matriz densidade de desvio. Logo, usando a propriedade:

$$e^{-i\theta I_1} I_2 e^{i\theta I_1} = I_2 \cos \theta + I_3 \sin \theta \quad (3.53)$$

onde  $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$  indicam as componentes do operador de momento angular que comutam de forma cíclica, ou seja,  $[I_1, I_2] = i I_3$ ,  $[I_2, I_3] = i I_1$  e  $[I_3, I_1] = i I_2$ . Pode-se mostrar que para o caso específico de um pulso de RF na direção  $x$  atuando sobre um estado de equilíbrio obtém-se:

$$e^{i\theta_p I_x} I_z e^{-i\theta_p I_x} = I_z \cos \theta_p + I_y \sin \theta_p \quad (3.54)$$

---

<sup>3</sup>Isso pode ser visto a partir da equação de Liouville-von Neumann  $\dot{\rho} = i[\rho, \mathcal{H}]/\hbar$ , cuja solução geral é dada pela Eq.(3.45). Como  $\mathbb{I}$  comuta com todos as componentes do spin nuclear tem-se que  $\dot{\rho} = 0$ . Em contrapartida,  $[\rho, \Delta\rho] \neq 0$ . Logo, somente a matriz densidade de desvio contribui para a evolução da matriz densidade.

Assim, um pulso em que  $\theta = \pi/2$  faz com que a matriz densidade se torne:

$$R_x(-\pi/2) \rho_0 R_x(\pi/2) \implies \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x} \implies \rho(t_p) = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -i \frac{\hbar \omega_L}{4k_B T} \\ i \frac{\hbar \omega_L}{4k_B T} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (3.55)$$

Como pode ser visto, o pulso de  $\pi/2$  iguala as populações dos estados  $m = \pm 1/2$  e que ao mesmo tempo cria coerências entre esses estados. Note que  $M_y = \gamma_n \hbar \text{Tr}(\rho(t_p) I_y) = \frac{\gamma_n \hbar^2 \omega_L}{4k_B T}$ , o que mostra a relação entre a magnetização transversal e as coerências de primeira ordem.

Por outro lado, um pulso em que  $\theta = \pi$  faz com que a matriz densidade se torne:

$$R_x(-\pi) \rho_0 R_x(\pi) \implies (\pi)_{-x} \implies \rho(t_p) = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} - \frac{\hbar \omega_L}{4k_B T} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} + \frac{\hbar \omega_L}{4k_B T} \end{bmatrix} \quad (3.56)$$

que pode ser interpretado como a inversão da população dos estados  $m = \pm 1/2$ .

### 3.2.2 Abordagem de matriz densidade à relaxação do spin nuclear

O processo de relaxação também pode ser descrito usando o formalismo do operador densidade. De uma forma geral, a interação de um sistema quântico com o ambiente pode ser entendida a partir dos operadores de Kraus segundo a Eq.(2.48). A partir dessa descrição da evolução do operador densidade é possível descrever a relaxação de spins isolados através da *atenuação de amplitude* e da *atenuação da fase*.

Nos sistemas de RMN, a atenuação da amplitude está ligada à relaxação longitudinal, ou relaxação spin-rede. Os operadores de Kraus que descrevem esse efeito são dados por [3]:

$$\begin{aligned} A_1 &= \sqrt{p} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-\gamma} \end{bmatrix}, & A_2 &= \sqrt{p} \begin{bmatrix} 0 & \sqrt{\gamma} \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \\ A_3 &= \sqrt{1-p} \begin{bmatrix} \sqrt{1-\gamma} & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, & A_4 &= \sqrt{1-p} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \sqrt{\gamma} & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (3.57)$$

Esse operadores podem ser relacionados a um processo no qual um q-bit em um estado

excitado decai para o estado fundamental com probabilidade  $\gamma p$  e sai do estado fundamental para o excitado com probabilidade  $(1 - \gamma p)$  [109]. O parâmetro  $p$  depende da temperatura e da diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro nível excitado. De maneira geral tem-se que  $\gamma = 1 - e^{-t/T_1}$ .

Em contrapartida, a atenuação de fase está ligada a relaxação transversal, ou relaxação spin-spin. Nesse caso, os operadores de Kraus que descrevem tal efeito são dados por [3]:

$$A_1 = \sqrt{\alpha} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad A_2 = \sqrt{1 - \alpha} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.58)$$

Esses operadores podem ser relacionados com a mudança de fase relativa entre  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$  com probabilidade  $\sqrt{1 - \alpha}$ , onde tipicamente  $\alpha = (1 + e^{-t/2T_2})/2$  [109].

Contudo, os operadores de atenuação de fase e de amplitude mostrados aqui descrevem somente o caso de spins que não interagem entre si. A descrição de um sistema de spins interagentes é muito mais complexa [100]. Todavia, através de um modelo aproximado simples pode-se explicar os efeitos de atenuação de fase e de amplitude em um sistema de spins interagentes. Nesse modelo [110], o sistema evolui sob um Hamiltoniano interno  $\mathcal{H}_{int}$  durante um tempo  $t$  sofrendo também ação do ambiente. Tal modelo foi usado com sucesso em alguns experimentos de computação quântica [110, 111].

## 3.3 Princípios básicos do processamento da informação quântica

### 3.3.1 Bits e q-bits

Considere que qualquer tipo de informação (números, letras, sons, imagens, etc.) pode ser representada na forma digital binária. Nesse caso, a menor unidade de informação é o bit, que pode ter dois valores distintos usualmente denominados 0 e 1. O processamento da informação corresponde à manipulação de uma cadeia<sup>4</sup> de bits, onde se promovem operações lógicas sobre a mesma através da aplicação de um conjunto de regras

---

<sup>4</sup>do inglês *string*.

ou algoritmos. Essa manipulação levará por fim a uma outra configuração da cadeia de bits. Os valores possíveis para um bit podem ser relacionados a dois estados distinguíveis do dispositivo que diferem, por exemplo, na quantidade de carga em um capacitor ou a direção de magnetização de um domínio magnético.

No caso do processamento da informação quântica [103,112], a informação também está presente na forma digital. Entretanto, os bits individuais que estão armazenados em sistemas quânticos possuem dois estados ortogonais que são denominados  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$ . Assim, cada um desses bits é descrito por um espaço de Hilbert bi-dimensional. Para distinguir esses bits dos bits clássicos, os mesmos são denominados bits quânticos ou q-bits.

A diferença significativa entre o computador clássico e o quântico está no fato de que a informação quântica pode se apresentar também em uma superposição de estados da base computacional composta por 0 e 1. No contexto do processamento da informação quântica, isso implica que sempre que um algoritmo opera em dois estados diferentes, o mesmo também pode operar em qualquer superposição desses estados.

### 3.3.2 Processamento

As condições que devem ser satisfeitas para a implementação física de um processador de informação quântica foram estabelecidas por DiVincenzo [113]. Entretanto, para o processamento da informação quântica é necessário que três tipos de operações sejam executadas sobre um registro quântico<sup>5</sup> [114] (ver Fig.3.6):

- Os q-bits de um registro quântico devem estar em um estado inicial bem definido;
- Operações lógicas são realizadas sobre os registros quânticos de acordo com o algoritmo que está sendo implementado. Cada operação pode ser representada por uma transformação unitária agindo nos q-bits;
- O resultado desse processamento é lido, ou seja, o estado final é convertido em informação clássica.

---

<sup>5</sup>Um registro quântico é uma cadeia de q-bits que contém a informação que o algoritmo quântico processará.

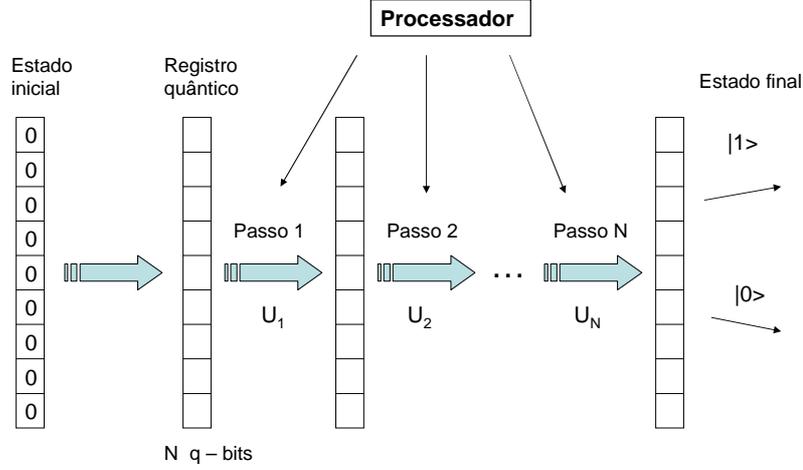


Figura 3.6: Princípio de operação de um computador quântico. A informação é armazenada em um registro quântico de  $N$  q-bits. O processamento dessa informação é realizado via manipulação do registro através de passos discretos, i.e., operações lógicas quânticas unitárias. Por fim, o estado de cada q-bit é convertido em informação clássica.

As operações lógicas necessárias para o algoritmo quântico devem ser conduzidas pelo Hamiltoniano adequado da seguinte forma:

$$U_i = e^{-i\mathcal{H}_i\tau_i} \quad (3.59)$$

onde  $U_i$  representa a operação lógica realizada, o índice  $i$  representa o passo computacional, ou seja, define a operação lógica,  $\mathcal{H}_i$  é o Hamiltoniano que conduz a operação e  $\tau_i$  é o tempo que dura o passo. Um aparato experimental que controle um processador de informação quântica deve ser capaz de gerar esses Hamiltonianos através de campos controlados. Num processador de informação quântica de RMN, esses campos controlados são os campos magnético estático, os de rádio-freqüência e as interações entre os núcleos. No caso do campo RF, a operação lógica  $U$  está relacionada com o mesmo através dos operadores de rotação dados nas Eqs.(3.46), (3.48), (3.49), (3.50). Na maioria dos casos, não é possível gerar o Hamiltoniano  $\mathcal{H}_i$  diretamente, contudo, é sempre possível decompor o mesmo em uma seqüência de operações que podem ser geradas a partir de uma seqüência de pulsos de radio-freqüência aplicada nos spins.

Vale a pena observar que as operações de criar o estado inicial e de leitura de estado final são fundamentalmente diferentes do processamento porque ambas são irreversíveis e não-unitárias. No caso da criação do estado inicial, o conteúdo de cada q-bit deve ser apagado e substituído pelo valor inicial, que na maioria dos casos é o valor 0. Na maioria dos algoritmos quânticos, o processo de leitura deve agir como uma medida quântica ideal, onde ocorre o colapso do estado para o auto-estado do observável. Tipicamente, esses estados correspondem aos estados da base computacional  $|0\rangle$  e  $|1\rangle$ . Contudo, para alguns algoritmos, o processo de leitura acarreta a projeção em uma superposição de estados tal como  $(|0\rangle + |1\rangle)/\sqrt{2}$ .

### 3.4 Spins nucleares como q-bits

Spins com momento angular  $I = 1/2$  são os únicos sistemas físicos cujo espaço de Hilbert corresponde exatamente ao de um q-bit, isto é, seu estado quântico pode ser representado por dois estados ortogonais. No caso dos spins nucleares, o grau de liberdade de spin está bem isolado de todos os outros graus de liberdade, fazendo dos mesmos q-bits quase ideais. Todavia, como os spins nucleares apresentam um acoplamento fraco com o seu ambiente, torna-se muito difícil detectar o estado individual de cada spin nuclear, o que levou a crer que não seriam bons candidatos à computação quântica [114–117].

A solução para esse problema é usar um ensemble de spins nucleares no qual os spins são preparados da mesma forma, evoluem segundo o mesmo Hamiltoniano e, portanto, contribuem igualmente para o sinal de RMN. Contudo, outra inconveniência é que em RMN usualmente os sistemas de spin estão no estado de equilíbrio térmico, ou seja, são descritos pelo operador densidade da Eq.(3.41). Como tal estado não representa um estado puro, imaginava-se que seria impossível usar a RMN para executar algoritmos quânticos, pois muitos requerem um estado puro como estado de entrada.

Uma possível solução para esse problema seria adicionar diferentes sinais de forma que o sinal total obtido fosse idêntico ao que seria obtido a partir de um experimento cujo estado inicial fosse um estado puro [118]. Tal estado foi denominado estado pseudo-puro. Em contrapartida, apesar do uso de um ensemble de spins nucleares parecer um problema

a ser resolvido, tal sistema mostrou-se de extrema valia pois um computador quântico de ensemble pode executar algoritmos quânticos a uma velocidade exponencialmente maior que a de um computador quântico usual [119–121].

### 3.4.1 Registros quânticos de RMN

Como com um único q-bit não é possível realizar o processamento da informação quântica, é necessário que se use um registro quântico. O registro quântico consiste em um conjunto com o maior número possível de q-bits. Entretanto, deve haver algum tipo de interação entre os q-bits para que se possa implementar operações lógicas condicionais.

Na RMN, essas interações são dadas pelos acoplamentos entre spins nucleares. Especificamente na RMN de líquidos, a interação relevante é o acoplamento isotrópico  $J$ , característico entre núcleos de spin  $I = 1/2$ . Como esses acoplamentos se dão no interior de uma molécula, o registro quântico está naturalmente ligado às mesmas individualmente. Portanto, implementar um algoritmo quântico usando a RMN de líquidos consiste em escolher o sistema molecular apropriado e “compilar” o algoritmo quântico a partir de uma seqüência de pulsos RF, utilizando principalmente os procedimentos estabelecidos na espectroscopia de RMN [101, 102].

Por outro lado, o processamento da informação quântica também pode ser feito usando núcleos com spin  $I > 1/2$ . Existem duas formas de se realizar tal processamento; a primeira consiste em escolher núcleos que possuem  $2^n$  níveis de energia. Nesse caso, cada núcleo pode ser visto como um sistema de  $n$  q-bits [122–125]. Por exemplo, um sistema de núcleos com spin  $I = 3/2$  tem quatro níveis de energia e pode ser considerado um sistema de dois q-bits [126–130]. Já um sistema de núcleos com spin  $I = 7/2$  tem oito níveis de energia e pode ser considerado como um sistema de três q-bits [125, 131]. A segunda forma consiste em, ao invés de considerar um sistema de q-bits com dois estados e uma lógica binária, considerar-se o uso de um sistema quântico com  $n \neq 2$  estados como a unidade de informação. Por exemplo, os três auto-estados de um núcleo de spin  $I = 1$  podem ser visto como um único q-trit [132].

### 3.4.2 Estados pseudo-puros

Antes que um algoritmo quântico possa ser executado, o registro quântico deve ser preparado em um estado bem definido [3, 103, 133]. Muitos algoritmos quânticos requerem que esse estado inicial seja um estado puro, ou seja, que deve-se poder escrevê-lo como um único projetor  $|i\rangle\langle i|$  ou o operador densidade deva satisfazer  $\rho^2 = \rho$ .

Contudo, como dito anteriormente, os spins nucleares em equilíbrio térmico não estão em um estado puro. Generalizando a Eq.(3.41), que descreve o operador densidade de equilíbrio térmico após a expansão de alta temperatura, para o caso de  $n$  spins onde  $I = 1/2$ , obtém-se:

$$\rho_{eq} = \frac{1}{2^n} \mathbb{I} + \frac{\epsilon}{2^n} \sum_{j=1}^n I_z^j \quad (3.60)$$

Para levar tal estado de equilíbrio para próximo de um estado puro, seriam necessários campos magnéticos extremamente altos e/ou temperaturas extremamente baixas, o que, do ponto de vista experimental seria inviável (vide, no entanto, Refs. [134, 135] sobre amostras com alta polarização, i.e.,  $\epsilon \approx 0.9$ ).

Contudo, os procedimentos usuais para a computação quântica por RMN são baseados no fato de que a intensidade do sinal de RMN depende somente da diferença de populações nos vários estados e não no valor absoluto das mesmas [101]. Como dito anteriormente, a parte da identidade não evolui segundo o Hamiltoniano, e comuta com qualquer operador. Assim, a mesma não apresenta efeitos sobre os observáveis de RMN. Somente a matriz densidade de desvio evolui segundo o Hamiltoniano e leva a sinais detectáveis. Converter essa parte do operador densidade completo em um operador que é diretamente proporcional ao operador densidade de um estado puro é relativamente simples. Esse estado evoluirá exatamente como um verdadeiro estado puro e gerará o mesmo sinal (a menos de uma constante). Esse tipo de estado é denominado estado pseudo-puro (PPS<sup>6</sup>).

O operador densidade,  $\rho_{pps}$ , de um estado pseudo-puro é isomórfico ao do estado puro  $\rho_{puro} = |\psi\rangle\langle\psi|$ :

$$\rho_{pps} = \frac{(1-p)}{2^n} \mathbb{I} + p |\psi\rangle\langle\psi| \quad (3.61)$$

---

<sup>6</sup>do inglês *Pseudo-Pure State*.

onde  $p \sim n \epsilon / 2^{n-1}$  [136]. A queda exponencial do coeficiente reflete a redução exponencial no sinal com o aumento do número de q-bits no estado pseudo-puro. Esse problema de escala dificulta a criação de um processador quântico de RMN com muitos q-bits.

Preparar um estado pseudo-puro com um sistema de  $n$  q-bits é um processo não-unitário e requer médias sobre certas variáveis de magnetização. Essas médias podem ser realizadas de formas diferentes como, por exemplo, a média espacial, a média temporal ou a média no espaço de Hilbert. Várias técnicas foram desenvolvidas para preparar os estados pseudo-puros [99]. A seguir duas delas, as usualmente empregadas, serão descritas de uma forma breve para exemplificar a criação de estados PPS.

Considere um sistema de dois spins nucleares em equilíbrio térmico. No método de média espacial [137], o PPS correspondente ao estado  $|00\rangle$  é preparado usando três pulsos RF, dois gradientes de campo, e uma evolução livre por um tempo  $t = 1/2J$ , do seguinte modo:

$$I_z^1 + I_z^2 \implies \left[ \left( \frac{\pi}{3} \right)_x^2, G_z, \left( \frac{\pi}{4} \right)_x^1, \frac{1}{2J}, \left( \frac{\pi}{4} \right)_{-y}^1, G'_z \right] \implies \frac{1}{2} [I_z^1 + I_z^2 + 2 I_z^1 I_z^2] \quad (3.62)$$

onde o índice superior dos pulsos se refere ao spin, o índice inferior se refere à direção do pulso e  $G_z$  e  $G'_z$  se referem à aplicação de um gradiente de campo magnético que varre as diferentes posições dos spins da amostra. Esses gradientes podem ser modulados no tempo permitindo sua aplicação na forma de pulsos. A utilização de tal técnica em RMN permite a eliminação de coerências indesejadas na matriz densidade do sistema.

Para exemplificar o efeito de um gradiente de campo nos spins da amostra, seja um gradiente aplicado  $G_z$ , tal que o Hamiltoniano do sistema se torne:

$$\mathcal{H} = -\hbar \sum_k (\omega_L + \gamma_k G_z z) I_z^k + \mathcal{H}_{RF} + \mathcal{H}_{int} \quad (3.63)$$

Para analisar tal efeito, deve-se dividir o operador densidade do sistema em contribuições infinitesimais de planos perpendiculares à direção  $z$  da seguinte forma:

$$\rho = \frac{1}{z_f - z_i} \int_{z_i}^{z_f} \rho(z) dz \quad (3.64)$$

onde  $z_f$  e  $z_i$  são os limites de dimensão  $z$  da amostra. É possível verificar que a evolução temporal dos elementos de  $\rho(z)$  é dada por:

$$\langle l|\rho(z, t)|m\rangle = \langle l|\rho_0(t)|m\rangle e^{iG_z g_{lm} z t} \quad (3.65)$$

onde  $g_{lm} = \sum_k \gamma_k (\langle l|I_z^k|l\rangle - \langle m|I_z^k|m\rangle)$  e  $\rho_0(t)$  a evolução temporal da matriz densidade sem a aplicação do gradiente de campo. Supondo uma amostra de dimensão  $d$ , tal que  $z_i = -d/2$  e  $z_f = d/2$ , ao substituir a Eq.(3.65) na Eq.(3.64), encontra-se que a evolução temporal dos elementos da matriz densidade  $\rho$  é dado por:

$$\langle l|\rho(t)|m\rangle = \langle l|\rho_0(t)|m\rangle \text{sinc}\left(\frac{G_z g_{lm} d}{2} t\right) \quad (3.66)$$

onde  $\text{sinc}(x) \equiv \sin(x)/x$ . Essa função alcança um mínimo para  $x = \pi$ . Portanto, para obter uma diminuição considerável da coerência  $\langle l|\rho|m\rangle$  é necessário a aplicação de um gradiente de campo com duração superior a  $\Delta t \approx 2\pi/G_z g_{lm} d$  [138]. Devido a essas características, a aplicação de um gradiente de campo é de grande utilidade na criação de estados pseudo-puros.

Já no método de média temporal [139], o estado PPS é preparado somando experimentos com estados iniciais diferentes obtidos por permutação de todos os estados exceto um. Essas permutações podem ser feitas através de pulsos de  $\pi$ . Por exemplo, no caso de um sistema de dois q-bits, a média é tomada sobre o estado de equilíbrio térmico e dois outros, que são permutações da população do estado térmico, para se preparar o estado pseudo-puro equivalente ao  $|00\rangle\langle 00|$ :

$$\begin{aligned}
\rho_{pps} &= \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \frac{1+4\epsilon}{4} & & & \\ & \frac{1}{4} & & \\ & & \frac{1}{4} & \\ & & & \frac{1-4\epsilon}{4} \end{bmatrix} + \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \frac{1+4\epsilon}{4} & & & \\ & \frac{1-4\epsilon}{4} & & \\ & & \frac{1}{4} & \\ & & & \frac{1}{4} \end{bmatrix} + \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \frac{1+4\epsilon}{4} & & & \\ & \frac{1}{4} & & \\ & & \frac{1-4\epsilon}{4} & \\ & & & \frac{1}{4} \end{bmatrix} \\
&= \frac{1-p}{4} \mathbb{I} + p \begin{bmatrix} 1 & & & \\ & 0 & & \\ & & 0 & \\ & & & 0 \end{bmatrix} \tag{3.67}
\end{aligned}$$

onde  $p = 3\epsilon/4$ . Cabe lembrar que os exemplos dados foram para um estado PPS correspondente ao estado  $|00\rangle$ . Entretanto, seguindo as mesmas regras pode-se obter qualquer outro estado,  $|01\rangle$  ou  $|10\rangle$  ou  $|11\rangle$ , além de combinações dos mesmos gerando um estado dito pseudo-emaranhado.

Contudo, foi demonstrado [140] que a matriz densidade de um estado pseudo-puro dada na Eq.(3.61) sempre pode ser decomposta em um ensemble separável se  $\epsilon \leq 1/(1 + 2^{2n-1})$ , onde  $n$  é o número de q-bits, mesmo sendo  $|\psi\rangle$  um estado emaranhado. Em contrapartida, também foi demonstrado que um estado pseudo-puro emaranhado é de fato emaranhado se  $\epsilon > 1/(1 + 2^{n/2})$  [140]. Já a existência de emaranhamento na região  $1/(1 + 2^{2n-1}) \leq \epsilon < 1/(1 + 2^{n/2})$  ainda é um problema em aberto. Como em RMN tem-se que tipicamente  $\epsilon \sim 10^{-5}$ , a matriz densidade de um estado pseudo-puro é sempre separável. Todavia, essa separabilidade não inviabiliza a computação quântica através da RMN. Isso porque a RMN é capaz de produzir a dinâmica correta, possibilitando a implementação de algoritmos quânticos utilizando estados pseudo-puros, uma vez que os mesmos se comportam tal como um estado puro [141].

### 3.4.3 Tomografia de estado quântico

A capacidade de uma técnica experimental de preparar estados iniciais e a sua capacidade de implementar portas lógicas são duas características muito importantes para

o uso da mesma no processamento da informação quântica. Outro importante requisito para tal uso é a caracterização do estado de saída. Muitas das vezes é necessário mais do que um único estado de saída, é necessária a caracterização total do estado do sistema. Isso pode ser alcançado pela determinação de todos os elementos da matriz densidade do sistema. No processamento da informação quântica, a reconstrução da matriz densidade permite algumas aplicações, tais como: testar a preparação de estados quânticos, estimar o erro experimental e calcular a fidelidade da implementação de uma porta lógica quântica, etc. A reconstrução da matriz densidade de um sistema de  $n$  q-bits envolve realizar uma seqüência de medidas (leitura) e combinações de resultados para a obtenção dos elementos da matriz densidade. Esse procedimento é conhecido como tomografia da matriz densidade ou tomografia de estado quântico (TEQ).

Em um experimento de RMN a leitura do estado é feita na base da interação Zeeman, ou seja, na base de  $I_z$ . Entretanto, para reconstruir a matriz densidade é necessário que se saiba como executar as medidas em diferentes bases de forma que se obtenham todos os elementos da matriz. Contudo, para a RMN, medir em diferentes bases é equivalente a aplicar pulsos de rotação nos q-bits e medir na mesma base:

$$\text{Tr}(\rho U|m\rangle\langle m|U^\dagger) = \text{Tr}(U^\dagger\rho U|m\rangle\langle m|) \quad (3.68)$$

Usando essa propriedade, é possível desenvolver um procedimento para a TEQ da RMN baseado na rotação dos q-bits via pulsos de RF seguido de medidas na base de  $I_z$ . Em geral, os métodos de TEQ da RMN se baseiam na mesma idéia, ou seja, em executar rotações unitárias através de pulsos de RF e reconstruir a matriz densidade a partir das intensidades do espectro de RMN resultante. Para maiores detalhes das diferentes técnicas sugerimos as Refs. [127, 128, 139, 142–145].

### 3.5 Pulsos fortemente modulados

Ao longo dos últimos dez anos, revelou-se de grande utilidade, no contexto do processamento da informação quântica, a implementação de transformações unitárias através de seqüências de pulsos de RF. No entanto, em determinadas aplicações envolvendo um

número muito grande de pulsos, os tempos de duração tornam-se comparáveis aos tempos de relaxação, e a informação do estado fica comprometida. Para resolver esse problema, criou-se uma técnica [146] envolvendo seqüências de pulsos, cuja amplitude, freqüência e fase são dependentes do tempo que, em combinação com o Hamiltoniano interno do sistema, promovem uma transformação global no sistema de forma a tornar possível a realização da operação unitária desejada. Essas seqüências de pulsos são denominadas *pulsos fortemente modulados* (SMP<sup>7</sup>).

Algumas técnicas foram desenvolvidas para gerar os SMP adequados para a implementação das portas lógicas. As mesmas se baseiam na otimização numérica da transformação global desejada através da busca no espaço de parâmetros existente [146, 147].

Por exemplo, considere um pulso RF de duração  $\tau$ , amplitude  $\omega_q$ , freqüência angular  $\Omega_q$  e fase  $\phi_q$  aplicado ao núcleo  $q$  que possui razão giromagnética  $\gamma_q$ . Então, no referencial girante, o Hamiltoniano fica dado por [102]:

$$\mathcal{H}_{RF} = \mathcal{H}_{int} + \sum_{q=1}^m \{ [\gamma_q] \omega_q [h_x^q \cos \phi_q + h_y^q \sin \phi_q] - \Omega_q h_z^q \} \quad (3.69)$$

onde  $\mathcal{H}_{int}$  é o Hamiltoniano interno do sistema,  $[\gamma_q]$  denota o sinal de  $\gamma_q$  e  $h_\alpha^q = \sum_{j=1}^{n_q} I_\alpha^{qj}$  é o operador coletivo de spin para cada um dos spins nucleares. A evolução do sistema através desse pulso, no referencial girante, durante um tempo  $\tau$  é dado por  $U = \exp(-i \mathcal{H}_{RF} \tau)$ . Contudo, o operador de evolução no referencial do laboratório (onde os pulsos RF são medidos) para o  $k$ -ésimo pulso RF é dado por:

$$U_k(\tau_k, \omega_{qk}, \phi_{qk}, \Omega_{qk}) = \exp\left(-i \sum_{q=1}^m \Omega_{qk} h_z^q \tau_k\right) \exp(-i \mathcal{H}_{RF}^k \tau_k) \quad (3.70)$$

A princípio, pode-se escolher qualquer dependência temporal para a fase, a freqüência e a amplitude do pulso de RF. Contudo, na prática, é conveniente escolher uma dependência segundo funções que sejam constantes durante certo período de tempo. Assim, é possível decompor o Hamiltoniano em uma seqüência de  $S$  segmentos constantes, cada um consistindo de um pulso de RF de duração  $\tau_k$  seguido de uma evolução livre  $\delta_k$ .

---

<sup>7</sup>do inglês *Strong Modulating Pulses*.

Sem perda de generalidade, suponha que a duração e a evolução livre de cada segmento sejam iguais para todos os pulsos de RF, mas que a amplitude, frequência e fase podem mudar. Além disso, a seqüência é iniciada com uma evolução de duração  $\delta_0$ . Portanto, o operador de evolução para todo o SMP pode ser escrito como:

$$U_{SMP} = \left[ \prod_{k=1}^S \Delta_k(\delta_k) U_k(\tau_k, \omega_{qk}, \phi_{qk}, \Omega_{qk}) \right] \Delta_0 \quad (3.71)$$

onde  $\Delta_k(\delta_k) = \exp(-i \delta_k \mathcal{H}_{int})$  é o operador de evolução livre e  $\Delta_0 = \exp(-i \delta_0 \mathcal{H}_{int})$  operador de evolução livre inicial.

Assim, projetar um SMP para um dado operador ideal  $U_I$  se reduz ao problema de busca numérica dos parâmetros de controle  $\{\tau_k, \omega_{qk}, \phi_{qk}, \Omega_{qk}, \delta_k\}$  que maximizam a fidelidade:

$$F = |\langle U_{SMP} | U_I \rangle|^2 = |\text{Tr}(U_{SMP}^\dagger U_I)|^2 \quad (3.72)$$

Como a maioria dos algoritmos de busca são feitos para minimizar uma função, torna-se muito mais fácil minimizar o desvio  $Q = |1 - \sqrt{F}|$ . Para limitar os parâmetros de controle a uma faixa experimentalmente viável, adiciona-se uma função penalidade  $P$  tal que o fator de qualidade se torna:

$$Q = |1 - \sqrt{F}| + P(\{\tau_k, \omega_{qk}, \Omega_{qk}, \delta_k\}) \quad (3.73)$$

A função de penalidade é construída de forma que, sempre que um parâmetro for além do limite experimental, como por exemplo pulso de RF muito longo, potência do pulso de RF muito alta, etc, a mesma adquire um valor grande, de forma a elevar o fator de qualidade acima do mínimo. O número total de segmentos em um SMP depende da complexidade do Hamiltoniano interno, do operador ideal, a proximidade do palpite inicial em relação ao operador ideal e a fidelidade desejada.

## 3.6 Simulação de sistemas quânticos através da RMN

A criação de portas lógicas quânticas e a possibilidade da implementação experimental das mesmas através do SMP faz com que a RMN seja extremamente promissora na simulação de diferentes sistemas quânticos. Isso pode ser feito através do mapeamento do Hamiltoniano do sistema a ser simulado no Hamiltoniano de RMN. Esse mapeamento pode ser feito através da aplicação de uma seqüência de pulsos RF que transformarão o Hamiltoniano de RMN na dinâmica de interesse.

Vários experimentos foram feitos nesse âmbito. Desde a dinâmica de um Hamiltoniano de osciladores harmônicos quânticos [148] até a de um Hamiltoniano BCS que descreve a supercondutividade dos materiais [149] ou mesmo de experimentos de ótica [28].

É importante notar que através dos pulsos de radio-freqüência da RMN é possível criar portas lógicas quânticas e com essas simular efeitos de outros sistemas através do mapeamento do Hamiltoniano do mesmos. Isso confere à RMN uma grande capacidade no processamento da informação quântica.

Por fim, após discutirmos vários aspectos da RMN e sua aplicação na simulação sistemas quânticos, veremos no Capítulo 5 como a partir dessas idéias poderemos simular a dinâmica de sistemas térmicos, tal como o ordenamento ferromagnético. Apresentaremos também, como dito anteriormente, um estudo da dinâmica do emaranhamento através da Ressonância Magnética Nuclear, onde será mostrado que tal dinâmica leva à morte súbita do emaranhamento.

# Capítulo 4

## Resultados I: Emaranhamento térmico em magnetos moleculares

Neste capítulo discutiremos a determinação do emaranhamento em magnetos moleculares. Veremos que o emaranhamento térmico nesses materiais pode ser medido usando a suscetibilidade magnética do mesmo. Além disso, será mostrado que existe uma temperatura limite para o desaparecimento do emaranhamento nesses compostos e que é possível obter emaranhamento a temperaturas acima da ambiente. Os trabalhos referentes a essas discussões são descritos em [150–152]. Parte dos resultados mostrados aqui está descrito em [153], tendo sido aqui reproduzidos por razões de clareza da exposição.

### 4.1 Introdução

Recentemente foram listados três motivos básicos para o estudo do emaranhamento em sistemas térmicos [56]: *(i)* a necessidade de conhecermos os limites do emaranhamento, ou seja, como sistemas de muitos corpos mantêm o emaranhamento e o quão robusto é o emaranhamento com a variação da temperatura; *(ii)* a questão se o emaranhamento pode ser usado como parâmetro de ordem para as transições de fase quânticas e *(iii)* a necessidade de novos materiais que possam ser usados em computação quântica e comunicação quântica. Em princípio, estados emaranhados podem sobreviver no limite termodinâmico mesmo a altas temperaturas, mas não é claro se existe um limite prático para tal. Em

contrapartida, materiais que apresentem naturalmente um estado emaranhado robusto e utilizável são de grande valia para projetar dispositivos quânticos de estado sólido ou como fonte de emaranhamento [154]. Quando falamos em emaranhamento utilizável, nos referimos aos estados emaranhados que podem ser usados para implementar protocolos quânticos. Por exemplo, em criptografia quântica, os estados emaranhados utilizáveis são os que violam a desigualdade de Bell [155].

Os magnetos moleculares [156] podem ser vistos como realizações físicas de cadeias de spin, permitindo estudar os tópicos descritos acima. Nesta classe de materiais, as interações intermoleculares são extremamente fracas se comparadas às intramoleculares. Portanto, uma amostra pode ser descrita como composta por um conjunto de grupos moleculares não interagentes, ou seja, pode ser descrita como grupos moleculares independentes. Do ponto de vista físico, um magneto molecular pode combinar propriedades clássicas encontradas em qualquer magneto macroscópico [156] e propriedades quânticas, tais como interferência quântica [157] e emaranhamento [74–76, 150–152]. Recentemente foi mostrado que os magnetos moleculares são bons candidatos a memórias de alta-densidade de informação, devido a seus longos tempos de coerência [158], e também a dispositivos de computação quântica baseados em spin [159–164].

A existência de estados emaranhados em magnetos moleculares é devida ao fato de que algumas cadeias de spin moleculares podem ter o estado fundamental emaranhado. A separação entre a energia do estado emaranhado e a dos estados excitados é um parâmetro importante que determina a temperatura onde o estado térmico do magneto molecular possivelmente se torna separável [151]. A seguir veremos como podemos identificar o emaranhamento nesses compostos.

## 4.2 Medida do emaranhamento térmico numa cadeia de spins

Como dito na Seção 2.4, o emaranhamento térmico pode ser detectado através de testemunhas de emaranhamento termodinâmicas. Foi mostrado que a suscetibilidade magnética é uma interessante testemunha de emaranhamento porque independe do conheci-

mento do Hamiltoniano do sistema estudado. Nessa Seção mostraremos como podemos detectar experimentalmente o emaranhamento na cadeia de spin formada no composto  $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$  através da testemunha de emaranhamento relacionada com a suscetibilidade magnética, Eq.(2.36) [150].

### 4.2.1 Descrição da cadeia de spin

No composto  $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ , os átomos de cobre ( $S = 1/2$ ) estão separados em dois grupos, um com dois íons e outro com três. A estrutura do composto é descrita por uma cadeia em ziguezague desses grupos de íons de cobre e oxigênio, formando conjuntos de spins de dímeros e trímeros (ver Fig. 4.1). As nuvens eletrônicas dos átomos de oxigênio permitem uma interação indireta entre os spins de cobre. Seguindo a rotulação da Fig.4.2, podemos escrever o Hamiltoniano desse sistema:

$$\mathcal{H} = -J_1 (\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3) - J_2 (\mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B) - J_3 (\mathbf{S}_4 \cdot \mathbf{S}_5) - g \mu_B \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} \quad (4.1)$$

onde  $g$  é o fator de Landé,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $\mathbf{H}$  é o campo magnético externo,  $\mathbf{S}_A = \mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_5$  é o spin total do dímero,  $\mathbf{S}_B = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3$  é o spin total do trímero e  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B$  é o spin total do sistema. Os valores das integrais de troca podem ser determinados através do ajuste da suscetibilidade magnética dos dados experimentais. Obtêm-se, portanto, que os íons de cobre que formam o trímero interagem antiferromagneticamente enquanto os íons de cobre do dímero interagem ferromagneticamente.. A referência [165] fornece  $J_1/k_B = -224.9$  K,  $J_2/k_B = -8.01$  K e  $J_3/k_B = 40.22$  K.

A partir do Hamiltoniano da Eq.(4.1), é possível calcular a suscetibilidade magnética via Eq.(2.30), pois  $[\mathcal{H}, S_z] = 0$ . O cálculo numérico da suscetibilidade é comparado com a medição experimental feita usando um magnetômetro SQUID<sup>1</sup> com um campo aplicado de 100 Oe, ambos em função da temperatura, na Fig.4.3. Esse material apresenta a 8 K uma mudança na suscetibilidade. Isso está relacionado a uma mudança no material (denominada mudança tri-dimensional), na qual as cadeias de spin paralelas (ver Fig.4.1) passam a interagir e o composto perde o caráter unidimensional. O bom acordo entre

---

<sup>1</sup>do inglês *Superconducting Quantum Interference Device*.

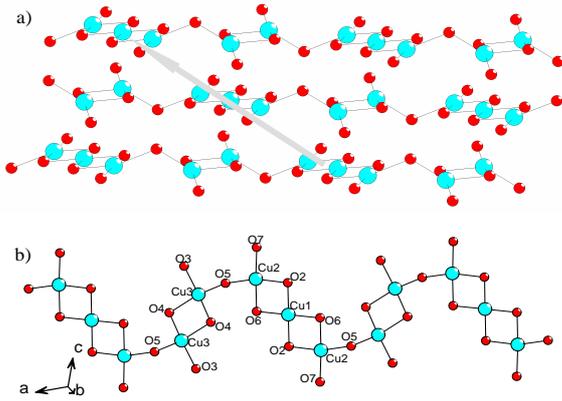


Figura 4.1: Estrutura do composto  $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ . Os círculos vermelhos são os átomos de oxigênio e os azuis os de cobre. (a) Visão lateral e (b) visão superior da cadeia.

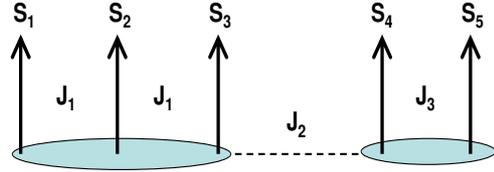


Figura 4.2: Representação esquemática do composto em um sistema dímerno-trímerno.

os resultados teóricos e experimentais acima de 8 K mostra a validade do modelo de dímeros-trímeros descrito pela Eq.(4.1). Para maiores detalhes sobre a caracterização do composto  $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ , indicamos as referências [165–167].

## 4.2.2 Quantificação do emaranhamento térmico

Para determinar o emaranhamento no composto estudado, podemos usar a testemunha de emaranhamento definida na Eq.(2.38). Assim, se for encontrado que  $EW(N) < 0$ , o sistema apresenta emaranhamento; contudo,  $EW(N) \geq 0$  não necessariamente implica em separabilidade. Através de  $EW(5)$ , podemos determinar a partir das medidas da suscetibilidade magnética do composto a presença de emaranhamento no sistema de cinco spins. Todavia, seria interessante também investigar a presença de emaranhamento nos subsistemas, ou seja, no dímerno e no trímerno, pois com isso podemos determinar quais spins apresentam emaranhamento.

Para analisar a presença do emaranhamento nos subsistemas, devemos calcular a contribuição da suscetibilidade do dímerno e do trímerno à suscetibilidade total do composto.

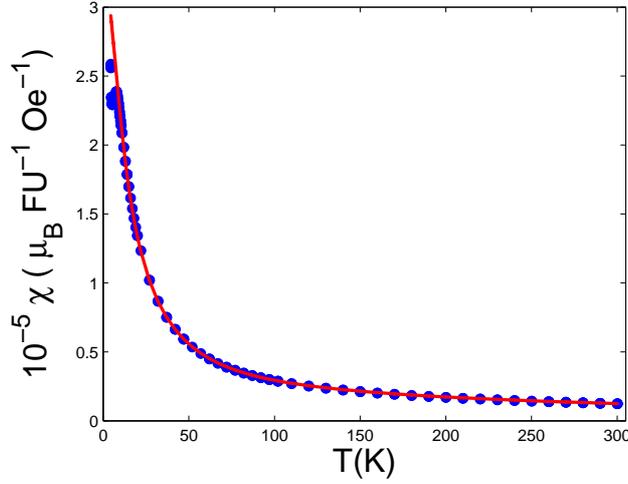


Figura 4.3: Susceptibilidade magnética do composto  $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ . Os pontos azuis são os dados experimentais e a linha sólida foi obtida a partir da Eqs.(2.28) e (4.1). A mudança na susceptibilidade a 8 K é devida a uma transição 3D na estrutura do material.

Esse cálculo pode ser feito através de [150, 153]:

$$\bar{\chi}_{dim}^{exp}(T) = R_{dim}^{teo}(T) \times \bar{\chi}^{exp}(T) \quad (4.2)$$

$$\bar{\chi}_{tri}^{exp}(T) = R_{tri}^{teo}(T) \times \bar{\chi}^{exp}(T) \quad (4.3)$$

onde  $R_{sub}^{teo}(T) = \bar{\chi}_{sub}^{teo}(T)/\bar{\chi}^{teo}(T)$  nos permite extrair a contribuição do subsistema à suscetibilidade total experimental do composto. Os valores de  $\bar{\chi}^{teo}(T)$  e  $\bar{\chi}_{sub}^{teo}(T)$  são obtidas por cálculo numérico a partir da Eq.(2.30), mas a última leva em conta a matriz densidade reduzida,  $\rho_{sub}$ , relativa ao subsistema considerado.

Na Fig.4.4 vemos as testemunhas de emaranhamento obtidas. A testemunha  $EW(5)$  possui valores negativos para temperaturas abaixo de  $T \approx 110$  K, mostrando a presença de emaranhamento no sistema. Já a testemunha  $EW(3)$ , relacionada ao trímero, apresenta valores negativos para temperaturas abaixo de  $T \approx 240$  K. Em contrapartida,  $EW(2)$ , relacionada ao dímero, apresenta somente valores positivos, sugerindo que o emaranhamento só está presente no trímero.

Uma vez determinada a presença do emaranhamento no composto, seria interessante quantificar o mesmo. Sendo os spins do composto de cobre ( $S = 1/2$ ), podemos usar a

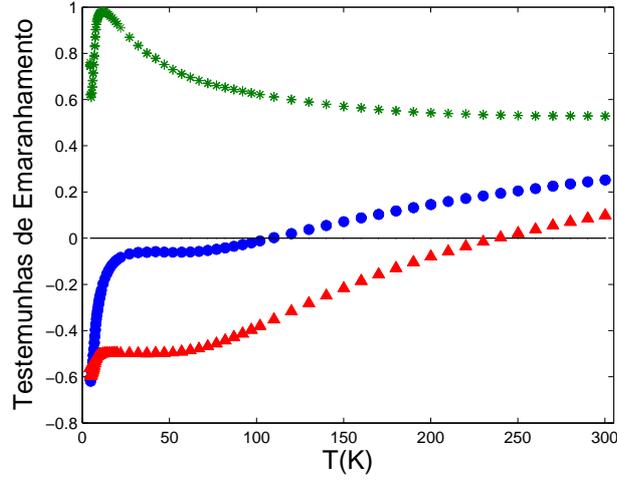


Figura 4.4: Testemunhas de emaranhamento baseadas na suscetibilidade magnética do composto medida experimentalmente. Em azul  $EW(5)$ , em vermelho  $EW(3)$  e em verde  $EW(2)$ .

expressão analítica do Emaranhamento da Formação dada na Eq.(2.23) para essa finalidade [45]. Portanto, como  $[\mathcal{H}, S_z] = 0$ , podemos escrever a matriz densidade dos spins localizados nos sítios  $i$  e  $j$  como [63, 150, 153, 168]:

$$\rho_{ij} = \begin{bmatrix} u^+ & 0 & 0 & 0 \\ 0 & w_1 & z^* & 0 \\ 0 & z & w_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & u^- \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

onde:

$$u^\pm = \frac{1 \pm 2 \langle S_z^i + S_z^j \rangle + 4 \langle S_z^i S_z^j \rangle}{4} \quad (4.5)$$

$$z = \langle S_x^i S_x^j \rangle + \langle S_y^i S_y^j \rangle + i \langle S_x^i S_y^j \rangle - i \langle S_x^i S_y^j \rangle \quad (4.6)$$

Sendo a matriz densidade um estado  $X$  (ver Eq.(2.26)), a concorrência tem uma solução analítica dada por:

$$\mathcal{C}_{ij} = 2 \max(0, |z| - \sqrt{u^+ u^-}) \quad (4.7)$$

Explorando a isotropia do sistema a campo nulo, podemos considerar  $\langle S_x^i S_x^j \rangle = \langle S_y^i S_y^j \rangle = \langle S_z^i S_z^j \rangle = G_{ij}/3$  e  $\langle S_x^i S_y^j \rangle = \langle S_y^i S_x^j \rangle$  [150, 153]. Isso nos permite reescrever a concorrência em relação a um dado par  $ij$  da seguinte forma:

$$C_{ij} = \frac{2}{3} \max \left( 0, 2 |G_{ij}| - G_{ij} - \frac{3}{4} \right) \quad (4.8)$$

Também podemos obter a contribuição de cada par de spin à suscetibilidade magnética total do composto. Usando a Eq.(2.30) e fazendo um cálculo análogo ao das Eqs.(4.2), (4.3), encontramos [150, 153]:

$$\bar{\chi}_{ij}^{exp}(T) = \frac{2(g\mu_B)^2}{k_B T} \left( \frac{1}{4} - \frac{G_{ij}}{3} \right) \quad (4.9)$$

Conseqüentemente, surge uma relação entre a concorrência dos pares de spin e a suscetibilidade magnética dos mesmos:

$$C_{ij}(T) = \frac{k_B T}{(g\mu_B)^2} \max \left( 0, 2 \left| \bar{\chi}_{ij}^{exp}(T) - \frac{(g\mu_B)^2}{2k_B T} \right| - \bar{\chi}_{ij}^{exp}(T) \right) \quad (4.10)$$

Na Fig.4.5 vemos o Emaranhamento da Formação obtido através da Eq.(4.10) para os pares 1–2, 2–3 e 1–3 do trímero. Esse resultado experimental mostra que existe emaranhamento somente entre os pares 1–2 e 2–3 e o mesmo persiste até a temperatura crítica  $T_c \approx 200$  K. Já no dímero, o emaranhamento da formação é sempre nulo e por isso não é mostrado. Portanto, o emaranhamento existente no composto é devido aos spins do trímero, não havendo contribuição do dímero.

Devemos notar que a testemunha de emaranhamento  $EW(3)$  mostra que o emaranhamento persiste até  $T_c \approx 240$  K, já o emaranhamento da formação mostra que persiste até  $T_c \approx 200$  K. Isso sugere que o emaranhamento nos pares de spin do trímero não é suficiente para explicar o emaranhamento total que surge no composto, podendo essa diferença ser devido a um emaranhamento entre os três spins. Essa característica também foi observada no composto  $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$  [76].

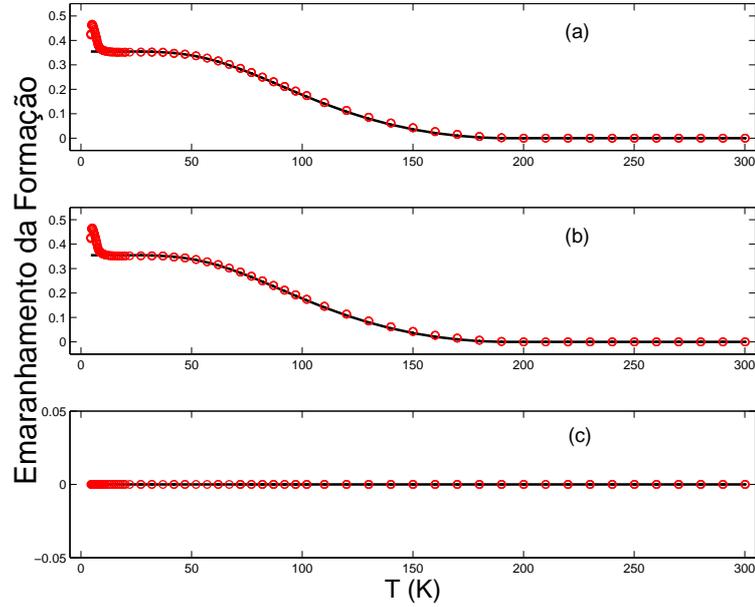


Figura 4.5: Emaranhamento da formação dos pares 1–2, 2–3 e 1–3 do trímero. Como pode ser visto, tanto o par 1–2 (a) quanto o 2–3 (b) apresentam emaranhamento. Já o par 1–3 (c) não apresenta emaranhamento. O desvio entre teoria e experimento a baixas temperaturas é devido à transição 3D.

### 4.2.3 Efeitos do campo magnético no emaranhamento térmico

A influência do campo magnético no emaranhamento do composto descrito anteriormente também foi estudada. Para tanto, o emaranhamento da formação foi calculado para cada par de spins do trímero. Como mostrado na Fig.4.6 (lado direito) a aplicação de um campo magnético baixo aumenta o emaranhamento entre os spins do par 1–2, tendo o par 2–3 o mesmo comportamento. Já na Fig.4.7 (lado direito) vemos que o emaranhamento no par 1–3, a princípio inexistente, aparece com a aplicação de um campo magnético baixo. Esses comportamentos podem possivelmente ser explicados pela mudança causada nos auto-estados de energia do Hamiltoniano do sistema, Eq.(4.1), com a aplicação do campo magnético. Tal mudança altera o estado fundamental do Hamiltoniano para outro com um grau diferente de emaranhamento.

Para campos magnéticos altos o suficiente, o estado fundamental se torna  $|\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$ , que corresponde ao alinhamento dos spins com o campo magnético externo, destruindo portanto, o emaranhamento entre os spins. Isso acontece a temperaturas baixas, para

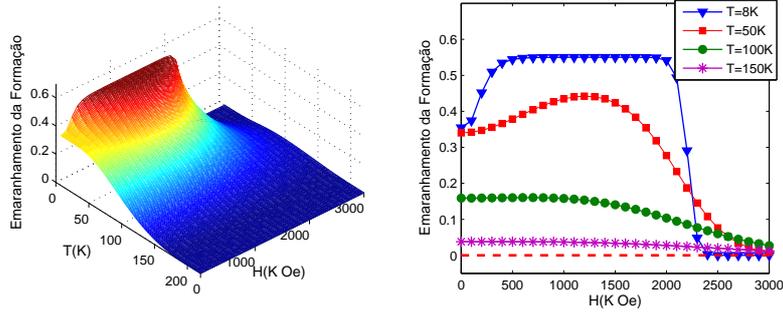


Figura 4.6: **(Lado direito)** Influência do campo no emaranhamento da formação nos pares 1–2 e 2–3 para alguns valores de temperatura. **(Lado esquerdo)** Emaranhamento da formação dos pares 1–2 e 2–3 por temperatura e campo.

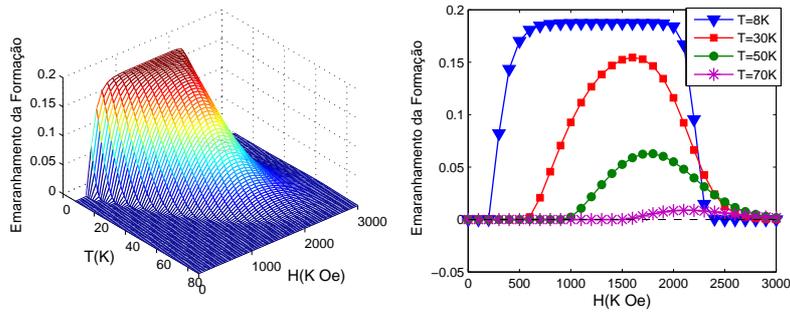


Figura 4.7: **(Lado direito)** Influência do campo no emaranhamento da formação no par 1–3. Como se pode notar, campos magnéticos baixos fazem surgir emaranhamento entre os spins do par, mas a campos magnéticos altos esse emaranhamento torna a desaparecer. **(Lado esquerdo)** Emaranhamento da formação dos pares 1–3 por temperatura e campo.

as quais o estado fundamental está mais populado, onde o emaranhamento da formação desaparece abruptamente para um campo  $H \approx 2000$  kOe. Por outro lado, como para mais altas temperaturas outros estados também estão populados, o decaimento do emaranhamento é mais suave.

Nos diagramas  $H-T$  mostrados nas Figs.4.6 e 4.7 (lado esquerdo), podemos observar que o emaranhamento entre os pares de spins não acontece acima da temperatura crítica  $T_c \approx 200$  K e campo crítico  $H_c \approx 3000$  kOe. Isso é bastante interessante porque um campo magnético produzido em laboratório é em geral muito menor que esse campo crítico.

Portanto, podemos afirmar que o emaranhamento presente no composto  $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$  não pode ser destruído por um campo magnético usual, tipicamente da ordem de 10 kOe, a temperaturas abaixo de 200 K, o que mostra a existência de um material que apresenta estados emaranhados a altas temperaturas. Nas próximas seções mostraremos como determinar uma temperatura a partir da qual o emaranhamento pode ser detectado nos magnetos moleculares compostos por dímeros, e que existe uma classe desses materiais que apresentam emaranhamento acima da temperatura ambiente.

### 4.3 Temperatura de emaranhamento em magnetos moleculares

Como dito anteriormente, os magnetos moleculares têm a peculiaridade das interações intermoleculares serem extremamente fracas se comparadas às intramoleculares. Isso permite, em geral, descrever as amostras em termos dos grupos moleculares individuais, como foi mostrado na Seção 4.2. Entretanto, uma classe desses materiais pode ser descrita como a realização física de dímeros de spin  $S$ . Analogamente ao caso mostrado, a suscetibilidade magnética desses dímeros pode ser diretamente relacionada com uma testemunha de emaranhamento. Com isso, pode-se obter uma temperatura, para os diferentes valores de spin, abaixo da qual o emaranhamento é detectável, ou temperatura de emaranhamento ( $T_e$ ). Como será mostrado nessa seção, os resultados serão experimentalmente verificados usando três materiais isoestruturais [169]: o primeiro composto por dímeros de cobre ( $S = 1/2$ ) cuja interação é antiferromagnética, o segundo é composto por dímeros de ferro ( $S = 2$ ) cuja interação é ferromagnética e o terceiro é composto por dímeros de manganês ( $S = 5/2$ ) cuja interação também é antiferromagnética [151].

#### 4.3.1 Suscetibilidade magnética de dímeros de spin $S$

O magnetismo de dois spins  $S$  interagentes pode ser descrito, qualitativamente, pelo Hamiltoniano de Heisenberg–Dirac–Van Vleck (HDVV) [170]:

$$\mathcal{H} = -J \mathbf{S}_A \cdot \mathbf{S}_B - g \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{S}_A + \mathbf{S}_B) \quad (4.11)$$

onde  $J$  é a interação de troca,  $\mathbf{S}_A$  e  $\mathbf{S}_B$  são os spins da unidade dimérica,  $g$  é o fator de Landé,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e  $\mathbf{H}$  é o campo externo. Quando o sistema se encontra em equilíbrio térmico, seu estado térmico é descrito pelo operador densidade  $\rho = e^{-\beta\mathcal{H}}/Z$ , no qual  $Z = \text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}})$  é a função de partição,  $\beta = 1/k_B T$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Com esse operador, pode-se calcular, dentre outras quantidades termodinâmicas, a suscetibilidade magnética. Sendo  $S_A = S_B$  e  $\mathbf{H} \rightarrow 0$ , esta quantidade é dada por [170]:

$$\chi^{(S)}(T) = \frac{2\mathcal{N}(g\mu_B)^2}{k_B T} \mathcal{F}^{(S)}(J, T) \quad (4.12)$$

onde para  $S = 5/2$ :

$$\mathcal{F}^{(S=5/2)}(J, T) = \frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x} + 55e^{15x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x} + 11e^{15x}}, \quad (4.13)$$

$x = J/k_B T$  e  $\mathcal{N}$  é o número de dímeros. A expressão acima descreve a suscetibilidade de dímeros com  $S_A = S_B = 5/2$ . Para qualquer valor de  $S_A = S_B$ , variando de  $1/2$  até  $5/2$ , pequenas mudanças devem ser feitas em tal expressão. Para  $S_A = S_B = 5/2 - 1/2 = 2$ , deve-se suprimir o último termo tanto do numerador quanto do denominador. Para  $S_A = S_B = 2 - 1/2 = 3/2$ , deve-se suprimir novamente os últimos termos, e assim por diante, até encontrar para  $S_A = S_B = 1/2$ :

$$\mathcal{F}^{(S=1/2)}(J, T) = \frac{1}{3 + e^{-x}} \quad (4.14)$$

Isso permite obter as expressões da suscetibilidade magnética desde  $S_A = S_B = 1/2$  até  $S_A = S_B = 5/2$ .

### 4.3.2 Suscetibilidade magnética como testemunha de emaranhamento

Como o Hamiltoniano HDVV comuta com a componente  $z$  do spin, podemos, a partir da Eq.(2.38), estabelecer uma relação entre a testemunha de emaranhamento e a

suscetibilidade magnética de um dímero de spin  $S$  [151]:

$$EW(N) = \frac{3k_B T \chi^{(S)}(T)}{(g\mu_B)^2 N S} - 1 \quad (4.15)$$

onde  $\chi^{(S)}(T)$  é dado pela Eq.(4.12) e  $N$  é o número de partículas de spin  $S$ . Como sabemos, sistemas que apresentam  $EW(N) < 0$  estão num estado emaranhado. Portanto, usando as Eqs.(4.12) e (4.15) podemos identificar a temperatura abaixo da qual o emaranhamento entre os spins do dímero pode ser identificado, para diferentes valores de spin. Assim, dímeros de spin  $S$  estão num estado emaranhando se a desigualdade for satisfeita:

$$\mathcal{F}^{(S)}(J, T) < \frac{S}{3} \quad (4.16)$$

Considerando que  $x_e = J/k_B T_e$  e a descrição da Eq.(4.13) para os diferentes valores de spin, podemos encontrar a temperatura de emaranhamento,  $T_e$ . Por exemplo, para  $S = 1/2$ , temos que:

$$\mathcal{F}^{(S=1/2)}(J, T) < \frac{1}{6} \quad (4.17)$$

logo:

$$T_e^{(S=1/2)} = -0.91 \frac{J}{k_B} \quad (4.18)$$

Seguindo esse método, é fácil obter a temperatura de emaranhamento para os diferentes valores de spin. É mostrado na Tabela 4.1, para  $S = 1/2$  até  $S = 5/2$ , a temperatura de emaranhamento e seu estado fundamental associado.

Esse resultado mostra que a temperatura abaixo da qual o emaranhamento passa a ser detectável, ou temperatura de emaranhamento, está diretamente conectada à interação de troca entre os spins  $S$  do dímero. Além disso, como a interação de troca  $J$  é estritamente conectada à estrutura do material, podemos afirmar que o emaranhamento pode ser controlado ajustando esta quantidade, ou em outras palavras, quanto maior o  $J$ , maior será a temperatura de emaranhamento. Esses resultados da Tabela 4.1 mostram também que somente dímeros de spin com interação antiferromagnética ( $J < 0$ ) apresentam estados emaranhados detectáveis por essa testemunha de emaranhamento. Nas Figs.4.8 e 4.9, pode-se ver o cálculo numérico da Eq.(4.15) para diferentes valores de

Temp. de emaranhamento	Estado fundamental ( $ m_{S_A}, m_{S_B}\rangle$ )
$T_e^{(S=1/2)} = -0.91 \frac{J}{k_B}$	$\frac{1}{\sqrt{2}} ( \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle -  -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle)$
$T_e^{(S=1)} = -1.30 \frac{J}{k_B}$	$\frac{1}{\sqrt{3}} ( 1, -1\rangle -  0, 0\rangle +   -1, 1\rangle)$
$T_e^{(S=3/2)} = -1.74 \frac{J}{k_B}$	$\frac{1}{2} ( \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle -  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle +  -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle -  -\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle)$
$T_e^{(S=2)} = -2.21 \frac{J}{k_B}$	$\frac{1}{\sqrt{5}} (- 2, -2\rangle +  1, -1\rangle -  0, 0\rangle +   -1, 1\rangle -   -2, 2\rangle)$
$T_e^{(S=5/2)} = -2.69 \frac{J}{k_B}$	$\frac{1}{\sqrt{6}} (- \frac{5}{2}, -\frac{5}{2}\rangle +  \frac{3}{2}, -\frac{3}{2}\rangle -  \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle +  -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\rangle -  -\frac{3}{2}, \frac{3}{2}\rangle +  -\frac{5}{2}, \frac{5}{2}\rangle)$

Tabela 4.1: Determinação teórica das temperaturas de emaranhamento  $T_e$  para dímeros de spin  $S$ . Como pode ser visto, o sinal negativo implica a necessidade de uma interação antiferromagnética ( $J < 0$ ) para a detecção do emaranhamento. Esses estados fundamentais estão escritos na base  $|m_{S_A}, m_{S_B}\rangle$ .

spin. Esses cálculos confirmam que somente dímeros com interação antiferromagnética apresentaram emaranhamento detectável por essa testemunha de emaranhamento.

### 4.3.3 Verificação experimental das temperaturas de emaranhamento

Para verificarmos experimentalmente nossas previsões teóricas da temperatura de emaranhamento, usamos os dados da medida de suscetibilidade magnética de três silicatos de metais de transição isoestruturais com fórmula  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  ( $M = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}$ ) [169]. Os compostos com cobre ( $S = 1/2$ ) e com manganês ( $S = 5/2$ ) possuem interação antiferromagnética intra-dímeros, enquanto os compostos com ferro ( $S = 2$ ) possui interação ferromagnética. Esses materiais podem ser usados para testar nossos resultados teóricos, pois além de diferentes valores de spin  $S$  têm também diferentes amplitudes e sinais de  $J$ .

A descrição das propriedades magnéticas dos dímeros pode ser feita a partir de um Hamiltoniano HDVV e uma contribuição diamagnética independente da temperatura  $\chi_D$  à suscetibilidade, que pode ser adicionada à Eq.(4.12). Portanto, a equação final para os parâmetros extraídos dos dados experimentais é dada por:

$$\chi_{total}(T) = \chi^{(S)}(T) + \chi_D \quad (4.19)$$

Na Fig.4.10 mostramos a comparação entre os dados experimentais e a previsão

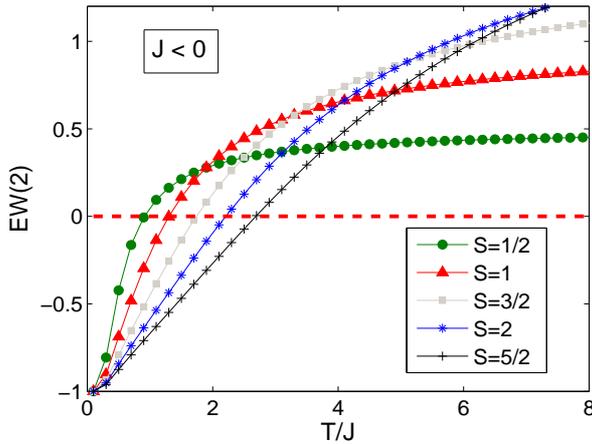


Figura 4.8: Cálculo numérico da EW, Eq.(4.15), para dímeros cuja interação é antiferromagnética. A temperatura de emaranhamento aparece para  $EW = 0$ .

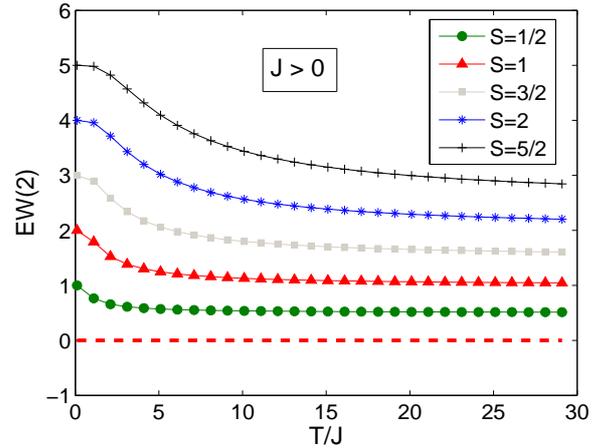


Figura 4.9: Cálculo numérico da EW, Eq.(4.15), para dímeros cuja interação é ferromagnética. O sistema nunca alcança um estado emaranhado, como mostrado na Tabela 4.1.

	fator g	$\chi_D(\mu_B O e^{-1} F U^{-1})$	$J$ (K)	$T_e^{teo}$ (K)	$T_e^{exp}$ (K)	Ordem magnética
Cu ( $S = 1/2$ )	1.555	$-8.5 \times 10^{-9}$	-2.86	2.60	2.43(7)	antiferromagnético
Fe ( $S = 2$ )	1.468	$\ll 10^{-9}$	7.6	-16.8	—	ferromagnético
Mn ( $S = 5/2$ )	1.3005	$\ll 10^{-9}$	-3.83	10.30	8.91(9)	antiferromagnético

Tabela 4.2: Parâmetros ajustados a partir dos dados experimentais e comparação entre os resultados teóricos e experimentais obtidos para a temperatura de emaranhamento  $T_e$ . Como pode ser visto, somente se pode encontrar uma temperatura física se a interação entre os spins do dímero for antiferromagnética. Embora os resultados não sejam exatamente iguais, podemos ter uma estimativa da ordem de grandeza da temperatura de emaranhamento  $T_e$  para diferentes dímeros de spin  $S$ .

para a suscetibilidade. Os parâmetros ajustados do modelo são apresentados na Tabela 4.2. Como pode ser visto, todas as três amostras podem ser descritas pelo Hamiltoniano HDVV. Para maiores detalhes sobre a caracterização do material indicamos a referência [169].

Na Fig.4.11 mostramos a determinação experimental de  $EW$  para os três compostos. Como previsto na Tabela 4.2, somente os que têm interação antiferromagnética apresentam emaranhamento e a estimativa de  $T_e$  está em concordância com as obtidas experimentalmente.

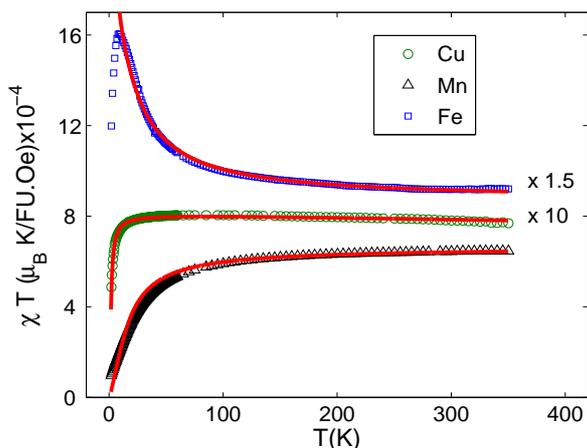


Figura 4.10: Suscetibilidade magnética vezes temperatura ( $\chi T$ ) versus temperatura ( $T$ ). Os círculos são os dados experimentais e as linhas sólidas são as previsões teóricas obtidas a partir do Hamiltoniano HDVV. A discrepância entre o resultado experimental e a previsão teórica para o Fe a baixas temperaturas está associada a uma transição 3D [169].

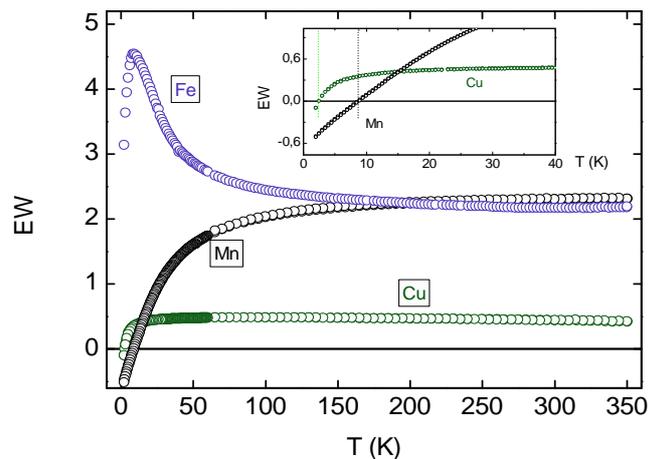


Figura 4.11: Testemunha de emaranhamento para três óxidos metálicos de transição. Para o manganês e o cobre (interação antiferromagnética),  $EW$  fica menor que zero, mostrando a existência de emaranhamento entre os spins. Para o composto de ferro, a  $EW$  nunca fica menor que zero porque o mesmo possui interação ferromagnética. Gráfico interno: Resultado destacando em torno de  $T_e$ .

## 4.4 Emaranhamento térmico acima da temperatura ambiente

A determinação de uma temperatura de emaranhamento  $T_e$  é algo que pode ser bastante útil porque através do controle desse parâmetro físico, que como foi apresentado está ligado à estrutura do material, podemos manipular o grau de emaranhamento num magneto molecular. Nessa seção mostraremos que uma família de magnetos moleculares, os carboxilatos metálicos, apresentam emaranhamento entre seus spins até temperaturas acima da ambiente. Essa persistência será comprovada a partir da suscetibilidade magnética do composto  $\{\text{Cu}_2(\text{O}_3\text{CH})_4\}\{\text{Cu}(\text{O}_2\text{CH})_2(2\text{-metilpiridina})_2\}$ , onde veremos que  $T_e \approx 630$  K. Mostraremos também que o sistema mantém o emaranhamento máximo entre os spins até  $T \approx 100$  K e a desigualdade de Bell é violada até a temperatura ambiente ( $\approx 290$  K) [152].

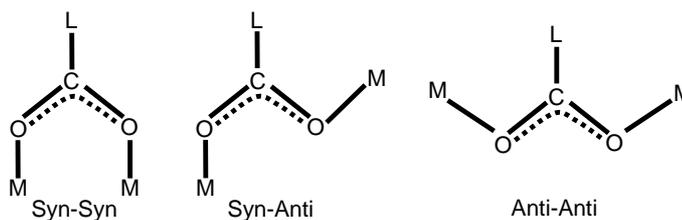


Figura 4.12: Conformações dos carboxilatos metálicos. O comportamento magnético dessa classe de materiais depende fortemente dessas conformações.

#### 4.4.1 Descrição do composto

Os carboxilatos metálicos [171–174] são compostos que podem apresentar uma grande variedade de topologias, composições e conformações, como pode ser visto na Fig.4.12. Uma conformação particularmente interessante é a Syn-Syn. Essa conformação permite uma interação antiferromagnética entre os íons (unidades M na figura) de centenas de ordens de grandeza em magnitude. Apesar de sua forte interação intra-dímero, os compostos que apresentam essa configuração mantém o caráter de baixa dimensionalidade devido à grande distância entre os centros magnéticos. Em contrapartida, as configurações Syn-Anti e Anti-Anti exibem uma interação magnética um tanto fraca, que podem ser tanto ferromagnética quanto antiferromagnética, dependendo principalmente da natureza do grupo ligante (unidades L na figura) e da planaridade do grupo carboxilato.

Contudo, para o estudo do emaranhamento escolhemos um composto específico, o  $\{Cu_2(O_3CH)_4\} \{Cu(O_2CH)_2(2\text{-metilpiridina})_2\}$ , que consiste em dímeros e monômeros de íons de cobre. Nesse composto, os dímeros de cobre estão na configuração Syn-Syn, que permite uma forte interação magnética entre os íons, e os mesmos estão conectados através de uma configuração Syn-Anti aos monômeros de cobre (ver Fig.4.13). Esta estrutura alternada de dímeros-monômeros se estende em uma direção formando uma cadeia, ou uma progressão Syn-Syn-Anti, onde a interação magnética entre os íons do dímero é forte e fraca entre o dímero e o monômero [152].

Sendo a interação magnética presente na conformação Syn-Anti tipicamente mais fraca que a presente na Syn-Syn [175,176], as propriedades magnéticas do composto podem ser modeladas considerando uma superposição da suscetibilidade de um dímero com uma

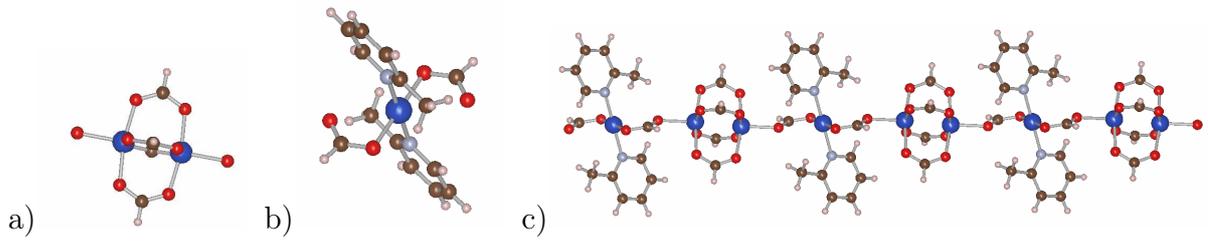


Figura 4.13: Visão detalhada da estrutura do composto  $\{\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CH})_4\} \{\text{Cu}(\text{O}_2\text{CH})_2 (2\text{-metilpiridina})_2\}$ . a) Unidade de dímero de cobre, b) Unidade de monômero de cobre e c) visão da estrutura alternada de dímeros-monômeros.

suscetibilidade do tipo Curie-Weiss:

$$\chi = \chi_d + \chi_m \quad (4.20)$$

O primeiro termo corresponde à suscetibilidade magnética do dímero, que para campos magnéticos baixos pode ser escrita como [170]:

$$\chi_d = \frac{(g \mu_B)^2}{k_B T} \frac{2}{3 + e^{-J/k_B T}} \quad (4.21)$$

onde  $g$  é o fator de Landé,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. O segundo termo da Eq.(4.20) representa a suscetibilidade magnética do monômero e, tendo o mesmo somente interação com o campo magnético estático, tem o comportamento da lei de Curie,  $\chi_m = C/T$ . Os resultados experimentais foram ajustados segundo esse modelo e os parâmetros que foram obtidos mostraram que  $J/k_B = -693.15$  K,  $g = 2.21$  e  $C = 7.02 \times 10^{-5}$  K  $\mu_B$  FU $^{-1}$  Oe $^{-1}$ . Na Fig.4.14 mostramos uma comparação entre o modelo e os dados experimentais.

#### 4.4.2 Emaranhamento e violação da Desigualdade de Bell

Para detectar o emaranhamento nesse composto, podemos usar a testemunha de emaranhamento definida na Eq.(4.15). Na Fig.4.15 mostramos a testemunha de emaranhamento obtida a partir da sua suscetibilidade magnética medida experimentalmente (em azul) e a comparação com o resultado a partir da Eq.(4.21) (em vermelho), am-

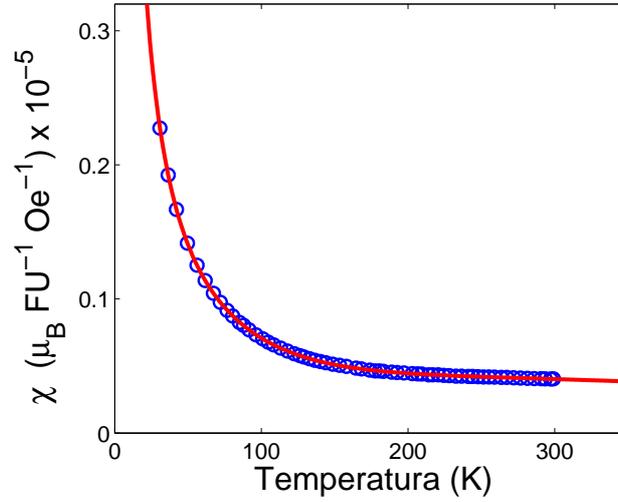


Figura 4.14: Suscetibilidade magnética em função de temperatura com um campo aplicado de 100 Oe. Os círculos são os resultados experimentais e a linha contínua os resultados teóricos baseados no modelo de dímero-monômero.

bos em função da temperatura. Como pode ser visto, a testemunha permanece negativa até próximo da temperatura ambiente, mostrando a presença de emaranhamento no sistema [152].

Tendo detectado a presença do emaranhamento no sistema, podemos quantificá-lo. Para tanto, podemos usar a quantidade definida na Eq.(2.23), a concorrência. Portanto, sendo o Hamiltoniano de um dímero dado pela Eq.(4.11), com  $\mathbf{H} = 0$ :

$$\mathcal{H} = -J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \quad (4.22)$$

Temos que o operador densidade do estado de equilíbrio térmico desse sistema,  $\rho_d$ , será dado por:

$$\rho_d = \frac{1}{Z} e^{\beta J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2} \quad (4.23)$$

onde  $\beta = 1/k_B T$  e  $Z = \text{Tr} (e^{\beta J \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2})$  é a função de partição. Podemos calcular a concorrência usando que para dois q-bits de spin 1/2 com interação de primeiros vizinhos

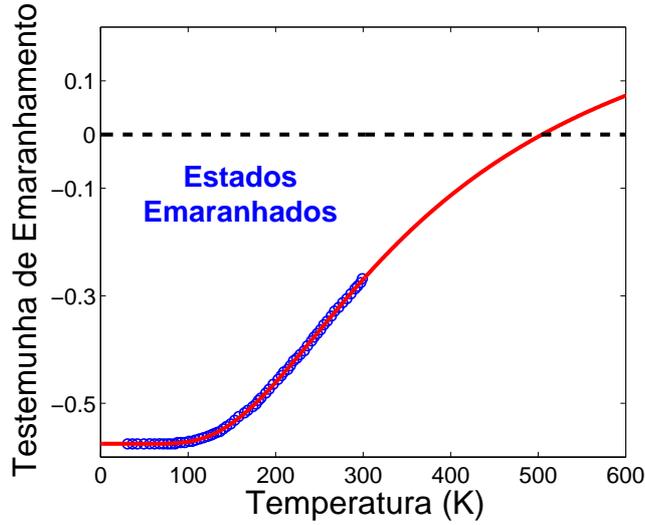


Figura 4.15: Testemunha de emaranhamento derivada de medidas da suscetibilidade magnética. Os círculos são os resultados experimentais e a linha contínua os resultados teóricos baseados no modelo de dímero-monômero.

antiferromagnética ( $J < 0$ ) a mesma é definida como [63]:

$$\mathcal{C} = \frac{1}{2} \max [0, -\langle \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \rangle - 1] \quad (4.24)$$

onde  $\langle \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \rangle = \text{Tr}(\rho_d \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2)$ . Assim é possível mostrar que:

$$\mathcal{C} = \max \left[ 0, -\frac{6}{3 + e^{-\beta J}} + 1 \right] \quad (4.25)$$

$$= \max \left[ 0, -\frac{3 k_B T (\chi - C/T)}{(g \mu_B)^2} + 1 \right] \quad (4.26)$$

A Eq.(4.26) mostra que a concorrência de um dímero está também relacionada com a suscetibilidade magnética, que por sua vez pode ser obtida experimentalmente. Na Fig.4.16 mostramos a concorrência calculada de acordo com a Eq.(4.26). A linha contínua é o resultado teórico a partir da Eq.(4.25) com os parâmetros  $g$ ,  $J$  e  $C$  mostrados anteriormente. Deve-se notar que os spins do dímero se mantêm maximamente emaranhados até aproximadamente 100 K. A partir da Eq.(4.25) podemos estimar que a temperatura abaixo da qual o emaranhamento existirá é  $T_e = -J/k_B \ln 3 \approx 630$  K, que é muito

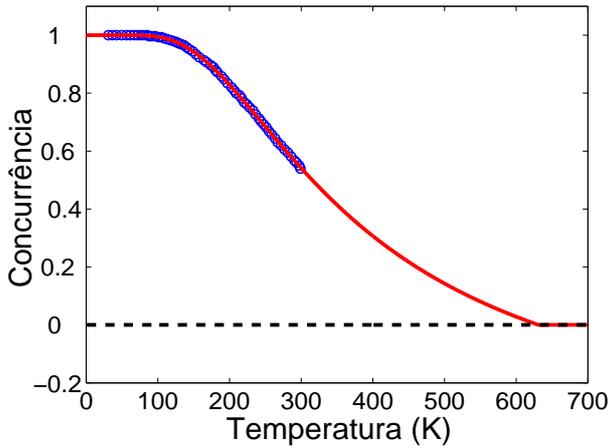


Figura 4.16: Concorrência em função da temperatura. Os círculos são os resultados experimentais, baseados na Eq.(4.26), e a linha contínua os resultados teóricos, baseados na Eq.(4.25).

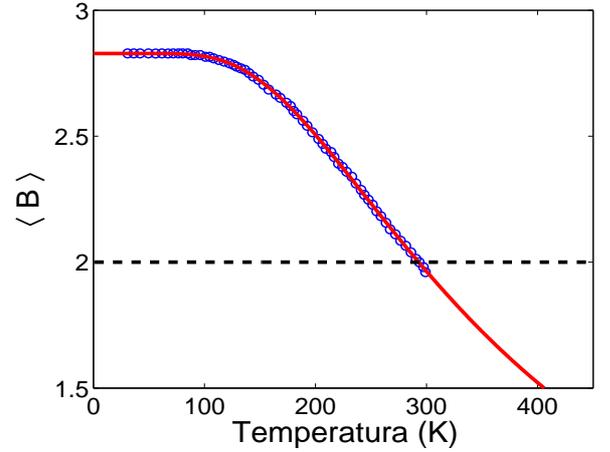


Figura 4.17: Valor médio do operador de Bell em função da temperatura. Os círculos são os resultados experimentais baseados na Eq.(4.31), e a linha contínua os resultados, teóricos baseados na Eq.(4.30).

acima da temperatura ambiente. É importante enfatizar que o alto valor da integral de troca  $J$  é devido à conformação Syn-Syn e portanto qualquer material que apresente tal configuração será forte candidato a possuir emaranhamento a altas temperaturas [152].

Uma forma de corroborar a existência do emaranhamento é a violação da desigualdade de Bell. Um teste da desigualdade de Bell para dois q-bits envolve um conjunto de funções de correlação dos momentos magnéticos ao longo de direções específicas [28]. Para um sistema de dois spins  $1/2$ , o teste envolve a medida do valor médio do operador de Bell dado por [177, 178]:

$$\mathcal{B} = \mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{S} \otimes (\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{S} - \mathbf{n}_4 \cdot \mathbf{S}) + \mathbf{n}_3 \cdot \mathbf{S} \otimes (\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{S} - \mathbf{n}_4 \cdot \mathbf{S}) \quad (4.27)$$

Na equação acima,  $\mathbf{n} \cdot \mathbf{S}$  é a projeção do spin na direção  $\mathbf{n}$ . Para qualquer estado separável, o valor médio da Eq.(4.27) satisfaz a relação  $|\langle \mathcal{B} \rangle| \leq 2$ , caso contrário o sistema apresenta estados emaranhados [8].

Existe um conjunto de direções particular para qual a violação da desigualdade de Bell é máxima. O estado fundamental de um dímero antiferromagnético apresenta

violação máxima da desigualdade de Bell se escolhermos [178]:

$$\begin{aligned}\mathbf{n}_1 &= (0, 0, -1), & \mathbf{n}_2 &= \frac{(-1, 0, -1)}{\sqrt{2}}, \\ \mathbf{n}_3 &= (-1, 0, 0), & \mathbf{n}_4 &= \frac{(-1, 0, 1)}{\sqrt{2}}.\end{aligned}\quad (4.28)$$

Usando essas direções, que são as mesmas do Capítulo 2 (Eq.(2.7)), na Eq.(4.27), o operador de Bell se torna:

$$\mathcal{B} = \sqrt{2}(\sigma_z \otimes \sigma_z + \sigma_x \otimes \sigma_x) \quad (4.29)$$

Para calcular o valor médio da equação acima devemos calcular as correlações  $\langle \sigma_z \otimes \sigma_z \rangle$  e  $\langle \sigma_x \otimes \sigma_x \rangle$  usando o operador densidade definido na Eq.(4.23). Isso permite mostrar que [152]:

$$|\langle \mathcal{B} \rangle| = 4\sqrt{2} \left| \frac{2}{3 + e^{-\beta J}} - \frac{1}{2} \right| \quad (4.30)$$

$$= 4\sqrt{2} \left| \frac{k_B T(\chi - C/T)}{(g \mu_B)^2} - \frac{1}{2} \right| \quad (4.31)$$

A partir da Eq.(4.31) é possível verificar se o sistema viola a desigualdade de Bell usando a suscetibilidade magnética. Na Fig.4.17 mostramos o valor médio do operador de Bell em função da temperatura a partir dos dados experimentais e teóricos. Como pode ser visto, a violação da desigualdade de Bell se mantém até  $T \approx 290$  K e a violação máxima se mantém até  $T \approx 100$  K. Isso é compatível com o resultado anterior obtido a partir da concorrência corroborando a existência de emaranhamento [152].

## 4.5 Conclusões parciais

Neste capítulo estudamos o emaranhamento térmico em magnetos moleculares. Foi mostrado, em diferentes compostos, que tal efeito de natureza quântica pode existir a temperatura ambiente. Portanto, como o emaranhamento é recurso fundamental para a computação quântica e também no processamento da informação quântica, esses materiais

são de grande valor do ponto de vista tecnológico.

É importante enfatizar que os métodos aplicados nesses estudos permitem a detecção e quantificação do emaranhamento nos magnetos moleculares através de um único observável termodinâmico, a suscetibilidade magnética. Partindo de modelos simples onde levamos em conta monômeros, dímeros e trímeros de spins conseguimos obter a descrição teórica do comportamento magnético dos compostos que apresentaram um grande acordo com os dados experimentais de suscetibilidade magnética. Isso é de grande importância porque nos permite analisar o surgimento de tal fenômeno quântico nesses materiais, sua relação com a estrutura cristalina dos mesmos e também formas de manipulá-lo. Com esse entendimento, temos a possibilidade de propor e projetar novos magnetos moleculares onde o grau e o tipo de emaranhamento possam ser obtidos através de sua geometria e das características das interações de troca entre os spins. Esperamos com isso ter um melhor controle sobre a manifestação desse efeito quântico nos magnetos moleculares, tendo em vista a sua aplicabilidade.

## Capítulo 5

# Resultados II: Simulações quânticas de sistemas magnéticos e dinâmica do emaranhamento através da RMN

Neste capítulo apresentaremos uma forma de simular os parâmetros dos sistemas térmicos através da RMN. Veremos que nessas simulações podemos relacionar pulsos de RF (largura e amplitude) com a temperatura do sistema a ser simulado. Além disso, será mostrado um estudo ainda preliminar sobre a dinâmica de um estado pseudo-puro emaranhado em um sistema de RMN. Tal dinâmica apresenta morte súbita do emaranhamento e esse evento acontece em um instante de tempo relacionado ao tempo de relaxação spin-spin. Os trabalhos referentes a essas discussões são as referências [179, 180].

### 5.1 Introdução

Como discutido no Capítulo 3, a RMN pode ser vista como um instrumento poderoso para testar algoritmos quânticos. Grande parte da capacidade da RMN de processar a informação quântica vem do fato de que os pulsos de RF são equivalentes a transformações unitárias, e portanto podem ser muito bem controladas, permitindo uma manipulação dos estados quânticos de um dado sistema [181, 182]. Esse tipo de manipulação torna possível gerar protocolos para processar e armazenar a informação quântica [99, 115]. Em

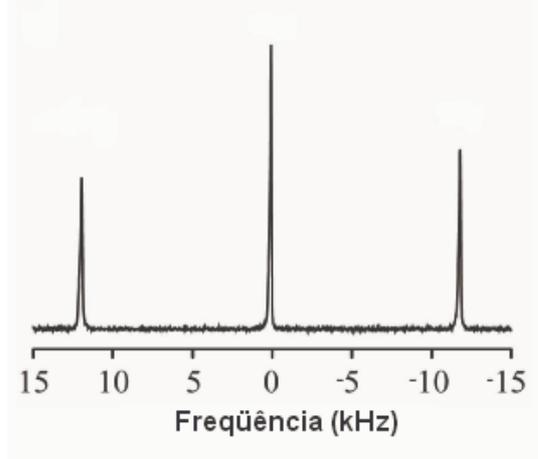


Figura 5.1: Espectro de equilíbrio térmico de uma amostra de cristal líquido liotrópico contendo núcleos de  $^{23}\text{Na}$ . Esse material consiste de núcleos de sódio que apresentam interação quadrupolar diluídos em uma matriz de cristal líquido. Tal sistema é equivalente a um sistema de dois q-bits.

particular, tais manipulações permitem a simulação de sistemas quânticos [28, 111, 183, 184].

No método tradicional de simulação por RMN, a dinâmica quântica de um dado sistema pode ser simulada através do mapeamento do Hamiltoniano do sistema no Hamiltoniano de RMN. Contudo, a seguir veremos uma forma de simular sistemas térmicos por RMN a partir da matriz densidade. Também veremos a simulação da dinâmica de um estado emaranhado através da RMN. Todos os experimentos foram feitos usando uma amostra contendo núcleos de  $^{23}\text{Na}$ , dissolvidos em um cristal líquido liotrópico, que é um sistema de RMN que apresenta interação quadrupolar e spin nuclear  $I = 3/2$  [185]. O sistema de RMN em questão, como visto no Capítulo 3, Seção 3.4, é equivalente a um sistema de dois q-bits. Os experimentos de RMN com os núcleos de  $^{23}\text{Na}$  foram feitos no espectrômetro VARIAN INOVA de 9.4 Tesla do grupo de RMN da USP de São Carlos, usando uma sonda para o estudo de materiais no estado sólido. O acoplamento quadrupolar era de aproximadamente  $\frac{\omega_Q}{2\pi} \approx 25$  kHz, e a amostra foi mantida a temperatura ambiente.

Na Fig.5.1 é mostrada um espectro de equilíbrio térmico típico de tal amostra de cristal líquido liotrópico contendo núcleos de  $^{23}\text{Na}$ . Na Fig.5.2 é mostrado a tomografia do estado quântico da matriz densidade de desvio do estado de equilíbrio. Como se

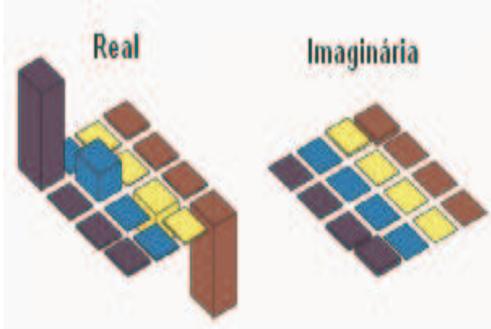


Figura 5.2: Tomografia de estado quântico da matriz densidade de desvio do  $^{23}\text{Na}$  ( $I = 3/2$ ). Lado direito: parte real da matriz densidade de desvio; Lado esquerdo: parte imaginária da matriz densidade de desvio.

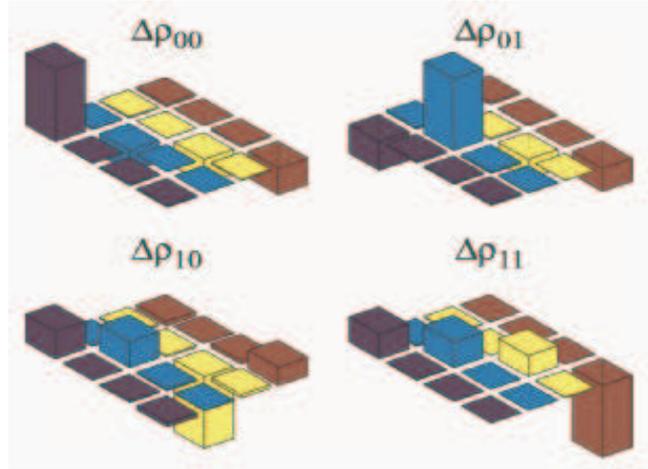


Figura 5.3: Parte real da tomografia de estado quântico das matrizes densidade de desvio que representam estados pseudo-puros.

pode notar, a parte imaginária é praticamente nula. Na Fig.5.3 é mostrada a tomografia de estado quântico das matrizes densidade de desvio que representam diferentes estados pseudo-puros. Nesse caso, mostra-se somente a parte real da matriz densidade de desvio porque é a relevante nesses estados [128]. Esses gráficos mostram que a manipulação, através de pulsos de RF, dos níveis de energia da amostra nos permite a implementação de algoritmos quânticos.

## 5.2 Simulação do ordenamento ferromagnético

Usualmente os modelos magnéticos são baseados no Hamiltoniano de Heisenberg [186–188]:

$$\mathcal{H} = -g \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_0 - J \sum_k \mathbf{S}_k \cdot \mathbf{S}_{k+1} \quad (5.1)$$

onde  $J$  é a energia de troca, e  $\mathbf{S}_k$  é o spin do  $k$ -ésimo sítio magnético da rede. Uma simplificação comum é considerar somente a componente  $z$  do spin:

$$\mathcal{H} = -g \mu_B S_z B_0 - J \sum_k S_{z,k} S_{z,k+1} \quad (5.2)$$

Em uma aproximação de campo médio, o operador  $S_{z,k+1}$  é substituído pelo seu valor médio térmico  $\langle S_z \rangle_T$ . Considerando somente a interação com os primeiros vizinhos, o Hamiltoniano (5.2) se torna:

$$\mathcal{H} = -g \mu_B S_z B_0 - J n \sum_k S_{z,k} \langle S_z \rangle_T \quad (5.3)$$

onde  $n$  é o número de primeiros vizinhos<sup>1</sup> do átomo no  $k$ -ésimo sítio da rede. Por outro lado, o valor médio de  $S_z$  está associado à magnetização  $M$  do sistema por:

$$\langle S_z \rangle_T = \frac{M}{g \mu_B} = \text{Tr}(\rho(T) S_z) \quad (5.4)$$

onde  $\rho(T)$  é a matriz densidade de equilíbrio térmico do Hamiltoniano (5.2).

Considerando que a componente  $z$  do momento magnético está relacionada com a componente  $z$  do spin por  $\mu_z = g \mu_B S_z$ , tem-se que:

$$\mathcal{H} = -\mu_z B_0 - \frac{J n}{(g \mu_B)^2} \sum_k \mu_{z,k} M \quad (5.5)$$

O Hamiltoniano acima pode ser visto como aquele que descreve a interação entre um momento magnético  $\mu_z$  e um campo  $B$ :

$$\mathcal{H} = -\mu_z B \quad (5.6)$$

sendo o campo  $B$  dado por:

$$B = B_0 + \lambda M \quad (5.7)$$

onde  $\lambda \equiv J n / (g \mu_B)^2$  é o parâmetro de campo médio.

Em contrapartida, a magnetização dada na Eq.(5.4) pode ser escrita como:

$$M = g \mu_B \text{Tr}(\rho(T) S_z) = g \mu_B S B_S(x) \quad (5.8)$$

---

<sup>1</sup>Por exemplo em uma rede cúbica simples, rede SC (*simple cubic*),  $n = 6$ , já numa rede de corpo centrado, rede BCC (*body-centered cubic*),  $n = 8$ .

onde  $\rho(T)$  é a matriz densidade de equilíbrio térmico,  $x = g\mu_B B/k_B T$  e  $B_S(x)$  é a função de Brillouin. Para  $S = 3/2$ , a função de Brillouin pode ser escrita como:

$$B_{3/2}(x) = \frac{2M}{3g\mu_B} = \frac{2}{3} \left\{ 2 \coth(2x) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{x}{2}\right) \right\} \quad (5.9)$$

Essa expressão representa a magnetização de um sistema de quatro níveis e também pode ser obtida através da matriz densidade de equilíbrio térmico,  $\rho(T)$ , onde as populações são dadas por<sup>2</sup>:

$$\begin{aligned} \rho_{00}(T) &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{3g\mu_B}{2k_B T} B} \\ \rho_{01}(T) &= \frac{1}{Z} e^{-\frac{g\mu_B}{2k_B T} B} \\ \rho_{10}(T) &= \frac{1}{Z} e^{\frac{g\mu_B}{2k_B T} B} \\ \rho_{11}(T) &= \frac{1}{Z} e^{\frac{3g\mu_B}{2k_B T} B} \end{aligned} \quad (5.10)$$

onde:

$$Z = 2 \left[ \cosh\left(\frac{g\mu_B B}{2k_B T}\right) + \cosh\left(\frac{3g\mu_B B}{2k_B T}\right) \right] \quad (5.11)$$

é a função de partição do sistema.

Para um sistema de spins paramagnéticos, o campo  $B$  é apenas o campo externo  $B_0$ . Já em uma aproximação de campo médio, como mostrado na Eq.(5.7), a interação de troca é parametrizada por um campo efetivo  $B = B_0 + \lambda M$ , onde  $\lambda$  é o parâmetro de campo médio. Portanto, na aproximação de campo médio, a Eq.(5.8) deve ser resolvida de forma auto-consistente.

Por outro lado, como foi visto no Capítulo 3, a matriz densidade de um estado pseudo-puro de dois q-bits pode ser escrita como:

$$\rho = \frac{1-\epsilon}{4} \mathbb{I} + \epsilon \rho_1 \quad (5.12)$$

---

<sup>2</sup>Rotulamos as populações como  $\rho_{00}$ ,  $\rho_{01}$ ,  $\rho_{10}$  e  $\rho_{11}$ , seguindo notação utilizada para a base computacional. Tais estados são rotulados em ordem crescente de energia, de acordo com a literatura de Computação Quântica.

onde  $\epsilon \approx 10^{-5}$ . Na Eq.(5.12), somente o termo  $\rho_1$  pode ser manipulado através dos pulsos de RF e detectado num experimento de RMN. Tal manipulação nos permite simular outros sistemas simplesmente modificando as distribuições de população. Assim, partindo do estado inicial:

$$\rho_1 = |00\rangle\langle 00| \quad (5.13)$$

podemos gerar outras distribuições de população através de pulsos de RF aplicados nas direções  $x$  e  $y$ . Esses pulsos são genericamente representados pelo operador de rotação [179]:

$$R_{x,y}(\theta_A, \theta_B, \phi_A, \phi_B) = R_x(\theta_A) \otimes R_x(\theta_B) \otimes R_y(\phi_A) \otimes R_y(\phi_B) \quad (5.14)$$

onde:

$$R_x(\theta_i) = \mathbb{I} \cos(\theta_i/2) + i \sigma_x \sin(\theta_i/2), \quad (5.15)$$

$$R_y(\phi_i) = \mathbb{I} \cos(\phi_i/2) + i \sigma_y \sin(\phi_i/2), \quad (5.16)$$

o índice  $i$  representa os q-bits  $A$  e  $B$ , e  $\theta_i$  e  $\phi_i$  representam o ângulo de rotação em torno das direções  $x$  e  $y$ , respectivamente. Portanto, aplicando o operador dado na Eq.(5.14) no estado dado na Eq.(5.13), ou seja:

$$R_{x,y}(\theta_A, \theta_B, \phi_A, \phi_B) |00\rangle\langle 00| R_{x,y}^\dagger(\theta_A, \theta_B, \phi_A, \phi_B) \quad (5.17)$$

obtemos as seguintes populações [179]:

$$\begin{aligned} \rho'_{00} &= \frac{1}{4} (1 + \cos \theta_A \cos \phi_A) (1 + \cos \theta_B \cos \phi_B), \\ \rho'_{01} &= \frac{1}{4} (1 + \cos \theta_A \cos \phi_A) (1 - \cos \theta_B \cos \phi_B), \\ \rho'_{10} &= \frac{1}{4} (1 - \cos \theta_A \cos \phi_A) (1 + \cos \theta_B \cos \phi_B), \\ \rho'_{11} &= \frac{1}{4} (1 - \cos \theta_A \cos \phi_A) (1 - \cos \theta_B \cos \phi_B) \end{aligned} \quad (5.18)$$

Portanto, controlando os pulsos a partir dos ângulos  $\theta_A$ ,  $\theta_B$ ,  $\phi_A$  e  $\phi_B$ , podemos fixar as populações dos estados.

$\theta_A$	$\theta_B$	$\phi_A$	$\phi_B$	$T(\text{K})$
0.6	179.6	0.8	178.9	1
0.5	10.3	0.3	1.7	20
11.1	156.7	10.3	146.7	43
26.5	6.8	17.6	55.9	58
16.2	64.1	44.1	24.0	68
131.4	21.6	132.6	75.1	76
131.8	63.0	92.2	88.4	82
91.3	89.0	91.4	94.6	100
20.6	89.7	90	104.2	120

Tabela 5.1: Cálculo teórico dos ângulos de rotação dos spins (em graus) e sua relação com a temperatura simulada. Como pode ser visto, a temperatura próxima de zero equivale à pares de ângulos muito próximos em magnitude. Esse exemplo se refere ao caso da transição de fase de segunda ordem na qual  $B_0 = 0$  (ver texto).

Com isso, podemos simular o ordenamento ferromagnético eletrônico dado pela evolução da magnetização, descrita na Eq.(5.9), com a temperatura, utilizando em um sistema de spins nucleares e campos de RF. Porém, para obtermos as populações de RMN a partir das descritas nas Eqs.(5.18), precisamos utilizar o conceito de distância de traço [3]:

$$D = \frac{1}{2} \text{Tr}(|\rho - \rho'|) \quad (5.19)$$

Minimizando numericamente a distância de traço de tal forma que  $D \approx 0$  ( $< 10^{-3}$ ) é possível encontrar uma seqüência de pulsos de RF equivalente a cada temperatura. Isso estabelece uma relação entre os ângulos de rotação dos spins e a temperatura, como exemplificado na Tabela 5.1. Todos os operadores de rotação foram implementados através da técnica de SMP (ver Cap.3) e as matrizes densidade foram reconstruídas utilizando o método de tomografia de estado quântico descrita nas Refs. [138, 145].

### 5.2.1 Transição de fase de segunda ordem

Sistemas ferromagnéticos descritos pela Eq.(5.8), onde  $B = B_0 + \lambda M$ , apresentam transição de fase de segunda ordem. Para  $B_0 = 0$  é possível obter a temperatura crítica do sistema,  $T_c = g^2 \lambda S(S + 1)/3 k_B$ .

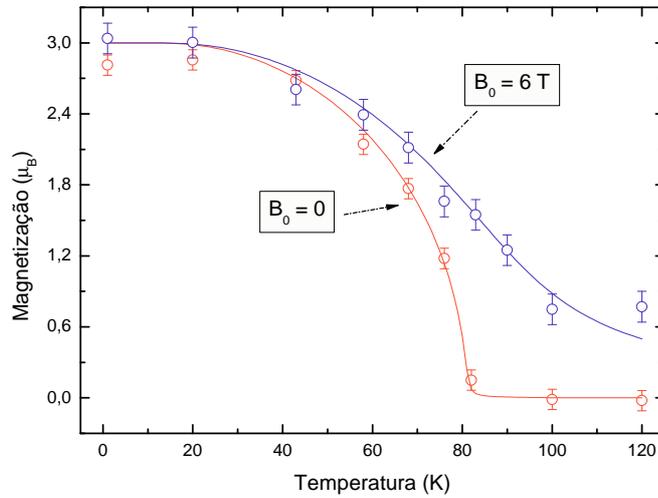


Figura 5.4: Resultados teóricos (linhas contínuas) e simulações de RMN (círculos). Como pode ser visto, os resultados da simulação de RMN para  $B_0 = 0$  e para  $B_0 = 6$  T estão em grande acordo com os teóricos.

Na Fig.(5.4) está apresentado o cálculo teórico e a simulação por RMN da magnetização em função da temperatura para um sistema ferromagnético como o descrito acima. As linhas contínuas representam a função de Brillouin onde  $B_0 = 0$  e  $B_0 = 6$  Tesla. Os círculos são a simulação de RMN. É interessante ver a concordância entre o resultado teórico e a simulação de RMN, tanto para campo zero, quanto para diferente de zero. É oportuno lembrar que a amostra é mantida por todo o experimento em um campo de 9.4 T à temperatura ambiente.

### 5.2.2 Transição de fase de primeira ordem

Entretanto, adicionando um termo extra na aproximação de campo médio da seguinte forma  $B = B_0 + \lambda M + \lambda' M^3$ , onde  $\lambda' \ll \lambda$  (tipicamente  $\lambda'/\lambda \sim 10^{-2}$ ), o modelo apresentará transição de fase de primeira ordem. Além disso, a transição de fase presente em tal sistema apresenta também histerese térmica [189, 190]. Essa histerese aparece devido à diferença no comportamento da energia livre de Gibbs ao aumentar temperatura e ao baixar a temperatura [190].

A Fig.(5.5) apresenta a simulação de RMN de tal sistema. As linhas contínuas são

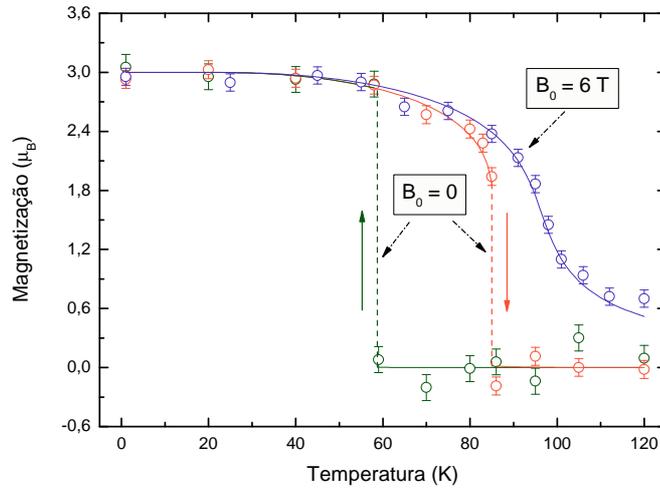


Figura 5.5: Resultados teóricos (linhas contínuas) e simulações de RMN (círculos). Para  $B_0 = 0$ , surge uma histerese térmica e é bem descrita pela simulação de RMN. Para  $B_0 > B_c$ , o salto na magnetização desaparece e também é bem descrita pela simulação de RMN.

os cálculos numéricos da função de Brillouin com  $B = B_0 + \lambda M + \lambda' M^3$  e os círculos são as simulações de RMN. Para  $B_0 = 0$ , existe transição de fase de primeira ordem. Na Fig.(5.5) pode ser visto o sistema ao aumentar a temperatura e ao baixar a mesma. A simulação de RMN descreve bem a histerese térmica esperada teoricamente. Para  $B_0 > B_c$ , é teoricamente esperado que a histerese térmica não seja mais aparente. Isso também é bem descrito pela simulação de RMN.

### 5.3 Dinâmica do emaranhamento

Na Seção 2.5 vimos como, de maneira geral, pode-se estudar a dinâmica do emaranhamento. Tal estudo também pode ser feito em sistemas de RMN. No Capítulo 3, vimos que a evolução de um sistema de RMN está ligada à relaxação do mesmo. Essa relaxação nuclear é devido aos processos de movimento molecular aleatórios. Uma das formas de entender os efeitos desses processos é usando uma abordagem da matriz densidade denominada Teoria de Redfield [191]. A teoria de Redfield é um tratamento semi-clássico no qual o sistema de spins e a rede são considerados como entidades quânticas e clássicas,

respectivamente.

A teoria de Redfield resulta na equação mestra [192]:

$$\frac{d\rho_{mn}^R(t)}{dt} = \sum_{k,l} e^{i(\omega_{mn}-\omega_{kl})t} R_{mnkl} \rho_{kl}^R(t) \quad (5.20)$$

onde  $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$  é a frequência de ressonância que conecta os estados  $m$  e  $n$  associados ao Hamiltoniano estático  $\mathcal{H}_0$  e  $R_{mnkl}$  representa o operador de relaxação de Redfield, que possui a informação física dos processos que dão origem à relaxação dos elementos da matriz densidade [193].

Enquanto os elementos diagonais  $\rho_{ii}^R(t)$  levam em conta a dependência temporal das populações dos auto-estados associados com a relaxação longitudinal, os elementos fora da diagonal  $\rho_{ij}^R(t)$  descrevem a dependência temporal das coerências entre os auto-estados associados com a relaxação transversal [192] (para maiores detalhes ver [194]).

Como vimos também no Capítulo 3, através de pulsos de RF e médias sobre variáveis de magnetização, podemos criar um estado isomórfico a qualquer estado puro, sendo esses estados denominados estados pseudo-puros (PPS). Portanto, utilizando estados PPS juntamente com a teoria de Redfield, podemos estudar a evolução de um estado pseudo-puro emaranhado. Assim, seja o estado inicial emaranhado  $|\psi\rangle = \alpha|00\rangle + \beta|11\rangle$ , temos que a matriz densidade do mesmo é dada por:

$$\rho_{in} = \begin{bmatrix} \alpha^2 & 0 & 0 & \alpha\beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \alpha\beta & 0 & 0 & \beta^2 \end{bmatrix} \quad (5.21)$$

onde  $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ . Lembrando que a evolução de um sistema de RMN é dada pela matriz densidade de desvio,  $\Delta\rho$ , as equações de evolução que se pode obter através da teoria de Redfield, para um sistema de núcleos quadrupolares, cujo estado inicial é dado pela

Eq.(5.21) são [193]:

$$\begin{aligned}
\Delta\rho_{00}(t) &= \frac{3}{2} - \frac{1}{4} [R_1 e^{-t/T_{11}} - (R_2 + R_3) e^{-t/T_{12}}] \\
\Delta\rho_{11}(t) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{4} [R_1 e^{-t/T_{11}} + (R_2 - R_3) e^{-t/T_{12}}] \\
\Delta\rho_{22}(t) &= -\frac{1}{2} + \frac{1}{4} [R_1 e^{-t/T_{11}} - (R_2 - R_3) e^{-t/T_{12}}] \\
\Delta\rho_{33}(t) &= -\frac{3}{2} - \frac{1}{4} [R_1 e^{-t/T_{11}} + (R_2 + R_3) e^{-t/T_{12}}] \\
\Delta\rho_{03}(t) &= R_4 e^{-t/T_2}
\end{aligned} \tag{5.22}$$

onde podemos ver que as populações apresentam um decaimento segundo duas exponenciais e a coerência por uma única exponencial. Para obter a matriz densidade devemos calcular [138]:

$$\rho(t) = \frac{1}{2^n} \left[ \frac{(2^n - 1)}{S} \Delta\rho(t) + \mathbb{I} \right] \tag{5.23}$$

onde  $n = 2$  é o número de q-bits,  $S = 3/2$  é o número de spin nuclear e  $\mathbb{I}$  a identidade. Portanto, obtemos que [180]:

$$\begin{aligned}
\rho_{00}(t) &= 1 - \frac{1}{8} [R_1 e^{-t/T_{11}} - (R_2 + R_3) e^{-t/T_{12}}] \\
\rho_{11}(t) &= \frac{1}{2} + \frac{1}{8} [R_1 e^{-t/T_{11}} + (R_2 - R_3) e^{-t/T_{12}}] \\
\rho_{22}(t) &= \frac{1}{8} [R_1 e^{-t/T_{11}} - (R_2 - R_3) e^{-t/T_{12}}] \\
\rho_{33}(t) &= -\frac{1}{2} - \frac{1}{8} [R_1 e^{-t/T_{11}} + (R_2 + R_3) e^{-t/T_{12}}] \\
\rho_{03}(t) &= \frac{R_4}{2} e^{-t/T_2}
\end{aligned} \tag{5.24}$$

onde a matriz densidade fica dada por:

$$\rho(t) = \begin{bmatrix} \rho_{00}(t) & 0 & 0 & \rho_{03}(t) \\ 0 & \rho_{11}(t) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{22}(t) & 0 \\ \rho_{03}(t) & 0 & 0 & \rho_{33}(t) \end{bmatrix} \tag{5.25}$$

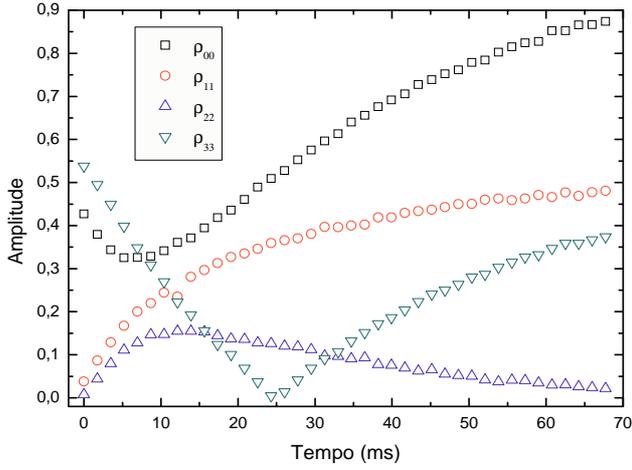


Figura 5.6: Evolução temporal das populações referente a um estado inicial  $|\psi^+\rangle = \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}$ .

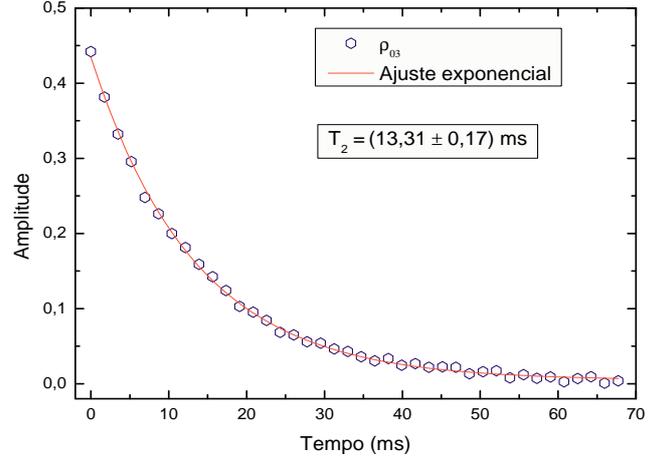


Figura 5.7: Evolução temporal da coerência referente a um estado inicial  $|\psi^+\rangle = \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}$ . Como pode ser visto, o tempo de decaimento da coerência é equivalente ao tempo em que ocorre a morte súbita do emaranhamento.

e:

$$\begin{aligned}
 R_1 &= -2 \\
 R_2 &= 2(\beta^2 - \alpha^2) - 4 \\
 R_3 &= 2(\beta^2 - \alpha^2) - 2 \\
 R_4 &= 2\alpha\beta
 \end{aligned} \tag{5.26}$$

Todavia, a dinâmica do emaranhamento pode ser calculada a partir da concorrência da evolução temporal da matriz densidade. Como nesse caso  $\rho(t)$ , Eq.(5.25), é equivalente a uma matriz de estado  $X$  (ver Eq.(2.26)), temos que a concorrência é dada por [180]:

$$\mathcal{C} = 2 \max[0, \Lambda(t)] \tag{5.27}$$

onde:

$$\Lambda(t) = |\rho_{03}(t)| - \sqrt{\rho_{11}(t)\rho_{22}(t)} \tag{5.28}$$

Utilizando as expressões das Eqs.(5.24), juntamente com as expressões das Eqs.(5.26),

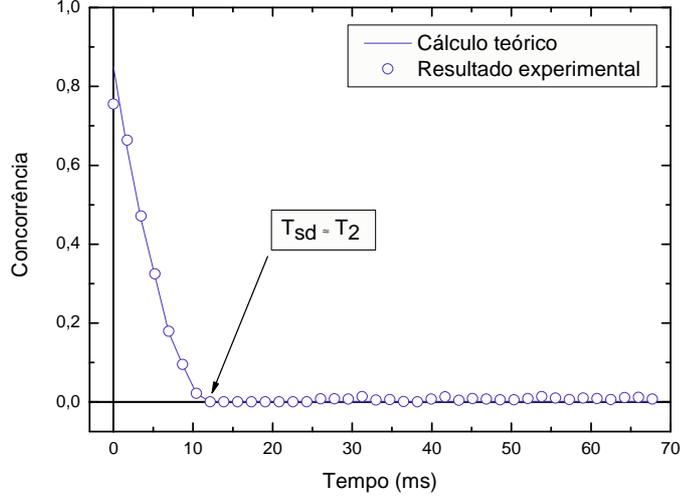


Figura 5.8: Dinâmica do emaranhamento do estado  $|\psi^+\rangle$ . Existe um grande acordo entre teoria e experimento. Deve-se notar que a morte súbita do emaranhamento surge num instante de tempo em torno de  $T_2$ .

podemos re-escrever  $\Lambda(t)$  como [180]:

$$\Lambda(t) = \alpha \beta e^{-t/T_2} - \frac{1}{4} \left[ (2 - e^{-t/T_{11}} - e^{-t/T_{12}}) (-e^{-t/T_{11}} + e^{-t/T_{12}}) \right]^{1/2} \quad (5.29)$$

Essas expressões, tanto para a evolução temporal da matriz densidade quanto para a evolução temporal da concorrência, nos permitem estudar a evolução do estado inicial dado pela Eq.(5.21). Especificamente estudamos o caso de um estado inicial dado pelo estado de Bell  $|\psi^+\rangle = \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}$ , ou seja,  $\alpha = \beta = 1/\sqrt{2}$ . Na Fig.5.6, vemos a evolução temporal, medida experimentalmente, das populações da matriz densidade. Na Fig.5.7, vemos a evolução temporal da coerência também medida experimentalmente. É possível ver que para a coerência, o tempo de relaxação é dado por  $T_2 = (13.31 \pm 0.17)$  ms [180].

Entretanto, para esse mesmo estado de Bell,  $|\psi^+\rangle$ , temos que:

$$\Lambda(t) = \frac{1}{2} e^{-t/T_2} - \frac{1}{4} \left[ (2 - e^{-t/T_{11}} - e^{-t/T_{12}}) (-e^{-t/T_{11}} + e^{-t/T_{12}}) \right]^{1/2} \quad (5.30)$$

Na Fig.5.8, vemos a medida experimental da concorrência a partir das evoluções das populações e da coerência e a comparação com o resultado teórico, Eq.(5.30). É interessante

notar que além do grande acordo entre teoria e experimento, surge o fenômeno da morte súbita do emaranhamento e que o instante de tempo em que a mesma ocorre é em torno de  $T_2$  [180].

## 5.4 Conclusões Parciais

Nesse capítulo, primeiramente estudamos como simular sistemas térmicos através da RMN. Essa técnica difere das encontradas na literatura, onde a dinâmica dos sistemas é simulada através do Hamiltoniano de RMN, porque permite simular a matriz densidade de um dado sistema térmico simplesmente relacionando pulsos de RF à temperaturas. Isso se deve ao fato de que, ao minimizarmos a distância de traço, acabamos fazendo um mapeamento das temperaturas em pulsos de RF. Portanto, essa nova forma de simular os sistemas físicos através da RMN abre uma nova perspectiva porque a mesma permite levar em conta a evolução de um dado sistema com a temperatura.

Num segundo estudo, apresentamos resultados preliminares da dinâmica de emaranhamento em um sistema de RMN. Gerando o estado de Bell  $|\psi^+\rangle = \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}}$  por meio de um estado PPS, podemos estudar como o mesmo evolui segundo a teoria de Redfield, que determina a evolução temporal dos sistemas de RMN. É interessante notar que a evolução desse estado inevitavelmente leva à morte súbita do emaranhamento. Além disso, tal evento ocorre em um instante de tempo equivalente ao tempo de relaxação spin-spin. Isso talvez se deva ao fato de que a relaxação de um estado de RMN sempre leva ao estado de equilíbrio térmico.

# Capítulo 6

## Conclusões e Futuros Trabalhos

### 6.1 Conclusões

Nessa tese estudamos tanto os efeitos do emaranhamento térmico nos magnetos moleculares, quanto a simulação de sistemas térmicos e a dinâmica de estados emaranhados através da Ressonância Magnética Nuclear. No Capítulo 4, vimos que o emaranhamento nos magnetos moleculares pode ser detectado através de um observável termodinâmico, a susceptibilidade magnética. A medida dessa quantidade nos permitiu determinar a existência do emaranhamento a temperaturas finitas, o que é um fato surpreendente. Além disso, foi mostrado que é possível obter uma temperatura abaixo da qual o emaranhamento é detectável nesses sistemas e que essa temperatura, para uma classe desses materiais, pode ser acima da temperatura ambiente. Isso é de grande importância porque nos permite estudar o aparecimento desse fenômeno quântico nesses materiais, sua relação com a estrutura dos mesmos e também como manipulá-lo. Isso também nos dá a possibilidade de projetar novos magnetos moleculares onde o grau e o tipo de emaranhamento possam ser obtidos através de sua geometria e das características das interações de troca entre os spins. Tal controle sobre a manifestação desse efeito quântico nos magnetos moleculares permite uma vasta aplicabilidade desses materiais na computação quântica.

Em contrapartida, no Capítulo 5 vimos uma forma de simular sistemas térmicos através da RMN. Tal técnica difere das encontradas na literatura porque se baseia na simulação da matriz densidade de um dado sistema térmico. Foi mostrado que se pode

relacionar os pulsos de RF à temperatura do sistema simulado possibilitando assim uma simulação da variação da temperatura simplesmente alterando o pulso de RF. Essa nova forma de simular os sistemas físicos através da RMN abre uma nova perspectiva porque a mesma permite levar em conta a evolução de um dado sistema com a temperatura. Ainda no Capítulo 5, apresentamos resultados preliminares da dinâmica do emaranhamento por RMN. Após gerarmos o estado de Bell  $|\psi^+\rangle$  via um estado PPS, estudamos a evolução temporal do mesmo pela teoria de Redfield. Como foi descrito, o processo de morte súbita do emaranhamento ocorre num instante de tempo equivalente ao tempo de relaxação spin-spin que determina, basicamente, o tempo de decaimento da coerência. Acreditamos que isso se deva ao fato de que a relaxação de um estado de RMN sempre leve ao estado de equilíbrio térmico.

Por fim, nesta tese mostramos como um efeito de natureza inteiramente quântica como o emaranhamento pode persistir a uma temperatura finita, em alguns casos até mesmo acima da temperatura ambiente, e como sua dinâmica é influenciada por um ambiente formado por spins nucleares. Mostramos também que através da RMN é possível simular sistemas térmicos. Como foi visto, todos os resultados experimentais confirmaram as previsões teóricas, o que corrobora as conclusões descritas anteriormente. A seguir descreveremos as perspectivas futuras relacionadas aos trabalhos aqui apresentados.

## 6.2 Futuros trabalhos

**Emaranhamento térmico e computação quântica com magnetos moleculares:** No âmbito do estudo do emaranhamento térmico em magnetos moleculares, pretendemos analisar como efeitos externos, tais como altos campos magnéticos e pressão, podem alterar o emaranhamento no sistema. Como vimos na Seção 4.2, a aplicação de um campo magnético pode fazer com que sistemas que não apresentam emaranhamento se tornem emaranhados. Explorar essa evidência é extremamente interessante porque podemos testar a criação de emaranhamento e a proteção desses estados da descoerência através de campos magnéticos [195]. Além disso, o campo magnético pode induzir transições de fase quânticas e um estudo detalhado, do ponto de vista experimental, da

relação destas com o emaranhamento seria interessante. Com relação à aplicação da pressão, sabemos que a mesma é capaz de alterar a estrutura física dos materiais. Logo, sabendo que o emaranhamento está relacionado a tal estrutura, a influência da pressão sobre esse efeito quântico é algo que seria interessante estudar pois não se encontra na literatura algo que faça essa conexão.

Por outro lado, é sabido que o spin eletrônico de sistemas de estado sólido é um dos mais promissores candidatos para o armazenamento e processamento da informação quântica. Nesse sentido, os magnetos moleculares são muito interessantes para esse propósito porque, como mostramos, seus spins apresentam um emaranhamento natural mesmo a temperatura finita. Assim, nós iremos estudar a implementação de algoritmos quânticos, através de portas lógicas quânticas, em tais sistemas. Usando a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) pulsada, iremos estudar a criação de portas lógicas quânticas com os spins dos magnetos moleculares. Após a identificação do q-bit na estrutura do material, ou seja, do spin ou grupo de spins que possa ser usado para manipular a informação quântica, implementaremos a EPR pulsada de forma a mudar o estado quântico do q-bit e realizar uma porta lógica quântica, como por exemplo a CNOT ou a Hadamard [156, 159, 162, 196]. Além disso, poderemos teoricamente planejar a implementação de uma porta lógica quântica, produzir um magneto molecular com a estrutura e propriedades necessárias para tal porta lógica, e realizar um experimento usando a EPR pulsada no magneto molecular para testar a implementação da porta lógica. Isso pode ser visto como uma engenharia molecular para computação quântica.

**Simulações quânticas por Ressonância Magnética Nuclear:** Como vimos, a RMN é uma poderosa técnica para o processamento da informação quântica. Esse método que desenvolvemos para simular sistemas térmicos nos permitirá estudar outros sistemas térmicos através da RMN tal como os sistemas nos quais se observa o efeito magneto-calórico. Usando esse método também poderemos simular magnetos moleculares para o estudo da influência dos fenômenos quânticos em propriedades macroscópicas desses sistemas. Com isso poderemos prever comportamentos que sejam interessantes para a implementação tecnológica desses materiais, tal como a dinâmica do emaranhamento. Assim, a simulação de sistemas térmicos via RMN nos ajudará no design de novos

materiais. Em contrapartida, o estudo da implementação de protocolos para o armazenamento e manipulação da informação quântica através da RMN, nos permitirá estudar, via simulação, como isso poderá ser feito também nos magnetos moleculares. Esse estudo será complementar aos anteriores pois, nos permitirá além de caracterizar e distinguir os efeitos quânticos nesses sistemas, propor também modos de utilização dos magnetos moleculares no processamento da informação quântica e na computação quântica.

Além disso, como esse método nos permite estudar sistemas térmicos através da matriz densidade, poderemos simular sistemas que são descritos pela estatística não-extensiva [197, 198]. Essa estatística se baseia na entropia não-aditiva proposta por C. Tsallis [199, 200]. Essa teoria tem sido aplicada com sucesso em várias áreas do conhecimento, desde mercados financeiros [201, 202], passando por sistemas biológicos [203], indo até a raios cósmicos [204]. Especificamente, essa teoria tem se mostrado de grande valia na descrição de alguns sistemas magnéticos [205–215]. Nesse sentido, poderemos estudar a estatística não-extensiva através de simulações de sua matriz densidade por RMN e também confrontar os resultados experimentais com alguns resultados teóricos encontrados na literatura [216, 217].

Por fim, após concluirmos o estudo sobre a morte súbita do emaranhamento que mostramos nessa tese, iremos aprofundá-lo, de forma a entender qual é a influência do ambiente criado pelo spins nucleares na dinâmica do emaranhamento. Suspeitamos que efeitos geométricos, tal como a fase de Berry [218, 219], possam contribuir para esse fenômeno [220].

# Apêndice A

## Operações Locais e Comunicação Clássica

Suponha que o sistema de interesse esteja no estado  $\rho_{in}$ , e que apresente uma interação com outro sistema que chamaremos de auxiliar,  $\rho_{aux}$ . Sendo a evolução de um sistema quântico descrita por transformações unitárias, temos que para esse sistema conjunto (inicial mais auxiliar),  $\rho_{total}$ , a evolução será dada por  $U\rho_{total}U^\dagger$ . Assim, para obtermos somente a evolução do sistema de interesse devemos calcular  $\rho'_{in} = \text{Tr}_{aux}(U\rho_{total}U^\dagger)$ , ou seja, o traço parcial sobre o sistema auxiliar. Contudo, se o sistema auxiliar não possui correlação com o sistema inicial,  $\rho_{total} = \rho_{in} \otimes \rho_{aux}$ , essa evolução é descrita pelos operadores de Kraus [3, 79]. O estado correspondente à medida do elemento  $i$  da base, cuja probabilidade é  $p_i = \text{Tr}(A_i \rho_{in} A_i^\dagger)$ , feita sobre o conjunto, é dado por:

$$\rho_i = \frac{A_i \rho_{in} A_i^\dagger}{\text{Tr}(A_i \rho_{in} A_i^\dagger)} \quad (\text{A.1})$$

onde  $\rho_{in}$  é o estado de interesse e  $A_i$  são matrizes conhecidas como operadores de Kraus. A condição de normalização da probabilidade implica que  $\sum_i A_i A_i^\dagger = \mathbb{I}$ . Essa operação de medida é conhecida como operação quântica generalizada.

Tal operação é de grande importância no processamento da informação quântica pois permite a criação de operações quânticas locais (OL) via operadores de Kraus. Essas operações servem para corrigir as perdas de informação através do processo de descoerên-

cia induzido pela transmissão de estados quânticos em longas distâncias. Pode-se aliar a essa transmissão uma comunicação clássica (CC) de forma a coordenar as OL e assim obter uma transmissão de estados com o mínimo possível de perda. Juntos esses dois processos são denominados *Operações Locais e Comunicação Clássica* (OLCC). A seguir um exemplo para tornar mais clara essa idéia:

Imagine que seja criado o estado maximamente emaranhado:

$$|\psi_2^+\rangle = \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}} \quad (\text{A.2})$$

e um q-bit é dado a Alice e outro a Bob. Cada um se desloca para seu laboratório para que possam a partir do estado inicial compartilhado promover a transmissão de estados quânticos. A idéia é que, após a medida, ambos obtenham o estado emaranhado:

$$|\phi\rangle = \alpha|00\rangle + \beta|11\rangle. \quad (\text{A.3})$$

Para tanto, Alice promove a interação do seu q-bit com o sistema auxiliar no estado  $|0\rangle$ , obtendo:

$$\frac{|00\rangle_A|0\rangle_B + |01\rangle_A|1\rangle_B}{\sqrt{2}}. \quad (\text{A.4})$$

Em seguida Alice promove a OL unitária que faz  $|00\rangle \rightarrow \alpha|00\rangle + \beta|11\rangle$  e  $|01\rangle \rightarrow \beta|01\rangle + \alpha|10\rangle$ , obtendo:

$$\frac{|0\rangle_A(\alpha|00\rangle_{AB} + \beta|11\rangle_{AB}) + |1\rangle_A(\beta|10\rangle_{AB} + \alpha|01\rangle_{AB})}{\sqrt{2}}. \quad (\text{A.5})$$

Finalmente, Alice pode medir o estado do seu sistema auxiliar. Se ela encontrar o estado  $|0\rangle$  então comunica Bob via CC (por exemplo telefonando) o resultado e nenhuma operação será mais necessária pois ambos compartilham o estado desejado. Caso contrário se Alice encontrar o estado  $|1\rangle$ , após ser informado via CC, Bob aplica a operação  $\sigma_x$  em seu q-bit. Assim de qualquer uma das formas ambos sempre obtém o estado desejado.

O mesmo resultado pode ser obtido usando a Eq.(A.1) e os operadores de Kraus:

$$A_0 = (\alpha|0\rangle\langle 0| + \beta|1\rangle\langle 1|) \otimes \mathbb{I} \quad (\text{A.6})$$

$$A_1 = (\beta|1\rangle\langle 0| + \alpha|0\rangle\langle 1|) \otimes (|1\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle 1|) \quad (\text{A.7})$$

satisfazendo  $A_0 A_0^\dagger + A_1 A_1^\dagger = \mathbb{I}$  e  $A_i|\psi\rangle = p_i|\phi\rangle$ , de tal forma que  $|\phi\rangle\langle\phi| = A_0|\psi\rangle\langle\psi|A_0^\dagger + A_1|\psi\rangle\langle\psi|A_1^\dagger$ .

Este simples exemplo serve também para mostrar que a partir de um estado emaranhado  $|\psi_2^+\rangle$  pode-se criar outro também emaranhado  $|\phi\rangle$ , mas com no máximo o mesmo grau de emaranhamento que o inicial. Ou seja, o emaranhamento não aumenta via OLCC. Deve-se notar também que se o estado inicial compartilhado entre Alice e Bob não fosse emaranhado, é possível mostrar a partir das Eqs.(A.1), (A.6) e (A.7) que não teria como, usando somente OLCC, obter-se um estado emaranhado.

# Referências

- [1] R. Landauer. Information is physical. *Physics Today* 44, 23 (1991).
- [2] R. Landauer. The physical nature of information. *Physics Letters A* 217, 188 (1996).
- [3] M. A. Nielsen, I. L. Chuang. *Computação Quântica e Informação Quântica* (Bookman, Porto Alegre, Brasil, 2005).
- [4] P. Benioff. Quantum mechanical hamiltonian models of turing machines. *Journal of Statistical Physics* 29, 515 (1982).
- [5] R. P. Feynman. Simulating physics with computers. *International Journal of Theoretical Physics* 21, 467 (1982).
- [6] D. Deutsch. Quantum theory, the Church-Turing principle and the universal quantum computer. *Proceedings of the Royal Society of London A* 400, 97 (1985).
- [7] D. Bruß. Characterizing entanglement. *Journal of Mathematical Physics* 43, 4237 (2002).
- [8] M. Genovese. Research on hidden variable theories: A review of recent progresses. *Physics Reports* 413, 319 (2005).
- [9] F. Mintert, A. R. R. Carvalho, M. Kuś, A. Buchleitner. Measures and dynamics of entangled states. *Physics Reports* 415, 207 (2005).
- [10] M. B. Plenio, S. Virmani. An introduction to entanglement measures. *Quantum Information & Computation* 7, 1 (2007).

- [11] R. Horodecki, P. Horodecki, M. Horodecki, K. Horodecki. Quantum entanglement. *Reviews of Modern Physics* 81, 865 (2009).
- [12] O. Gühne, G. Toth. Entanglement detection. *Physics Reports* 474, 1 (2009).
- [13] L. Amico, R. Fazio, A. Osterloh, V. Vedral. Entanglement in many-body systems. *Reviews of Modern Physics* 80, 517 (2008).
- [14] O. Pessoa. *Conceitos de Física Quântica* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2006, 2 vols.).
- [15] Y. Aharonov, D. Rohrlich. *Quantum Paradoxes: Quantum Theory for the Perplexed* (Wiley-VHC, Weinheim, 2005).
- [16] E. Schrödinger. Die gegenwärtige situation in der quantenmechanik. *Naturwissenschaften* 23, 807 (1935).
- [17] J. A. Wheeler, W. H. Zurek. *Quantum Theory and Measurement* (Princeton University Press, New Jersey, 1983).
- [18] A. Einstein, B. Podolsky, N. Rosen. Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete? *Physical Review* 47, 777 (1935).
- [19] J. S. Bell. On the Einstein–Podolski–Rosen paradox. *Physics* 1, 195 (1964).
- [20] J. S. Bell. *Speakable and Unsayable in Quantum Mechanics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1987).
- [21] A. Peres. All the Bell inequalities. *Foundations of Physics* 29, 589 (1999).
- [22] A. Fine. Hidden variables, joint probability, and the Bell inequalities. *Physical Review Letters* 48, 291 (1982).
- [23] J. F. Clauser, M. A. Horne, A. Shimony, R. A. Holt. Proposed experiment to test local hidden-variable theories. *Physical Review Letters* 23, 880 (1969).
- [24] B. S. Cirel’son. Quantum generalizations of Bell’s inequality. *Letters in Mathematical Physics* 4, 93 (1980).

- [25] A. Aspect. Bell's theorem: The naive view of an experimentalist. quant-ph/0402001 .
- [26] M. Laméhi-Rachti, W. Mittag. Quantum mechanics and hidden variables: A test of Bell's inequality by the measurement of the spin correlation in low-energy proton-proton scattering. *Physical Review D* 14, 2543 (1976).
- [27] Y. Hasegawa, R. Loidl, G. Badurek, M. Baron, H. Rauch. Violation of a Bell-like inequality in single-neutron interferometry. *Nature* 425, 45 (2003).
- [28] A. M. Souza, A. Magalhães, J. Teles, E. R. deAzevedo, T. J. Bonagamba, I. S. Oliveira, R. S. Sarthour. NMR analog of Bell's inequalities violation test. *New Journal of Physics* 10, 033020 (2008).
- [29] R. F. Werner. Quantum states with Einstein-Podolsky-Rosen correlations admitting a hidden-variable model. *Physical Review B* 40, 4277 (1989).
- [30] J. Sperling, W. Vogel. Necessary and sufficient conditions for bipartite entanglement. *Physical Review A* 79, 022318 (2009).
- [31] V. Vedral. *Introduction to Quantum Information Science* (Oxford University Press, New York, 2006).
- [32] V. Vedral, M. B. Plenio, M. A. Rippin, P. L. Knight. Quantifying entanglement. *Physical Review Letters* 78, 2275 (1997).
- [33] M. B. Plenio. Teleportation, entanglement and thermodynamics in the quantum world. *Contemporary Physics* 39, 431 (1998).
- [34] V. Vedral, M. B. Plenio. Entanglement measures and purification procedures. *Physical Review A* 57, 1619 (1998).
- [35] M. J. Donald, M. Horodecki, O. Rudolph. The uniqueness theorem for entanglement measures. *Journal of Mathematical Physics* 43, 4252 (2002).
- [36] A. Peres. Separability criterion for density matrices. *Physical Review Letters* 77, 1413 (1996).

- [37] M. Horodecki, P. Horodecki, R. Horodecki. Separability of mixed states: necessary and sufficient conditions. *Physics Letters A* 223, 1 (1996).
- [38] K. Życzkowski, P. Horodecki, A. Sanpera, M. Lewenstein. Volume of the set of separable states. *Physical Review A* 58, 883 (1998).
- [39] J. Eisert, M. B. Plenio. A comparison of entanglement measures. *Journal of Modern Optics* 46, 145 (1999).
- [40] G. Vidal, R. F. Werner. Computable measure of entanglement. *Physical Review A* 65, 032314 (2002).
- [41] C. H. Bennett, H. J. Bernstein, S. Popescu, B. Schumacher. Concentrating partial entanglement by local operations. *Physical Review A* 53, 2046 (1996).
- [42] P. M. Hayden, M. Horodecki, B. M. Terhal. The asymptotic entanglement cost of preparing a quantum state. *Journal of Physics A* 34, 6891 (2001).
- [43] C. H. Bennett, D. P. DiVincenzo, J. A. Smolin, W. K. Wootters. Mixed-state entanglement and quantum error correction. *Physical Review A* 54, 3824 (1996).
- [44] S. Hill, W. K. Wootters. Entanglement of a pair of quantum bits. *Physical Review Letters* 78, 5022 (1997).
- [45] W. K. Wootters. Entanglement of formation of an arbitrary state of two qubits. *Physical Review Letters* 80, 2245 (1998).
- [46] G. A. Paz-Silva, J. H. Reina. Full additivity of the entanglement of formation. [arXiv:0704.1180](https://arxiv.org/abs/0704.1180) .
- [47] L. Chen, Y.-X. Chen. Entanglement of formation from optimal decomposition. [arXiv:0710.2389](https://arxiv.org/abs/0710.2389) .
- [48] A. Fubini, T. Roscilde, V. Tognetti, M. Tusa, P. Verrucchi. Reading entanglement in terms of spin configurations in quantum magnets. *European Physical Journal D* 38, 563 (2006).

- [49] T. Yu, J. H. Eberly. Evolution from entanglement to decoherence of bipartite mixed “X” states. *Quantum Information & Computation* 7, 459 (2007).
- [50] K. G. H. Vollbrecht, R. F. Werner. Entanglement measures under symmetry. *Physical Review A* 64, 062307 (2001).
- [51] K. Audenaert, F. Verstraete, B. de Moor. Variational characterizations of separability and entanglement of formation. *Physical Review A* 64, 052304 (2001).
- [52] J. R. Gittings, A. J. Fisher. An efficient numerical method for calculating the entanglement of formation of arbitrary mixed quantum states of any dimension. [quant-ph/0302018](https://arxiv.org/abs/quant-ph/0302018) .
- [53] B. M. Terhal. Bell inequalities and the separability criterion. [quant-ph/9911057](https://arxiv.org/abs/quant-ph/9911057) 271, 319 (2000).
- [54] P. Hyllus, O. Gühne, D. Bruß, M. Lewenstein. Relations between entanglement witnesses and Bell inequalities. *Physical Review A* 72, 012321 (2005).
- [55] M. Lewenstein, B. Kraus, J. I. Cirac, P. Horodecki. Optimization of entanglement witnesses. *Physical Review A* 62, 052310 (2000).
- [56] V. Vedral. Quantifying entanglement in macroscopic systems. *Nature* 453, 1004 (2008).
- [57] V. Vedral. High-temperature macroscopic entanglement. *New Journal of Physics* 6, 102 (2004).
- [58] D. Markham, J. Anders, V. Vedral, M. Muraio, A. Miyake. Survival of entanglement in thermal states. *Europhysics Letters* 81, 40006 (2008).
- [59] H. B. Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics* (Wiley, New York, 1985, 2nd Ed.).
- [60] M. C. Arnesen, S. Bose, V. Vedral. Natural thermal and magnetic entanglement in the 1D Heisenberg model. *Physical Review Letters* 87, 017901 (2001).

- [61] D. Gunlycke, V. M. Kendon, V. Vedral, S. Bose. Thermal concurrence mixing in a one-dimensional Ising model. *Physical Review A* 64, 042302 (2001).
- [62] T. J. Osborne, M. A. Nielsen. Entanglement in a simple quantum phase transition. *Physical Review A* 66, 032110 (2002).
- [63] X. Wang, P. Zanardi. Quantum entanglement and Bell inequalities in Heisenberg spin chains. *Physics Letters A* 301, 1 (2002).
- [64] R. Rossignoli, N. Canosa. Global thermal entanglement in n-qubit systems. *Physical Review A* 72, 012335 (2005).
- [65] C. Anteneodo, A. M. C. Souza. Enhancement of thermal entanglement in two-qubit XY models. *Journal of Optics B* 5, 73 (2003).
- [66] G. Rigolin. Thermal entanglement in the two-qubit Heisenberg XYZ model. *International Journal of Quantum Information* 2, 393 (2004).
- [67] J. Hide, W. Son, I. Lawrie, V. Vedral. Witnessing macroscopic entanglement in a staggered magnetic field. *Physical Review A* 76, 022319 (2007).
- [68] J. Hide, W. Son, V. Vedral. Enhancing natural thermal entanglement with disorder. [arXiv:0807.2529](https://arxiv.org/abs/0807.2529) .
- [69] C. Brukner, V. Vedral. Macroscopic thermodynamical witnesses of quantum entanglement. [quant-ph/0406040](https://arxiv.org/abs/quant-ph/0406040) .
- [70] O. Gühne, G. Toth, H. J. Briegel. Multipartite entanglement in spin chains. *New Journal of Physics* 7, 229 (2005).
- [71] M. Wiesniak, V. Vedral, C. Brukner. Heat capacity as an indicator of entanglement. *Physical Review B* 78, 064108 (2008).
- [72] M. Wiesniak, V. Vedral, C. Brukner. Magnetic susceptibility as a macroscopic entanglement witness. *New Journal of Physics* 7, 258 (2005).

- [73] S. Ghosh, T. F. Rosenbaum, G. Aeppli, S. N. Coppersmith. Entangled quantum state of magnetic dipoles. *Nature* 425, 48 (2003).
- [74] C. Brukner, V. Vedral, A. Zeilinger. Crucial role of quantum entanglement in bulk properties of solids. *Physical Review A* 73, 012110 (2006).
- [75] T. G. Rappoport, L. Ghivelder, J. C. Fernandes, R. B. Guimarães, M. A. Continentino. Experimental observation of quantum entanglement in low-dimensional spin systems. *Physical Review B* 75, 054422 (2007).
- [76] T. Vértesi, E. Bene. Thermal entanglement in the nanotubular system  $\text{Na}_2\text{V}_3\text{O}_7$ . *Physical Review B* 73, 134404 (2006).
- [77] J. R. Friedman, V. Patel, W. Chen, S. K. Tolpygo, J. E. Lukens. Quantum superposition of distinct macroscopic states. *Nature* 406, 43 (2000).
- [78] C. H. van der Wal, A. C. J. ter Haar, F. K. Wilhelm, R. N. Schouten, C. J. P. M. Harmans, T. P. Orlando, S. Lloyd, J. E. Mooij. Quantum superposition of macroscopic persistent-current states. *Science* 290, 773 (2000).
- [79] K. Kraus. *States, Effects and Operations: Fundamental Notions of Quantum Theory* (Springer, Berlin, 1983).
- [80] D. W. Leung. Choi's proof as a recipe for quantum process tomography. *Journal of Mathematical Physics* 44, 528 (2003).
- [81] X. X. Yi, C. P. Sun. Factoring the unitary evolution operator and quantifying entanglement. *Physics Letters A* 262, 287 (1999).
- [82] K. Zyczkowski, P. Horodecki, M. Horodecki, R. Horodecki. Dynamics of quantum entanglement. *Physical Review A* 65, 012101 (2002).
- [83] B. V. Fine, F. Mintert, A. Buchleitner. Equilibrium entanglement vanishes at finite temperature. *Physical Review B* 71, 153105 (2005).
- [84] W. H. Zurek. Decoherence, einselection and the existential interpretation (the rough guide). *Philosophical Transactions Royal Society of London A* 356, 1793 (1998).

- [85] M. Lucamarini, S. Paganelli, S. Mancini. Two-qubit entanglement dynamics in a symmetry-broken environment. *Physical Review A* 69, 062308 (2004).
- [86] D. Tolkunov, V. Privman, P. K. Aravind. Decoherence of a measure of entanglement. *Physical Review A* 71, 060308 (2005).
- [87] D. Solenov, D. Tolkunov, V. Privman. Coherent interaction of spins induced by thermal bosonic environment. *Physics Letters A* 359, 81 (2006).
- [88] W. H. Zurek. Decoherence, einselection, and the quantum origins of the classical. *Reviews of Modern Physics* 75, 715 (2003).
- [89] M. Schlosshauer. Decoherence, the measurement problem, and interpretations of quantum mechanics. *Reviews of Modern Physics* 76, 1267 (2005).
- [90] T. Yu, J. H. Eberly. Quantum open system theory: bipartite aspects. *Physical Review Letters* 97, 140403 (2006).
- [91] T. Yu, J. H. Eberly. Sudden death of entanglement: Classical noise effects. *Optics Communications* 264, 393 (2006).
- [92] T. Yu, J. H. Eberly. Finite-time disentanglement via spontaneous emission. *Physical Review Letters* 93, 140404 (2004).
- [93] L. Jakóbczyk, A. Jamróz. Noise-induced finite-time disentanglement in two-atomic system. *Physics Letters A* 333, 35 (2004).
- [94] M. Yönaç, T. Yu, J. H. Eberly. Sudden death of entanglement of two Jaynes Cummings atoms. *Journal of Physics B* 39, 621 (2006).
- [95] M. F. Santos, P. Milman, L. Davidovich, N. Zagury. Direct measurement of finite-time disentanglement induced by a reservoir. *Physical Review A* 73, 040305 (2006).
- [96] M. P. Almeida, F. de Melo, M. Hor-Meyll, A. Salles, S. P. Walborn, P. H. S. Ribeiro, L. Davidovich. Environment-induced sudden death of entanglement. *Science* 316, 579 (2007).

- [97] A. Salles, F. de Melo, M. P. Almeida, M. Hor-Meyll, S. P. Walborn, P. H. Souto Ribeiro, L. Davidovich. Experimental investigation of the dynamics of entanglement: Sudden death, complementarity, and continuous monitoring of the environment. *Physical Review A* 78, 022322 (2008).
- [98] L. Aolita, R. Chaves, D. Cavalcanti, A. Acín, L. Davidovich. Scaling laws for the decay of multiqubit entanglement. *Physical Review Letters* 100, 080501 (2008).
- [99] I. S. Oliveira, T. J. Bonagamba, R. S. Sarthour, J. C. C. Freitas, E. R. de Azevedo. *NMR Quantum Information Processing* (Elsevier, Amsterdam, 2007).
- [100] K. S. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance* (Springer, Berlin, 1990, 3rd. Ed.).
- [101] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions* (Oxford University Press, New York, 1990).
- [102] M. H. Levitt. *Spin Dynamics* (John Wiley & Sons, Chichester, 2001).
- [103] J. Stolze, D. Suter. *Quantum Computing: A Short Course from Theory to Experiment* (Wiley-VCH, Berlin, 2008, 2nd Ed.).
- [104] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloe. *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons, New York, 1977, 2 vols.).
- [105] A. P. Guimarães. *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids* (Wiley-Interscience, New York, 1998).
- [106] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford University Press, New York, 1978).
- [107] R. Balian, D. T. Haar, J. F. Gregg. *From Microphysics to Macrophysics: Methods and Applications of Statistical Physics* (Springer, Berlin, 1992).
- [108] T. C. Farrar, J. E. Harriman. *Density Matrix Theory and its Applications in NMR Spectroscopy* (The Farragut Press, Madison, 1992).

- [109] L. M. K. Vandersypen. *Experimental Quantum Computation with Nuclear Spins in Liquid Solution* (Teses de Doutorado, Stanford University, 2001).
- [110] L. M. K. Vandersypen, M. Steffen, M. H. Sherwood, C. S. Yannoni, G. Breyta, I. L. Chuang. Implementation of a three-quantum-bit search algorithm. *Applied Physics Letters* 76, 646 (2000).
- [111] X. Peng, J. Du, D. Suter. Quantum phase transition of ground-state entanglement in a Heisenberg spin chain simulated in an NMR quantum computer. *Physical Review A* 71, 012307 (2005).
- [112] P. Kaye, R. Laflamme, M. Mosca. *An Introduction to Quantum Computing* (Oxford University Press, New York, 2007).
- [113] D. P. Divincenzo. The physical implementation of quantum computation. *Fortschritte der Physik* 48, 771 (2000).
- [114] D. Suter, T. S. Mahesh. Spins as qubits: Quantum information processing by nuclear magnetic resonance. *Journal of Chemical Physics* 128, 052206 (2008).
- [115] D. G. Cory, R. Laflamme, E. Knill, L. Viola, T. F. Havel, N. Boulant, G. Boutis, E. Fortunato, S. Lloyd, R. Martinez, C. Negrevergne, M. Pravia, Y. Sharf, G. Teklemariam, Y. S. Weinstein, W. H. Zurek. NMR Based quantum information processing: achievements and prospects. *Fortschritte der Physik* 48, 875 (2000).
- [116] J. A. Jones. NMR quantum computation. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 38, 325 (2001).
- [117] L. M. K. Vandersypen, I. L. Chuang. NMR techniques for quantum control and computation. *Reviews of Modern Physics* 76, 1037 (2004).
- [118] N. Gershenfeld, I. L. Chuang. Bulk spin resonance quantum computation. *Science* 275, 350 (1997).
- [119] R. Brüschweiler. Novel strategy for database searching in spin liouville space by NMR ensemble computing. *Physical Review Letters* 85, 4815 (2000).

- [120] X. Yang, D. Wei, J. Luo, X. Miao. Modification and realization of Brüschweiler's search. *Physical Review A* 66, 042305 (2002).
- [121] R. Stadelhofer, D. Suter, W. Banzhaf. Quantum and classical parallelism in parity algorithms for ensemble quantum computers. *Physical Review A* 71, 032345 (2005).
- [122] A. K. Khitrin, B. M. Fung. Nuclear magnetic resonance quantum logic gates using quadrupolar nuclei. *Journal of Chemical Physics* 112, 6963 (2000).
- [123] A. Khitrin, H. Sun, B. M. Fung. Method of multifrequency excitation for creating pseudopure states for NMR quantum computing. *Physical Review A* 63, 020301 (2001).
- [124] N. Sinha, T. S. Mahesh, K. V. Ramanathan, A. Kumar. Toward quantum information processing by nuclear magnetic resonance: Pseudopure states and logical operations using selective pulses on an oriented spin  $3/2$  nucleus. *Journal of Chemical Physics* 114, 4415 (2001).
- [125] K. V. Murali, N. Sinha, T. S. Mahesh, M. H. Levitt, K. V. Ramanathan, A. Kumar. Quantum-information processing by nuclear magnetic resonance: Experimental implementation of half-adder and subtractor operations using an oriented spin- $7/2$  system. *Physical Review A* 66, 022313 (2002).
- [126] H. Kampermann, W. S. Veeman. Characterization of quantum algorithms by quantum process tomography using quadrupolar spins in solid-state nuclear magnetic resonance. *Journal of Chemical Physics* 122, 214108 (2005).
- [127] F. A. Bonk, E. R. deAzevedo, R. S. Sarthour, J. D. Bulnes, J. C. C. Freitas, A. P. Guimarães, I. S. Oliveira, T. J. Bonagamba. Quantum logical operations for spin  $3/2$  quadrupolar nuclei monitored by quantum state tomography. *Journal of Magnetic Resonance* 175, 226 (2005).
- [128] F. A. Bonk, R. S. Sarthour, E. R. deAzevedo, J. D. Bulnes, G. L. Mantovani, J. C. Freitas, T. J. Bonagamba, A. P. Guimarães, I. S. Oliveira. Quantum-state tomog-

- raphy for quadrupole nuclei and its application on a two-qubit system. *Physical Review A* 69, 042322 (2004).
- [129] R. S. Sarthour, E. R. deAzevedo, F. A. Bonk, E. L. Vidoto, T. J. Bonagamba, A. P. Guimarães, J. C. Freitas, I. S. Oliveira. Relaxation of coherent states in a two-qubit NMR quadrupole system. *Physical Review A* 68, 022311 (2003).
- [130] R. Das, A. Kumar. Use of quadrupolar nuclei for quantum-information processing by nuclear magnetic resonance: Implementation of a quantum algorithm. *Physical Review A* 68, 032304 (2003).
- [131] A. K. Khitrin, B. M. Fung. NMR simulation of an eight-state quantum system. *Physical Review A* 64, 032306 (2001).
- [132] R. Das, A. Mitra, S. Vijay Kumar, A. Kumar. Quantum Information processing by NMR: Preparation of pseudopure states and implementation of unitary operations in a single-qutrit system. *International Journal of Quantum Information* 1, 387 (2003).
- [133] P. B. Shor. Progress in quantum algorithms. *Quantum Information Processing* 3, 5 (2004).
- [134] M. S. Anwar, J. A. Jones, D. Blazina, S. B. Duckett, H. A. Carteret. Implementation of NMR quantum computation with parahydrogen-derived high-purity quantum states. *Physical Review A* 70, 032324 (2004).
- [135] M. S. Anwar, D. Blazina, H. A. Carteret, S. B. Duckett, T. K. Halstead, J. A. Jones, C. M. Kozak, R. J. Taylor. Preparing high purity initial states for nuclear magnetic resonance quantum computing. *Physical Review Letters* 93, 040501 (2004).
- [136] P. O. Boykin, T. Mor, V. Roychowdhury, F. Vatan, R. Vrijen. Algorithmic cooling and scalable NMR quantum computers. *Proceedings of the National Academy of Science* 99, 3388 (2002).
- [137] D. G. Cory, A. F. Fahmy, T. F. Havel. Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Science* 94, 1634 (1997).

- [138] J. T. de Carvalho Neto. *Tomografia de Estado Quântico via Ressonância Magnética Nuclear Através de Rotações Globais do Sistema de Spins* (Teses de Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007).
- [139] E. Knill, I. Chuang, R. Laflamme. Effective pure states for bulk quantum computation. *Physical Review A* 57, 3348 (1998).
- [140] S. L. Braunstein, C. M. Caves, R. Jozsa, N. Linden, S. Popescu, R. Schack. Separability of very noisy mixed states and implications for NMR quantum computing. *Physical Review Letters* 83, 1054 (1999).
- [141] N. Linden, S. Popescu. Good dynamics versus bad kinematics: Is entanglement needed for quantum computation? *Physical Review Letters* 87, 047901 (2001).
- [142] I. L. Chuang, N. Gershenfeld, M. G. Kubinec, D. W. Leung. Bulk computation with nuclear magnetic resonance: Theory and experiment. *Proceedings of the Royal Society of London A* 457, 447 (1998).
- [143] G. L. Long, H. Y. Yan, Y. Sun. Analysis of density matrix reconstruction in NMR quantum computing. *Journal of Optics B* 3, 376 (2001).
- [144] R. Das, T. S. Mahesh, A. Kumar. Efficient quantum-state tomography for quantum-information processing using a two-dimensional Fourier-transform technique. *Physical Review A* 67, 062304 (2003).
- [145] J. Teles, E. R. deAzevedo, R. Auccaise, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira, T. J. Bonagamba. Quantum state tomography for quadrupolar nuclei using global rotations of the spin system. *Journal of Chemical Physics* 126, 154506 (2007).
- [146] E. M. Fortunato, M. A. Pravia, N. Boulant, G. Teklemariam, T. F. Havel, D. G. Cory. Design of strongly modulating pulses to implement precise effective Hamiltonians for quantum information processing. *Journal of Chemical Physics* 116, 7599 (2002).

- [147] N. Khaneja, T. Reiss, C. Kehlet, T. Schulte-Herbrüggen, S. J. Glaser. Optimal control of coupled spin dynamics: design of NMR pulse sequences by gradient ascent algorithms. *Journal of Magnetic Resonance* 172, 296 (2005).
- [148] S. Somaroo, C. H. Tseng, T. F. Havel, R. Laflamme, D. G. Cory. Quantum simulations on a quantum computer. *Physical Review Letters* 82, 5381 (1999).
- [149] X. Yang, A. Wang, F. Xu, J. Du. Experimental simulation of a pairing Hamiltonian on an NMR quantum computer. *Chemical Physics Letters* 422, 20 (2006).
- [150] A. M. Souza, M. S. Reis, D. O. Soares-Pinto, I. S. Oliveira, R. S. Sarthour. Experimental determination of thermal entanglement in spin clusters using magnetic susceptibility measurements. *Physical Review B* 77, 104402 (2008).
- [151] D. O. Soares-Pinto, A. M. Souza, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira, M. S. Reis, P. Brandão, J. Rocha, A. M. dos Santos. Entanglement temperature in molecular magnets composed of  $S$ -spin dimers. *Submetido* (2009).
- [152] A. M. Souza, D. O. Soares-Pinto, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira, M. S. Reis, P. Brandão, A. M. dos Santos. Entanglement and Bell's inequality violation above room temperature in metal carboxilates. *Physical Review B* 79, 054408 (2009).
- [153] A. M. de Souza. *Um Estudo de Emaranhamento e Desigualdades de Bell em Sistemas Térmicos Magnéticos* (Teses de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2008).
- [154] G. DeChiara, C. Brukner, R. Fazio, G. M. Palma, V. Vedral. A scheme for entanglement extraction from a solid. *New Journal of Physics* 8, 95 (2006).
- [155] A. Acín, N. Gisin, L. Masanes. From Bell's theorem to secure quantum key distribution. *Physical Review Letters* 97, 120405 (2006).
- [156] L. Bogani, W. Wernsdorfer. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature Materials* 7, 179 (2008).

- [157] C. M. Ramsey, E. del Barco, S. Hill, S. J. Shah, C. C. Beedle, D. N. Hendrickson. Quantum interference of tunnel trajectories between states of different spin length in a dimeric molecular nanomagnet. *Nature Physics* 4, 277 (2008).
- [158] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny. Will spin-relaxation times in molecular magnets permit quantum information processing? *Physical Review Letters* 98, 057201 (2007).
- [159] M. N. Leuenberger, D. Loss. Quantum computing in molecular magnets. *Nature* 410, 789 (2001).
- [160] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou. Exchange-biased quantum tunnelling in a supramolecular dimer of single-molecule magnets. *Nature* 416, 406 (2002).
- [161] F. Troiani, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti. Proposal for quantum gates in permanently coupled antiferromagnetic spin rings without need of local fields. *Physical Review Letters* 94, 190501 (2005).
- [162] F. Troiani, A. Ghirri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, G. Timco, R. E. Winpenny. Molecular engineering of antiferromagnetic rings for quantum computation. *Physical Review Letters* 94, 207208 (2005).
- [163] J. Lehmann, A. Gaita-Ario, E. Coronado, D. Loss. Spin qubits with electrically gated polyoxometalate molecules. *Nature Nanotechnology* 2, 312 (2007).
- [164] M. Affronte, F. Troiani, A. Ghirri, A. Candini, M. Evangelisti, V. Corradini, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, F. Tuna, G. Timco, R. E. P. Winpenny. Single molecule magnets for quantum computation. *Journal of Physics D* 40, 2999 (2007).
- [165] M. S. Reis, A. M. dos Santos, V. S. Amaral, P. Brandão, J. Rocha. Homometallic ferrimagnetism in the zig-zag chain compound  $\text{Na}_2\text{Cu}_5\text{Si}_4\text{O}_{14}$ . *Physical Review B* 73, 214415 (2006).

- [166] A. M. dos Santos, P. Brandão, A. Fitch, M. S. Reis, V. S. Amaral, J. Rocha. Synthesis, crystal structure and magnetic characterization of  $\text{Na}_2\text{Cu}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$ : An inorganic ferrimagnetic chain. *Journal of Solid State Chemistry* 180, 16 (2007).
- [167] M. S. Reis, A. M. dos Santos, V. S. Amaral, A. M. Souza, P. Brandão, J. Rocha, N. Tristan, R. Klingeler, B. Büchner, O. Volkova, A. N. Vasiliev. Specific heat of clustered low dimensional magnetic systems. *Journal of Physics Condensed Matter* 19, 6203 (2007).
- [168] K. M. O'Connor, W. K. Wootters. Entangled rings. *Physical Review A* 63, 052302 (2001).
- [169] P. Brandão, J. Rocha, M. S. Reis, A. M. Dos Santos, R. Jin. Magnetic properties of  $\text{KNaMSi}_4\text{O}_{10}$  minerals (M=Mn, Fe, Cu). *Journal of Solid State Chemistry* 182, 253 (2009).
- [170] O. Kahn. *Molecular Magnetism* (Wiley-VCH, New-York, 1993).
- [171] R. E. Del Sesto, L. Deakin, J. S. Miller. Copper(II) carboxylate dimers and chains. *Synthetic Metals* 122, 543 (2001).
- [172] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan. Metal carboxylates with open architectures. *Angewandte Chemie* 43, 1466 (2004).
- [173] S. J. Blundell, F. L. Pratt. TOPICAL REVIEW: Organic and molecular magnets. *Journal of Physics Condensed Matter* 16, 771 (2004).
- [174] V. Calvo-Pérez, A. Vega, E. Spodine. Effect of the organometallic fragment  $\text{R} = -\text{CCHCo}_2(\text{CO})_6$  on the properties of  $\text{M}_2\text{OOCR}_4$  clusters (M = Mo, Cu). *Organometallics* 25, 1953 (2006).
- [175] E. Colacio, J. M. Dominguez-Vera, J. P. Costes, R. Kivekas, J. P. Laurent, J. Ruiz, M. Sundberg. Structural and magnetic studies of a syn-anti carboxylate-bridged helix-like chain copper(II) complex. *Inorganic Chemistry* 31, 774 (1992).

- [176] B. Żurowska, J. Mroziński, Z. Ciunik. Structure and magnetic properties of a copper(II) compound with syn-anti carboxylato- and linear Cu-Cl-Cu chloro-bridges. *Polyhedron* 26, 3085 (2007).
- [177] S. L. Braunstein, A. Mann, M. Revzen. Maximal violation of Bell inequalities for mixed states. *Physical Review Letters* 68, 3259 (1992).
- [178] R. Horodecki, P. Horodecki, M. Horodecki. Violating Bell inequality by mixed spin-1/2 states: necessary and sufficient condition. *Physics Letters A* 200, 340 (1995).
- [179] D. O. Soares-Pinto, J. Teles, A. M. Souza, E. R. deAzevedo, R. S. Sarthour, T. J. Bonagamba, M. S. Reis, I. S. Oliveira. Simulating ferromagnetic order in a high temperature nuclear paramagnetic spins system. *Submetido* (2009).
- [180] D. O. Soares-Pinto, J. Teles, A. M. Souza, R. Aucaisse, E. R. deAzevedo, R. S. Sarthour, T. J. Bonagamba, M. S. Reis, I. S. Oliveira. Sudden death of entanglement induced by nuclear spin environment. *Em preparação* (2009).
- [181] J.-S. Lee, A. K. Khitrin. Pseudopure state of a twelve-spin system. *Journal of Chemical Physics* 122, 041101 (2005).
- [182] C. Negrevergne, T. S. Mahesh, C. A. Ryan, M. Ditty, F. Cyr-Racine, W. Power, N. Boulant, T. Havel, D. G. Cory, R. Laflamme. Benchmarking quantum control methods on a 12-qubit system. *Physical Review Letters* 96, 170501 (2006).
- [183] M. A. Nielsen, E. Knill, R. Laflamme. Complete quantum teleportation using nuclear magnetic resonance. *Nature* 396, 52 (1998).
- [184] G. A. Álvarez, E. P. Danieli, P. R. Levstein, H. M. Pastawski. Quantum parallelism as a tool for ensemble spin dynamics calculations. *Physical Review Letters* 101, 120503 (2008).
- [185] K. Radley, L. W. Reeves, A. S. Tracey. Effect of counterion substitution on type and nature of nematic lyotropic phases from nuclear magnetic-resonance studies. *Journal of Physical Chemistry* 80, 174 (1976).

- [186] I. S. Oliveira, V. J. B. de Jesus. *Introdução à Física do Estado Sólido* (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005).
- [187] D. Mattis. *The Theory of Magnetism I: Static and Dynamics* (Springer, Berlin, 1988).
- [188] N. Majlis. *The Quantum Theory of Magnetism* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [189] J. M. Yeomans. *Statistical Mechanics of Phase Transitions* (Oxford University Press, New York, 1992).
- [190] P. M. Chaikin, T. C. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995).
- [191] A. G. Redfield. On the theory of relaxation processes. *IBM Journal of Research and Development* 1, 19 (1957).
- [192] T. C. Stringfellow. *Density Matrix Theory and Nuclear Spin Relaxation* (University of Wisconsin-Madison School of Pharmacy, Madison, 2003).
- [193] R. Auccaise, J. Teles, R. S. Sarthour, T. J. Bonagamba, I. S. Oliveira, E. R. deAzevedo. A study of the relaxation dynamics in a quadrupolar NMR system using quantum state tomography. *Journal of Magnetic Resonance* 192, 17 (2008).
- [194] R. Auccaise. *Estudos de Processos Quânticos Através da Ressonância Magnética Nuclear em Sistemas Quadrupolares* (Teses de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2008).
- [195] A. Chiolero, D. Loss. Macroscopic quantum coherence in molecular magnets. *Physical Review Letters* 80, 169 (2007).
- [196] S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, F. Troiani, M. Affronte. Spin triangles as optimal units for molecular-based quantum gates. *Physical Review B* 76, 024408 (2007).
- [197] M. Gell-Mann, C. Tsallis. *Nonextensive Entropy - Interdisciplinary Applications* (Oxford University Press, New York, 2004).

- [198] C. Tsallis. *Introduction to Nonextensive Statistical Mechanics: Approaching a Complex World* (Springer, Berlin, 2009).
- [199] C. Tsallis. Possible generalization of Boltzman-Gibbs statistics. *Journal of Statistical Physics* 52, 479 (1988).
- [200] C. Tsallis, R. S. Mendes, A. R. Plastino. The role of constraints within generalized nonextensive statistics. *Physica A* 261, 534 (1998).
- [201] S. M. D. Queirós. *Aspectos Não-Extensivos de Variáveis Financeiras: Modelagens Analítica e Numérica* (Teses de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2006).
- [202] S. M. D. Queirós, L. G. Moyano, J. de Souza, C. Tsallis. A nonextensive approach to the dynamics of financial observables. *European Physical Journal B* 55, 161 (2007).
- [203] F. P. Agostini, D. O. Soares-Pinto, M. A. Moret, C. Oshtoff, P. G. Pascutti. Generalized simulated annealing applied to protein folding studies. *Journal of Computational Chemistry* 27, 1142 (2006).
- [204] C. Beck. Generalized statistical mechanics of cosmic rays. *Physica A* 331, 173 (2004).
- [205] M. S. Reis, J. C. C. Freitas, M. T. D. Orlando, E. K. Lenzi, I. S. Oliveira. Evidences for Tsallis non-extensivity on CMR manganites. *Europhysics Letters* 58, 42 (2002).
- [206] M. S. Reis, J. P. Araújo, V. S. Amaral, E. K. Lenzi, I. S. Oliveira. Magnetic behavior of a nonextensive S-spin system: Possible connections to manganites. *Physical Review B* 66, 134417 (2002).
- [207] M. S. Reis, V. S. Amaral, J. P. Araújo, I. S. Oliveira. Magnetic phase diagram for a nonextensive system: Experimental connection with manganites. *Physical Review B* 68, 014404 (2003).
- [208] M. S. Reis, J. P. Araújo, V. S. Amaral, I. S. Oliveira. Magnetic nonextensivity in CMR manganites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272, 1011 (2004).

- [209] F. A. R. Navarro, M. S. Reis, E. K. Lenzi, I. S. Oliveira. A study on composed nonextensive magnetic systems. *Physica A* 343, 499 (2004).
- [210] M. S. Reis, V. S. Amaral, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira. Physical meaning and measurement of the entropic parameter  $q$  in an inhomogeneous magnetic systems. *European Physical Journal B* 50, 99 (2006).
- [211] M. S. Reis, V. S. Amaral, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira. Experimental determination of the nonextensive entropic parameter  $q$ . *Physical Review B* 73, 092401 (2006).
- [212] D. O. Soares-Pinto, M. S. Reis, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira. Spin waves in a complex magnetic system: a nonextensive approach. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* 8, 11 (2007).
- [213] D. O. Soares-Pinto, M. S. Reis, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira. On the nonextensive character of some magnetic systems. *AIP Conference Proceedings* 965, 232 (2007).
- [214] D. O. Soares-Pinto, I. S. Oliveira, M. S. Reis. Phase diagram of a 2D Ising model within a nonextensive approach. *European Physical Journal B* 62, 377 (2008).
- [215] Para uma lista completa e atualizada de referências, acesse o site: [tsallis.cat.cbpf.br/biblio.htm](http://tsallis.cat.cbpf.br/biblio.htm).
- [216] C. Tsallis, S. Lloyd, M. Baranger. Peres criterion for separability through nonextensive entropy. *Physical Review A* 63, 042104 (2001).
- [217] C. Tsallis, D. Prato, C. Anteneodo. Separable-entangled frontier in a bipartite harmonic system. *European Physical Journal B* 29, 605 (2002).
- [218] D. Suter, G. C. Chingas, R. A. Harris, A. Pines. Berry's phase in magnetic resonance. *Molecular Physics* 61, 1327 (1987).
- [219] J. A. Jones, V. Vedral, A. Ekert, G. Castagnoli. Geometric quantum computation using nuclear magnetic resonance. *Nature* 403, 869 (2000).
- [220] M. O. Terra Cunha. The geometry of entanglement sudden death. *New Journal of Physics* 9, 237 (2007).