

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL

**COMPUTAÇÃO QUÂNTICA:
UM ESTUDO DE EMARANHAMENTO QUÂNTICO
APLICADO À RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

Francisco Tavares Silva Padrão

Lorena – SP

2020

Francisco Tavares Silva Padrão

**COMPUTAÇÃO QUÂNTICA:
UM ESTUDO DE EMARANHAMENTO QUÂNTICO
APLICADO À RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Física apresentado à Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL

Orientadora: Profa. Dra. Gabrielle Weber

Lorena, São Paulo

2020

Francisco Tavares Silva Padrão

COMPUTAÇÃO QUÂNTICA:
UM ESTUDO DE EMARANHAMENTO QUÂNTICO APLICADO À RESSONÂNCIA
MAGNÉTICA NUCLEAR/ Francisco Tavares Silva Padrão. – Lorena, São Paulo, 2020-
108p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientadora: Profa. Dra. Gabrielle Weber

Trabalho de Conclusão de Curso – UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL
, 2020.

1. Emaranhamento quântico. 2. Desigualdades de Bell. 3. Computação Quântica. I.
Gabrielle Weber. II. Universidade de São Paulo. III. Escola de Engenharia de Lorena. IV.
Computação quântica: um estudo de emaranhamento quântico aplicado à Ressonância
Magnética Nuclear

Francisco Tavares Silva Padrão

**COMPUTAÇÃO QUÂNTICA:
UM ESTUDO DE EMARANHAMENTO QUÂNTICO
APLICADO À RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Física apresentado à Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo.

Trabalho aprovado. Lorena, São Paulo, 03 de Julho de 2020:

Profa. Dra. Gabrielle Weber
Orientadora

Professor
Dr. Durval Rodrigues Junior

Professora
Dra. Rebeca Bacani

Lorena, São Paulo
2020

*Às aleatoriedades . . . que nos fazem perceber a beleza do imprevisível. Dos dessaranhos e
descompassos da vida.*

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha orientadora e amiga Gabrielle Weber por me auxiliar não somente em minha trajetória acadêmica, como também na minha vida. Gostaria de destinar um enorme agradecimento a todos os meus amigos que me acompanharam ao longo da minha jornada, em especial a Carolina Dias por mais de dez anos de amizade e companheirismo. Essa conquista só se tornou realidade devido a todos vocês.

Além disso, gostaria de agradecer a todos os meus professores, em especial a Juan Zapata, Mariana Melo, Rebeca Bacani, bem como Talita Lacerda, que contribuíram de maneira única e singular para minha formação como profissional e como pessoa. De mesmo modo, aproveito para agradecer a todos os envolvidos, sejam auxiliares de limpeza, assistentes, técnicos. Obrigado por sempre zelarem e garantirem que todos tivessem as melhores condições possíveis para aprender. Ainda que não presentes efetivamente em minha graduação, gostaria de dedicar um carinhoso agradecimento as minhas professoras de Literatura, Rosana Sol, Liliane Machado, Cristina Prates e a Agostinho Carneiro por despertarem em mim o apreço pelas palavras escritas e contribuírem em minha construção como indivíduo. Por fim, porém não menos importante, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, embora não estejam em minha vida, deixaram uma parte deles comigo e levaram consigo uma parte minha. Sem vocês, certamente, não estaria onde estou.

"Ostras felizes não fazem pérolas... Pessoas felizes não sentem a necessidade de criar. O ato criador, seja na ciência ou na arte, surge sempre de uma dor. Não é preciso que seja uma dor doída... Por vezes a dor aparece como aquela coceira que tem o nome de curiosidade. (...) Para me livrar da dor, escrevi."
(Rubem Braga)

Resumo

Defronte a um constante e crescente desenvolvimento tecnológico, a busca pela redução de dimensões físicas de dispositivos torna-se cada vez mais desafiadora. Acompanhando essa tendência, constata-se que, cada vez mais, sistemas caminham para escalas subatômicas nas quais o comportamento quântico da matéria prepondera. Nesse contexto, fenômenos como o emaranhamento quântico assumem um papel decisivo. Este trabalho propôs-se a apresentar uma revisão bibliográfica pertinente ao conteúdo do emaranhamento quântico no âmbito da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) aplicada à Computação Quântica. Implementando simulações de um sistema de dois spins $1/2$ no MatLab, foram comparados os formalismo clássico e quântico e analisadas as Desigualdades de Bell do sistema. Como resultado, foi constatado que, para sistemas de spins menores que 14 qubits, a RMN não gera uma polarização de spins capaz de criar estados emaranhados. Consequentemente, ambos os formalismos descreveram a dinâmica do sistema. Contudo, além de se evidenciar uma diferença significativa em termos de processamento entre eles, nota-se que, em sistemas cujos estados estão emaranhados, os limites da Mecânica Clássica são violados, evidenciando a natureza intrinsecamente quântica do sistema.

Palavras-chave: emaranhamento quântico, desigualdade de Bell, computação quântica, ressonância magnética nuclear.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diagrama de conjuntos.	21
Figura 2 – Representação de uma casca convexa envolvendo um conjunto arbitrário não convexo C	22
Figura 3 – Representação esquemática da distância entre estados.	40
Figura 4 – Representação esquemática das testemunhas de emaranhamento.	48
Figura 5 – Representação esquemática da Desigualdade CHSH.	53
Figura 6 – Representação dos estados lógicos de um spin $1/2$ submetido a um campo magnético constante.	58
Figura 7 – Representação das populações dos níveis de energia de um estado pseudo puro.	61
Figura 8 – Precessão do spin ao redor de um campo magnético B_0 com frequência ω aplicado na direção z	63
Figura 9 – Estado arbitrário $ \varphi\rangle$ de um qubit representado na esfera de Bloch.	66
Figura 10 – Transições de energia permitidas entre os estados do clorofórmio.	71
Figura 11 – Espectro de RMN do clorofórmio.	71
Figura 12 – Efeito de um pulso de RF na magnetização do sistema.	72
Figura 13 – Esquematização do Sinal de Indução Livre gerado por um pulso de RF de $\pi/2$	73
Figura 14 – Retorno da magnetização para o eixo longitudinal.	75
Figura 15 – Decaimento da magnetização no plano transversal.	75
Figura 16 – Representação esquemática de um espectrômetro de RMN.	77
Figura 17 – Combinação dos sinais resultantes da detecção em fase e quadratura.	78
Figura 18 – Fluxograma metodológico da simulação sob o formalismo quântico.	85
Figura 19 – Mapa mental dos programas da simulação sob o formalismo quântico.	86
Figura 20 – Fluxograma metodológico da simulação sob o formalismo clássico.	87
Figura 21 – Mapa mental dos programas da simulação sob o formalismo clássico.	88
Figura 22 – Espectro simulado de RMN do clorofórmio obtido por ambos os formalismos.	89
Figura 23 – Sinal de indução livre simulado para o Hidrogênio.	90
Figura 24 – Sinal de indução livre simulado para o Carbono.	90
Figura 25 – Histograma da distribuição dos tempos de processamento do modelo quântico.	91
Figura 26 – Histograma da distribuição dos tempos de processamento do modelo clássico.	91
Figura 27 – Representação matricial em blocos da parte real de $\Delta\rho$ para o estado $ 00\rangle$	92
Figura 28 – Representação matricial em blocos da parte real de $\Delta\rho$ para o estado $ 01\rangle$	92

Figura 29 – Representação matricial em blocos da parte real de $\Delta\rho$ para o estado $ 10\rangle$.	93
Figura 30 – Representação matricial em blocos da parte real de $\Delta\rho$ para o estado $ 11\rangle$.	93
Figura 31 – Simulação da quantidade S_{NLHV} para diferentes polarizações de spin. .	94
Figura 32 – Quantidade CHSH para o estado $ 00\rangle$	95
Figura 33 – Quantidade CHSH para o estado $ \psi_+\rangle$	95

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tempo estimado de fatoração de números primos para o algoritmo clássico e quântico.	56
Tabela 2 – Parâmetros gerais da simulação	88

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
2	ESTADOS QUÂNTICOS E SISTEMAS QUÂNTICOS	21
2.1	Conjuntos convexos	21
2.2	Estados quânticos	23
2.3	Representação do estado de um spin	25
2.4	Representação de sistemas combinados	26
2.4.1	Produto tensorial	26
2.5	Combinação de estados quânticos	28
2.6	Estados emaranhados	29
2.7	Observáveis da Alice e do Bob	30
2.8	Sistemas combinados	31
2.9	Produto externo	32
2.10	Matriz densidade	33
3	QUANTIFICAÇÃO DO EMARANHAMENTO DE PARES	35
3.1	Entropia de Von Neumann	35
3.2	Estados mistos	36
4	CRITÉRIOS DE SEPARABILIDADE E DETECÇÃO DO EMARANHAMENTO	43
4.1	Teste da matriz densidade	44
4.2	Critérios de separabilidade não operacionais	47
4.2.1	Testemunha de Emaranhamento	47
4.2.2	Mapas positivos	49
4.3	Critérios de separabilidades operacionais	50
4.3.1	Desigualdades de Bell	50
4.3.1.1	Desigualdade de CHSH	51
4.4	Testes experimentais	53
5	COMPUTAÇÃO QUÂNTICA, DESIGUALDADES DE BELL E RMN	55
5.1	Qubits	55
5.2	Efeito Zeeman	56
5.3	Estados pseudo puros	58
5.4	Separabilidade de estados pseudo puros	61
5.5	Pulso de radiofrequência e referencial girante	62

5.6	Portas lógicas quânticas	64
5.7	RMN de spins nucleares interagentes	66
5.8	Tomografia de estado quântico	71
5.9	Relaxação	74
5.10	Detecção em fase e quadratura em RMN	77
5.11	Modelo de variáveis ocultas em RMN	79
6	METODOLOGIA	85
6.1	Formalismo quântico	85
6.2	Formalismo clássico	86
6.3	Parâmetros gerais da simulação	88
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
7.1	Simulação RMN	89
7.2	Desigualdade CHSH e RMN	94
8	CONCLUSÃO	97
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICES	103
	APÊNDICE A – QUANTIDADES Q	105

1 Introdução

Emaranhamento quântico é um fenômeno da Mecânica Quântica caracterizado pela correlação de duas ou mais partículas, em que o estado de uma delas não pode ser descrito independentemente das demais. A discussão acerca desse tema surgiu, primeiramente, em um artigo publicado em 1935 por Einstein, Podolsky e Rosen em que eles questionam a completude da teoria quântica, apontando a existência de um paradoxo, e mencionando o que denominaram de "ação fantasmagórica à distância". Segundo eles, essa ação, posteriormente denominada de emaranhamento por Erwin Schrödinger, feria o princípio de causalidade da Relatividade de Einstein ([EINSTEIN; PODOLSKY; ROSEN, 1935](#)).

Como uma possível explicação para resolver o oxímoro em questão, conhecido por Paradoxo EPR, Einstein propôs a existência de variáveis ocultas no sistema. Em 1964, um físico norte irlandês, John Stewart Bell, publicou um artigo no qual, ao partir das premissas adotadas por Einstein, propôs uma quantidade que possuía seu valor limitado pelas imposições da Mecânica Clássica. Supondo um experimento envolvendo um par de spins formando um singlete, Bell comprova que essa quantidade extrapolaria os limites impostos pela causalidade e, por conseguinte, que sistemas quânticos não possuem variáveis locais escondidas. Tal constatação foi denominada como Desigualdades de Bell, sendo considerada uma das mais profundas descobertas da física no século XX. ([BELL, 1964](#); [STAPP, 1975](#))

Após a publicação de Bell, muitos experimentos foram feitos com intuito de compreender melhor o emaranhamento quântico. Em 1972, John Clauser e Stuart Freedman, e Alain Aspect, em 1981, demonstraram que as previsões feitas pela Mecânica Quântica estavam corretas, embora não tivessem sido descartadas brechas para possíveis considerações a respeito do realismo. Em 2015, Hensen e colaboradores publicaram um artigo no qual afirmam terem executado um experimento isento de brechas que acarretaria, ao menos, a exclusão do princípio da localidade ([HENSEN et al., 2015](#)). Constata-se, pois, que o emaranhamento quântico tornou-se um tema de convergência teórica e experimental extremamente atrativo, dada a sua vasta aplicabilidade e ausência de uma teoria consolidada. Consequentemente, é considerado um dos principais problemas em aberto da física contemporânea.

Dentre as diversas áreas na qual esse se faz presente, destaca-se a Computação Quântica. Frente a um contexto de crescente inovação tecnológica e procura por dispositivos eletrônicos cada vez menores, atingem-se escalas nas quais os princípios clássicos perdem representatividade ao passo que o comportamento quântico da matéria passa a preponderar ([BONK, 2005](#)). Pela previsão da Lei de Moore, com o desenvolvimento tecnológico, a

quantidade de átomos necessária para expressar uma unidade binária (bit) decairia pela metade a cada um ano e meio, de forma que, extrapolando essa previsão, em 2020, um bit seria expresso por um único átomo ([OLIVEIRA et al., 2003](#)). Com isso, a Computação Quântica surge como uma necessidade de se compreender melhor o impacto de fenômenos quânticos aplicados à computação.

Por conseguinte, vários experimentos e estudos começaram a ser realizados nessa área com intuito de analisar questões como implementação de algoritmos quânticos e portas lógicas, sendo a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) uma das técnicas mais empregadas nesse contexto. Para um sistema ser passível de implementação experimental de algoritmos quânticos, ele deve atender alguns requisitos tais quais: evoluir, sob operações unitárias, como um estado puro, apresentar longos tempos de coerência e os qubits associados a ele devem possuir estados quânticos bem definidos e controlados ([BONK, 2005](#)). Tendo em vista que a técnica de RMN atende a essas exigências, essa se torna fonte de vastos estudos e análises.

Neste trabalho, foram estudados conceitos da Mecânica Quântica relativos a estados quânticos, combinação de sistemas, bem como, detecção e quantificação de estados emaranhados. Além disso, foram abordados princípios de Computação Quântica aplicados à RMN de modo a gerar simulações de um sistema de dois spins sob os formalismos clássico e quântico. Com isso, analisou-se as Desigualdades de Bell junto a conceitos de realismo e localidade e, ao final, foram comparadas as simulações em termos de velocidade de processamento, bem como sua acurácia frente a dados experimentais da literatura.

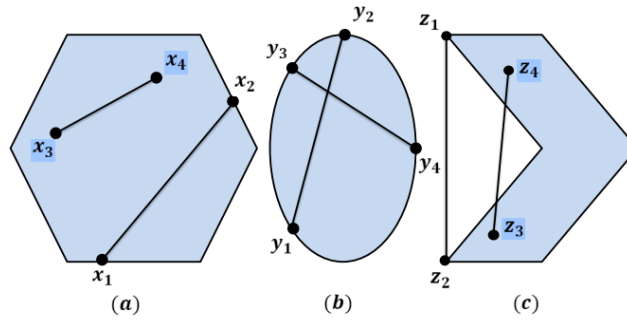
2 Estados quânticos e sistemas quânticos

2.1 Conjuntos convexos

Primeiramente, o objetivo é compreender a geometria do conjunto de todos os possíveis estados de um sistema quântico, tendo em vista que a física do sistema impõe a seguinte restrição: o conjunto de estados tem de ser convexo. A definição do que se entende por estado na Mecânica Quântica será tratado posteriormente (BENGTSSON; ZYCZKOWSKI, 2017).

O conceito de um conjunto convexo consiste em selecionar qualquer par de pontos pertencentes ao conjunto arbitrariamente e se obter uma reta contida nele. Pode-se estabelecer, então, dois tipos de conjuntos, como mostrado, geometricamente, na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama de conjuntos.



(a) conjunto convexo, (b) conjunto convexo, (c) conjunto não convexo, em que são dispostos pontos arbitrários em cada conjunto de modo a analisar a convexidade do conjunto.

Fonte: Amorim (2013).

Na Figura 1, constata-se que (a) e (b) representam conjuntos convexos, enquanto (c) é um conjunto não convexo. No contexto físico, os pontos escolhidos representam estados. Pode-se definir um conjunto convexo como:

Definição: "Um conjunto $\mathcal{C}$ é convexo se, para qualquer par de pontos $\mathbf{x}_1$ e $\mathbf{x}_2 \in \mathcal{C}$ e μ_1 e μ_2 escalares, a combinação

$$\mathbf{x} = \mu_1 \mathbf{x}_1 + \mu_2 \mathbf{x}_2, \quad \mu_1 + \mu_2 = 1 \quad (2.1)$$

$\in \mathcal{C}$.

Um conjunto convexo é, então, um subconjunto de um espaço afim, que atende a exigência acima enunciada. Denomina-se de espaço afim um espaço vetorial sem nenhuma

escolha espacial de origem adotada. Fisicamente, o ponto arbitrário $\mathbf{x}$ gerado na (2.1) representa um estado misto dos estados $\mathbf{x}_1$ e $\mathbf{x}_2$ (BENGTSSON; ZYCZKOWSKI, 2017).

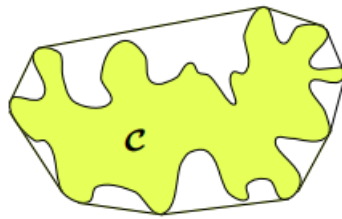
Se forem selecionados três pontos, em vez de dois como na eq. 2.1, forma-se um plano, contanto que esses três pontos não pertençam à mesma linha. Generalizando, portanto, um espaço k -dimensional é obtido tomando $k+1$ pontos genéricos, em que $k < n$. Um plano $(n-1)$ -dimensional é denominado um hiperplano. Caso $k=n$, todo o espaço $\mathbf{E}^n$ é descrito. Nesse contexto, é conveniente introduzir coordenadas baricêntricas dentro do espaço afim n -dimensional. Selecionando, assim, $n+1$ pontos $\mathbf{x}_i$, um ponto qualquer $\mathbf{x}$ pode ser descrito como a combinação:

$$\mathbf{x} = \mu_0 \mathbf{x}_0 + \mu_1 \mathbf{x}_1 + \dots + \mu_n \mathbf{x}_n, \quad \mu_0 + \mu_1 + \dots + \mu_n = 1. \quad (2.2)$$

Ao impor a condição que $\sum_{i=0}^n \mu_i = 1$ garante-se que, para cada $\mathbf{x}$ escolhido, há somente uma única combinação possível. De frente a essas definições surgem outros conceitos importantes de serem estudados como corpo convexo e casca convexa (BENGTSSON; ZYCZKOWSKI, 2017).

Um corpo convexo caracteriza-se por ser um conjunto convexo fechado com interior não nulo, enquanto uma casca convexa caracteriza-se por ser o menor conjunto convexo que contém o conjunto a ser estudado. Geometricamente, esse conceito pode ser visualizado na Figura 2 (BENGTSSON; ZYCZKOWSKI, 2017).

Figura 2 – Representação de uma casca convexa envolvendo um conjunto arbitrário não convexo C .



Fonte: Palhares (2020).

Cabe observar, na figura acima, que o conjunto C envolvido pela casca convexa não é um conjunto convexo.

Em corpos convexos, existem determinados pontos que não podem ser obtidos através da combinação de outros pontos. Esses são chamados de pontos extremos e são denominados de estados puros, enquanto estados mistos são aqueles obtidos por combinações. Esses conceitos são melhores compreendidos através dos teoremas a seguir (BENGTSSON; ZYCZKOWSKI, 2017).

Teorema de Minkowski “Qualquer corpo convexo é a casca convexa de seus estados puros.”

A primeira informação que pode ser retirada desse teorema é que os estados puros localizam-se na borda de um conjunto.

Esse teorema pode ser melhor compreendido se for comparada a Figura 1 (b) com a Figura 2. No primeiro caso, o conjunto a ser estudado é convexo e, portanto, ele, em si, é sua casca convexa. Por outro lado, observa-se, no segundo caso, o conjunto C não é convexo e, portanto, sua casca convexa não coincide com o conjunto.

Teorema de Carathéodory “Se X é um subconjunto de $\mathbb{R}^n$, então qualquer ponto na casca convexa de X pode ser expresso como uma combinação convexa de até $n+1$ pontos de X .”

Ou seja, qualquer ponto $\mathbf{x}$ de um corpo convexo S pode ser expresso como combinação convexa de seus estados puros:

$$\mathbf{x} = \sum_{i=1}^p \kappa_i \mathbf{x}_i, \quad \kappa_i \geq 0, \quad p \leq n+1, \quad \sum_i \kappa_i = 1. \quad (2.3)$$

A equação acima (2.3) é um pouco diferente da eq. (2.2), pois, ao restringir que as coordenadas baricêntricas sejam não negativas, a determinação de um ponto $\mathbf{x}$ pode se tornar impossível. Isso ocorre porque o ponto $\mathbf{x}$, na eq. 2.3 está sendo determinado em termos de um conjunto fixo de $\mathbf{x}_i$.

Teorema de Hahn-Banach “Dado um corpo convexo e um ponto $\mathbf{x}_0$ que não pertença ao corpo, é possível encontrar uma função linear f que assume valores positivos para todos os pontos pertencentes ao corpo convexo, enquanto $f_{\mathbf{x}_0} < 0$ ”

Esse teorema é de muita valia para compreender o conceito de funções convexas. Uma função real $f_{\mathbf{x}_0}$ definida em um subconjunto fechado convexo X de $\mathbb{R}^n$ é chamada de convexa se, para qualquer $\mathbf{x}, \mathbf{y} \in X$ e $\kappa \in [0, 1]$, é satisfeita a condição :

$$f(\kappa \mathbf{x} + (1 - \kappa) \mathbf{y}) \leq \kappa f(\mathbf{x}) + (1 - \kappa) f(\mathbf{y}). \quad (2.4)$$

Geometricamente, pode-se entender esse teorema como a delimitação de duas regiões distintas: uma positiva e outra negativa. Ou seja, dado um ponto que não pertença ao corpo convexo é possível encontrar um hiperplano que gere essas duas regiões.

2.2 Estados quânticos

Na Mecânica Clássica, ter conhecimento sobre o estado de um sistema implica saber todas as informações necessárias para se predizer aonde esse se encontrará em qualquer instante posterior. Contudo, o conceito de estado, no contexto da Mecânica Quântica, não

se assemelha ao da Clássica, tendo em vista que há informações nos sistemas quânticos às quais não se consegue acessar. Diante desse fato, a ideia de sistemas quânticos evoca uma imprevisibilidade com a qual os físicos são obrigados a lidar, criando diversas interpretações para tal. Portanto, o cerne do estudos desses sistemas é entender o que se pode ou não ser obtido deles (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

Dito isso, os estados quânticos são representados através de vetores. Porém, não vetores cuja definição se resume, estritamente, em possuir norma, direção e sentido. Os vetores, em Mecânica Quântica, são entes matemáticos abstratos que podem ou não possuir correlação com a ideia usual de vetor. Podem ter qualquer dimensão, desde 1 a ∞ , e seus componentes podem ser inteiros, números reais ou complexos. Os espaços vetoriais utilizados para representar o espaço de estados quânticos são denominados de espaços de Hilbert (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

Definição: “Um espaço vetorial $\mathcal{H}$ é denominado de espaço de Hilbert em relação a um produto interno nele definido se for um espaço métrico completo em relação à métrica induzida por tal produto interno.”

Nesse espaço vetorial, há vetores denominados de *kets*, cujo dual é denominado de *bra* representados pela notação de Dirac. Genericamente, podem ser representados respectivamente como $|A\rangle$ e $\langle A|$. A seguir, serão apresentados os axiomas que definem um espaço vetorial de estados de um sistema quântico.

Axioma 1: “A soma de quaisquer dois *kets* resulta em outro *ket*:

$$|A\rangle + |B\rangle = |C\rangle .”$$

Axioma 2: “A operação de adição é comutativa:

$$|A\rangle + |B\rangle = |B\rangle + |A\rangle .”$$

Axioma 3: “A operação de adição é associativa:

$$\{|A\rangle + |B\rangle\} + |C\rangle = |A\rangle + \{|B\rangle + |C\rangle\} .”$$

Axioma 4: “Existe um único vetor nulo tal que, somado a um *ket*, tem-se como resultado o mesmo *ket*:

$$|A\rangle + 0 = |A\rangle .”$$

Axioma 5: “Dado um *ket* qualquer, existe somente um *ket* tal que:

$$|A\rangle + (-|A\rangle) = 0 .”$$

Axioma 6: "Dado um ket qualquer $|A\rangle$ e um número complexo z , a multiplicação dele gera um outro ket:

$$|zA\rangle = z|A\rangle = |B\rangle."$$

Axioma 7: "A propriedade distributiva é válida tal que:

$$\begin{aligned} z\{|A\rangle + |B\rangle\} &= z|A\rangle + z|B\rangle \\ (z + w)|A\rangle &= z|A\rangle + w|A\rangle. \end{aligned}"$$

Os axiomas 6 e 7 referem-se à propriedade de linearidade. Cabe destacar que os vetores usualmente empregados também satisfazem essas condições (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

2.3 Representação do estado de um spin

Para melhor visualização da discussão tratada na sessão 2.2 e melhor compreensão das futuras discussões, será tratada nessa sessão a representação do estado de um spin. O objetivo será, portanto, construir uma representação que forneça tudo que se consegue analisar do comportamento de spins. A saber, a medida do spin é realizada através de um aparato que é orientado em uma direção arbitrária. Supondo que se escolha alinhar o aparato na direção z , os possíveis resultados a serem obtidos são spin para cima - *up* - e spin para baixo - *down* - que serão representados respectivamente pelos kets $|u\rangle$ e $|d\rangle$. O aparato acusa +1 para o estado $|u\rangle$ e -1 para o estado $|d\rangle$. O intuito dessa representação é poder representar qualquer estado de um spin em um espaço vetorial bidimensional (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

Por conveniência, serão escolhidos esses dois estados como base desse espaço vetorial bidimensional de modo que qualquer estado possa ser descrito através de uma combinação linear desses dois estados. Denominando, pois, um estado genérico como $|A\rangle$, a seguinte equação pode ser escrita:

$$|A\rangle = \alpha_u |u\rangle + \alpha_d |d\rangle, \quad \forall \alpha_u, \alpha_d \in \mathbb{C}, \quad (2.5)$$

em que α_u e α_d são as componentes de $|A\rangle$ ao longo das direções dos vetores da base $|u\rangle$ e $|d\rangle$, respectivamente (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

Esses vetores podem ser escritos em matrizes, assumindo, assim a seguinte forma:

$$|u\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

$$|d\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Matematicamente, pode-se representar as componentes de $|A\rangle$ como:

$$\begin{aligned}\alpha_u &= \langle u|A\rangle, \\ \alpha_d &= \langle d|A\rangle.\end{aligned}\tag{2.8}$$

É relevante destacar que α_u e α_d são denominados de amplitudes de probabilidade, de modo que $\alpha_u^* \alpha_u$ representa a probabilidade de se obter estado $|u\rangle$ e $\alpha_d^* \alpha_d$ representa a probabilidade de se obter o estado $|d\rangle$. Tendo isso em vista tem-se que:

$$\begin{aligned}P_u &= \langle A|u\rangle \langle u|A\rangle, \\ P_d &= \langle A|d\rangle \langle d|A\rangle,\end{aligned}\tag{2.9}$$

em que $\langle A|u\rangle$ representa o produto interno entre A e u . Cabe registrar que os estados $|u\rangle$ e $|d\rangle$ são ortonormais o que implica a relação:

$$\begin{aligned}\langle u|d\rangle &= 0, \\ \langle d|u\rangle &= 0.\end{aligned}\tag{2.10}$$

Outra relação importante a se destacar é a de normalização expressa a seguir:

$$\alpha_u^* \alpha_u + \alpha_d^* \alpha_d = 1.\tag{2.11}$$

Em (2.11), tem-se que, ao somar-se as probabilidades de se obter os dois estados ortonormais, a probabilidade total tem que ser necessariamente um (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

2.4 Representação de sistemas combinados

Com o intuito de se referir a sistemas genéricos, é comum, na Física, utilizar-se os nomes Alice e Bob. Seguindo, pois, essa nomenclatura, os sistemas a serem combinados apresentarão esses nomes e serão abreviados como S_A e S_B respectivamente. O sistema combinado, S_{AB} pode ser expresso pela equação:

$$S_{AB} = S_A \otimes S_B.\tag{2.12}$$

A equação (2.12) representa um produto tensorial utilizado para expressar um estado combinado baseado nos sistemas A e B. Sendo assim, faz-se necessário compreender melhor esse ferramental matemático.

2.4.1 Produto tensorial

Definição: “Sejam U e V dois espaços vetoriais de dimensões m e n respectivamente sobre um mesmo corpo $\mathbb{K}$. Denomina-se produto tensorial U por V a todo par (Z, ϕ) que satisfaça os seguintes axiomas:

1. Z é um espaço vetorial e $\phi = U \times V \rightarrow Z$ é uma aplicação bilinear de par U, V em Z ;
2. $\dim Z = \dim U \cdot \dim V$;
3. $\phi(U \times V)$ gera Z , ou seja, todo elemento de Z pode ser obtido como combinação linear de elementos de $\phi(U \times V)$ ” (LIMA, 2012).

Com intuito de acoplar dois spins, será abordada a construção de matrizes de produto tensorial a partir de componentes matriciais. Como já se sabe os elementos matriciais de cada sistema a ser combinado, o objetivo é juntá-los diretamente. Combinando matrizes 2x2 obtém-se uma matriz 4x4 da forma:

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} A_{11}B & A_{12}B \\ A_{21}B & A_{22}B \end{pmatrix}, \quad (2.13)$$

ou, da forma expandida:

$$A \otimes B = \begin{pmatrix} A_{11}B_{11} & A_{11}B_{12} & A_{12}B_{11} & A_{12}B_{12} \\ A_{11}B_{21} & A_{11}B_{22} & A_{12}B_{21} & A_{12}B_{22} \\ A_{21}B_{11} & A_{21}B_{12} & A_{22}B_{11} & A_{22}B_{12} \\ A_{21}B_{21} & A_{21}B_{22} & A_{22}B_{21} & A_{22}B_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

Essa forma de multiplicação é denominada de produto de Kronecker. Generalizando, o produto Kronecker de uma matriz $m \times n$ por uma matriz $p \times q$ resulta em uma matriz $mp \times nq$. Aplicando, assim, esse produto para duas matrizes 2×1 , obtém-se:

$$\begin{pmatrix} a_{11} \\ a_{21} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} b_{11} \\ b_{21} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} \\ a_{11}b_{21} \\ a_{21}b_{11} \\ a_{21}b_{21} \end{pmatrix}. \quad (2.15)$$

Utilizando a eq. (2.15) para construir os quatro possíveis estados de dois spins acoplados cujas bases são indicadas nas eqs. (2.6), (2.7), tem-se:

$$|uu\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.16)$$

$$|ud\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.17)$$

$$|du\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (2.18)$$

$$|dd\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (2.19)$$

2.5 Combinação de estados quânticos

Imagine dois spins relacionados a duas partículas pertencentes uma à Alice e outra ao Bob. Essas partículas estão fixas em pontos próximos, porém distintos no espaço. Alice e Bob têm seus próprios aparatos, $\mathcal{A}$ e $\mathcal{B}$ respectivamente, para preparar seus estados e realizar suas medidas dos componentes de spin. Cada aparato pode ser orientado independentemente ao longo de qualquer eixo. Será adotado para os componentes de spin de Alice $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ e para os de Bob τ_x, τ_y, τ_z . Como se trata de um sistema combinado de dois spins, o espaço de estados, originado de um produto tensorial, terá uma base de quatro estados. Por escolha arbitrária, o estado $|ab\rangle$ irá indicar que o primeiro estado proveio do sistema de Alice e o segundo, do sistema de Bob. Ou seja, sabendo que os quatro estados que compõe a base do sistema são:

$$|uu\rangle, |ud\rangle, |du\rangle, |dd\rangle,$$

será compreendido que, em $|ud\rangle$, a medição de Alice obteve um estado *up*, enquanto Bob obteve *down* e assim por diante (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

Dentre os possíveis estados para sistemas combinados, o mais simples é denominado de estado produto¹. Um estado produto provém da preparação completamente independente de cada subsistema que compõe o sistema combinado, ou seja, Alice e Bob utilizaram seus próprios aparatos para preparar seus spins. Matematicamente, define-se o estado preparado por Alice como

$$\alpha_u |u\rangle + \alpha_d |d\rangle, \quad \forall \alpha_u, \alpha_d \in \mathbb{C},$$

enquanto o estado preparado por Bob é definido por

$$\beta_u |u\rangle + \beta_d |d\rangle, \quad \forall \beta_u, \beta_d \in \mathbb{C}.$$

¹ Livre tradução de (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

Para que um estado produto seja formado, é necessário que cada subsistema, individualmente, seja normalizado. Sendo assim, têm-se as relações:

$$\begin{aligned}\alpha_u^* \alpha_u + \alpha_d^* \alpha_d &= 1, \\ \beta_u^* \beta_u + \beta_d^* \beta_d &= 1.\end{aligned}\tag{2.20}$$

Por conseguinte, o estado produto pode ser expresso como:

$$|\text{estado produto}\rangle = \{\alpha_u |u\rangle + \alpha_d |d\rangle\} \otimes \{\beta_u |u\rangle + \beta_d |d\rangle\}.\tag{2.21}$$

Expandindo a eq. (2.21) e pondo em função dos estados base do sistema combinado, obtém-se:

$$|\text{estado produto}\rangle = \alpha_u \beta_u |uu\rangle + \alpha_u \beta_d |ud\rangle + \alpha_d \beta_u |du\rangle + \alpha_d \beta_d |dd\rangle.\tag{2.22}$$

Essa relação (2.22) indica que cada subsistema se comporta independentemente um do outro, de modo que, se algo for alterado no subsistema de Bob, por exemplo, o resultado a ser obtido pelo subsistema de Alice será exatamente igual (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

2.6 Estados emaranhados

Os princípios da Mecânica Quântica permitem que os vetores base sejam superpostos de maneira mais geral do que em estados produtos. Portanto, um vetor descrevendo um estado de um sistema composto pode ser escrito de forma mais geral como:

$$|\text{estado genérico}\rangle = \psi_{uu} |uu\rangle + \psi_{ud} |ud\rangle + \psi_{du} |du\rangle + \psi_{dd} |dd\rangle, \quad \forall \psi_{i,j} \in \mathbb{C}.\tag{2.23}$$

Nesta configuração, só há uma condição de normalização que é expressa por:

$$\psi_{uu}^* \psi_{uu} + \psi_{ud}^* \psi_{ud} + \psi_{du}^* \psi_{du} + \psi_{dd}^* \psi_{dd} = 1.\tag{2.24}$$

Comparando a maneira como o estado produto (2.22) foi enunciado com um estado genérico (2.23), observa-se que ambos apresentam quatro coeficientes complexos. Ou seja, oito parâmetros reais. Todavia, pela equação (2.20), reduz-se em dois a quantidade de parâmetros, um de cada condição de normalização. Sabendo que a parte complexa adiciona um fator de fase que não interfere nas propriedades físicas do sistema, reduz-se em mais dois a quantidade de parâmetros necessários, mais uma vez um parâmetro a menos de cada subsistema. Ou seja, para um estado produto, é necessário quatro parâmetros reais. Contudo, em um estado mais abrangente, só há uma condição de normalização, na eq. (2.24), e somente um fator de fase global a ser reduzido, portanto só diminui em dois a quantidade de parâmetros reais, sobrando assim seis. Diante desse fato, observa-se que,

para um sistema genérico, que não é constituído por dois sistemas independentes, têm-se dois parâmetros a mais. Essa é a diferença que caracteriza um estado emaranhado, um estado em que há informações que deixam de ser acessadas (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

Cabe entender que emaranhamento quântico não é pautado em uma lógica binária, de modo que existem graus de emaranhamento dependendo do sistema. Ou seja, existem sistemas mais emaranhados do que outros. Um exemplo de um sistema com máximo grau de emaranhamento é o estado singleto que pode ser representado por:

$$|sing\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|ud\rangle - |du\rangle). \quad (2.25)$$

É importante destacar que o estado singleto não pode ser escrito como um estado produto, pois ao tentar expressá-lo utilizando a eq. (2.22) obtém-se uma incongruência de valores para os coeficientes, que acabam por assumir dois valores diferentes, 0 e $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Sistemas como o indicado acima pela eq. (2.25) são sistemas em que não se é possível saber nada sobre os subsistemas individualmente (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

2.7 Observáveis da Alice e do Bob

Nesta seção, será analisado como os observáveis de spin da Alice e do Bob atuam no sistema combinado. De maneira geral, a intenção é que, ao atuar o observável da Alice no sistema combinado, o subsistema do Bob não sofra nenhuma alteração e vice e versa, de modo que operações a seguir, por exemplo, sejam válidas.

$$\begin{aligned} \sigma_z |uu\rangle &= |uu\rangle, \\ \sigma_z |du\rangle &= -|du\rangle, \\ \sigma_y |du\rangle &= -i|uu\rangle, \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \tau_z |uu\rangle &= |uu\rangle, \\ \tau_z |du\rangle &= |du\rangle, \\ \tau_y |uu\rangle &= i|ud\rangle. \end{aligned} \quad (2.27)$$

em que σ_i e τ_i , com $i = x, y, z$, são, respectivamente, os observáveis de spin da Alice e do Bob em um eixo arbitrário i (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

De maneira mais precisa, o operador aplicado no sistema é, na realidade, um operador combinado também, porém que não interfere em um dos subsistemas. Logo, o operador composto é melhor expresso pela equação:

$$\sigma_z |du\rangle = (\sigma_z \otimes \mathbb{I}) (|d\rangle \otimes |u\rangle) = (\sigma_z |d\rangle \otimes \mathbb{I} |u\rangle) = (-|d\rangle \otimes |d\rangle) = -|du\rangle, \quad (2.28)$$

em que $\mathbb{1}$ é a matriz identidade. Sabendo que os operadores de spin são representados pelas matrizes de Pauli a seguir:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.29)$$

$$\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.30)$$

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.31)$$

tem-se que, efetuando o produto tensorial $\sigma_z \otimes I$ matricialmente, surge a relação abaixo:

$$\sigma_z \otimes \mathbb{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Aplicando (2.32) no estado combinado $|du\rangle$, expresso matricialmente em (2.18), obtém-se o mesmo resultado encontrado em (2.28):

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} = -|du\rangle. \quad (2.33)$$

Na situação apresentada nessa seção, o objetivo foi analisar a medição de spin de um único subsistema, enquanto o outro permanecia inalterado. Entretanto, para medir ambos os subsistemas simultaneamente seria necessário a combinação de seus operadores (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

2.8 Sistemas combinados

Suponha que um indivíduo prepare um sistema combinado em um estado singlete e, arbitrariamente, dê um spin para Alice e o outro para o Bob. Mesmo que ambos saibam previamente o estado combinado, nada se pode afirmar sobre os possíveis resultados de seus respectivos subsistemas. Portanto, para compreender melhor a física do sistema, faz-se necessário construir observáveis gerados a partir da medição dos subsistemas simultaneamente. Observa-se que ambas as quantidades podem ser medidas simultaneamente tendo em vista que os operadores de spin dos subsistemas σ e τ comutam entre si. Considerando

que Alice mediu σ_z , Bob mediu τ_z e que eles decidiram multiplicar seus resultados, tem-se que surge um novo observável $\sigma_z \tau_z$, expresso por:

$$\sigma_z \otimes \tau_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.34)$$

Aplicando a eq. (2.34) no estado singleto, obtém-se:

$$\begin{aligned} (\sigma_z \otimes \tau_z) |sing\rangle &= \sigma_z \otimes \tau_z \frac{1}{\sqrt{2}}(|ud\rangle - |du\rangle) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \right] = \\ &= -|sing\rangle. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Da expressão acima, (2.35), tem-se um resultado não muito intuitivo. Ou seja, medindo, simultaneamente, ambos os spins ao longo do eixo z num estado singleto, tem-se como resposta um autovalor -1 (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

2.9 Produto externo

Para compreender o conceito de matriz densidade, faz-se necessário abordar sobre produto externo. Como visto na Seção 2.3, dado um *bra* $\langle\phi|$ e um *ket* $|\psi\rangle$ constrói-se o produto interno $\langle\phi|\psi\rangle$. Além dessa operação, pode-se definir outra denominada de produto externo representada por:

$$|\psi\rangle \langle\phi|.$$

O produto externo representa um operador que pode atuar tanto em *bras* quanto em *kets*. Cabe destacar um caso especial em que se realiza o produto externo entre um *ket* e seu *bra* correspondente, de modo que, ao ser aplicado em um vetor qualquer, tem-se:

$$|\psi\rangle \langle\psi| |A\rangle = |\psi\rangle \langle\psi|A\rangle. \quad (2.36)$$

Supondo que $|\psi\rangle$ seja normalizada, o operador $|\psi\rangle \langle\psi|$ é denominado de operador projeção, em que ele projeta um vetor arbitrário $|A\rangle$ na direção de $|\psi\rangle$, ou seja, com $O: \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$, sendo $O = |\psi\rangle \langle\psi|$, tem-se que:

$$\begin{aligned} |A\rangle \in \mathcal{H} &\rightarrow O |A\rangle = |\psi\rangle (\langle\psi|A\rangle), \\ \langle A| \in \mathcal{H}^* &\rightarrow \langle A| O = (\langle A|\psi\rangle) \langle\psi|. \end{aligned}$$

Esse operador possui algumas propriedades como:

1. Operadores projeção são hermitianos.
2. O vetor $|\psi\rangle$ é o autovetor de seu operador projeção com autovalor igual a 1,

$$|\psi\rangle \langle\psi| |\psi\rangle = |\psi\rangle.$$

3. Qualquer vetor ortogonal a $|\psi\rangle$ é um autovetor cujo autovalor é zero.
4. O quadrado do operador projeção é igual a ele mesmo,

$$|\psi\rangle \langle\psi|^2 = |\psi\rangle \langle\psi|$$

(SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

Não obstante, um importante teorema faz-se relevante enunciar:

Teorema: “O valor esperado de qualquer observável $\mathbf{L}$ atuando em $|\psi\rangle$ é dado por:

$$\langle\psi|\mathbf{L}|\psi\rangle = \text{Tr} (|\psi\rangle \langle\psi| \mathbf{L})” \quad (2.37)$$

em que Tr é o traço de um operador, ou qualquer matriz quadrada, e é definido como:

$$\text{Tr} \mathbf{L} = \sum_i \langle i|\mathbf{L}|i\rangle. \quad (2.38)$$

representando, assim, a soma da diagonal principal, em que i representa uma base arbitrária.

2.10 Matriz densidade

Frente a todas as discussões construídas até esta seção, foi suposto que o estado do spin era conhecido. Todavia, na maioria dos casos, não se sabe muito sobre o estado em que o spin se encontra e sim sobre possíveis estados nos quais ele pode se encontrar. Supondo que Alice prepare um spin no estado ψ , tem-se que o valor esperado de qualquer observável $\mathbf{L}$ caso Bob realize uma medida é:

$$\langle\psi|\mathbf{L}|\psi\rangle = \text{Tr} (|\psi\rangle \langle\psi| \mathbf{L}). \quad (2.39)$$

Por outro lado, caso Alice tenha preparado o spin em uma estado ϕ , o valor esperado será:

$$\langle\phi|\mathbf{L}|\phi\rangle = \text{Tr} (|\phi\rangle \langle\phi| \mathbf{L}). \quad (2.40)$$

Tendo em vista que Bob desconhece como Alice preparou o sistema dela, assume-se que o valor esperado será expresso por uma combinação dos estados anteriores com igual probabilidade:

$$\langle\mathbf{L}\rangle = \frac{1}{2} \text{Tr} (|\psi\rangle \langle\psi| \mathbf{L}) + \frac{1}{2} \text{Tr} (|\phi\rangle \langle\phi| \mathbf{L}) \quad (2.41)$$

(SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

Essa relação pode ser escrita como:

$$\langle \mathbf{L} \rangle = \text{Tr } \rho \mathbf{L}, \quad (2.42)$$

em que ρ é:

$$\rho = \frac{1}{2} |\psi\rangle \langle \psi| + \frac{1}{2} |\phi\rangle \langle \phi|. \quad (2.43)$$

Nesse contexto, ρ é denominado de matriz densidade. Nela, está contida toda a informação que Bob sabe a respeito do spin preparado por Alice. Em (2.43), tem-se que ela representa a soma dos operadores projeções acompanhados de suas respectivas probabilidades. Generalizando, por conseguinte, esse conceito, tendo Alice preparado seu spin de tal modo que ele possa ser: $\phi_1, \phi_2, \phi_3, \dots$ com suas respectivas probabilidades $p_1, p_2, p_3, \dots$, Bob pode compactar todo seu conhecimento sobre o spin através da matriz:

$$\rho = p_1 |\phi_1\rangle \langle \phi_1| + p_2 |\phi_2\rangle \langle \phi_2| + p_3 |\phi_3\rangle \langle \phi_3| + \dots \quad (2.44)$$

Se a matriz densidade expressa somente um estado possível, tem-se, portanto, que ela representa o operador projeção daquele estado sobre esse estado. Quando isso ocorre, diz-se que o estado é puro. Entretanto, geralmente, a matriz densidade é composta por uma combinação de vários estados e, por isso, denomina-se o estado gerado por essa matriz densidade como estado misto (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

De forma mais precisa, a matriz densidade é, primeiramente, um operador que possui representação matricial ao tomar-se uma base arbitrária. Com isso, supondo uma base $|a\rangle$ qualquer, os elementos da matriz do operador densidade podem ser escritos como:

$$\rho_{aa'} = \langle a | \rho | a' \rangle. \quad (2.45)$$

3 Quantificação do emaranhamento de pares

O emaranhamento quântico é utilizado nas mais diversas aplicações da computação quântica como um recurso físico capaz de realizar tarefas de processamento e transmissão de informações. Para tal, é necessário quantificar o emaranhamento, assim como são quantificadas outras grandezas físicas. Nesta seção, serão analisadas algumas quantidades utilizadas na quantificação do emaranhamento de pares de sistemas de dimensões arbitrárias inteiras $\mathcal{D}_1$ e $\mathcal{D}_2$ (SOUZA, 2008).

3.1 Entropia de Von Neumann

Tendo em vista que, quanto mais emaranhado é um sistema, menos sabe-se sobre seus subsistemas, é intuitivo imaginar que a falta de informação sobre cada constituinte seja uma boa forma de quantificar o emaranhamento de um par. Considerando I a informação sobre um evento e p a probabilidade de ocorrência desse, pode-se escrever:

$$\mathcal{I} = 1/p. \quad (3.1)$$

Pela (3.1), observa-se que, quanto mais improvável é um evento ocorrer, mais informação pode-se extrair desse sistema, ou seja, associa-se informação à falta dessa. Cabe entender que eventos recorrentes, frequentes, não fornecem nenhuma informação nova sobre determinado contexto. Contudo, anomalias, situações inesperadas abrem margem para um estudo mais apurado do que está ocorrendo no sistema a ser estudado. Portanto, quanto mais raro é um evento, mais informação sobre o sistema pode ser retirada. Por isso, na eq. (3.1), toma-se o inverso da probabilidade de um evento ocorrer.

Sabendo que a exigência mínima para uma função que quantifica a falta de informação é que ela seja aditiva para eventos independentes, tem-se que:

$$\mathcal{I}_{12} = \mathcal{I}_1 + \mathcal{I}_2,$$

em que $\mathcal{I}_{12}$ é a falta de informação total, $\mathcal{I}_1$, e $\mathcal{I}_2$ são as faltas de informação respectivas dos eventos 1 e 2.

Da teoria de probabilidades, sabe-se que, a probabilidade combinada de eventos independentes é expressa por:

$$p_{12} = p_1 p_2$$

Isso implica que $\mathcal{I}_{12} = 1/p_{12}$. Entretanto, pela definição da eq. (3.1), nota-se que:

$$\mathcal{I}_{12} = \frac{1}{p_{12}} = \frac{1}{p_1 p_2} \neq \frac{1}{p_1} + \frac{1}{p_2} = \mathcal{I}_1 + \mathcal{I}_2.$$

Com o intuito de se recuperar a propriedade de aditividade, aplica-se logaritmo à $\mathcal{I}$, de modo que:

$$\mathcal{I} \equiv \log_2 \frac{1}{p} = \log_2 p^{-1} = -\log_2 p \quad (3.2)$$

(MAZIERO, 2015).

Agora, suponha que eventos sejam associados a uma variável aleatória X , que assume um conjunto discreto, finito e inteiro de valores $\{x_i\}_{i=1}^n$, com probabilidades respectivas $\{p_i\}_{i=1}^n$. Por exemplo, imaginando um sistema clássico que assume dois estados, pode-se imaginar uma moeda que ora dá cara ora coroa. Com isso, mede-se a incerteza média sobre o valor de X utilizando a média de informação dos eventos individuais através da distribuição de probabilidades $\{p_i\}_{i=1}^n$:

$$H(\{p_i\}) \equiv \sum_{i=1}^n p_i (-\log_2 p_i) = -\sum_{i=1}^n p_i \log_2 p_i, \quad (3.3)$$

em que $H(\{p_i\})$ é denominada de entropia de Shannon e foi utilizada como base para teoria clássica de informação (MAZIERO, 2015).

Visto que uma matriz densidade representa uma distribuição de probabilidades, (2.44), usa-se raciocínio análogo a (3.3) para se calcular a falta de informação de um estado, fazendo surgir a denominada entropia de von Neumann definida por:

$$S(\rho) = -\text{Tr}(\rho \log_2 \rho). \quad (3.4)$$

Sabe-se que, em estados puros, $S(\rho) = 0$, indicando um estado cuja informação é completa. Já, para misturas estatísticas, $S(\rho) \neq 0$. Em termos operacionais, a entropia é melhor definida como:

$$S(\rho) = -\sum_i \xi_i \log_2 \xi_i, \quad (3.5)$$

em que ξ_i são os autovalores de ρ .

De maneira mais simplificada, costuma-se calcular a entropia de um subsistema através da respectiva matriz de densidade reduzida que representa individualmente esse subsistema. Nomeia-se essa entropia de $SE(\rho)$. Para estados separáveis, $SE(\rho) = 0$, enquanto, para estados emaranhados, $0 < SE(\rho) \leq \log_2 \mathcal{D}$, em que $\mathcal{D}$ é a dimensão do subsistema. Caso $SE(\rho) = \log_2 \mathcal{D}$, obtem-se um estado maximamente emaranhado (SOUZA, 2008).

3.2 Estados mistos

No contexto de estados puros, o cálculo da entropia de Von Neumann é considerada útil, pois é uma maneira eficaz de determinar se um estado é puro. Todavia, para estados mistos, $SE(\rho)$ não é utilizada mais para quantificar o emaranhamento, visto que cada

subsistema pode apresentar entropia nula, ainda que o estado geral do sistema seja emaranhado ou vice-versa, cada subsistema pode apresentar entropia diferente de zero ainda que o sistema geral seja separável (SOUZA, 2008; WOOTTERS, 2001).

Tratando-se de estados mistos, não há somente uma forma de quantificar o emaranhamento. Contudo, o consenso entre os físicos do que caracteriza uma boa medida de emaranhamento $E(\rho)$ deve atender a alguns requisitos como:

- Se ρ for separável, então $E(\rho) = 0$.

Essa condição indica que, para estados puros, ou seja, separáveis, ao se medir uma quantidade arbitrária de emaranhamento, ela deve ser necessariamente zero.

- O grau de emaranhamento de ρ não pode aumentar devido a operações locais com comunicação clássica (OLCC), ou seja:

$$E(\Gamma_{OLCC}(\rho)) \leq E(\rho) .$$

Entende-se como operações locais com comunicação clássica procedimentos que não interferem no estado emaranhado entre dois subsistemas S_A e S_B .

Suponha que Alice realize uma operação unitária U_A em seu subsistema, enquanto Bob faz o mesmo em seu próprio subsistema através de U_B . Pode-se expressar o resultado combinado dessa operação no sistema S_{AB} como:

$$U_A \otimes U_B . \quad (3.6)$$

É evidente concluir que essas operações podem ser feitas nos respectivos subsistemas estando esses separados espacialmente e não interagindo entre si. A esse tipo de operação, em (3.6), dá-se o nome de Operação Local Unitária (CORNELIO, 2008).

Além dessa operação, há outras as quais Alice e Bob podem realizar em seus subsistemas: eles podem interagir com sistemas locais auxiliares. Para que as medidas realizadas dessas interações sejam úteis, é relevante que Alice e Bob possam comunicar classicamente, um ao outro, os resultados obtidos. Essas habilidades adicionais fazem com que Alice e Bob possam realizar operações mais complexas que operações locais unitárias, sendo elas:

- Operações Locais com Comunicação Clássica (OLCC): são aquelas cuja probabilidade de sucesso p é igual a 1.
- Operações Locais Estocásticas com Comunicação Clássica (OLECC): são aquelas cuja probabilidade de sucesso é $0 < p \leq 1$ (CORNELIO, 2008).
- *Normalização*: o emaranhamento de um estado maximamente emaranhado ρ de um sistema $\mathcal{D} \otimes \mathcal{D}$ deve ser dado por:

$$E(\rho) = \log_2 \mathcal{D} .$$

Condição essa que pode ser visualizada satisfeita na Entropia de von Neumann.

- *Continuidade*: No limite em que a distância entre dois estados tende a zero, a diferença entre seus emaranhamentos deve tender a zero, isto é:

$$E(\rho) - E(\varsigma) \rightarrow 0$$

para $D(\rho||\varsigma) \rightarrow 0$, em que $D(\rho||\varsigma)$ é uma função de distância a ser definida.

- *Aditividade*: O emaranhamento de n cópias idênticas de ρ deve ser igual a n vezes o emaranhamento de uma cópia, isto é ¹:

$$E(\rho^{\otimes n}) = nE(\rho) .$$

- *Subaditividade*: O emaranhamento do produto tensorial de dois estados não deve ser maior que a soma do emaranhamento de cada estado, ou seja:

$$E(\rho \otimes \varsigma) \leq E(\rho) + E(\varsigma) .$$

Essa condição indica que não é possível criar emaranhamento maior do que aquele originado pela soma do emaranhamento gerado produto tensorial de dois estados.

- *Convexidade*: O emaranhamento deve ser uma função convexa, isto é:

$$E(\kappa\rho + (1 - \kappa)\varsigma) \leq \kappa E(\rho) + (1 - \kappa)E(\varsigma),$$

em que $0 < \kappa < 1$.

Cabe destacar que os requisitos enunciados acima são os considerados minimamente necessários, porém essa questão ainda permanece em aberto. Frente a isso, será dado destaque às três medidas mais estudadas atualmente que são: emaranhamento da formação, entropia relativa do emaranhamento e emaranhamento destilável (SOUZA, 2008; WOOTTERS, 2001).

Emaranhamento da Formação $EF(\rho)$: é definido como o emaranhamento irreduzível de um estado misto. O conceito é estabelecido por uma média do emaranhamento da mistura de estados puros.

Entretanto, para um mesmo estado misto, há diversas decomposições possíveis. Por exemplo, dada a matriz densidade:

$$\rho = \begin{pmatrix} 1/4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/4 \end{pmatrix},$$

¹ $\bigotimes_{i=1}^n \rho_i$, para ρ_i iguais.

tem-se que essa pode ser construída a partir de misturas uniformes de estados de Bell (eq. (4.16) - eq. (4.19)), bem como misturas uniformes da base computacional. Todavia, ainda que uma mistura estatística possa ter diversas decomposições diferentes, a média de entropia de cada uma delas é diferente. Portanto, para se obter o menor emaranhamento possível, utiliza-se a decomposição que apresenta a menor média. Em sistemas $\mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_2$, essa base indica a quantidade de singletos que são necessários ser compartilhados entre dois subsistemas para gerar um determinado estado emaranhado através de operações locais (VEDRAL; PLENIO, 1997).

Sendo assim, define-se o emaranhamento da formação como:

$$EF(\rho) = \min \sum_i p_i SE(\rho). \quad (3.7)$$

Em sistemas $\mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_2$, o emaranhamento da formação assume a forma analítica expressa por:

$$EF = -x \log_2(x) - (1-x) \log_2(1-x), x = \frac{1 + \sqrt{1 - C^2}}{2}, \quad (3.8)$$

tal que C é denominada concordância ² A concordância é uma quantidade definida por:

$$\max \left(0, \sqrt{\Theta_1} - \sqrt{\Theta_2} - \sqrt{\Theta_3} - \sqrt{\Theta_4} \right)$$

em que Θ_i são os autovalores de $R = \rho(\sigma_y \otimes \sigma_y) \rho^*(\sigma_y \otimes \sigma_y)$, rotulados em ordem decrescente (WOOTTERS, 1997; SOUZA, 2008).

Como a concordância é uma função monotônica de emaranhamento da formação, pode ser utilizada por si só como medida de emaranhamento, embora, diferentemente do emaranhamento da formação, ela possua um significado físico menor (SOUZA, 2008; WOOTTERS, 2001).

Entropia Relativa de Emaranhamento $E_R(\rho)$: é definida como a medida que determina menor distância $D(\rho||\varsigma)$ entre um estado emaranhado ρ e o estado separável ς mais próximo. Ou seja, mede-se a distância entre duas matrizes de densidade, como pode ser visualizado na Figura 3.

Apesar do conceito de distância ser bastante intuitivo, é relevante se definir distância em um espaço vetorial, ou mais genericamente, em um espaço afim. Utilizada para distinguir estados, ou até provar a convergência de algoritmos, a função que expressa distância $D(x, y)$ entre dois pontos x e y deve satisfazer necessariamente o seguinte axioma:

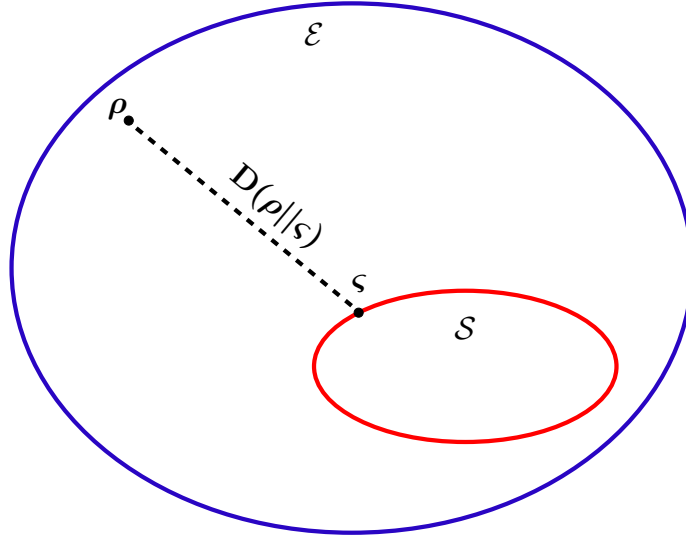
- A distância entre dois pontos $D(x, y)$ é uma função positiva semi-definida e será zero se, e somente se, esses pontos coincidirem.

Para que a função que expressa distância seja considerada uma métrica, ela deve satisfazer os axiomas:

² Livre tradução de "concurrency". (WOOTTERS, 2001).

- É simétrica de modo que $D(x, y) = D(y, x)$.
- Satisfaz a desigualdade triangular $D(x, y) \leq D(x, z) + D(y, z)$ (BENGTSSON; ZYCKOWSKI, 2017).

Figura 3 – Representação esquemática da distância entre estados.



Os conjuntos $\mathcal{E}$ e $\mathcal{S}$ representam, respectivamente, o conjunto de todas as matrizes densidade e o conjunto de todas as matrizes separáveis, enquanto ρ representa uma matriz densidade não separável, ς representa uma matriz densidade separável e $D(\rho||\varsigma)$ representa a distância entre as matrizes densidade.

Fonte: Adaptado de Souza (2008).

Tem-se que:

$$E_R(\rho) = \min_{\varsigma \in \mathcal{S}} D(\rho||\varsigma), \quad (3.9)$$

em que $\mathcal{S}$ é o conjunto de todos os estados não emaranhados. A distância $D(\rho||\varsigma)$ não necessita ser uma métrica e, tendo isso em vista, pode-se definir:

$$D(\rho||\varsigma) = E_R(\rho) = \text{Tr}(\rho \ln \rho - \rho \ln \varsigma). \quad (3.10)$$

Note que, em (3.10), a distância definida pela entropia relativa de emaranhamento não representa uma métrica verdadeira, visto que não é simétrica e não satisfaz a desigualdade triangular (VEDRAL; PLENIO, 1997).

Vale destacar que existem outros quantificadores de emaranhamento que se baseiam em uma distância D definida em um conjunto de matrizes tais como (AMARAL, 2010; VEDRAL; PLENIO, 1997):

- **Distância de Hilbert-Schmidt:** surge de um produto interno expresso no espaço vetorial de matrizes como:

$$\langle A, B \rangle_{HS} = \text{Tr}(AB^\dagger),$$

que origina a norma:

$$\|A\|_{HS}^2 = \text{Tr}(AA^\dagger),$$

fazendo com que a distância de Hilbert-Schmidt seja definida como:

$$D_{HS}(A, B) = \|A - B\|_{HS}.$$

- **Distância do traço:** é definida como:

$$D_{Tr}(A, B) = \frac{1}{2}(\|A - B\|).$$

- **Métrica de Bures:** é definida como:

$$D_B(\rho|\varsigma) = 2 - 2\sqrt{F(\rho, \varsigma)},$$

em que F é denominada de fidelidade e é expressa por:

$$F(\rho, \varsigma) = \left[\text{Tr} \left(\sqrt{\sqrt{\varsigma} \rho \sqrt{\varsigma}} \right) \right]^2.$$

Emaranhamento Destilável $E_D(\rho)$: é definida como uma quantidade que indica o quanto de emaranhamento é possível se obter de um determinado estado (SOUZA, 2008). Com intuito de compreender o emaranhamento destilável, faz-se necessário considerar um processo de destilação tal que:

$$\rho^{\otimes n} \xrightarrow{OLCC} |\psi_-\rangle^{\otimes m},$$

em que ρ representa um estado não maximamente emaranhado, $|\psi_-\rangle$ representa um estado maximamente emaranhado. A ideia dessa medida é transformar, através de operações locais e comunicação clássica, n cópias de um estado ρ em um número m menor de cópias de $|\psi_-\rangle$ com emaranhamento “concentrado” (AMARAL, 2010).

Sendo assim, define-se como Emaranhamento Destilável o valor máximo da razão m/n quando n tende ao infinito, ou seja:

$$E_D(\rho) = \max \left[\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{m}{n} \right], \quad (3.11)$$

em que a maximização é realizada sobre todos os protocolos de destilação (SOUZA, 2008).

Concomitantemente a essa medida de emaranhamento, tem-se o Custo de Emaranhamento (E_C). Essa expressa o quão dispendioso é criar um estado emaranhado arbitrário, ou seja, o grau de emaranhamento requerido para gerar um determinado estado. De maneira dual ao Emaranhamento Destilável, faz-se necessário considerar um processo de diluição tal que:

$$|\psi_-\rangle^{\otimes m} \xrightarrow{OLCC} \rho^{\otimes n}.$$

Esse processo faz o oposto que o processo de destilação, tendo o objetivo de transformar m cópias de um estado de máximo emaranhamento $|\psi_-\rangle$ em um número n menor de cópias de um estado emaranhado genérico ρ .

Sendo assim, define-se como Custo de Emaranhamento o valor mínimo da razão m/n quando n tende ao infinito, ou seja:

$$E_D(\rho) = \min \left[\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{m}{n} \right], \quad (3.12)$$

em que a minimização é realizada sobre todos os protocolos de diluição ([SOUZA, 2008](#); [BRUSS, 2002](#); [AMARAL, 2010](#)).

4 Critérios de separabilidade e Detecção do Emaranhamento

Como visto anteriormente, dado um sistema quântico composto pelos subsistemas A e B, associados respectivamente a $\mathcal{H}_a$ e $\mathcal{H}_b$, um estado $|\psi\rangle$ é considerado separável se esse satisfizer a seguinte equação:

$$|\psi\rangle = |\psi_A\rangle \otimes |\psi_B\rangle, \quad (4.1)$$

em que $|\psi_A\rangle \in \mathcal{H}_a$ e $|\psi_B\rangle \in \mathcal{H}_b$. Caso contrário, o estado é denominado emaranhado (SOUZA, 2008).

Sendo assim, o estado $|\psi\rangle = |00\rangle$, por exemplo, é considerado um estado separável, já que $|00\rangle = |0\rangle \otimes |0\rangle$, enquanto o estado singleto é dito emaranhado, pois não é possível decompô-lo em subsistemas. Além disso, para um sistema composto por N subsistemas, a generalização da eq. (4.1) pode ser realizada.

Tendo em vista que há diferentes graus de emaranhamento para um sistema, há também diferentes graus de separabilidade e, portanto, torna-se relevante distinguí-los. Sendo assim, diz-se que um estado puro de um sistema formado por N constituintes é k-separável, ou seja, possui k subsistemas não emaranhados se esse puder ser escrito como um produto tensorial de k estados de modo que:

$$|\psi\rangle = |\psi\rangle_1 \otimes |\psi\rangle_2 \otimes \dots \otimes |\psi\rangle_k. \quad (4.2)$$

Caso $k=N$, o estado é denominado de separável, ao passo que, se $k < N$, algumas constituintes do estado encontram-se emaranhados, enquanto outros permanecem separáveis (SOUZA, 2008).

De maneira análoga, uma matriz densidade ρ é considerada k-separável se puder ser expressa como uma mistura de estados k-separáveis tal que:

$$\rho = \sum_i p_i \rho_{1,i} \otimes \rho_{2,i} \otimes \dots \otimes \rho_{k,i}. \quad (4.3)$$

Denominando **A** o observável de Alice e **B** o observável de Bob, pode-se, então, estabelecer a correlação entre eles pela seguinte equação:

$$C(A, B) = \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle, \quad (4.4)$$

em que $\langle A \rangle$ é o valor esperado de **A**, $\langle B \rangle$ é o valor esperado de **B** e $\langle AB \rangle$ é o valor esperado do produto dos observáveis.

Para estados separáveis, a correlação entre os observáveis é zero, enquanto, para estados emaranhados, esse valor é diferente de zero e pertence ao intervalo de -1 a 1. Quanto maior a magnitude da correlação, mais emaranhado o sistema se encontra, sendo os valores extremos indicadores da maior correlação possível negativa ou positiva (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

A saber, existem muitos métodos que auxiliam a verificar se, dado um estado quântico, esse é emaranhado ou não. Para estados puros, essa determinação é relativamente fácil, contudo, para estados mistos, a situação é mais complicada, pois não há um método padrão a ser aplicado sobre qualquer estado - de dimensões e número de partículas arbitrárias. Ainda assim, existem alguns métodos simples para estados em dimensões de espaços de Hilbert menores (KRAMMER, 2005).

Nesse contexto, é relevante distinguir os métodos de detecção de emaranhamento em critérios de separabilidade não operacionais e operacionais. Denomina-se critério de separabilidade não operacional aquele que não possui um procedimento fixo a ser efetuado sobre um estado, enquanto os critérios operacionais possuem (KRAMMER, 2005).

Concomitantemente a isso, os critérios de separabilidade podem ser divididos entre critérios de condição de necessidade e critérios de condição de necessidade e suficiência. Uma condição de necessidade para separabilidade é aquela que precisa ser satisfeita por todos os estados separáveis. Portanto, caso um estado não satisfaça uma condição de necessidade, ele, necessariamente, é um estado emaranhado. Todavia, se um estado satisfizer essa condição, nada se pode concluir sobre ele. Por outro lado, uma condição de necessidade e suficiência para separabilidade implica que, caso essa seja satisfeita, o estado obrigatoriamente é separável (KRAMMER, 2005).

A seguir, nas próximas seções, serão abordados alguns desses critérios.

4.1 Teste da matriz densidade

Para se calcular a correlação entre os subsistemas, é necessário conhecer não somente ambos os subsistemas, como também a função de onda do sistema. Todavia, é possível verificar facilmente se um sistema é emaranhado por um critério de condição de necessidade em que se analisa apenas uma das matrizes de densidade reduzida. Um estado é considerado um estado produto se, e somente se, suas matrizes de densidade reduzida são estados puros. Essas são obtidas quando Alice negligencia o subsistema do Bob ou vice-versa, ou seja, observa-se, somente, um dos subsistemas. Matematicamente, isso significa tomar o traço parcial da matriz densidade, ou seja:

$$\begin{aligned}\rho_A &= \text{Tr}_B \rho, \\ \rho_B &= \text{Tr}_A \rho,\end{aligned}\tag{4.5}$$

em que ρ_A representa a matriz reduzida de Alice e ρ_B representa a matriz reduzida de Bob. De maneira geral, os elementos das matrizes reduzidas podem ser obtidos como:

$$\begin{aligned} (\rho_A)_{mn} &= \sum_{\beta=1}^{d_2} \rho_{m\beta,n\beta} , \\ (\rho_B)_{\mu\nu} &= \sum_{\alpha=1}^{d_1} \rho_{\alpha\mu,\alpha\nu} , \end{aligned} \quad (4.6)$$

em que d_1 e d_2 são as dimensões dos espaços de Hilbert dos respectivos subsistemas (KRAMMER, 2005).

Considerando um estado singleto, por exemplo, tem-se a seguinte matriz densidade:

$$\rho = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Com isso, é possível calcular a matriz de densidade reduzida do subsistema da Alice:

$$\rho_A = \rho_B = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (4.8)$$

Sabendo que, para um estado puro, valem as relações:

$$\begin{aligned} \rho^2 &= \rho, \\ \text{Tr}(\rho^2) &= 1, \end{aligned} \quad (4.9)$$

e que, para um estado misto ou emaranhado, valem as equações:

$$\begin{aligned} \rho^2 &\neq \rho, \\ \text{Tr}(\rho^2) &< 1, \end{aligned} \quad (4.10)$$

tem-se que o estado singleto é um estado emaranhado, pois a matriz de densidade reduzida da Alice não representa um estado puro. Logo, o estado singleto não é proveniente de um produto tensorial de estados puros, ou seja, não é um estado produto (KRAMMER, 2005).

Se for suposto, por absurdo, o estado singleto como um estado produto, é possível ainda provar um teorema chave sobre os autovalores da matriz de densidade reduzida da Alice. Esse teorema só é válido para estados não emaranhados e serve para identificá-los.

Teorema: “Para qualquer estado produto, a matriz de densidade reduzida da Alice ou do Bob tem somente um único autovalor diferente de zero e igual a 1” (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

Primeiramente, utilizando a eq. (4.5), pode-se escrever a matriz de densidade reduzida de Alice como:

$$\rho_{a',a} = \psi^*(a)\psi(a') \sum_b \phi^*(b)\phi(b). \quad (4.11)$$

Todavia, como o estado do Bob é normalizado, vale:

$$\sum_b \phi^*(b)\phi(b) = 1,$$

e, portanto:

$$\rho_{a',a} = \psi^*(a)\psi(a'). \quad (4.12)$$

Escrevendo a equação dos autovalores da matriz de densidade reduzida da Alice, tem-se que:

$$\sum_{a'} \rho_{a',a} \alpha_{a'} = \xi \alpha_a. \quad (4.13)$$

Substituindo (4.12) em (4.13), obtém-se:

$$\psi(a') \sum_a \psi^*(a) \alpha_a = \xi \alpha_{a'}. \quad (4.14)$$

Da eq. (4.14), pode-se constatar algumas informações. Primeiramente, o termo

$$\sum_a \psi^*(a) \alpha_a$$

expressa um produto interno. Caso α seja ortogonal a ψ , o lado direito da eq. (4.14) dá zero, ou seja, α representa um autovetor cujo autovalor é zero. Considerando a dimensão do subsistema de Alice igual a $\mathcal{D}_A$, existem $\mathcal{D}_A - 1$ vetores ortogonais a ψ , cada um com autovalor igual a zero. Portanto, há uma única direção possível na qual o produto interno não resulta em zero. De fato, ao assumir $\alpha_a = \psi_a$, obtem-se, de fato, um autovetor com autovalor igual a 1 (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

Por conseguinte, o teorema acima mostra que, para um estado produto composto pelos subsistemas Alice e Bob, a matriz de densidade reduzida da Alice, ou do Bob, possui somente um único autovalor igual a um e todos os outros iguais a zero. Além disso, o autovetor cujo autovalor é diferente de zero, é a função de onda do subsistema da Alice $\psi_{a'}$. Nessa situação, o subsistema de Alice encontra-se em um estado puro, ou seja, todas as observações feitas nele ocorrem como se o subsistema de Bob não existisse (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

Em contrapartida ao estado puro, encontra-se o estado de máximo emaranhamento. Esse estado é caracterizado por uma combinação de subsistemas em que nada se sabe sobre cada subsistema individualmente, muito embora o sistema como um todo seja bem definido. O estado singlete é considerado de máximo emaranhamento, pois, ao calcular a matriz de densidade reduzida de Alice - eq. (4.8) - obtém-se a seguinte relação:

$$\rho_{a',a} = \frac{1}{\mathcal{D}_A} \delta_{a',a}, \quad (4.15)$$

em que $\delta_{a',a}$ representa o delta de Kronecker. Outros estados que apresentam o mesmo comportamento são aqueles que compõem a denominada base de Bell em $\mathcal{H}_2 \otimes \mathcal{H}_2$. Sendo

essa:

$$|\psi_{-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle \otimes |1\rangle - |1\rangle \otimes |0\rangle), \quad (4.16)$$

$$|\psi_{+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle \otimes |1\rangle + |1\rangle \otimes |0\rangle), \quad (4.17)$$

$$|\phi_{-}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle \otimes |0\rangle - |1\rangle \otimes |1\rangle), \quad (4.18)$$

$$|\phi_{+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle \otimes |0\rangle + |1\rangle \otimes |1\rangle). \quad (4.19)$$

Note que a eq. (4.15) indica que a probabilidade de se obter qualquer estado arbitrário a é igual para todos os possíveis estados. Logo, nada se pode concluir sobre os subsistemas. O estado de máximo emaranhamento implica uma total falta de informação sobre o subsistema da Alice quando se é realizado experimentos somente em seu subsistema. Em compensação, acarreta uma forte correlação entre as medidas de Alice e Bob, de modo que, ao medir qualquer componente de seu spin, Alice sabe automaticamente o resultado que Bob deve obter se medir o mesmo componente de seu respectivo spin.

Sendo assim, nota-se que, para cada tipo de estado, certas informações são passíveis de serem previstas, enquanto outras não. Para um estado produto, é possível realizar estimativas estatísticas sobre cada subsistema individualmente, ainda que as medidas feitas em um subsistema não indique nada sobre o outro subsistema. Por outro lado, em estados de máximo emaranhamento, nada se é possível prever sobre um único subsistema, porém sabe-se muito sobre a relação entre os resultados de Alice e Bob (SUSSKIND; FRIEDMAN, 2014).

4.2 Critérios de separabilidade não operacionais

4.2.1 Testemunha de Emaranhamento

Teorema da Testemunha de Emaranhamento¹: “Um dado estado ρ é emaranhado se, e somente se, existir um operador hermitiano $A \in \mathcal{A}$, denominado de testemunha de emaranhamento, tal que:

$$\begin{aligned} \langle \rho, A \rangle &= \text{Tr } A\rho < 0, \\ \langle \varsigma, A \rangle &= \text{Tr } A\varsigma \geq 0, \quad \forall \varsigma \in \mathcal{S}, \end{aligned} \quad (4.20)$$

em que $\mathcal{S}$ é o conjunto convexo compacto das matrizes de densidade separáveis (KRAMMER, 2005; TERHAL, 2000).

¹ Livre tradução de “The Entanglement Witness Theorem”(KRAMMER, 2005).

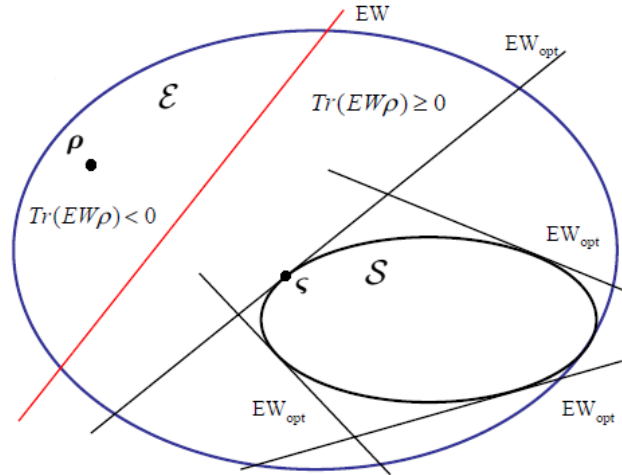
Esse teorema é derivado do Teorema de Hahn-Banach (2.4), que garante que, devido ao fato do conjunto de estados separáveis ser convexo, sempre existirá um plano que separa os estados emaranhados do conjunto de estados separáveis (KRAMMER, 2005).

Sendo assim, caracteriza-se a testemunha de emaranhamento como aquela que define o hiperplano responsável por gerar essa separação. Quanto mais próximo estiver o hiperplano delimitado pela testemunha de emaranhamento do conjunto $\mathcal{S}$, mais estados emaranhados a testemunha será capaz de detectar e, por conseguinte, mais otimizada ela será. No melhor cenário, o hiperplano definido tangenciará o conjunto $\mathcal{S}$, fazendo surgir o conceito de testemunha de emaranhamento ótima (SOUZA, 2008).

Uma testemunha de emaranhamento é considerada ótima A_{opt} se, além de satisfazer (4.20), existir um estado separável $\varsigma \in \mathcal{S}$ tal que:

$$\langle \varsigma, A_{opt} \rangle = 0. \quad (4.21)$$

Figura 4 – Representação esquemática das testemunhas de emaranhamento.



Os conjuntos $\mathcal{E}$ e $\mathcal{S}$ representam, respectivamente, o conjunto de todas as matrizes densidade e o conjunto de todas as matrizes separáveis, enquanto ρ representa uma matriz densidade não separável e ς representa uma matriz densidade separável. EW representa uma testemunha de emaranhamento, ao passo que EW_{opt} representam testemunhas de emaranhamento ótimas. Como pode-se observar, uma testemunha de emaranhamento genérica EW cria duas regiões, uma de traço positivo e outra de traço negativo.

Fonte: Adaptado de Souza (2008).

Nesse caso, a testemunha ótima detectará mais estados emaranhados do que qualquer outra testemunha. Para descobrir mais estados emaranhados, são utilizadas testemunhas em conjunto. Na Figura 4, é possível visualizar, esquematicamente, a diferença entre uma testemunha de emaranhamento ótima e as demais, bem como a delimitação que o plano gerado por elas faz.

4.2.2 Mapas positivos

Define-se como mapa positivo um mapa linear

$$\Omega : \mathcal{A}_1 \rightarrow \mathcal{A}_2,$$

que age em um estado ρ de forma que:

$$\Omega(\rho) \geq 0, \quad \rho \geq 0, \quad (4.22)$$

em que $\rho \geq 0$ significa que a matriz ρ é positiva semi-definida, isto é, os autovalores de ρ não são negativos (KRAMMER, 2005; SOUZA, 2008).

É relevante destacar que a extensão de uma mapa positivo ($\mathbb{1} \otimes \Omega$) não é necessariamente positiva, o que faz surgir a definição de mapa completamente positivo. Define-se como mapa completamente positivo o mapa

$$\mathbb{1}_d \otimes \Omega : \mathcal{M}_d \otimes \mathcal{A}_1 \rightarrow \mathcal{M}_d \otimes \mathcal{A}_2, \quad (4.23)$$

que permanecer positivo para todo $d = 2, 3, 4, \dots$, em que $\mathbb{1}_d$ representa a matriz identidade do espaço matricial $\mathcal{M}_d$ de todas as matrizes $d \times d$ (KRAMMER, 2005; SOUZA, 2008).

Defronte ao conceito de mapas positivos e ao Teorema da Testemunha de Embaralhamento, surge o teorema:

Teorema do Mapa Positivo²: “Um estado bipartido ρ é separável se, e somente se,

$$(\mathbb{1} \otimes \Omega) \rho \geq 0, \quad \forall \text{ mapa positivo } \Omega .” \quad (4.24)$$

Aplicando (4.24) sobre um estado separável, tem-se:

$$(\mathbb{1} \otimes \Omega) \rho = \sum_{i=1}^n p_i \rho_i^A \otimes \Omega(\rho_i^B) . \quad (4.25)$$

Pela definição (4.22) nota-se que tanto ρ_i^A quanto $\Omega(\rho_i^B)$ são não negativos. Por conseguinte, $(\mathbb{1} \otimes \Omega) \rho$ é não negativo. Contudo, para estados emaranhados,

$$(\mathbb{1} \otimes \Omega) \rho < 0, \quad (4.26)$$

visto que somente estados separáveis possuem extensão não negativa, ou seja, $(\mathbb{1} \otimes \Omega)$ não representa um mapa completamente positivo (SOUZA, 2008).

Vale destacar que a relação empregada em (4.24) pode ser utilizada em sistema com mais de duas partículas, todavia, nesses casos, essa condição deixa de ser uma condição de necessidade e suficiência e passa a ser uma condição de necessidade apenas, ou seja, caso seja obtido $(\mathbb{1} \otimes \Omega) \rho < 0$, infere-se que estado seja emaranhado, porém, caso $(\mathbb{1} \otimes \Omega) \rho \geq 0$

² Livre tradução de “The Positive Map Theorem” (KRAMMER, 2005).

nada se pode concluir a respeito. A menos que seja demonstrado que, para todos os mapas possíveis, todas as extensões $\Omega(\rho)$ são positivas (SOUZA, 2008).

Um exemplo de um importante mapa positivo é a transposição $\mathcal{T}$. Para mostrar que esse não representa um mapa completamente positivo para estados emaranhados, será utilizado um estado que compõe a base de Bell. Portanto, substituindo (4.19) em (4.26) deseja-se mostrar que:

$$(\mathbb{1} \otimes \Omega) |\phi_+\rangle \langle \phi_+| < 0. \quad (4.27)$$

Escrevendo (4.19) na forma matricial, tem-se que:

$$|\phi_+\rangle \langle \phi_+| = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (4.28)$$

É possível checar a positividade desse estado calculando seus autovalores que são: $\{1, 0, 0, 0\}$. Aplicando, agora, $(\mathbb{1} \otimes \Omega)$ no estado observa-se que a transposição ocorre somente em um dos subsistemas, ou seja, é realizada uma transposição parcial do sistema, $\mathcal{PT}$, como indicado em (4.25). Sendo assim:

$$\mathcal{PT} = (\mathbb{1} \otimes \Omega)(\rho_{m\mu, n\nu}) = (\rho_{m\mu, n\nu}^{T_B}) = (\rho_{m\nu, n\mu}). \quad (4.29)$$

Utilizando (4.29) em (4.28), obtém-se:

$$(|\phi_+\rangle \langle \phi_+|)^{T_B} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

Os autovalores desse operador são: $\{-1/2, 1/2, 1/2, 1/2\}$. Como um dos valores é negativo, $\mathcal{T}$ não é um mapa completamente positivo (KRAMMER, 2005).

4.3 Critérios de separabilidades operacionais

4.3.1 Desigualdades de Bell

Em um artigo publicado em 1935, Albert Einstein, Boris Podolsky e Natan Rose arguíram que a Mecânica Quântica era uma teoria incompleta, visto que ela não satisfazia o conceito de realismo local. Esse baseia-se nas premissas de que processos de observação não podem interferir nas propriedades definidas de um objeto físico, bem como medidas realizadas por um observador não podem influenciar medidas realizadas por um outro observador quando esses se encontram a uma distância em que a troca de informação seja impossível (SOUZA, 2008).

Surgiu, assim, o denominado Paradoxo EPR. Segundo os autores, ao supor como verdadeiros quesitos como realismo e localidade - exigências essas aparentemente necessárias - a Mecânica Quântica apresentava contradições. Todavia, o formalismo tal qual foi formulado era bastante acurado e ia ao encontro dos resultados obtidos experimentalmente (SOUZA, 2008).

Visando solucionar o aparente oxímoro, eles propuseram a existência de um conjunto de variáveis extras no sistema denominadas de variáveis ocultas. Esse conjunto seria capaz, em tese, de reproduzir os resultados já previstos pela Quântica, ajustando-a ao realismo local. Contudo, em artigo publicado em 1964, John Bell desenvolveu, matematicamente, o que, atualmente, são conhecidas como Desigualdades de Bell que indicam uma incompatibilidade entre a Mecânica Quântica e a proposta de variáveis ocultas. Frente a essas desigualdades, constatou-se que qualquer estado puro emaranhado apresenta alguma inconsistência com o princípio de realismo local, isto é, sistemas emaranhados violam as desigualdades de Bell (SOUZA, 2008).

As Desigualdades de Bell apresentam diversas formas, sendo a desigualdade de Clauser, Horne, Shimony e Holt (CHSH) a forma mais estudada e testada experimentalmente e, por conseguinte, será a forma a ser analisada.

4.3.1.1 Desigualdade de CHSH

Considere, primeiramente, um sistema composto por dois qubits preparados em um estado arbitrário ϕ . Um qubit (*Quantum Binary Digit*) é o análogo quântico de um bit e pode ser expresso como:

$$|\varphi\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle. \quad (4.31)$$

Esses 2 qubits são separados e enviados cada um para um observador diferente - Alice e Bob por exemplo. Alice pode optar por medir o observável 1 em seu subsistema (A_1) ou o observável 2 (A_2), enquanto Bob pode fazer o mesmo medindo esses observáveis em seu qubit - B_1 ou B_2 . A saber, o observável 1 e o observável 2 só podem assumir os valores +1 ou -1. Com isso, Alice e Bob, ao receberem seus qubits, escolhem arbitrariamente qual dos dois observáveis irão medir, anotam seus resultados e se encontram depois para averiguar a correlação entre suas medidas.

Sob a premissa do realismo, o resultado obtido de cada medida é completamente ditado por um conjunto de variáveis ocultas λ . Logo, a função correlação pode ser expressa como:

$$E(i, j) = \int f(\lambda, a, b) a(\lambda, i, j) b(\lambda, i, j) d\lambda, \quad (4.32)$$

em que $f(\lambda, a, b)$ é a distribuição de probabilidade do sistema em um estado no qual o resultado da medida A_i do subsistema da Alice é $a(\lambda, i, j)$ e o resultado da medida B_j do subsistema do Bob é $b(\lambda, i, j)$ (SOUZA, 2008).

Tendo isso em vista, define-se uma quantidade $CHSH$ tal que:

$$\begin{aligned} CHSH &= E(1, 1) + E(2, 1) + E(1, 2) - E(2, 2) = \\ &= \int f(\lambda, a, b) a(\lambda, 1) b(\lambda, 1) d\lambda + \int f(\lambda, a, b) a(\lambda, 2) b(\lambda, 1) d\lambda \\ &+ \int f(\lambda, a, b) a(\lambda, 1) b(\lambda, 2) d\lambda - \int f(\lambda, a, b) a(\lambda, 2) b(\lambda, 2) d\lambda. \end{aligned} \quad (4.33)$$

Supondo localidade, medidas realizadas por observadores diferentes remotamente separados não são dependentes, portanto $a(\lambda, i, j) = a(\lambda, i)$ e $b(\lambda, i, j) = b(\lambda, j)$. Sendo assim, tem-se que:

$$\begin{aligned} a(\lambda, 1)b(\lambda, 1) + a(\lambda, 2)b(\lambda, 1) + a(\lambda, 1)b(\lambda, 2) - a(\lambda, 2)b(\lambda, 2) = \\ a(\lambda, 1)[b(\lambda, 1) + b(\lambda, 2)] + a(\lambda, 2)[b(\lambda, 1) - b(\lambda, 2)]. \end{aligned} \quad (4.34)$$

Lembrando que os valores assumidos pelas medidas realizadas são $+1$ ou -1 , constata-se que a eq. (4.34) pode assumir como valores máximo $+2$ e mínimo -2 . Logo:

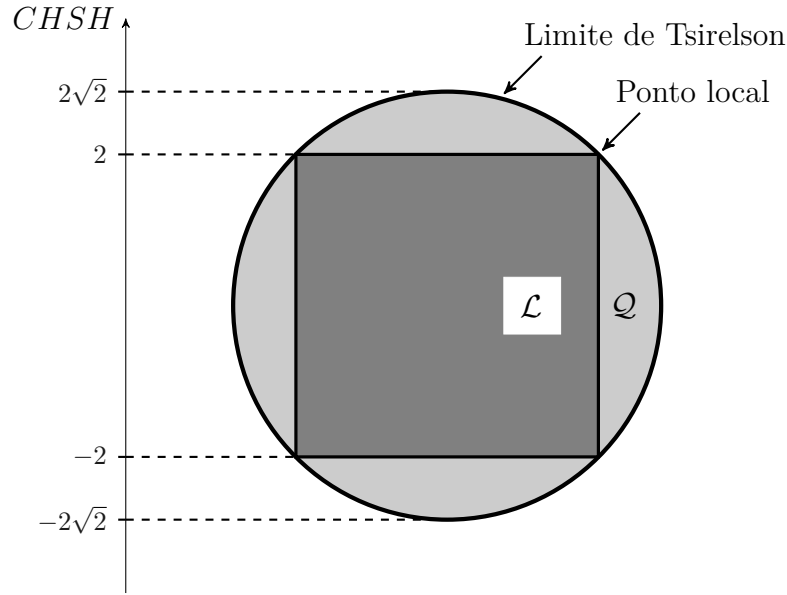
$$-2 \leq \int f(\lambda, a, b) [a(\lambda, 1)b(\lambda, 1) + a(\lambda, 2)b(\lambda, 1) + a(\lambda, 1)b(\lambda, 2) - a(\lambda, 2)b(\lambda, 2)] d\lambda \leq 2. \quad (4.35)$$

De (4.33) e (4.35), conclui-se que:

$$-2 \leq CHSH \leq 2. \quad (4.36)$$

A eq. (4.36) representa a Desigualdade de Clauser, Horne, Shimony e Holt (CHSH) que é válida para todos os sistemas em que as premissas de realismo e localidade se aplicam. Nota-se, no entanto, que, para sistemas quânticos, os limites dessa mesma quantidade $CHSH$ são $\pm 2\sqrt{2}$. Esses limites são denominados limites de Tsirelson e comprovam que, em determinadas situações de sistemas emaranhados, como mostrado na Figura 5, a Mecânica Quântica viola a Desigualdade de CHSH, não atendendo, por conseguinte, os princípios de realismo e localidade (SOUZA, 2008).

Figura 5 – Representação esquemática da Desigualdade CHSH.



O quadrado apresentado representa a região $\mathcal{L}$ na qual os limites clássicos são satisfeitos e, portanto, princípios clássicos são válidos. O círculo apresentado representa a região $\mathcal{Q}$ na qual sistemas quânticos se encontram. Portanto, a região externa ao quadrado e interna ao círculo representa sistemas quânticos emaranhados nos quais premissas clássicas não se aplicam.

Fonte: Adaptado de [Stanescu \(2016\)](#).

4.4 Testes experimentais

A violação das Desigualdades de CHSH tem sido constatada desde a década de 70 com diversos experimentos apontando que os conceitos de realismo e localidade não se aplicam à Mecânica Quântica. Todavia, há dois possíveis problemas associados a esses experimentos que ainda abrem margem para o questionamento das Desigualdades de Bell. São eles a fuga da localidade, ou fuga do cone de luz, e a fuga da detecção ([SOUZA, 2008](#)).

A fuga da localidade ocorre quando a detecção de cada partícula é realizada em um intervalo de tempo capaz de permitir que a luz percorra a distância entre um detector e outro, enquanto a fuga de detecção está relacionada à eficiência do aparato experimental. Imperfeições associadas ao aparato fazem com que apenas um subconjunto do total de partículas emaranhadas seja detectado, gerando, assim, dúvidas se, de fato, o subconjunto medido retrata fidedignamente o conjunto. Nesse caso, ainda que um pequeno subconjunto violasse as Desigualdades de Bell, o conjunto todo não necessariamente as violaria. Diante desse debate, foi desenvolvida a seguinte relação para a Desigualdade de CHSH:

$$-\left(\frac{4}{\eta} - 2\right) \leq CHSH \leq +\left(\frac{4}{\eta} - 2\right), \quad (4.37)$$

em que η é a eficiência da detecção (GARG; MERMIN, 1987; SOUZA, 2008).

Sendo assim, um estado que viole maximalmente (4.36), só será violado em (4.37) caso $\eta \geq 2(\sqrt{2} - 1) \sim 82\%$ (SOUZA, 2008).

5 Computação Quântica, Desigualdades de Bell e RMN

Devido ao fato do emaranhamento quântico ser um assunto que ainda gera divergências na comunidade científica, muitos experimentos e estudos são realizados com intuito de compreender as Desigualdades de Bell e suas violações. Esses experimentos costumam ser de óptica, nos quais se utilizam fótons como qubits. Neste trabalho, foram estudadas simulações comparadas a um experimento RMN no qual spins nucleares assumem o papel dos fótons e o efeito do campo magnético atua analogamente ao efeito do campo elétrico na polarização dos fótons (SOUZA, 2008).

O intuito das simulações é analisar a Desigualdade CHSH (4.36) comparando o modelo de variáveis ocultas proposto por Einstein com formalismo da Mecânica Quântica frente a um experimento base de RMN (SOUZA, 2008). Ao final, o experimento foi comparado também com um experimento de fótons visto a forte correspondência entre os dois. Foi utilizado em RMN uma amostra líquida de clorofórmio (CHCl_3) à temperatura ambiente no qual cada molécula age como um sistema independente de dois qubits (SOUZA, 2008).

5.1 Qubits

O qubit representa a unidade básica de informação quântica. A principal diferença entre um qubit e um bit é o que o primeiro é gerado pela superposição de dois estados (4.31), enquanto que o segundo possui somente dois estados mutuamente excludentes.

Dado um conjunto de n bits, o número total de variáveis necessárias para especificar uma determinada configuração desse conjunto é n (0 ou 1 para cada bit). Por outro lado, para um conjunto com n qubits, o número total de variáveis necessárias para especificar uma dada configuração é 2^n , sendo, portanto, expressa por:

$$|\psi\rangle = \alpha |000 \dots 0\rangle + \beta |000 \dots 1\rangle + \dots + \zeta |111 \dots 1\rangle, \quad (5.1)$$

em que $\alpha, \beta, \dots, \zeta \in \mathbb{C}$. Antes de se realizar uma medição nesse sistema, ele é representado por uma superposição de todos os estados possíveis nos quais o sistema pode se encontrar. Como, após a medição, cada qubit pode assumir o valor 0 ou 1 e o sistema possui n qubits, há 2^n estados possíveis desse sistema no qual, para cada um, há uma probabilidade associada expressa pelos coeficientes complexos como se nota na eq. (5.1) (ADAMS; EVANS; ZWIEBACH, 2013).

Esse fenômeno da superposição permite que computadores quânticos codifiquem um número maior de estados lógicos simultaneamente, visto que eles operam sobre todos os estados paralelamente. Essa característica é denominada de paralelismo quântico (SOUZA, 2008). Para elucidar essa questão, foi disposta, na Tabela 1, a diferença de processamento de um algoritmo clássico para um algoritmo quântico frente à fatoração de números primos. Nela, pode-se observar com clareza o ganho significativo do algoritmo quântico.

Tabela 1 – Tempo estimado de fatoração de números primos para o algoritmo clássico e quântico.

número de algarismos	algoritmo clássico	algoritmo quântico
512	4 dias	34 segundos
1024	10^5 anos	4,5 minutos
2048	10^{14}	36 minutos
4096	10^{26}	4,8 horas

Fonte: Bonk (2005).

5.2 Efeito Zeeman

No contexto da RMN, tem-se que os spins nucleares de mesma molécula submetidos a um campo magnético constante assumem o papel de qubits, pois possuem dois autoestados distintos bem definidos. Usualmente, utilizam-se núcleos com spins de valor $1/2$ devido a sua simplicidade, visto que esses possuem distribuição de cargas esfericamente simétrica, enquanto núcleos com spin maior que $1/2$ apresentam momento de quadrupolo elétrico além do dipolo magnético (PINTO, 2009; SOUZA, 2008).

Ao submeter um núcleo atômico a um campo magnético, tem-se que os estados do núcleo $|m_i\rangle$ assumem valores de energia distintos devido à orientação do spin nuclear em relação à direção do campo aplicado. Esse fenômeno é denominado efeito Zeeman e descreve, basicamente, a interação do spin com um campo magnético $\mathbf{B}$.

Do eletromagnetismo, tem-se que a energia de interação entre o momento magnético e o campo magnético é expressa por:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = - \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix} \cdot (B_x, B_y, B_z) = -(\mu_x B_x + \mu_y B_y + \mu_z B_z), \quad (5.2)$$

em que $\boldsymbol{\mu}$ representa o momento magnético nuclear. Sabendo que, em RMN, $\mathbf{B}$ é paralelo ao eixo z , nota-se que:

$$\mathbf{B} = (0, 0, B_0), \quad (5.3)$$

e, portanto, a eq. (5.2) pode ser simplificada para:

$$E = -\mu_z B_0. \quad (5.4)$$

Paralelamente, considerando a relação:

$$\mu = \gamma \mathbf{I}, \quad (5.5)$$

na qual $\mathbf{I}$ representa o momento angular de spin e γ representa um constante denominada razão giromagnética nuclear, nota-se que a eq. (5.4) pode ser escrita como:

$$E = -\gamma B_0 I_z. \quad (5.6)$$

A equação (5.6) fornece a energia de acoplamento do momento magnético nuclear com um campo magnético externo sob o formalismo da Mecânica Clássico. Visto o contexto de RMN, faz-se pertinente trabalhar com a expressão correspondente sob o formalismo quântico:

$$\mathcal{H}_z = -\gamma \hbar B_0 \sigma_z, \quad (5.7)$$

em que $\mathcal{H}_z$ representa o hamiltoniano Zeeman e σ_z representa o operador de spin associado à componente na direção z do spin (SALINAS, 2016).

Sabendo que a frequência de Larmor é dada por $\omega = \gamma B_0$, tem-se que (5.7) pode ser reescrita como:

$$\mathcal{H}_z = -\hbar \omega \sigma_z. \quad (5.8)$$

A saber, a quantidade de estados disponíveis S para o núcleo é expressa por (SALINAS, 2016):

$$S = 2I + 1, \quad (5.9)$$

de modo que, se $I = 1/2$, há dois estados $|\psi_0\rangle$ e $|\psi_1\rangle$. Portanto, atuando $\mathcal{H}_z$ tem-se:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_z |\psi_0\rangle &= -\hbar \omega \sigma_z |\psi_0\rangle = -\frac{\hbar \omega}{2} |\psi_0\rangle, \\ \mathcal{H}_z |\psi_1\rangle &= -\hbar \omega \sigma_z |\psi_1\rangle = +\frac{\hbar \omega}{2} |\psi_1\rangle. \end{aligned} \quad (5.10)$$

Dado $\mathcal{H}_z |\psi_i\rangle = E_m |\psi_i\rangle$, nota-se que as energias associadas são expressas genericamente por:

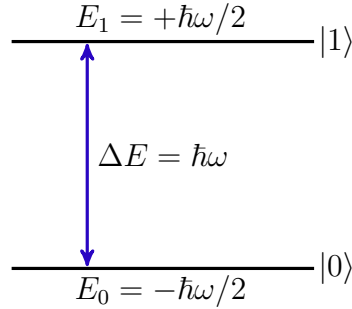
$$E_m = -m \hbar \omega \sigma_z, \quad (5.11)$$

em que $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$. Portanto, da eq. (5.11), obtém-se:

$$\begin{aligned} E_0 &= -\hbar \omega / 2, \\ E_1 &= +\hbar \omega / 2, \end{aligned} \quad (5.12)$$

em que E_0 e E_1 podem ser associadas aos estados lógicos $|0\rangle$ e $|1\rangle$ respectivamente representados na Figura 6. Assim, um sistema composto por N spins $1/2$ acoplados gera um processador quântico de N qubits (SOUZA, 2008).

Figura 6 – Representação dos estados lógicos de um spin 1/2 submetido a um campo magnético constante.



Fonte: Adaptado de [Souza \(2008\)](#).

5.3 Estados pseudo puros

Em experimentos de RMN, trabalha-se com amostras macroscópicas em vez de poucos spins. Essas amostras contêm da ordem 10^{23} spins por unidade de volume fazendo com que seja necessário uma abordagem pelo formalismo da matriz de densidade visto que não se pode acessar os estados de partículas individualmente, mas sim médias do conjunto como um todo ([SARTHOUR et al., 2002](#); [OLIVEIRA et al., 2007](#)). Genericamente, dada uma base ortonormal, a matriz densidade pode ser expressa por:

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} & \dots \\ \rho_{21} & \rho_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (5.13)$$

em que os elementos da diagonal da matriz densidade ρ_{ii} são denominados de populações, ao passo que os demais são denominados de coerências. Fisicamente, as populações expressam os possíveis estados que podem ser obtidos efetuando-se uma medição no sistema. Em RMN, as populações relacionam-se com o aumento da magnetização longitudinal (eixo z), enquanto as coerências estão relacionadas à magnetização transversal (plano xy) gerada ao se aplicar um pulso de radiofrequência ([OLIVEIRA et al., 2007](#)).

A uma temperatura T , no equilíbrio térmico, um sistema com hamiltoniano $\mathcal{H}$ pode ser descrito como:

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-\mathcal{H}/k_B T}}{\sum_m e^{-E_m/k_B T}} = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z}, \quad (5.14)$$

em que o somatório é realizado sobre todos os autoestados do hamiltoniano $\mathcal{H}$, sendo k_B a constante de Boltzmann, E_m os autovalores associados e Z a função de partição do sistema que corresponde ao coeficiente de normalização escolhido de forma a satisfazer

$Tr(\rho_{eq}) = 1$ (OLIVEIRA et al., 2007). Da eq. (5.14), tem-se, portanto, a matriz diagonal:

$$\rho_{eq} = \frac{1}{Z} \begin{pmatrix} e^{-E_1/k_B T} & 0 & \dots \\ 0 & e^{-E_2/k_B T} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (5.15)$$

Analisando a relação (5.15), conclui-se que sistemas em equilíbrio térmico possuem coerências identicamente nulas enquanto as populações obedecem a uma distribuição de Boltzmann (OLIVEIRA et al., 2007). Seja um sistema imerso em um campo magnético estático B_0 , o hamiltoniano $\mathcal{H}$ e as energias E_m assumem, respectivamente, as formas expressas na eq. (5.8) e na eq. (5.11). Sendo assim, (5.14) pode ser reescrita sob as bases geradas dos autoestados de σ_z como:

$$\rho_{eq} = \frac{e^{m\hbar\omega/k_B T}}{\sum_{s=-I}^I e^{s\hbar\omega/k_B T}}, \quad (5.16)$$

em que I representa o spin (OLIVEIRA et al., 2007).

Tratando-se de um hamiltoniano relacionado à interação de spins nucleares com campos magnéticos, nota-se que a energia térmica será ordens de grandeza maior se comparada à energia magnética, ainda que em temperaturas muito baixas. Considerando, por exemplo, $\mu_n = 3,15 \cdot 10^{-8} eV/T$ como o magneton nuclear para o momento magnético de um núcleo, tem-se que, em um campo de 10 T, a energia magnética associada é de $E_M \approx 3,15 \cdot 10^{-7} eV$. Ao passo que, supondo uma temperatura de 4,2 K, a energia térmica associada é de $E_T = k_B T \approx 3,62 \cdot 10^{-4}$ (SARTHOUR et al., 2002). Tal fato permite que os fatores presentes na eq. (5.16) sejam expandidos em séries de Taylor, truncado na primeira ordem, de modo que:

$$\begin{aligned} e^{m\hbar\omega/k_B T} &\approx 1 + \frac{m\hbar\omega}{k_B T}, \\ Z = Tr\{e^{-\beta\mathcal{H}}\} &= \sum_{s=-I}^I e^{s\hbar\omega/k_B T} \approx 2I + 1. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Note que a aproximação realizada na função de partição vai ao encontro da eq. (5.9) visto que ela representa todos os estados acessíveis ao sistema de spins. Com isso, tem-se que (5.16) é expressa, em função de σ_z por:

$$\rho_{eq} = \frac{1}{2I + 1} \left(\mathbb{1} + \frac{\hbar\omega}{k_B T} \sigma_z \right). \quad (5.18)$$

Visando compreender melhor o sistema analisado em função das populações e coerências, introduz-se um parâmetro adimensional $\Delta = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ que expressa o desvio das populações frente a um valor uniforme ocasionado pela aplicação de um campo magnético estático. Normalmente, tem-se que $\Delta \approx 10^{-5}$ e determina a magnetização característica do paramagnetismo nuclear no equilíbrio térmico (OLIVEIRA et al., 2007). Dado $I = 1/2$ e um

sistema com N spins, a eq. (5.18) pode ser reescrita como:

$$\rho_{eq} \approx \frac{\mathbb{1}}{2^N} + \frac{\Delta}{2^N} \sigma_z . \quad (5.19)$$

Costuma-se, todavia, introduzir o operador densidade de desvio $\Delta\rho = \frac{\Delta}{2^N} \sigma_z$, que indica a distribuição de população de desvio, de modo que:

$$\rho_{eq} \approx \frac{\mathbb{1}}{2^N} + \Delta\rho . \quad (5.20)$$

A evolução temporal de um operador genérico ρ é expressa pela equação de Liouville-von Neumann:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathcal{H}] . \quad (5.21)$$

Analisando (5.20) junto à (5.21) surgem algumas considerações pertinentes. Constata-se, inicialmente, que a parcela $\frac{\mathbb{1}}{2^N}$ na eq. (5.20) expressa uma população de fundo uniformemente distribuída que independe da aplicação de um campo magnético. Além disso, devido ao fato da matriz identidade comutar com os operadores expressos em (5.21), esse termo não evolui no tempo e, por conseguinte, é desconsiderado em cálculos de modo que $\Delta\rho$ representa a parte efetivamente observada em RMN (OLIVEIRA et al., 2007).

Cabe destacar que, devido ao fato de os núcleos atômicos obedecerem a uma distribuição de Boltzmann, em equilíbrio térmico a temperaturas da ordem de 300 K, o sistema encontra-se praticamente em uma distribuição estatística de estados. Em princípio, esse fato impossibilitaria a utilização de RMN na implementação de algoritmos quânticos, visto que aplicar uma operação lógica em uma mistura estatística implica desconhecer o seu estado inicial e, por conseguinte, não compreender o estado final. Visando solucionar essa questão, utilizam-se os denominados estados pseudo puros. Esses estados são caracterizados por uma matriz densidade que possui somente um autovalor não degenerado associado a um autovetor que se comporta como o autoestado do mesmo sistema de spins em um estado puro. Em outras palavras, um estado pseudo puro é um estado misto que se comporta como um estado puro. Isso corresponde a uma configuração na qual há excesso ou falta de população frente às populações de outros níveis de energia (SHARF; HAVEL; CORY, 2000; BONK, 2005).

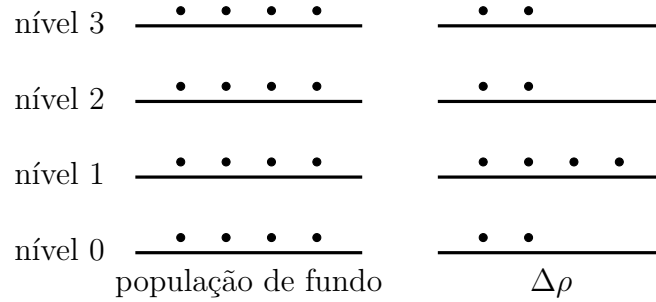
Tem-se que um estado pseudo puro é descrito por:

$$\rho_{pps} = \frac{1-\epsilon}{2^N} \mathbb{1} + \epsilon |\psi\rangle \langle\psi| , \quad 0 \leq \epsilon \leq 1, \quad (5.22)$$

em que ϵ , assim como Δ na eq. (5.19), representa um desvio para um estado arbitrário $|\psi\rangle$ em relação à mistura estatística. Como pode-se perceber, conforme o valor de ϵ aumenta, menor é a contribuição da população de fundo e maior será a contribuição associado ao estado $|\psi\rangle$. Um estado puro seria, portanto, aquele no qual $\epsilon = 1$ que caracteriza justamente um sistema cuja matriz densidade é perfeitamente expressa por um estado

arbitrário. Na Figura 7, é representado esquematicamente um exemplo de estado pseudo puro correspondente a um sistema de quatro níveis de energia não degenerados.

Figura 7 – Representação das populações dos níveis de energia de um estado pseudo puro.



$\Delta\rho$ representa a distribuição de população de desvio, ao passo que a população de fundo representa uma mistura estatística de estados igualmente distribuída.

Fonte: Adaptado de Bonk (2005).

Note, na Figura 7, que, como o sistema encontra-se em equilíbrio térmico a uma alta temperatura, todos os níveis de energia possuem uma distribuição estatística de população de fundo, porém o nível 1 possui um maior desvio indicando que, em uma medição, o estado atribuído ao sistema estudado seria o do nível 1 (BONK, 2005).

Existem alguns métodos para a obtenção de estados pseudo puros. De maneira geral, eles consistem em, através de pulsos de radiofrequência, configurar as populações e as coerências para que se obtenha tais estados pseudo puros (BONK, 2005). Um desses métodos, que será utilizado no desenvolvimento dos códigos, é denominado média espacial. Esse consiste em gerar uma distribuição espacial dos estados do sistema de modo que a matriz densidade média é pseudo pura. Essa técnica é aplicada utilizando gradientes de campo magnético que alteram linearmente a intensidade do campo magnético ao longo de um eixo desejado (SHARF; HAVEL; CORY, 2000). Neste trabalho, utilizou-se um gradiente ao longo do eixo z que pode ser expresso como:

$$G_z = \nabla B = \left(0, 0, \frac{\partial B}{\partial z}\right). \quad (5.23)$$

5.4 Separabilidade de estados pseudo puros

A separabilidade de estados pseudos puros ainda possui aspectos em aberto na física contemporânea. A eq. (5.22) pode ser interpretada como uma matriz identidade de um sistema cuja fração ϵ encontra-se no estado puro $|\psi\rangle$, ao passo que o restante está em uma mistura estatística completa. Todavia, através de estudos realizados em RMN, foi demonstrado que o parâmetro ϵ interfere na separabilidade do sistema. Caso

$\epsilon \leq 1/(1 + 2^{2N-1})$, qualquer sistema de N qubits, descrito pela eq. (5.22), pode ser decomposto em estados puros $|\psi\rangle$. Paralelamente, se $\epsilon > 1/(1 + 2^{N/2})$, constata-se que os estados $|\psi\rangle$ são necessariamente emaranhados. Em contrapartida, sobre o intervalo compreendido entre os dois casos apontados acima, nada foi concluído (SOUZA, 2008; BRAUNSTEIN et al., 1999).

Cabe destacar ainda a importância dessas considerações para implementação de algoritmos quânticos em RMN a altas temperaturas. Elas sugerem que os experimentos realizados em RMN não produzem estados genuinamente emaranhados, tendo em vista que, normalmente, $\Delta \approx 10^{-5}$ é muito menor do que limite estipulado para estados separáveis em sistemas com 2 ou 3 qubits. Mesmo aumentando o número de qubits, essa afirmação continua válida para sistemas de até aproximadamente 14 qubits (BRAUNSTEIN et al., 1999).

Concomitantemente a isso, destaca-se que a separabilidade ou não de estados pseudopuros não implica dificuldades impeditivas para a utilização de RMN em computação quântica. O ganho adquirido na velocidade de processamento pelo uso de algoritmos quânticos continua praticamente igual já que a separabilidade não acarreta ganhos exponenciais ao processo (SOUZA, 2008).

5.5 Pulso de radiofrequência e referencial girante

O hamiltoniano associado a um pulso de radiofrequência (RF) é igual ao hamiltoniano de Zeeman e pode ser expresso por:

$$\mathcal{H}_{RF} = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B}_{RF}, \quad (5.24)$$

em que $\boldsymbol{\mu}_i$ representa o momento magnético do spin de índice i . Dado, portanto, um sistema composto por spins, o hamiltoniano que descreve a interação desses com o ambiente externo é expresso pela soma das contribuições do campo estático longitudinal com o campo magnético oscilante transversal gerado pelo pulso de RF de modo que:

$$\mathcal{H}_{ext} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{RF}. \quad (5.25)$$

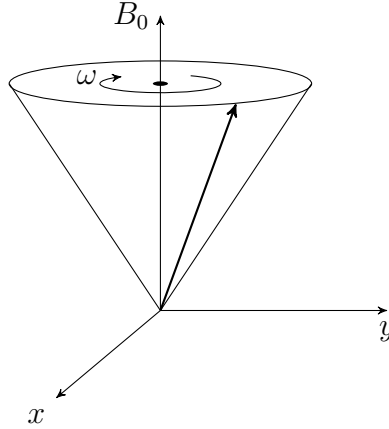
Na ausência de qualquer campo magnético, o sistema composto por diversos spins possui uma resposta magnética nula visto que o momento magnético deles dispõem-se aleatoriamente no espaço. Nesse caso, diz-se que os spins estão em incoerência de fase e, portanto, a soma das projeções ao longo de um eixo arbitrário de μ_i sobre toda população é zero. Contudo, ao se aplicar um campo magnético estático externo $\mathbf{B}$, os spins se alinham na direção dele gerando uma resposta macroscópica denominada de magnetização expressa por:

$$\mathbf{M} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i. \quad (5.26)$$

Essa interação, denominada interação Zeeman, como visto na Seção 5.2, acarreta um movimento de precessão dos spins, visualizado na Figura 8, que é regido pela equação:

$$\frac{d\mu}{dt} = \gamma\mu \times \mathbf{B} . \quad (5.27)$$

Figura 8 – Precessão do spin ao redor de um campo magnético B_0 com frequência ω aplicado na direção z.



Fonte: O autor.

Ao se alinharem, o sistema atinge uma condição de equilíbrio que é perturbada ao se incidir um pulso de RF. Esse pulso, usualmente aplicado no plano transversal ao campo magnético estático, possui um campo magnético associado à radiação magnética que pode ser expresso por:

$$\mathbf{B}_{RF} = 2\mathbf{B}_1 \cos(\omega_c t), \quad (5.28)$$

em que ω_c representa a frequência angular do pulso e $\mathbf{B}_1$ é o campo magnético associado a $\mathbf{B}_{RF}$ (SILVA, 2015). Logo, durante a aplicação do pulso de RF, o campo magnético total sentido pelos spins é dado por:

$$\mathbf{B}_{(t)} = \mathbf{B} + \mathbf{B}_{RF}. \quad (5.29)$$

Seja um pulso de RF gerado ao longo do eixo x e um campo $\mathbf{B}$ descrito na eq. (5.3), tem-se que a eq. (5.29) pode ser reescrita matricialmente como:

$$\mathbf{B}_{(t)} = \begin{pmatrix} 2B_1 \cos(\omega_c t) \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega_c t) \\ B_1 \sin(\omega_c t) \\ B_0/2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_1 \cos(\omega_c t) \\ -B_1 \sin(\omega_c t) \\ B_0/2 \end{pmatrix} . \quad (5.30)$$

Em (5.30), interpreta-se $\mathbf{B}_{(t)}$ como a decomposição realizada da soma das rotações anti-horária e horária respectivamente. A expressão (5.30) fornece, portanto, o campo magnético sentido pelos spins no referencial do laboratório. Contudo, visando simplificar a evolução

dos spins, opta-se por descrever o sistema sob um referencial girante cujas coordenadas rotacionam na mesma frequência e sentido da frequência de Larmor ao redor do eixo z . Dado que a maioria dos núcleos, mais especificamente prótons, rotaciona no sentido horário, como pode ser visto na Figura 8, no referencial girante, a componente do campo de RF ficará relativamente estacionária frente à rotação horária, enquanto a componente antihorária rotacionará com o dobro da frequência de Larmor. Reescrevendo, assim, $\mathbf{B}_{(t)}$ sob o novo referencial, obtém-se (SILVA, 2015)

$$\mathbf{B}'_{(t)} = \begin{pmatrix} 2B_1 \cos(2\omega t) \\ 2B_1 \sin(2\omega t) \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.31)$$

Sob esse referencial, os spins não sentem o campo magnético estático longitudinal B_0 visto que não precessionam ao redor do eixo z . Além disso, conclui-se que os spins enxergam um campo magnético composto por uma parte estacionária e outra que oscila rapidamente. Tendo em vista que essas oscilações rápidas não são capazes de gerar inclinações perceptíveis frente às orientações originais dos spins, considera-se que, na média, o efeito delas cancela-se. Sendo assim, o campo efetivo sentido torna-se estático e expresso por (SILVA, 2015):

$$\mathbf{B}_{ef} = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.32)$$

Incorporando essa mudança de referencial, o hamiltoniano externo efetivo do sistema é dado por:

$$\mathcal{H}_{ef} = -\hbar(\omega - \omega_c)\sigma_z - \hbar\omega_1\sigma_x, \quad (5.33)$$

em que ω_1 é a frequência de Larmor em relação ao campo estático B_1 (OLIVEIRA et al., 2007). Nota-se, em (5.33), que, no referencial girante, o hamiltoniano do sistema torna-se independente em relação ao tempo. Essa condição é importante, pois permite que esse hamiltoniano atue como um operador de evolução do sistema tal como:

$$\rho_{(t)} = e^{(-i/\hbar)\mathcal{H}t} \rho_0 e^{(i/\hbar)\mathcal{H}t}, \quad (5.34)$$

em que $\mathcal{H}$ representa o hamiltoniano do sistema. Observa-se também que, se $\omega_c = \omega$, (5.33) reduz-se a:

$$\mathcal{H}_{ef} = -\hbar\omega_1\sigma_x. \quad (5.35)$$

Quando essa condição é satisfeita, diz-se que o pulso de RF está em ressonância, caso contrário está fora de ressonância (OLIVEIRA et al., 2007).

5.6 Portas lógicas quânticas

Portas lógicas quânticas são criadas por um algoritmo e utilizadas em um circuito quântico que age sobre qubits e exprime a evolução temporal deles. Conforme um qubit

evolui no tempo, operações são aplicadas sobre ele. Dentre essas, há, em geral, três consideradas relevantes: medições realizadas sobre o sistema (geralmente postas no final do circuito), portas lógicas que agem somente em um qubit e portas lógicas controladas que realizam uma operação em um qubit somente se determinada condição em outro qubit for satisfeita (SOUZA, 2008).

A criação de portas lógicas varia de acordo com o computador quântico utilizado. Em RMN, as portas são implementadas através de pulsos de ondas eletromagnéticas com propriedades adequadas aliados às evoluções livres determinadas pelo hamiltoniano do sistema. Analisando as transições características do sistema e considerando os spins nucleares imersos em um campo estático da ordem de poucos teslas, nota-se que o *gap* entre os níveis de energia varia de 10^{-9} eV a 10^{-6} eV. Essas transições podem ser induzidas através de pulsos de radiofrequência (RF), que possuem frequências da ordem de megahertz, criando, assim, portas lógicas que agem sobre um qubit. Já as portas controladas originam-se da combinação de pulsos com evoluções livres (SOUZA, 2008).

As portas que agem sobre um qubit são criadas através de rotações originadas de pulsos de RF tal que:

$$R(\hat{n}, \theta) = \exp\left(-\frac{i\theta\hat{n}\cdot\vec{\sigma}}{2}\right), \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi, \quad |\hat{n}| = 1, \quad (5.36)$$

em que θ representa o ângulo de rotação ao redor do eixo $\hat{n}$ (SOUZA, 2008).

Concomitantemente a isso, tem-se que o estado de um qubit, eq. (4.31), pode ser reescrito em coordenadas esféricas tal que:

$$|\varphi\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|0\rangle + e^{i\phi}\sin\frac{\theta}{2}|1\rangle, \quad \forall \theta, \phi \in [0, 2\pi]. \quad (5.37)$$

Pode-se interpretar, portanto, o estado de um qubit como um ponto sobre a superfície de uma esfera, denominada esfera de Bloch, representada na Figura 9 (OLIVEIRA; SARTHOUR, 2004).

Sabe-se também que, conforme o teorema de Bloch (NIELSEN; CHUANG, 2010), para qualquer transformação unitária T atuando sobre um qubit na esfera de Bloch pode ser decomposta como:

$$T = e^{i\alpha}R(x, \beta)R(y, \gamma)R(x, \delta) \quad \alpha, \beta, \gamma, \delta \in \mathbb{R}. \quad (5.38)$$

Nota-se, portanto, em (5.38), que uma operação unitária sobre um qubit pode ser implementada utilizando-se de sucessivas rotações em torno de dois eixos referenciais arbitrários (SOUZA, 2008).

Dado um spin submetido a um pulso em ressonância, sua evolução, em um referencial girante, é descrita pela transformação (SOUZA, 2008):

$$R(\hat{n}_\phi, \theta) = \exp\left[i\theta\frac{\cos(\phi)\sigma^x - \sin(\phi)\sigma^y}{2}\right]. \quad (5.39)$$

Adotando $\theta = \omega_1 t_{pw}$ em que ω_1 é a amplitude e t_{pw} é o tempo de duração do pulso e ϕ é a fase, tem-se que:

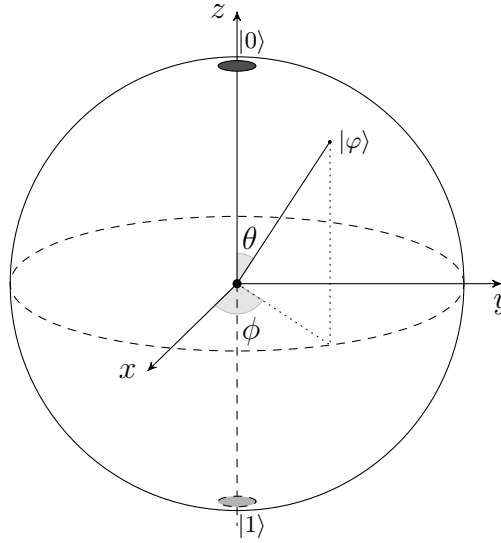
$$R(\hat{n}_\phi, \theta) = \exp \left[i\omega_1 t_{pw} \frac{\cos(\phi)\sigma^x - \sin(\phi)\sigma^y}{2} \right]. \quad (5.40)$$

Observa-se que rotações θ são realizadas em torno de um eixo (contido no plano xy) $\hat{n}_\phi$ determinado por ϕ . A convenção adotada para ϕ é:

$$\begin{aligned} \phi = 0 &\rightarrow \text{eixo } -x \\ \phi = \pi/2 &\rightarrow \text{eixo } y \\ \phi = \pi &\rightarrow \text{eixo } x \\ \phi = 3\pi/2 &\rightarrow \text{eixo } -y. \end{aligned}$$

Por exemplo, um pulso de $\omega_1 t_{pw} = \pi$ e $\phi = \pi/2$ implica uma rotação de π ao redor do eixo y . A seguir, será adotada a notação $(\theta)_i^\phi$ para expressar um pulso que realiza uma rotação $R(\hat{n}_\phi, \theta)$ em um spin i por uma fase ϕ (SOUZA, 2008).

Figura 9 – Estado arbitrário $|\varphi\rangle$ de um qubit representado na esfera de Bloch.



$|\varphi\rangle$ representa um estado arbitrário de um qubit na superfície de uma esfera cujos polos são os estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$. θ e ϕ são os parâmetros associados ao estado $|\varphi\rangle$.

Fonte: Adaptado de Bonk (2005).

5.7 RMN de spins nucleares interagentes

Até o momento, os spins nucleares foram tratados como entes isolados que interagem exclusivamente com o campo magnético no qual estão imersos. Todavia, há interações não somente deles com o ambiente, como também entre eles (OLIVEIRA et al., 2007).

O hamiltoniano interno total do sistema é dado por:

$$\mathcal{H}_{int} = \mathcal{H}_{DQ} + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_Q , \quad (5.41)$$

em que $\mathcal{H}_{DQ}$ corresponde ao deslocamento químico relacionado ao surgimento de campos magnéticos locais secundários. Esses, gerados da interação das nuvens eletrônicas com o campo externo aplicado, produzem uma blindagem nos núcleos (BONAGAMBA; ZUCCHI, 2004). $\mathcal{H}_D$ corresponde à interação direta dipolar entre dois momentos magnéticos de núcleos quaisquer que expressa o efeito do campo magnético criado por um núcleo no outro e vice-versa (OLIVEIRA et al., 2007). $\mathcal{H}_J$ corresponde à interação de troca que é uma interação indireta dos momentos de dipolo magnético de núcleos vizinhos mediada pela nuvem eletrônica gerada das ligações químicas dos átomos da molécula. Já $\mathcal{H}_Q$ corresponde à interação entre um núcleo de spin maior do que 1/2 com o gradiente de campo elétrico (PINTO, 2009).

Em RMN, costuma-se considerar em casos de amostras líquidas, tal qual no experimento analisado, a interação de troca como a única interação existente entre os spins. Diferentemente das outras interações, essa possui uma parte isotrópica bastante característica que sobrevive frente do movimento aleatório das moléculas em substâncias isotrópicas (OLIVEIRA et al., 2007; SOUZA, 2008).

A interação de troca é representada pelo hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_J = 2\pi\hbar\sigma_I \cdot \tilde{J} \cdot \sigma_S , \quad (5.42)$$

em que σ_I , σ_s representam dois spins nucleares arbitrários e $\tilde{J}$ é um tensor cujo traço não nulo ressalta a contribuição isotrópica da interação de troca característica em RMN. Usualmente, $\tilde{J}$ é escrito em um referencial, denominado referencial eixo principal do sistema¹, de tal modo que o tensor seja diagonal. Sendo assim, tem-se que:

$$J = \frac{(J_{XX} + J_{YY} + J_{ZZ})}{3} , \quad (5.43)$$

em que J_{XX} , J_{YY} , J_{ZZ} representam os componentes cartesianos do tensor $\tilde{J}$ no referencial do eixo principal. Devido à parcela isotrópica, os componentes podem ser considerados iguais para todos os eixos em (5.43), de modo que (5.42) assume a forma:

$$\mathcal{H}_J = 2\pi\hbar J\sigma_I\sigma_S , \quad (5.44)$$

em que J representa a constante de acoplamento escalar entre o par de spins I e S (OLIVEIRA et al., 2007).

Visto que a molécula de clorofórmio possui somente dois núcleos quimicamente e magneticamente distintos, C e H, considera-se ela como uma molécula heteronuclear

¹ Livre tradução de “Principal Axis System” (OLIVEIRA et al., 2007).

simples recaindo, assim, no exemplo mais trivial de interação heteronuclear. Considerando o hamiltoniano total desse sistema como a combinação da interação escalar com a interação de Zeeman, tem-se que:

$$\mathcal{H}_0 = -\hbar\omega_H\sigma_H^z - \hbar\omega_C\sigma_C^z + 2\pi\hbar J\sigma_H^z\sigma_C^z, \quad (5.45)$$

em que, para o sistema do clorofórmio, $J \approx 216$ Hz. Cabe destacar que as frequências ω_H e ω_C contemplam também a parcela isotrópica do deslocamento químico (OLIVEIRA et al., 2007; SOUZA, 2008). Da eq. (5.45), tem-se que a relação (5.20) pode ser expressa como:

$$\rho = \frac{e^{-\mathcal{H}_0\beta}}{\text{Tr}(e^{-\mathcal{H}_0\beta})} \approx \frac{1}{4}\mathbb{1} + \alpha \left(\frac{1}{2}\sigma_C^z + \frac{\gamma_H}{2\gamma_C}\sigma_H^z \right), \quad (5.46)$$

em que $\frac{\gamma_H}{\gamma_C}$ representa o valor relativo entre as razões giromagnéticas de ^1H e ^{13}C e $\alpha = \hbar\omega_S\beta/4$, $\frac{\gamma_H}{\gamma_C} \approx 4$ e, para campos de poucos teslas, $\alpha \approx 10^{-6}$ (SOUZA, 2008).

Defronte ao método de média espacial e de um estado descrito por (5.46), nota-se que, para simular o estado $|m_H, m_C\rangle$:

$$\rho_{pps} = \epsilon |00\rangle\langle 00| + \frac{1-\epsilon}{4}\mathbb{1}, \quad (5.47)$$

em que $\epsilon = \alpha\sqrt{6}(\gamma_H/\gamma_C)/16 \approx 0,75\alpha$, é necessário aplicar a sequência de pulsos (PRAVIA et al., 1999):

$$\begin{aligned} (\pi/2)_{I,S}^\pi \rightarrow U_J(1/4J) \rightarrow (\pi/2)_{I,S}^{\pi/2} \rightarrow U_J(1/4J) \rightarrow (\pi/2)_{I,S}^0 \rightarrow G_z \\ \rightarrow (\pi/4)_{I,S}^{\pi/2} \rightarrow U_J(1/2J) \rightarrow (\pi/6)_{I,S}^\pi \rightarrow G_z, \end{aligned} \quad (5.48)$$

sendo:

$$U_J(t) = e^{-i\mathcal{H}_J t/\hbar} = \begin{pmatrix} e^{-i\pi Jt/2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{+i\pi Jt/2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{+i\pi Jt/2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\pi Jt/2} \end{pmatrix} \quad (5.49)$$

no estado de equilíbrio térmico da matriz de desvio (PRAVIA et al., 1999):

$$\sigma_H^z + \sigma_C^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (5.50)$$

Em (5.48), os primeiros seis pulsos propõem-se a garantir somente que o sistema tenha populações de spins iguais para então obter o estado desejado (PRAVIA et al., 1999). Nesse contexto, tem-se que G_z - eq. (5.23) - atua como o gradiente de um campo magnético impondo frequências de Larmor distintas para spins pertencentes a moléculas espacialmente

separadas. Macroscopicamente, devido à distribuição aleatória dos spins no plano xy , nota-se que G_z anula a magnetização nesse plano que, na matriz densidade, corresponde aos elementos fora da diagonal (SOUZA, 2008).

Os autoestados e autovalores descritos pelo hamiltoniano (5.45) podem ser obtidos a partir da representação matricial de cada operador σ_H^z , σ_C^z apresentados na eq. (2.31). Como esses operadores atuam em espaços vetoriais diferentes, os autoestados de $\mathcal{H}_0$ (5.45) vêm do produto tensorial dos autoestados de σ_H^z e σ_C^z . Os autoestados, por conseguinte, são $|m_H, m_C\rangle$ em que $m_H = \pm 1/2$ e $m_C = \pm 1/2$ são, respectivamente, os autovalores de σ_H^z e σ_C^z (OLIVEIRA et al., 2007).

Os níveis de energia associados ao hamiltoniano, ou seja, seus autovalores, são obtidos atuando com os operadores σ_H^z e σ_C^z na base $|m_H, m_C\rangle$ de modo que:

$$|+1/2, +1/2\rangle : E_{+1/2, +1/2} = \hbar \left(-\frac{\omega_H}{2} - \frac{\omega_C}{2} + \frac{\pi J}{2} \right), \quad (5.51)$$

$$|+1/2, -1/2\rangle : E_{+1/2, -1/2} = \hbar \left(-\frac{\omega_H}{2} + \frac{\omega_C}{2} - \frac{\pi J}{2} \right), \quad (5.52)$$

$$|-1/2, +1/2\rangle : E_{-1/2, +1/2} = \hbar \left(+\frac{\omega_H}{2} - \frac{\omega_C}{2} - \frac{\pi J}{2} \right), \quad (5.53)$$

$$|-1/2, -1/2\rangle : E_{-1/2, -1/2} = \hbar \left(+\frac{\omega_H}{2} + \frac{\omega_C}{2} + \frac{\pi J}{2} \right). \quad (5.54)$$

Cabe ressaltar que as transições de energia não ocorrem indiscriminadamente, respeitando, portanto, determinadas regras de seleção. A transição entre dois estados pode ser expressa genericamente por elementos matriciais da forma:

$$\langle \psi_b | \mathbf{r} | \psi_a \rangle, \quad (5.55)$$

em que $\mathbf{r} = (x, y, z)$ representa um vetor posição. Como o sistema analisado possui simetria esférica, pode-se especificá-lo utilizando os números quânticos n , m e l de modo que a relação (5.55) pode ser reescrita como:

$$\langle n'l'm' | \mathbf{r} | nlm \rangle. \quad (5.56)$$

Partindo do operador de momento angular na direção z :

$$L_z = m\hbar, \quad (5.57)$$

e das relações de comutação:

$$[L_z, x] = i\hbar y, \quad [L_z, y] = -i\hbar x, \quad [L_z, z] = 0, \quad (5.58)$$

tem-se que:

$$\begin{aligned} 0 &= \langle n'l'm' | [L_z, z] | nlm \rangle = \langle n'l'm' | L_z z - z L_z | nlm \rangle = \\ &= \langle n'l'm' | [(m'\hbar)z - z(m\hbar)] | nlm \rangle = (m' - m)\hbar \langle n'l'm' | z | nlm \rangle. \end{aligned} \quad (5.59)$$

De (5.59), conclui-se que $m' = m$ ou $\langle n'l'm'|z|nlm\rangle = 0$. Além disso, tem-se que:

$$\begin{aligned}\langle n'l'm'|[L_z, x]|nlm\rangle &= \langle n'l'm'|L_z x - x L_z|nlm\rangle = \\ &= (m' - m)\hbar \langle n'l'm'|x|nlm\rangle.\end{aligned}\quad (5.60)$$

Aplicando as relações de comutação na eq. (5.58), a eq. (5.60) pode ser escrita como:

$$(m' - m) \langle n'l'm'|x|nlm\rangle = i \langle n'l'm'|y|nlm\rangle. \quad (5.61)$$

Por fim:

$$\begin{aligned}\langle n'l'm'|[L_z, y]|nlm\rangle &= \langle n'l'm'|L_z y - y L_z|nlm\rangle = \\ &= (m' - m)\hbar \langle n'l'm'|y|nlm\rangle.\end{aligned}\quad (5.62)$$

$$(m' - m) \langle n'l'm'|y|nlm\rangle = -i \langle n'l'm'|x|nlm\rangle. \quad (5.63)$$

Isolando $\langle n'l'm'|y|nlm\rangle$ em (5.61) e substituindo em (5.63), obtém-se:

$$(m' - m)^2 \langle n'l'm'|x|nlm\rangle = \langle n'l'm'|x|nlm\rangle \quad (5.64)$$

Das eqs. (5.64) e (5.59), obtém-se uma importante regra de seleção a qual determina que só ocorrem transições caso as condições:

$$\Delta m = (m' - m) = \pm 1 \text{ ou } 0 \quad (5.65)$$

sejam satisfeitas (GRIFFITHS, 1994). Em estados $|m_I, m_S\rangle$ arbitrários, $m = m_I + m_S$ de modo que as transições entre os níveis de energia expressos nas relações (5.51) a (5.54) só acontecem entre os estados:

$$\begin{aligned}|+1/2, +1/2\rangle &\Leftrightarrow |+1/2, -1/2\rangle \\ |-1/2, +1/2\rangle &\Leftrightarrow |-1/2, -1/2\rangle \\ |+1/2, +1/2\rangle &\Leftrightarrow |-1/2, +1/2\rangle \\ |+1/2, -1/2\rangle &\Leftrightarrow |-1/2, -1/2\rangle.\end{aligned}$$

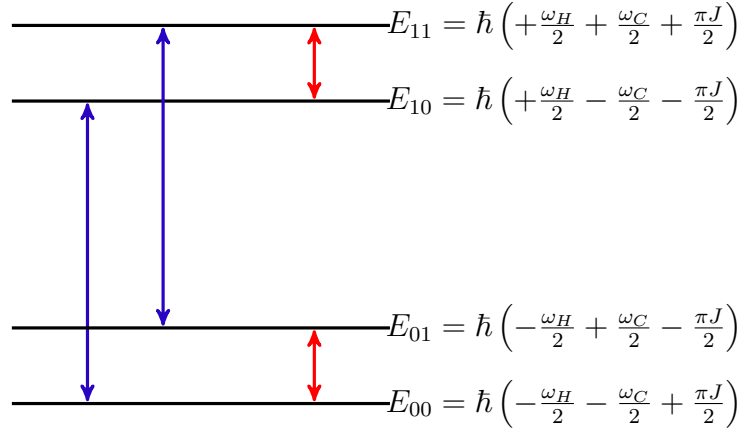
Utilizando a notação binária $|1\rangle = |-1/2\rangle$ e $|0\rangle = |+1/2\rangle$, tem-se, então:

$$\begin{aligned}|00\rangle &\Leftrightarrow |01\rangle \\ |10\rangle &\Leftrightarrow |11\rangle \\ |00\rangle &\Leftrightarrow |10\rangle \\ |01\rangle &\Leftrightarrow |11\rangle.\end{aligned}$$

Na Figura 10, podem-se visualizar essas transições de modo que aquelas representadas pelas setas azuis correspondem a mudanças no estado do primeiro spin, enquanto o segundo mantém-se inalterado. Já as transições representadas pelas setas vermelhas indicam as mudanças no estado do segundo spin, enquanto o primeiro mantém-se inalterado.

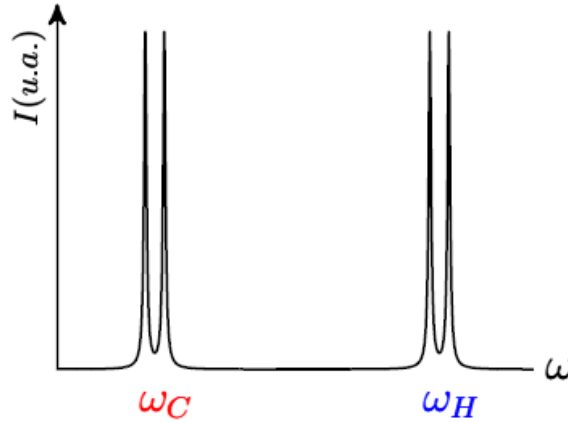
Paralelamente, tem-se que as transições representadas na Figura 10 estão associadas a quatro picos no espectro de RMN do clorofórmio nas frequências $\omega_H/2\pi \pm J/2$ e $\omega_C/2\pi \pm J/2$ que pode ser visualizados na Figura 11 (SOUZA, 2008).

Figura 10 – Transições de energia permitidas entre os estados do clorofórmio.



Fonte: Adaptado de Souza (2008).

Figura 11 – Espectro de RMN do clorofórmio.



ω_C representa a frequência de Larmor do carbono e ω_H representa a frequência de Larmor do hidrogênio.

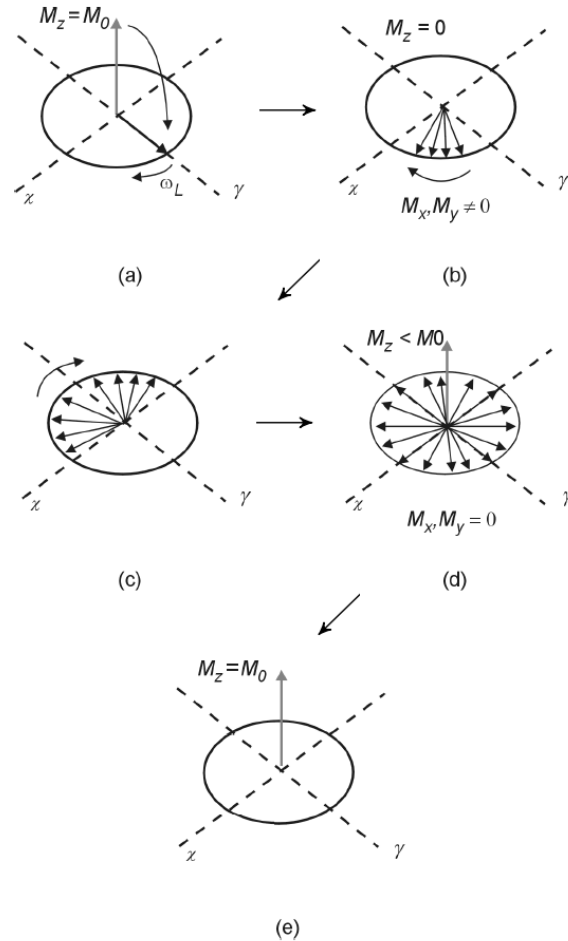
Fonte: Adaptado de Souza (2008).

5.8 Tomografia de estado quântico

Tão importante quanto ser capaz de conhecer o estado inicial e implementar portas lógicas é ser capaz de determinar o estado final do sistema analisado. No experimento de RMN, a bobina utilizada é disposta perpendicularmente ao plano transversal xy no qual se deseja medir um sinal. Visando induzir uma corrente elétrica nessa bobina, faz-se

necessário gerar uma perturbação do vetor magnetização de forma que esse tenha uma componente no plano xy e possua coerência de fase.

Figura 12 – Efeito de um pulso de RF na magnetização do sistema.



(a) estado inicial de equilíbrio ao se aplicar um pulso de radiofrequência, (b)-(d) translação da magnetização para o plano xy , (e) retorno da magnetização para a condição inicial de equilíbrio. M_0 representa a magnetização inicial, ω_L representa a frequência longitudinal, M_x , M_y , M_z representam as magnetizações ao longo dos eixos x , y , z respectivamente.

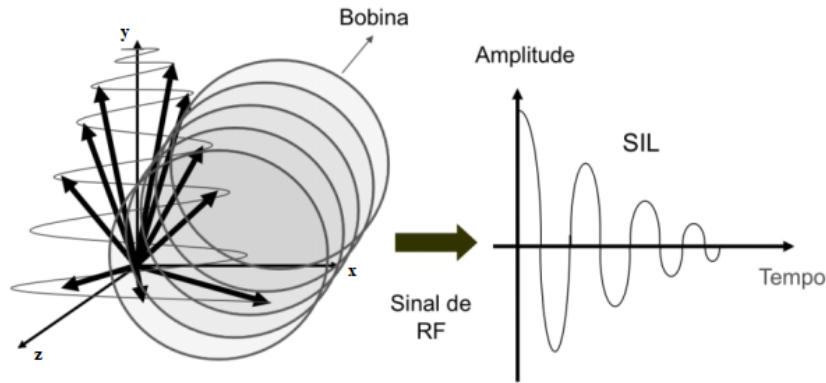
Fonte: Adaptado de [Pinto \(2009\)](#).

Inicialmente, sob a ação de um campo magnético estático ao longo do eixo z , a magnetização orienta-se junto ao campo fazendo com que as projeções do movimento de precessão no plano xy anulem-se, ou seja, fazendo com que não haja coerência de fase dos spins no plano transversal. Por causa disso, nenhum sinal é detectado. Todavia, ao aplicar um pulso de RF ao longo do eixo x ou do eixo y , ocorre um deslocamento do vetor magnetização na direção do plano transversal de modo que, quando o ângulo de rotação é configurado para $\pi/2$, todo o vetor magnetização é transferido para o plano xy . Após cessar o pulso, observa-se a evolução livre dos spins que realizam um movimento de precessão sob a ação

de um campo magnético estático até retornarem a sua condição de equilíbrio inicial, como pode ser visualizado na Figura 12 (MAZZOLA, 2009).

O processo de detecção será melhor detalhado futuramente, mas, em linhas gerais, a bobina utilizada para gerar o pulso de RF atua como receptora do sinal de RMN. A precessão ocasionada acarreta uma variação de fluxo do campo magnético no interior da bobina que, obedecendo a lei de Faraday-Lenz, produz uma força eletromotriz, induzindo, assim, um sinal elétrico. Essa indução oscila na frequência de Larmor e é denominada de Sinal de Indução Livre (SIL) ou Decaimento de Indução Livre (FID)². Esse sinal decai devido à relaxação do sistema, ou seja, devido ao tempo de retorno para a condição de equilíbrio na qual o vetor de magnetização alinha-se novamente como o campo magnético aplicado no eixo z (AZEVEDO; BONK; BONAGAMBA, 2004; MAZZOLA, 2009). Na Figura 13, pode-se observar o comportamento do sistema e do SIL gerado após a aplicação de um pulso de RF de $\pi/2$.

Figura 13 – Esquematização do Sinal de Indução Livre gerado por um pulso de RF de $\pi/2$.



Fonte: Adaptado de Mazzola (2009).

Para um spin arbitrário de um núcleo k , esse sinal é dado por:

$$Fid(t) = Tr[e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}\rho(0)e^{+i\mathcal{H}t/\hbar}(\sigma_k^x - \sigma_k^y)/2]e^{-t/T_2}, \quad (5.66)$$

em que $\rho(0)$ descreve a matriz densidade do sistema no instante $t = 0$, $\mathcal{H}$, o hamiltoniano do sistema e T_2 , uma constante associada à relaxação característica de cada sistema (SOUZA, 2008). Considerando o hamiltoniano do sistema $\mathcal{H}_0$ (5.45) em (5.66), obtêm-se, em função dos elementos da matriz densidade ρ_{ij} , as respectivas equações para o Hidrogênio e o Carbono:

$$Fid(t) = \rho_{13}e^{(\omega_I - \pi J)t} + \rho_{24}e^{(\omega_I + \pi J)t}, \quad (5.67)$$

$$Fid(t) = \rho_{12}e^{(\omega_S - \pi J)t} + \rho_{34}e^{(\omega_S + \pi J)t}. \quad (5.68)$$

² Livre tradução de: “Free Decay Induction” (FID).

Diante das equações (5.67) e (5.68), constata-se que o sinal final observado depende de dois sinais associados a diferentes elementos matriciais. Dessa forma, evidencia-se que apenas uma medida não é o suficiente para analisar o estado no qual se encontra o sistema. Visando, portanto, determinar ρ , faz-se necessário aplicar uma tomografia do estado quântico que consiste em realizar o experimento diversas vezes sobre o mesmo estado, porém em bases diferentes. Isso ocorre, pois a frequência de ressonância aplicada ao Carbono é distinta da frequência de ressonância aplicada ao Hidrogênio, fazendo com que um pulso aplicado a um spin não interfira no estado do outro spin. Experimentalmente, visto que, em RMN, somente o operador $\Delta\rho$ é efetivamente observado, rotacionam-se os spins através de operações unitárias e realizam-se as medidas em uma base fixa. A saber, essas operações são:

$$\mathbb{1}, (\pi/2)_S^\pi, (\pi/2)_S^{\pi/2}, (\pi/2)_I^\pi, (\pi/2)_{I,S}^\pi, (\pi/2)_I^\pi - (\pi/2)_S^\pi, \\ (\pi/2)_I^{\pi/2}, (\pi/2)_I^{\pi/2} - (\pi/2)_S^{\pi/2} \text{ e } (\pi/2)_{I,S}^{\pi/2}.$$

Assim, é reconstruída a matriz de densidade de desvio. Para cada rotação, são realizadas duas medidas correspondentes a cada spin. Além disso, cada átomo contribui com dois picos de sinais no espectro, como visualizado na Figura 11, sendo cada sinal formado por uma parte real e outra imaginária. Considerando todas as operações unitárias, têm-se, no total, $9 \times 2 \times (2 \times 2) = 72$ equações geradas.

Considerando a propriedade de traço:

$$\text{Tr}(A + B) = \text{Tr}(A) + \text{Tr}(B)$$

e sabendo que $\text{Tr}(\rho_{eq}) = 1$, nota-se, a partir da relação (5.20), que $\text{Tr}(\Delta\rho) = 0$. Adicionando essa condição ao sistema, obtêm-se, ao final, 73 equações para se determinar os 16 elementos da matriz densidade de desvio. Esse sistema é determinado através de equações lineares tal qual:

$$Ax = B. \tag{5.69}$$

Visto que o número de equações é maior que o número de incógnitas, aplica-se o método de mínimos quadrados (SOUZA, 2008).

5.9 Relaxação

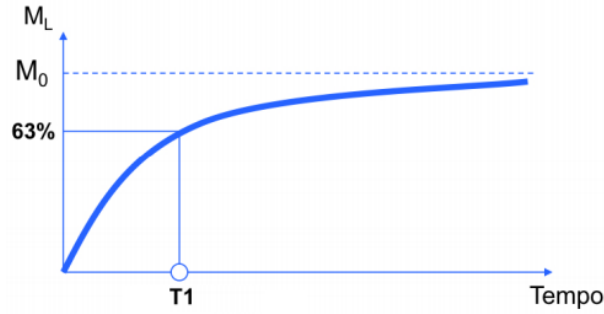
Conforme abordado na seção anterior, o processo de relaxação está associado à criação do sinal de indução livre e é originado devido às trocas de energia entre os próprios spins e desses com a rede. Responsáveis pelo retorno da magnetização para seu estado de equilíbrio, à cada uma dessas interações é associada uma constante denominadas tempo de relaxação spin-rede (T_1) e tempo de relaxação spin-spin (T_2) (MAZZOLA, 2009).

O retorno da magnetização para o eixo longitudinal é descrito por:

$$M_z = M_L = M_0(1 - e^{-t/T_1}), \quad (5.70)$$

em que M_0 corresponde à magnetização inicial e T_1 corresponde ao tempo despendido para a M_L recuperar 63% de M_0 , como mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Retorno da magnetização para o eixo longitudinal.



M_0 representa a magnetização inicial e T_1 é o tempo de relaxação relacionado ao retorno da magnetização longitudinal M_L .

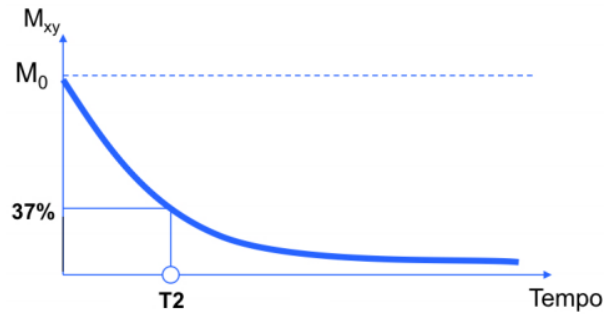
Fonte: Adaptado de [Mazzola \(2009\)](#).

Paralelamente, o decaimento da magnetização no plano transversal é descrito por:

$$M_{xy} = M_T = M_0 e^{-t/T_2}, \quad (5.71)$$

em que T_2 corresponde ao tempo despendido para a magnetização longitudinal decair para 37% do seu valor original, como mostrado na Figura 15.

Figura 15 – Decaimento da magnetização no plano transversal.



M_0 representa a magnetização inicial e T_2 é o tempo de relaxação relacionado ao decaimento da magnetização transversal M_{xy} .

Fonte: Adaptado de [Mazzola \(2009\)](#).

O resultado da interação entre sistemas quânticos e o ambiente nos quais estão inseridos podem ser equacionados por:

$$\rho \rightarrow \sum_k E_k \rho E_k^\dagger, \quad (5.72)$$

em que E_k são denominados de operadores de Krauss e satisfazem a condição $\sum_k E_k E_k^\dagger = \mathbb{1}$. Esse formalismo é conhecido como formalismo de operador soma e contempla quaisquer processos físicos unitários e não unitários que possam agir em um sistema quântico (SOUZA, 2008).

O processo de relaxação de spins isolados pode ocorrer de duas maneiras: com ou sem troca de energia do sistema com o ambiente. A essas condições são associados os métodos de atenuação de amplitude e de atenuação de fase respectivamente.

A atenuação de amplitude está relacionada às interações spin-rede visto que a rede representa o ambiente ao redor dos spins e pode ser expressa pelos operadores de atenuação de amplitudes generalizada (AAG):

$$\begin{aligned} E_1 &= \sqrt{v} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \sqrt{1-\iota} \end{pmatrix}, \quad E_2 = \sqrt{v} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{\iota} \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \\ E_3 &= \sqrt{1-v} \begin{pmatrix} \sqrt{1-\iota} & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad e \quad E_4 = \sqrt{1-v} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \sqrt{\iota} & 0 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (5.73)$$

em que v é uma parâmetro relacionado à temperatura do ambiente e, em muitos sistemas, escolhe-se $\iota = (1 - e^{-t/T_1})$ como o fator multiplicativo de M_0 em (5.70) (SOUZA, 2008).

Os operadores AAG descrevem as transições de energia de um spin que pode tanto saltar do estado fundamental para um estado excitado com probabilidade $(1 - \iota v)$ como decair de um estado excitado para o estado fundamental com probabilidade ιv .

Concomitantemente, há o mecanismo de atenuação de fase relacionado à perda de coerência que pode ser expresso pelos operadores de atenuação de fase (AF):

$$E_1 = \sqrt{\chi} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad e \quad E_2 = \sqrt{1-\chi} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (5.74)$$

em que $\chi = (1 + e^{-t/T_2})/2$ para a maioria dos sistemas.

Seja pela presença de outros spins ou por inomegeneidades do campo longitudinal, flutuações locais podem surgir causando perda de coerência dos spins de modo que os operadores AF representam a inversão de fase relativa ($\phi \rightarrow \phi + \pi$) entre $|0\rangle$ e $|1\rangle$ com probabilidade $1 - \chi$ (SOUZA, 2008).

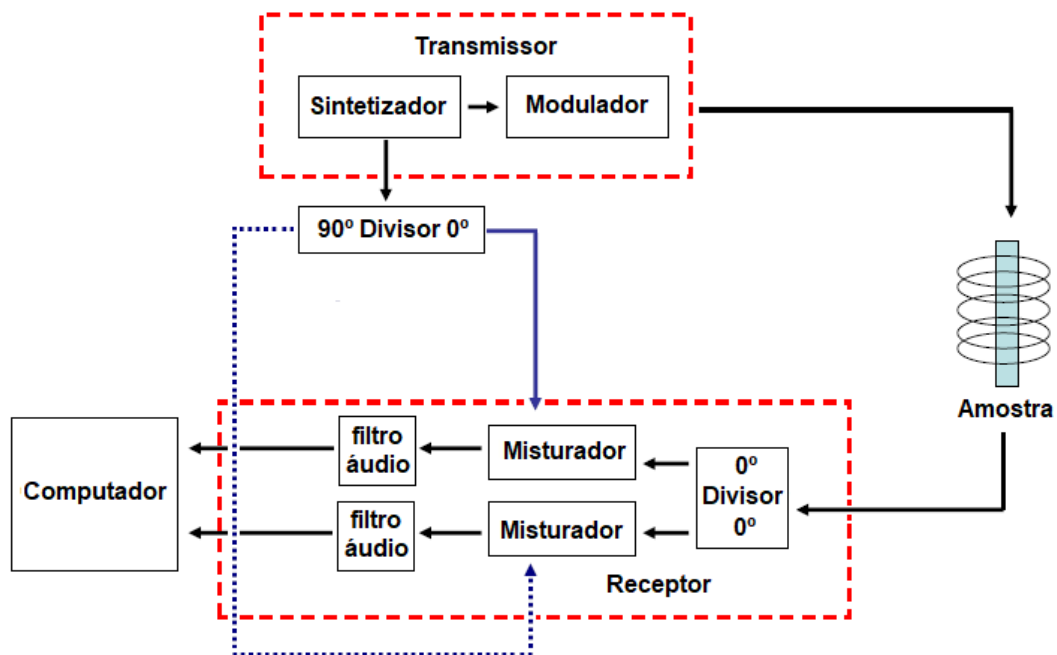
Cabe ressaltar que os mecanismos postos acima são utilizados para spins isolados, todavia, devido à complexidade de se descrever a interação de sistemas acoplados com o ambiente, utilizam-se os operadores AAG e AF para se obter um modelo simplificado do

sistema. Nele, supõe-se que, durante um intervalo de tempo t_d , o sistema evolui e interage simultaneamente com o ambiente. Regido por um hamiltoniano interno $\mathcal{H}$, a evolução do sistema é simulada atuando $U = e^{-i\mathcal{H}t_d/\hbar}$ e, em seguida, agindo, sequencialmente, do primeiro ao último spin, o operador AAG. Após isso, utilizam-se os operadores AF em cada spin. Cabe destacar que os parâmetros T_1 e T_2 são determinados experimentalmente (SOUZA, 2008).

5.10 Detecção em fase e quadratura em RMN

Um espectrômetro de RMN, como pode ser visualizado na Figura 16, é composto, basicamente, por três partes: um transmissor, uma bobina e um receptor. O transmissor é o componente que origina o pulso de RF aplicado à amostra e é composto por um sintetizador e um modulador. O sintetizador, por sua vez, é responsável por gerar um sinal elétrico com frequência e fase bem definidas que será modulado por uma função, seja retangular, gaussiana ou $\text{sinc}(\text{sen}(x)/x)$. Esse sinal, ao atravessar uma bobina, que circunda a amostra medida no experimento de RMN, induz uma onda eletromagnética conforme previsto pela lei de Faraday-Lenz. Essa onda interage com a amostra, excitando-a e gerando, assim, uma variação na sua magnetização detectada pela mesma bobina que gerou o pulso eletromagnético. Sendo assim, o receptor encarrega-se de interpretar o sinal gerado pela amostra antes de ser armazenado no computador (SOUZA, 2008).

Figura 16 – Representação esquemática de um espectrômetro de RMN.



Fonte: Adaptado de Souza (2008).

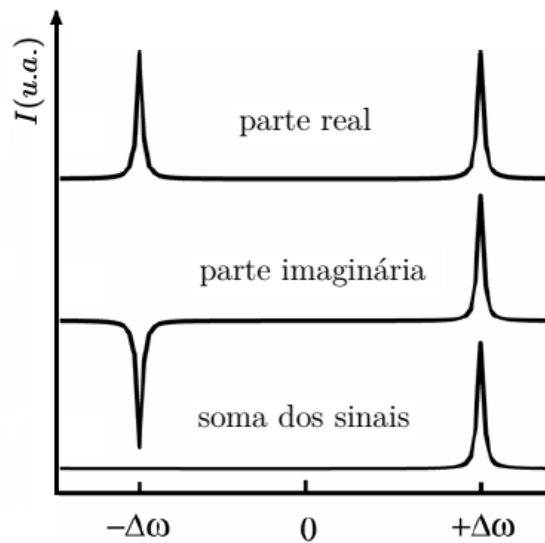
Cabe apontar que parte do sinal elétrico gerado no transmissor é separada para ser utilizada como referencial frente ao sinal detectado pelo receptor. Essa parte passa por um sistema analógico, denominada divisor, que separa esse sinal em duas componentes de mesma amplitude, porém defasadas de 90° . A componente em fase com o sinal inicial é denominada fase, ao passo que a outra, quadratura, originando, assim, o método de detecção em fase e quadratura (BONK, 2005).

No receptor, o sinal proveniente da amostra é separado em duas partes de mesma amplitude e fase que serão enviados para dois misturadores diferentes: um com a componente em fase e outro com a em quadratura advindas do transmissor. Em cada misturador, a frequência resultante, que representa a frequência observada no referencial girante, é dada pela diferença entre a frequência detectada e a utilizada como referencial. Após isso, os sinais passam por um filtro de áudio no qual são retiradas as componentes de alta frequência preservando somente as pertencentes à faixa delimitada por frequências entre 20 Hz e 20 kHz, ou seja, na faixa de áudio (BONK, 2005; SOUZA, 2008). Ao final, os sinais são digitalizados e armazenados de tal modo que possam ser expressos por:

$$S(t) = A[\cos(\Delta\omega t + \phi) + i \sin(\Delta\omega t + \phi)]. \quad (5.75)$$

Nota-se, em (5.75), que o sinal obtido em RMN é dado no domínio do tempo. Contudo, nesse domínio, é muito difícil determinar as frequências envolvidas no sinal sendo, portanto, necessário realizar uma transformada de Fourier. Consequentemente, o sinal passa a ser descrito no domínio da frequência (AZEVEDO, 2016). É por esse motivo que a detecção é realizada em fase e quadratura. Ao defasar o sinal referencial de 90° , garante-se que o espectro de RMN não seja duplicado por frequências de mesmo módulo, porém de sentidos de rotação diferentes.

Figura 17 – Combinação dos sinais resultantes da detecção em fase e quadratura.



Fonte: Adaptado de Bonk (2005).

Na Figura 17, é mostrada a parte real e imaginária dos sinais resultantes. Como se pode observar, visto que a função cosseno é par e a seno é ímpar, ao somar os sinais elimina-se a parte negativa gerando, assim, somente um pico (BONK, 2005).

5.11 Modelo de variáveis ocultas em RMN

Em RMN, o primeiro modelo de variáveis ocultas desenvolvido é datado de 1999 (SCHACK; CAVES, 1999). Apesar de suas limitações, visto que só era aplicável para sistemas de spins com evolução temporal descrita por operações separáveis, esse modelo serviu de base para do modelo empregado neste trabalho, que solucionou essa restrição (MENICUCCI; CAVES, 2002). Compreende-se por operação separável aquela cujo operador U é descrito como um produto tensorial de operadores, de modo que cada operador atua somente sobre um único spin do sistema. Matematicamente, esse operador pode ser expresso por:

$$U = U_1 \otimes U_2 \otimes \cdots \otimes U_n, \quad (5.76)$$

em que n representa o índice da partícula sobre a qual o operador atua (SOUZA, 2008).

A diferença entre o modelo previsto pela Mecânica Quântica e um modelo desenvolvido sob o formalismo da Mecânica Clássica está na maneira como são construídas as matrizes de densidade de estados ρ . Um modelo clássico parte da premissa de localidade, ou seja, cada spin de um sistema deve ser descrito somente a partir de variáveis locais relacionadas unicamente a ele e independentemente de parâmetros relacionados a outros spins. Tendo isso em vista, o modelo clássico (MENICUCCI; CAVES, 2002) consiste, basicamente, em associar quasidistribuições a uma matriz densidade ρ de modo que, a partir disso, a dinâmica do sistema seja descrita somente em função de entes clássicos.

Distribuição quasiprobabilística ou quasidistribuição é um objeto matemático que visa estabelecer uma conexão entre o formalismo quântico e clássico de forma a atuar como uma distribuição de probabilidade clássica quando se garante que a quasidistribuição é sempre não negativa (ANIELLO et al., 2000; SCHACK; CAVES, 1999). Em outras palavras, uma quasidistribuição se comporta tal qual uma probabilidade satisfazendo todos os axiomas de Kolmogorov, com exceção da não negatividade. Dessa forma, define-se a quasidistribuição associada a uma matriz densidade ρ como:

$$w_\rho(\tilde{\mathbf{n}}) = \text{Tr}[\rho Q(\tilde{\mathbf{n}})], \quad (5.77)$$

em que $\tilde{\mathbf{n}} = (\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N)$ representa um conjunto de vetores unitários tridimensionais, $\sum_{\tilde{\mathbf{n}}} w_\rho(\tilde{\mathbf{n}}) = 1$ e $Q(\tilde{\mathbf{n}})$ é expresso por:

$$Q(\tilde{\mathbf{n}}) = \frac{1}{\mathcal{N}^N} (\mathbb{1} + 3\mathbf{n}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes \cdots \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{n}_N \cdot \boldsymbol{\sigma}). \quad (5.78)$$

O til presente nas equações acima e nas futuras é utilizado para indicar um conjunto de N quantidades, cada uma associada a um spin (MENICUCCI; CAVES, 2002). Para cada spin, o vetor unitário $\mathbf{n}$ pode apontar para $\mathcal{N}$ direções diferentes de modo que atenda às seguintes relações:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{n}} n_j &= 0, \\ \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{\mathbf{n}} n_j n_k &= \frac{1}{3} \delta_{jk}, \end{aligned} \quad (5.79)$$

em que os somatórios são realizados sobre todas as possíveis direções e o subíndice representa as componentes de $\mathbf{n}$. Sendo assim, nota-se que o menor valor que $\mathcal{N}$ pode assumir, visando satisfazer as condições em (5.79), ocorre quando $\mathcal{N} = 4$. Essa configuração corresponde aos vértices de um tetraedro e, portanto, os vetores $\mathbf{t}_1 = (+1, +1, +1)/\sqrt{3}$, $\mathbf{t}_2 = (-1, -1, +1)/\sqrt{3}$, $\mathbf{t}_3 = (-1, +1, -1)/\sqrt{3}$ e $\mathbf{t}_4 = (+1, -1, -1)/\sqrt{3}$ representam uma escolha válida (SOUZA, 2008). Para o sistema estudado de dois spins, a eq. (5.78) reduz-se a:

$$Q(\tilde{\mathbf{n}}) = \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{n}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{n}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}). \quad (5.80)$$

Em (5.80), nota-se que $\mathbf{n}_1$ e $\mathbf{n}_2$ podem assumir os valores $\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3$ e $\mathbf{t}_4$. Com isso, observa-se que há quatro possibilidades para $\mathbf{n}_1$ e quatro possibilidades para $\mathbf{n}_2$ de modo que, ao total, geram-se 16 quantidades $Q(\tilde{\mathbf{n}})$ originadas da permutação de $\mathbf{n}_1$ com $\mathbf{n}_2$ e, por conseguinte, 16 quasidistribuições associadas à ρ . As matrizes geradas podem ser vistas no Apêndice A.

Tendo isso em vista, é possível associar uma nova matriz densidade às quasidistribuições da eq. (5.77) expressa por:

$$\rho = \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} w_{\rho}(\tilde{\mathbf{n}}) |\tilde{\mathbf{n}}\rangle \langle \tilde{\mathbf{n}}|, \quad (5.81)$$

em que $|\tilde{\mathbf{n}}\rangle \langle \tilde{\mathbf{n}}| = |\mathbf{n}_1\rangle \langle \mathbf{n}_1| \otimes \dots \otimes |\mathbf{n}_N\rangle \langle \mathbf{n}_N|$ com $|\mathbf{n}_i\rangle \langle \mathbf{n}_i| = (\mathbb{1} + \mathbf{n}_i \cdot \boldsymbol{\sigma})/2$, $1 \leq i \leq N$ (MENICUCCI; CAVES, 2002). Em face da eq. (5.81), evidencia-se que o intuito do modelo clássico é, a partir de uma dada matriz densidade inicial ρ , fornecida pelo modelo quântico, gerar quasidistribuições (5.77) capazes de descrevê-la somente por objetos clássicos para, então, analisar a dinâmica do sistema.

Visando expressar a evolução de um sistema quântico genérico, tem-se que (SOUZA, 2008)

$$\rho' = \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} w_{\rho'}(\tilde{\mathbf{n}}') |\tilde{\mathbf{n}}'\rangle \langle \tilde{\mathbf{n}}'| = E_k \rho E_k^\dagger, \quad (5.82)$$

sendo E_k os operadores de Krauss de modo que, sob qualquer transformação unitária, a quasidistribuição evolui tal qual:

$$w_{\rho'}(\tilde{\mathbf{n}}') = \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} T_{\tilde{\mathbf{n}}'\tilde{\mathbf{n}}}^{E_k} w_{\rho}(\tilde{\mathbf{n}}). \quad (5.83)$$

Em (5.83), os elementos da matriz T^{E_k} são expressos por $T_{\tilde{\mathbf{n}}'\tilde{\mathbf{n}}}^{E_k} = \langle \tilde{\mathbf{n}} | E_k^\dagger Q(\tilde{\mathbf{n}}') E_k | \tilde{\mathbf{n}} \rangle = w_{E_k|\tilde{\mathbf{n}}} \langle \tilde{\mathbf{n}} | E_k^\dagger(\tilde{\mathbf{n}}') \rangle$. Sendo assim, constata-se que os elementos $T_{\tilde{\mathbf{n}}'\tilde{\mathbf{n}}}^{E_k}$ correspondem à projeção da evolução da quasidistribuição na direção $\tilde{\mathbf{n}}'$.

Tendo em vista que o modelo clássico visa obter os mesmos resultados previstos pela Mecânica Quântica, faz-se necessário analisar os valores esperados das medições em RMN, ou seja, os valores esperados da magnetização. Matematicamente, tem-se que:

$$C(\tilde{\mathbf{a}}) = \langle \mathbf{a}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma} \otimes \dots \otimes \mathbf{a}_N \cdot \boldsymbol{\sigma} \rangle, \quad (5.84)$$

em termos das quasidistribuições, de modo que assumem a forma:

$$C(\tilde{\mathbf{a}}) = \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} w_\rho(\tilde{\mathbf{n}}) (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{n}_1) \dots (\mathbf{a}_N \cdot \mathbf{n}_N), \quad (5.85)$$

na qual $\tilde{\mathbf{a}} = (\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_N)$ representa um conjunto de vetores unitários espaciais para cada spin. Em outras palavras, para se obter os valores esperados, realiza-se uma média ponderada pela quasidistribuição w_ρ dos valores possíveis que o sistema pode assumir, de modo que $\tilde{\mathbf{a}}$ é tido como a magnetização medida para cada spin (SOUZA, 2008).

Cabe apontar, contudo, algumas considerações a respeito da quasidistribuição proposta neste modelo. Caso $w_\rho(\tilde{\mathbf{n}})$ seja exclusivamente não negativa, tem-se que ρ é necessariamente separável sendo expressa, por conseguinte, em função das matrizes densidades de cada spin (5.81). Isso implica que as medições realizadas sobre o sistema podem ser interpretadas sob o formalismo clássico no qual o sistema de spins é visto como um conjunto de pequenos ímãs em que o i -ésimo spin está orientado na direção $\mathbf{n}_i$ (SOUZA, 2008). Sendo assim, a probabilidade do sistema ser descrito em função de uma configuração arbitrária $\tilde{\mathbf{n}} = (\mathbf{n}_1, \dots, \mathbf{n}_N)$ é expressa por $w_\rho(\tilde{\mathbf{n}})$. Defronte a esse contexto, constata-se a relevância de se modelar a quasidistribuição apropriadamente visto que ela não pode ser definida como uma distribuição de probabilidades caso $w_\rho(\tilde{\mathbf{n}})$ deixe de ser exclusivamente não negativa (SOUZA, 2008). Sendo assim, tem-se que, seja uma matriz densidade ρ expressa pela eq. (5.22), a quasidistribuição associada a ela será sempre não negativa caso

$$\epsilon \leq \frac{1}{1 + 2^{2N-1}}, \quad (5.86)$$

condição que é sempre satisfeita em RMN para sistema com menos de aproximadamente 14 qubits, como visto na Seção 5.4.

Partindo dessas considerações, tem-se que o primeiro passo para construir um modelo de variáveis ocultas em RMN é definir as variáveis ocultas como:

$$\lambda = (\tilde{\mathbf{n}}, \tilde{\Lambda}), \quad (5.87)$$

em que $\tilde{\Lambda} = (\Lambda_1, \dots, \Lambda_N)$ representa um conjunto de variáveis reais que satisfaz a condição $-1 \leq \tilde{\Lambda}_r \leq +1$, $r = 1, \dots, N$ (MENICUCCI; CAVES, 2002). Dada λ , associa-se a ela a

seguinte densidade de probabilidade:

$$P(\lambda) = P(\tilde{\mathbf{n}}, \tilde{\Lambda}) = \frac{1}{2^N} w_\rho(\tilde{\mathbf{n}}). \quad (5.88)$$

Nessa configuração, as medições realizadas sobre o sistema são expressas por funções $A_r(\mathbf{a}_r, \lambda)$ que assumem valores ± 1 , indicando, portanto, o valor da projeção de um spin r na direção arbitrária $\mathbf{a}_r$. Explicitamente, tem-se:

$$A_r(\mathbf{a}_r, \lambda) = A_r(\mathbf{a}_r, \Lambda_r, \mathbf{n}_r) = \begin{cases} +1 & \text{se } \Lambda_r \geq -\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{n}_r, \\ -1 & \text{se } \Lambda_r < -\mathbf{a}_r \cdot \mathbf{n}_r, \end{cases} \quad (5.89)$$

ao passo que os valores esperados são dados por:

$$\begin{aligned} C(\tilde{\mathbf{a}}) &= \int P(\lambda) \prod_{j=1}^N A_j(\mathbf{a}_j, \lambda) d\lambda \\ &= \int \frac{1}{2^N} \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} w_\rho(\tilde{\mathbf{n}}) \prod_{j=1}^N A_j(\mathbf{a}_j, \Lambda_j, \mathbf{n}_j) d\Lambda_j \\ &= \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} w_\rho(\tilde{\mathbf{n}}) \prod_{j=1}^N \frac{1}{2} \int_{-1}^{+1} A_j(\mathbf{a}_j, \Lambda_j, \mathbf{n}_j) d\Lambda_j \\ &= \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} w_\rho(\tilde{\mathbf{n}}) \prod_{j=1}^N \mathbf{a}_j \cdot \mathbf{n}_j. \end{aligned} \quad (5.90)$$

Em (5.89), é possível constatar que o princípio da localidade é satisfeito visto que os resultados obtidos para um dado spin r são expressos somente em função de suas variáveis ocultas e sua direção, independentemente, assim, de informações de outros spins. Contudo, a densidade de probabilidade definida na eq. (5.88) não descreve adequadamente a dinâmica do sistema, pois não contempla a variação da distribuição de probabilidades ao se considerar a evolução do sistema que transiciona de uma configuração $\tilde{\mathbf{n}}$ para $\tilde{\mathbf{n}}'$. Isso implica que o modelo não pode ser considerado realístico e diverge das previsões da Mecânica Quântica (MENICUCCI; CAVES, 2002). Visando solucionar essa questão, estabelece-se uma relação entre as distribuições nos instantes inicial e final tal que:

$$P(\lambda') = \int \Upsilon(\lambda', \lambda) P(\lambda) d\lambda, \quad (5.91)$$

em que $\Upsilon(\lambda', \lambda)$ representa a transição de probabilidade originada por uma operação quântica e, por conseguinte, deve ser sempre positiva (SOUZA, 2008). Nessa abordagem, incluem-se as distribuições de probabilidades no conjunto de variáveis ocultas. Dado um ρ expresso por (5.22), cria-se um vetor $\bar{w}_\rho(\tilde{\mathbf{n}})$ cujas $\mathcal{N}^N$ componentes são as quasidistribuições $w_\rho(\tilde{\mathbf{n}})$ geradas a partir da eq. (5.77). Sendo assim, o conjunto λ é construído de modo que:

$$\lambda = (\bar{w}, \tilde{\mathbf{n}}, \tilde{\Lambda}), \quad (5.92)$$

sendo $\bar{w}$ vetor arbitrário cujas componentes são definidas por $w(\tilde{\mathbf{n}})$ (MENICUCCI; CAVES, 2002). Com isso, define-se a densidade de probabilidade:

$$P(\lambda) = \frac{1}{2^N} \delta(\bar{w} - \bar{w}_\rho) w(\tilde{\mathbf{n}}). \quad (5.93)$$

Nota-se que, em (5.93), $P(\lambda)$ é expressa por uma distribuição delta de Dirac na qual $\bar{w}$ tem seu valor definido por $\bar{w}_\rho$ e probabilidade dada por $w(\tilde{\mathbf{n}})$, tal que $\sum_{\tilde{\mathbf{n}}} w(\tilde{\mathbf{n}}) = 1$. Em outras palavras, o vetor oculto $\bar{w}$ pode ser interpretado como um conjunto de parâmetros submetidos a um gerador aleatório de direções de modo que, selecionada uma direção oculta do spin, a probabilidade desse se encontrar na direção $\tilde{\mathbf{n}}$ é dada por $w(\tilde{\mathbf{n}})$ (MENICUCCI; CAVES, 2002). Sendo assim, tem-se que os valores esperados assumem a forma:

$$\begin{aligned} C(\tilde{\mathbf{a}}) &= \int P(\lambda) \prod_{r=1}^N A_r(\mathbf{a}_r, \lambda) d\lambda \\ &= \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} \int \frac{1}{2^N} \delta(\bar{w} - \bar{w}_\rho) w(\tilde{\mathbf{n}}) d\bar{w} \prod_{r=1}^N \int_{-1}^{+1} A_r(\mathbf{a}_r, \Lambda_r, \mathbf{n}_r) d\Lambda_r \\ &= \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} w_\rho(\tilde{\mathbf{n}}) \prod_{r=1}^N \mathbf{a}_r \cdot \mathbf{n}_r. \end{aligned} \quad (5.94)$$

Em vias gerais, o modelo utilizado consiste, portanto, em associar uma quasidistribuição a uma matriz densidade inicial de forma que $\bar{w}$ evolui sob a ação dos operadores de Krauss dados na eq. (5.83) (SOUZA, 2008). Cabe destacar que a evolução de $\bar{w}$ diz respeito à mudança dos parâmetros gerados estocasticamente para as direções ocultas do spin e, com isso, sorteia-se o conjunto $\tilde{\Lambda}$ para cada molécula (MENICUCCI; CAVES, 2002). Frente a essa configuração, tem-se que a magnetização de um spin arbitrário r na direção $\mathbf{a}_r$ pode ser expresso proporcionalmente à:

$$M_r(\mathbf{a}_r) \propto \sum_{\tilde{\mathbf{n}}} \int A_r(\mathbf{a}_r, \Lambda_r, \mathbf{n}_r) d\Lambda_r. \quad (5.95)$$

Vale salientar que, embora o sistema consiga ser descrito sob um formalismo clássico, a dinâmica do sistema é intrinsecamente quântica. Nota-se, por conseguinte, que a eficiência computacional deste modelo não é satisfatória, pois o número de variáveis ocultas do sistema aumenta exponencialmente com o número de qubits (MENICUCCI; CAVES, 2002).

6 Metodologia

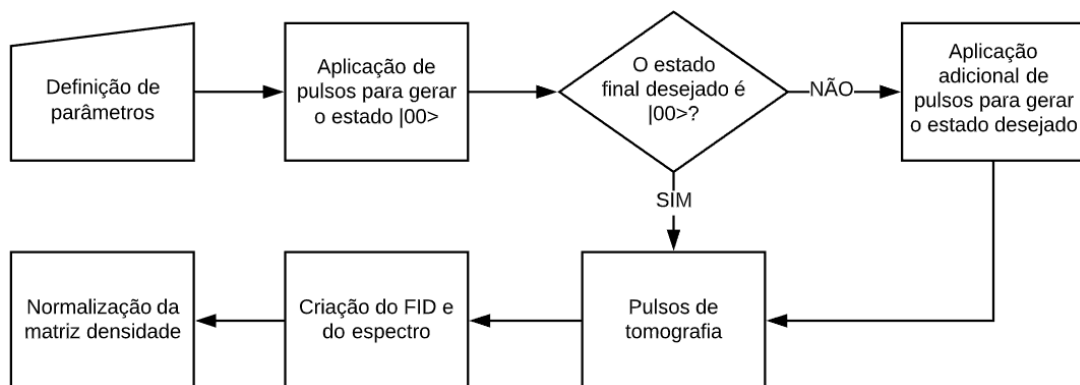
Nesse trabalho, foram implementados códigos previamente gerados por Souza (2008) para analisar a evolução de um sistema de dois spins que atuam como dois qubits. Mais especificamente, o sistema estudado foi o clorofórmio (CHCl_3) que se comporta como uma molécula heteronuclear simples possuindo, por conseguinte, dois núcleos quimicamente e magneticamente distintos (C e H) dos quais se obtêm o modelo de dois spins utilizado. Cabe destacar que o isótopo do Carbono utilizado foi ^{13}C , pois esse apresenta spin $1/2$ (^{12}C apresenta spin 0) permitindo, assim, uma análise da resposta magnética do isótopo.

Visando compreender as desigualdades CHSH - eqs. (4.36) - sob o formalismo clássico e sob o formalismo quântico, criaram-se dois códigos que, respectivamente simulam os estados gerados em um aparelho de RMN sob tais formalismos. Diante de medições, foram aferidas as quantidades CHSH analisadas no Capítulo 7, Resultados e Discussões. A seguir, discorre-se sobre as metodologias utilizadas nos códigos supracitados desenvolvidos no MatLab.

6.1 Formalismo quântico

A ideia do código consiste em simular a evolução do clorofórmio desde seu estado inicial até o estado final gerado após a aplicação de uma sequência de pulsos, como pode ser visualizado na Figura 18.

Figura 18 – Fluxograma metodológico da simulação sob o formalismo quântico.



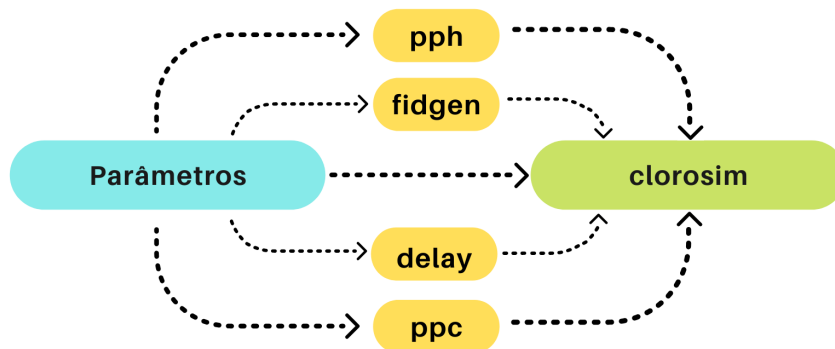
Fonte: O autor.

Primeiramente, configuram-se os parâmetros iniciais da simulação como as razões giromagnéticas dos spins, campo aplicado, constantes de relaxação, tempo de aplicação do pulso, assim como o número de pontos desejados para a construção do FID. Em

seguida, iniciam-se sequências de pulsos - eq. (5.48) - com intuito de gerar o estado $|00\rangle$. Caso o estado desejado seja o $|00\rangle$, a simulação prossegue direto para a aplicação dos pulsos de tomografia visando realizar a tomografia de estado quântico. Contudo, caso o estado desejado seja outro, realiza-se uma sequência adicional de pulsos para, então, prosseguir para a próxima etapa. Com isso, gera-se o sinal de indução livre (FID) e se aplica a transformada de Fourier discreta desse sinal, criando o espectro de RMN. Por fim, normaliza-se a matriz de densidade de estados final.

Frente à sequência apresentada na Figura 18, o código utilizado foi desenvolvido de modo que, primeiramente, o programa *Parâmetros* contenha os dados de entrada necessários. Em seguida, as funções *pph* e *ppc* realizam as rotações necessárias sob o referencial dos spins do hidrogênio e do carbono respectivamente, enquanto a função *delay* gera o operador U_J , dado pela eq. (5.49). Com isso, a função *fidgen* gera o sinal de indução livre e, por fim, a função *clorosim* reúne os programas anteriores expressando, assim, a evolução do sistema. Esse arranjo pode ser melhor visualizado na Figura 19.

Figura 19 – Mapa mental dos programas da simulação sob o formalismo quântico.



Fonte: O autor.

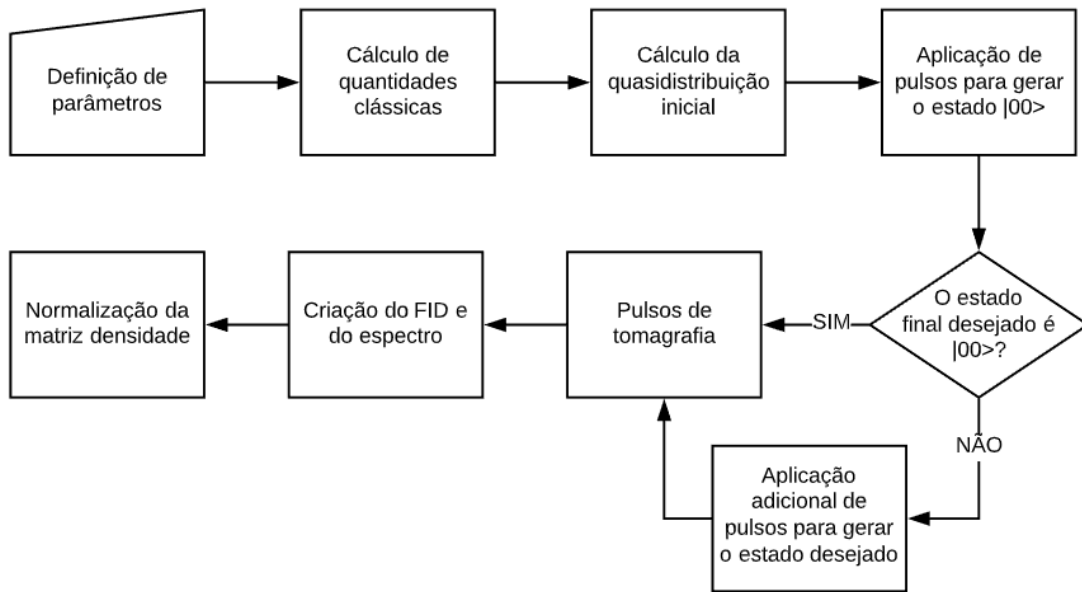
6.2 Formalismo clássico

A ideia do código consiste em simular a evolução do clorofórmio, tal qual o código realizado sob o formalismo quântico, porém determinando, inicialmente, as quantidades clássicas expressas nas eqs. (5.81) e (5.78), representadas no código pelas variáveis P e Q , respectivamente, e $\tilde{n}$, representada no código por N . Com isso, são calculadas as quasidistribuições iniciais do sistema e, assim, segue-se a simulação de maneira similar à simulação quântica. A sequência metodológica do código pode ser melhor visualizada na Figura 20.

Primeiramente, configuram-se os parâmetros iniciais da simulação como as razões giromagnéticas dos spins, campo aplicado, constantes de relaxação, tempo de aplicação do pulso assim como o número de pontos desejados para a construção do FID. Em

seguida, calculam-se as quantidades clássicas mencionadas que servem como base de toda a simulação. Com isso, iniciam-se sequências de pulsos - eq. (5.48) - com intuito de gerar o estado $|00\rangle$. Caso o estado desejado seja o $|00\rangle$, a simulação prossegue direto para a aplicação dos pulsos de tomografia visando realizar a tomografia do estado quântico. Contudo, caso o estado desejado seja outro, realiza-se uma sequência adicional de pulsos para, então, prosseguir para a próxima etapa.

Figura 20 – Fluxograma metodológico da simulação sob o formalismo clássico.



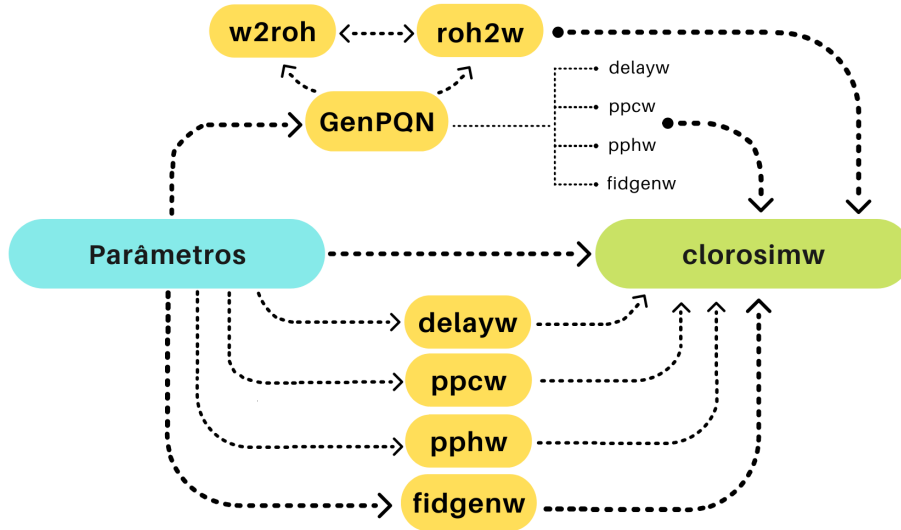
Fonte: O autor.

Posteriormente, gera-se o sinal de indução livre (FID) calculado a partir das funções $A_r(\mathbf{a}_r, \lambda)$ (5.89) associadas às medições. Após isso, aplica-se a transformada de Fourier discreta desse sinal, criando o espectro de RMN. Por fim, normaliza-se a matriz de densidade de estados final.

Frente à metodologia visualizada na Figura 20, o código utilizado foi desenvolvido de modo que, primeiramente, o programa *Parâmetros* contenha os dados de entrada necessários. Em seguida, a função *GenPQN* calcula as quantidades clássicas que sustentam o modelo proposto, relacionando-se, assim, com todas as outras funções do código. As funções *roh2w* e *w2roh* estão intimamente relacionadas visto que a primeira gera uma matriz densidade de estados a partir uma quasidistribuição gerada pela segunda. Por outro lado, a quasidistribuição é gerada em função de uma matriz densidade. Como no programa *Parâmetros*, configura-se a matriz densidade de estados inicial no equilíbrio, a função *w2roh* gera a primeira quasidistribuição para, a partir desse passo, as novas matrizes densidades e quasidistribuições serem geradas concorrentemente. As funções *pphw* e *ppcw* são responsáveis pelas rotações realizadas sob os referenciais do hidrogênio e carbono

respectivamente, ao passo que a função *delayw* gera o operador U_J , dado pela eq. (5.49). A função *fidgenw* é responsável por sortear as variáveis ocultas λ bem como as funções $A_r(\mathbf{a}_r, \lambda)$ - dadas pela eq. (5.89) - gerando o sinal de indução livre, enquanto a função *clorosimw* expressa a evolução do sistema, reunindo, assim, a todos os programas. Esse arranjo pode ser melhor visualizado na Figura 21.

Figura 21 – Mapa mental dos programas da simulação sob o formalismo clássico.



Fonte: O autor.

6.3 Parâmetros gerais da simulação

Dados os códigos apresentados, seguem, na Tabela 2, os parâmetros gerais utilizados em ambos os programas, obtidos de Souza (2008). A saber, t_p representa o tempo de aplicação dos pulsos e n_{fid} representa o número de pontos utilizados para plotar o FID.

Tabela 2 – Parâmetros gerais da simulação

Parâmetro	Valor
B	10 T
ϵ	10^{-5}
J	216 Hz
γ_H	$26,7520 \cdot 10^7$ Hz/T
γ_C	$6,7283 \cdot 10^7$ Hz/T
T_1^H	6 s
T_2^H	0,6 s
T_1^C	15 s
T_2^C	0,4 s
t_p	10^{-6} s
n_{fid}	4096

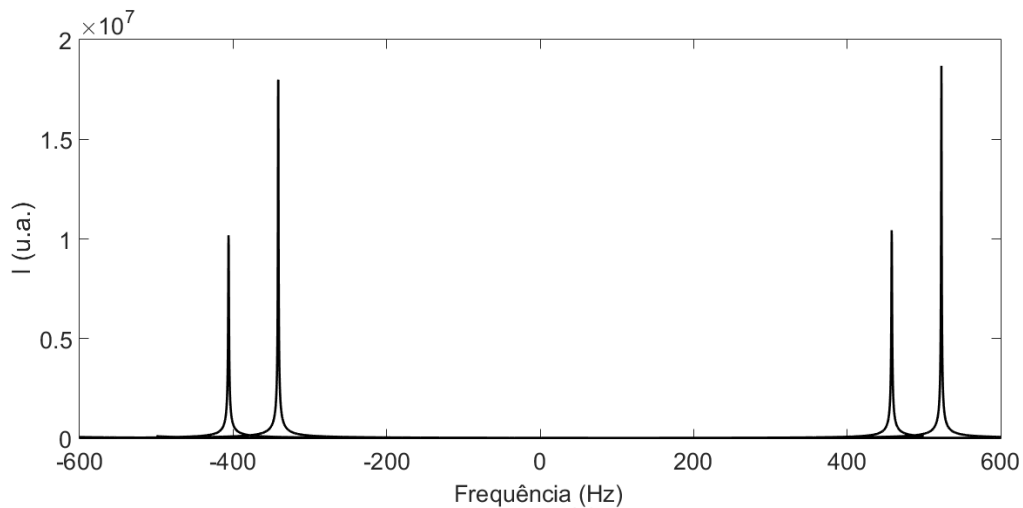
Fonte: O autor.

7 Resultados e discussão

7.1 Simulação RMN

De acordo com os dados das simulações, foi possível recriar, por ambos os formalismos, o espectro de RMN do clorofórmio, na faixa de áudio, como mostrado na Figura 22. Como se pode notar, foram obtidos quatro picos associados aos níveis de energia dados pelos estados $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ e $|11\rangle$.

Figura 22 – Espectro simulado de RMN do clorofórmio obtido por ambos os formalismos.



Fonte: O autor.

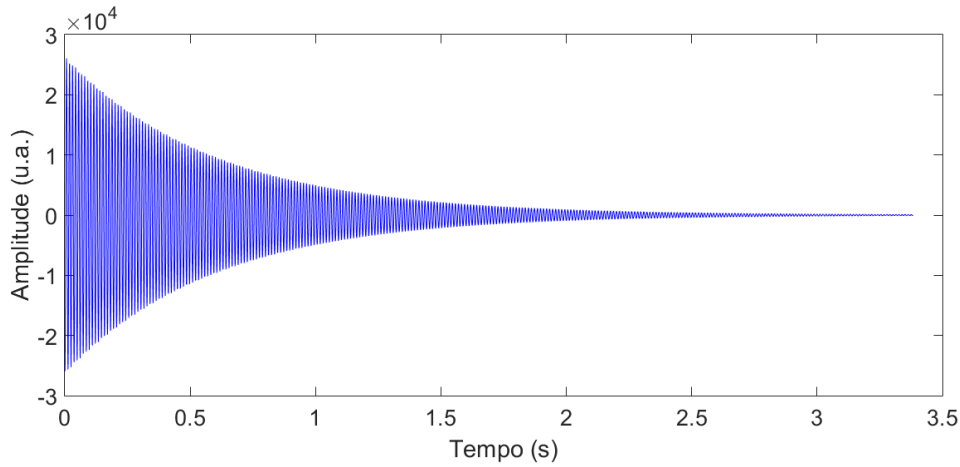
Esse espectro foi gerado como resposta aos sinais de indução livre aplicados ao sistema de modo que, na Figura 23, observa-se o FID simulado sob o referencial do H, enquanto, na Figura 24, tem-se o FID simulado sob o referencial do C.

Compararam-se, também, os estados pseudo puros simulados com os estados pseudo puros gerados em um experimento base realizado por Souza (2008). Embora os resultados possam ser obtidos tanto pelo modelo clássico, quanto pelo modelo quântico, é notável a diferença entre o tempo de processamento dos dois códigos, como pode ser visualizado na Figura 25 e na Figura 26.

Foi constatado, após 100 simulações de cada código, que o modelo quântico roda em, aproximadamente, 0,1 segundo ao passo que o modelo clássico despende, aproximadamente, 12,7 segundos, ou seja, cerca de cento e vinte e sete vezes mais tempo que o programa sob o formalismo quântico¹.

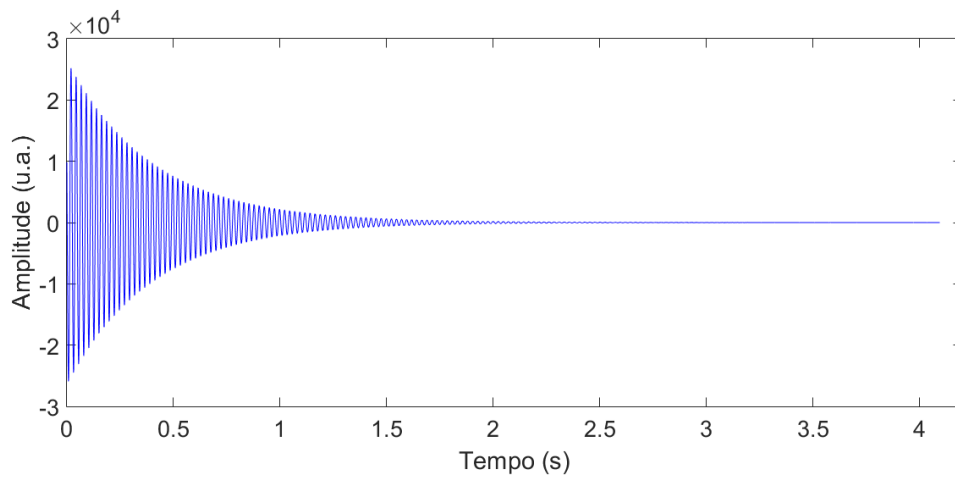
¹ Valores obtidos pelo computador pessoal do autor - processador i7.

Figura 23 – Sinal de indução livre simulado para o Hidrogênio.



Fonte: O autor.

Figura 24 – Sinal de indução livre simulado para o Carbono.



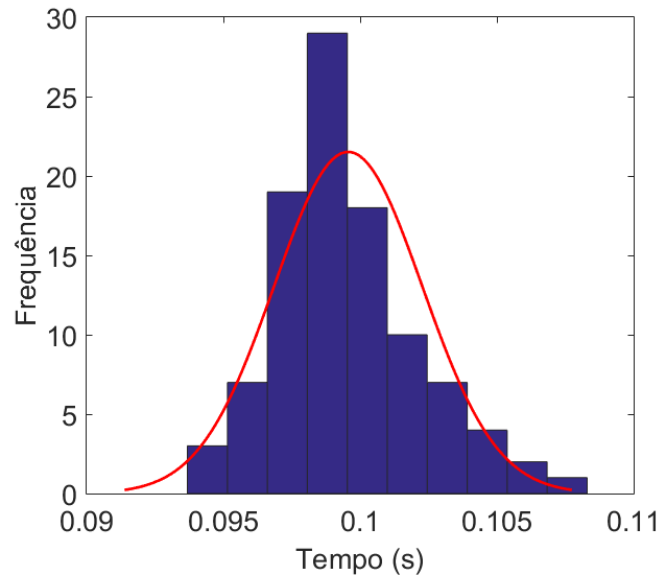
Fonte: O autor.

Compararam-se, também, os estados pseudo puros simulados com os estados pseudo puros gerados em um experimento base realizado por [Souza \(2008\)](#). Embora os resultados possam ser obtidos tanto pelo modelo clássico, quanto pelo modelo quântico, é notável a diferença entre o tempo de processamento dos dois códigos, como pode ser visualizado na Figura 25 e na Figura 26.

Foi constatado, após 100 simulações de cada código, que o modelo quântico roda em, aproximadamente, 0,1 segundo ao passo que o modelo clássico despende, aproximadamente, 12,7 segundos, ou seja, cerca de cento e vinte e sete vezes mais tempo que o programa sob o formalismo quântico².

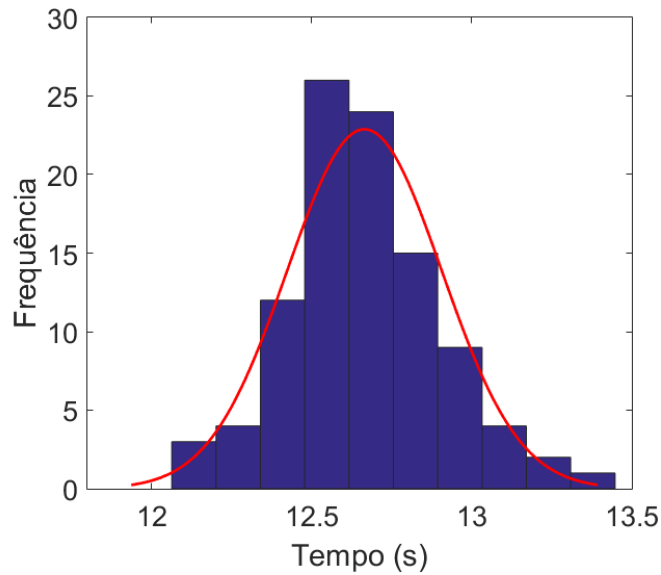
² Valores obtidos pelo computador pessoal do autor - processador i7.

Figura 25 – Histograma da distribuição dos tempos de processamento do modelo quântico.



Fonte: O autor.

Figura 26 – Histograma da distribuição dos tempos de processamento do modelo clássico.

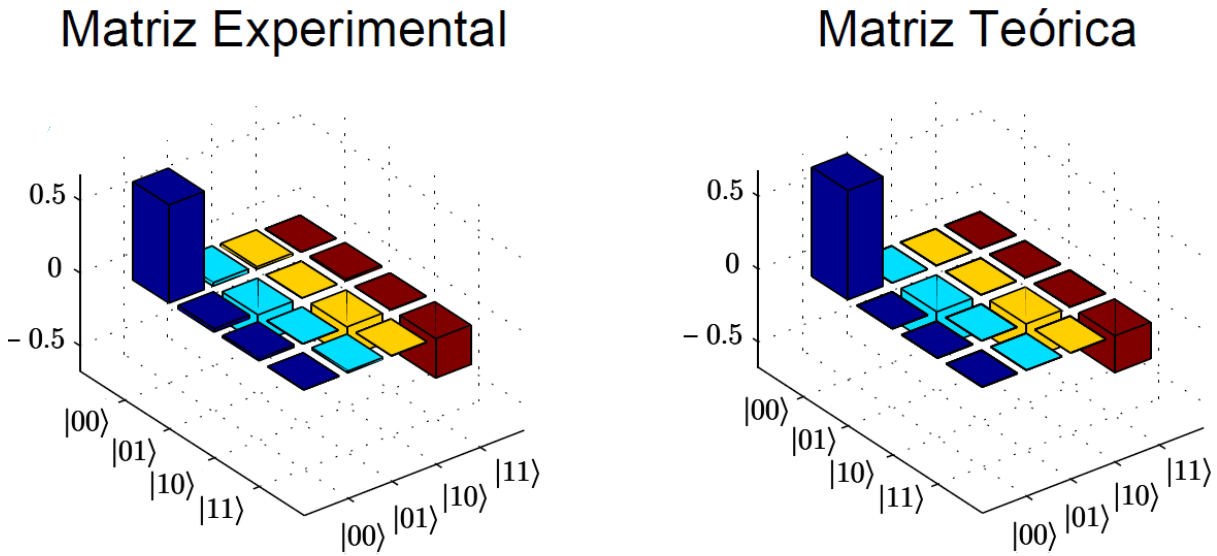


Fonte: O autor.

Na Figura 27, pode-se constatar que os resultados teóricos assemelham-se aos resultados obtidos no experimento em questão. O gráfico dispõe de dezesseis blocos de modo que cada um representa um elemento da matriz $\Delta\rho$. Por conseguinte, os elementos dispostos na diagonal representam os estados $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ e $|11\rangle$, ao passo que os elementos fora da diagonal representam uma combinação desses estados, constituindo,

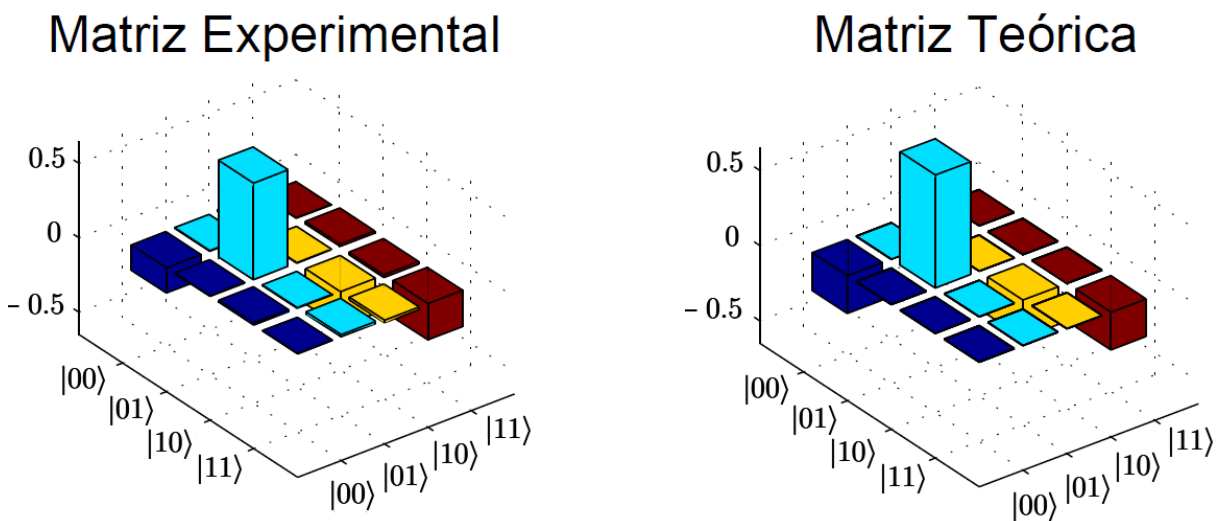
assim, a coerência do sistema. Além disso, é possível observar que o estado pseudo puro $|00\rangle$ caracteriza-se por possuir uma parte real maior frente aos outros estados que se encontram em uma distribuição estatística, como representado também na Figura 7. Os estados pseudo puros $|01\rangle$, $|10\rangle$ e $|11\rangle$ seguem a mesma lógica apresentando, portanto, uma parte real maior se comparada aos outros estados, vide Figuras 29, 28 e 30.

Figura 27 – Representação matricial em blocos da parte real de $\Delta\rho$ para o estado $|00\rangle$.

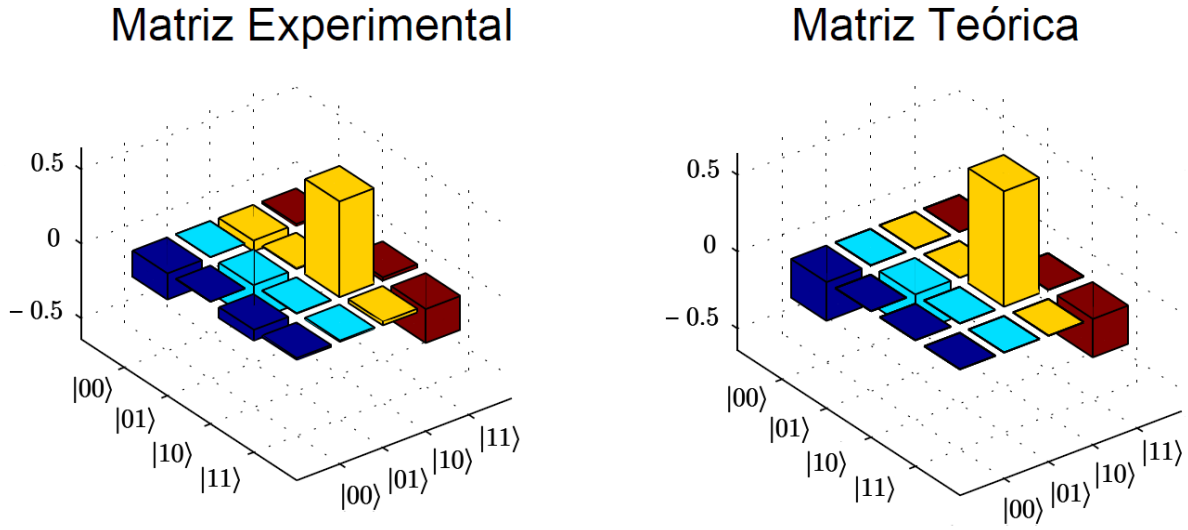


Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2008).

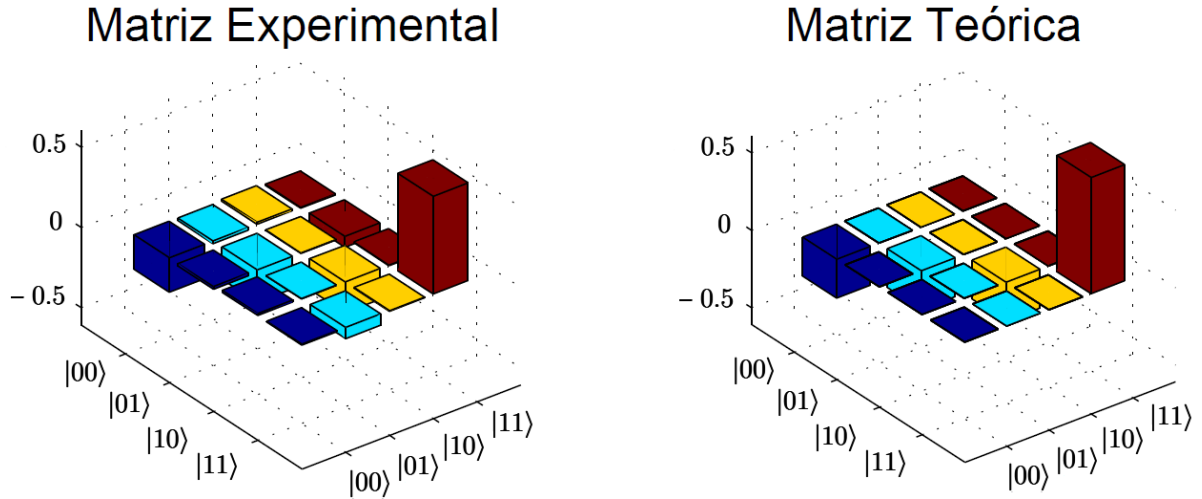
Figura 28 – Representação matricial em blocos da parte real de $\Delta\rho$ para o estado $|01\rangle$.



Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2008).

Figura 29 – Representação matricial em blocos da parte real de $\Delta\rho$ para o estado $|10\rangle$.

Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2008).

Figura 30 – Representação matricial em blocos da parte real de $\Delta\rho$ para o estado $|11\rangle$.

Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2008).

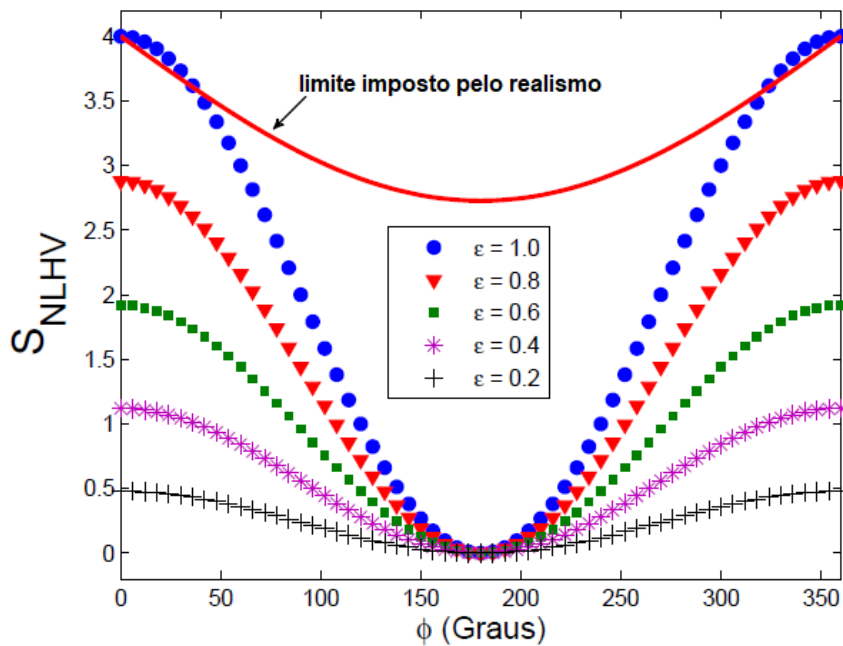
Concomitantemente a isso, observa-se, nas matrizes desvio obtidas experimentalmente, a presença de coerências que, em princípio, seriam anuladas com a aplicação de um gradiente ao longo do eixo z . Apesar de pouco representativas no sistema, essas coerências surgem da interação do sistema com o ambiente de modo a gerar estados quânticos mistos (PIZA, 2009). Esse fenômeno é denominado de decoerência e pode ser observado melhor na Figura 29 na qual há um combinação entre o estado $|10\rangle$ e $|00\rangle$.

7.2 Desigualdade CHSH e RMN

Defronte aos estados simulados, Souza (2008) realizou algumas medições no sistema com o intuito de analisar a quantidade CHSH e, por conseguinte, as desigualdades CHSH. Como abordado na Seção 4.3.1.1, o experimento consiste em medir, em cada qubit separadamente, dois observáveis distintos que podem assumir os valores ± 1 . Ao final de uma sequência de medições ao longo de determinadas direções, os resultados são comparados para ver suas respectivas correlações e a quantidade CHSH é obtida.

Na Figura 32, observa-se que o comportamento do sistema pôde ser modelado sob o formalismo clássico. Tal fato ocorre, pois, como abordado na Seção 5.4, a RMN não costuma produzir estados emaranhados, dado o valor de ϵ , de modo que o sistema não fere princípios clássicos, ou seja, esse encontra-se no quadrado representado na Figura 5. Além disso, cabe destacar que esse experimento não se propõe a analisar fuga de localidade, visto que os spins estão separados de poucos angstroms e, portanto, o experimento é essencialmente local. Neste contexto, faz-se pertinente observar a tendência do sistema ao se variar o parâmetro ϵ .

Figura 31 – Simulação da quantidade S_{NLHV} para diferentes polarizações de spin.



Observa-se que, quanto maiores os valores assumidos por ϵ , mais o sistema aproxima-se do limite imposto pelo realismo, ao ponto que, para $\epsilon = 1$, esse limite é violado.

Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2008).

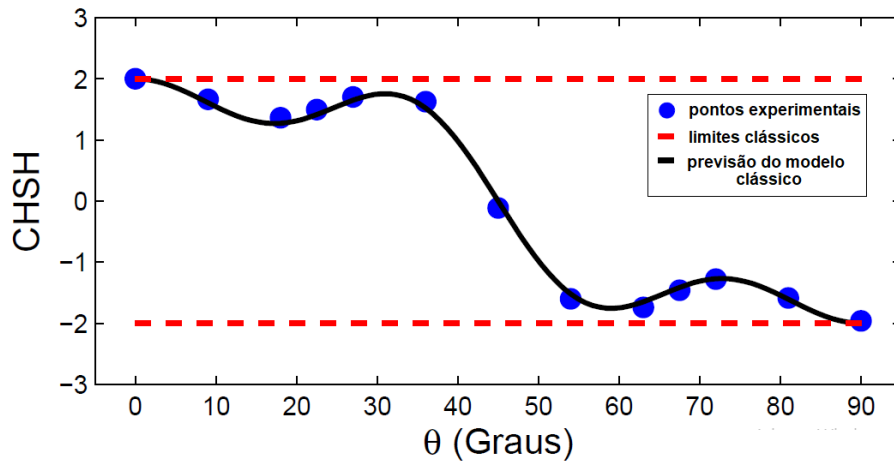
Na Figura 31, constata-se uma das formas da Desigualdades de Bell (S_{NLHV})³, análoga à

³ Esta quantidade é calculada sob um modelo que considera somente a hipótese do realismo. *NLHV* significa “Non Local Hidden Variables”, ou seja, variáveis ocultas não locais (SOUZA, 2008).

CHSH, que indica que, a partir de $\epsilon = 1$, o sistema viola o limite imposto pelo realismo, corroborando, assim, o fato da RMN não produzir estados emaranhados em condições usuais - $\epsilon \approx 10^{-5}$.

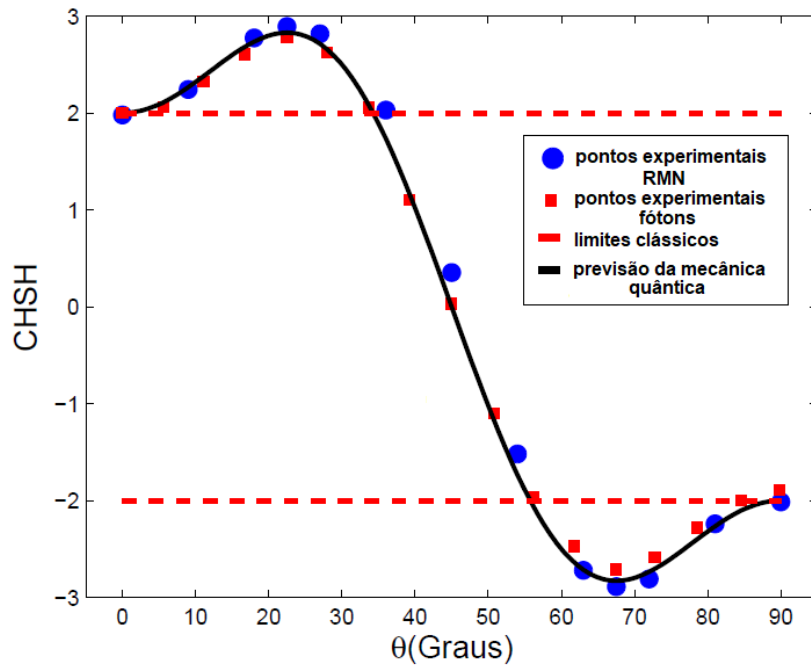
Concomitantemente a isso, é interessante constatar que, ao realizar o mesmo experimento com um dos estados da base de Bell (4.17), os limites clássicos da Desigualdade CHSH são ultrapassados em determinadas direções, indicando, assim, a perda de realismo do sistema.

Figura 32 – Quantidade CHSH para o estado $|00\rangle$.



Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2008).

Figura 33 – Quantidade CHSH para o estado $|\psi_+\rangle$.



Fonte: Adaptado de (SOUZA, 2008).

Como se pode observar, na Figura 33, ao se realizar medições em determinados ângulos, principalmente em $22,5^\circ$ e $67,5^\circ$, o sistema violou os limites da Mecânica Clássica sugerindo a existência de um estado emaranhado. Alguns físicos atribuem esse resultado a uma fuga de detecção de modo que o subconjunto medido apresentaria emaranhamento quântico, todavia o sistema como todo apresentaria comportamento clássico. Isso ocorreria devido a medições não precisas associadas a imperfeições do aparato experimental, como abordado na Seção 4.4. Além disso, pode-se observar também a forte correspondência entre experimentos realizados com spins e com fótons. Os pontos experimentais de um par de fótons, mostrados na Figura 33, foram extraídos do trabalho realizado por Aspect (2002).

8 Conclusão

Defronte ao estudo realizado, constata-se que ainda existem muitas barreiras a serem superadas para o entendimento completo de questões de realismo e localidade em sistemas quânticos. O emaranhamento é um fenômeno essencialmente quântico que surge justamente da relação entre partículas e dos efeitos que essa interação acarreta. As simulações analisadas junto aos dados experimentais visaram a melhor compreensão da temática acerca dos questionamentos abordados por Einstein e, posteriormente, por Bell. Além disso, buscou-se explorar princípios da computação quântica, junto ao papel da RMN como ferramenta para implementação de algoritmos quânticos.

Cabe destacar que, embora os resultados gerados mostrem que o sistema pode ser modelado tanto pelo formalismo clássico quanto pelo formalismo quântico, a importância desse estudo consiste em investigar as causas e justificativas por trás desses resultados. Como analisado, a RMN não tende a produzir estados emaranhados visto que não gera polarizações de spins que satisfaçam a condição mínima para a criação desses. Contudo, espera-se que, conforme a polarização aumente, ou seja, o parâmetro ϵ aumente, o limite imposto pela Mecânica Clássica, por modelos realísticos, seja ultrapassado, violando, assim, as Desigualdades de Bell. É importante salientar também que, apesar de ser possível, em alguns casos modelar o sistema sob o formalismo clássico, a dinâmica do sistema é intrinsecamente quântica de modo que algoritmos clássicos demonstram ser pouco eficazes computacionalmente de se implementarem. Isso foi comprovado através da velocidade de processamento de ambos os códigos que apresentaram uma diferença de duas ordens de grandeza entre si.

Seja para analisar simulações da computação quântica, seja para estudar fundamentos da Mecânica Quântica em si, constata-se que a RMN faz-se bastante pertinente, principalmente, por ser capaz de atender os requisitos necessários para sua utilização nesse contexto. Com isso, espera-se que essa técnica seja cada vez mais aplicada para gerar análises e, por conseguinte, melhor compreensão de questões relacionadas a esse assunto pertencente à fronteira do conhecimento contemporâneo que é o emaranhamento quântico.

Referências

- ADAMS, A.; EVANS, M.; ZWIEBACH, B. *8.04 Quantum Physics I*. [S.l.], 2013. Disponível em: <<https://ocw.mit.edu>>. Acesso em: 28 mar. 2020. Citado na página 55.
- AMARAL, B. L. *Emaranhamento em sistemas de dois qubits*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2010. Disponível em: <<https://www.ime.unicamp.br/~tcunha/Diss/DisBarbara.pdf>>. Citado 3 vezes nas páginas 40, 41 e 42.
- AMORIM, R. G. de. *Introdução à Análise Convexa: conjuntos e funções convexas*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Goiás, 2013. Disponível em: <<https://repositorio.bc.ufg.br/tede/bitstream/tede/3304/5/Disserta%C3%A7%C3%A3o%20-%20Ronan%20Gomes%20de%20Amorim%20-%202013.pdf>>. Citado na página 21.
- ANIELLO, P. et al. On the coherent states, displacement operators and quasidistributions associated with deformed quantum oscillators. *Journal of Optics B: Quantum and Semiclassical Optics*, v. 2, n. 6, 2000. Citado na página 79.
- ASPECT, A. *Bell Theorem: the naive view of an experimentalist*. 2002. Disponível em: <<https://arxiv.org/ftp/quant-ph/papers/0402/0402001.pdf>>. Citado na página 96.
- AZEVEDO, E. de; BONK, F. A.; BONAGAMBA, T. J. *Introdução à Computação Quântica via Ressonância Magnética Nuclear*. 2004. Disponível em: <http://www.cbpf.br/~qbitrmn/didaticos/RMN_CQ_CBPF_22_06_2004_pdf.pdf>. Citado na página 73.
- AZEVEDO, E. R. de. *Transformada de Fourier 1D e processamento do sinal*. 2016. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1971077/mod_resource/content/1/RMNFT.pdf><https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1971077/mod_resource/content/1/RMNFT.pdf>. Acesso em: 25 maio 2020. Citado na página 78.
- BELL, J. S. On the Einstein Podolsky Rosen paradox. *Physics Publishing Co.*, v. 1, n. 3, 1964. Disponível em: <https://cds.cern.ch/record/111654/files/vol1p195-200_001.pdf>. Citado na página 19.
- BENGTSSON, I.; ZYCZKOWSKI, K. *Geometry of Quantum States: An Introduction to Quantum Entanglement*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 40.
- BONAGAMBA, T. J.; ZUCCHI, M. do R. *Ressonância Magnética Nuclear - RMN*. 2004. Disponível em: <<http://www.ifsc.usp.br/~lavfis2/BancoApostilasImagens/ApRMN/apRMN.pdf>>. Acesso em: 6 abr. 2020. Citado na página 67.
- BONK, F. A. *Tomografia de Estados Quânticos em Sistemas de Núcleos Quadrupolares com spin 3/2: Uma Aplicação da Ressonância Magnética Nuclear à Computação Quântica*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2005. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76132/tde-10112005-095232/publico/tese_FabioBonk.pdf>. Citado 8 vezes nas páginas 19, 20, 56, 60, 61, 66, 78 e 79.

- BRAUNSTEIN, S. L. et al. Separability of very noisy mixed states and implications for NMR quantum computing. *Phys.Rev.Lett.*, 1999. Disponível em: <<https://arxiv.org/pdf/quant-ph/9811018.pdf>>. Citado na página 62.
- BRUSS, D. Characterizing entanglement. *Math. Phys.*, 2002. Disponível em: <<https://arxiv.org/pdf/quant-ph/0110078.pdf>>. Citado na página 42.
- CORNELIO, M. F. *Estados emaranhados quânticos tri-partidos com um qubit*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2008. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde-01092008-161014/publico/tese.pdf>>. Citado na página 37.
- EINSTEIN; PODOLSKY; ROSEN. Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete? *Physical Review*, v. 47, mar. 1935. Disponível em: <<https://journals.aps.org/pr/pdf/10.1103/PhysRev.47.777>>. Citado na página 19.
- GARG, A.; MERMIN, N. D. Detector inefficiencies in the Einstein-Podolsky-Rosen experiment. *Phys. Rev. D*, v. 35, 1987. Citado na página 54.
- GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Quantum Mechanics*. 1. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 1994. Citado na página 70.
- HENSEN, B. et al. Loophole-free bell inequality violation using electron spins separated by 1.3 kilometres. *Nature*, v. 526, out. 2015. Citado na página 19.
- KRAMMER, P. *Quantum Entanglement: Detection, Classification, and Quantification*. Dissertação (Mestrado) — Universitat Wien, 2005. Citado 6 vezes nas páginas 44, 45, 47, 48, 49 e 50.
- LIMA, E. L. *Cálculo Tensorial*. 2012. Disponível em: <https://impa.br/wp-content/uploads/2017/04/PM_33.pdf>. Citado na página 27.
- MAZIERO, J. Entendendo a entropia de von Neumann. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 2015. Disponível em: <<https://arxiv.org/pdf/1502.04489.pdf>>. Citado na página 36.
- MAZZOLA, A. A. Ressonância magnética: princípios de formação da imagem e aplicações em imagem funcional. *Revista Brasileira de Física Médica*, 2009. Disponível em: <<http://www.rbfm.org.br/rbfm/article/download/51/v3n1p117>>. Citado 3 vezes nas páginas 73, 74 e 75.
- MENICUCCI, N. C.; CAVES, C. M. Local realistic model for the dynamics of bulk-ensemble nmr information processing. *Physical Review Letters*, abr. 2002. Citado 5 vezes nas páginas 79, 80, 81, 82 e 83.
- NIELSEN, M. A.; CHUANG, I. L. *Quantum Computation and Quantum Information*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010. Citado na página 65.
- OLIVEIRA, I. S. et al. *NMR Quantum Information Processing*. [S.l.]: Elsevier, 2007. Citado 8 vezes nas páginas 58, 59, 60, 64, 66, 67, 68 e 69.
- OLIVEIRA, I. S.; SARTHOUR, R. S. Computação quântica e informação quântica. *Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas*, 2004. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/~qbitrmn/didaticos/cqiq.pdf>>. Acesso em: 06 abr. 2020. Citado na página 65.

- OLIVEIRA, I. S. et al. Computação quântica: manipulando a informação oculta do mundo quântico. *Revista Ciência Hoje*, v. 33, n. 193, 2003. Disponível em: <http://www.cbpf.br/~qbitrmn/divulgacao/artigo_CH.pdf>. Citado na página 20.
- PALHARES, R. M. *Análise Convexa*. 2020. Disponível em: <http://www.cpdee.ufmg.br/~palhares/bloco2_ftcr.pdf>. Acesso em: 2 mar. 2020. Citado na página 22.
- PINTO, D. de O. S. *Emaranhamento Térmico e Simulações Quânticas de Sistemas Magnéticos por Ressonância Magnética Nuclear*. Tese (Doutorado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, abr. 2009. Disponível em: <http://www.cbpf.br/~fmelo/thesis/tese_Diogo_qig_2009.pdf>. Citado 3 vezes nas páginas 56, 67 e 72.
- PIZA, A. F. R. de T. *Sistemas quânticos compostos e emaranhamento, sistemas quânticos abertos e decoerência*. 2009. Disponível em: <<http://www.fma.if.usp.br/~piza/EFT/2009.pdf>>. Acesso em: 29 maio 2020. Citado na página 93.
- PRAVIA, M. et al. Observations of quantum dynamics by solution-state nmr spectroscopy. *Concepts. Magn. Res.*, v. 1, 1999. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/%28SICI%291099-0534%281999%2911%3A4%3C225%3A%3AAID-CMR3%3E3.0.CO%3B2-E%3E>>. Citado na página 68.
- SALINAS, R. K. *QBQ5887 - Introdução à Ressonância Magnética Nuclear em Solução*. 2016. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/1795897/mod_resource/content/1/introducao_classica_portable%20_04_06_2016.pdf>. Citado na página 57.
- SARTHOUR, R. S. et al. Computação quântica via ressonância magnética nuclear. *Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas*, 2002. Disponível em: <http://www.cbpf.br/~labmag/CQ_RMN.pdf>. Acesso em: 5 abr. 2020. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 59.
- SCHACK, R.; CAVES, C. M. Classical model for bulk-ensemble NMR quantum computation. *Physical Review A*, dez. 1999. Citado na página 79.
- SHARF, Y.; HAVEL, T. F.; CORY, D. G. Spatially encoded pseudo-pure states for NMR quantum information processing. *Physical Review A*, 2000. Disponível em: <<https://arxiv.org/pdf/quant-ph/0005076.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 61.
- SILVA, U. B. da. *Um método de RMN no domínio do tempo para a caracterização e identificação de relaxações moleculares em sistemas orgânicos*. Dissertação (Mestrado) — Universidade de São Paulo, 2015. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/76/76131/tde-28042015-093817/publico/UilsonBarbosadaSilva_ME_corrigida.pdf>. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 64.
- SOUZA, A. M. de. *Um Estudo de Emaranhamento e Desigualdades de Bell em Sistemas Térmicos Magnéticos*. Tese (Doutorado) — Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2008. Disponível em: <http://www.cbpf.br/~qbitrmn/teses/tese_alexandre.pdf>. Citado 45 vezes nas páginas 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 62, 65, 66, 67, 68, 69, 71, 73, 74, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 85, 88, 89, 90, 92, 93, 94 e 95.
- STANESCU, T. D. *Introduction to Topological Quantum Matter & Quantum Computation*. [S.l.]: CRC Press, 2016. Citado na página 53.

STAPP, H. P. Bell's theorem and world process. *Il Nuovo Cimento*, v. 29, out. 1975. Citado na página 19.

SUSSKIND, L.; FRIEDMAN, A. *Quantum Mechanics: The Theoretical Minimum*. [S.l.]: Basic Books, 2014. Citado 14 vezes nas páginas 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 44, 45, 46 e 47.

TERHAL, B. M. Bell inequalities and the separability criterion. *Phys. Lett.*, 2000. Disponível em: <<https://arxiv.org/pdf/quant-ph/9911057.pdf>>. Citado na página 47.

VEDRAL, V.; PLENIO, M. Entanglement measures and purification procedures. *Phys. Rev.*, 1997. Disponível em: <<https://arxiv.org/pdf/quant-ph/9707035.pdf>>. Citado 2 vezes nas páginas 39 e 40.

WOOTTERS, W. K. Entanglement of formation of an arbitrary state of two qubits. *Phys.Rev.Lett.*, 1997. Citado na página 39.

WOOTTERS, W. K. Entanglement of formation and concurrence. *Quantum Information and Computation*, 2001. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/9a30/fda1eacdb8f14bb3df17bfc25a3a31288ef6.pdf>>. Citado 3 vezes nas páginas 37, 38 e 39.

Apêndices

APÊNDICE A – Quantidades Q

• $N = 2$ e $\mathcal{N} = 4$:

$$\begin{aligned}
 Q_{\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_1} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
 &= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3.(1-i)/\sqrt{3} \\ 3.(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3.(1-i)/\sqrt{3} \\ 3.(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
 &= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 7.5 + 0.0i & 4.8 - 4.8i & 4.8 - 4.8i & 0.0 - 6.1i \\ 4.8 + 4.8i & -2.0 + 0.0i & 6.1 + 0.0i & -1.3 + 1.3i \\ 4.8 + 4.8i & 6.1 + 0.0i & -2.0 + 0.0i & -1.3 + 1.3i \\ 0.0 + 6.1i & -1.3 - 1.3i & -1.3 - 1.3i & 0.5 + 0.0i \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_2} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
 &= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3.(1-i)/\sqrt{3} \\ 3.(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3.(-1+i)/\sqrt{3} \\ -3.(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
 &= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 7.5 + 0.0i & -4.8 + 4.8i & 4.8 - 4.8i & 0.0 + 6.1i \\ -4.8 - 4.8i & -2.0 + 0.0i & -6.1 + 0.0i & -1.3 + 1.3i \\ 4.8 + 4.8i & -6.1 + 0.0i & -2.0 + 0.0i & 1.3 - 1.3i \\ 0.0 - 6.1i & -1.3 - 1.3i & 1.3 + 1.3i & 0.5 + 0.0i \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_3} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
 &= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3.(1-i)/\sqrt{3} \\ 3.(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & -3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(-1+i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
 &= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} -2.0 + 0.0i & -4.8 - 4.8i & -1.3 + 1.3i & -6.1 + 0.0i \\ -4.8 + 4.8i & 7.5 + 0.0i & 0.0 + 6.1i & 4.8 - 4.8i \\ -1.3 - 1.3i & 0.0 - 6.1i & 0.5 + 0.0i & 1.3 + 1.3i \\ -6.1 + 0.0i & 4.8 + 4.8i & 1.3 - 1.3i & -2.0 + 0.0i \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_{\mathbf{t}_1, \mathbf{t}_4} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_4 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
 &= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3.(1-i)/\sqrt{3} \\ 3.(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & 3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(1-i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
 &= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} -2.0 + 0.0i & 4.8 + 4.8i & -1.3 + 1.3i & 6.1 + 0.0i \\ 4.8 - 4.8i & 7.5 + 0.0i & 0.0 - 6.1i & 4.8 - 4.8i \\ -1.3 - 1.3i & 0.0 + 6.1i & 0.5 + 0.0i & -1.3 - 1.3i \\ 6.1 + 0.0i & 4.8 + 4.8i & -1.3 + 1.3i & -2.0 + 0.0i \end{pmatrix}.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{t}_2, \mathbf{t}_1} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3(-1+i)/\sqrt{3} \\ -3(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3(1-i)/\sqrt{3} \\ 3(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 7.5 + 0.0i & 4.8 - 4.8i & -4.8 + 4.8i & 0.0 + 6.1i \\ 4.8 + 4.8i & -2.0 + 0.0i & -6.1 + 0.0i & 1.3 - 1.3i \\ -4.8 - 4.8i & -6.1 + 0.0i & -2.0 + 0.0i & -1.3 + 1.3i \\ 0.0 - 6.1i & 1.3 + 1.3i & -1.3 - 1.3i & 0.5 + 0.0i \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{t}_2, \mathbf{t}_2} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3(-1+i)/\sqrt{3} \\ -3(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3(-1+i)/\sqrt{3} \\ -3(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 7.5 + 0.0i & -4.8 + 4.8i & -4.8 + 4.8i & 0.0 - 6.1i \\ -4.8 - 4.8i & -2.0 + 0.0i & 6.1 + 0.0i & 1.3 - 1.3i \\ -4.8 - 4.8i & 6.1 + 0.0i & -2.0 + 0.0i & 1.3 - 1.3i \\ 0.0 + 6.1i & 1.3 + 1.3i & 1.3 + 1.3i & 0.5 + 0.0i \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{t}_2, \mathbf{t}_3} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3(-1+i)/\sqrt{3} \\ -3(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & -3(1+i)/\sqrt{3} \\ 3(-1+i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} -2.0 + 0.0i & -4.8 - 4.8i & 1.3 - 1.3i & 6.1 + 0.0i \\ -4.8 + 4.8i & 7.5 + 0.0i & 0.0 - 6.1i & -4.8 + 4.8i \\ 1.3 + 1.3i & 0.0 + 6.1i & 0.5 + 0.0i & 1.3 + 1.3i \\ 6.1 + 0.0i & -4.8 - 4.8i & 1.3 - 1.3i & -2.0 + 0.0i \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{t}_2, \mathbf{t}_4} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_4 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3(-1+i)/\sqrt{3} \\ -3(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & 3(1+i)/\sqrt{3} \\ 3(1-i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} -2.0 + 0.0i & 4.8 + 4.8i & 1.3 - 1.3i & -6.1 + 0.0i \\ 4.8 - 4.8i & 7.5 + 0.0i & 0.0 + 6.1i & -4.8 + 4.8i \\ 1.3 + 1.3i & 0.0 - 6.1i & 0.5 + 0.0i & -1.3 - 1.3i \\ -6.1 + 0.0i & -4.8 - 4.8i & -1.3 + 1.3i & -2.0 + 0.0i \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{t}_3, \mathbf{t}_1} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & -3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(-1+i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3.(1-i)/\sqrt{3} \\ 3.(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} -2.0 + 0.0i & -1.3 + 1.3i & -4.8 - 4.8i & -6.1 + 0.0i \\ -1.3 - 1.3i & 0.5 + 0.0i & 0.0 - 6.1i & 1.3 + 1.3i \\ -4.8 + 4.8i & 0.0 + 6.1i & 7.5 + 0.0i & 4.8 - 4.8i \\ -6.1 + 0.0i & 1.3 - 1.3i & 4.8 + 4.8i & -2.0 + 0.0i \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{t}_3, \mathbf{t}_2} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & -3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(-1+i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3.(-1+i)/\sqrt{3} \\ -3.(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} -2.0 + 0.0i & 1.3 - 1.3i & -4.8 - 4.8i & 6.1 + 0.0i \\ 1.3 + 1.3i & 0.5 + 0.0i & 0.0 + 6.1i & 1.3 + 1.3i \\ -4.8 + 4.8i & 0.0 - 6.1i & 7.5 + 0.0i & -4.8 + 4.8i \\ 6.1 + 0.0i & 1.3 - 1.3i & -4.8 - 4.8i & -2.0 + 0.0i \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{t}_3, \mathbf{t}_3} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & -3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(-1+i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & -3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(-1+i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 0.5 + 0.0i & 1.3 + 1.3i & 1.3 + 1.3i & 0.0 + 6.1i \\ 1.3 - 1.3i & -2.0 + 0.0i & 6.1 + 0.0i & -4.8 - 4.8i \\ 1.3 - 1.3i & 6.1 + 0.0i & -2.0 + 0.0i & -4.8 - 4.8i \\ 0.0 - 6.1i & -4.8 + 4.8i & -4.8 + 4.8i & 7.5 + 0.0i \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{t}_3, \mathbf{t}_4} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_4 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & -3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(-1+i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & 3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(1-i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 0.5 + 0.0i & -1.3 - 1.3i & 1.3 + 1.3i & 0.0 - 6.1i \\ -1.3 + 1.3i & -2.0 + 0.0i & -6.1 + 0.0i & -4.8 - 4.8i \\ 1.3 - 1.3i & -6.1 + 0.0i & -2.0 + 0.0i & 4.8 + 4.8i \\ 0.0 + 6.1i & -4.8 + 4.8i & 4.8 - 4.8i & 7.5 + 0.0i \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{t}_4, \mathbf{t}_1} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_4 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & 3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(1-i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3.(1-i)/\sqrt{3} \\ 3.(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} -2.0 + 0.0i & -1.3 + 1.3i & 4.8 + 4.8i & 6.1 + 0.0i \\ -1.3 - 1.3i & 0.5 + 0.0i & 0.0 + 6.1i & -1.3 - 1.3i \\ 4.8 - 4.8i & 0.0 - 6.1i & 7.5 + 0.0i & 4.8 - 4.8i \\ 6.1 + 0.0i & -1.3 + 1.3i & 4.8 + 4.8i & -2.0 + 0.0i \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{t}_4, \mathbf{t}_2} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_4 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_2 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & 3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(1-i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 + 3/\sqrt{3} & 3.(-1+i)/\sqrt{3} \\ -3.(1+i)/\sqrt{3} & 1 - 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} -2.0 + 0.0i & 1.3 - 1.3i & 4.8 + 4.8i & -6.1 + 0.0i \\ 1.3 + 1.3i & 0.5 + 0.0i & 0.0 - 6.1i & -1.3 - 1.3i \\ 4.8 - 4.8i & 0.0 + 6.1i & 7.5 + 0.0i & -4.8 + 4.8i \\ -6.1 + 0.0i & -1.3 + 1.3i & -4.8 - 4.8i & -2.0 + 0.0i \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{t}_4, \mathbf{t}_3} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_4 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_3 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & 3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(1-i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & -3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(-1+i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 0.5 + 0.0i & 1.3 + 1.3i & -1.3 - 1.3i & 0.0 - 6.1i \\ 1.3 - 1.3i & -2.0 + 0.0i & -6.1 + 0.0i & 4.8 + 4.8i \\ -1.3 + 1.3i & -6.1 + 0.0i & -2.0 + 0.0i & -4.8 - 4.8i \\ 0.0 + 6.1i & 4.8 - 4.8i & -4.8 + 4.8i & 7.5 + 0.0i \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
Q_{\mathbf{t}_4, \mathbf{t}_4} &= \frac{1}{4^2} (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_4 \cdot \boldsymbol{\sigma}) \otimes (\mathbb{1} + 3\mathbf{t}_4 \cdot \boldsymbol{\sigma}) = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & 3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(1-i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 - 3/\sqrt{3} & 3.(1+i)/\sqrt{3} \\ 3.(1-i)/\sqrt{3} & 1 + 3/\sqrt{3} \end{pmatrix} = \\
&= \frac{1}{4^2} \begin{pmatrix} 0.5 + 0.0i & -1.3 - 1.3i & -1.3 - 1.3i & 0.0 + 6.1i \\ -1.3 + 1.3i & -2.0 + 0.0i & 6.1 + 0.0i & 4.8 + 4.8i \\ -1.3 + 1.3i & 6.1 + 0.0i & -2.0 + 0.0i & 4.8 + 4.8i \\ 0.0 - 6.1i & 4.8 - 4.8i & 4.8 - 4.8i & 7.5 + 0.0i \end{pmatrix}.
\end{aligned}$$