



Universidade Federal de São Carlos
Centro Ciência e Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Taysa Mendes de Mendonça

**Engenharia de reservatórios com temperaturas efetivas arbitrárias e
máquinas térmicas quânticas para sistemas de spins nucleares**

São Carlos
2021

Taysa Mendes de Mendonça

Engenharia de reservatórios com temperaturas efetivas arbitrárias e máquinas térmicas quânticas para sistemas de spins nucleares

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física, ao Programa de Pós Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos.

Orientador: Prof. Dr. Celso Jorge Villas-Bôas

São Carlos
2021

Mendonça, Taysa Mendes de

Engenharia de reservatórios com temperaturas efetivas arbitrárias e máquinas térmicas quânticas para sistemas de spins nucleares / Taysa Mendes de Mendonça -- 2021. 101f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Celso Jorge Villas-Boas

Banca Examinadora: Halyne Silva Borges, Miled Hassan Youssef Moussa, Vivaldo Leiria Campo Junior, Eduardo Ribeiro de Azevedo

Bibliografia

1. Informação quântica. 2. Termodinâmica quântica. 3. Ressonância magnética nuclear. I. Mendonça, Taysa Mendes de. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Taysa Mendes de Mendonça, realizada em 24/05/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Celso Jorge Villas Boas (UFSCar)

Prof. Dr. Halyne Silva Borges (IFTM)

Prof. Dr. Miled Hassan Youssef Moussa (USP)

Prof. Dr. Vivaldo Leiria Campo Junior (UFSCar)

Prof. Dr. Eduardo Ribeiro de Azevedo (IFSC/USP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Marina e Ismael.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, prof. Celso Villas-Bôas por todo tempo dedicado a mim, por toda paciência, empenho e confiança.

Agradeço aos professores Alexandre Martins, Ivan Oliveira e Roberto Sarthour, do CBPF, pela disponibilização do laboratório de RMN e por todas as discussões acerca dos experimentos e, assim, possibilitando a construção deste trabalho. Agradeço também ao prof. Norton de Almeida da UFG por todas as discussões e correções do trabalho, agradeço também pela confiança que foi depositada em mim.

Agradeço aos colegas de grupo por todas as conversas e momentos de distração que tornaram mais agradável meu período de doutorado.

O último ano do meu doutorado foi marcado por grandes perdas familiares. Não poderia deixar de registrar meu agradecimento póstumo à minha avó Verônica Mendonça, à minha prima Carina Maestrello e aos meus tios Valteir e José Maestrello. Agradeço por cada abraço dado ao longo de todos os anos da minha vida.

Agradeço aos meus pais, Marina Guimarães e Ismael Mendonça, e à minha avó, Lisete Guimarães, por todo apoio e carinho que sempre me deram.

Agradeço à Capes pelo financiamento da bolsa de pesquisa e ao INCT-IQ pelo financiamento das viagens para realizações de medidas, ambas agências foram essenciais para a realização deste trabalho.

RESUMO

MENDONÇA, T. M. *Engenharia de reservatórios com temperaturas efetivas arbitrárias e máquinas térmicas quânticas para sistemas de spins nucleares*. 2021. 101f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

Neste trabalho mostramos como projetar reservatórios com diferentes temperaturas efetivas para um sistema de único q-bit (*quantum bit*). Para esse fim, construímos uma interação apropriada entre um q-bit, isto é, um spin nuclear de ^{13}C , e um reservatório, no nosso caso, um grande número de spins nucleares de hidrogênios que atuam como banho de spins. Para tal estudo, usamos a estrutura carbono-hidrogênio presente na amostra policristalina de adamantano. A interação que buscamos é construída aplicando-se uma sequência de pulsos de radiofrequência específica usando a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN). A temperatura de todo o sistema pode ser controlada pela preparação do estado inicial dos spins nucleares dos hidrogênios e, assim, mostramos como construir reservatórios com temperaturas arbitrárias, inclusive temperaturas efetivas negativas. Como aplicação desses reservatórios artificiais, investigamos a implementação de máquinas térmicas quânticas. Primeiramente realizamos um experimento no qual um motor térmico quântico trabalha sob dois reservatórios, um a uma temperatura de spin positiva e outro a uma temperatura de spin efetiva negativa. Usamos a molécula de clorofórmio líquido para simular o sistema de q-bits. Mostramos que a eficiência dessa máquina térmica pode ser maior do que quando os dois reservatórios estão em temperaturas positivas. Também demonstramos um resultado contra intuitivo, em que a eficiência do ciclo de Otto pode ser superada e quando a máquina térmica quântica opera em um tempo finito, isto é, de forma não adiabática. Por fim, implementamos uma máquina térmica quântica que opera em um único reservatório a uma temperatura negativa efetiva cuja eficiência é sempre 100%, independente da transformação unitária realizada no q-bit, desde que seu estado final seja diferente de seu estado inicial. Nesse experimento utilizamos novamente a estrutura carbono-hidrogênio presente na amostra policristalina de adamantano. Até onde sabemos, essa é a máquina térmica quântica mais simples e eficiente já construída. Para todas as etapas, mostramos que os resultados previstos teoricamente estão em muito boa concordância com os dados experimentais.

Palavras-chave: Informação quântica. Q-bit. Termodinâmica Quântica. RMN.

ABSTRACT

MENDONÇA, T. M. *Reservoir engineering with arbitrary effective temperatures and quantum thermal machines for nuclear spin systems*. 2021. 101f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021.

In this work we show how to engineer reservoirs with different effective temperatures for a single qubit (quantum bit) system. To that end, we built an appropriate interaction between a qubit, that is, a ^{13}C nuclear spin, and a reservoir, in our case, a large number of nuclear hydrogen spins that act as a spin bath. For this study, we used the carbon-hydrogen structure present in the polycrystalline sample of adamantane. The interaction we seek is built by applying a sequence of specific radiofrequency pulses using the technique of nuclear magnetic resonance (NMR). The temperature of the entire system can be controlled by preparing the initial state of the nuclear hydrogen spins and, thus, we show how to build reservoirs with arbitrary temperatures, including negative effective ones. As an application of these artificial reservoirs, we investigated the implementation of quantum thermal machines. First, we performed an experiment in which a quantum thermal machine works under two reservoirs, one at a positive and the other at an effective negative spin temperature. We use the liquid chloroform molecule to simulate the qubit system. We show that the efficiency of this thermal machine can be greater than the case when the two reservoirs are at positive temperatures. We also demonstrate a counterintuitive result, in which the efficiency of the Otto cycle can be surpassed and when the quantum thermal machine operates in a finite time, that is, in a non-adiabatic manner. Finally, we implemented a quantum thermal machine that operates in a single reservoir at an effective negative temperature whose efficiency is always 100%, regardless of the unitary transformation carried out on the qubit, as long as its final state is different from its initial one. In this experiment we again use the carbon-hydrogen structure present in the polycrystalline sample of adamantane. As far as we know, this is the simplest and most efficient quantum thermal machine ever built. For all steps, we show that the theoretically predicted results are in very good agreement with the experimental data.

Keywords: Quantum Information. Qubit. Quantum Thermodynamic. NMR.

Lista de Figuras

1	Diagrama $P - V$ de um ciclo de Carnot para um gás real.	17
2	Ciclo reversível em um diagrama $Y - X$. Esse mesmo ciclo pode ser subdividido em vários outros subciclos, que formam um caminho fechado em ziguezague, o qual é composto de processos isotérmicos e adiabáticos. X e Y são respectivamente a um deslocamento e uma força.	20
3	Esquema de níveis de energia de um spin 1/2 com populações referentes a (a) temperatura positiva, (b) temperatura negativa e (c) temperatura infinita.	24
4	Os dois cones de precessão para um ensemble de spins 1/2 submetido a um campo magnético externo estático B_0	28
5	Os efeitos do campo rf na magnetização nuclear.	30
6	Sequência do processo de relaxação do spin nuclear após um pulso de $\pi/2$	33
7	Simulação do espectro do FID com domínio no tempo (a) e com domínio na frequência (b) de um núcleo de 1H na molécula de clorofórmio líquido.	35
8	Sequência de pulsos de rf para a criação do estado pseudo-puro $ 00\rangle$ partindo de um estado em equilíbrio térmico.	37
9	Sistema de q-bits: (a) Espectro de RMN e molécula de adamantano e (b) modelo de sistema de spins usado: spin nuclear do ^{13}C acoplado a duas cadeias lineares de spins nucleares de 1H	40
10	Sequência de pulsos de rf usada para obter um Hamiltoniano efetivo que permita a troca de energia entre o sistema e o ambiente (conjunto de spins de hidrogênio).	42
11	Valor esperado da componente z da magnetização em função do tempo para a dinâmica do spin nuclear de ^{13}C calculado via teoria de campo médio.	50
12	Componente z da magnetização do spin nuclear do ^{13}C em uma cadeia contendo (a) 6, (b) 8 e (c) 10 spins de hidrogênios.	51
13	Componente z da magnetização do spin nuclear do carbono em função do tempo e do número total de spins do ambiente.	52
14	Emaranhamento de formação (EoF) entre o carbono e os primeiros hidrogênios das duas cadeias de spins em função do tempo e do número total de spins do ambiente.	53
15	Componente z da magnetização normalizada do spin nuclear do carbono em função do tempo para diferentes estados iniciais.	54
16	Matrizes de processo χ_{mn} teóricas e experimentais dos processos de termização das Figuras 15(a) e 15(b).	56
17	Diagrama esquemático de mecanismo quântico do ciclo de Otto baseado em um sistema de dois níveis.	58
18	Molécula de clorofórmio.	59

19	Esquema do ciclo Otto.	60
20	Circuito para o protocolo de implementação da nossa máquina térmica de Otto.	61
21	Probabilidade de transição ξ versus população do estado excitado P_e^b do spin nuclear ^{13}C e tempo de expansão/compressão τ	68
22	Eficiência (η) como função da população (P_e^b) do estado excitado para vários tempos finitos τ de expansão/compressão.	70
23	Eficiência (η) como função de P_e^b (população do estado excitado) para diferentes razões entre as frequências ν_1 e ν_2	71
24	Esboço da evolução da população durante os quatro estágios do ciclo para $\tau = 200 \mu s$ e as populações-alvo $P_e^a = 0,26$ e $P_e^b = 0,81$. Aqui usamos $\nu_1 = 2,0$ kHz e $\nu_2 = 3,6$ kHz.	72
25	Esquema do ciclo de um único reservatório no qual a etapa 1 corresponde à etapa de evolução unitária e 2 corresponde a etapa de termalização com o reservatório com temperatura negativa.	73
26	População (P_e) do estado excitado como uma função do tempo para diferentes operações unitárias.	74
27	População do estado excitado (P_e) versus tempo de pulso das evoluções unitárias U_x (a e b), U_y (c e d) e U_π (e e f). As Figuras (a), (c) e (e) mostram o efeito da operação no spin ^{13}C enquanto (b), (d) e (f) mostram o mesmo efeito (em média) nos spins do hidrogênio.	75
28	Relação entre as coordenadas cartesianas x , y e z e as coordenadas polares r , θ e φ que descrevem a posição de dois momentos magnéticos μ_1 e μ_2 . Por simplicidade tomamos o momento μ_1 como fixo na origem do sistema de coordenadas.	97
29	Níveis de energia de dois spins idênticos interagentes e as possíveis interações.	100

Lista de Tabelas

1	Matrizes densidade experimentais e teóricas referentes a ρ_1, ρ_2, ρ_3 e ρ_4 para $\tau = 200\mu s$ e as populações $P_e^a = 0,26$ e $P_e^b = 0,81$, e as respectivas fidelidades.	71
2	Magnetização após as operações unitárias aplicadas na construção da máquina térmica de um reservatório.	74
3	Valores de $\langle W \rangle$, $\langle Q \rangle$ e η obtidos nos experimento da máquina térmica de um único reservatório a temperatura efetiva negativa.	79

Sumário

1	Introdução	11
2	Princípios da Termodinâmica e Mecânica Estatística	15
2.1	Máquinas Térmicas	16
2.2	Energia livre e potenciais termodinâmicos	21
2.2.1	Entalpia	21
2.2.2	Energia de Helmholtz	22
2.2.3	Energia de Gibbs	22
2.3	Temperatura de spins	23
3	Princípios Básicos da Ressonância Magnética Nuclear	26
3.1	Efeitos do campo magnético estático	26
3.2	Efeitos do campo magnético oscilante	27
3.3	Acoplamento dipolar	29
3.4	Acoplamento escalar	31
3.5	Relaxação	32
3.6	FID	34
3.7	Tomografia de estado quântico	35
3.8	Estado pseudo-puro	36
4	Engenharia de Reservatórios para Sistemas de Spins	38
4.1	Sistema	39
4.2	Dinâmica	41
4.3	Evolução do sistema: teoria de campo médio	46
4.4	Evolução do sistema: equação de Schrödinger	50
5	Construção de Motores Quânticos Operando com Reservatórios à Temperatura Efetiva Negativa	57
5.1	Motor quântico de Otto que opera com um reservatório a temperatura efetiva negativa	58
5.1.1	Sistema	58
5.1.2	Motor quântico de Otto	59
5.2	Máquina térmica quântica operando com um único reservatório	72
6	Conclusão	80
	Referências	83

1 Introdução

A mecânica quântica foi criada no início do século XX e se tornou a principal teoria para explicar fenômenos em sistemas microscópicos. Ao contrário da mecânica clássica, a mecânica quântica possui características probabilísticas. Um exemplo disso é a impossibilidade da mecânica quântica prever a posição de um elétron em um átomo em um instante de tempo, sendo possível apenas dar uma probabilidade dele ser encontrado em uma determinada região. Em 1935, Albert Einstein, Boris Podolsky e Nathan Rosen publicaram um artigo [1] cujo objetivo era demonstrar que a Mecânica Quântica é uma teoria incompleta. Nesse artigo os autores apontaram pela primeira vez uma estranha propriedade de alguns estados quânticos, que foram batizados pelo físico austríaco Erwin Schrödinger como estados emaranhados [2]. Esse trabalho de Einstein, Podolsky e Rosen, cujos argumentos foram contestados no mesmo ano por N. Bohr [3], entrou para a história da física como o “paradoxo de EPR”. Hoje, superposição de estados e estados emaranhados são apontados como os principais recursos para o ganho de poder de processamento dos computadores quânticos com relação aos clássicos. A primeira vez que foi argumentado que sistemas quânticos pudessem oferecer algo novo para a computação foi em 1982, por Richard Feynman [4]. Segundo Feynman, nenhuma máquina de Turing (clássica) seria capaz de simular alguns fenômenos quânticos sem introduzir um fator exponencial em seu desempenho. Ele então propôs que apenas um “simulador quântico universal” seria capaz de fazê-lo eficientemente. Essas contribuições serviram para conceber a ideia das áreas de pesquisa conhecidas hoje como Computação Quântica e Informação Quântica. A computação clássica tem como unidade fundamental de informação o bit, que pode possuir valores de '1' ou '0', que são referentes, respectivamente, a ter ou não ter corrente passando em um circuito. Em analogia ao bit, a computação quântica tem a figura do q-bit - ou *qubit*, do inglês *quantum bit* - que é associado a qualquer objeto quântico com dois estados bem definidos. Diferentemente do bit clássico, o bit quântico pode aparecer em uma superposição de estados, ou seja

$$|\psi\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle, \quad (1.1)$$

onde a e b pertencem ao conjunto de números complexos e podem assumir valores (módulo) entre zero e um. $|0\rangle$ e $|1\rangle$ são autoestados da base computacional sendo

$$|0\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.2)$$

e

$$|1\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix}. \quad (1.3)$$

Há uma grande variedade de sistemas físicos que possuem dois estados bem definidos e que podem ser manipulados por diferentes técnicas, portanto podem ser tratados como q-bits.

Em particular, neste trabalho usaremos a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), essa técnica pode ser usada em qualquer sistema que possua momento magnético não nulo. O termo ressonância implica que estamos em sintonia com uma frequência natural do sistema magnético, neste caso, correspondente à frequência de precessão do momento magnético em um campo magnético estático. Uma das razões para o impacto de ressonância magnética é a sua capacidade de obtenção de informações em nível atômico. A RMN é uma importante ferramenta experimental para os estudos e caracterização de materiais, desde moléculas em soluções a meios porosos, possuindo, também, aplicações em caracterização de imagens na área médica e biológica [5–10]. Os experimentos de RMN consistem na aplicação de campos de radiofrequência (rf) em um núcleo submetido a um campo estático [5, 11]. O campo de rf deve estar sintonizado à frequência de ressonância do núcleo que se quer observar. Fazendo isso é possível manipular a magnetização dos spins nucleares do núcleo em questão. O sinal de RMN consiste em uma força eletromotriz gerada pelas precessões que a magnetização realiza em torno do campo externo antes de alcançar o equilíbrio, após a aplicação dos campos de rf. Este sinal é chamado de FID, sigla em inglês para *Free Induction Decay*. O FID é diretamente ligado ao tempo de decaimento da magnetização no plano perpendicular ao campo estático, o chamado tempo de relaxação transversal ou simplesmente T_2 . Nos sólidos, T_2 é muito curto, o que torna difícil a observação do sinal do FID. Porém, em 1950, Hahn [12] observou o aparecimento de outro sinal em um tempo τ após um segundo campo de rf ser aplicado. Este sinal ficou conhecido como Eco de Spin e tornou possível o uso da técnica de RMN em sólidos sem que houvesse perda de informação no sinal. Cada spin nuclear pode ser entendido como um q-bit e o uso da técnica de RMN proporciona a fácil manipulação das populações e das coerências de spins, fazendo dela uma técnica importante no estudo da computação quântica [11, 13].

O estudo da termodinâmica quântica nos permitiu uma compreensão mais profunda das leis fundamentais da termodinâmica e suas limitações que aparecem quando os efeitos quânticos são levados em consideração [14]. Nesse contexto, as máquinas térmicas quânticas, que empregam sistemas quânticos como meio de trabalho, nos permite investigar os limites fundamentais da eficiência das máquinas térmicas [15, 16]. Por outro lado, temperatura negativa tem sido um dos tópicos atuais mais empolgantes da física contemporânea, estando sujeita ao ceticismo e críticas na comunidade científica. Este tópico surgiu em 1951, quando Purcell [17] produziu estados de spin com população invertida pela primeira vez e considerou a possibilidade de descrevê-los como estados em temperaturas negativas de spin. Em 1956, Ramsey [18] estudou esses estados teoricamente, considerando-os como estados de equilíbrio termodinâmico, e discutiu as consequências nas bases da termodinâmica decorrentes da incorporação de temperaturas negativas. A consequência mais impressionante é a necessidade de modificações nas declarações de Clausius e Kelvin-Planck da segunda lei da termodinâmica. Depois de mais de 60 anos desde o experimento realizado por Purcell [17], outro experimento [19, 20] envolvendo temperaturas negativas chamou atenção e desencadeou uma discussão sobre a definição de entropia de equilíbrio na mecânica estatística [21–30]. Recentemente, H. Struchtrup [31] estudou esse assunto de

um ponto de vista diferente, considerando estados em temperaturas negativas como estados de não-equilíbrio, referindo-se a eles como estados instáveis de temperatura ou estados com temperaturas negativas aparentes, mantendo assim as bases da termodinâmica inalteradas. Embora o conceito de temperatura negativa tenha se mostrado controverso, felizmente não é necessário entrar neste debate para investigar um motor térmico operando em tais ambientes.

Nesta tese mostramos, tanto teórica quanto experimentalmente, que máquinas térmicas quânticas que trabalham com um dos reservatórios a uma temperatura efetiva negativa apresentam comportamentos contraintuitivos como maior eficiência na execução de ciclos não adiabáticos [32], ao contrário do comportamento usual das máquinas térmicas clássicas, que fornecem sua eficiência máxima somente em processos estritamente adiabáticos. Mostramos que a temperatura do meio de trabalho é simulada preparando adequadamente o q-bit em um estado térmico. Portanto, a questão natural é: podemos realmente preparar um reservatório real com temperatura arbitrária, até uma temperatura efetiva negativa? Empregando técnicas de engenharia de reservatórios [33, 34], no Capítulo 4 desta tese mostramos, experimentalmente, que isso é realmente possível. A ideia por trás da engenharia de reservatórios se baseia na manipulação da interação sistema-ambiente, a fim de levar a dinâmica do sistema ao estado desejado [33]. Essa técnica foi aplicada com bastante sucesso, por exemplo, para investigar a decoerência dos estados de superposição de movimento de um íon aprisionado acoplado a reservatórios modificados [34] e para se construir um reservatório de vácuo comprimido para átomos de dois níveis [35]. Também existem propostas teóricas para aplicar técnicas de engenharia de reservatórios para proteger a superposição arbitrária de estados de movimento de íons aprisionados [36], para preparar estados comprimidos de sistemas bosônicos de um [37] ou dois modos harmônicos [38, 39], para executar rotações sem decoerência em átomos de dois níveis [40], para implementar computação quântica e engenharia de estados quânticos conduzida por dissipação [41], e para controlar dois ensembles de spins acoplados individualmente ao mesmo reservatório [42]. A engenharia de reservatório também já foi aplicada em sistemas de spins usando a técnica de RMN, por exemplo, para construir um banho dependente do tempo [43] ou uma força de acoplamento sistema-banho ajustável [44].

Esta tese está dividida em quatro capítulos principais, no Capítulo 2 fazemos uma revisão dos conceitos da termodinâmica e da mecânica estatística importantes para a compreensão do funcionamento das máquinas térmicas quânticas. No Capítulo 3 expomos os conceitos da RMN importantes para o trabalho, levando em consideração amostras de clorofórmio (líquido) e adamantano (sólido paramagnético), tais amostras foram utilizadas nos experimentos apresentados nesta tese. Já no Capítulo 4 mostramos como construir reservatórios a temperaturas arbitrárias para um sistema de spin (q-bit), mesmo a temperaturas negativas efetivas. No Capítulo 5 apresentamos a realização de uma máquina térmica de Otto, que opera com reservatórios a temperaturas positiva e negativa. Também no Capítulo 5 usamos um dos reservatórios construídos no Capítulo 4 para mostrar que podemos ter uma máquina térmica que funciona com um único reservatório, caso este possua temperatura efetiva negativa. Mostramos também que, neste caso,

obtemos sempre rendimento máximo independente da evolução unitária realizada no processo, desde que o estado final do q-bit seja diferente do seu estado inicial.

2 Princípios da Termodinâmica e Mecânica Estatística

O conceito de calor foi discutido por séculos e a definição mais aceita hoje é que “o calor é a energia que é transferida entre um sistema e sua vizinhança em virtude apenas de uma diferença de temperatura” [45]. A quantidade de calor necessária para elevar a temperatura de 1g de uma dada substância em 1°C é chamada calor específico c . Assim, a quantidade de calor (ΔQ) necessária para alterarmos a temperatura de m gramas de uma dada substância é simplesmente

$$\Delta Q = mc\Delta T = C\Delta T, \quad (2.1)$$

onde $C = mc$ é a capacidade térmica da amostra e ΔT é a variação da temperatura sofrida.

A primeira lei da Termodinâmica estabelece uma relação entre calor e trabalho. A realização de trabalho W consiste em um deslocamento causado pela ação de uma força sofrido por um sistema. Podemos, portanto, escrever a quantidade de trabalho como o produto da força pela componente do deslocamento paralelo à força (direção x , por exemplo), ou seja $dW = -Fdx$, ou ainda

$$dW_{i \rightarrow f} = Fdx = PAdx = -PdV, \quad (2.2)$$

onde $Adx = -dV$. O sinal negativo garante que dV represente uma compressão, dando origem a um trabalho positivo feito *sobre* o sistema e, inversamente, um dV positivo representará uma expansão que resulta em um trabalho negativo, portanto o trabalho é feito *pelo* sistema, que é baseado na convenção de que o trabalho realizado sobre um sistema aumenta a sua energia [45].

Enunciamos, então, a primeira lei da termodinâmica [46]: “O trabalho realizado para levar um sistema *termicamente isolado* de um dado estado inicial a um dado estado final é independente do caminho”. Logo, o trabalho só depende dos estados inicial e final.

A energia interna U é uma quantidade associada ao trabalho. Quando não há troca de calor com o ambiente, ou seja $Q = 0$, dizemos que o trabalho é adiabático e podemos escrevê-lo como:

$$U_f - U_i = W_{i \rightarrow f}, \quad (2.3)$$

se $U_f > U_i$, teremos um trabalho realizado sobre o sistema. Por simplicidade, passaremos a escrever somente $\Delta U = W$.

O princípio de conservação de energia nos diz que a quantidade total de energia em um sistema isolado permanece constante. Quando o trabalho não é adiabático a energia não é exclusivamente usada para a execução de trabalho. Essa energia que não é utilizada em trabalho é transferida em forma de calor para a vizinhança do sistema, isto ocorre porque há diferença de temperatura entre o sistema e sua vizinhança [45]. Levando-se em conta a energia trocada com o ambiente na forma de calor, a primeira lei escreve-se como

$$\Delta U = Q + W, \quad (2.4)$$

sendo $Q > 0$ o calor transferido para o sistema, ou seja, o sistema ganha energia, enquanto $Q < 0$ é o calor transferido do sistema para a sua vizinhança, portanto, o sistema perde energia. A equação (2.4) é conhecida como a formulação matemática da primeira lei da termodinâmica.

Quando um sistema exerce uma força em seu entorno e ocorre um deslocamento, o trabalho realizado pelo/sobre o sistema é chamado de trabalho externo. Já o trabalho realizado no interior do sistema é chamado de trabalho interno. As interações de moléculas, átomos ou elétrons podem resultar em trabalho interno [45]. O trabalho interno deve ser discutido no ponto de vista microscópico onde considera-se que um sistema consiste em um número enorme de N partículas (subsistemas) cujas energias são $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_N$. Devido ao tamanho reduzido desses novos subsistemas, as aproximações empregadas na termodinâmica convencional não são mais válidas e devemos estudar estes sistemas usando a mecânica estatística.

Um problema fundamental da termodinâmica quântica é encontrar o número de partículas em cada um dos estados de energia microscópicos (conhecidos como populações dos estados) quando o equilíbrio é alcançado [45]. Na termodinâmica fora do equilíbrio podemos tratar a energia interna, calor, trabalho e entropia como quantidades estocásticas [47], ou seja, que tem uma distribuição de probabilidade associada pois estas não possuem valores bem definidos. Durante todo trabalho desenvolvido nesta tese consideramos sistemas fora do equilíbrio, porém, como todos os experimentos foram realizados em tempos pequenos o bastante para desprezarmos efeitos de relaxação, podemos considerar que em todos os casos nossos sistemas estarão em equilíbrio local, portanto, sempre fazendo valer as leis da termodinâmica clássica.

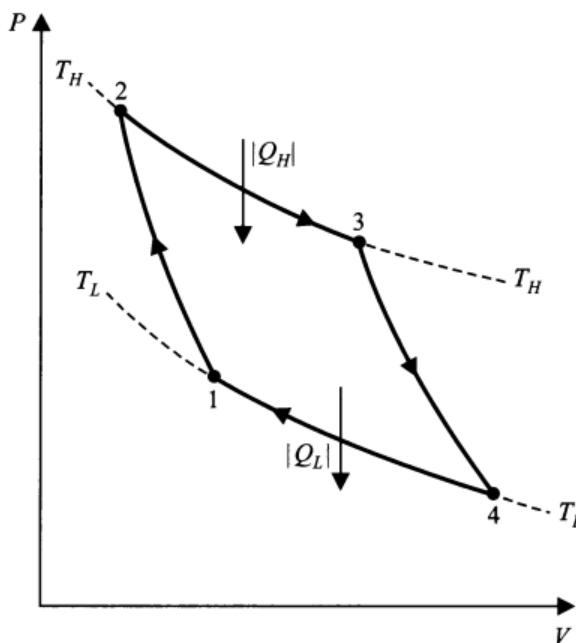
2.1 Máquinas Térmicas

A primeira lei da termodinâmica estabelece uma relação entre calor, trabalho e incorpora o princípio geral de conservação de energia. Já a segunda lei nos diz que, mesmo em situações em que a primeira lei é respeitada, nem todos os processos podem ocorrer. Por exemplo, tendo dois subsistemas inicialmente em equilíbrio termodinâmico a temperaturas distintas, uma vez colocados em contato o calor *já* poderá fluir para o sistema com maior temperatura, sendo este o único efeito, embora tal processo não viole a primeira lei da termodinâmica (conservação de energia). Em situações em que os subsistemas estejam fora do equilíbrio ou em que tenhamos outros efeitos (realização de trabalho, por exemplo), então diversos resultados podem aparecer, sem qualquer violação da segunda lei. Desse modo, para estudar o processo de transformação de calor em trabalho é preciso pensar em um processo onde essa conversão possa ser repetida, ou seja, um ciclo. Em um processo cíclico não é possível converter calor de um reservatório quente em trabalho sem ao mesmo tempo transferir algum calor para um reservatório mais frio [45]. A segunda lei, portanto, é mais facilmente discutida em termos de um motor térmico ideal, a construção de motores térmicos é baseada na observação de que parte do calor pode ser transformado em trabalho quando este flui de um reservatório a uma temperatura alta para outro a uma temperatura mais baixa [48]. Carnot estudou as primeiras máquinas térmicas em 1824 e propôs um mecanismo térmico que consiste apenas em etapas reversíveis, como mostrado na

Figura 1. Nesse mecanismo, os processos são:

1. Processo 1 → 2: compressão adiabática (sem troca de calor) reversível. Aumento da temperatura $T_L \rightarrow T_H$;
2. Processo 2 → 3: expansão isotérmica (temperatura constante) reversível e absorção de calor $|Q_H|$ de um reservatório quente à temperatura T_H ;
3. Processo 3 → 4: expansão adiabática reversível. Diminuição da temperatura $T_H \rightarrow T_L$;
4. Processo 4 → 1: compressão isotérmica reversível e despejo de calor $|Q_L|$ em um reservatório frio à temperatura T_L .

Figura 1: Diagrama $P - V$ de um ciclo de Carnot para um gás real.



Fonte: Zemansky, 1997, p.170.

A segunda lei nos permite calcular a eficiência η de um motor que transforma o calor em trabalho. η é dada pela razão entre o trabalho realizado e o calor absorvido:

$$\eta = -\frac{\Delta W_{tot}}{\Delta Q_H}. \quad (2.5)$$

Da primeira lei temos que:

$$dU_{tot} = dQ_{tot} + dW_{tot}, \quad (2.6)$$

como a energia interna U é variável de estado (independente do caminho), para um ciclo completo ΔU_{tot} deve ser zero, logo:

$$\Delta W_{tot} = -\Delta Q_{tot} = -(|Q_H| - |Q_L|). \quad (2.7)$$

Das equações (2.5) e (2.7):

$$\eta = -\frac{-(|Q_H| - |Q_L|)}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}. \quad (2.8)$$

Um motor com eficiência máxima é aquele que converte em trabalho todo o calor que é absorvido, porém este tipo de motor não existe na natureza. Foi a partir deste fato que Clausius, em 1850, afirmou que “é impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente” e, em 1873, Kelvin também afirmou que “é impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho”. Estas afirmações se tornaram formas diferentes de enunciar a segunda lei da termodinâmica [46]. A eficiência de uma máquina térmica depende apenas das duas temperaturas dos reservatórios, ou seja

$$\frac{|Q_L|}{|Q_H|} = f(T_H, T_L). \quad (2.9)$$

A função $f(T_H, T_L)$ pode ser determinada se as propriedades termodinâmicas da substância forem conhecidas. Por exemplo, para um gás ideal $PV = nRT$ é a equação de estado e $U = \frac{3}{2}nRT$ sua energia interna (função apenas da temperatura), onde R é a constante universal dos gases e n é o número de mols do gás (constante durante todo o ciclo). Quando consideramos somente os caminhos isotérmicos:

$$dU = \frac{3}{2}nRdT = 0 \quad (2.10)$$

e

$$dQ = dW = nRT \frac{dV}{V}. \quad (2.11)$$

Logo

$$Q_{23} = Q_H = nRT_H \int_{V_2}^{V_3} \frac{dV}{V} = nRT_H \ln \left(\frac{V_3}{V_2} \right). \quad (2.12)$$

Da mesma forma:

$$Q_{41} = Q_L = nRT_L \ln \left(\frac{V_1}{V_4} \right) < 0. \quad (2.13)$$

Desde que $V_2 > V_3$ e $V_4 > V_1$, então $Q_H > 0$ e $Q_L < 0$, o calor será absorvido no caminho $2 \rightarrow 3$ e ejetado em $4 \rightarrow 1$. Considerando agora os caminhos adiabáticos:

$$dQ = 0 = dU + PdV = \frac{3}{2}nRdT + PdV, \quad (2.14)$$

Usando a equação de estado:

$$\frac{3}{2} \frac{PV}{T} dT = -PdV, \quad (2.15)$$

logo

$$T_H V_3^{3/2} = T_L V_4^{3/2} \quad (2.16)$$

e

$$T_L V_1^{3/2} = T_H V_2^{3/2}, \quad (2.17)$$

de modo que

$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2}. \quad (2.18)$$

Podemos, então, reescrever a equação (2.8) como:

$$\eta = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{nRT_L \ln(V_4/V_1)}{nRT_H \ln(V_3/V_2)} = 1 - \frac{T_L}{T_H}, \quad (2.19)$$

portanto,

$$f(T_H, T_L) = \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = \frac{T_L}{T_H}. \quad (2.20)$$

Usando o fato de que $Q_L < 0$, podemos escrever

$$\frac{Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} = 0. \quad (2.21)$$

Quando consideramos uma curva fechada, podemos dividi-la em várias linhas adiabáticas ligadas por isotermas como mostrado na Figura 2. Se olharmos o caminho *abcd* vemos que há um ciclo de Carnot com duas curvas adiabáticas, *bc* e *da*, e duas isotermas, *ab* (temperatura T_1 e calor absorvido Q_1) e *cd* (temperatura T_2 e calor rejeitado Q_2). Dessa forma, a equação (2.21) ainda é válida e podemos generalizá-la para todo o contorno da curva:

$$\sum_j \frac{\Delta Q_j}{T_j} = 0, \quad (2.22)$$

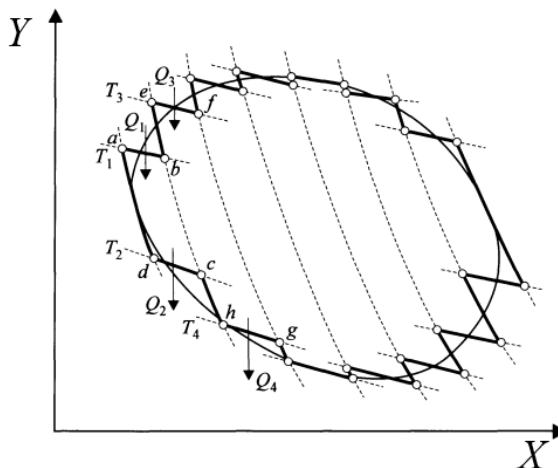
ou ainda

$$\oint \frac{dQ_j}{T_j} = 0, \quad (2.23)$$

este resultado é conhecido como teorema de Clausius.

A segunda lei também nos permite introduzir uma nova variável de estado, a entropia S , a qual nos fornece uma medida do grau de desordem em um sistema. Ela é uma função importante para se determinar a estabilidade dos estados de um dado sistema. A mudança de entropia de

Figura 2: Ciclo reversível em um diagrama $Y - X$. Esse mesmo ciclo pode ser subdividido em vários outros subciclos, que formam um caminho fechado em zigue-zague, o qual é composto de processos isotérmicos e adiabáticos. X e Y são respectivamente a um deslocamento e uma força.



Fonte: Zemansky, 1997, p.188.

qualquer sistema e seu entorno, considerada em conjunto, é sempre positiva e se aproxima de zero para qualquer processo que se aproxima da reversibilidade [48]. Escrevemos, então, a quantidade:

$$dS \equiv \frac{dQ}{T}, \quad (2.24)$$

que pode ser considerada uma nova variável de estado já que a integral de dS sobre um caminho fechado é zero [48].

Se um reservatório à temperatura T absorve um calor Q de um sistema que esteja em contato com ele, haverá uma mudança de entropia do reservatório de Q/T . Essa troca de calor pode ser feita de forma reversível. Para isso, temos que supor um conjunto de reservatórios, cada um com uma temperatura T_k que difere um do outro por um infinitésimo de temperatura dT . Quando então consideramos a mudança na entropia do universo (variação da entropia do sistema mais a variação da entropia do reservatório) provocada por um processo reversível, haverá um fluxo de calor entre o sistema e o conjunto de reservatórios com temperaturas que variam de T_i a T_f . Durante qualquer etapa infinitesimal do processo, uma quantidade de calor dQ_R é transferida entre o sistema e um dos respectivos reservatórios, à temperatura T_k , ou seja, a entropia do sistema vai mudar em $+dQ_R/T$ enquanto a entropia do reservatório vai sofrer uma mudança de $-dQ_R/T$. De forma análoga, se dQ_R é o calor rejeitado pelo sistema teremos as entropias do sistema e do reservatório mudando em $-dQ_R/T$ e $+dQ_R/T$, respectivamente. Portanto, a mudança de entropia do universo é zero em ambas as situações, que nos permite dizer que um processo reversível é realizado [45].

2.2 Energia livre e potenciais termodinâmicos

Em sistemas onde há conservação de energia, o trabalho realizado pode ser convertido em energia interna, que pode ser armazenada em forma de energia potencial para depois ser recuperada. Em sistemas termodinâmicos, essas energias são conhecidas como potenciais termodinâmicos. A energia que é armazenada e recuperável na forma de trabalho é chamada de energia livre [45,48]. Portanto, a energia livre é uma medida da energia que pode ser facilmente convertida em trabalho útil, como por exemplo, trabalho realizado por máquinas térmicas.

A relação matemática entre entropia e energia livre se dá através de uma transformação de Legendre [45], que nos diz que se o estado de um sistema é descrito por uma função de duas variáveis, $f(x, y)$, podemos escrever [49]:

$$df = udx + vdy. \quad (2.25)$$

Usando a transformação de Legendre de uma função característica $g(u, y)$ de f :

$$g \equiv f - ux, \quad (2.26)$$

$$dg = df - xdu - udx, \quad (2.27)$$

logo

$$dg = udx + vdy - xdu - udx = vdy - xdu. \quad (2.28)$$

Podemos ver que a transformada de Legendre $g(u, y)$ transforma a dependência sobre x em dependência sobre u , mas para isso precisamos ter alguma informação sobre $f(x, y)$.

Vemos, então, que através da transformada de Legendre é possível reescrever a energia livre de um sistema termodinâmico de diferentes formas. Nesta seção discutiremos brevemente alguns casos mais comuns: a entalpia H , a energia livre de Helmholtz A e a energia livre de Gibbs G .

2.2.1 Entalpia

Se definirmos uma nova função característica H chamada entalpia onde:

$$H \equiv U + PV, \quad (2.29)$$

temos

$$dH = dU + VdP + PdV. \quad (2.30)$$

Quando consideramos a primeira lei da termodinâmica em termos de temperatura e entropia, ou seja,

$$dU = TdS - PdV, \quad (2.31)$$

usando a transformada de Legendre $dH = TdS - PdV + VdP + PdV$, temos então

$$dH = TdS + VdP. \quad (2.32)$$

Portanto, passamos a ter uma nova função caracterizada pela variação de P e S , que é uma função apropriada para problemas que envolvem troca de calor quando a pressão é a variável que está sendo controlada [45].

Quando o processo é isobárico ($dP = 0$), a mudança de entalpia é igual ao calor transferido entre o sistema e o ambiente, ou seja, $dH = TdS$, portanto só haverá transferência de energia na forma de calor, não havendo produção de trabalho. Quanto à mudança de entalpia para um processo adiabático, $dQ = 0$ e logo $dS = 0$, teremos que $dH = VdP$, onde a integral $\int VdP$ é conhecida como fluxo de trabalho e é a energia que é recebida por um gás que flui entre duas regiões com pressões diferentes.

2.2.2 Energia de Helmholtz

De forma análoga, se definirmos a função característica conhecida como função de Helmholtz A :

$$A \equiv U - TS, \quad (2.33)$$

temos

$$dA = dU - SdT - TdS. \quad (2.34)$$

Mas $dU = TdS - PdV$, de modo que $dA = TdS - PdV - SdT - TdS$, que resulta em

$$dA = -PdV - SdT. \quad (2.35)$$

Temos então uma função apropriada para problemas onde temperatura e volume são controladas independentemente, compatíveis com a função de partição em mecânica estatística [45].

Para um processo isotérmico, $dA = -PdV$, teremos, portanto, que a energia livre será o trabalho realizado pelo ou sobre o sistema. Durante um processo isotérmico reversível não há perda de energia e, portanto, teremos um processo reversível onde toda troca de calor será convertida em trabalho.

2.2.3 Energia de Gibbs

Por último trabalharemos com a definição da função característica de Gibbs G , que é dada por:

$$G \equiv H - TS, \quad (2.36)$$

onde vemos que G é transformada de Legendre da entalpia H . Portanto:

$$dG = dH - SdT - TdS, \quad (2.37)$$

$$dG = TdS + VdP - SdT - TdS, \quad (2.38)$$

$$dG = VdP - SdT. \quad (2.39)$$

A função Gibbs é projetada para problemas que envolvem a variação de pressão e temperatura, sendo compatível com transições de fase e a maioria das reações químicas [45].

Em processos isotérmicos e isobáricos (reações químicas e transformações de fase), a energia livre de Gibbs corresponde ao trabalho total realizado no sistema, excluindo trabalho mecânico. Nas reações químicas, dG determina a direção da mudança espontânea em que a reação ocorre.

2.3 Temperatura de spins

Quando trabalhamos com um grande número de spins em $T \neq 0$, descrito pelo Hamiltoniano \mathcal{H} , é preciso determinar como estados com diferentes energias são ocupados pelos spins do sistema. Não podemos saber exatamente quais estados serão ocupados devido à excitação térmica, sabemos somente as probabilidades de ocupação de cada estado. Uma vez que o equilíbrio térmico é atingido, a população de cada nível de energia de um ensemble de núcleos idênticos é dada pela distribuição de Boltzmann [50]:

$$\rho = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{Z}, \quad (2.40)$$

onde $Z = \text{Tr}(e^{-\beta\mathcal{H}})$ é a função de partição, $\beta = 1/k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzmann, e T é a temperatura de spin.

Na base de autoestados do Hamiltoniano do sistema, os elementos da diagonal de ρ são chamados de populações p_m enquanto que E_m é a autoenergia do respectivo estado $|m\rangle$. Podemos então obter a população de cada estado a partir da equação:

$$p_m = \langle m|\rho|m\rangle = \frac{\exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)}{\text{tr}\left[\exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)\right]}. \quad (2.41)$$

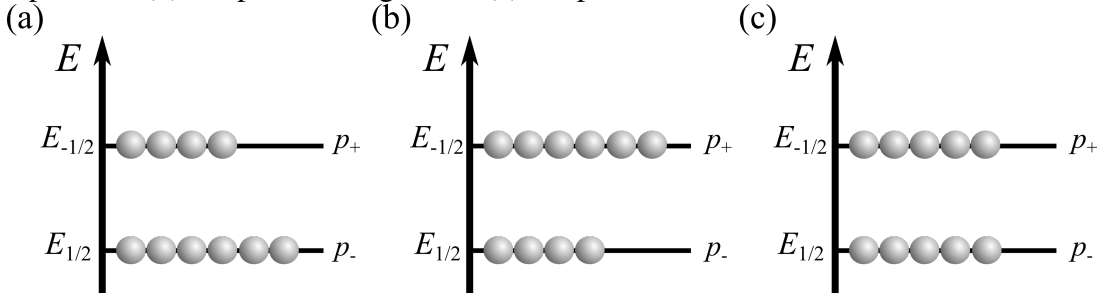
Para um ensemble de spins idênticos não interagentes, $E_m = -m\gamma\hbar B_0$, sendo m os valores possíveis para o spin, γ é o fator giromagnético e B_0 é o módulo do campo magnético externo aplicado. A equação (2.41) é conhecida como fator de Boltzmann. Para um ensemble de spins $I = 1/2$, ou seja, $m = +1/2$ e $m = -1/2$, a razão entre as populações dos spins nos dois níveis de energia é dada por:

$$\frac{p_-}{p_+} = \frac{\exp\left(-\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}\right) \text{Tr}\left[\exp\left(\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}\right)\right]}{\text{Tr}\left[\exp\left(-\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}\right)\right] \exp\left(\frac{\gamma\hbar B_0}{2k_B T}\right)},$$

$$\frac{p_-}{p_+} = \exp\left(-\frac{\gamma\hbar B_0}{k_B T}\right), \quad (2.42)$$

onde p_+ e p_- são, respectivamente, as populações associadas aos estados de maior ($E_{-1/2}$) e menor ($E_{+1/2}$) energia. Vemos, então, que há um número maior de núcleos alinhados na direção paralela (menor energia) do que na anti-paralela ao campo magnético externo \mathbf{B}_0 , como na Figura 3(a).

Figura 3: Esquema de níveis de energia de um spin 1/2 com populações referentes a (a) temperatura positiva, (b) temperatura negativa e (c) temperatura infinita.



Quando a magnetização é rotacionada de um ângulo de π a partir do equilíbrio (na RMN isto significa aplicarmos um pulso de rf de π , como veremos no Capítulo 3), a magnetização é invertida (Fig. 3(b)). Os estados de energia superior são mais ocupados do que os estados de energia mais baixa, ocasionando a inversão de p_+ e p_- . Nessa situação, a razão p_-/p_+ (2.42) só é satisfeita se assumirmos uma temperatura de spin negativa. Agora, quando a magnetização é rotacionada de um ângulo de $\pi/2$ a partir do equilíbrio (pulso de rf de $\pi/2$ na RMN), a magnetização irá para o plano transversal (onde decai com uma escala de tempo T_2). O efeito disto é que as populações de ambos os níveis de energia serão iguais e a magnetização longitudinal será destruída (Fig. 3(c)). Teremos $p_-/p_+ = 1$ e criaremos uma temperatura de spin efetiva infinita.

Quando adicionamos energia a um sistema em equilíbrio térmico, alteramos a distribuição da população nos estados e, conseqüentemente, aumentamos a temperatura. Uma quantidade infinita de energia seria necessária para igualar as populações e produzir uma temperatura infinita. No entanto, se conseguirmos adicionarmos energia de modo a tornar mais populosos o estado de energia mais alta, como resultado teremos um sistema fora do equilíbrio. Se tentarmos descrever tal sistema como se estivesse em um estado de equilíbrio, isso só seria possível se a temperatura fosse negativa. Por isso optamos por chamar tais temperaturas de “temperaturas negativas efetivas”, uma vez que não lidamos com sistemas em equilíbrio térmico. Essa descrição gera alguns desconfortos, já que a temperatura negativa é mais quente que a positiva (por possuir mais energia) [51].

Quando há equilíbrio térmico entre o ensemble de núcleos idênticos e os demais spins da

rede, a temperatura da rede determinará o estado dos spins nucleares de interesse. Portanto, a rede age como um termostato para o sistema de spins [52]. Os tempos de relaxação T_1 e T_2 (tratados a seguir no Capítulo 3) estão associados ao tempo que o sistema demora para voltar ao equilíbrio térmico após uma perturbação. O mecanismo de troca de energia entre os núcleos e a rede depende do sistema em questão. Quando falamos de temperatura de spin, estes tempos de relaxação se tornam essenciais pois as trocas de energia entre os spins nucleares (caracterizado por T_2) é muito mais rápida que a troca entre os spins e a rede cristalina (caracterizado por T_1) [53]. O conceito de temperatura de spin é melhor aplicado nos casos em que T_1 é muito maior que T_2 . Então, para uma parte significativa da evolução do sistema, ele pode ser caracterizado por uma temperatura de spin diferente da temperatura da rede [5, 51, 54].

3 Princípios Básicos da Ressonância Magnética Nuclear

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica de espectroscopia que estuda a resposta de núcleos atômicos com momento angular nuclear total diferente de zero quando submetidos a campos magnéticos. A absorção e irradiação de energia associada às transições entre esses níveis constituem os fenômenos físicos observados em um experimento de RMN [11]. Esta técnica nos proporciona uma fácil manipulação dos momentos magnéticos nucleares através da aplicação de pulsos de radiofrequência com fases e amplitudes adequadamente escolhidas, o que levou a ser apontada como uma forte candidata para implementação de algoritmos e operações lógicas em computadores quânticos em pequena escala no final da década de 1990 [55–58]. A RMN também destaca-se de outras técnicas por proporcionar o isolamento parcial dos spins nucleares de sua vizinhança, tornando possível a manutenção de estados quânticos coerentes por longos intervalos de tempo - na ordem de milissegundos até alguns segundos. A RMN também é uma importante ferramenta experimental para o estudo e caracterização de materiais, moléculas em soluções, meios porosos e também possui aplicações em caracterização de imagens na área médica e biológica [59–63]. Este capítulo é destinado à descrição de conceitos básicos para o entendimento da técnica de RMN em líquidos e sólidos paramagnéticos.

3.1 Efeitos do campo magnético estático

Núcleos atômicos com o momento angular nuclear total diferente de zero interagem com um campo magnético externo por meio do momento magnético nuclear $\boldsymbol{\mu} = \hbar\gamma\mathbf{I}$, sendo γ o fator giromagnético e \mathbf{I} é um operador do momento angular total do núcleo. Esta interação dá origem a uma multiplicidade de níveis de energia magnética no núcleo e é chamada de Interação Zeeman. O Hamiltoniano Zeeman \mathcal{H}_Z , que representa o acoplamento do momento magnético nuclear com o campo magnético externo estático \mathbf{B}_0 , é expresso por [5]:

$$\mathcal{H}_Z = -\sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B}_0, \quad (3.1)$$

onde i é a espécie do spin nuclear que se quer observar. Neste trabalho usaremos sempre $\mathbf{B}_0 = B_0\mathbf{k}$ e $I = 1/2$.

A equação (3.1) pode, portanto, ser escrita como:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_Z &= -\sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B}_0 = -\sum_{i=1}^N \mu_{iz} B_0 = -\sum_{i=1}^N \hbar\gamma_i B_0 I_z^i \\ \mathcal{H}_Z &= -\sum_{i=1}^N \hbar\omega_L^i I_z^i, \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde $\omega_L^i = \gamma_i B_0$ é a frequência de Larmor para uma espécie i de spin nuclear em um campo

magnético de intensidade B_0 , I_z^i é um operador do spin nuclear. O fator γ_i é conhecido como fator giromagnético, ele é um parâmetro característico de cada espécie de núcleo e nos diz qual a frequência de precessão que um momento magnético μ_{iz} adquire ao ser submetido a um campo magnético B_0 .

A fim de simplificar as equações, não carregaremos o índices que fazem distinções entre os spins já que todas as espécies com spin nuclear $I = 1/2$ se comportam de forma semelhante quando submetidas a campos magnéticos e podemos tratá-las igualmente.

Os autovalores do Hamiltoniano Zeeman são [5]:

$$E_m = -m\hbar\omega_L, \quad (3.3)$$

onde m pode assumir valores discretos, $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$, sendo I o número quântico do spin nuclear.

Como vimos no Capítulo 2, quando temos um ensemble de núcleos idênticos de spins $1/2$ submetido a um campo magnético estático \mathbf{B}_0 e em equilíbrio térmico, os estados são populados segundo uma distribuição de Boltzmann. Existe, portanto, spins orientados paralelamente (com probabilidade p_+) e antiparalelamente (com probabilidade p_-) ao campo principal. Os spins que estão nos dois níveis de energia formarão dois cones de precessão, como mostrado na Figura 4, cada um referente aos autovalores $m = 1/2$ (cone superior) e $m = -1/2$ (cone inferior), que são relacionados às populações p_+ e p_- , respectivamente [11, 64]. A desigualdade entre as populações p_+ e p_- resulta em uma magnetização que, em uma aproximação para um campo externo intenso, é dada por [5, 11, 52]:

$$M_0 = \frac{n_0\gamma^2\hbar^2 B_0}{4k_B T}, \quad (3.4)$$

onde n_0 é o número de átomos por unidade de volume.

O desequilíbrio na população de spins que resulta na magnetização M_0 equivale a uma pequena parte da população p_+ e é essa porção de spins que será manipulada e que dará sinal nos experimentos de RMN [11].

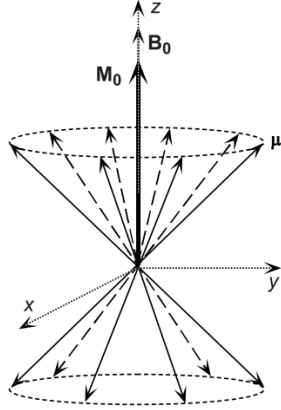
3.2 Efeitos do campo magnético oscilante

Para que haja transições entre níveis de energia é necessário que o sistema esteja em ressonância com uma perturbação externa. Os experimentos de RMN consistem na aplicação de campos magnéticos oscilantes dependentes do tempo - campos de radiofrequência (rf) - $\mathbf{B}_1(t)$ em núcleos submetidos a um campo estático \mathbf{B}_0 , onde $B_1 \ll B_0$. O campo de rf deve estar sintonizado à frequência de ressonância, frequência de Larmor, do núcleo que se quer observar.

Uma interpretação semiclassical para a excitação dos spins nucleares é obtida considerando-se o campo magnético polarizado linearmente $\mathbf{B}_1(t)$ tal que:

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1 [\cos[(\omega_{rf} - \omega_r)t + \phi] \mathbf{i} + \text{sen}[(\omega_{rf} - \omega_r)t + \phi] \mathbf{j}]. \quad (3.5)$$

Figura 4: Os dois cones de precessão para um ensemble de spins 1/2 submetido a um campo magnético externo estático \mathbf{B}_0 .



Fonte: Oliveira, 2007, p.38.

A magnitude do campo de rf $\mathbf{B}_1(t)$ é normalmente em torno de alguns Gauss ($1G = 10^{-4}T$), ou seja, é muito menor que a de \mathbf{B}_0 , podendo, portanto, ser tratado como uma perturbação ao campo magnético principal (que é da ordem de alguns Teslas) [11]. Quando a frequência do campo rf está próxima da frequência de Larmor ω_L , ou seja, na ressonância, as transições entre os estados do Hamiltoniano de Zeeman (eq. 3.2) são induzidas com uma taxa de transição proporcional ao fator giromagnético do núcleo e a magnitude do campo de rf [11]. No referencial girante a dependência temporal desaparece e teremos, para N spins, o Hamiltoniano:

$$\mathcal{H}_r = -\hbar \sum_{j=1}^N [(\omega_L^j - \omega_r^j) I_z^j - \omega_1^j [I_x^j \cos(\phi) + I_y^j \sin(\phi)]] , \quad (3.6)$$

onde j é o j -ésimo spin do sistema. Como podemos ver na eq. (3.6), na ressonância, ou seja, $\omega_L = \omega_r$, o termo referente ao campo externo estático desaparece e, apesar de muito inferior, o termo referente à interação com o campo de rf prevalece. Mais detalhes sobre o desenvolvimento do hamiltoniano no referencial girante podem ser encontrados no Apêndice A.

O movimento dos spins após a aplicação de um campo de rf pode ser previsto usando a equação de movimento no magnetismo. Logo, equacionando o torque com a taxa de mudança do momento angular \mathbf{J} [5]:

$$\frac{d\mathbf{J}}{dt} = \mathbf{J} \times \mathbf{H}, \quad (3.7)$$

desde que $\boldsymbol{\mu} = \gamma\mathbf{J}$:

$$\frac{d\boldsymbol{\mu}}{dt} = \boldsymbol{\mu} \times \gamma\mathbf{H}, \quad (3.8)$$

ou seja, a variação de fluxo do momento angular é igual ao torque que age nos dipolos elementa-

res. Assim, quando um campo \mathbf{B} é aplicado, o torque apresentado pelos momentos magnéticos será dado por $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$.

Considerando uma amostra contendo um número muito grande de momentos magnéticos, a magnetização será essencialmente a soma vetorial dos momentos

$$\mathbf{M} \propto \sum_i^N \boldsymbol{\mu}_i, \quad (3.9)$$

sendo N o número de momentos magnéticos [61] - como mostrado na Figura 4. Teremos então que:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}. \quad (3.10)$$

Considerando, também, que estamos no referencial girante, teremos:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \mathbf{M} \times \mathbf{B}_{\text{eff}}, \quad (3.11)$$

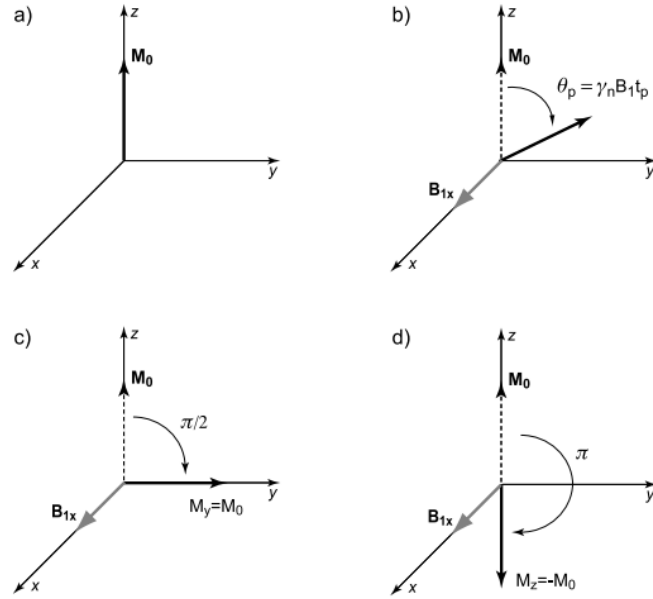
cujo efeito desse torque em um conjunto de spins nucleares é fazer com que a magnetização da rede se desvie da direção z . Na Figura 5(a) mostramos a magnetização de um conjunto de spins nucleares como descrito na equação (3.9). Quando um campo de rf é ligado - na direção x , por exemplo - em ressonância com o spin nuclear, $\boldsymbol{\mu}$ passa a precessar em torno do plano yz com uma frequência $\omega_1 = \gamma B_1$, Figura 5(b). O campo de rf fica ligado por um intervalo de tempo t_p , após esse tempo a magnetização estará desviada por um ângulo $\theta_p = \gamma B_1 t_p$ de sua direção anterior (eixo z neste caso). Esse campo de rf transiente é denominado pulso de rf. Se $\theta_p = \pi/2$, a magnetização será rotacionada de um ângulo de 90° de sua direção anterior - Figura 5(c), que chamamos, então, de pulso $\pi/2$. Se é um pulso de π (Figura 5(d)), a magnetização será invertida no final do tempo de aplicação do pulso [5, 11].

3.3 Acoplamento dipolar

Nesta seção discutiremos o acoplamento dipolar magnético entre os vários núcleos, que é o tipo de interação dominante entre spins de uma mesma espécie em sólidos. Cada momento de dipolo magnético gera um campo magnético que é sentido pelos momentos de dipolo vizinhos, gerando assim um acoplamento entre eles.

A interação dipolar é geralmente estudada pois ela contribui significativamente para o alargamento de uma dada linha de ressonância, que também pode ser afetado por vários outros fenômenos físicos, como falta de homogeneidade do campo magnético (que discutiremos nas próximas seções) e a interação quadrupolar elétrica. A interação quadrupolar elétrica é causada pela assimetria da distribuição de cargas elétricas gerando uma deformação espacial, tais deformações geram um gradiente de campo elétrico no sítio nuclear [7]. Como trabalharemos com spins cujo momento de quadrupolo elétrico é nulo (spins $1/2$), não haverá interação de natureza elétrica detectável no espectro hiperfino e, portanto, a interação quadrupolar elétrica deve ser

Figura 5: Os efeitos do campo rf na magnetização nuclear.



Legenda: A figura (a) mostra a magnetização nuclear sobre a influência somente do campo B_0 . As demais figuras mostram o que acontece com a magnetização nuclear quando um pulso é aplicado na direção x . Dependendo da duração (t_p) e da intensidade (B_1) do pulso de rf, a magnetização pode ser rotacionada, de ângulos de $\theta_p = \pi/2, \pi$, ou qualquer outro ângulo desejado.

Fonte: Oliveira, 2007, p.40.

ignorada.

A energia de interação clássica E entre dois momentos magnéticos diferentes μ_1 e μ_2 é:

$$E = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3} - \frac{3(\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r)}{r^5}, \quad (3.12)$$

onde r é o vetor posição entre os momentos de dipolo μ_1 e μ_2 . Quanticamente, podemos trocar os momentos de dipolo clássicos pelos operadores $\mu_1 = \hbar\gamma_1\mathbf{I}_1$ e $\mu_2 = \hbar\gamma_2\mathbf{I}_2$. Fazendo diversas aproximações e usando coordenadas esféricas podemos escrever a interação dipolar como (ver Apêndice B):

$$\mathcal{H}_d = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \left[2I_z^1 I_z^2 - \frac{1}{2} (I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2) \right], \quad (3.13)$$

ou ainda, para N spins:

$$\mathcal{H}_d = \sum_{j < k}^N J_{jk}^d \left[2I_z^j I_z^k - \frac{1}{2} (I_+^j I_-^k + I_-^j I_+^k) \right], \quad (3.14)$$

onde $J_{jk}^d = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{r_{j,k}^3} \gamma_j \gamma_k (1 - 3\cos^2\theta)$ é o acoplamento dipolar entre os spins j e k . O termo $1/r^3$

restringe essa interação a spins localizados dentro de distâncias curtas.

Em sólidos, a interação spin-spin é dominada pela interação dipolar. Quando lidamos com espécies de spins diferentes, I e S , é possível negligenciar os termos do Hamiltoniano de acoplamento dipolar que não comutam com a interação forte de Zeeman porque $\frac{|J_{jk}^d|}{|\omega_I - \omega_S|} \ll 10^{-4}$ [52]. Os termos restantes terão a forma:

$$\mathcal{H}_{dIS} = \sum_{j \neq k}^M J_{jk}^d I_z^j S_z^k. \quad (3.15)$$

Nesta tese, porém, o papel da interação dipolar é essencial por causa da interação *flip-flop*, pois ela causa uma troca entre os spins vizinhos, como veremos no Capítulo 4.

3.4 Acoplamento escalar

Em amostras líquidas isotrópicas e sólidos dipolares as moléculas executam basicamente movimentos aleatórios e rápidos de tal forma que a média das componentes não-isotrópicas das interações dos spins são anuladas [11]. Assim, a contribuição que resta para os espectros de RMN vem dos termos isotrópicos no deslocamento químico e interações do acoplamento escalar, resultando em espectros compostos por linhas de ressonância muito bem definidas. Já em amostras sólidas os movimentos das moléculas são mais restritos. Dado que a ressonância de cada núcleo depende do campo local em seu sítio, e a intensidade dos campos locais depende da orientação dos núcleos vizinhos, das nuvens de elétrons e dos campos de gradiente elétricos, haverá um considerável espalhamento das frequências de ressonância, resultando em amplo espectro, onde é difícil distinguir os diferentes termos isotrópicos [8].

A interação escalar ocorre devido à superposição das funções de onda do núcleo e dos elétrons, por isso este tipo de acoplamento é também chamado de indireto [65]. O Hamiltoniano da interação escalar entre dois núcleos I e S é dada por [11]:

$$\mathcal{H}_J = 2\pi\hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{J} \cdot \mathbf{S}, \quad (3.16)$$

onde $\mathbf{J} = \frac{J_x + J_y + J_z}{3}$ é um tensor que possui traço não-nulo, o que dá origem à uma contribuição isotrópica e é esta parte que sobrevive ao movimento molecular aleatório sendo facilmente observável nos espectros de líquidos por RMN [11, 65].

Nos casos de spins heteronucleares, usando a aproximação para campos magnéticos estáticos intensos, ou seja $|\omega_I - \omega_S| \gg 2\pi|J|$, a forma secular do Hamiltoniano \mathcal{H}_J em líquidos escreve-se como [65]:

$$\mathcal{H}_J = 2\pi\hbar J_{IS} I_z S_z, \quad (3.17)$$

onde J_{IS} é a constante de acoplamento escalar entre o par de spins I e S .

O significado físico do acoplamento escalar está relacionado aos efeitos de segunda ordem

na interação entre o núcleo e o momento magnético dos spins dos elétrons sob a influência do campo magnético externo [11]. Em materiais diamagnéticos, como a amostra de adamantano usada em experimentos descritos nesta tese, os efeitos em primeira ordem desaparecem mas, através da teoria de perturbação de segunda ordem, pode ser demonstrado que existe um acoplamento que não desaparece, manifestado como uma interação entre os spins nucleares, o que torna a interação de acoplamento escalar válido [5].

3.5 Relaxação

Chamamos de tempo de relaxação o tempo que o spin demora para retornar à posição de equilíbrio após uma perturbação. Há dois tempos de relaxação importantes na RMN: o tempo de relaxação longitudinal e o tempo de relaxação transversal. O tempo de todo o processo entre o momento imediatamente após a aplicação do pulso e a magnetização relaxar de volta a sua posição de equilíbrio é caracterizado pelo tempo de relaxação longitudinal ou T_1 [66]. Tal processo está relacionado com a troca de energia do spin com o ambiente (rede) promovendo transições entre os níveis de energia do spin, que acaba por retornar ao estado de equilíbrio, por este motivo T_1 também é conhecido como tempo de relaxação spin-rede. Já a magnetização no plano perpendicular ao campo estático decai com uma constante de tempo conhecida como tempo de relaxação transversal ou T_2 . Neste processo os spins nucleares chegam ao equilíbrio térmico entre si, por isso é também conhecido como tempo de relaxação spin-spin. Este decaimento ocorre devido a processos em que não há troca de energia com o ambiente levando a uma perda de coerência, isto é, perda de magnetização no plano.

Experimentalmente o campo magnético onde a amostra está inserida não é perfeitamente homogêneo. Diferentes porções de núcleos da amostra experimentam campos B_0 com intensidades ligeiramente diferentes, acarretando diferentes frequências de precessão no plano xy , alterando também o valor de T_2 . Neste caso, representamos o tempo de relaxação transversal efetivo por T_2^* , que pode ser calculado a partir da equação:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma\Delta B_0, \quad (3.18)$$

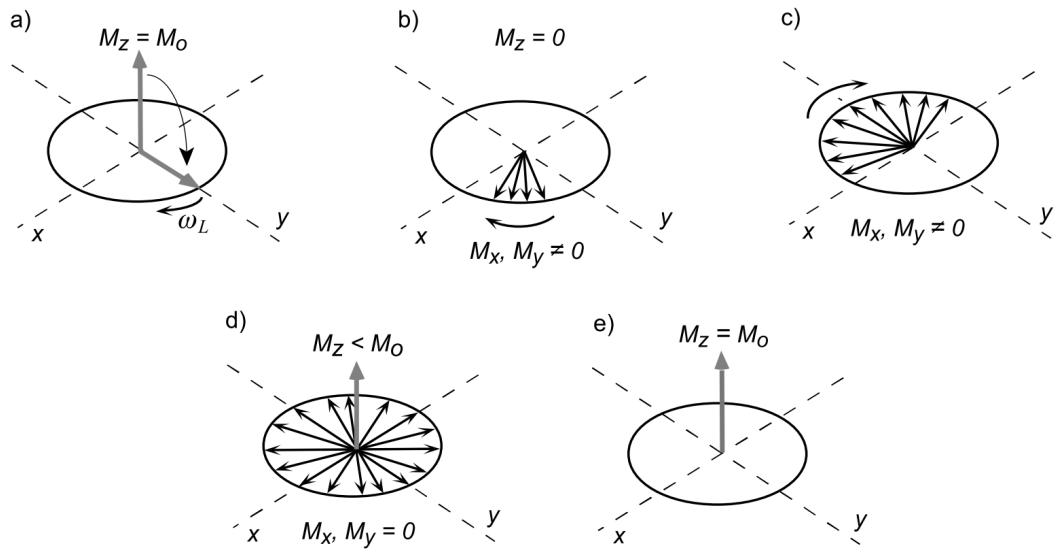
onde ΔB_0 é a variação da intensidade do campo estático através da amostra.

Na Figura 6 ilustramos o processo de relaxação envolvendo T_1 e T_2 , nela mostramos o que acontece com a magnetização do spin nuclear após um pulso de $\pi/2$. Na Figura 6(a) um pulso $\pi/2$ é aplicado e magnetização, inicialmente em z , é levada para o plano xy onde a magnetização irá precessar ao redor do eixo z com a frequência $\omega_L = \gamma B_0$, como vemos na Fig.6(b). Em 6(c) vemos que, devido à inhomogeneidade do campo magnético estático, a magnetização, em várias partes do plano, irá precessar com frequências diferentes. Em seguida, o processo de relaxação spin-rede faz com que a magnetização, além de precessar ao redor de z , saia do plano xy , resultando em uma componente da magnetização na direção z não-nula mais inferior a magnetização inicial, como vemos na Fig. 6(d). 6(e) O processo de relaxação é completo e magnetização volta a sua posição de equilíbrio. O processo que descrito a partir da

Figura 6(b) até a Figura 6(d) acontece no tempo T_2 , enquanto T_1 é o tempo que ocorre os processos ilustrados desde a Figura 6(b) até a Figura 6(e). Temos, portanto, que $T_2 \leq T_1$.

Os valores de T_1 e T_2 dependem do sistema e da temperatura. Em líquidos, T_2 é tipicamente da ordem de dezenas a centenas de milissegundos, enquanto T_1 pode chegar a alguns segundos. Os sólidos possuem valores de T_2 bastante curtos enquanto possuem valores grandes para T_1 , o que leva a linhas de ressonância largas. Essa é uma das razões pelas quais a RMN no estado sólido não é tão fácil e informativa quanto ao uso da técnica em líquidos [11].

Figura 6: Sequência do processo de relaxação do spin nuclear após um pulso de $\pi/2$.



Fonte: Oliveira, 2007, p.42.

Quando o processo de relaxação está ativo, ou seja, somente sob a influência de $\mathbf{B} = B_0\mathbf{z}$, o movimento de \mathbf{M} deve ser descrito a partir de uma equação derivada da equação (3.10), levando-se em conta simultaneamente a precessão e os processos de relaxação longitudinal e transversal. A equação fenomenológica tem então a forma:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma\mathbf{M} \times B_0\mathbf{z} - \frac{M_x\mathbf{x} + M_y\mathbf{y}}{T_2} - \frac{(M_z - M_0)\mathbf{z}}{T_1}, \quad (3.19)$$

que é conhecida como equação de Bloch [67]. Desmembrando a equação (3.19), teremos:

$$\frac{dM_x}{dt} = \gamma B_0 M_y - \frac{M_x}{T_2}, \quad (3.20)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = \gamma B_0 M_x - \frac{M_y}{T_2}, \quad (3.21)$$

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}. \quad (3.22)$$

As componentes x e y da magnetização são equivalentes porque o sistema físico tem eixo de simetria ao longo da direção z , por isso ambas componentes relaxam com o tempo T_2 . A componente z relaxa com o tempo característico T_1 . A diferença neste comportamento está associada ao fato físico de que a relaxação transversal conserva energia, o que não acontece com a relaxação longitudinal [11].

3.6 FID

Como discutido na seção anterior, o efeito de um pulso de rf ressonante é perturbar o sistema de spins a partir do seu estado de equilíbrio térmico e em um tempo T_1 este equilíbrio será restaurado. A restauração desse equilíbrio é, portanto, alternativamente denominada relaxamento longitudinal. A descrição fenomenológica deste processo é dada pela equação:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \quad (3.23)$$

cuja solução será:

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1}). \quad (3.24)$$

No entanto, o sinal de RMN é diretamente ligado ao tempo de decaimento da magnetização no plano perpendicular ao campo estático, o chamado T_2 . Tal sinal consiste em uma força eletromotriz gerada pelas precessões que a magnetização realiza em torno do campo externo antes de alcançar o equilíbrio. Este sinal é chamado de FID, sigla em inglês para *Free Induction Decay*. A descrição fenomenológica para a relaxação transversal é escrita como:

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2}, \quad (3.25)$$

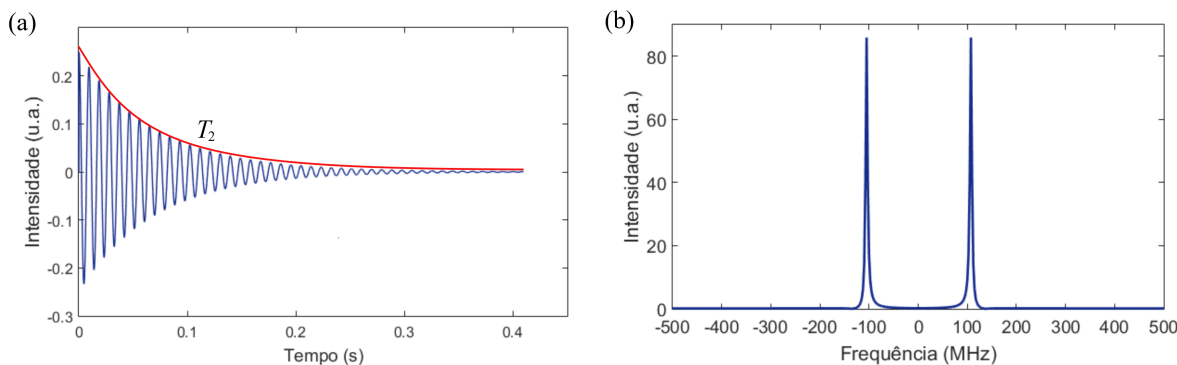
de onde temos:

$$M_{x,y} = M_0 e^{-t/T_2}. \quad (3.26)$$

Para exemplificar, na Figura 7(a) mostramos o FID simulado de um spin de sistema composto por dois spins acoplados em uma amostra de clorofórmio líquido à temperatura ambiente. A linha vermelha mostra o comportamento de $M_{x,y}$ decaindo em um tempo T_2 . Para obtermos o espectro característico da RMN é necessário realizar a transformada de Fourier do FID, Figura 7(b). Cada pico na Figura 7(b) é referente a um dos spins. Podemos, portanto, manipular cada spin individualmente calibrando o pulso de rf na frequência onde o pico aparece. A distância

entre os picos é dada pelo valor do acoplamento entre os spins (215,1Hz para o clorofórmio), quanto maior este acoplamento, mais fácil será a manipulação dos spins individualmente, pois maior será a distância entre suas frequências de ressonância. A largura das linhas do espectro de RMN são proporcionais a $1/T_2$. Portanto, quanto maior T_2 , mais fina será a largura de linha.

Figura 7: Simulação do espectro do FID com domínio no tempo (a) e com domínio na frequência (b) de um núcleo de 1H na molécula de clorofórmio líquido.



3.7 Tomografia de estado quântico

A caracterização dos estados adquiridos pelo sistema durante um experimento é feita através do procedimento de reconstrução da matriz densidade conhecido como tomografia de estado quântico [11, 13]. A tomografia também possibilita estimar os erros experimentais a partir da fidelidade do estado obtido experimentalmente comparando-o com o estado teórico.

Como o primeiro termo da equação (3.30) não sofre transformação, toda evolução causada pelos pulsos de rf será sentida por $\Delta\rho$, ou seja, $U\rho U^\dagger \approx U\Delta\rho U^\dagger$. A tomografia de estado quântico mede a matriz densidade de desvio $\Delta\rho$.

O primeiro método para a realização da tomografia do estado quântico em RMN para sistemas heteronucleares de spins 1/2 acoplados foi desenvolvido por Chuang *et al.* [56] em 1998 e foi aprimorado por Long *et al.* [68] em 2001. A reconstrução da matriz densidade envolve uma série de pulsos de rf aplicados no fim do experimento. O espectro de RMN é adquirido e as intensidades de linha são registradas. Este procedimento é repetido variando as fases dos pulsos e, após um certo número de leituras, é possível construir um conjunto de equações envolvendo as intensidades de linha e os elementos da matriz de densidade original. Com uma combinação de resultados é possível projetar todas as componentes e construir a matriz densidade [11].

Em um sistema de dois spins 1/2 acoplados, a matriz densidade de desvio $\Delta\rho$ é da forma:

$$\Delta\rho = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} + iy_{12} & x_{13} + iy_{13} & x_{14} + iy_{14} \\ x_{12} - iy_{12} & x_{22} & x_{23} + iy_{23} & x_{24} + iy_{24} \\ x_{13} - iy_{13} & x_{23} - iy_{23} & x_{33} & x_{34} + iy_{34} \\ x_{14} - iy_{14} & x_{24} - iy_{24} & x_{34} - iy_{34} & x_{44} \end{bmatrix}. \quad (3.27)$$

O espectro de RMN deste sistema tem quatro linhas, sendo duas linhas referentes a cada núcleo. Sendo $\rho_{AB} = \rho_A \otimes \rho_B$ a matriz densidade total, o espectro correspondente ao spin nuclear A depende somente das componentes $x_{12} + iy_{12}$ e $x_{34} + iy_{34}$, da mesma forma que o espectro correspondente ao spin nuclear B depende das componentes $x_{13} + iy_{13}$ e $x_{24} + iy_{24}$.

3.8 Estado pseudo-puro

Como discutido durante este capítulo, os experimentos de computação quântica por RMN são implementados em uma amostra macroscópica contendo um grande número de moléculas. No momento em que uma amostra, em temperatura ambiente, é submetida a um campo magnético externo de intensidade B_0 , nem todos os spins se orientam no sentido do campo e o estado do sistema é descrito pela distribuição de Boltzmann. O *ensemble* de spins em equilíbrio térmico é descrito pela matriz densidade:

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-\beta\mathcal{H}}}{Z} \approx \frac{\mathbb{I} - \beta\mathcal{H}}{Z} \approx \frac{1}{Z} \left(\mathbb{I} - \frac{\hbar\omega_L}{k_B T} I_z \right), \quad (3.28)$$

onde Z é a função de partição, β é o fator de Boltzmann, \mathbb{I} é a matriz identidade, \mathcal{H} é o Hamiltoniano interno do sistema de spins e I_z é um operador do spin nuclear. A distribuição de Boltzmann é uma mistura estatística e por isso, para trabalhar com computação quântica em líquidos via RMN, utiliza-se os chamados estados pseudo-puros (do inglês *Pseudo Pure State* - PPS) [11, 56, 57, 69, 70], que também são uma mistura estatística, porém se comportam como os estados puros. O PPS é criado a partir do estado de equilíbrio através de uma sequência de pulsos de rf que gera um estado ρ_ψ tal que

$$\rho_\psi = \frac{(1 - \epsilon)}{Z} \mathbb{I} - \epsilon |\psi\rangle\langle\psi|, \quad (3.29)$$

ou ainda

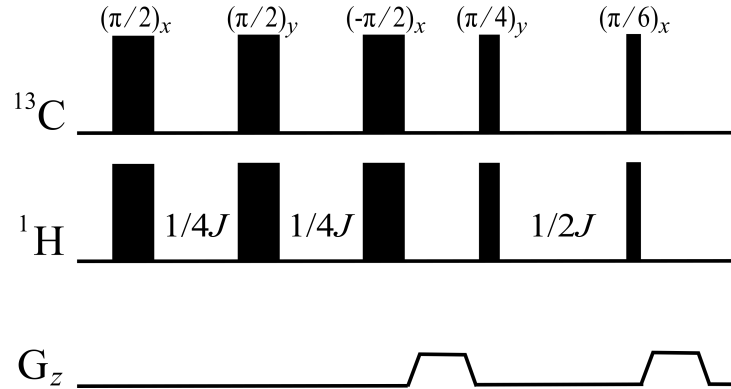
$$\rho = \frac{(1 - \epsilon)}{Z} \mathbb{I} + \Delta\rho, \quad (3.30)$$

onde ρ_ψ é representado pela soma de dois termos, o primeiro termo é uma matriz que representa uma mistura estatística máxima, portanto não sofre transformação, mais outro termo que representa o estado puro $|\psi\rangle\langle\psi|$, $\epsilon = \frac{\hbar\omega_L}{k_B T} \approx 10^{-5}$ é a polarização. Embora muito pequeno, em um experimento de RMN, somente o segundo termo de ρ contribui para o sinal, que é conhecido como matriz de desvio ($\Delta\rho$). É com esta pequena porção da matriz densidade que as operações em um computador quântico devem ser realizadas.

Neste trabalho usamos a técnica de média espacial [11], que usa gradientes de campo mag-

nético para criar estados pseudo puros em sistemas de dois q-bits no clorofórmio. A sequência de pulsos utilizada foi desenvolvida por Pravia *et al.* [70]. A sequência de pulsos que utilizamos para a implementação do PPS $|00\rangle$ para dois q-bits partindo de um estado em equilíbrio térmico está descrita na Figura 8, ou seja, criação do estado $\rho = \frac{(1-\epsilon)}{Z}\mathbb{I} - \epsilon|00\rangle\langle 00|$.

Figura 8: Sequência de pulsos de rf para a criação do estado pseudo-puro $|00\rangle$ partindo de um estado em equilíbrio térmico.



Os três primeiros pulsos de rf da sequência descrita pela Figura 8 produzem uma rotação nos estados de spin de um ângulo de $\pi/2$. Tais pulsos são aplicados nas direções x , y e $-x$ e são intercalados por evoluções livres (tempo sem aplicação de pulso) de $1/4J$, onde J é o acoplamento escalar. Já os quarto e quinto pulsos são separados por uma evolução livre de $1/2J$ e fazem os spins fliparem $\pi/4$ e $\pi/6$, sendo aplicados nas direções y e x , respectivamente. G_z é um gradiente de campo magnético que tem a função de criar um campo magnético inhomogêneo na direção z . Isso faz com que os spins que estejam em moléculas separadas espacialmente possuam frequências de Larmor diferentes, ou seja, cada spin irá precessar com uma frequência diferente. Essa operação tem o efeito de uma transformação não unitária sobre o macroestado do sistema. O efeito macroscópico da aplicação de G_z consiste em anular a magnetização no plano xy . Fazendo isso, conseguimos anular as componentes fora da diagonal principal da matriz densidade.

4 Engenharia de Reservatórios para Sistemas de Spins

Um sistema quântico se envolve naturalmente em interações adicionais com o seu meio ambiente, que influencia a evolução do sistema implicando, entre outros efeitos, na decoerência [33]. É possível então adicionar novos subsistemas, com seus próprios reservatórios, com interações controladas com o sistema quântico de interesse. Tais interações podem então ser cuidadosamente projetadas para modificar o Liouvilliano de uma maneira específica, de modo a levar o sistema a um dado estado estacionário. A esse processo de construção de interações específicas com outros subsistemas de modo a levar o sistema quântico a certos estados desejados dá-se o nome de *engenharia de reservatórios* e tem como objetivo proteger um estado específico contra a decoerência decorrente do acoplamento natural entre um sistema quântico e um reservatório, ou mesmo gerar estados quânticos estacionários na presença de dissipação [33, 71, 72].

Consideramos inicialmente a interação usual de um dado sistema quântico e seu meio ambiente natural, sendo este último descrito como um conjunto de osciladores harmônicos [33]. Podemos, então, deduzir uma equação mestra, que governa a dinâmica do sistema quântico de interesse, traçando-se as variáveis do reservatório. O processo de decoerência pode ser analisado através da aproximação de Markov [73], que considera o tempo de correlação do ambiente muito menor que o tempo de evolução do sistema. Partimos, portanto, da evolução de um dado sistema sujeito a uma interação com o meio ambiente pode ser determinada via equação mestra [73]:

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}(t), \rho] + \mathcal{L}\rho \quad (4.1)$$

onde $\dot{\rho}$ é o operador de densidade reduzido para o sistema, $\mathcal{H}(t)$ é o Hamiltoniano e $\mathcal{L}\rho = \frac{\Gamma}{2} (2\mathcal{O}(t)\rho\mathcal{O}^\dagger(t) - \mathcal{O}^\dagger(t)\mathcal{O}(t)\rho - \rho\mathcal{O}^\dagger(t)\mathcal{O}(t))$ é Liouvilliano dissipativo, que pode aparecer de diferentes formas, a depender da natureza da interação sistema-reservatório e da temperatura do meio ambiente. Γ é a taxa de decaimento efetivo do reservatório construído e \mathcal{O} é o operador associado ao sistema cujo estado desejamos proteger. O hamiltoniano $\mathcal{H}(t)$ deve ser escolhido de acordo com a dependência temporal do operador $\mathcal{O}(t) = R(t)\mathcal{O}R^\dagger(t)$, com $R(t) = T\exp\left(-i\int_0^t \mathcal{H}(t')dt'\right)$, sendo T o operador de ordenação temporal.

A técnica de engenharia de reservatórios consiste em manipular a interação entre o sistema quântico de interesse e um sistema auxiliar, de modo a criarmos um Liouvilliano dissipativo efetivo, que leva o sistema ao equilíbrio desejado (estado estacionário). O Liouvilliano dissipativo efetivo gerado pela interação projetada por um Hamiltoniano de interação entre o sistema quântico e o sistema auxiliar deve concorrer com o Liouvilliano dissipativo natural. Quando a taxa de decaimento do Liouvilliano projetado é significativamente maior que a taxa de decaimento natural, o Liouvilliano dissipativo efetivo governará a dinâmica do sistema [40, 72]. Teremos então

$$\dot{\rho}_S^{eff} = \mathcal{L}_{eff}\rho, \quad (4.2)$$

o principal objetivo da construção de um reservatório engenheirado é obter, na figura da interação, uma equação mestra na forma:

$$\dot{\rho}_S^{eff} = \frac{\Gamma}{2} (2\mathcal{O}\rho_S\mathcal{O}^\dagger - \mathcal{O}^\dagger\mathcal{O}\rho_S - \rho_S\mathcal{O}^\dagger\mathcal{O}), \quad (4.3)$$

onde $\dot{\rho}_S^{eff}$ é o operador de densidade reduzido para o sistema depois de traçado o ambiente e as variáveis do subsistema auxiliar. Repare que através da transformação unitária $R(t)$, recuperamos a forma independente do tempo da equação mestra dada em (4.3) [40].

O estado $|\psi\rangle$ protegido por esse processo deve então satisfazer [40, 72]

$$\mathcal{O}|\psi\rangle = 0, \quad (4.4)$$

portanto, $|\psi\rangle$ é um estado não estacionário na figura de interação original, $|\psi(t)\rangle = R(t)|\psi\rangle$, cuja evolução pode ser manipulada por meio de um hamiltoniano engenheirado e reservatório apropriados. O único estado estacionário puro deste sistema é o estado próprio $|\psi\rangle$ do operador \mathcal{O} com autovalor nulo, garantindo que não haja nenhum outro autoestado $|\psi\rangle$ de \mathcal{O} tal que $[\mathcal{O}, \mathcal{O}^\dagger]|\psi\rangle = 0$, para $|\psi\rangle \neq |\phi\rangle$. Como exemplo, se tivermos um sistema de dois níveis e $|\psi\rangle = |1\rangle$ (estado excitado), necessariamente $\mathcal{O} = S_+$ (operador de levantamento de um sistema de dois níveis) para que a igualdade (4.4) seja verdade.

No presente trabalho mostramos como projetar um reservatório efetivo com temperaturas negativas e positivas para um único sistema de spin. Para este fim, primeiro precisamos projetar uma interação apropriada entre um único q-bit (sistema quântico de interesse), nesse caso um spin nuclear de ^{13}C , e cadeias de spins de hidrogênios, que funcionarão como um banho de spins para o sistema quântico de interesse. Esta estrutura de carbono-hidrogênio está presente em um adamantano policristalino, que foi usado em nossa configuração experimental. Os resultados apresentados aqui estão publicados na revista Physical Review Research [Phys. Rev. Research 2, 043419 (2020)] [74].

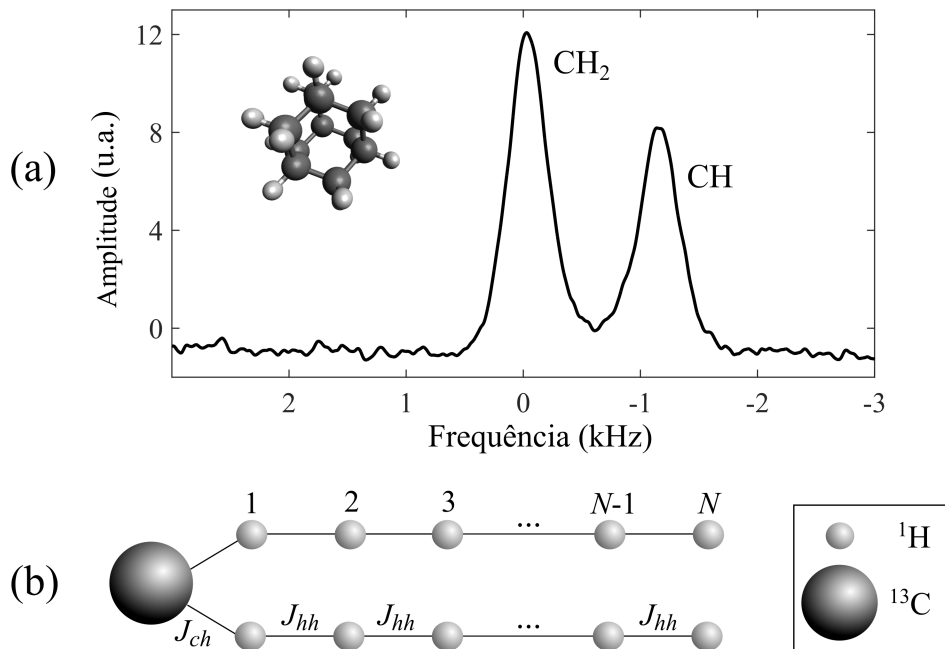
4.1 Sistema

Para construir nosso reservatório usamos uma amostra policristalina de adamantano ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) - Figura 9(a). As linhas dos espectros de RMN são formadas de acordo com a vizinhança de cada spin nuclear, a amostra de adamantano é composta por dez spins de carbono sendo seis deles acoplados a dois spins de hidrogênio cada e os outros quatro spins de carbono são acoplados a um hidrogênio cada, o que nos dá duas linhas espectrais como mostrado na Fig. 9(a). Trabalhamos apenas com os spins nucleares dos carbonos acoplados a dois hidrogênios. O spin nuclear do ^{13}C ($S = 1/2$) representa aproximadamente 1,1% de todos os spins de carbono contidos na amostra de adamantano, o que representa um núcleo de ^{13}C para aproximadamente 160 núcleos vizinhos de ^1H ($I = 1/2$) [75]. Podemos então desconsiderar a interação carbono-carbono em comparação com as interações carbono-hidrogênio e hidrogênio-hidrogênio. Neste trabalho consideraremos que S e I são operadores referentes aos spins nucleares do ^{13}C e do

1H , respectivamente. Os experimentos foram realizados com uma amostra policristalina de adamantano submetida a um campo magnético de alta intensidade utilizando um espectrômetro de RMN Varian 500MHz e processado à temperatura ambiente.

Consideraremos nosso sistema de spins como um spin nuclear de ^{13}C acoplado a duas cadeias lineares de spins nucleares de hidrogênio, conforme descrito na Figura 9(b). O número total de spins é então $2N + 1$, sendo N o número de hidrogênios em cada cadeia. Assim, nosso sistema de q-bits é composto por um spin nuclear de ^{13}C e todos os spins nucleares de 1H como um banho de q-bits, ou ambiente.

Figura 9: Sistema de q-bits: (a) Espectro de RMN e molécula de adamantano e (b) modelo de sistema de spins usado: spin nuclear do ^{13}C acoplado a duas cadeias lineares de spins nucleares de 1H .



No Capítulo 3 vimos que os spins nucleares interagem com o campo externo estático através da interação de Zeeman, vimos também que a interação com campos de rf podem ser escritas no referencial girante. Ainda no Capítulo 3 discutimos a interação dominante em sólidos, a interação dipolar. A partir do estudo até aqui desenvolvido, podemos escrever o Hamiltoniano das interações existentes na nossa amostra de adamantano durante os experimentos de RMN, no referencial girante, como

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_r + \mathcal{H}_d, \quad (4.5)$$

onde

$$\mathcal{H}_r = -\hbar \sum_{j=1}^{2N+1} [(\omega_L^j - \omega_r^j) I_z^j - \omega_1^j [I_x^j \cos(\phi) + I_y^j \sin(\phi)]] , \quad (4.6)$$

sendo $2N + 1$ o número total de spins nucleares do nosso sistema, ou seja, um spin de ^{13}C e $2N$ spins de ^1H . A parte dipolar será

$$\mathcal{H}_d = \mathcal{H}_S + \mathcal{H}_{SE} + \mathcal{H}_E, \quad (4.7)$$

onde \mathcal{H}_S , \mathcal{H}_{SE} e \mathcal{H}_E são respectivamente os Hamiltonianos do sistema, do sistema-banho e do banho de spins tal que:

$$\mathcal{H}_S = 0, \quad (4.8)$$

$$\mathcal{H}_{SE} = J_{ch} \sum_{j=1}^n S_z I_z^j, \quad (4.9)$$

$$\mathcal{H}_E = J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_z^i I_z^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})], \quad (4.10)$$

onde o índice j representa os n spins de hidrogênios acoplados diretamente ao spin do ^{13}C e o índice i representa o i -ésimo spin de ^1H do banho. $2N$ é o número total de hidrogênios no banho (N em cada cadeia). J_{ch} e J_{hh} são, respectivamente, as constantes de acoplamento entre o núcleo ^{13}C e seus primeiros hidrogênios vizinhos e entre os núcleos de hidrogênio da cadeia de spins, como descrito na Figura 9(b). Como já discutido no Capítulo 3, a interação entre os spins decai com $1/r^3$, sendo r a distância entre os spins, desse modo, podemos desconsiderar as interações entre spins distantes e restringir toda análise somente às interações entre os primeiros vizinhos.

4.2 Dinâmica

Neste trabalho nós projetamos um reservatório efetivo com diferentes temperaturas de spins para um sistema de um único q-bit. A interação entre o carbono e o hidrogênio que aparecem naturalmente nesse nosso sistema, descrita na equação (4.10), não é interessante em nosso trabalho pois causa apenas defasagem, sendo incapaz de flipar o q-bit. Desse modo, precisamos de uma interação que permita a troca de energia entre o sistema e os spins auxiliares (hidrogênios). Para resolver isso, é necessário manipular os spins nucleares, a fim de obter um Hamiltoniano efetivo adequado. Fazemos isso aplicando a sequência de pulsos de rf descritos na Figura 10.

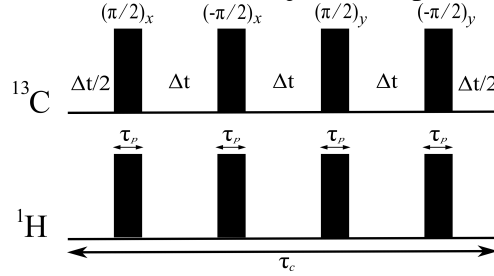
Para calcular o Hamiltoniano efetivo que descreve a evolução do q-bit sistema e dos q-

bits do auxiliares (ou, como chamaremos daqui para frente, “ambiente”) no referencial girante fazemos [76, 77]:

$$U(\tau_c) = e^{-i\mathcal{H}\Delta t/2} P_4 e^{-i\mathcal{H}\Delta t} P_3 e^{-i\mathcal{H}\Delta t} P_2 e^{-i\mathcal{H}\Delta t} P_1 e^{-i\mathcal{H}\Delta t/2}, \quad (4.11)$$

onde $P_1 = \exp[-i\frac{\pi}{2}(S_x + I_x)]$, $P_2 = \exp[i\frac{\pi}{2}(S_x + I_x)]$, $P_3 = \exp[-i\frac{\pi}{2}(S_y + I_y)]$ e $P_4 = \exp[i\frac{\pi}{2}(S_y + I_y)]$ são operadores dos pulsos de rf que fazem os spins I e S fliparem em ângulos de $\pi/2$ nas direções x , $-x$, y e $-y$, respectivamente. Na Figura 10 temos a descrição da sequência de pulsos de rf usada no nosso experimento. O tempo de cada pulso τ_p é o tempo necessário para que os spins sofram uma rotação de um ângulo de $\pi/2$, quando submetidos a pulsos de rf com intensidades calibradas para cada espécie de spin. Δt é o tempo entre os pulsos e τ_c é o tempo total para uma única iteração da sequência.

Figura 10: Sequência de pulsos de rf usada para obter um Hamiltoniano efetivo que permita a troca de energia entre o sistema e o ambiente (conjunto de spins de hidrogênio).



Podemos reescrever a equação (4.11) como um único operador de evolução efetivo $U(t) = e^{-i\mathcal{H}_{eff}t}$, sendo o Hamiltoniano efetivo \mathcal{H}_{eff} calculado via teoria do Hamiltoniano médio [78, 79]. Esta teoria baseia-se no princípio de que, sob condições adequadas [6, 80], a evolução de um sistema de spins ocasionada por repetidos ciclos de uma sequência de pulsos de rf pode ser descrita pelo efeito médio dos pulsos ao longo de um único ciclo. Podemos escrever \mathcal{H}_{eff} como:

$$\mathcal{H}_{eff} = \bar{\mathcal{H}}_0 + \bar{\mathcal{H}}_1 + \bar{\mathcal{H}}_2 + \dots \bar{\mathcal{H}}_p, \quad (4.12)$$

em que os termos de \mathcal{H}_{eff} podem ser calculados através da expansão de Magnus [81]: $\bar{\mathcal{H}}_0$ é o Hamiltoniano médio e $\bar{\mathcal{H}}_1, \bar{\mathcal{H}}_2, \dots, \bar{\mathcal{H}}_p$ são os termos de correção [80]. O intervalo de tempo entre os diferentes pulsos utilizados neste trabalho é projetado para ser pequeno o suficiente para que os termos de correção sejam reduzidos próximos a zero, permanecendo apenas

$$\mathcal{H}_{eff} = \bar{\mathcal{H}}_0 \quad (4.13)$$

tal que

$$\bar{\mathcal{H}}_0 = \frac{1}{t} \sum_{k=1}^M \Delta t_k \tilde{\mathcal{H}}_k, \quad (4.14)$$

onde

$$\tilde{\mathcal{H}}_k = T_k^\dagger \mathcal{H} T_k \quad (4.15)$$

e

$$T_k = \prod_{m=1}^M P_m \quad (4.16)$$

sendo M o número de pulsos de rf e $t = \sum_{k=1} \Delta t_k$ é a somatória dos tempos entre os pulsos (Δt_k).

Para calcular $\tilde{\mathcal{H}}_0$ necessitaremos do Hamiltoniano \mathcal{H} dado pela equação (4.5). O primeiro termo da equação (4.6) trata da interação com o campo estático. Como trabalhamos no referencial girante, temos que $\omega_L^j = \omega_r^j$, o que anulará este termo. Os outros termos desta mesma equação trata da interação dos spins com os pulsos de rf. Ignoraremos, portanto, a equação (4.6), de modo que o nosso Hamiltoniano, que será trabalhado na equação (4.15), será apenas o Hamiltoniano dipolar da equação (4.7).

Da sequência de pulsos (10) determinamos a forma de P_m :

$$T_1 = e^{-i\frac{\pi}{2}S_x} e^{-i\frac{\pi}{2}I_x}, \quad (4.17)$$

$$T_2 = e^{i\frac{\pi}{2}S_x} e^{i\frac{\pi}{2}I_x} e^{-i\frac{\pi}{2}S_x} e^{-i\frac{\pi}{2}I_x} = \mathbb{I}, \quad (4.18)$$

$$T_3 = e^{-i\frac{\pi}{2}S_y} e^{-i\frac{\pi}{2}I_y} e^{i\frac{\pi}{2}S_x} e^{i\frac{\pi}{2}I_x} e^{-i\frac{\pi}{2}S_x} e^{-i\frac{\pi}{2}I_x} = e^{-i\frac{\pi}{2}S_y} e^{-i\frac{\pi}{2}I_y}, \quad (4.19)$$

$$T_4 = e^{i\frac{\pi}{2}S_y} e^{i\frac{\pi}{2}I_y} e^{-i\frac{\pi}{2}S_y} e^{-i\frac{\pi}{2}I_y} e^{i\frac{\pi}{2}S_x} e^{i\frac{\pi}{2}I_x} e^{-i\frac{\pi}{2}S_x} e^{-i\frac{\pi}{2}I_x} = \mathbb{I}. \quad (4.20)$$

Teremos, então, que:

$$\tilde{\mathcal{H}}_1 = e^{i\frac{\pi}{2}S_x} e^{i\frac{\pi}{2}I_x} \left[J_{ch} \sum_{j=1}^n S_z I_z^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_z^i I_z^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})] \right] e^{-i\frac{\pi}{2}S_x} e^{-i\frac{\pi}{2}I_x}. \quad (4.21)$$

Cada $\tilde{\mathcal{H}}_k$ fornece a evolução dos operadores de spins contidos no Hamiltoniano depois de cada pulso. Uma forma simples para calcular cada evolução é usando-se a equação (3.8) que nos diz $d\boldsymbol{\mu}/dt = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$. Sabendo que $\boldsymbol{\mu} = \hbar\gamma\mathbf{I}$, podemos escrever, por exemplo, que uma evolução de um operador inicialmente em z , após aplicação de um pulso em x , irá para a direção y já que $S_z \times S_x = S_y$. Assim, o resultado da equação (4.21) será:

$$\tilde{\mathcal{H}}_1 = J_{ch} \sum_{j=1}^n S_y I_y^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_y^i I_y^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + (-I_z^i) (-I_z^{i+1}))],$$

$$\tilde{\mathcal{H}}_1 = J_{ch} \sum_{j=1}^n S_y I_y^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_y^i I_y^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_z^i I_z^{i+1})]. \quad (4.22)$$

Da mesma forma, calculamos os outros $\tilde{\mathcal{H}}_k$:

Para $\tilde{\mathcal{H}}_2$:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_2 &= \mathbb{I} \left[J_{ch} \sum_{j=1}^n S_z I_z^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_z^i I_z^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})] \right] \mathbb{I}, \\ \tilde{\mathcal{H}}_2 &= J_{ch} \sum_{j=1}^n S_z I_z^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_z^i I_z^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})]. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Para $\tilde{\mathcal{H}}_3$:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_3 &= e^{i\frac{\pi}{2}S_y} e^{i\frac{\pi}{2}I_y} \left[J_{ch} \sum_{j=1}^n S_z I_z^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_z^i I_z^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})] \right] e^{-i\frac{\pi}{2}S_y} e^{-i\frac{\pi}{2}I_y}, \\ \tilde{\mathcal{H}}_3 &= J_{ch} \sum_{j=1}^n (-S_x) (-I_x^j) + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2(-I_x^i) (-I_x^{i+1}) - (I_z^i I_z^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})], \\ \tilde{\mathcal{H}}_3 &= J_{ch} \sum_{j=1}^n S_x I_x^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_x^i I_x^{i+1} - (I_z^i I_z^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})]. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Para $\tilde{\mathcal{H}}_4$:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{H}}_4 &= \mathbb{I} \left[J_{ch} \sum_{j=1}^n S_z I_z^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_z^i I_z^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})] \right] \mathbb{I}, \\ \tilde{\mathcal{H}}_4 &= J_{ch} \sum_{j=1}^n S_z I_z^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_z^i I_z^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})]. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Sendo $t = \sum_{k=1} \Delta t_k = 4\Delta t$, podemos reescrever a equação (4.14) como:

$$\bar{\mathcal{H}}_0 = \frac{1}{4\Delta t} \left(\Delta t \tilde{\mathcal{H}}_1 + \Delta t \tilde{\mathcal{H}}_2 + \Delta t \tilde{\mathcal{H}}_3 + \Delta t \tilde{\mathcal{H}}_4 \right), \quad (4.26)$$

$$\bar{\mathcal{H}}_0 = \frac{\Delta t}{4\Delta t} \left(\tilde{\mathcal{H}}_1 + \tilde{\mathcal{H}}_2 + \tilde{\mathcal{H}}_3 + \tilde{\mathcal{H}}_4 \right), \quad (4.27)$$

$$\bar{\mathcal{H}}_0 = \frac{1}{4} \left(\tilde{\mathcal{H}}_1 + \tilde{\mathcal{H}}_2 + \tilde{\mathcal{H}}_3 + \tilde{\mathcal{H}}_4 \right). \quad (4.28)$$

Teremos, portanto:

$$\begin{aligned} \bar{\mathcal{H}}_0 &= \frac{1}{4} \left\{ J_{ch} \sum_{j=1}^n S_y I_y^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_y^i I_y^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_z^i I_z^{i+1})] \right\} \\ &+ \frac{1}{4} \left\{ J_{ch} \sum_{j=1}^n S_z I_z^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_z^i I_z^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})] \right\} \\ &+ \frac{1}{4} \left\{ J_{ch} \sum_{j=1}^n S_x I_x^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_x^i I_x^{i+1} - (I_z^i I_z^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})] \right\} \\ &+ \frac{1}{4} \left\{ J_{ch} \sum_{j=1}^n S_z I_z^j + J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_z^i I_z^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})] \right\}, \\ \bar{\mathcal{H}}_0 &= \frac{1}{4} \left\{ J_{ch} \sum_{j=1}^n (S_y I_y^j + S_z I_z^j + S_x I_x^j + S_z I_z^j) \right\} \\ &+ \frac{1}{4} \left\{ J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_y^i I_y^{i+1} - I_x^i I_x^{i+1} - I_z^i I_z^{i+1} + 2I_z^i I_z^{i+1} - I_x^i I_x^{i+1} - I_y^i I_y^{i+1}] \right\} \\ &+ \frac{1}{4} \left\{ J_{hh} \sum_{i=1}^{2N} [2I_x^i I_x^{i+1} - I_z^i I_z^{i+1} - I_y^i I_y^{i+1} + 2I_z^i I_z^{i+1} - I_x^i I_x^{i+1} - I_y^i I_y^{i+1}] \right\}. \end{aligned}$$

Assim chegamos à equação do Hamiltoniano efetivo das interações entre o sistema-ambiente e do ambiente:

$$\mathcal{H}_{eff} = \mathcal{H}_{eff}^{SE} + \mathcal{H}_{eff}^E, \quad (4.29)$$

onde

$$\mathcal{H}_{eff}^{SE} = J_{ch}^{eff} \sum_{j=1}^n (2S_z I_z^j + S_x I_x^j + S_y I_y^j), \quad (4.30)$$

$$\mathcal{H}_{eff}^E = J_{hh}^{eff} \sum_i^{2N} [2I_z^i I_z^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})], \quad (4.31)$$

sendo $J_{ch}^{eff} = J_{ch}/4$ e $J_{hh}^{eff} = J_{hh}/4$, respectivamente, as constantes de acoplamento efetivas das interações entre o spin nuclear do ^{13}C e seus primeiros hidrogênios vizinhos e entre todos os spins nucleares dos hidrogênios da cadeia de spins.

4.3 Evolução do sistema: teoria de campo médio

Segundo o princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons de mesmo spin não podem ficar juntos em um mesmo local e instante. Assim, a distribuição de cargas de um sistema de dois spins dependerá se os spins vizinhos estão alinhados de forma paralela ou antiparalela, de modo que a sua energia eletrostática dependerá da orientação relativa dos spins. Esta energia é oriunda do acoplamento entre os dois spins vizinhos e é definida como energia de troca [82]. Quando consideramos o caso em que os spins estão interagindo, teremos um problema que consiste em um grande número de variáveis que estão todas acopladas [83]. Para exemplificar, podemos olhar a função de partição para a interação entre os spins do banho:

$$Z = \sum_{I^1} \sum_{I^2} \cdots \sum_{I^{2N}} \exp \left\{ \beta J_{hh}^{eff} \sum_i^{2N} [2I_z^i I_z^{i+1} - (I_x^i I_x^{i+1} + I_y^i I_y^{i+1})] \right\}. \quad (4.32)$$

Cada spin acopla-se com seus primeiros vizinhos com uma constante de acoplamento J_{hh}^{eff} , formando uma cadeia. Por essa razão, não podemos resolver N cópias do mesmo problema de único spin, como acontece no caso de spins desacoplados. Logo, teremos de resolver um único problema de N spins. Se N é um número muito grande, da ordem de 100 spins por exemplo, teremos um sistema com $2^N = 2^{100}$ elementos, o que torna inviável a resolução deste problema com exatidão. Para contornar esse problema, pode-se utilizar uma aproximação chamada de campo médio. Esta aproximação fornece muitas informações sobre o comportamento de sistemas acoplados a partir da desconsideração das correlações entre spins vizinhos.

Embora seja possível estudar sistemas muito maiores que o caso quântico, o estudo da dinâmica desse sistema dentro dessa aproximação de campo médio também é limitado. A teoria de campo médio assume que cada spin sente um campo magnético médio \mathbf{B}_m que é resultado do campo oriundo dos spins vizinhos. Este campo médio é proporcional ao momento magnético médio $\bar{\boldsymbol{\mu}}$ [7]:

$$\mathbf{B}_m = \lambda_m \mathbf{M} = \lambda_m n \bar{\boldsymbol{\mu}} = -\lambda_m n g \mu_B \langle \mathbf{J} \rangle_T,$$

onde λ_m é a constante do campo molecular, g é fator de Landé, n é o número de momentos magnéticos por volume, $\langle \mathbf{J} \rangle_T$ é a média térmica do momento angular de spin total \mathbf{J} . Assim, a aproximação de campo médio para o k -ésimo spin em uma cadeia linear de N spins será da forma [7]:

$$\mathcal{H}_{mf} = J \left(\sum_{l=1}^{N-1} \boldsymbol{\sigma}^l \right) \cdot \boldsymbol{\sigma}^k = J (g-1)^2 \left(\sum_{l=1}^{N-1} \mathbf{J}^l \right) \cdot \mathbf{J}^k, \quad (4.33)$$

$$\mathcal{H}_{mf} = J (g-1)^2 (N-1) \langle \mathbf{J}^l \rangle_T \cdot \mathbf{J}^k, \quad (4.34)$$

$$\mathcal{H}_{mf} = \mathbf{B}_m \cdot \mathbf{J}^k, \quad (4.35)$$

onde o termo $\mathbf{B}_m = J(g-1)^2(N-1)\langle \mathbf{J}^l \rangle_T$ corresponde a um campo magnético médio sentido pelo j -ésimo spin oriundo de seus $N-1$ spins vizinhos. Olhando em termos de energia, para qualquer microestado com spins $\sigma^1, \sigma^2, \dots, \sigma^N$ específicos, a interação resultante será da forma [7, 83, 84]:

$$H_{int} = J \sum_{k=1}^N \sigma^k \sigma^{k+1} \quad (4.36)$$

cujo valor esperado é

$$E = \langle H_{int} \rangle = J \sum_{k=1}^N \langle \sigma^k \sigma^{k+1} \rangle. \quad (4.37)$$

A equação para o valor esperado da energia, equação (4.37), envolve correlações entre os spins vizinhos σ^k e σ^{k+1} que não são conhecidas. Na teoria de campo médio é possível fazermos uma aproximação onde se negligencia as correlações entre os spins vizinhos. Para isso fazemos [83]:

$$\langle \sigma^k \sigma^{k+1} \rangle \approx \langle \sigma^k \rangle \langle \sigma^{k+1} \rangle. \quad (4.38)$$

Assim, podemos reescrever a equação (4.37) como:

$$E = J \sum_{k=1}^N \langle \sigma^k \rangle \langle \sigma^{k+1} \rangle. \quad (4.39)$$

Feito isso, é assumido que cada spin “flutua” independentemente com a mesma distribuição estatística.

As equações para a aproximação de campo médio são obtidas através da evolução temporal do valor esperado dos operadores de spins, que neste trabalho definimos como S_+ , S_- e S_z para o carbono e I_+ , I_- e I_z para os hidrogênios. Para tomarmos o valor médio de um operador arbitrário \mathcal{O} fazemos

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \text{Tr}(\mathcal{O}\rho) \quad (4.40)$$

e tomamos sua derivada temporal. Assim teremos:

$$\langle \dot{\mathcal{O}} \rangle = \text{Tr}(\dot{\mathcal{O}}\rho) = \text{Tr}(\mathcal{O}\dot{\rho}), \quad (4.41)$$

onde $\dot{\rho}$ é a equação de movimento do operador densidade ρ na representação de Heisenberg:

$$\dot{\rho}(t) = \frac{i}{\hbar} [\mathcal{H}_{eff}, \rho(t)], \quad (4.42)$$

H_{eff} será dado pela equação (4.29). Feito isso, teremos:

(i) Para o carbono:

$$\frac{d}{dt}\langle S_+ \rangle = -2iJ_{ch}^{eff} \sum_{j=1}^n (2\langle S_+ \rangle \langle I_z^j \rangle - \langle S_z \rangle \langle I_+^j \rangle), \quad (4.43)$$

$$\frac{d}{dt}\langle S_- \rangle = 2iJ_{ch}^{eff} \sum_{j=1}^n (2\langle S_- \rangle \langle I_z^j \rangle - \langle S_z \rangle \langle I_-^j \rangle), \quad (4.44)$$

$$\frac{d}{dt}\langle S_z \rangle = -4iJ_{ch}^{eff} \sum_{j=1}^n (\langle S_- \rangle \langle I_+^j \rangle - \langle S_+ \rangle \langle I_-^j \rangle). \quad (4.45)$$

(ii) Para os hidrogênios primeiros vizinhos do carbono:

$$\frac{d}{dt}\langle I_+^j \rangle = -2iJ_{ch}^{eff} (2\langle S_z \rangle \langle I_+^j \rangle - \langle S_+ \rangle \langle I_z^j \rangle) - 4iJ_{hh}^{eff} \sum_k (\langle I_+^j \rangle \langle I_-^{j+1} \rangle + \langle I_-^j \rangle \langle I_+^{j+1} \rangle), \quad (4.46)$$

$$\frac{d}{dt}\langle I_-^j \rangle = 2iJ_{ch}^{eff} (2\langle S_z \rangle \langle I_-^j \rangle - \langle S_- \rangle \langle I_z^j \rangle) + 4iJ_{hh}^{eff} \sum_k (\langle I_-^j \rangle \langle I_+^{j+1} \rangle + \langle I_+^j \rangle \langle I_-^{j+1} \rangle), \quad (4.47)$$

$$\frac{d}{dt}\langle I_z^j \rangle = -4iJ_{ch}^{eff} (\langle S_+ \rangle \langle I_-^j \rangle - \langle S_- \rangle \langle I_+^j \rangle) - 4iJ_{hh}^{eff} \sum_k (\langle I_+^j \rangle \langle I_-^{j+1} \rangle - \langle I_-^j \rangle \langle I_+^{j+1} \rangle). \quad (4.48)$$

(iii) Para os outros hidrogênios da cadeia:

$$\frac{d}{dt}\langle I_+^i \rangle = -2iJ_{hh}^{eff} \sum_i [2\langle I_+^i \rangle (\langle I_z^{i-1} \rangle + \langle I_z^{i+1} \rangle) + \langle I_z^i \rangle (\langle I_+^{i-1} \rangle + \langle I_+^{i+1} \rangle)], \quad (4.49)$$

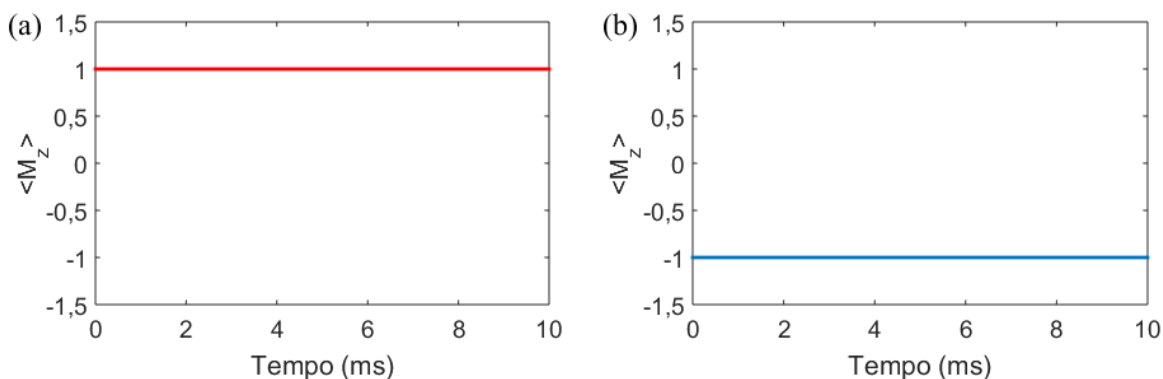
$$\frac{d}{dt}\langle I_-^i \rangle = 2iJ_{hh}^{eff} \sum_i [2\langle I_-^i \rangle (\langle I_z^{i-1} \rangle + \langle I_z^{i+1} \rangle) + \langle I_z^i \rangle (\langle I_-^{i-1} \rangle + \langle I_-^{i+1} \rangle)], \quad (4.50)$$

$$\frac{d}{dt}\langle I_z^i \rangle = -4iJ_{hh}^{eff} \sum_i (\langle I_+^i \rangle (\langle I_-^{i-1} \rangle + \langle I_-^{i+1} \rangle) - \langle I_-^i \rangle (\langle I_+^{i-1} \rangle + \langle I_+^{i+1} \rangle)). \quad (4.51)$$

Para cada um dos conjuntos de equações acima, teremos uma função criada no software MATLAB onde estas funcionarão de uma forma autoconsistente. Portanto, cada spin terá um conjunto de três equações dinâmicas, totalizando $3(2N + 1)$ equações, onde $2N$ é o número total de spins de hidrogênios no banho. Fazendo isso é possível obter a componente do campo médio descrito na equação (4.35) para cada spin da sistema. As equações diferenciais acima são então integradas numericamente.

Como vimos no Capítulo 2, o controle da temperatura de spins é feito a partir do ajuste das populações dos estados de spins do sistema de q-bits. Para estudar a dinâmica da evolução temporal do q-bit sistema (1 spin de ^{13}C) quando acoplado ao banho (160 spins de 1H 's), preparamos diferentes temperaturas para o q-bit sistema e para os q-bits do ambiente. Na Figura 11(a) preparamos o q-bit sistema com temperatura positiva - estado fundamental $|0\rangle$ - e os q-bits do ambiente com temperaturas negativa - estado excitado $|1\rangle$. Em seguida invertemos as temperaturas do q-bit sistema e dos q-bits do banho. Assim, na Figura 11(b) temos o q-bit sistema, com temperatura negativa - estado excitado $|1\rangle$ - e os q-bits do ambiente tem temperaturas positivas - estado fundamental $|0\rangle$.

Figura 11: Valor esperado da componente z da magnetização em função do tempo para a dinâmica do spin nuclear de ^{13}C calculado via teoria de campo médio.



Legenda: Os estados iniciais são (a) $|0\rangle$ e $|1\rangle$ e (a) $|1\rangle$ e $|0\rangle$ para o carbono e para todos os hidrogênios, respectivamente.

Como vemos na Figura 11, com as condições iniciais impostas e sem incluir tempos de decaimento, $\frac{d}{dt}\langle S_z \rangle = 0$ e o q-bit sistema não evoluirá. Vemos, portanto, que a aproximação de campo médio não é válida em nosso problema e precisamos incluir correlações quânticas para que o sistema evolua adequadamente. Na próxima seção estudaremos a dinâmica do nosso sistema de spins incluindo as correlações quânticas excluídas aqui.

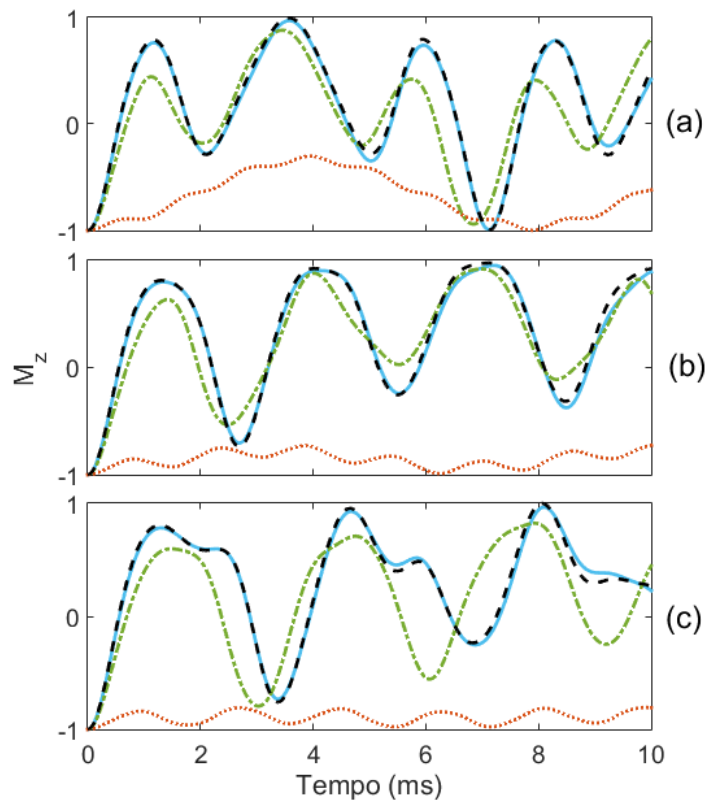
4.4 Evolução do sistema: equação de Schrödinger

Nesta seção estudaremos a dinâmica de um único q-bit sistema em um banho de spins através da equação de Schrödinger. Isto nos permitirá manter as correlações quânticas desprezadas na seção anterior com o custo de, por problemas computacionais, não podermos trabalhar com um sistema de spins muito grande, já que aqui nosso sistema cresce com 2^{2N+1} , onde $2N + 1$ é o número total de spins no sistema (1 spin de ^{13}C e $2N$ spins de ^1H). Para isto, derivamos a evolução temporal do nosso q-bit sistema de duas formas: (i) levando-se em conta os efeitos da sequência de pulsos representada na Figura 10, dada pela eq. (4.7), e (ii) através da dinâmica derivada a partir do Hamiltoniano efetivo, representada na equação (4.29). Para resolver a dinâmica da etapa (i) usamos o software MATLAB onde evoluímos o sistema após cada pulso de rf aplicado, já na etapa (ii) usamos o QuTip, este é um software de código livre desenvolvido em Python para simular a dinâmica de sistemas quânticos abertos. Nele nós entramos com informações como o Hamiltoniano e o QuTip nos devolve valores esperados dos operadores que queremos medir.

Os efeitos da interação natural podem, em princípio, ser reduzidos pelo encurtamento do tempo de ciclo τ_c . Como a duração de cada pulso τ_p é um tempo fixo, podemos otimizar Δt para obter menor efeito da evolução natural do sistema todo. Na Figura 12 podemos ver os resultados para três valores diferentes de Δt e para um carbono acoplado a duas cadeias simétricas de hidrogênios (total de 6, 8 e 10 hidrogênios). Nestas figuras, plotamos a componente

z da magnetização do spin de carbono (M_z) como função do tempo, derivada a partir da solução numérica da equação de Schrödinger, usando o Hamiltoniano efetivo 4.29 (linha tracejada). Também plotamos a evolução derivada a partir do Hamiltoniano natural 4.7 juntamente com uma sequência de pulsos como descrito na Figura 10. Consideramos o estado inicial do sistema como $|1\rangle$ (excitado) para o spin nuclear de carbono e $|0\rangle$ (fundamental) para todos os spins nucleares de hidrogênio. Nas simulações, a duração do tempo de cada pulso foi fixada como $\tau_p = 9,89 \mu s$ em todos os casos e consideramos diferentes intervalos de tempo entre cada pulso: $\Delta t = 15,10 \mu s$, $1,22 \mu s$ e $0,10 \mu s$ para, respectivamente, 100 (linha vermelha pontilhada), 225 (linha verde tracejada-pontilhada) e 250 (linha azul contínua) ciclos durante um intervalo de tempo de $10 ms$. Podemos observar que, quanto menor o valor de Δt , mais próximo de H_{eff} é o resultado obtido da sequência de pulsos descrita na Figura 10.

Figura 12: Componente z da magnetização do spin nuclear do ^{13}C em uma cadeia contendo (a) 6, (b) 8 e (c) 10 spins de hidrogênios.



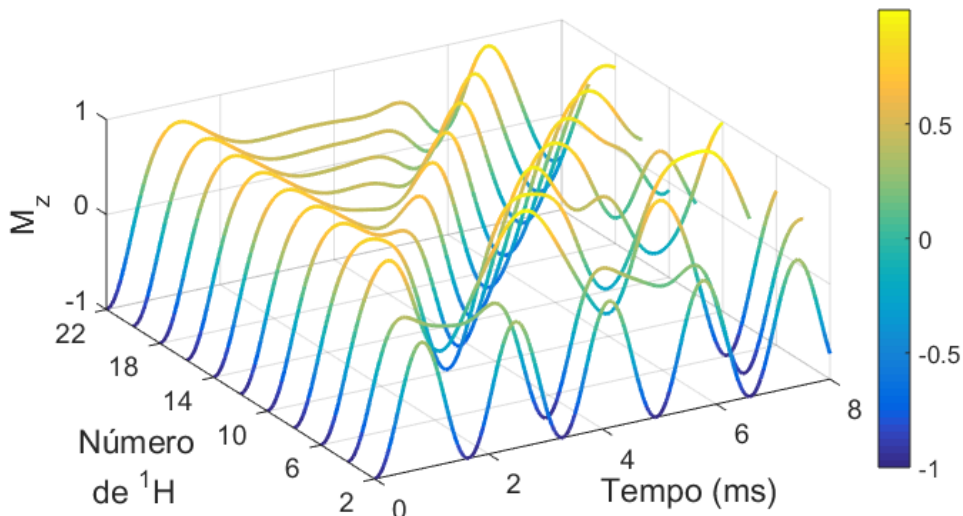
Legenda: A linha preta (tracejada) é a evolução temporal calculada com o H_{eff} e as linhas vermelha (pontilhada), verde (tracejada-pontilhada) e azul (contínua) são referentes às simulações de 100 ($\Delta t = 15,10 \mu s$), 225 ($\Delta t = 1,228 \mu s$) e 250 ($\Delta t = 0,10 \mu s$) ciclos de repetições, respectivamente, com o Hamiltoniano sem aproximações. Os parâmetros usados foram: $\tau_p = 9,89 \mu s$, $J_{ch}^{eff} = 550 \text{ rad s}^{-1}$, $J_{hh}^{eff} = 980 \text{ rad s}^{-1}$. Os estados iniciais são $|1\rangle$ para o carbono e $|0\rangle$ para todos os hidrogênios.

Para entender a dinâmica e a termalização do q-bit sistema, nós preparamos diferentes tamanhos de ambiente onde o q-bit sistema tem temperatura efetiva negativa - estado excitado

$|1\rangle$ - e os q-bits do ambiente tem temperaturas positivas - estado fundamental $|0\rangle$. A Figura 13 mostra como a dinâmica do nosso q-bit sistema se comporta quando aumentamos o tamanho do ambiente. Os valores dos acoplamentos $J_{ch}^{eff} = 550 \text{ rad s}^{-1}$ e $J_{hh}^{eff} = 980 \text{ rad s}^{-1}$ foram calibrados a partir dos dados experimentais cujos resultados são mostrados mais a frente, na Figura 15.

Quando há uma perturbação no átomo central da cadeia, a informação viaja através de todos os átomos vizinhos e retorna ao átomo onde a perturbação ocorreu depois de um tempo de retorno τ_R . Assim, o tempo que a informação leva para retornar é proporcional ao número de átomos na cadeia, ou seja, $\tau_R \propto N$. Portanto, quanto maior o número de q-bits que constitui o ambiente, maior será τ_R e mais Markoviano será o banho. Observe na Figura 13 que à medida que aumentamos o número de spins, temos um sistema cuja magnetização se torna mais estável, oscilando menos e decaindo em um tempo maior. Vemos, portanto, que quanto maior o número de hidrogênios no sistema dos spins, melhor será a termalização. Podemos ver também que para um pequeno número de spins na cadeia, o sistema não chega a termalizar.

Figura 13: Componente z da magnetização do spin nuclear do carbono em função do tempo e do número total de spins do ambiente.



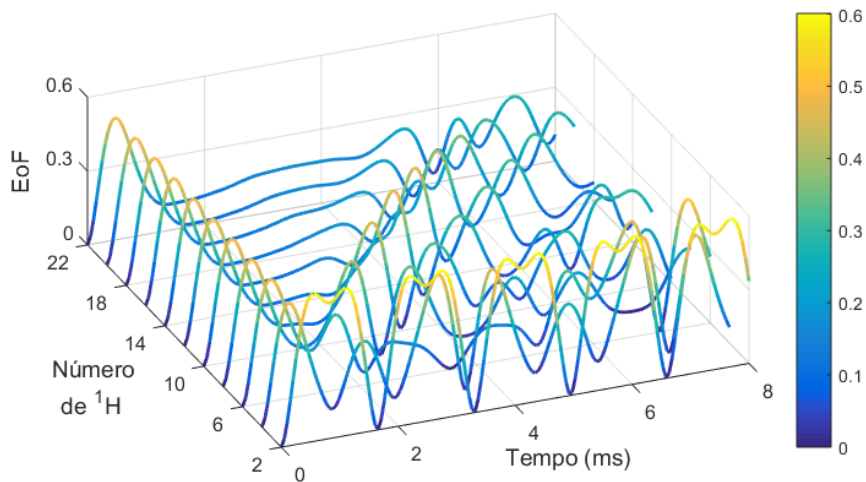
Legenda: Os acoplamentos usados foram $J_{ch}^{eff} = 550 \text{ rad s}^{-1}$, $J_{hh}^{eff} = 980 \text{ rad s}^{-1}$ e os estados iniciais são $|1\rangle$ para o carbono e $|0\rangle$ para todos os hidrogênios.

Como vimos na seção anterior, precisamos incluir correlações quânticas para estudarmos a dinâmica do nosso sistema. Para quantificar o grau de emaranhamento do nosso sistema, usamos a medida do Emaranhamento de Formação (EoF) [39]. Em geral um sistema bipartido é emaranhado se a matriz densidade global do sistema composto ρ não puder ser escrita como um estado separável, ou seja, se $\rho \neq \sum_i P_i \rho_A^{(i)} \otimes \rho_B^{(i)}$, sendo $\rho_A^{(i)}$ ($\rho_B^{(i)}$) qualquer matriz densidade reduzida possível para dois sistemas quânticos A e B - carbono e hidrogênio, por exemplo. O EoF é usado para quantificar os recursos necessários para criar um determinado estado emaranhado [39, 85]. O EoF de um estado puro bipartido Ψ é a entro-

pia de von Neumann $E(\Psi) = S(\text{Tr}_{A(B)}|\Psi\rangle\langle\Psi|)$ da matriz de densidade reduzida, ou seja, $E(\Psi) = -\text{tr}(\rho_A \log_2 \rho_A) = -\text{tr}(\rho_B \log_2 \rho_B)$ [39, 86]. Quando um sistema está em um estado separável (não emaranhado) $\text{EoF} = 0$, enquanto $\text{EoF} = 1$ para estados maximamente emaranhados.

Na Figura 14 mostramos o grau de emaranhamento de formação para diferentes tamanhos de ambiente onde o q-bit sistema é preparado inicialmente no estado $|1\rangle$ e os q-bits do ambiente no estado $|0\rangle$. Na Figura 14 nós mostramos o emaranhamento entre o carbono e um dos primeiros hidrogênios das duas cadeias de spins. Nela vemos que, para cadeias de poucos spins de hidrogênio, o emaranhamento entre carbono e o primeiro spin de hidrogênio oscila o tempo todo. Mas, à medida que aumentamos o número de spins de hidrogênio, o spin do carbono fica altamente emaranhado com o primeiro spin de hidrogênio ($\text{EoF} = 0,5$ em $t = 0,5\text{ms}$) e, em seguida, o grau de emaranhamento diminui, ficando próximo de zero ($\text{EoF} = 0.16$ após $t = 1,3\text{ms}$). Isso significa que o emaranhado se move para os outros spins de hidrogênios, desemaranhando o spin de carbono das cadeias de hidrogênios. Ao mesmo tempo, o estado do spin do carbono se aproxima do estado inicial do spin de hidrogênio. Esta é uma assinatura clara de que as cadeias de spins de hidrogênios funcionam como um verdadeiro banho térmico para o spin de carbono, conforme desejado.

Figura 14: Emaranhamento de formação (EoF) entre o carbono e os primeiros hidrogênios das duas cadeias de spins em função do tempo e do número total de spins do ambiente.



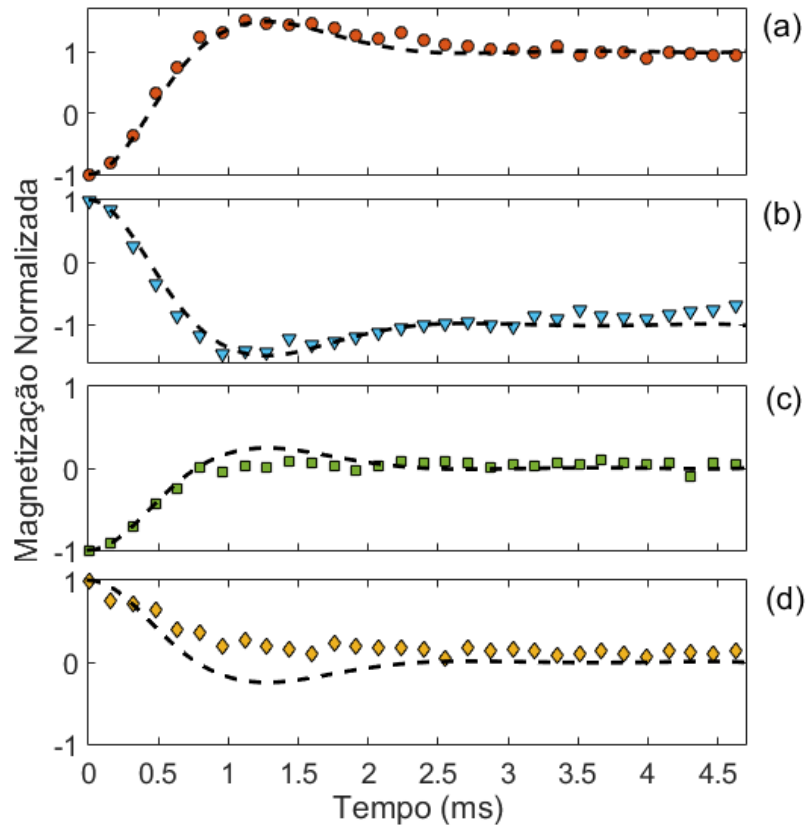
Legenda: Os acoplamentos usados foram $J_{ch}^{eff} = 550 \text{ rad s}^{-1}$, $J_{hh}^{eff} = 980 \text{ rad s}^{-1}$ e os estados iniciais são $|1\rangle$ para o carbono e $|0\rangle$ para todos os hidrogênios.

Neste trabalho mostramos o comportamento para o valor esperado da componente z da magnetização para diferentes configurações do estado inicial para o q-bit sistema e para os q-bits do banho. Preparamos diferentes estados iniciais para os spins do ^{13}C e dos ^1H simulando temperaturas diferentes para os q-bits.

Primeiro preparamos o q-bit sistema no estado $|1\rangle$ e os q-bits do banho no estado $|0\rangle$ - Figura 15(a). Em sequência fizemos o oposto, preparamos o q-bit sistema no estado $|0\rangle$ e os q-bits do

banho no estado $|1\rangle$ - Figura 15(b). Ainda na Figura 15, nós preparamos o banho em uma temperatura infinita, ou seja, o estado de cada spin do banho é dado por $\rho_E = \frac{1}{2}(|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|)$ e o q-bit sistema é preparado inicialmente no estado $|1\rangle$ e $|0\rangle$ - Figuras 15(c) e 15(d), respectivamente. Os valores experimentalmente foram normalizados a partir do estado inicial em que o q-bit for preparado e durante o processo de termalização, uma parte da polarização dos spins do hidrogênio pode ser transferida para carbonos, o que faz com que a magnetização exceda os valores +1 e -1. Para reproduzir a polarização nas simulações, todos os resultados foram normalizados e todas as retas teóricas foram multiplicadas pelo mesmo fator de 1,38. Em todos os casos observamos, experimental e teoricamente, que o q-bit sistema tende a se termalizar no estado dos q-bits do banho, isso acontece mesmo quando o q-bit sistema está no estado fundamental e os q-bits do banho estão no estado excitado.

Figura 15: Componente z da magnetização normalizada do spin nuclear do carbono em função do tempo para diferentes estados iniciais.



Legenda: Os acoplamentos usados foram $J_{ch}^{eff} = 550 \text{ rad s}^{-1}$, $J_{hh}^{eff} = 980 \text{ rad s}^{-1}$ e os estados iniciais são (a) $|1\rangle$ e $|0\rangle$, (b) $|0\rangle$ e $|1\rangle$, (c) $|1\rangle$ e $\frac{1}{2}(|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|)$ e (d) $|0\rangle$ e $\frac{1}{2}(|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|)$ para o carbono e para todos os hidrogênios, respectivamente.

Diferenças entre pontos experimentais e linhas teóricas podem ser observadas em diferentes regiões em todas as figuras, estes erros tem sua principal origem no grande número de pulsos de rf acumulados durante o decorrer do experimento. Cada pulso de rf usado em qualquer experimento introduz erros. Como repetirmos muitas vezes o ciclo descrito na Figura 10, temos um número muito grande de pulsos de radiofrequência acumulando erros nos resultados. Outra

fonte de erros é o tempo de relaxação dos spins, em RMN, o tempo de relaxamento térmico é associado ao relaxamento spin-rede, que ocorre em no tempo característico T_1 , que para o adamantano este é da ordem de $T_1^H = 900\text{ms}$ para o hidrogênio e $T_1^C = 1600\text{ms}$ para o carbono.

Erros do acúmulo de pulsos e do tempo de relaxação podem reduzir a fidelidade \mathcal{F} [87] da matriz densidade experimental resultante. Fidelidade é um parâmetro comumente usado para quantificar o desempenho de operações quânticas verificando a compatibilidade entre operadores experimentais e teóricos, podemos calculá-la a partir da equação:

$$\mathcal{F}(A, B) = \frac{|\text{Tr}(A^\dagger B)|}{\sqrt{\text{Tr}(AA^\dagger) \text{Tr}(BB^\dagger)}}, \quad (4.52)$$

onde A é o propagador alvo teórico e B é o propagador medido para no processo.

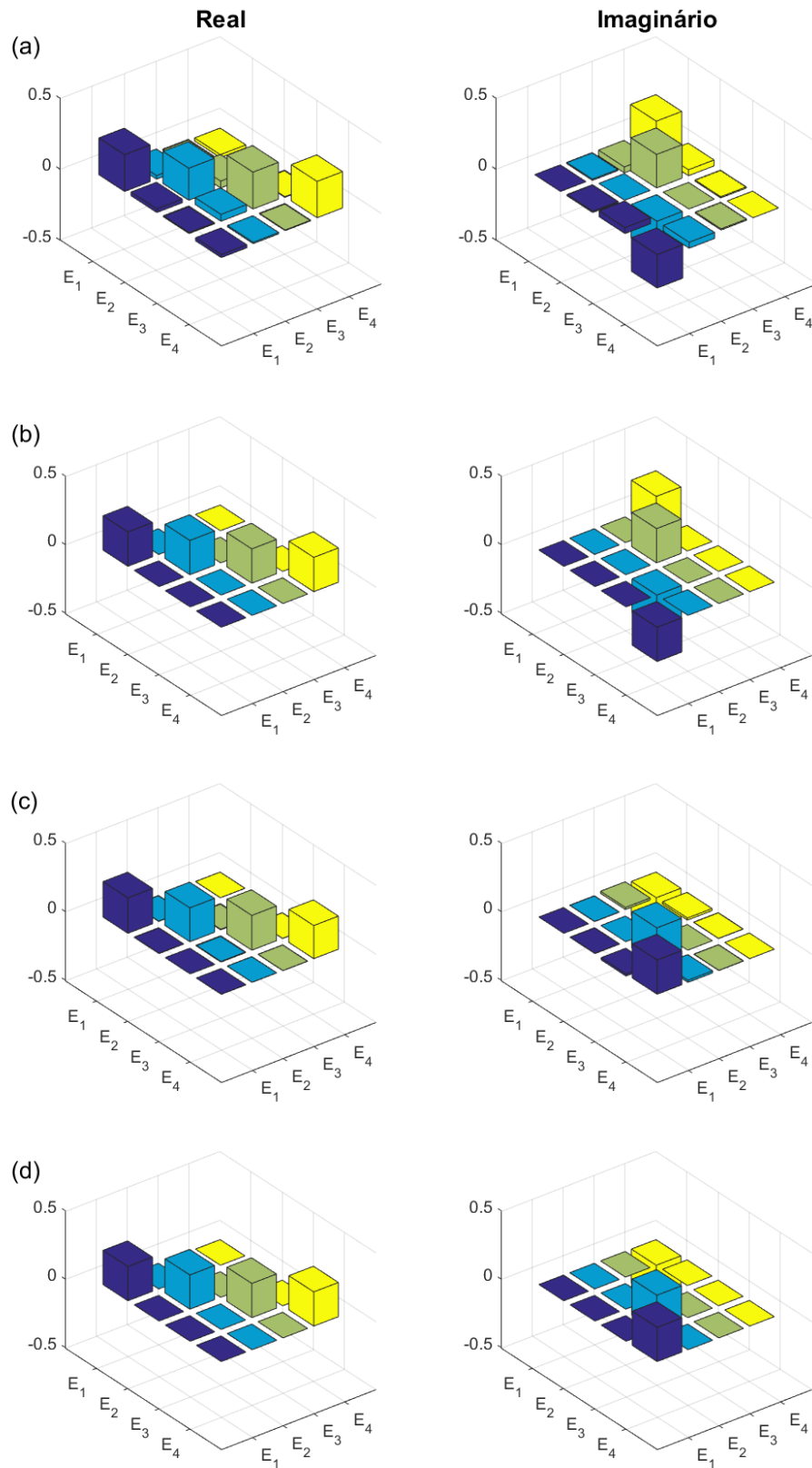
Podemos mapear uma matriz de processo em um conjunto de transformações de evoluções unitárias a partir das matrizes densidade inicial e final. Para isto nós usamos a equação:

$$\rho_f = \sum_{mn} \chi_{mn} E_m \rho_0 E_n^\dagger, \quad (4.53)$$

onde ρ_0 e ρ_f são as matrizes no início e no final do processo, os operadores $E_m = I, \sigma_x, i\sigma_y, \sigma_z$ formam uma base. Tendo isso, o propagador χ_{mn} para o processo pode, portanto, ser quantificado.

Nós usamos \mathcal{F} para comparar os resultados teóricos e experimentais de χ_{mn} . A fidelidade entre as matrizes experimental e teórica do processo de termalização a temperatura negativa (Figuras 16(a) e 16(b)) e do processo de termalização a temperatura positiva (Figuras 16(c) e 16(d)) são 0.999 e 0.984, respectivamente. Desse modo, fica claro que as cadeias de spins de hidrogênio, juntamente com a aplicação de pulsos de rf adequados, funcionam como um reservatório para o nosso q-bit sistema (spin nuclear do carbono) e que a temperatura desse reservatório pode ser arbitrariamente escolhida, inclusive temperaturas efetivas negativas.

Figura 16: Matrizes de processo χ_{mn} teóricas e experimentais dos processos de termização das Figuras 15(a) e 15(b).



Legenda: As figuras à esquerda (direita) são a parte real (imaginária). (a) e (b) são, respectivamente, as matrizes de processo experimental e teórico da Fig. 15(b). As figuras (c) e (d) são, respectivamente, as matrizes de processo experimental e teórico da 15(a).

5 Construção de Motores Quânticos Operando com Reservatórios à Temperatura Efetiva Negativa

Os reservatórios de equilíbrio e de não-equilíbrio já foram considerados em diversos trabalhos sobre máquinas térmicas [14, 16, 88–93]. Recentemente, H. Struchtrup [31] estudou o conceito de temperatura efetiva negativa considerando estados em temperaturas negativas como estados de não-equilíbrio, referindo-se a eles como estados instáveis de temperatura ou estados com temperaturas negativas aparentes, mantendo assim as bases da termodinâmica inalteradas. Essa abordagem é a mesma que adotamos em nosso trabalho.

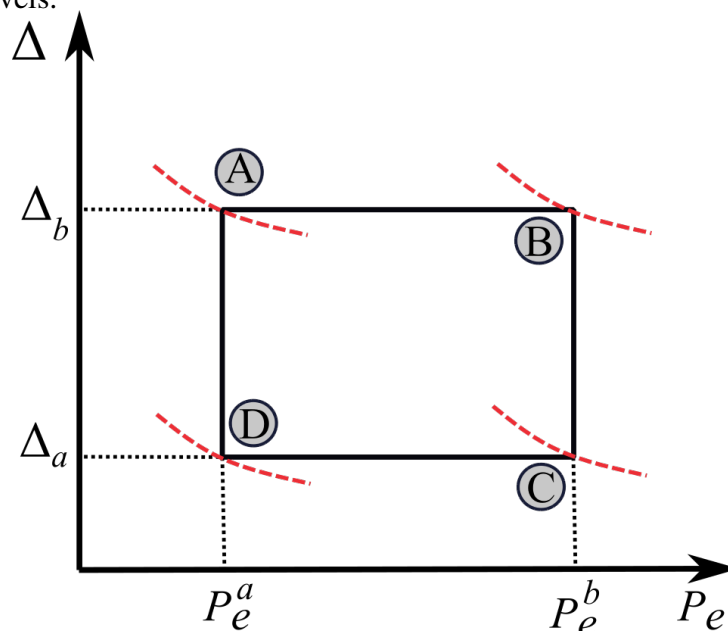
Como discutido no Capítulo 2, os motores térmicos clássicos convertem os recursos térmicos em trabalho, o que é maximizado para operações reversíveis nas quais a produção de entropia desaparece. No domínio quântico, tanto o motor quanto os reservatórios podem ser compostos por sistemas de dimensões finitas. Diferentemente do caso clássico, os mecanismos quânticos podem ser preparados em estados físicos sem análogos clássicos [94]. Como foi mostrado recentemente, os estados quânticos nos quais o q-bit sistema e os reservatórios podem ser preparados dão origem a um cenário de desequilíbrio onde é legítimo esperar motores térmicos mais eficientes em comparação com seus análogos clássicos [91, 93].

Para um sistema de dois níveis submetido a uma temperatura do banho T fixa, a probabilidade de ocupação do estado excitado P_e em equilíbrio térmico é uma função do espaçamento entre os dois níveis de energia Δ_θ [95] tal que

$$\Delta_\theta = k_B T_\theta \ln \left(\frac{1}{P_e^\theta} - 1 \right). \quad (5.1)$$

A Figura 17 mostra um diagrama esquemático do ciclo de Otto baseado em um sistema quântico de dois níveis. Tal ciclo consiste em dois processos isocóricos ($A \rightarrow B$ e $C \rightarrow D$) e dois processos adiabáticos ($B \rightarrow C$ e $D \rightarrow A$) [16]. As temperaturas efetivas dos sistemas de trabalho são $T(C) = T(D) = T_1$ (correspondente a β_1 - temperatura fria) e $T(A) = T(B) = T_2$ (correspondente a β_2 - temperatura quente).

Figura 17: Diagrama esquemático de mecanismo quântico do ciclo de Otto baseado em um sistema de dois níveis.



Legenda: As curvas pontilhadas em vermelho são referentes aos processos isotérmicos. Δ_a e Δ_b são os espaçamentos de nível do sistema de dois níveis durante os dois processos isocóricos $A \rightarrow B$ e $C \rightarrow D$. P_e^a e P_e^b são as probabilidades de ocupação no estado excitado antes e depois da expansão, respectivamente. $B \rightarrow C$ e $D \rightarrow A$ são processos isocóricos.

Fonte: Quan, 2007.

Na primeira parte deste capítulo investigamos uma máquina térmica quântica que funciona sob um ciclo de Otto no qual o reservatório térmico quente possui temperatura efetiva negativa. Na segunda parte do capítulo apresentamos uma aplicação da engenharia de reservatórios discutida no capítulo anterior, desta vez em uma máquina térmica que funciona com um único reservatório com temperatura efetiva negativa.

5.1 Motor quântico de Otto que opera com um reservatório a temperatura efetiva negativa

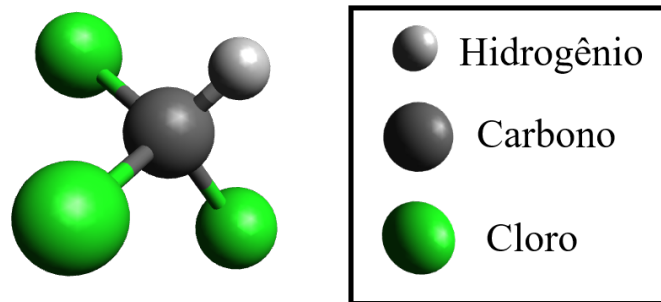
Nesta seção realizamos um experimento no qual um motor térmico quântico trabalha sob dois reservatórios, um a uma temperatura de spin efetiva positiva e outro a uma temperatura de spin efetiva negativa. Mostramos que a eficiência desse mecanismo pode ser maior do que quando os dois reservatórios estão em temperaturas positivas. Também demonstramos o resultado contra-intuitivo de que a eficiência do ciclo de Otto ideal pode ser superada quando se o motor quântico realizar seu ciclo em um tempo finito. Os resultados apresentados aqui estão publicados na revista *Physical Review Letters* [*Phys. Rev. Lett.* 122, 240602 (2019)] [32].

5.1.1 Sistema

Para a implementação do motor quântico de Otto, utilizamos os spins nucleares de 1H e ^{13}C da molécula de clorofórmio ($CHCl_3$) líquido, ilustrado na Figura (18), simulando dois q-bits. A temperatura usada em todo experimento foi a ambiente, $26^\circ C$. A forma mais abundante do

carbono na natureza é o ^{12}C - com abundância de 98,93% - no entanto esse isótopo possui spin nulo, o que impossibilita seu uso para RMN. Por isso, as amostras usadas são enriquecidas e passam a conter acima de 99,9% de ^{13}C , que possui spin $S = 1/2$. Esse problema não é encontrado no hidrogênio já que sua forma mais abundante é o ^1H (99,98%), cujo núcleo consiste apenas de um único próton que possui spin $I = 1/2$. A amostra utilizada foi preparada dissolvendo 50mg de CHCl_3 99% em 0,7ml de acetona deuterada 99,8%. Utilizamos a molécula de clorofórmio por possuir dois spins nucleares acoplados e frequências de Larmor bastantes distintas - $\nu_L^H \approx 500$ MHz e $\nu_L^C \approx 125$ MHz em um campo de $B_0 = 11,74$ T - nos permitindo usar pulsos seletivos. O clorofórmio também possui um acoplamento escalar relativamente forte, $J_{HC} \approx 215,1$ Hz, tornando possível aplicar diversas portas lógicas antes dos efeitos de relaxação se tornarem relevantes ($T_1^H = 7,4$ s e $T_1^C = 11,3$ s).

Figura 18: Molécula de clorofórmio.



5.1.2 Motor quântico de Otto

As quatro etapas do ciclo de Otto quântico são indicados abaixo e o respectivo protocolo experimental simplificado é mostrado na Figura 19. A sequência de pulsos de rf que implementa o motor quântico de Otto está descrita na Figura 20.

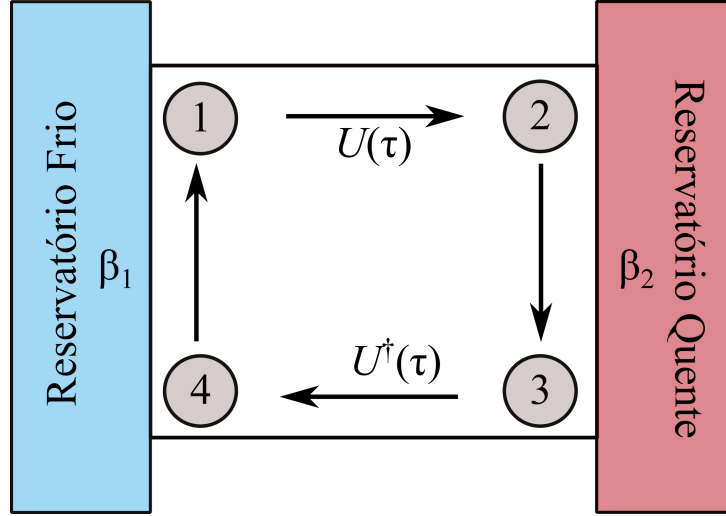
(4 \rightarrow 1) Resfriamento: Inicialmente preparamos o spin nuclear ^{13}C em um estado pseudo-puro $\rho_0 = \frac{(1-\epsilon)}{Z} \mathbf{1} - \epsilon|00\rangle\langle 00|$ e, a partir dele, é criado o estado pseudo-térmico equivalente a

$$\rho_1 = e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} / Z_1, \quad (5.2)$$

onde $\beta_1 = 1/k_B T_1 > 0$, $\mathcal{H}_1 = -\frac{1}{2} h \nu_1 S_x$, h é a constante de Planck, Z_a é a função de partição e $T_1 > 0$ é a temperatura de spin positiva (fria).

(1 \rightarrow 2) Expansão: Nesse estágio aplica-se um pulso de rf modulado (gaussiano) ressonante com o spin nuclear ^{13}C cuja potência varia no tempo, cujo Hamiltoniano escreve-se

Figura 19: Esquema do ciclo Otto.



Legenda: A etapa $1 \rightarrow 2$ corresponde ao processo de expansão, $2 \rightarrow 3$ ao corresponde à termalização com o reservatório com temperatura efetiva negativa, $3 \rightarrow 4$ corresponde ao processo de compressão e $4 \rightarrow 1$ corresponde à termalização com o reservatório com temperatura positiva.

como $\mathcal{H}_{exp}(t) = -\frac{1}{2}h\nu(t) [\cos(\frac{\pi t}{2\tau}) S_x + \text{sen}(\frac{\pi t}{2\tau}) S_y]$, com $\nu(t) = \nu_1(1 - \frac{t}{\tau}) + \nu_2\frac{t}{\tau}$, onde t varia de 0 até τ . A intensidade do campo rf é ajustada para que $\nu_1 = 2,0$ kHz e $\nu_2 = 3,6$ kHz, expandindo assim a diferença de energia entre os dois autoestados do sistema. Esta etapa é repetida para diferentes tempos entre $\tau = 100 \mu s$ e $\tau = 400 \mu s$. Este tempo é muito menor do que as escalas de decoerência do nosso sistema, que tem a ordem de segundos. Portanto, após a expansão, Hamiltoniano do q-bit sistema (spin nuclear do ^{13}C) fica dado por $\mathcal{H}_{exp}(\tau) = -\frac{1}{2}h\nu_2 S_y \equiv \mathcal{H}_2$. Durante esse processo de expansão, o sistema evolui de forma unitária para $\rho_2 = U(\tau)\rho_1 U^\dagger(\tau)$, onde $U(\tau)$ representa o operador de evolução unitária.

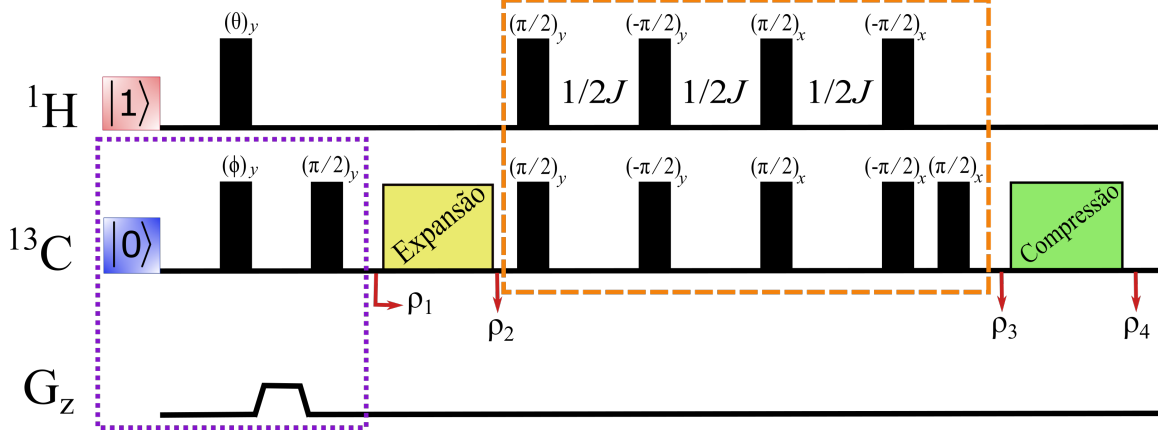
($2 \rightarrow 3$) Aquecimento: O spin nuclear do ^{13}C é aquecido a uma temperatura de spin efetiva negativa, $\beta_2 < 0$. A temalização é obtida através da troca de calor entre o q-bit sistema e o banho, simulado pelo spin nuclear do 1H previamente preparado em um estado pseudo-térmico com temperatura de spin inversa β_2 . Esse processo de termalização é efetivamente alcançado pela aplicação de um conjunto de pulsos de rf e evoluções livres cujo Hamiltoniano de interação escalar é $\mathcal{H}_J = \frac{1}{4}hJ_{HC}S_z I_z$, como mostrado na Fig. 20. No final deste estágio, o estado de spin nuclear ^{13}C atinge o estado de Gibbs $\rho_3 = e^{-\beta_2 \mathcal{H}_2} / Z_2$.

($3 \rightarrow 4$) Compressão: Por fim, a compressão é realizada revertendo o protocolo adotado na etapa de expansão, de modo que o Hamiltoniano será $\mathcal{H}_{comp}(t) = -\mathcal{H}_{exp}(\tau - t)$. Esse processo é unitário e, no final, o estado do spin nuclear do ^{13}C será $\rho_4 = U^\dagger(\tau)\rho_3 U(\tau)$.

A temperatura pode ser ajustada a partir de β usando as população do estado excitado P_e dos níveis de energia do ^{13}C de acordo com a relação

$$\beta_{1(2)} = \frac{1}{h\nu_{1(2)}} \ln \left(\frac{1 - P_e^{a(b)}}{P_e^{a(b)}} \right), \quad (5.3)$$

Figura 20: Circuito para o protocolo de implementação da nossa máquina térmica de Otto.



Legenda: As caixas roxa (pontilhado) e laranja (tracejado) são referentes ao protocolo de resfriamento e aquecimento, respectivamente. ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 e ρ_4 são os operadores densidade do sistema nos respectivos locais onde são realizadas medidas sobre o sistema. G_z é o gradiente de campo magnético. Os ângulos θ e ϕ foram ajustados para produzir as populações desejadas.

onde $P_e^a = {}_a\langle 1|\rho_1|1\rangle_a$ e $P_e^b = {}_b\langle 1|\rho_3|1\rangle_b$, com $|1\rangle_{a(b)}$ sendo o auto-estado do Hamiltoniano $\mathcal{H}_{1(2)}$ com autovalor positivo. Recordando que as bases de \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 são S_x e S_y respectivamente. Portanto P_e^a e P_e^b são, respectivamente, as populações do estado excitado nas bases S_x e S_y . Como pode ser visto na equação (5.3), $0 \leq P_e \leq 0,5$ corresponde a $\beta > 0$, enquanto $0,5 \leq P_e \leq 1$ corresponde a $\beta < 0$. P_e^a e P_e^b são ajustadas pelas populações dos spins nucleares do ^{13}C e do ^1H , respectivamente, o que é realizado na etapa (4 \rightarrow 1) do ciclo descrito na Fig. 19. Experimentalmente este ajuste aparece na etapa inicial da sequência de pulsos de rf representada na Fig. 20 onde ϕ foi mantido fixo, correspondendo a $P_e^a = 0.261 \pm 0.004$, enquanto θ foi variado para que P_e^b pudesse ser ajustado entre 0,5 e 1. A população $P_e^{a(b)}$ é obtida pela tomografia de estado quântico do spin nuclear do ^{13}C dos estados $\rho_{1(3)}$ destacados na Fig. 20.

Analisando a descrição do ciclo Otto fornecida na Fig. 19, podemos ver que o trabalho líquido do ciclo é dado por

$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= \langle W_{1 \rightarrow 2} \rangle + \langle W_{3 \rightarrow 4} \rangle \\ &= [\text{Tr}(\rho_2 \mathcal{H}_2) - \text{Tr}(\rho_1 \mathcal{H}_1)] + [\text{Tr}(\rho_4 \mathcal{H}_1) - \text{Tr}(\rho_3 \mathcal{H}_2)], \end{aligned} \quad (5.4)$$

enquanto as trocas de calor entre o meio de trabalho e os reservatórios quente e frio são dadas por

$$\begin{aligned} \langle Q_1 \rangle &= \langle Q_{4 \rightarrow 1} \rangle \\ &= \text{Tr}(\rho_1 \mathcal{H}_1) - \text{Tr}(\rho_4 \mathcal{H}_1) \end{aligned} \quad (5.5)$$

e

$$\begin{aligned}\langle Q_2 \rangle &= \langle Q_{3 \rightarrow 2} \rangle \\ &= \text{Tr}(\rho_3 \mathcal{H}_2) - \text{Tr}(\rho_2 \mathcal{H}_2).\end{aligned}\quad (5.6)$$

Os cálculos de $\langle W \rangle$ e $\langle Q \rangle$ podem ser efetuados separando os traços em cada equação. Para as funções de partição teremos

$$Z_1 = \text{Tr}(e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1}) = {}_a \langle 1 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} | 1 \rangle_a + {}_a \langle 0 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} | 0 \rangle_a, \quad (5.7)$$

sendo

$$\mathcal{H}_1 |1\rangle_a = \frac{1}{2} h\nu_1 |1\rangle_a \quad (5.8)$$

e

$$\mathcal{H}_1 |0\rangle_a = -\frac{1}{2} h\nu_1 |0\rangle_a, \quad (5.9)$$

lembrando que $|0\rangle_{a(b)}$ e $|1\rangle_{a(b)}$ são, respectivamente, os estados fundamental e excitado referentes às bases dos Hamiltonianos $\mathcal{H}_1(S_x)$ e $\mathcal{H}_2(S_y)$. Temos portanto

$$Z_1 = e^{\beta_1 h\nu_1/2} + e^{-\beta_1 h\nu_1/2} = 2 \cosh\left(\frac{1}{2} \beta_1 h\nu_1\right). \quad (5.10)$$

Da mesma forma, temos que

$$Z_2 = \text{Tr}(e^{-\beta_2 \mathcal{H}_2}) = 2 \cosh\left(\frac{1}{2} \beta_2 h\nu_2\right). \quad (5.11)$$

Fazendo agora

$$\begin{aligned}\text{Tr}(\rho_1 \mathcal{H}_1) &= \frac{1}{Z_1} \text{Tr}(e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} \mathcal{H}_1) \\ &= \frac{1}{Z_1} ({}_a \langle 1 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} \mathcal{H}_1 | 1 \rangle_a + {}_a \langle 0 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} \mathcal{H}_1 | 0 \rangle_a) \\ &= \frac{h\nu_1}{2Z_1} ({}_a \langle 1 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} | 1 \rangle_a - {}_a \langle 0 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} | 0 \rangle_a) \\ &= \frac{h\nu_1}{2Z_1} (e^{-\beta_1 h\nu_1/2} - e^{\beta_1 h\nu_1/2}) \\ &= -\frac{h\nu_1}{2} \frac{\sinh\left(\frac{1}{2} \beta_1 h\nu_1\right)}{\cosh\left(\frac{1}{2} \beta_1 h\nu_1\right)},\end{aligned}$$

logo,

$$\text{Tr}(\rho_1 \mathcal{H}_1) = -\frac{h\nu_1}{2} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right). \quad (5.12)$$

De forma análoga temos

$$\text{Tr}(\rho_3 \mathcal{H}_2) = -\frac{h\nu_2}{2} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_2 h\nu_2\right). \quad (5.13)$$

Temos também que

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho_2 \mathcal{H}_2) &= \text{Tr}(U(\tau)\rho_1 U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2) \\ &= \text{Tr}(\rho_1 U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)) \\ &= \frac{1}{Z} \text{Tr}(e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)) \\ &= \frac{1}{Z} ({}_a\langle 1|e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)|1\rangle_a + {}_a\langle 0|e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)|0\rangle_a) \\ &= \frac{1}{Z} (e^{-\beta_1 h\nu_1/2} {}_a\langle 1|U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)|1\rangle_a + e^{\beta_1 h\nu_1/2} {}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)|0\rangle_a) \\ &= \frac{1}{Z} [(e^{\beta_1 h\nu_1/2} - e^{-\beta_1 h\nu_1/2}) {}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)|0\rangle_a + e^{-\beta_1 h\nu_1/2} {}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)|0\rangle_a] \\ &\quad + \frac{1}{Z} e^{-\beta_1 h\nu_1/2} {}_a\langle 1|U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)|1\rangle_a \\ &= \frac{1}{Z} [(e^{\beta_1 h\nu_1/2} - e^{-\beta_1 h\nu_1/2}) {}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)|0\rangle_a + e^{-\beta_1 h\nu_1/2} \text{Tr}(U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau))], \end{aligned}$$

sendo

$$\text{Tr}(U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)) = \text{Tr}(U(\tau)U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2) = \text{Tr}(\mathcal{H}_2).$$

Logo

$$\text{Tr}(\mathcal{H}_2) = \text{Tr}\left(-\frac{1}{2}h\nu_2 S_y\right) = 0. \quad (5.14)$$

Temos portanto

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho_2 \mathcal{H}_2) &= \frac{2\sinh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right)}{2\cosh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right)} {}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)|0\rangle_a \\ &= \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right) {}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 U(\tau)|0\rangle_a \\ &= \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right) {}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)\mathcal{H}_2 (|0\rangle_{bb}\langle 0| + |1\rangle_{bb}\langle 1|) U(\tau)|0\rangle_a, \end{aligned}$$

sendo

$$\mathcal{H}_2|1\rangle_b = \frac{1}{2}h\nu_2|1\rangle_b$$

e

$$\mathcal{H}_2|0\rangle_b = -\frac{1}{2}h\nu_2|0\rangle_b.$$

Com isso, podemos escrever

$$\begin{aligned} \text{Tr}(\rho_2 \mathcal{H}_2) &= -\frac{1}{2}h\nu_2 \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right) \left[{}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)(|0\rangle_{bb}\langle 0| - |1\rangle_{bb}\langle 1|)U(\tau)|0\rangle_a \right] \\ &= -\frac{1}{2}h\nu_2 \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right) \left[{}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)(I - 2|1\rangle_{bb}\langle 1|)U(\tau)|0\rangle_a \right] \\ &= -\frac{1}{2}h\nu_2 \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right) \left[{}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)U(\tau)|0\rangle_a - 2{}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)|1\rangle_{bb}\langle 1|U(\tau)|0\rangle_a \right], \end{aligned}$$

sendo

$$\begin{aligned} |{}_a\langle 1|U^\dagger(\tau)|0\rangle_b|^2 &= ({}_a\langle 1|U^\dagger(\tau)|0\rangle_b) ({}_a\langle 1|U^\dagger(\tau)|0\rangle_b)^* \\ &= ({}_a\langle 1|U^\dagger(\tau)|0\rangle_b) ({}_b\langle 0|U(\tau)|1\rangle_a) \\ &= ({}_b\langle 0|U(\tau)|1\rangle_a)^* ({}_b\langle 0|U(\tau)|1\rangle_a) \\ &= |{}_b\langle 0|U(\tau)|1\rangle_a|^2. \end{aligned} \tag{5.15}$$

Por outro lado, também temos que

$$\begin{aligned} |{}_b\langle 0|U(\tau)|1\rangle_a|^2 &= ({}_b\langle 0|U(\tau)|1\rangle_a) ({}_b\langle 0|U(\tau)|1\rangle_a)^* \\ &= ({}_b\langle 0|U(\tau)|1\rangle_a) ({}_a\langle 1|U^\dagger(\tau)|0\rangle_b) \\ &= {}_b\langle 0|U(\tau)[I - (|0\rangle_a\langle 0|)]U^\dagger(\tau)|0\rangle_b \\ &= 1 - ({}_b\langle 0|U(\tau)|0\rangle_a) ({}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)|0\rangle_b) \\ &= 1 - ({}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)|0\rangle_b) ({}_b\langle 0|U(\tau)|0\rangle_a) \\ &= 1 - {}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)[I - (|1\rangle_b\langle 1|)]U(\tau)|0\rangle_a \\ &= ({}_a\langle 0|U^\dagger(\tau)|1\rangle_b) ({}_b\langle 1|U(\tau)|0\rangle_a) \\ &= ({}_b\langle 1|U(\tau)|0\rangle_a)^* ({}_b\langle 1|U(\tau)|0\rangle_a) \\ &= |{}_b\langle 1|U(\tau)|0\rangle_a|^2. \end{aligned} \tag{5.16}$$

Portanto

$$|{}_b\langle 1|U(\tau)|0\rangle_a|^2 = |{}_a\langle 1|U^\dagger(\tau)|0\rangle_b|^2, \tag{5.17}$$

e

$$\text{Tr}(\rho_2 \mathcal{H}_2) = -\frac{1}{2} h \nu_2 \tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 h \nu_1\right) [1 - 2 |{}_b\langle 1|U(\tau)|0\rangle_a|^2], \quad (5.18)$$

onde $\xi = |{}_b\langle 1|U(\tau)|0\rangle_a|^2$ é a probabilidade de transição entre os autoestados $|0\rangle_a$ e $|1\rangle_b$ dos Hamiltonianos \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 . Portanto:

$$\text{Tr}(\rho_2 \mathcal{H}_2) = -\frac{h \nu_1}{2} \tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 h \nu_1\right) [1 - 2\xi^2]. \quad (5.19)$$

De forma análoga, temos

$$\text{Tr}(\rho_4 \mathcal{H}_1) = \text{Tr}(U^\dagger(\tau) \rho_3 U(\tau) \mathcal{H}_1) = -\frac{1}{2} h \nu_1 \tanh\left(\frac{1}{2} \beta_2 h \nu_2\right) (1 - 2\xi^2). \quad (5.20)$$

As primeiras quantidades em que estamos interessados são o trabalho líquido médio $\langle W \rangle$ realizado pelo motor quântico e o calor médio $\langle Q_2 \rangle$ absorvido do reservatório térmico quente (β_2), que é todo o calor absorvido pela máquina térmica implementada. Para que o ciclo Otto funcione como uma máquina térmica, a condição $\langle W \rangle < 0$ (extração de trabalho) deve ser atendida. Além disso, a operação unitária de nosso interesse sempre fornecerá $\langle Q_2 \rangle > 0$ (ganho de calor) e $\langle Q_1 \rangle < 0$ (perda de calor).

Substituindo a relação (5.17) nas equações (5.19) e (5.20) e, posteriormente, as equações (5.12) e (5.20) nas equações (5.4) e (5.6), teremos que

$$\begin{aligned} \langle W \rangle &= -\frac{h}{2} (\nu_2 - \nu_1) [\tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 h \nu_1\right) + \tanh\left(\frac{1}{2} |\beta_2| h \nu_2\right)] \\ &\quad + h \xi [\nu_2 \tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 h \nu_1\right) - \nu_1 \tanh\left(\frac{1}{2} |\beta_2| h \nu_2\right)], \end{aligned} \quad (5.21)$$

$$\begin{aligned} \langle Q_2 \rangle &= \frac{h}{2} \nu_2 [\tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 h \nu_1\right) + \tanh\left(\frac{1}{2} |\beta_2| h \nu_2\right)] \\ &\quad - \xi h \nu_2 \tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 h \nu_1\right), \end{aligned} \quad (5.22)$$

com $\beta_1 > 0$, $\beta_2 < 0$ e $\beta_2 = -|\beta_2|$.

Como vimos no Capítulo 2, a eficiência do motor pode ser escrita como sendo

$$\eta = -\frac{\langle W \rangle}{\langle Q_2 \rangle}. \quad (5.23)$$

Substituindo as equações (5.21) e (5.22) na equação (5.23), calculamos a eficiência desse ciclo de Otto:

$$\begin{aligned}
\eta &= \frac{\frac{1}{2}h(\nu_2 - \nu_1) [\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) + \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)] - h\xi [\nu_2 \tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) - \nu_1 \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)]}{\frac{1}{2}h\nu_2 [\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) + \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)] - h\xi\nu_2 \tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1)} \\
&= 1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} \left[\frac{\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) + \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2) - 2\xi \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)}{\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) + \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2) - 2\xi \tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1)} \right] \\
&= 1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} \left\{ \frac{1 - 2\xi \left[\frac{\tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)}{\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) + \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)} \right]}{1 - 2\xi \left[\frac{\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1)}{\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) + \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)} \right]} \right\}, \tag{5.24}
\end{aligned}$$

que pode ser escrita de forma simplificada como

$$\eta = 1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} \left(\frac{1 - 2\xi\mathcal{F}}{1 - 2\xi\mathcal{G}} \right), \tag{5.25}$$

onde

$$\mathcal{F} = \frac{\tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)}{\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) + \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)} \tag{5.26}$$

e

$$\mathcal{G} = \frac{\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1)}{\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) + \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)}. \tag{5.27}$$

Analisando a equação (5.25), teremos os seguintes casos:

(i) Quando $\xi = 0$, as etapas de expansão e compressão ocorrem adiabaticamente. Nesse caso, para $\beta_1 > 0$ e $\beta_2 < 0$, a eficiência da máquina será o mesmo rendimento da máquina de Otto usual, dada por $\eta = 1 - \nu_1/\nu_2 \equiv \eta_{\text{Otto}}$.

(ii) Para $\xi > 0$ e $\beta_1\nu_1 < |\beta_2|\nu_2$ (região vermelha da Fig. 21(a)):

$$\tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right) < \tanh\left(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2\right), \tag{5.28}$$

logo

$$\frac{\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1)}{\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) + \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)} < \frac{\tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)}{\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) + \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)} \tag{5.29}$$

ou seja

$$\mathcal{G} < \mathcal{F} \quad (5.30)$$

e portanto

$$\frac{1 - 2\xi\mathcal{F}}{1 - 2\xi\mathcal{G}} < 1, \quad (5.31)$$

logo

$$\eta = 1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} \left(\frac{1 - 2\xi\mathcal{F}}{1 - 2\xi\mathcal{G}} \right) < \eta_{Otto}, \quad (5.32)$$

o que nos dá um rendimento sempre menor que η_{Otto} quando $\xi > 0$. Assim que ξ se torna diferente de zero, o que implica potência diferente de zero, haverá transições que, no caso de temperaturas positivas, levarão a uma diminuição na energia útil e, conseqüentemente, uma menor eficiência.

(iii) Para $\xi > 0$ e $\beta_1\nu_1 \geq |\beta_2|\nu_2$ (região azul da Fig. 21(a)):

$$\tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right) \geq \tanh\left(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2\right).$$

Logo

$$\frac{\tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right)}{\tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right) + \tanh\left(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2\right)} \geq \frac{\tanh\left(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2\right)}{\tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right) + \tanh\left(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2\right)}, \quad (5.33)$$

ou seja

$$\mathcal{G} \geq \mathcal{F} \quad (5.34)$$

e portanto

$$\frac{1 - 2\xi\mathcal{F}}{1 - 2\xi\mathcal{G}} \geq 1 \quad (5.35)$$

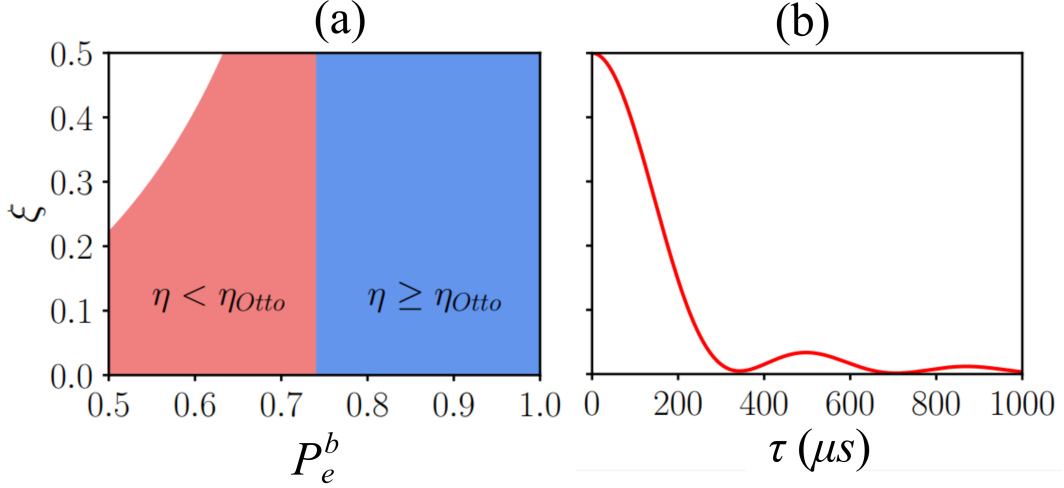
logo

$$\eta = 1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} \left(\frac{1 - 2\xi\mathcal{F}}{1 - 2\xi\mathcal{G}} \right) \geq \eta_{Otto}. \quad (5.36)$$

Portanto, a máquina térmica que opera com um reservatório em que $\beta_2 < 0$ pode superar η_{Otto} quando $\xi > 0$. Logo, no caso de temperaturas negativas efetivas, quando ξ é diferente de

zero (processo não adiabático) tem-se um aumento na energia útil para realizar o trabalho.

Figura 21: Probabilidade de transição ξ versus população do estado excitado P_e^b do spin nuclear ^{13}C e tempo de expansão/compressão τ .



Legenda: (a) Probabilidade de transição ξ versus população do estado excitado P_e^b do spin nuclear ^{13}C . As regiões vermelha e azul separam os regimes em que temos uma eficiência maior (azul) ou menor (vermelho) quando comparamos com as máquinas térmicas convencionais. (b) Probabilidade de transição ξ versus tempo de expansão/compressão τ . Observe que, devido ao protocolo adotado aqui, essa probabilidade de transição mais alta é limitada a $\xi = 1/2$.

Fonte: De Assis, 2019.

Vale ressaltar que o tempo finito necessário para realizar os estágios de expansão e compressão é responsável pelas transições entre os autoestados dos Hamiltonianos do spin nuclear do ^{13}C . Essas transições resultam na produção de entropia, que introduz irreversibilidade na máquina térmica quântica, causando o fraco desempenho em motores térmicos que operam sob reservatórios térmicos a temperaturas positivas [96–98]. Quando a máquina térmica quântica trabalha sob um reservatório térmico a uma temperatura de spin positiva e o outro a uma temperatura de spin efetiva negativa, o modo de operação em tempo finito melhora o desempenho da mesma.

Para satisfazer a condição $\langle W \rangle < 0$, a equação 5.21 terá a seguinte condição:

$$\xi < \frac{(\nu_2 - \nu_1) [\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) + \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)]}{2|\nu_2 \tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) - \nu_1 \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)|}, \quad (5.37)$$

com $\nu_2 \tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1) - \nu_1 \tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2) \neq 0$, $\nu_2 > \nu_1$ e $\frac{\nu_1}{\nu_2} \neq \frac{\tanh(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1)}{\tanh(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2)}$. A condição para extrair o trabalho da máquina térmica quântica é mostrada graficamente nas regiões vermelha e azul da Fig. 21(a).

Observe que, conforme mostrado na Fig. 21(b), $0 \leq \xi < 1/2$, onde o limite superior $1/2$ é devido à nossa escolha do Hamiltoniano de expansão ($\mathcal{H}_2(t)$) que define os valores próprios usados para calcular ξ . Além disso, esse limite superior nos diz que o q-bit sistema sempre

ganha calor do reservatório quente ($\beta_2 < 0$) e sempre perde calor no reservatório frio ($\beta_1 > 0$). Desde que $\langle Q_2 \rangle > 0$, teremos

$$0 \leq \xi < \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\tanh\left(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2\right)}{\tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right)} \right] \quad (5.38)$$

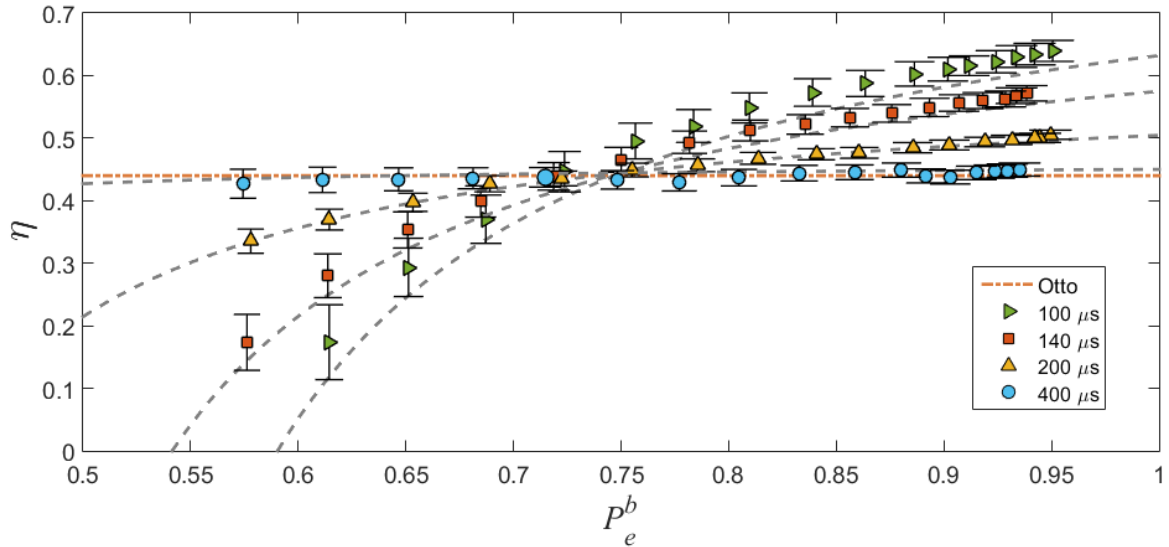
e $\langle Q_1 \rangle < 0$ implica em

$$0 \leq \xi < \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 h\nu_1\right)}{\tanh\left(\frac{1}{2}|\beta_2| h\nu_2\right)} \right]. \quad (5.39)$$

Apenas os valores de ξ para os quais $\langle Q_1 \rangle < 0$ atendem à condição para se ter um motor térmico. Desse modo, as duas condições acima nem sempre podem ser satisfeitas simultaneamente e, portanto, nem sempre conseguimos implementar um motor térmico ou ter uma alta eficiência. As condições acima podem ser melhor observadas na Fig. 21(a), onde a área em branco indica que o sistema não funciona como um motor térmico. Por outro lado, como também indicado na Fig. 21(a), existe uma ampla região (azul) para a qual nosso sistema funciona como um motor térmico para todos os valores de ξ nessa faixa e ainda $\eta \geq \eta_{Otto}$. A região vermelha da Figura 21(a) exhibe o conjunto de valores de ξ para os quais a eficiência dos motores quânticos convencionais superam o nosso modelo, ou seja, $\eta < \eta_{Otto}$.

Através do tempo τ , a probabilidade de transição ξ contém todas as informações sobre a velocidade com que os estágios de expansão e compressão são executados. Desse modo, ξ pode ser visto como um parâmetro de adiabaticidade. Além disso, esse termo pode ser identificado com o atrito interno total, que é a diferença entre o trabalho líquido médio considerando processos reais e o trabalho líquido médio considerando processos ideais (adiabáticos) [96]. Na Fig. 21(b) mostramos que a probabilidade de transição chega a zero quando o tempo τ cresce, conforme esperado pelo teorema adiabático quântico (não há transição entre níveis de energia). Olhando a Eq. (5.21) observamos que quanto mais rápido executamos os processos de expansão e compressão, maior será a contribuição desse parâmetro ξ para o trabalho extraído, uma vez que ξ aumenta com a redução do intervalo de tempo τ . Quando consideramos um dos reservatórios térmicos com temperatura negativa, ξ pode contribuir para o aumento do trabalho líquido extraído, como pode ser visto diretamente na Eq. (5.21), diferente do que acontece quando consideramos apenas reservatórios térmicos com temperaturas positivas [98]. Na Figura 22 mostramos os resultados experimentais da eficiência (η) *versus* população do estado excitado (P_e^b) da nossa máquina térmica. Nesta figura plotamos os resultados para diferentes tempos de expansão/compressão.

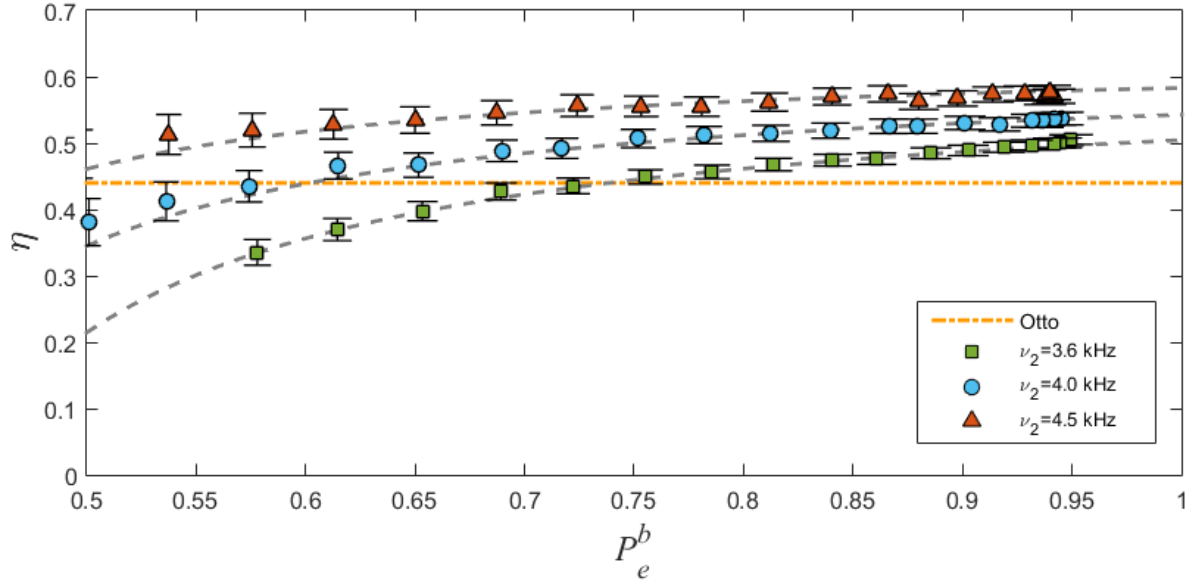
Figura 22: Eficiência (η) como função da população (P_e^b) do estado excitado para vários tempos finitos τ de expansão/compressão.



Legenda: Sendo $\nu_1 = 2,0$ kHz e $\nu_2 = 3,6$ kHz fixos e $\tau = 100, 140, 200$ e $400 \mu s$. As linhas tracejadas são para nossos resultados teóricos, a linha pontilhada-tracejada é o limite de Otto teórico e os pontos são as medições experimentais.

Observe que na Fig. 22 o ponto de interseção correspondente ao ponto de transição de $\eta < \eta_{Otto}$ para $\eta \geq \eta_{Otto}$ mostrado na Fig. 21(a). É importante notar que quanto mais rápidas as etapas de expansão e compressão (τ), maior a eficiência do motor no regime em que $\eta \geq \eta_{Otto}$. Além disso, η aumenta com a diminuição da razão ν_1/ν_2 . Na Fig. 23 mostramos a eficiência (η) *versus* a população do estado excitado (P_e^b), agora com um tempo $\tau = 200 \mu s$ fixo enquanto variamos essa razão, mantendo a frequência $\nu_1 = 2$ kHz também fixa. A escolha de $\tau = 200 \mu s$ foi porque este é o menor valor de τ que nos permite maior controle experimental. Observe que quanto menor ν_1/ν_2 , maior a eficiência, conforme o esperado. Portanto, podemos usar essa razão para melhorar a eficiência da máquina térmica quântica.

Figura 23: Eficiência (η) como função de P_e^b (população do estado excitado) para diferentes razões entre as frequências ν_1 e ν_2 .



Legenda: Sendo $\nu_1 = 2$ kHz e $\tau = 200 \mu s$ fixos, as linhas tracejadas são para nossos resultados teóricos, a linha pontilhada-tracejada é o limite de Otto teórico e os pontos são as medições experimentais.

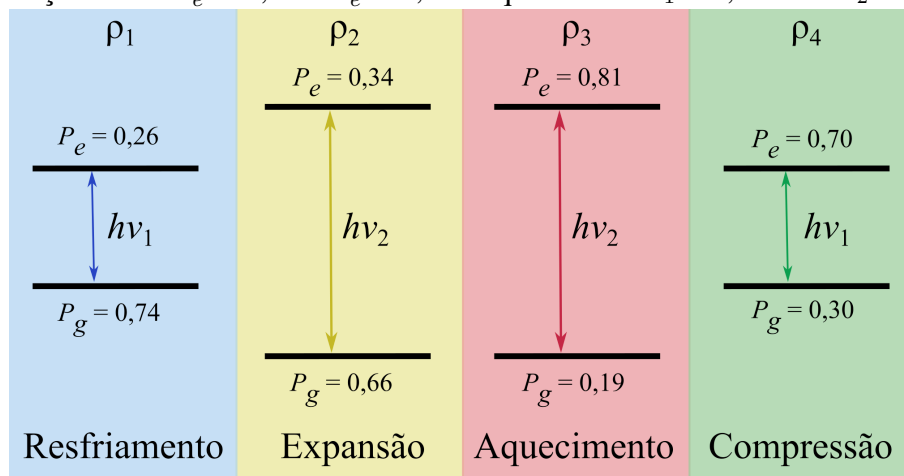
Cada estado ρ_i do spin nuclear do ^{13}C é obtido através da tomografia de estado quântico. A partir dela obtemos valores para as populações, nos permitindo obter todas as informações necessárias para calcular os calores absorvidos e ejetados, o trabalho e a eficiência relacionados ao nosso motor térmico. Para quantificar a capacidade de implementar o ciclo, calculamos a fidelidade quântica a partir da equação (4.52) [87]. Na Tabela 1 mostramos o resultado de uma única sequência típica de tomografias, onde consideramos os parâmetros $\tau = 200 \mu s$ e as populações $P_e^a = 0,26$ e $P_e^b = 0,81$.

Tabela 1: Matrizes densidade experimentais e teóricas referentes a ρ_1 , ρ_2 , ρ_3 e ρ_4 para $\tau = 200 \mu s$ e as populações $P_e^a = 0,26$ e $P_e^b = 0,81$, e as respectivas fidelidades.

	Experimental	Teórico	Fidelidade
ρ_1	$\begin{bmatrix} 0.47 & 0.24 - 0.02i \\ 0.24 + 0.02i & 0.53 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.50 & 0.24 - 0.0i \\ 0.24 + 0.0i & 0.50 \end{bmatrix}$	$\mathcal{F} = 0.998$
ρ_2	$\begin{bmatrix} 0.66 & -0.09 - 0.16i \\ -0.09 + 0.16i & 0.34 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.64 & -0.10 - 0.17i \\ -0.10 + 0.17i & 0.36 \end{bmatrix}$	$\mathcal{F} = 0.999$
ρ_3	$\begin{bmatrix} 0.51 & -0.01 + 0.31i \\ -0.01 - 0.31i & 0.49 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.50 & 0.0 + 0.31i \\ 0.0 - 0.31i & 0.50 \end{bmatrix}$	$\mathcal{F} = 0.999$
ρ_4	$\begin{bmatrix} 0.20 & -0.21 - 0.10i \\ -0.21 + 0.10i & 0.70 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0.28 & -0.22 - 0.03i \\ -0.22 + 0.03i & 0.72 \end{bmatrix}$	$\mathcal{F} = 0.992$

A ilustração da evolução da população durante as quatro etapas do ciclo é apresentada na Figura 24, em que as populações experimentais neste exemplo também foram ajustadas em $P_e^a = 0,26$ e $P_e^b = 0,81$.

Figura 24: Esboço da evolução da população durante os quatro estágios do ciclo para $\tau = 200$ μs e as populações-alvo $P_e^a = 0,26$ e $P_e^b = 0,81$. Aqui usamos $\nu_1 = 2,0$ kHz e $\nu_2 = 3,6$ kHz.



Considerando todos os experimentos realizados temos um total de 444 matrizes tomografadas (quatro para cada ponto). Existe uma excelente concordância entre as matrizes densidades experimentais e as matrizes teóricas, a fidelidade média é $\mathcal{F} = 0,9945$. As maiores fidelidades correspondem às matrizes obtidas após a primeira e a segunda etapa (resfriamento e expansão) da máquina térmica, enquanto as fidelidades mais baixas correspondem à terceira e à quarta etapa (aquecimento e compressão). Na etapa de aquecimento, a termalização do sistema é feita usando o spin 1H , esse processo acontece com a aplicação de uma sequência de pulsos de rf e evoluções livres. Esta etapa introduz os erros responsáveis pelos valores mais baixos de fidelidade nas etapas finais.

5.2 Máquina térmica quântica operando com um único reservatório

Como continuação da engenharia de reservatórios desenvolvida no Capítulo 4, nesta seção apresentamos uma máquina térmica que funciona com um único reservatório térmico em temperatura efetiva negativa (reservatório térmico quente). Mostramos também que, nesta configuração, sempre que o estado final do q-bit sistema é diferente do seu estado inicial, temos sempre um rendimento máximo, não importando qual seja a evolução unitária aplicada sobre o q-bit sistema,

Assim como no Capítulo anterior, o spin $1/2$ do núcleo ^{13}C é o meio de trabalho, e o ambiente é composto pelos vários spins $1/2$ de núcleos 1H contidos na amostra policristalina de adamantano, que desempenham o papel do reservatório térmico quente. A realização experimental de nossa máquina térmica quântica pode ser descrita pela relação

$$\rho_0 \xrightarrow{\text{termalização}} \rho_1 \xrightarrow{U(\tau)} \rho_2 \xrightarrow{\text{termalização}} \rho_1, \quad (5.40)$$

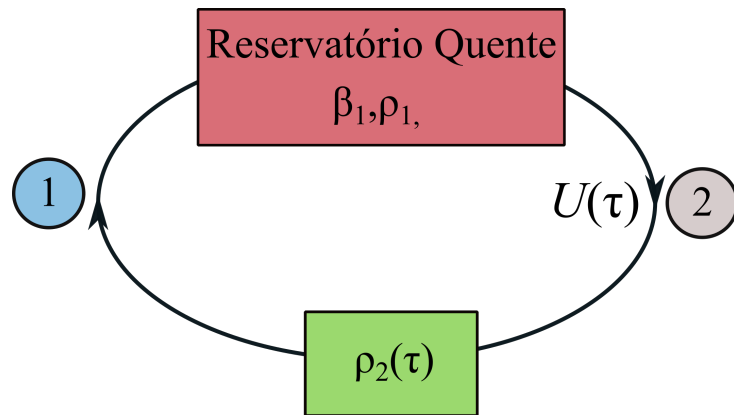
uma vez que partimos de um estado térmico ρ_0 (termalizado com o meio ambiente). O ciclo

termodinâmico propriamente dito de nossa máquina térmica consiste então de duas etapas que se iniciam após o sistema de q-bit já ter termalizado com o reservatório. Experimentalmente, a etapa $\rho_0 \rightarrow \rho_1$ descrita na relação (5.40) já foi cumprida nos resultados mostrados na Fig. 15 do Capítulo 4. As etapas do ciclo que estão descritas na Figura 5.40 são:

(1) Evolução unitária aplicada após o q-bit sistema ter termalizado com o reservatório térmico (passo $\rho_1 \rightarrow \rho_2$ em relação (5.40)). Portanto, o spin nuclear do ^{13}C estará inicialmente em um estado térmico equivalente a $\rho_1 = e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} / Z_1$, onde $\mathcal{H}_1 = -\frac{1}{2} \hbar \omega_1 S_z$ é Hamiltoniano Zeeman no spin nuclear ^{13}C e $\beta_1 = 1/k_B T$, com $T < 0$ sendo a temperatura de spin. Então um operador de evolução unitário $U(\tau)$ é aplicado, levando o estado de spin do ^{13}C para $\rho_2 = U(\tau) \rho_1 U^\dagger(\tau)$. Nesta etapa estado final do spin dependerá do operador unitário aplicado. O Hamiltoniano H_1 muda nesse processo, que é o processo em que podemos extrair o trabalho da máquina.

(2) Termalização com o reservatório térmico quente (passo $\rho_2 \rightarrow \rho_1$ na relação (5.40)), em que o Hamiltoniano \mathcal{H}_1 permanece inalterado. O q-bit sistema então retorna ao estado ρ_1 , completando o ciclo.

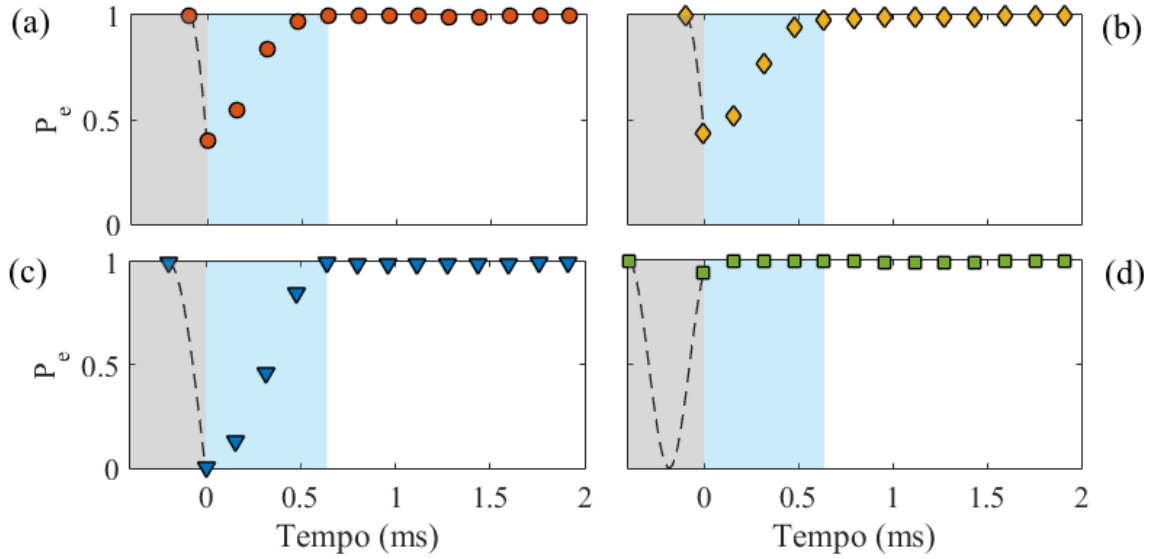
Figura 25: Esquema do ciclo de um único reservatório no qual a etapa 1 corresponde à etapa de evolução unitária e 2 corresponde a etapa de termalização com o reservatório com temperatura negativa.



Na Figura 26 mostramos a aplicação de diferentes operadores unitários: Fig. 26(a) $U_x = \exp(-i\frac{\pi}{2}S_x)$, Fig. 26(b) $U_y = \exp(-i\frac{\pi}{2}S_y)$, Fig. 26(c) $U_\pi = \exp(-i\pi S_x)$ and Fig. 26(d) $U_I = \exp(-2i\pi S_y) = \mathbb{I}$, onde U_x e U_y são operadores que representam pulsos nas direções x e y fazendo o spin nuclear do ^{13}C flipar um ângulo de $\pi/2$. U_π é o operador que causa uma rotação de um ângulo de π e U_I é um operador identidade.

A região cinza da Fig. 26 refere-se ao processo em que o sistema sai do estado termalizado com o reservatório (banho de spins) ρ_1 e vai para o estado ρ_2 , como resultado da aplicação de uma operação unitária. Repare que colocamos esta região em um tempo menor que zero, os tempos de tais evoluções são muito pequenos $-32\mu\text{s}$, $64\mu\text{s}$ e $128\mu\text{s}$ para as operações U_x , U_y ($t_{U_x} = t_{U_y}$), U_π e U_I , respectivamente, como fica claro na Fig. 27 – e não permitiria realizar a distinção de regiões na escala de tempo da Figura 26. A região azul na Fig. 26 refere-se

Figura 26: População (P_e) do estado excitado como uma função do tempo para diferentes operações unitárias.



Legenda: Em $t = 0$, partindo do estado termalizado com o reservatório térmico a temperatura efetiva negativa. As operações unitárias executadas foram: (a) $U_x = \exp(-i\frac{\pi}{2}S_x)$, (b) $U_y = \exp(-i\frac{\pi}{2}S_y)$, (c) $U_\pi = \exp(-i\pi S_x)$ e (d) $U_I = \exp(-2i\pi S_x)$. O trabalho é calculado na região referente à operação unitária (região cinza) e o calor trocado com o reservatório térmico quente é calculado na região de termalização com o reservatório (região azul).

ao processo em que o sistema sai do estado ρ_2 e vai para o estado térmico ρ'_1 , exclusivamente devido ao contato com o reservatório térmico que encontra-se à temperatura efetiva negativa. Em situações ideais, $\rho'_1 = \rho_1$. O trabalho e o calor são calculados nos extremos das etapas cinza e azul, respectivamente.

As magnetizações nas direções x , y e z imediatamente após cada operação unitária (segundo ponto na Fig. 26) estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Magnetização após as operações unitárias aplicadas na construção da máquina térmica de um reservatório.

	M_x (u.a.)	M_y (u.a.)	M_z (u.a.)
$U_x = \exp(-i\frac{\pi}{2}S_x)$	0,11	-0,92	0,20
$U_y = \exp(-i\frac{\pi}{2}S_y)$	0,96	-0,05	0,13
$U_\pi = \exp(-i\pi S_x)$	-0,01	-0,01	0,99
$U_I = \exp(-2i\pi S_y)$	-0,01	0,15	-0,87

Para verificar se há ganho ou perda de energia do banho de hidrogênio durante a evolução unitária aplicada em cada ciclo, simulamos a aplicação de um pulso de rf no spins de ^{13}C após sua termalização com o reservatório (etapa proposta em nosso ciclo). Na Figura 27 mostramos a influência da evolução unitária nas populações dos estados excitados do q-bit sistema (carbono) e da média sob os spins do reservatório (hidrogênios).

A magnetização do ^{13}C nas direções x , y e z - $M_U = (M_x, M_y, M_z)$ - imediatamente após

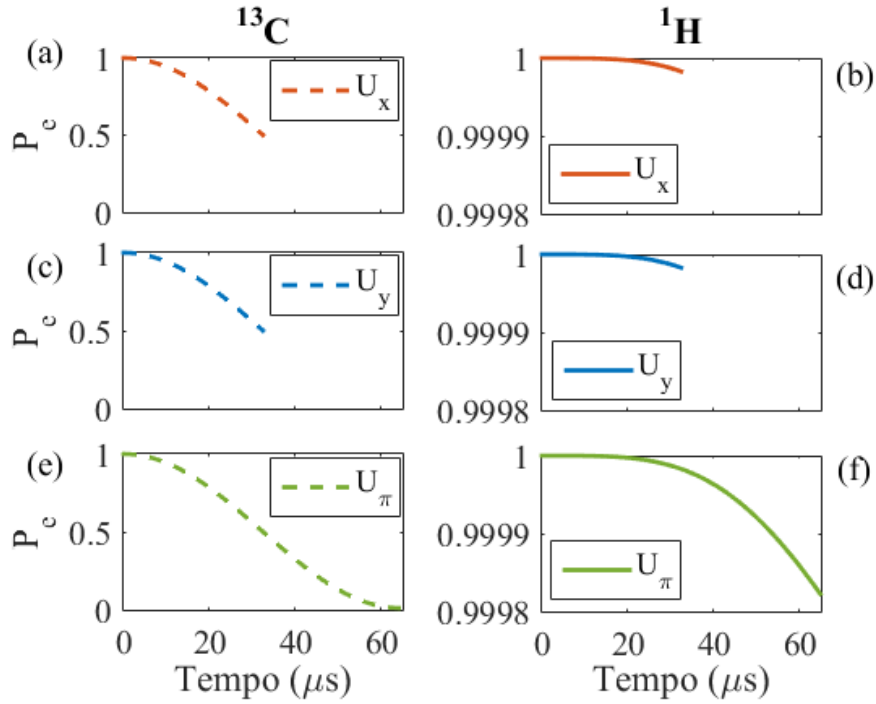


Figura 27: População do estado excitado (P_e) versus tempo de pulso das evoluções unitárias U_x (a e b), U_y (c e d) e U_π (e e f). As Figuras (a), (c) e (e) mostram o efeito da operação no spin ^{13}C enquanto (b), (d) e (f) mostram o mesmo efeito (em média) nos spins do hidrogênio.

cada operação unitária é $M_{U_x} = (0, 08, -0, 99, 0, 00)$ u.a. (Fig. 27(a)), $M_{U_y} = (0, 99, 0, 08, 0, 00)$ u.a. (Fig. 27(c)) e $M_{U_\pi} = (0, 17, -0, 01, 0, 98)$ u.a. a.u. (Fig. 27(e)). Nas Figuras 27(b), 27(d) e 27(f) vemos as populações médias dos estados excitados da cadeia de hidrogênios imediatamente após cada evolução unitária. Nas simulações, usamos duas cadeias com 10 spins de hidrogênio cada. Foi observado que a perda de energia sempre ocorre para os dois primeiros spins da cadeia (spins mais próximos do ^{13}C). A maior perda de energia do banho de spins ocorre para a operação unitária correspondendo a uma evolução de π (U_π), tal perda corresponde a 0,4% do valor antes da operação. Concluimos, então, que a evolução unitária ocorre com rapidez suficiente para que não haja perda significativa de energia oriunda da interação de troca entre o q-bit do sistema e o reservatório de spins.

De forma similar ao desenvolvido na Seção 5.1, os cálculos do trabalho líquido médio $\langle W \rangle$ realizado pela máquina térmica quântica e do calor médio $\langle Q \rangle$ trocado com o reservatório térmico quente são dados por:

$$\langle W \rangle = \text{Tr} [\rho_2 H_1] - \text{Tr} [\rho_1 H_1] \quad (5.41)$$

e

$$\langle Q \rangle = \text{Tr} [\rho'_1 H_1] - \text{Tr} [\rho_2 H_1]. \quad (5.42)$$

Para

$$Z = Tr(e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1}) = \langle 1 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} | 1 \rangle + \langle 0 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} | 0 \rangle, \quad (5.43)$$

sendo

$$\mathcal{H}_1 | 1 \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega_L | 1 \rangle \quad (5.44)$$

e

$$\mathcal{H}_1 | 0 \rangle = -\frac{1}{2} \hbar \omega_L | 0 \rangle, \quad (5.45)$$

teremos

$$Z = e^{\beta_1 \hbar \omega_L / 2} + e^{-\beta_1 \hbar \omega_L / 2} = 2 \cosh\left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_L\right). \quad (5.46)$$

Fazendo agora

$$\begin{aligned} Tr(\rho_1 \mathcal{H}_1) &= \frac{1}{Z} Tr(e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} \mathcal{H}_1) \\ &= \frac{1}{Z} (\langle 1 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} \mathcal{H}_1 | 1 \rangle + \langle 0 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} \mathcal{H}_1 | 0 \rangle) \\ &= \frac{\hbar \omega_L}{2Z} (\langle 1 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} | 1 \rangle - \langle 0 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} | 0 \rangle) \\ &= \frac{\hbar \omega_L}{2Z} (e^{-\beta_1 \hbar \omega_L / 2} - e^{\beta_1 \hbar \omega_L / 2}) \\ &= -\frac{\hbar \omega_L}{2} \frac{\sinh\left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_L\right)}{\cosh\left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_L\right)}, \end{aligned}$$

logo,

$$Tr(\rho_1 \mathcal{H}_1) = -\frac{\hbar \omega_L}{2} \tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_L\right). \quad (5.47)$$

Temos também que

$$\begin{aligned}
Tr(\rho_2 \mathcal{H}_1) &= Tr(U(\tau) \rho_1 U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1) \\
&= Tr(\rho_1 U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau)) \\
&= \frac{1}{Z} Tr(e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau)) \\
&= \frac{1}{Z} (\langle 1 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau) | 1 \rangle + \langle 0 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}_1} U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau) | 0 \rangle) \\
&= \frac{1}{Z} (e^{-\beta_1 \hbar \omega_L / 2} \langle 1 | U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau) | 1 \rangle + e^{\beta_1 \hbar \omega_L / 2} \langle 0 | U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau) | 0 \rangle) \\
&= \frac{1}{Z} [(e^{\beta_1 \hbar \omega_L / 2} - e^{-\beta_1 \hbar \omega_L / 2}) \langle 0 | U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau) | 0 \rangle + e^{-\beta_1 \hbar \omega_L / 2} \langle 0 | U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau) | 0 \rangle] \\
&\quad + \frac{1}{Z} e^{-\beta_1 \hbar \omega_L / 2} \langle 1 | U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau) | 1 \rangle \\
&= \frac{1}{Z} [(e^{\beta_1 \hbar \omega_L / 2} - e^{-\beta_1 \hbar \omega_L / 2}) \langle 0 | U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau) | 0 \rangle + e^{-\beta_1 \hbar \omega_L / 2} Tr(U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau))],
\end{aligned}$$

sendo

$$Tr(U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau)) = Tr(U(\tau) U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1) = Tr(\mathcal{H}_1).$$

Logo

$$Tr(\mathcal{H}_1) = Tr\left(-\frac{1}{2} \hbar \omega_L S_z\right) = 0. \quad (5.48)$$

Teremos portanto

$$\begin{aligned}
Tr(\rho_2 \mathcal{H}_1) &= \frac{2 \sinh\left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_L\right)}{2 \cosh\left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_L\right)} \langle 0 | U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau) | 0 \rangle \\
&= \tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_L\right) \langle 0 | U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 U(\tau) | 0 \rangle \\
&= \tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_L\right) \langle 0 | U^\dagger(\tau) \mathcal{H}_1 (|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1|) U(\tau) | 0 \rangle \\
&= -\frac{1}{2} \hbar \omega_L \tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_L\right) [\langle 0 | U^\dagger(\tau) (|0\rangle\langle 0| - |1\rangle\langle 1|) U(\tau) | 0 \rangle] \\
&= -\frac{1}{2} \hbar \omega_L \tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_L\right) [\langle 0 | U^\dagger(\tau) (\mathbb{I} - 2|1\rangle\langle 1|) U(\tau) | 0 \rangle] \\
&= -\frac{1}{2} \hbar \omega_L \tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_L\right) [\langle 0 | U^\dagger(\tau) U(\tau) | 0 \rangle - 2 \langle 0 | U^\dagger(\tau) | 1 \rangle \langle 1 | U(\tau) | 0 \rangle] \\
&= -\frac{1}{2} \hbar \omega_L \tanh\left(\frac{1}{2} \beta_1 \hbar \omega_L\right) [1 - 2 |\langle 1 | U(\tau) | 0 \rangle|^2],
\end{aligned}$$

onde $\xi = |\langle 1 | U(\tau) | 0 \rangle|^2$ é a probabilidade de transição entre os estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$. Portanto:

$$\text{Tr}(\rho_2 \mathcal{H}_1) = -\frac{\hbar\omega_L}{2} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 \hbar\omega_L\right) [1 - 2\xi^2]. \quad (5.49)$$

Substituindo as equações (5.47) e (5.49) nas equações (5.41) e (5.42):

$$\langle W \rangle = -\frac{\hbar\omega_L}{2} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 \hbar\omega_L\right) [1 - 2\xi^2] + \frac{\hbar\omega_L}{2} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 \hbar\omega_L\right), \quad (5.50)$$

que resulta finalmente em

$$\langle W \rangle = \xi^2 \hbar\omega_L \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 \hbar\omega_L\right). \quad (5.51)$$

Por outro lado, o calor absorvido é dado por

$$\langle Q \rangle = -\frac{\hbar\omega_L}{2} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 \hbar\omega_L\right) + \frac{\hbar\omega_L}{2} \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 \hbar\omega_L\right) [1 - 2\xi^2] \quad (5.52)$$

que pode ser reescrito na forma simplificada

$$\langle Q \rangle = -\xi^2 \hbar\omega_L \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 \hbar\omega_L\right). \quad (5.53)$$

A eficiência é então calculada por $\eta = -\langle W \rangle / \langle Q \rangle$.

- (i) Quando $\xi = 0$, $\langle W \rangle = 0$ e $\langle Q \rangle = 0$. Nesse caso a máquina térmica possui estados iniciais e finais iguais após a operação unitária.
- (ii) Quando $\xi > 0$ e $\beta > 0$, $\langle W \rangle = \xi^2 \hbar\omega_L \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 \hbar\omega_L\right) > 0$ e $\langle Q \rangle = -\xi^2 \hbar\omega_L \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 \hbar\omega_L\right) < 0$, a máquina sempre transformará todo trabalho líquido em calor ao entrar em contato com o reservatório quente.
- (iii) Quando $\xi > 0$ e $\beta < 0$, $\langle W \rangle = \xi^2 \hbar\omega_L \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 \hbar\omega_L\right) < 0$ e $\langle Q \rangle = -\xi^2 \hbar\omega_L \tanh\left(\frac{1}{2}\beta_1 \hbar\omega_L\right) > 0$ e a máquina sempre transformará todo calor absorvido do reservatório quente em trabalho líquido.

Os resultados experimentais obtidos para os trabalhos médios, os calores absorvidos do reservatório e os rendimentos associados a cada aplicação das diferentes operações unitárias estão mostrados na Tabela 3:

Na Tabela 3 vemos que, independente da operação unitária aplicada, desde que o estado final seja diferente do estado inicial do q-bit sistema, $\langle W \rangle$ será sempre igual a $\langle Q \rangle$ mas com o sinal trocado, o que nos dará sempre um rendimento máximo.

Tabela 3: Valores de $\langle W \rangle$, $\langle Q \rangle$ e η obtidos nos experimento da máquina térmica de um único reservatório a temperatura efetiva negativa.

	$\langle W \rangle$ (μeV)	$\langle Q \rangle$ (μeV)	η
U_x	$-1,97 \pm 0,28$	$1,96 \pm 0,29$	$1,00 \pm 0,05$
U_y	$-1,84 \pm 0,21$	$1,79 \pm 0,18$	$1,03 \pm 0,06$
U_π	$-3,27 \pm 0,22$	$3,24 \pm 0,22$	$1,01 \pm 0,02$
U_I	$-0,20 \pm 0,21$	$0,20 \pm 0,21$	$1,00 \pm 0,12$

6 Conclusão

Os resultados desta tese foram divididos em duas partes principais: engenharia de reservatório e construção de máquinas térmicas quânticas. Na primeira parte (Capítulo 4) aplicamos a técnica de engenharia de reservatório para a construção de reservatórios de sistemas de q-bits com temperaturas arbitrárias. Aqui usamos spin nuclear de carbono (o q-bit sistema) acoplado a um grande número de spins nucleares de hidrogênio, que é um sistema que pode ser reproduzido na disposição dos spins nucleares da amostra policristalina de adamantano. Assim, acoplando-se fracamente (interação de troca de energia) um único spin nuclear de carbono a esse "mar" de spins nucleares de hidrogênios, o reservatório projetado controlar o estado térmico do q-bit sistema, levando-o para qualquer temperatura, inclusive temperaturas efetivas negativas. Para isso, manipulamos adequadamente as interações de spin nuclear carbono-hidrogênio e hidrogênio-hidrogênio através de pulsos de radiofrequência, usando a técnica de ressonância magnética nuclear, a fim de estudarmos a dinâmica efetiva da interação de um q-bit com os reservatórios de diferentes temperaturas. Ajustamos os acoplamentos entre os spins nucleares das curvas teóricas e achamos valores compatíveis com os de amostras de sólidos [99], o que nos permitiu encontrar uma excelente concordância com nossos resultados experimentais. Estudamos a influência das correlações quânticas no nosso sistema através da aproximação de campo médio e encontramos que para obter a dinâmica efetiva esperada, não podemos desprezar tais correlações e, portanto, essa aproximação não pode ser usada em nossos sistemas de spins. Mostramos teoricamente que para o "mar" de hidrogênios funcionar de fato com um reservatório térmico, precisamos diminuir tempo entre os pulsos de rf e, assim, termos resultados mais compatíveis com o esperado na evolução da dinâmica efetiva. Também mostramos teoricamente que quanto maior o número de spins de hidrogênios, melhor a cadeia de hidrogênios funcionará como um banho para o q-bit sistema.

Na segunda parte (Capítulo 5) construímos experimentalmente duas máquinas térmicas quânticas, ambas utilizando a técnica de RMN. Na primeira delas foi construído o ciclo de Otto usando os spins nucleares de 1H e ^{13}C da molécula de clorofórmio líquido como nosso sistema de q-bits. Tal máquina térmica foi construída com dois reservatórios de diferentes temperaturas (um quente e outro frio) onde o reservatório quente estava em temperatura de spin efetiva negativa. Ao contrário de trabalhos anteriores com motores térmicos clássicos e quânticos que operam com reservatórios a temperaturas positivas, nosso sistema fornece um conjunto de parâmetros nos quais quanto mais rápidos os processos são executados, maior a eficiência do motor. Dessa forma, nossa máquina térmica não se limita a processos adiabáticos (lentos) para se obter altas eficiências. Assim, enquanto a eficiência dos motores de Otto convencionais (com reservatórios em temperaturas positivas) atinge o máximo $\eta_{Otto} = 1 - \nu_1/\nu_2$ quando seus processos de expansão e compressão ocorrem reversivelmente, nossa máquina térmica implementada alcança $\eta = \eta_{Otto}$ e $\eta > \eta_{Otto}$ quando seus processos de expansão e compressão ocorrem de forma adiabática e não-adiabática, respectivamente. Finalmente, diferente dos trabalhos [91, 100], onde

a energia é diretamente convertida em trabalho mecânico, nosso experimento consiste em uma prova de conceito que fornece a eficiência e o trabalho máximo que pode ser obtido em nossa máquina. É importante lembrar que não levamos em conta o trabalho de para se preparar o reservatório em um estado com temperatura efetiva negativa, seguindo a mesma abordagem de trabalhos anteriores [91,93]. Porém, os resultados apresentados aqui podem desencadear novas investigações em máquinas térmicas quânticas em reservatórios fora de equilíbrio e aplicações para sistemas de temperatura efetiva negativa. Acreditamos que os resultados aqui apresentados podem ser muito úteis para investigar conceitos fundamentais e aplicações da termodinâmica quântica em geral.

Também no Capítulo 5, construímos uma máquina térmica que opera com um único reservatório. Para isso, usamos a técnica de engenharia de reservatórios desenvolvida no Capítulo 4 para construir um reservatório com temperatura efetiva negativa. Após o q-bit sistema termalizar esse reservatório especial, aplicamos uma operação unitária sobre ele, de modo a alterar o seu estado. Nesse processo, mostramos que é possível extrair trabalho do q-bit sistema. Em seguida, colocamos o q-bit sistema novamente em contato com o reservatório (a temperatura negativa), de modo a fazer o sistema retornar ao estado termalizado com o reservatório em temperatura negativa, sem a necessidade de nenhuma outra operação, fechando assim um ciclo. Calculamos o valor médio do trabalho e do calor trocado com o reservatório térmico ($T < 0$). A partir destes resultados pudemos calcular o rendimento referente aos ciclos quando aplicadas as diferentes operações unitárias. Vimos que, para todos os casos, sempre temos rendimento máximo. Vários artigos discutiram como aumentar a eficiência de máquinas térmicas quânticas, por exemplo, através do uso de coerência quântica [101, 102] ou reservatórios artificiais como reservatórios comprimidos [34, 35]. No entanto, como mostrado em nosso trabalho, o simples uso de reservatório com temperatura efetiva negativa nos permite obter a máxima eficiência ($\eta = 1$), independentemente da transformação unitária realizada no q-bit (garantindo que o estado final seja diferente do inicial), sendo, até onde sabemos, a máquina térmica quântica mais simples e eficiente implementada até agora. Para alcançar esse resultado precisamos construir esse reservatório artificial, com população invertida, que demanda energia, mas esse é o preço que temos que pagar por essa nova tecnologia. Por exemplo, isso é bastante semelhante ao que acontece com o laser, outro sistema cujo funcionamento é baseado em população invertida, e que foi responsável por grandes avanços científicos e tecnológicos nas últimas décadas. Assim, acreditamos que nosso motor térmico de reservatório único pode ser outra aplicação interessante para sistemas com populações invertidas e que os resultados aqui apresentados também podem ser muito úteis para se investigar questões fundamentais em termodinâmica quântica.

Como continuação deste trabalho, estudaremos a eficiência do ciclo de Otto quando usamos reservatórios não-Markovianos. Esperamos, também, determinar a transição Markoviana/não-Markoviana de reservatórios como o estudado nessa tese e, a partir de tal transição, determinar se há ganho/perda de eficiência se as etapas do ciclo forem realizadas neste ponto. Esperamos determinar os valores limites inferiores do acoplamento J forte e do número N de spins na

cadeia que possibilitem um regime Markoviano. Construiremos o sistema mantendo o tempo de evolução fixo e mudaremos o acoplamento J para diferentes cadeias com N q-bits. Esperamos estabelecer uma relação N/J ou $N \cdot J$ que separa processos Markovianos de processos não-Markovianos. Esperamos ver as oscilações características do sistema não-Markoviano aparecerem em tempos cada vez menores conforme aumentamos J e, assim, esperamos poder determinar parâmetros que separam os diferentes regimes.

Outra questão a ser analisada futuramente refere-se à potência dessas máquinas térmicas quânticas. Em nosso trabalho sobre o motor quântico de Otto, obtivemos uma maior eficiência quando os processos são executados mais rapidamente, ou seja, não adiabaticamente. Desse modo, aparentemente essas máquinas térmicas que operam em reservatórios com temperaturas efetivas negativas podem apresentar potências muito mais altas que as suas contrapartidas clássicas. A dificuldade nesta etapa ocorre porque, experimentalmente, é muito difícil conseguir uma boa fidelidade em experimentos com os tempos de expansão e compressão (τ) muito pequenos.

Esperamos, também, poder calcular o trabalho necessário para preparar os reservatórios artificiais e assim analisarmos se as máquinas térmicas quânticas que operam em reservatórios com temperaturas efetivas negativas possuem, de fato, eficiência maior que as máquinas térmicas clássicas. Essa análise deve então ser estendida aos demais trabalhos que encontramos na literatura que também apresentam máquinas térmicas quânticas com eficiências superiores às eficiências clássicas, como aquelas que trabalham em reservatórios comprimidos (também artificiais).

Referências

- [1] A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen. Can quantum mechanical description of physical reality be considered complete? *Phys. Rev.*, 47:777–780, May 1935.
- [2] E. Schrödinger. The present situation in quantum mechanics, a translation of translation of schrodinger. *Proceedings of the American Philosophical Society*, 124:323–338, 1935.
- [3] N. Bohr. Can quantum mechanical description of physical reality be considered complete? *Phys. Rev.*, 48:696–702, Oct 1935.
- [4] Richard P Feynman. Simulating physics with computers. *International journal of theoretical physics*, 21(6):467–488, 1982.
- [5] C. P. Slichter. *Principles of magnetic resonance*, volume 3. Springer, Berlin, 1990.
- [6] M. J. Duer. *Solid-State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*. Wiley-Interscience, New Jersey, 2002.
- [7] A. P. Guimarães. *Magnetism and magnetic resonance in solids*. Wiley, New York, 1998.
- [8] J. D. Stejskal, E. O. and Memory. *High Resolution NMR in the Solid State: Fundamentals of CP/MAS*. Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [9] George R. Coates, Lizhi Xiao, and Manfred G. Prammer. *NMR Logging: Principles and Applications*. Halliburton Energy Services, Houston, 1999.
- [10] J. Valk, C. MacLean, and P. R. Algra. *Basic Principles of Nuclear Magnetic Resonance Imaging*. Butterworth-Heinemann Limited, Oxford, 1985.
- [11] I. S. Oliveira, T. J. Bonagamba, R. S. Sarthour, J. C. C. Freitas, and E. R. deAzevedo. *NMR quantum information processing*. Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [12] E. L. Hahn. Spin echoes. *Phys. Rev.*, 80:580–594, Nov 1950.
- [13] M. A. Nielsen and I. L. Chuang. *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press, New York, 10 edition, 2010.
- [14] J. Gemmer, M. Michel, and G. Mahler. *Quantum Thermodynamics*. Springer Verlag, Berlin, 2004.
- [15] R. Alicki. The quantum open system as a model of the heat engine. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 12(5):L103–L107, may 1979.
- [16] H. T. Quan, Yu-xi Liu, C. P. Sun, and Franco Nori. Quantum thermodynamic cycles and quantum heat engines. *Phys. Rev. E*, 76:031105, Sep 2007.

- [17] E. M. Purcell and R. V. Pound. A nuclear spin system at negative temperature. *Phys. Rev.*, 81:279–280, Jan 1951.
- [18] N. F. Ramsey. Thermodynamics and statistical mechanics at negative absolute temperatures. *Phys. Rev.*, 103:20–28, Jul 1956.
- [19] L. D. Carr. Negative temperatures? *Science*, 339(6115):42–43, 2013.
- [20] S. Braun, J. P. Ronzheimer, M. Schreiber, S. S. Hodgman, T. Rom, I. Bloch, and U. Schneider. Negative absolute temperature for motional degrees of freedom. *Science*, 339(6115):52–55, 2013.
- [21] Jörn Dunkel and Stefan Hilbert. Consistent thermostatics forbids negative absolute temperatures. *Nature Physics*, 10:67, Dec 2013. Article.
- [22] Igor M. Sokolov. Not hotter than hot. *Nature Physics*, 10:7, Dec 2013.
- [23] Stefan Hilbert, Peter Hänggi, and Jörn Dunkel. Thermodynamic laws in isolated systems. *Phys. Rev. E*, 90:062116, Dec 2014.
- [24] Michele Campisi. Construction of microcanonical entropy on thermodynamic pillars. *Phys. Rev. E*, 91:052147, May 2015.
- [25] Luca Cerino, Andrea Puglisi, and Angelo Vulpiani. A consistent description of fluctuations requires negative temperatures. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, 2015(12):P12002, 2015.
- [26] Daan Frenkel and Patrick B. Warren. Gibbs, boltzmann, and negative temperatures. *American Journal of Physics*, 83(2):163–170, 2015.
- [27] Robert H. Swendsen and Jian-Sheng Wang. Gibbs volume entropy is incorrect. *Phys. Rev. E*, 92:020103, Aug 2015.
- [28] Robert H. Swendsen and Jian-Sheng Wang. Negative temperatures and the definition of entropy. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 453:24 – 34, 2016.
- [29] J. Poulter. In defense of negative temperature. *Phys. Rev. E*, 93:032149, Mar 2016.
- [30] Eitan Abraham and Oliver Penrose. Physics of negative absolute temperatures. *Phys. Rev. E*, 95:012125, Jan 2017.
- [31] H. Struchtrup. Work storage in states of apparent negative thermodynamic temperature. *Phys. Rev. Lett.*, 120:250602, Jun 2018.

- [32] R. J. de Assis, T. M. de Mendonça, C. J. Villas-Boas, A. M. de Souza, R. S. Sarthour, I. S. Oliveira, and N. G. de Almeida. Efficiency of a quantum otto heat engine operating under a reservoir at effective negative temperatures. *Phys. Rev. Lett.*, 122:240602, Jun 2019.
- [33] J. F. Poyatos, J. I. Cirac, and P. Zoller. Quantum reservoir engineering with laser cooled trapped ions. *Phys. Rev. Lett.*, 77:4728–4731, Dec 1996.
- [34] C. J. Myatt, B. E. King, Q. A. Turchette, C. A. Sackett, D. Kielpinski, W. M. Itano, C. Monroe, and D. J. Wineland. Decoherence of quantum superpositions through coupling to engineered reservoirs. *Nature*, 403:269–273, Jan 2000.
- [35] K. W. Murch, S. J. Weber, K. M. Beck, E. Ginossar, and I. Siddiqi. Reduction of the radiative decay of atomic coherence in squeezed vacuum. *Nature*, 499:62–65, Jul 2013.
- [36] A. R. R. Carvalho, P. Milman, R. L. de Matos Filho, and L. Davidovich. Decoherence, pointer engineering, and quantum state protection. *Phys. Rev. Lett.*, 86:4988–4991, May 2001.
- [37] T. Werlang, R. Guzmán, F. O. Prado, and C. J. Villas-Bôas. Generation of decoherence-free displaced squeezed states of radiation fields and a squeezed reservoir for atoms in cavity qed. *Phys. Rev. A*, 78:033820, Sep 2008.
- [38] S. Pielawa, G. Morigi, D. Vitali, and L. Davidovich. Generation of einstein-podolsky-rosen-entangled radiation through an atomic reservoir. *Phys. Rev. Lett.*, 98:240401, Jun 2007.
- [39] W. K. Wootters. Entanglement of formation of an arbitrary state of two qubits. *Phys. Rev. Lett.*, 80:2245–2248, Mar 1998.
- [40] F. O. Prado, E. I. Duzzioni, M. H. Y. Moussa, N. G. de Almeida, and C. J. Villas-Bôas. Nonadiabatic coherent evolution of two-level systems under spontaneous decay. *Phys. Rev. Lett.*, 102:073008, Feb 2009.
- [41] F. Verstraete, M. M. Wolf, and J. Ignacio Cirac. Quantum computation and quantum-state engineering driven by dissipation. *Nature Physics*, 5:633–636, Jul 2009.
- [42] Yusuke Hama, William J. Munro, and Kae Nemoto. Relaxation to negative temperatures in double domain systems. *Phys. Rev. Lett.*, 120:060403, Feb 2018.
- [43] Gonzalo A. Álvarez and Dieter Suter. Measuring the spectrum of colored noise by dynamical decoupling. *Phys. Rev. Lett.*, 107:230501, Nov 2011.

- [44] Marko Lovrić, Hans Georg Krojanski, and Dieter Suter. Decoherence in large quantum registers under variable interaction with the environment. *Phys. Rev. A*, 75:042305, Apr 2007.
- [45] M. W. Zemansky and R. H. Dittman. *Heat and Thermodynamics*. McGraw-Hill, New York, 7 edition, 1997.
- [46] H. M. Nussenzveig. *Curso de física básica: fluídos, oscilações, calor e ondas*, volume 2. Blucher, Sao Paulo, 4 edition, 2002.
- [47] U. Seifert. Stochastic thermodynamics, fluctuation theorems and molecular machines. *Reports on Progress in Physics*, 75(12):126001, nov 2012.
- [48] L. E. Reichl. *A modern course in statistical physics*. Wiley, New York, 2 edition, 1998.
- [49] D. Chandler. *Introduction to modern statistical mechanics*. Oxford University Press, New York, 1987.
- [50] F. Reif. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGraw-Hill, New York, 1965.
- [51] B. Cowan. *Nuclear magnetic resonance and relaxation*. Cambridge University Press, New York, 1997.
- [52] A. Abragam. *Principles of magnetism*. Oxford University Press, Oxford, 1962.
- [53] I. S. Oliveira and V. L. B. de Jesus. *Introdução à física do estado sólido*. Livraria da Física, São Paulo, 2 edition, 2011.
- [54] A. Abragam and W. G. Proctor. Spin temperature. *Phys. Rev.*, 109:1441–1458, Mar 1958.
- [55] L. K. Grover. Quantum mechanics helps in searching for a needle in a haystack. *Phys. Rev. Lett.*, 79:325–328, Jul 1997.
- [56] I. L. Chuang, N. Gershenfeld, M. G. Kubinec, and D. W. Leung. Bulk quantum computation with nuclear magnetic resonance: theory and experiment. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 454(1969):447–467, 1998.
- [57] D. G. Cory, A. F. Fahmy, and T. F. Havel. Ensemble quantum computing by nmr spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 94(5):1634–1639, 1997.
- [58] I. L. Chuang, N. Gershenfeld, and M. Kubinec. Experimental implementation of fast quantum searching. *Phys. Rev. Lett.*, 80:3408–3411, Apr 1998.

- [59] V. M. S. Gil and C. F. G. C. Geraldês. *Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações*. Fundação Calouste Gulbenkian, Portugal, 2002.
- [60] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun. *Principles of nuclear resonance in one and two dimensions*. Clarendon Press, Oxford, 1997.
- [61] B. Blümich. *NMR Imaging of materials*. Oxford Science Publications, New York, 2004.
- [62] N. E. Jacobsen. *NMR spectroscopy explained: simplified theory, applications and examples for organic chemistry and structural biology*. Wiley-Interscience, New Jersey, 2007.
- [63] D. G. Gadian. *Nuclear magnetic resonance and its applications to living systems*. Oxford Science, New York, 1982.
- [64] L. B. Lambert and E.P. Mazzola. *Nuclear magnetic resonance spectroscopy: an introduction to principles, applications, and experimental methods*. Pearson Prentice-Hall, New York, 2003.
- [65] M. H. Levitt. *Spin Dynamics*. Wiley, Chichester, 2001.
- [66] T. C. Farrar and E. D. Becker. *Pulse and fourier transform NMR: introduction to theory and methods*. Academic Press, London, 1971.
- [67] F. Bloch, W. W. Hansen, and M. Packard. The nuclear induction experiment. *Phys. Rev.*, 70:474–485, Oct 1946.
- [68] G. L. Long, H. Y. Yan, and Y. Sun. Analysis of density matrix reconstruction in NMR quantum computing. 3(6):376–381, nov 2001.
- [69] Neil A. Gershenfeld and Isaac L. Chuang. Bulk spin-resonance quantum computation. *Science*, 275(5298):350–356, 1997.
- [70] M. Pravia, E. Fortunato, Y. Weinstein, M. D. Price, G. Teklemariam, R. J. Nelson, Y. Sharf, S. Somaroo, C. H. Tseng, T. F. Havel, and D. G. Cory. Observations of quantum dynamics by solution-state nmr spectroscopy. *Concepts in Magnetic Resonance*, 11(4):225–238, 1999.
- [71] A. R. R. Carvalho, P. Milman, R. L. de Matos Filho, and L. Davidovich. Decoherence, pointer engineering, and quantum state protection. *Phys. Rev. Lett.*, 86:4988–4991, May 2001.
- [72] F. O. Prado, N. G. de Almeida, E. I. Duzzioni, M. H. Y. Moussa, and C. J. Villas-Boas. Decoherence-free evolution of time-dependent superposition states of two-level systems and thermal effects. *Phys. Rev. A*, 84:012112, Jul 2011.

- [73] H. P. Breuer and F. Petruccione. *The theory of open quantum systems*. Oxford University Press, New York, 2002.
- [74] Taysa M. Mendonça, Alexandre M. Souza, Rogério J. de Assis, Norton G. de Almeida, Roberto S. Sarthour, Ivan S. Oliveira, and Celso J. Villas-Boas. Reservoir engineering for maximally efficient quantum engines. *Phys. Rev. Research*, 2:043419, Dec 2020.
- [75] G. A. Alvarez, R. Kaiser, and D. Suter. Quantum simulations of localization effects with dipolar interactions. *Annalen der Physik*, 525(10-11):833–844, 2013.
- [76] A. Ajoy, G. A. Alvarez, and D. Suter. Optimal pulse spacing for dynamical decoupling in the presence of a purely dephasing spin bath. *Phys. Rev. A*, 83:032303, Mar 2011.
- [77] G. A. Alvarez, A. Ajoy, X. Peng, and D. Suter. Performance comparison of dynamical decoupling sequences for a qubit in a rapidly fluctuating spin bath. *Phys. Rev. A*, 82:042306, Oct 2010.
- [78] U. Haeberlen. *High Resolution NMR in Solids: Selective Averaging*. Academic Press, New York, 1976.
- [79] A. Brinkmann. Introduction to average hamiltonian theory. i. basics. *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, 45A(6):e21414, 2016.
- [80] M. M. Maricq. Application of average hamiltonian theory to the nmr of solids. *Phys. Rev. B*, 25:6622–6632, Jun 1982.
- [81] W. Magnus. On the exponential solution of differential equations for a linear operator. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 7(4):649–673, 1954.
- [82] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, 7 edition, 1996.
- [83] J. V. Selinger. *Introduction to the Theory of Soft Matter: From Ideal Gases to Liquid Crystals*. Springer, Cham, 2016.
- [84] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt, Orlando, 1976.
- [85] Charles H. Bennett, David P. DiVincenzo, John A. Smolin, and William K. Wootters. Mixed-state entanglement and quantum error correction. *Phys. Rev. A*, 54:3824–3851, Nov 1996.
- [86] W. K. Wootters. Entanglement of formation and concurrence. *Quantum Information & Computation*, 1(1):27–44, 2001.
- [87] X. Wang, C.-S. Yu, and X.X. Yi. An alternative quantum fidelity for mixed states of qudits. *Physics Letters A*, 373(1):58 – 60, 2008.

- [88] N. Linden, S. Popescu, and P. Skrzypczyk. How small can thermal machines be? the smallest possible refrigerator. *Phys. Rev. Lett.*, 105:130401, Sep 2010.
- [89] J. Liao, H. Dong, and C. P. Sun. Single-particle machine for quantum thermalization. *Phys. Rev. A*, 81:052121, May 2010.
- [90] D. Gelbwaser-Klimovsky, R. Alicki, and G. Kurizki. Minimal universal quantum heat machine. *Phys. Rev. E*, 87:012140, Jan 2013.
- [91] J. Roßnagel, O. Abah, F. Schmidt-Kaler, K. Singer, and E. Lutz. Nanoscale heat engine beyond the carnot limit. *Phys. Rev. Lett.*, 112:030602, Jan 2014.
- [92] R. Alicki and D. Gelbwaser-Klimovsky. Non-equilibrium quantum heat machines. *New Journal of Physics*, 17(11):115012, 2015.
- [93] Jan Klaers, Stefan Faelt, Atac Imamoglu, and Emre Togan. Squeezed thermal reservoirs as a resource for a nanomechanical engine beyond the carnot limit. *Phys. Rev. X*, 7:031044, Sep 2017.
- [94] F. Tacchino, A. Auffèves, M. F. Santos, and D. Gerace. Steady state entanglement beyond thermal limits. *Phys. Rev. Lett.*, 120:063604, Feb 2018.
- [95] Tien D Kieu. Quantum heat engines, the second law and maxwell’s daemon. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 39(1):115–128, 2006.
- [96] F. Plastina, A. Alecce, T. J. G. Apollaro, G. Falcone, G. Francica, F. Galve, N. Lo Gullo, and R. Zambrini. Irreversible work and inner friction in quantum thermodynamic processes. *Phys. Rev. Lett.*, 113:260601, Dec 2014.
- [97] Selcuk Cakmak, Ferdi Altintas, and Ozgur E. Mustecaplioglu. Irreversible work and internal friction in a quantum otto cycle of a single arbitrary spin. 2016.
- [98] John P. S. Peterson, Tiago B. Batalhão, Marcela Herrera, Alexandre M. Souza, Roberto S. Sarthour, Ivan S. Oliveira, and Roberto M. Serra. Experimental characterization of a spin quantum heat engine, 2018.
- [99] R.K. Harris. *Nuclear magnetic resonance spectroscopy: A physicochemical view*. Longman, Scientific and Technicall, Harlow, 1986.
- [100] David von Lindenfels, Oliver Gräß, Christian T. Schmiegelow, Vidyut Kaushal, Jonas Schulz, Ferdinand Schmidt-Kaler, and Ulrich G. Poschinger. A spin heat engine coupled to a harmonic-oscillator flywheel, 2018.

- [101] Marlan O. Scully, M. Suhail Zubairy, Girish S. Agarwal, and Herbert Walther. Extracting work from a single heat bath via vanishing quantum coherence. *Science*, 299(5608):862–864, 2003.
- [102] Patrice A. Camati, Jonas F. G. Santos, and Roberto M. Serra. Coherence effects in the performance of the quantum otto heat engine. *Phys. Rev. A*, 99:062103, Jun 2019.

Apêndice A: Campo de radiofrequência no referencial girante

Uma interpretação semiclássica para a excitação dos spins nucleares é obtida considerando-se o campo magnético polarizado linearmente $\mathbf{B}_1(t)$ como composto de dois campos polarizados circularmente, $\mathbf{B}_1^+(t)$ e $\mathbf{B}_1^-(t)$, em que ambos precessam ao redor do eixo z com a mesma frequência ω_{rf} e amplitude B_1 . Porém, $\mathbf{B}_1^+(t)$ gira coerentemente com a precessão nuclear de Larmor e $\mathbf{B}_1^-(t)$ gira no sentido oposto [5]:

$$\mathbf{B}_1(t) = \mathbf{B}_1^+(t) + \mathbf{B}_1^-(t), \quad (6.1)$$

$$\mathbf{B}_1^+(t) = B_1 [\cos(\omega_{rf}t + \phi) \mathbf{i} + \sin(\omega_{rf}t + \phi) \mathbf{j}], \quad (6.2)$$

$$\mathbf{B}_1^-(t) = B_1 [\cos(\omega_{rf}t + \phi) \mathbf{i} - \sin(\omega_{rf}t + \phi) \mathbf{j}]. \quad (6.3)$$

No referencial girante, o campo $\mathbf{B}_1^+(t)$ será estacionário enquanto $\mathbf{B}_1^-(t)$ gira com o dobro da frequência de Larmor. Portanto, somente $\mathbf{B}_1^+(t)$ terá uma influência efetiva sobre os spins nucleares e causará torque no momento magnético $\boldsymbol{\mu}$.

Considerando todos os campos magnéticos presentes, teremos um Hamiltoniano que é a soma do Hamiltoniano de Zeeman com o Hamiltoniano do campo de radiofrequência:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{rf} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_T = -\boldsymbol{\mu} \cdot (\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1^+). \quad (6.4)$$

Logo:

$$\mathcal{H} = -\hbar\omega_L I_z - \hbar\gamma B_1 [\cos(\omega_{rf}t + \phi) I_x + \sin(\omega_{rf}t + \phi) I_y]. \quad (6.5)$$

No referencial estático podemos escrever a equação de Schrödinger como:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi, \quad (6.6)$$

com $\psi = U\varphi = e^{-i\omega_r t I_z} \varphi$, e portanto $\varphi = e^{i\omega_r t I_z} \psi$, sendo ω_r a frequência do referencial girante.

Podemos solucionar a equação de Schrödinger da forma [52]:

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \mathcal{H}\varphi, \quad (6.7)$$

$$i\hbar \frac{\partial (e^{i\omega_r t I_z} \psi)}{\partial t} = \mathcal{H} e^{i\omega_r t I_z} \psi, \quad (6.8)$$

$$i\hbar \frac{\partial (e^{i\omega_r t I_z})}{\partial t} \psi + i\hbar e^{i\omega_r t I_z} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} e^{i\omega_r t I_z} \psi, \quad (6.9)$$

$$-\hbar\omega_r I_z e^{i\omega_r t I_z} \psi + i\hbar e^{i\omega_r t I_z} \frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H} e^{i\omega_r t I_z} \psi. \quad (6.10)$$

Multiplicando todo lado esquerdo por $e^{-i\omega_r t I_z}$:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\hbar\omega_r I_z + e^{-i\omega_r t I_z} \mathcal{H} e^{i\omega_r t I_z}) \psi, \quad (6.11)$$

$$i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \mathcal{H}_r \varphi, \quad (6.12)$$

onde

$$\mathcal{H}_r = \hbar\omega_r I_z + e^{-i\omega_r t I_z} \mathcal{H} e^{i\omega_r t I_z} \quad (6.13)$$

é o Hamiltoniano no referencial girante.

Substituindo a equação (6.5) na equação (6.13):

$$\mathcal{H}_r = \hbar\omega_r I_z - e^{-i\omega_r t I_z} \{ -\hbar\omega_L I_z - \hbar\gamma B_1 [\cos(\omega_r f t + \phi) I_x + \text{sen}(\omega_r f t + \phi) I_y] \} e^{i\omega_r t I_z}. \quad (6.14)$$

Podemos reescrever o termo dentro do colchetes da equação (6.14) usando $I_+ = I_x + iI_y$ e $I_- = I_x - iI_y$, logo $I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-)$ e $I_y = \frac{1}{2i}(I_+ - I_-)$. Assim:

$$\begin{aligned} \cos(\omega_r f t + \phi) I_x + \text{sen}(\omega_r f t + \phi) I_y &= \cos(\omega_r f t + \phi) \frac{1}{2}(I_+ + I_-), \\ &+ \text{sen}(\omega_r f t + \phi) \frac{1}{2i}(I_+ - I_-) \\ \cos(\omega_r f t + \phi) I_x + \text{sen}(\omega_r f t + \phi) I_y &= \frac{1}{2} I_+ [\cos(\omega_r f t + \phi) - i \text{sen}(\omega_r f t + \phi)] \\ &+ \frac{1}{2} I_- [\cos(\omega_r f t + \phi) + i \text{sen}(\omega_r f t + \phi)], \\ \cos(\omega_r f t + \phi) I_x + \text{sen}(\omega_r f t + \phi) I_y &= \frac{1}{2} I_+ e^{-i(\omega_r f t + \phi)} + \frac{1}{2} I_- e^{i(\omega_r f t + \phi)}, \end{aligned}$$

logo

$$\mathcal{H}_r = \hbar\omega_r I_z + e^{-i\omega_r t I_z} \left[-\hbar\omega_L I_z - \frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 \left(I_+ e^{-i(\omega_r f t + \phi)} + I_- e^{i(\omega_r f t + \phi)} \right) \right] e^{i\omega_r t I_z}. \quad (6.15)$$

O segundo termo à direita da equação (6.15) pode ser resolvido por três partes:

(i)

$$e^{-i\omega_r t I_z} (-\hbar\omega_L I_z) e^{i\omega_r t I_z} = -\hbar\omega_L I_z, \quad (6.16)$$

(ii)

$$e^{-i\omega_r t I_z} \left(-\frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 I_+ e^{-i(\omega_{rf} t + \phi)} \right) e^{i\omega_r t I_z} = -\frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 I_+ e^{-i(\omega_{rf} t + \phi)} e^{i\omega_r t}, \quad (6.17)$$

(iii)

$$e^{-i\omega_r t I_z} \left(-\frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 I_- e^{i(\omega_{rf} t + \phi)} \right) e^{i\omega_r t I_z} = -\frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 I_- e^{i(\omega_{rf} t + \phi)} e^{-i\omega_r t}. \quad (6.18)$$

Somando (ii) e (iii), ou seja, parte referente ao Hamiltoniano $\mathcal{H}_{rf} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_1(t)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{rf} &= -\frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 \left[(I_x + iI_y) e^{-i(\omega_{rf} t + \phi - \omega_r t)} + (I_x - iI_y) e^{i(\omega_{rf} t + \phi - \omega_r t)} \right], \\ \mathcal{H}_{rf} &= -\frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 \left[I_x e^{-i[(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi]} + iI_y e^{-i[(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi]} \right] \\ &\quad -\frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 \left[I_x e^{i[(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi]} - iI_y e^{i[(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi]} \right]. \end{aligned} \quad (6.19)$$

Expandindo as exponenciais em seno e cosseno:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{rf} &= -\frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 \left[I_x (\cos [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi] - i \text{sen} [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi]) \right] \\ &\quad -\frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 \left[I_x (\cos [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi] + i \text{sen} [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi]) \right] \\ &\quad -\frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 \left[iI_y (\cos [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi] - i \text{sen} [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi]) \right] \\ &\quad -\frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 \left[iI_y (-\cos [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi] - i \text{sen} [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi]) \right], \end{aligned}$$

$$\mathcal{H}_{rf} = -\frac{1}{2} \hbar\gamma B_1 \left[2I_x \cos [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi] + iI_y (-2 \text{isen} [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi]) \right],$$

logo

$$\mathcal{H}_{rf} = -\hbar\gamma B_1 \left[I_x \cos [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi] + I_y \text{sen} [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi] \right], \quad (6.20)$$

onde podemos identificar

$$\mathbf{B}_1(t) = B_1 \left[\cos [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi] \mathbf{i} + \text{sen} [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi] \mathbf{j} \right]. \quad (6.21)$$

Somando (i) recuperaremos a equação do Hamiltoniano no referencial girante (6.13) e usando $\omega_1 = \gamma B_1$:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_r &= -\hbar(\omega_L - \omega_r) I_z \\ &\quad -\hbar\omega_1 \{I_x \cos [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi] + I_y \sin [(\omega_{rf} - \omega_r) t + \phi]\} \end{aligned} \quad (6.22)$$

Sabendo que $\mathcal{H}_r = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{\text{eff}}$, podemos identificar \mathbf{B}_{eff} através da equação (6.22):

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = (B_0 - \omega_r/\gamma) \mathbf{k} + B_1 [\cos [(\omega_L - \omega_{rf}) t + \phi] \mathbf{i} + \sin [(\omega_L - \omega_{rf}) t + \phi] \mathbf{j}]. \quad (6.23)$$

Fazendo $\omega_r = \omega_{rf}$:

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = (B_0 - \omega_r/\gamma) \mathbf{k} + B_1 [\cos(\phi) \mathbf{i} + I_y \sin(\phi) \mathbf{j}], \quad (6.24)$$

ou seja, a dependência temporal desaparece e teremos o Hamiltoniano de um spin I no referencial girante:

$$\mathcal{H}_r = -\hbar(\omega_L - \omega_r) I_z - \hbar\omega_1 [I_x \cos(\phi) + I_y \sin(\phi)]. \quad (6.25)$$

Para um sistema contendo N spins:

$$\mathcal{H}_r = -\hbar \sum_{j=1}^N [(\omega_L^j - \omega_r^j) I_z^j - \omega_1^j [I_x^j \cos(\phi) + I_y^j \sin(\phi)]], \quad (6.26)$$

onde j é o j -ésimo spin do sistema.

Apêndice B: Interação Dipolar

Toda a análise feita nesta seção pode ser encontrada no livro escrito por C. P. Slichter [5].

A energia de interação clássica E entre dois momentos magnéticos diferentes $\boldsymbol{\mu}_1$ e $\boldsymbol{\mu}_2$ é:

$$E = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \mathbf{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \mathbf{r})}{r^5}, \quad (6.27)$$

onde \mathbf{r} é o vetor posição entre os momentos de dipolo $\boldsymbol{\mu}_1$ e $\boldsymbol{\mu}_2$. Quanticamente, podemos trocar os momentos de dipolo clássicos pelos operadores $\boldsymbol{\mu}_1 = \hbar\gamma_1 \mathbf{I}_1$ e $\boldsymbol{\mu}_2 = \hbar\gamma_2 \mathbf{I}_2$, logo a contribuição dipolar geral para o Hamiltoniano com N spins será:

$$\mathcal{H}_d = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_j \cdot \boldsymbol{\mu}_k}{r_{jk}^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{jk})(\boldsymbol{\mu}_k \cdot \mathbf{r}_{jk})}{r_{jk}^5} \right], \quad (6.28)$$

onde o fator 1/2 é necessário pois as somas sobre j e k contariam cada par duas vezes, e assim excluímos também termos com $j = k$.

Usando somente dois momentos magnéticos tal que $I = 1/2$:

$$\mathcal{H}_d = \frac{\hbar\gamma_1 \mathbf{I}_1 \cdot \hbar\gamma_2 \mathbf{I}_2}{r^3} - \frac{3[\hbar\gamma_1 \mathbf{I}_1 \cdot (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k})](\hbar\gamma_2 \mathbf{I}_2 \cdot (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}))}{r^5},$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d = & \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \frac{(I_x^1 \mathbf{i} + I_y^1 \mathbf{j} + I_z^1 \mathbf{k}) \cdot (I_x^2 \mathbf{i} + I_y^2 \mathbf{j} + I_z^2 \mathbf{k})}{r^3} \\ & - 3\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \frac{[(I_x^1 \mathbf{i} + I_y^1 \mathbf{j} + I_z^1 \mathbf{k}) \cdot (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k})] [(I_x^2 \mathbf{i} + I_y^2 \mathbf{j} + I_z^2 \mathbf{k}) \cdot (x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k})]}{r^5}, \end{aligned}$$

logo:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d = & \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{(I_x^1 I_x^2 + I_y^1 I_y^2 + I_z^1 I_z^2)}{r^3} \right] \\ & + \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[-3 \frac{(I_x^1 x + I_y^1 y + I_z^1 I_{1z} z)(I_x^2 x + I_y^2 y + I_z^2 z)}{r^5} \right]. \quad (6.29) \end{aligned}$$

Manipulando a expressão acima:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d = & \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{(I_x^1 I_x^2 + I_y^1 I_y^2 + I_z^1 I_z^2)}{r^3} \right] \\ & - 3\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{I_x^1 I_x^2 x x + I_y^1 I_y^2 y y + I_z^1 I_z^2 z z}{r^5} \right] \\ & - 3\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{(I_x^1 I_y^2 + I_y^1 I_x^2) x y + (I_x^1 I_z^2 + I_z^1 I_x^2) x z + (I_y^1 I_z^2 + I_z^1 I_y^2) y z}{r^5} \right]. \quad (6.30) \end{aligned}$$

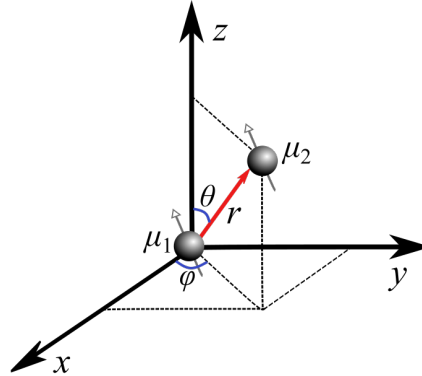
Usando $I_x = \frac{1}{2}(I_+ + I_-)$ e $I_y = \frac{1}{2i}(I_+ - I_-)$:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_d = & \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{\left(\frac{1}{2} (I_+^1 + I_-^1) \frac{1}{2} (I_+^2 + I_-^2) + \frac{1}{2i} (I_+^1 - I_-^1) \frac{1}{2i} (I_+^2 - I_-^2) + I_z^1 I_z^2 \right)}{r^3} \right] \\
& - 3\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{\frac{1}{2} (I_+^1 + I_-^1) \frac{1}{2} (I_+^2 + I_-^2) xx + \frac{1}{2i} (I_+^1 - I_-^1) \frac{1}{2i} (I_+^2 - I_-^2) yy + I_z^1 I_z^2 zz}{r^5} \right] \\
& - 3\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{\left(\frac{1}{2} (I_+^1 + I_-^1) \frac{1}{2i} (I_+^2 - I_-^2) + \frac{1}{2i} (I_+^1 - I_-^1) \frac{1}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right) xy}{r^5} \right] \\
& - 3\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{\left(\frac{1}{2} (I_+^1 + I_-^1) I_z^2 + I_z^1 \frac{1}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right) xz}{r^5} \right] \\
& - 3\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{\left(\frac{1}{2i} (I_+^1 - I_-^1) I_z^2 + I_z^1 \frac{1}{2i} (I_+^2 - I_-^2) \right) yz}{r^5} \right], \\
\\
\mathcal{H}_d = & \frac{1}{4} \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{I_+^1 I_+^2 + I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2 + I_-^1 I_-^2 - I_+^1 I_+^2 + I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2 - I_-^1 I_-^2 + 4I_z^1 I_z^2}{r^3} \right] \\
& - \frac{3}{4} \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_+^2 + I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2 + I_-^1 I_-^2) xx}{r^5} \right] \\
& - \frac{3}{4} \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{(-I_+^1 I_+^2 + I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2 - I_-^1 I_-^2) yy + 4I_z^1 I_z^2 zz}{r^5} \right] \\
& - \frac{3}{4} \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_+^2 - I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2 - I_-^1 I_-^2 + I_+^1 I_+^2 + I_+^1 I_-^2 - I_-^1 I_+^2 - I_-^1 I_-^2) \frac{1}{i} xy}{r^5} \right] \\
& - \frac{3}{2} \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_z^2 + I_-^1 I_z^2 + I_z^1 I_+^2 + I_z^1 I_-^2) xz + (I_+^1 I_z^2 - I_-^1 I_z^2 + I_z^1 I_+^2 - I_z^1 I_-^2) \frac{1}{i} yz}{r^5} \right],
\end{aligned}$$

então:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_d = & \frac{1}{4} \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{2I_+^1 I_-^2 + 2I_-^1 I_+^2 + 4I_z^1 I_z^2}{r^3} \right] \\
& - \frac{3}{4} \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_+^2 + I_-^1 I_-^2) (xx - yy) + (I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2) (xx + yy) + 4I_z^1 I_z^2 zz}{r^5} \right] \\
& - \frac{3}{4} \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{(2I_+^1 I_+^2 - 2I_-^1 I_-^2) \frac{1}{i} xy}{r^5} \right] \\
& - \frac{3}{2} \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_z^2 + I_z^1 I_+^2) (xz + \frac{1}{i} yz) + (I_-^1 I_z^2 + I_z^1 I_-^2) (xz - \frac{1}{i} yz)}{r^5} \right]. \quad (6.31)
\end{aligned}$$

Figura 28: Relação entre as coordenadas cartesianas x , y e z e as coordenadas polares r , θ e φ que descrevem a posição de dois momentos magnéticos μ_1 e μ_2 . Por simplicidade tomamos o momento μ_1 como fixo na origem do sistema de coordenadas.



Podemos escrever x , y e z em coordenadas esféricas como mostrado na Figura 28, fazendo $x = r\sin\theta\cos\varphi$, $y = r\sin\theta\sin\varphi$ e $z = r\cos\theta$. Teremos então:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d = & \frac{1}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{2I_+^1 I_-^2 + 2I_-^1 I_+^2 + 4I_z^1 I_z^2}{r^3} \right] \\ & - \frac{3}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_+^2 + I_-^1 I_-^2) (r^2\sin^2\theta\cos^2\varphi - r^2\sin^2\theta\sin^2\varphi)}{r^5} \right] \\ & - \frac{3}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2) (r^2\sin^2\theta\cos^2\varphi + r^2\sin^2\theta\sin^2\varphi) + 44I_z^1 I_z^2 r^2 \cos^2\theta}{r^5} \right] \\ & - \frac{3}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(2I_+^1 I_+^2 - 2I_-^1 I_-^2) i r^2 \sin^2\theta \cos\varphi \sin\varphi}{r^5} \right] \\ & - \frac{3}{2}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_z^2 + I_z^1 I_+^2) (r^2\sin\theta\cos\varphi\cos\theta - i r^2\cos\theta\sin\theta\sin\varphi)}{r^5} \right] \\ & - \frac{3}{2}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_-^1 I_z^2 + I_z^1 I_-^2) (r^2\sin\theta\cos\varphi\cos\theta + i r^2\sin\theta\sin\varphi\cos\theta)}{r^5} \right], \end{aligned}$$

Organizando os termos:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_d = & \frac{1}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{2I_+^1 I_-^2 + 2I_-^1 I_+^2}{r^3} \right] + \hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{I_z^1 I_z^2 (1 - 3\cos^2\theta)}{r^3} \right] \\
& - \frac{3}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_+^2 + I_-^1 I_-^2) \text{sen}^2\theta (\cos^2\varphi - \text{sen}^2\varphi)}{r^3} \right] \\
& - \frac{3}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2) \text{sen}^2\theta (\cos^2\varphi + \text{sen}^2\varphi)}{r^3} \right] \\
& - \frac{3}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(2I_-^1 I_-^2 - 2I_+^1 I_+^2) i \text{sen}^2\theta \cos\varphi \text{sen}\varphi}{r^3} \right] \\
& - \frac{3}{2}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_z^2 + I_z^1 I_+^2) \text{sen}\theta \cos\theta (\cos\varphi - i \text{sen}\varphi)}{r^3} \right] \\
& - \frac{3}{2}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_-^1 I_z^2 + I_z^1 I_-^2) \text{sen}\theta \cos\theta (\cos\varphi + i \text{sen}\varphi)}{r^3} \right]. \tag{6.32}
\end{aligned}$$

Usando relações entre cossenos, senos e exponenciais:

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_d = & \frac{1}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2}{r^3} (2 - 3\text{sen}^2\theta) \right] + \hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{I_z^1 I_z^2 (1 - 3\cos^2\theta)}{r^3} \right] \\
& - \frac{3}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_+^2 + I_-^1 I_-^2) \text{sen}^2\theta}{r^3} \right] - \frac{3}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(2I_-^1 I_-^2 - 2I_+^1 I_+^2) i \text{sen}^2\theta \cos\varphi \text{sen}\varphi}{r^3} \right] \\
& - \frac{3}{2}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_z^2 + I_z^1 I_+^2) \text{sen}\theta \cos\theta e^{-i\varphi}}{r^3} \right] - \frac{3}{2}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_-^1 I_z^2 + I_z^1 I_-^2) \text{sen}\theta \cos\theta e^{i\varphi}}{r^3} \right],
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_d = & \frac{1}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2}{r^3} (2 - (3 - 3\cos^2\theta)) \right] + \hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{I_z^1 I_z^2 (1 - 3\cos^2\theta)}{r^3} \right] \\
& - \frac{3}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{I_-^1 I_-^2 \text{sen}^2\theta (1 + 2i \cos\varphi \text{sen}\varphi)}{r^3} \right] - \frac{3}{4}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{I_+^1 I_+^2 \text{sen}^2\theta (1 - 2i \cos\varphi \text{sen}\varphi)}{r^3} \right] \\
& - \frac{3}{2}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_+^1 I_z^2 + I_z^1 I_+^2) \text{sen}\theta \cos\theta e^{-i\varphi}}{r^3} \right] - \frac{3}{2}\hbar^2\gamma_1\gamma_2 \left[\frac{(I_-^1 I_z^2 + I_z^1 I_-^2) \text{sen}\theta \cos\theta e^{i\varphi}}{r^3} \right],
\end{aligned}$$

teremos finalmente:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_d = & \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{I_z^1 I_z^2 (1 - 3\cos^2\theta)}{r^3} \right] - \frac{1}{4} \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \right] \\ & - \frac{3}{4} \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{I_-^1 I_-^2 \sin^2\theta e^{2i\varphi}}{r^3} \right] - \frac{3}{4} \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2 \left[\frac{I_+^1 I_+^2 \sin^2\theta e^{-2i\varphi}}{r^3} \right] \\ & - \frac{3}{2} \hbar^2 \gamma^2 \left[\frac{(I_+^1 I_z^2 + I_z^1 I_+^2) \sin\theta \cos\theta e^{-i\varphi}}{r^3} \right] \end{aligned} \quad (6.33)$$

$$- \frac{3}{2} \hbar^2 \gamma^2 \left[\frac{(I_-^1 I_z^2 + I_z^1 I_-^2) \sin\theta \cos\theta e^{i\varphi}}{r^3} \right]. \quad (6.34)$$

Podemos, então, reescrever a equação (6.33):

$$\mathcal{H}_d = \frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r^3} (A + B + C + D + E + F), \quad (6.35)$$

onde:

$$A = I_z^1 I_z^2 (1 - 3\cos^2\theta), \quad (6.36)$$

$$B = -\frac{1}{4} (I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2) (1 - 3\cos^2\theta), \quad (6.37)$$

$$C = -\frac{3}{2} (I_+^1 I_z^2 + I_z^1 I_+^2) \sin\theta \cos\theta e^{-i\varphi}, \quad (6.38)$$

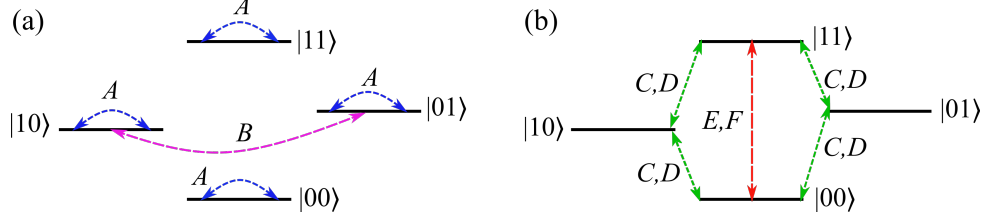
$$D = -\frac{3}{2} (I_-^1 I_z^2 + I_z^1 I_-^2) \sin\theta \cos\theta e^{i\varphi}, \quad (6.39)$$

$$E = -\frac{3}{4} I_+^1 I_+^2 \sin^2\theta e^{-2i\varphi}, \quad (6.40)$$

$$F = -\frac{3}{4} I_-^1 I_-^2 \sin^2\theta e^{2i\varphi}. \quad (6.41)$$

Como discutido na Seção 3.1, em um sistema contendo dois spins $I = 1/2$ acoplados, a energia devido à interação Zeeman é dada pela equação (3.3). Esta energia pode ser escrita em termos dos números quânticos m_1 e m_2 individualmente. m_1 e m_2 tem valores de $-1/2$ e $1/2$ quando seus respectivos spins estão alinhados, respectivamente, antiparalelamente (estado $|1\rangle$) e paralelamente (estado $|0\rangle$) ao campo estático \mathbf{B}_0 . A representação da disposição dos níveis de energia de um sistema de dois spins acoplados está mostrada na Figura . Nela também mostramos a representação dos processos físicos representados pelos termos A , B , C , D , E e F .

Figura 29: Níveis de energia de dois spins idênticos interagentes e as possíveis interações.



Legenda: Estados unidos pelos elementos (a) A e B e (b) C , D , E e F da equação (6.35).
Fonte: Slichter, 1990, p.68.

O termo A , proporcional a $I_z^1 I_z^2$, é diagonal, que faz com que ele conecte os autovetores $|m_1, m_2\rangle$ com $|m, m_2\rangle$, o mesmo acontece para todos os outros estados: $|10\rangle, |01\rangle$ e $|11\rangle$. Já o termo B , proporcional a $I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2$, conectará os autovetores $|m_1, m_2\rangle$ com $|m_1 + 1, m_2 - 1\rangle$ ou $|m_1 - 1, m_2 + 1\rangle$. A interação B , portanto, flipa simultaneamente um spin para cima e outro para baixo transformando, o estado $|01\rangle$ em $|10\rangle$, e vice-versa, por isso esta interação é conhecida como sendo do tipo *flip-flop*. Os estados unidos pelas interações A e B são mostrados diagramaticamente na Figura (a).

Como os termos C e D flipam apenas um spin, Figura (b), o que nos dá $\hbar\omega_{L(1,2)}$ em energia. Finalmente, E e F invertem ambos os spins, conectando estados que diferem em $2\hbar\omega_{L(1,2)}$, também mostrado na Figura (b). O efeito final dos termos C , D , E e F é dar ou absorver energias de 0 e $2\hbar\omega_L$, causando picos extras no espectro nestas mesmas frequências, ou seja, fora da ressonância. Estes picos extras são muito fracos e podem ser desconsiderados em grande parte dos problemas. Podemos, portanto, eliminar C , D , E e F e o Hamiltoniano dipolar passará a ser dado somente pelos termos A e B :

$$\mathcal{H}_d = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta) \left[2I_z^1 I_z^2 - \frac{1}{2} (I_+^1 I_-^2 + I_-^1 I_+^2) \right], \quad (6.42)$$

ou ainda, para N spins:

$$\mathcal{H}_d = \sum_{j < k}^N J_{jk}^d \left[2I_z^j I_z^k - \frac{1}{2} (I_+^j I_-^k + I_-^j I_+^k) \right], \quad (6.43)$$

onde $J_{jk}^d = \frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{r_{j,k}^3} \gamma_j \gamma_k (1 - 3\cos^2\theta)$ é o acoplamento dipolar entre os spins j e k . O termo $1/r^3$ restringe essa interação a spins localizados dentro de distâncias curtas.

Em sólidos, a interação spin-spin é dominada pela interação dipolar. Quando lidamos com espécies de spins diferentes, I e S , é possível negligenciar os termos do Hamiltoniano de acoplamento dipolar que não comutam com a interação forte de Zeeman porque $\frac{|J_{jk}^d|}{|\omega_I - \omega_S|} \ll 10^{-4}$ [52]. Os termos restantes terão a forma:

$$\mathcal{H}_{dIS} = \sum_{j \neq k}^M J_{jk}^d I_z^j S_z^k. \quad (6.44)$$