

Artigo

Informação Quântica e Parâmetros de Ressonância Magnética Nuclear

Lino, J. B. R.; Ramalho, T. C.*

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (4), 940-962. Data de publicação na Web: 27 de julho de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

Quantum Information and Nuclear Magnetic Resonance Parameters

Abstract: Regarding the end of the 1900s, a small community of researchers in physics, computer science, mathematics and chemistry began to explore the fertile ground at the intersection of quantum mechanics with information theory, which led to a new and powerful paradigm of quantum computing. Quantum information processing promises to extend today's computing resources. Quantum computers, theoretically, could solve problems much more quickly than any classic computer. Intensive experimental efforts have been made to implement quantum computing since Shor and Grover developed their algorithms. In 1997, Nuclear Magnetic Resonance (NMR) emerged as one of the most promising experimental techniques for the implementation of quantum computing protocols. The isolation of nuclear spins and consequent long relaxation times, combined with the perfect dynamics implemented by radiofrequency pulses, led to important studies in the area. Therefore, nuclear spins are picked out as good candidates for quantum bits. In this scenario, quantum chemistry covers a vast field of quantum information science and can lead to advances in scientific research.

Keywords: Quantum computing; NMR parameters calculations; Hyperfine coupling constant; Theoretical calculations.

Resumo

No final dos anos 1900, uma pequena comunidade de pesquisadores em física, informática, matemática e química começou a explorar o terreno fértil na interseção da mecânica quântica com a teoria da informação, o que levou a um novo e poderoso paradigma da computação quântica. O processamento de informação quântica (PIQ) promete estender os recursos de computação atuais. Os computadores quânticos, teoricamente, poderiam resolver problemas muito mais rapidamente do que qualquer computador clássico. Intensivos esforços experimentais foram feitos para implementar a computação quântica desde o desenvolvimento dos algoritmos de Shor e Grover desenvolveram seus respectivos algoritmos. Em 1997, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) despontou como uma das técnicas experimentais mais promissoras para a implementação de protocolos de computação quântica. O isolamento dos *spins* nucleares e consequente longos tempos de relaxação, combinados com a perfeita dinâmica implementada pelos pulsos de radiofrequência, levaram à realização de importantes estudos na área. Sendo assim, os *spins* nucleares são apontados como bons candidatos a bits quânticos. Nesse cenário a química quântica cobre um vasto campo da ciência da informação quântica e pode conduzir a avanços nas pesquisas científicas.

Palavras-chave: Computação quântica; Cálculos de parâmetros de RMN; Constante de acoplamento hiperfino; Cálculos teóricos.

* Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Laboratório de Química Computacional, Campus Universitário, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

✉ teo@dqi.ufla.br; teodorico.ramalho@gmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20180067](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180067)

Informação Quântica e Parâmetros de Ressonância Magnética Nuclear

Jéssica B. dos R. Lino, Teodorico C. Ramalho*

Universidade Federal de Lavras, Departamento de Química, Laboratório de Química Computacional, Campus Universitário, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras-MG, Brasil.

* teo@dqi.ufla.br; teodorico.ramalho@gmail.com

Recebido em 31 de janeiro de 2018. Aceito para publicação em 9 de julho de 2018

1. Introdução
2. Breve Histórico
3. Fenômenos Quânticos e Computação Quântica
 - 3.1. Superposição de estados quânticos e coerência
 - 3.2. Paralelismo quântico e algoritmos quânticos
 - 3.3. Emaranhamento quântico
4. Computadores Quânticos
 - 4.1. Bits e qubits
5. Computação quântica via ressonância magnética nuclear
 - 5.1. Deslocamento Químico e a Excitação seletiva
 - 5.2. Constante de acoplamento (J): acoplamentos dipolo-dipolo e escalar spin-spin
 - 5.3. Tempo de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2)
6. Química computacional e computação quântica
7. Considerações Finais

1. Introdução

Em computação clássica, basicamente todo o tratamento da informação é processado nos transistores, que através de suas junções semicondutoras permitem associar valores lógicos “sim” ou “não”, ou mais precisamente, valores 0 ou 1, à tensão de saída: os chamados bits. A ideia básica da denominada computação quântica (CQ) é

utilizar como base computacional os estados de um sistema físico microscópico, isto é, o estado lógico passa a ser representado de acordo com as leis da mecânica quântica.^{1,2} Nestes casos, a unidade lógica quântica (denominada *qubit*, do inglês *quantum bit*) é utilizada no tratamento da informação. A principal diferença entre um *qubit* e o bit é que os *qubits* podem ocorrer em forma de superposição,³⁻⁶ isto é, podem existir estados quânticos que representam simultaneamente tanto o “sim” como o “não” da computação

clássica. Isto torna a base computacional imensamente maior, pois uma série de operações podem ser executadas quase que simultaneamente, isto é, o paralelismo do sistema é aumentado.^{3,7,8}

Os *qubits* podem ser representados por sistemas quânticos que possuem dois autoestados (estados quânticos nos quais uma medida tem 100% de chance de encontrar o valor de uma grandeza⁹), como por exemplo: fótons, materiais supercondutores, uma partícula de *spin* 1/2 em um campo magnético, entre outras.^{4,10} As primeiras implementações bem sucedidas de CQ foram demonstradas por dois grupos em 1997 e foram baseadas em *spins* nucleares em líquidos por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).^{11,12}

Existe uma grande variedade de outras tecnologias que foram sugeridas para a implementação da computação quântica, mas não é sensato tentar resumir estas aqui. Excelentes artigos de revisões foram publicados descrevendo várias abordagens principais, incluindo armadilhas de íons,¹³ átomos ultrafrios,^{14,15} *spins* em semicondutores¹⁶ e também abordagens para uma possível internet quântica.¹⁷

Recentemente, a RMN é utilizada com sucesso para a implementação em métodos computacionais, sejam eles clássicos ou quânticos.^{2,18} A RMN tornou-se ao longo dos anos uma das ferramentas experimentais mais importantes, empregada no estudo e caracterização de estrutura de materiais no estado sólido ou em solução, bem como em aplicações medicinais.^{2,18} Isto se deve aos formidáveis avanços da técnica desde a descoberta do fenômeno nos anos 50. Grande parte desses avanços ocorreram devido ao desenvolvimento de métodos que permitiram a manipulação dos momentos magnéticos nucleares (associados aos *spins* nucleares) através da aplicação de pulsos de radiofrequência (RF) com fases e amplitudes adequadamente escolhidas.^{10,18,19}

O grande avanço na área só foi possível devido ao fato, já mencionado, dos momentos magnéticos nucleares poderem ser facilmente

manipulados através dos pulsos de RF.^{3,10,18-20} Além disso, os *spins* nucleares são bem isolados do seu “meio ambiente” local, o que implica na manutenção da coerência dos estados quânticos³ por relativamente longos intervalos de tempo (milissegundos a segundos).²¹

A Química Computacional é o ramo do conhecimento químico que faz uso de métodos baseados em computadores para compreensão e previsão do comportamento de sistemas moleculares.²²⁻²⁵ O enorme progresso da Química Computacional nas últimas décadas contribuiu para o desenvolvimento de diversas áreas da química, muitas ideias da química moderna resultaram da combinação entre técnicas experimentais e cálculos teóricos.²³ Assim, a química quântica tem se tornado uma área de interesse multidisciplinar, tendo encontrado aplicação em diferentes áreas da ciência, sendo possível, inclusive, auxiliar no aprimoramento da CQ, por meio da otimização das moléculas *qubits*.

Na vanguarda da tecnologia, a computação quântica é um campo da ciência que utiliza os fenômenos mecânico-quânticos para executar operações em dados. Nesse cenário, este artigo tem o objetivo de destacar aspectos relevantes da computação quântica via ressonância magnética nuclear, ou seja, ressaltar a importância e o papel das propriedades espectroscópicas referentes as moléculas *qubits*, bem como a possibilidade de se obter esses valores teoricamente por meio da química computacional. Também exemplificar como ferramentas de química computacional podem conduzir a avanços nas pesquisas científicas relativas à computação quântica para novos paradigmas.

2. Breve Histórico

O aumento contínuo do poder dos computadores sustenta-se, fundamentalmente, na miniaturização de seu componente mais básico: o transistor. Ao reduzir as dimensões dos transistores

integrados num único microchip e ao colocar um número maior deles na mesma área, aumenta-se o poder computacional.²⁶ Com a tecnologia atualmente disponível é possível construir transistores com dimensões nos limites da física clássica. Em uma ordem de magnitude menor, efeitos quânticos começam a se manifestar possibilitando aos elétrons pular de um condutor para outro, perdendo-se assim as características básicas do dispositivo.²⁷

O trabalho que deu início as pesquisas sobre os problemas relacionados aos processos de miniaturização, em particular por problemas dentro da teoria da computação e dos sistemas computacionais, foi o estudo entre consumo de energia e computação, feito por R. Landauer, no ano de 1961.²⁸ Em 1973, C. Bennett mostrou matematicamente a possibilidade de realizar operações computacionais reversíveis, resultando na possibilidade de desenvolvê-las sem dissipação de energia.²⁹ Posteriormente, nos anos 80, apareceram estudos mais elaborados como consequência do trabalho de P. Benioff, que mostrou que um hamiltoniano quântico pode representar o que se chama uma máquina de Turing (clássica) universal.^{30,31} Em 1982 e 1985, R. Feynman fez estudos que possibilitaram caracterizar as limitações dos computadores clássicos para simular o comportamento dinâmico de sistemas quânticos.^{5,32} D. Deutsch, em 1985, deu um grande salto ao elaborar um formalismo matemático em que características quânticas, próprias dos sistemas microscópicos, como a superposição, foram usadas explicitamente para resolver um problema com funções binárias, agora conhecido como algoritmo quântico de Deutsch.³³ Contudo, o “ponto de mutação” que impulsionou notoriamente as pesquisas teóricas e experimentais nesta nova área, agora conhecida como computação quântica, foi o algoritmo construído pelo matemático P. Shor, em 1994, para a fatoração de números grandes (com centenas ou milhares de dígitos) em dois fatores primos. O algoritmo de Shor faz uso de recursos quânticos como o emaranhamento,³⁴ fenômeno da mecânica

quântica (MQ) que permite que duas ou mais partículas possam ficar conectadas levando a correlações muito fortes entre as propriedades físicas observáveis dos sistemas.³⁵ Outro algoritmo importante é o de Grover, publicado em 1997; trata-se de um algoritmo de busca que permite identificar um item específico numa base de dados não ordenada, com N itens.³⁶

3. Fenômenos Quânticos e Computação Quântica

A mecânica quântica (MQ) é a base teórica e experimental de vários campos da Química e da Física, incluindo a química computacional e quântica, a física da matéria condensada, do estado sólido, atômica, molecular, de partículas e nuclear.³⁵ Os alicerces da MQ foram estabelecidos durante a primeira metade do século XX por Albert Einstein, Werner Heisenberg, Max Planck, Louis de Broglie, Niels Bohr, Erwin Schrödinger, Max Born, John von Neumann, Paul Dirac, Wolfgang Pauli, Richard Feynman dentre outros.

A MQ possui aplicações em medicina e engenharia; é a base da RMN, da energia nuclear, do laser e também dos transistores, que é a base da computação clássica.^{2,18,37} O campo de atuação da MQ é muito extenso podendo, inclusive, ser aplicada para desenvolver computadores muito mais rápidos que os computadores atuais, sendo este, o objetivo da CQ.³⁸

Todas as maneiras de se construir um computador baseiam-se em leis da física e, portanto, são nada mais do que experimentos físicos em princípio. A informação, a transmissão de informação e o processamento de informações são governadas por fenômenos físicos.³⁹ Com o desenvolvimento tecnológico atual, chegamos à necessidade de poucos átomos para representar os bits de informação. Nesse cenário, os fenômenos físicos passam a ser governados pelas leis da MQ, uma vez que

teoria quântica descreve corretamente o comportamento físico de sistemas microscópicos, como átomos e moléculas.

Frente a isso, a CQ é regida pelos fenômenos da MQ.^{1,2,35} Sendo assim, alguns conceitos como os de estado quântico, o princípio da superposição desses estados, decoerência, paralelismo e emaranhamento quânticos são necessários para o entendimento dos princípios dessa nova classe de computadores.⁴⁰

3.1. Superposição de estados quânticos e coerência

O estado de um sistema clássico, governado pela mecânica newtoniana, é caracterizado por valores bem definidos das grandezas físicas mensuráveis, como por exemplo: posição, velocidade e energia.⁴¹

Já na MQ, o estado de um sistema num dado instante de tempo pode ser representado de duas formas principais:³⁵

1. O estado é representado por uma função complexa das posições ou dos momentos de cada partícula que compõe o sistema. Essa representação é chamada função de onda.

2. Também é possível representar o estado por um vetor num espaço vetorial complexo, o espaço de Hilbert.¹¹ Esta representação do estado quântico é chamada vetor de estado. Devido à notação introduzida por Paul Dirac, tais vetores são usualmente chamados *kets*.⁴²

Em suma, tanto as "funções de onda" quanto os "vetores de estado" (ou *kets*) representam os estados de um dado sistema físico de forma completa e equivalente, uma vez que as leis da MQ descrevem como os vetores de estado e as funções de onda evoluem no tempo. Estes objetos matemáticos abstratos, *kets* e funções de onda, permitem o cálculo da probabilidade de se obter resultados específicos em um experimento concreto.³⁵

Determinar o estado de um sistema quântico corresponde a especificar as

probabilidades de se encontrar determinados valores para as grandezas físicas mensuráveis. Entretanto, existe uma incerteza intrínseca ao sistema. Essa incerteza é descrita matematicamente como uma superposição de estados distintos. Essa superposição corresponderia, a grosso modo, ao sistema estar, ao mesmo tempo, em vários estados clássicos diferentes.⁴³⁻⁴⁵

O princípio da superposição contempla a existência de partículas, como por exemplo, fótons e elétrons, em mais de um estado diferente ao mesmo tempo. Sendo assim, um sistema físico existe parcialmente em todos os estados teoricamente possíveis simultaneamente antes de ser medido. Porém, quando medido ou observado, o sistema se mostra em um único estado.^{11,40,46}

Na realidade, quando se realiza uma medida, chega-se a um valor real que representa o estado da partícula após a medida. Esta operação "colapsa" um estado de superposição a um estado simples, ou seja, o sistema que era composto por diversos estados, será reduzido a um de seus estados elementares possíveis.^{11,46}

Os fenômenos da coerência e decoerência estão intimamente ligados à superposição.^{45,47} Um sistema quântico é dito ser coerente se este está em superposição com seus estados básicos. Por outro lado, decoerência é o processo pelo qual um sistema quântico decai para um estado de menor energia através de sua interação com o ambiente, ou seja, há uma perturbação no sistema, reduzindo-o a um único estado.^{3,45,48}

Geralmente, os sistemas estudados não são isolados, o que conduz a um dos maiores problemas para construção de computadores quânticos, a decoerência, ou seja, a manipulação do estado quântico devido à interação com o ambiente.^{3,40,48,49}

3.2. Paralelismo quântico e algoritmos quânticos

O paralelismo quântico é o método pelo qual um computador quântico é capaz de

executar simultaneamente dois ou mais cálculos ao mesmo tempo. Esta é a principal vantagem dos computadores quânticos em relação aos computadores clássicos.³ Este permite aos computadores quânticos avaliarem uma função, $f(x)$, para muitos valores diferentes de x simultaneamente. Diferente dos sistemas clássicos, no qual múltiplos circuitos são necessários, cada um construído para computar uma $f(x)$.^{40,44}

Por meio do paralelismo quântico, um único circuito é empregado para avaliar a função, $f(x)$, para múltiplos valores de x ao mesmo tempo, isso só é possível devido à habilidade de um computador quântico estar em superposição de diferentes estados.^{40,45}

Contudo, este paralelismo não é imediatamente útil, sendo assim a computação quântica requer algo que vá além dele para tornar-se hábil. Ela requer a habilidade para extrair a informação sobre mais de um valor de $f(x)$ da superposição dos estados. Desse modo é necessária a elaboração de algoritmos quânticos que aproveitem o paralelismo.⁴⁰ Estes algoritmos correspondem a um conjunto de operações unitárias aplicadas sobre os estados, seguidas por medidas de observáveis cuidadosamente escolhidas.^{10,34,50-52}

Com o desenvolvimento da ciência da computação nas últimas décadas e o desenvolvimento dos algoritmos quânticos, uma revolução no processamento de dados se iniciou.⁵³ O computador quântico é uma nova e promissora classe de computadores que é capaz de realizar tarefas que os computadores clássicos não podem resolver dentro de tempo finito,^{19,54} isso porque os algoritmos quânticos permitem a execução de certas tarefas em menos etapas.⁵⁵ Isso é relevante para a criptografia de dados, uma vez que os algoritmos dos computadores clássicos são incapazes de executar a fatoração dos dados de forma eficiente.⁵⁶ Tendo isso em mente, além do potencial dos computadores quânticos de superar a encriptação comum de dados, eles propiciam segurança absoluta na transferência dos dados, utilizando-se de sistemas emaranhados.⁵⁶

3.3. Emaranhamento quântico

Uma característica bem conhecida e, neste contexto, altamente relevante do formalismo quântico é a ocorrência do emaranhamento ou entrelaçamento quântico, um tipo de holismo, no sentido de que estados emaranhados de sistemas compostos não são deriváveis dos estados individuais de seus componentes, ou seja, haverão propriedades do sistema global que não poderão ser reduzidos às propriedades de suas partes. Esse fenômeno se manifesta de forma não local em situações em que os componentes do sistema se encontram espacialmente distantes um dos outros.³⁵

Esse fenômeno da MQ permite a “conexão” entre duas ou mais partículas de modo que, ao se medir o estado de uma das partículas, instantaneamente sabe-se o estado das outras partículas emaranhadas independentemente da distância entre elas.^{35,48} Isso leva a correlações muito fortes entre as propriedades físicas observáveis dos sistemas.³⁵

Essas fortes correlações fazem com que as medidas realizadas num sistema influenciem instantaneamente em outros sistemas que estão emaranhados com ele, sugerindo que alguma influência estaria a propagar-se instantaneamente entre os sistemas, apesar da separação entre eles.³⁵

Esse fenômeno é a base para tecnologias emergentes, como a criptografia e computadores quânticos.^{35,40,57}

4. Computadores Quânticos

Computadores quânticos são computadores que armazenam e processam informação em átomos, elétrons ou fótons individuais. Trata-se de computadores que operam no limite definitivo de tamanho, velocidade e potência estabelecido pelas leis da natureza. A implementação de computadores quânticos em larga escala

ainda enfrenta grandes dificuldades práticas.^{40,57}

Os primeiros computadores quânticos foram construídos usando RMN no estado líquido. Ainda hoje, esta técnica continua sendo amplamente utilizada neste campo.^{45,58} Além disso, existem outras abordagens experimentais utilizando partículas quânticas, como os fótons, pontos quânticos, átomos ou íons aprisionados, para construir dispositivos quânticos.^{10,58}

Os *spins* nucleares foram apontados como bons candidatos a bits quânticos em 1993,³ uma vez que eles se encontram bastante isolados do ambiente e seus estados quânticos podem ser manipulados usando pulsos de RF.^{12,59}

4.1. Bits e qubits

Os conceitos fundamentais de um sistema de dois valores foram desenvolvidos por volta de 1850 pelo matemático inglês George Boole.⁶⁰ Em sua obra, a análise matemática da lógica binária foi apresentada dando origem aos fundamentos da eletrônica digital. A lógica booleana é binária, o que significa que o nosso raciocínio classifica as informações (sinais) disponíveis em duas classes: ligado e desligado. Atribuímos ao sinal ligado o símbolo matemático 1 e ao desligado o símbolo 0.³⁵ A álgebra booleana é completamente definida em um conjunto que possui dois elementos (1 e 0), sobre os quais podem ser executadas três operações básicas: produto booleano (correspondente ao operador AND), soma booleana (correspondente ao operador OR) e inversor booleano (correspondente ao operador NOT).^{19,40}

A unidade de informação básica clássica é o bit, com os valores lógicos “0” ou “1”. Em termos gerais, pode-se dizer que o processamento e manipulação da informação contida num conjunto de bits se reduz a mudar 0 por 1 e vice-versa. Por outro lado, cada uma das duas possibilidades pode acontecer uma de cada vez, sendo impossível

ter um transistor conduzindo corrente e não conduzindo simultaneamente.^{19,58,61}

Já a mecânica quântica oferece outras possibilidades em termos de associação de dígitos binários graças à propriedade de superposição dos estados quânticos de uma partícula, ou dos estados quânticos de um sistema de partículas.^{26,45}

De maneira similar ao clássico, a unidade de informação básica quântica é o bit quântico ou *qubit*. Para um *qubit* já não falamos de seus valores, e sim de seus estados, podendo estar num estado representado por $|0\rangle$ ou no estado representado por $|1\rangle$, ou ainda em qualquer que represente uma superposição entre eles.^{19,26,58,61}

Por exemplo, no caso de um sistema de dois níveis de energia, no qual cada um dos níveis de energia pode corresponder aos estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$, pode-se imaginar que estes estados fazem o papel de um bit clássico.⁶² Entretanto, de acordo com a mecânica quântica, este bit pode estar nos dois estados ao mesmo tempo, por exemplo, 50% no estado $|0\rangle$ e 50% no estado $|1\rangle$. Assim, este novo bit, o *qubit*, poderia estar nos estados $|0\rangle$ e $|1\rangle$, representando os estados ligado e desligado respectivamente, e em uma combinação linear $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$, que, em analogia com os bits clássicos representaria algo como ligado e desligado ao mesmo tempo.⁴⁰

Essa superposição é expressa pela Equação 1, em que ψ é a função de estado do sistema quântico:

$$|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \quad \text{Eq. 1}$$

Os coeficientes α e β são números complexos e devem satisfazer a condição de normalização $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$.^{58,63}

O poder dos computadores quânticos depende das superposições dos estados quânticos e da possibilidade de se aplicar operações lógicas a eles. Ademais, os registros quânticos necessitam de muitos *qubits*, em vez de um único *qubit*.¹⁹ Se um registro quântico R é composto por N *qubits*, o estado $|\psi\rangle_R$ do registro é uma superposição

de todos 2^N estados $|i\rangle$ (Equação 2):⁵⁴

$$|\psi\rangle_R = \sum_{i=0}^{2^N-1} \alpha_i |i\rangle \quad \text{Eq. 2}$$

Um registro de dois *qubits*, por exemplo, pode ser encontrado em uma superposição de seus estados $|00\rangle$, $|11\rangle$, $|01\rangle$ e $|10\rangle$.⁶³ Estas duas últimas situações são impossíveis para um bit clássico.

Pelas previsões da mecânica quântica a realização de uma medida em estados superpostos leva ao colapso da função de onda, ou seja, ao se tentar observar a superposição de estados, ocorrerá a projeção para um dos dois estados, retornando ao caso clássico. Entretanto, isso não impossibilita a manipulação desses estados superpostos. Desta forma, sistemas quânticos podem, não somente, representar bits clássicos, como dariam a eles mais possibilidades de combinações durante as suas manipulações. É na natureza quântica do *qubit* e na sua propriedade de superposição de estados que estão fundamentadas as bases da computação quântica.^{19,54,63}

As realizações físicas de um *qubit* são dadas por sistemas quânticos que possuem dois autoestados, como por exemplo: fótons (com seus estados ortogonais de polarização),⁶⁴ uma partícula de *spin* 1/2 em um campo magnético, entre outras.⁴ No caso da RMN, *spins* nucleares com *spins* 1/2, em campos magnéticos, representam os *qubits*.²⁰

Os *spins* nucleares possuem algumas vantagens para o processamento de informação quântica:¹⁹

- a. *Spins* 1/2 são os únicos sistemas quânticos cujo espaço de Hilbert é bidimensional e, assim, se comporta exatamente como um *qubit*.
- b. *Spins* nucleares são bem isolados do meio ambiente, preservando assim a informação quântica por muito tempo.
- c. O controle preciso da evolução dos *spins* nucleares por ressonância com RF é bem

estabelecido e pode ser implementado em espectrômetros comercialmente disponíveis.

As primeiras implementações bem sucedidas de CQ foram demonstradas por dois grupos em 1997 e foram baseadas em *spins* nucleares em líquidos.^{11,12} Desde então, a RMN tem sido utilizada para implementação de algoritmos quânticos, testando novos conceitos e desenvolvendo técnicas para o controle eficiente dos sistemas quânticos.¹⁹

5. Computação quântica via ressonância magnética nuclear

O fenômeno da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi descoberto há cerca de 60 anos e se transformou em uma das técnicas espectroscópicas mais utilizadas e poderosas na caracterização de substâncias químicas, como: na determinação de estruturas e dinâmica molecular de sólidos, determinação de propriedades de líquidos e gases, no estudo de moléculas biológicas, e também na medicina, possibilitando gerar imagens do corpo humano para o diagnóstico de doenças.^{18,37,65}

Este vasto campo de abrangência foi alcançado devido a diversos fatores como, por exemplo, o avanço da eletrônica que possibilitou a construção de espectrômetros mais adequados, o trabalho de muitos cientistas no desenvolvimento de diferentes formas de manipulação dos *spins* nucleares, e acima de tudo, o baixo custo e fácil manuseio dos espectrômetros em comparação com aparatos experimentais de outras técnicas. Como consequência destas múltiplas aplicações, a RMN vem se desenvolvendo continuamente desde o seu descobrimento.²⁰

Atualmente, a RMN pulsada em líquidos é uma técnica que possibilita um tipo particular de computação quântica e é uma das técnicas mais bem sucedidas na implementação de protocolos quânticos em pequena escala.^{40,57} Segundo Surter,¹⁹ a RMN no estado líquido é, de longe, a técnica mais eficaz para demonstrar o processamento de informação

quântica. Ademais, vem sendo umas das plataformas de maior sucesso^{45,57,66,67} demonstrando controle universal de um grande número de *qubits*.

A grande maioria das implementações foram realizadas em RMN no estado líquido convencional⁴⁷ e os sistemas podem variar desde onde todos os *spins* pertencem a diferentes espécies nucleares (sistema de *spin* totalmente heteronuclear) e até sistemas com dois ou mais núcleos do mesmo tipo (sistema de *spin* parcialmente homonuclear). Existem muitas implementações possíveis de um *qubit* em CQ e frequentemente utiliza-se um núcleo atômico com *spin* 1/2, como o ¹H, que é abordado na grande maioria das implementações de RMN.⁵⁰⁻⁵² Um computador quântico de dois *qubits* pode ser construído a partir de dois núcleos com *spin* 1/2, e assim sucessivamente.

Como há um número limitado de núcleos com *spin* 1/2, entre os quais apenas seis (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F, ²⁹Si e ³¹P) foram utilizados em experimentos de computação quântica,⁵⁷ apenas pequenos computadores quânticos podem ser totalmente heteronuclear. Entretanto, a relativa facilidade de se trabalhar com tais sistemas os torna popular para a implementação de tarefas simples. Outros núcleos de *spin* 1/2, como ¹¹⁷Sn e ¹¹⁹Sn poderiam, em princípio, serem também usados, mas ainda não foram utilizados em experimentos de CQ, provavelmente devido aos seus baixos fatores giromagnéticos, baixa abundância natural, bem como a dificuldade na obtenção desses isótopos no mercado.⁵⁷ Têm-se também, a dificuldade de obtenção de sondas de RMN capazes de resolver mais do que cinco núcleos simultaneamente e a disponibilidade de sondas sensíveis para combinações nucleares específicas (tais como ¹H, ¹³C e ¹⁵N). Esses fatores, em certa medida determinaram a escolha dos sistemas de *spin* utilizados até agora.⁵⁷

O ácido 3-bromo-2,4,5-trifluoroben-zóico, por exemplo, foi utilizado para o registro quântico de um sistema de 4 *qubits*.⁶² Negrevergne e colaboradores³⁸ desenvolveram registros quânticos com 12 *qubits* via RMN no estado líquido empregando

os núcleos ¹³C e ¹⁵N da *l*-histidina. Nesse cenário, espera-se ampliar o número de *qubit* na CQ via RMN, nessa vertente, as moléculas que permitirão que isso ocorra devem aprestar certas características, essas relacionadas aos parâmetros espectroscópicos dos núcleos que serão utilizados como *qubits*, como: os valores de deslocamentos químicos (δ) devem ser apreciáveis e apropriadamente dispersos entre os pares *qubits*; a constante de acoplamento (*J*) deve apresentar um valor apreciável entre qualquer par de *spins*; e, os núcleos devem apresentar um longo tempo de relaxação (*T*).⁶⁸

5.1. Deslocamento Químico e a Excitação seletiva

Assim como em experimentos usuais de RMN, em computação quântica via RMN, é possível implementar portas lógicas aplicando-se pulsos de RF nas frequências de ressonância do sistema³ (frequência de Larmor), o que proporciona a manipulação individual dos *qubits*, entretanto, esse endereçamento *qubit* somente é possível se essas frequências de ressonância forem suficientemente dispersas.¹⁸ Todavia, em contraste com experimentos de RMN convencionais, não é suficiente simplesmente excitar seletivamente um *spin*; é também essencial que os outros *spins* permaneçam completamente não afetados.^{3,57}

Devido a isso, a excitação seletiva pode ser uma das maiores dificuldades para se construir grandes computadores quânticos usando a RMN em amostras líquidas.¹⁸

Sendo assim, a possibilidade de se implementar portas lógicas em computação quântica por RMN baseia-se na possibilidade de se manipular os *qubits* individualmente.^{18,50,57} Com pequenos sistemas de *spins* isto é razoavelmente simples de se conseguir, porém em sistemas maiores isso pode tornar-se bastante difícil. Uma vez que, aumentar o número de *spins* não somente aumenta o número de multipletos, mas também aumenta a largura

de cada multiplete, introduzindo mais acoplamentos *spin-spin*.^{18,57}

Como cada um dos passos computacionais depende da manipulação seletiva dos *qubits* (*spins* nucleares) através de suas frequências de Larmor,^{10,18,40} seria desejável que as “distancia” entre essas frequências fossem as maiores possíveis. Neste sentido, os sistemas de *spins* heteronucleares e os sistemas com uma grande dispersão de deslocamento químico oferecem vantagens, devido ao fato de que as frequências de RMN de núcleos distintos são muito diferentes, e assim torna-se mais fácil conseguir a seletividade dos núcleos, e, assim a seletividade do *spin*. Entretanto, esta vantagem é limitada devido ao pequeno número de núcleos apropriados, sendo os mais comuns: ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F e ³¹P.⁵⁷

A interação de um *spin* nuclear com um campo magnético resulta em 2I+1 níveis de energia com espaçamentos iguais de unidade \hbar . A primeira interação que mencionaremos está relacionada com o deslocamento químico (δ), um dos parâmetros fundamentais da RMN. Os espectros de RMN são obtidos monitorando-se transições de spin nuclear sofridas por núcleos atômicos submetidos a um campo de indução magnética. O δ está diretamente relacionado com a frequência da radiação absorvida por um núcleo ao sofrer esse processo. Essa frequência (ν) depende, por sua vez, da intensidade do campo de indução magnética, B_0 , ao qual o núcleo se encontra submetido (Equação 3).

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} |\vec{B}_0| \quad \text{Eq. 3}$$

Na Equação 3, γ é a chamada constante magnetogírica, que depende exclusivamente do núcleo monitorado.⁶⁹

Entretanto, em um espectrômetro de RMN, os núcleos presentes em uma amostra não estão efetivamente submetidos a este campo magnético. Isso acontece porque, quando submetidos a \vec{B}_0 , os elétrons interagem com o campo aplicado e, dessa maneira, eles mesmos, passam a criar um campo magnético induzido \vec{B}' (toda a carga elétrica em movimento cria um campo de indução magnética), cuja intensidade é proporcional a do campo externo \vec{B}_0 (Equação 4).⁷⁰

$$|\vec{B}| = \sigma |\vec{B}_0| \quad \text{Eq. 4}$$

Na equação 4, a constante de proporcionalidade entre $|\vec{B}|$ e $|\vec{B}_0|$ é chamada constante de blindagem e designada por σ . Como consequência dessa blindagem, os núcleos estão expostos a um campo efetivo um pouco menor que o campo externo (Equação 5).

$$|\vec{B}| = |\vec{B}_0| - |\vec{B}'| = |\vec{B}_0| - \sigma |\vec{B}_0| \Leftrightarrow |\vec{B}_0|(1 - \sigma) \quad \text{Eq. 5}$$

A constante de blindagem σ expressa os fatores de blindagem magnética do núcleo em relação ao ambiente eletrônico que o circunda⁷¹ (Equações 4 e 5). Essa relação é representada pelo deslocamento químico, δ , quanto mais blindado ou protegido o núcleo, menor será o deslocamento químico.⁷² O deslocamento químico (δ) é um número pequeno e adimensional, geralmente expresso em partes por milhão (ppm)

(Equação 6).

$$\delta = \sigma_{\text{referência}} - \sigma_{\text{núcleo}} \quad \text{Eq. 6}$$

A partir de argumentos mecânico-quânticos, é possível expressar a constante de blindagem σ como uma combinação linear de vários termos, de acordo com a Equação 7.⁷³

$$\sigma = \sigma_{dia}^{AA} + \sigma_{para}^{AA} + \sum_{B \neq A} \sigma^{AB} + \sigma' \quad \text{Eq. 7}$$

Na Equação 7, a primeira parcela σ_{dia}^{AA} , representa a chamada contribuição diamagnética para a blindagem nuclear e está intimamente associado à simetria da nuvem eletrônica ao redor do núcleo.⁷⁴ A nuvem eletrônica passa a executar um movimento de rotação ao redor do núcleo quando é submetida ao campo de indução magnética externa, de forma tal que é criado um campo magnético que se opõe ao campo aplicado, tendo como efeito líquido uma blindagem do núcleo. Trata-se da parcela mais importante nos deslocamentos químicos de hidrogênio, em que a nuvem eletrônica tem uma simetria bastante próxima da esférica e correlaciona-se bem com a eletronegatividade do grupo vizinho. A fórmula de Lamb⁷⁴ para a contribuição diamagnética e dada pela Equação 8.

$$\sigma_{dia} = \frac{e^2 \mu_0}{3m_e} \int_0^\infty \rho_e r dr \quad \text{Eq. 8}$$

A Equação 8 mostra que a constante de blindagem diamagnética é função da densidade eletrônica (ρ_e) e da sua distribuição ao redor do núcleo, e é originada nos elétrons das camadas internas. Ademais, como é do nosso conhecimento, diversos outros fatores devem afetar os elétrons e sua distribuição no átomo, especialmente a existência de ligações químicas e os efeitos do meio onde se encontram os átomos ou as moléculas. Sabe-se que σ é uma quantidade de alta complexidade, visto que ela, por definição, deve incluir todos os efeitos que sejam de origem eletrônica no deslocamento químico do núcleo atômico.

O segundo termo da Equação 7, σ_{para}^{AA} , é referente à contribuição paramagnética, que é a parcela mais importante para deslocamentos químicos de núcleos como ^{13}C e núcleos pesados como o ^{195}Pt .⁷² A correção paramagnética, σ_p , está relacionada com os elétrons de valência e as ligações químicas, e

é representada pela chamada equação de Ramsey (Equação 9) em coordenadas esféricas.^{75,76}

$$\sigma_p = \frac{e^2 \hbar^2}{m_e^2 \Delta E} \langle \Psi_0 \left| \sum_{j,k} \frac{1}{r^3} \frac{\partial^2}{\partial \theta_j \partial \theta_k} \right| \Psi_0 \rangle \quad \text{Eq. 9}$$

Na Equação de Ramsey,⁷⁶ Ψ_0 é a função de onda eletrônica no estado fundamental, ΔE é a energia média de excitação eletrônica referente ao estado fundamental e r é a distância média do orbital em consideração ao núcleo. Neste caso, como a blindagem é inversamente proporcional a ΔE , o efeito é mais importante em núcleos com mais elétrons.

O terceiro termo da Equação 7, $\sum_{B \neq A} \sigma^{AB}$, representa as contribuições interatômicas para os deslocamentos químicos, ou seja, a contribuição de grupos vizinhos. Aqui se destacam os clássicos efeitos de anisotropia dos átomos pesados, dos grupos carbonila e nitrila e das correntes de anel presentes em compostos aromáticos. O último termo, σ' , engloba todos os fatores intermoleculares que afetam os deslocamentos químicos, especialmente os efeitos do solvente.⁷³

Além do parâmetro de RMN citado acima, outro parâmetro é importante para a CQ utilizando a RMN, uma molécula *qubit* deve apresentar uma constante de acoplamento (J) apreciável entre qualquer par de *spins*.⁶⁸ Sendo este acoplamento responsável por promover a interação entre os *qubits* individuais no processamento da informação quântica via RMN.^{10,19,20,77}

5.2. Constante de acoplamento (J): acoplamentos dipolo-dipolo e escalar *spin-spin*

No caso em que vários *spins* nucleares interagem entre si nas moléculas, existem dois mecanismos distintos de interação. O primeiro é a interação magnética dipolo-dipolo. Esta interação é inversamente proporcional (em magnitude) ao cubo da

distância entre os dois núcleos e depende da orientação relativa dos *spins* nucleares. Este acoplamento tipo dipolo-dipolo se produz entre *spins* na mesma molécula (caso intramolecular) e entre *spins* em moléculas distintas (caso intermolecular).^{78,79} No entanto, quando as moléculas estão dissolvidas em um líquido, todos os acoplamentos dipolares têm em média um valor igual a zero.⁷⁸

O segundo mecanismo de interação entre *spins* é o conhecido como acoplamento escalar *spin-spin* ou acoplamento-*J*. Esta interação é mediada pelos elétrons que são compartilhados (em ligações químicas) entre os átomos da molécula. A magnitude deste acoplamento depende do elemento e do isótopo do núcleo considerado.⁷⁸ A constante de acoplamento *J* é um importante parâmetro em RMN, pois fornece valiosas informações em relação às ligações químicas, sendo amplamente utilizada em estudos conformacionais.⁸⁰⁻⁸⁴

J pode ser entendida como a medida da intensidade da interação entre dois núcleos magnéticos. É importante destacar que essa medida independe do campo aplicado. A constante de acoplamento é dependente da ligação química, em outras palavras, seu mecanismo de transmissão é dependente da densidade eletrônica presente no caminho do acoplamento.^{37,85}

Cálculos de química quântica de constantes de acoplamento podem aumentar substancialmente o entendimento do mecanismo de transmissão dos mesmos.⁸⁶ Obter precisão nesse tipo de cálculo é uma tarefa complexa, uma vez que na teoria não relativística de Ramsey⁸⁶ existem quatro contribuições que descrevem o valor teórico da constante de acoplamento escalar *spin-spin*: o termo diamagnético *spin-órbita* (DSO), o paramagnético *spin-órbita* (PSO), o *spin* dipolar (SD) e o termo de contato de Fermi (FC),⁸⁷⁻⁸⁹ como mostra a Equação 10:⁹⁰

$$J^{AB} = {}^{FC}J_{AB} + {}^{SD}J_{AB} + {}^{DSO}J_{AB} + {}^{PSO}J_{AB} \quad \text{Eq. 10}$$

Os termos FC e SD representam a interação do *spin* nuclear com os *spins* dos elétrons em torno do núcleo, ao passo que as contribuições *spin-órbita* paramagnética (PSO) e diamagnética (DSO) descrevem a interação do *spin* nuclear com o momento angular orbital dos elétrons.⁹¹

Um segundo fato é que os termos FC e SD envolvem perturbações em estado excitado tripleto, o que requer uma descrição flexível da estrutura eletrônica molecular. Finalmente, para que um cálculo descreva com precisão o termo FC, é necessário que descreva com precisão a densidade eletrônica próxima ao núcleo atômico (elétrons nos orbitais s). Por estes motivos, o cálculo da constante de acoplamento *J* para grandes sistemas moleculares pode ser um desafio para a química computacional.^{79,85}

Nos primeiros cálculos *ab initio* de constantes de acoplamento nuclear indireta *spin-spin*, a contribuição do operador contato de Fermi foi descrita como sendo dominante. Entretanto, aplicações recentes têm mostrado que o tamanho da contribuição depende fortemente da molécula em estudo e que, em princípio, nenhum dos termos pode ser descartado, o que aumenta a necessidade de maiores esforços computacionais.⁷⁹

A constante de acoplamento escalar *spin-spin* é a segunda derivada da energia eletrônica⁹² e o valor dessa constante pode ser obtido utilizando-se a teoria padrão de segunda ordem com uma estrutura não-relativística (Equações 11 e 12).^{85,91}

Nas Equações 11 e 12, A indica os termos FC, SD ou PSO e \hat{O}_{KL}^{DSO} e \hat{O}_K^A os operadores para cada termo, que são definidos nas Equações de 13 a 16.

$$J_{KL}^{DSO} = \frac{1}{3} \frac{\gamma_K \gamma_L}{h} \sum_{a=x,y,z} \langle \Psi_0 | \left(\hat{O}_{KL}^{DSO} \right)_{\alpha\alpha} | \Psi_0 \rangle \quad \text{Eq. 11}$$

$$J_{KL}^A = \frac{2}{3} \frac{\gamma_K \gamma_L}{h} \sum_{\alpha=x,y,z} \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \psi_0 | (\hat{\sigma}_K^A)_\alpha | \psi_n \rangle \langle \psi_n | (\hat{\sigma}_L^A)_\alpha | \psi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \quad \text{Eq. 12}$$

$$(\hat{\sigma}_{KL}^{DSO})_{\alpha\alpha} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2 \hbar^2}{m_e} \sum_i \frac{\vec{r}_{iL} \cdot \vec{r}_{iK} - (\vec{r}_{iL})_\alpha (\vec{r}_{iK})_\alpha}{|r_{iK}|^3 |r_{iL}|^3} \quad \text{Eq. 13}$$

$$(\hat{\sigma}_K^{PSO})_\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{e \hbar}{m_e} \sum_i \frac{(\vec{l}_{iK})_\alpha}{|r_{iK}|^3} \quad \text{Eq. 14}$$

$$(\hat{\sigma}_K^{FC})_\alpha = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{4\pi g_e e \hbar}{3m_e} \sum_i (\vec{s}_i)_\alpha \delta(\vec{r}_{iK}) \quad \text{Eq. 15}$$

$$(\hat{\sigma}_K^{SD}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{g_e e \hbar}{2m_e} \sum_i \frac{3(\vec{s}_i \cdot \vec{r}_{iK})(\vec{r}_{iK})_\alpha - \vec{r}_{iK}^2 (\vec{s}_i)_\alpha}{|r_{iK}|^5} \quad \text{Eq. 16}$$

Em que γ_K é a razão magnetogirica do núcleo K; $\vec{r}_{iK} = \vec{r}_i - \vec{R}_K$ é a diferença do vetor posição do elétron i e o núcleo K; \vec{s}_i é o operador de *spin* do elétron i e, $\vec{l}_{iK} = \vec{l}_i (\vec{R}_K)$ é o operador momento angular orbital do elétron i com respeito à posição do núcleo K (unidade SI) e δ é a função delta de Dirac.^{79,85,91}

Para processar a informação quântica *via* RMN é necessário que haja o controle do acoplamento entre os *spins* (*qubits*). A agitação molecular aleatória no líquido permite que se desconsidere o acoplamento intermolecular, mas não o acoplamento intramolecular.⁷⁸ Ademais, é necessário que os núcleos sejam distintos, de maneira que os *qubits* possam ser abordados separadamente em relação a algum tipo de interação *spin-spin*. Isto é facilmente obtido através da utilização de núcleos não equivalentes em uma molécula.^{19,57}

Uma molécula *qubit* deve apresentar uma constante de acoplamento (J) apreciável entre qualquer par de *spins*.⁶⁸ Sendo este acoplamento o responsável por promover a interação entre os *qubits* individuais no processamento da informação quântica *via* RMN.^{10,19,20,77}

Jones⁵⁷ cita algumas moléculas já estudadas para a implementação da CQ, como

citocina, uracil e 2,3-dibromotiofeno (*spins* HH). Clorofórmio, benzeno e dimetilformamida (*spins* HC), 5-fluorouracil (*spins* HF) todos para computador quântico de 2 bits. 4-fluoro-7-nitro-benzofurano (*spins* HHF), tricloroetano (*spins* HCC), alanina (*spins* CCC), bromotrifluoroetano (*spins* FFF) para computador quântico de 3 *qubits*. 1-cloro-2-nitrobenzeno (*spins* HHHH), alanina (*spins* HCCC), glicina (*spins* HNCC), 3-cloro-2,4,5,6-tetrafluoropiridina, para computador quântico de 4 *qubits*. 2,4,5-trifluorobenzonitrila (*spins* HHFFF) para computador quântico de 5 *qubits*. Inosina (*spins* HHHHHH) para computador quântico de 6 *qubits*; e, ácido crotrônico (*spins* HHCCCC) e complexo de pentafluorobutadienil (*spins* CCFFFF) para computador quântico com 7 *qubits*.

Em complemento ao exposto, uma das primeiras análises que deve ser feita em um sistema ao qual se deseja fazer alguma implementação de computação quântica, é sobre o tempo de coerência dos *spins*, que está relacionado ao tempo de relaxação, que por sua vez está relacionado à constante de acoplamento hiperfino.

5.3. Tempo de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2)

Em uma amostra, os *spins* inevitavelmente se acoplam às suas vizinhanças, de forma que se perturbado por alguma ação externa, tal como pulsos de RF, o sistema sempre retornará ao equilíbrio após certo intervalo de tempo. Este fenômeno é chamado de “relaxação”.⁹³ É importante se avaliar tanto o T_1 quanto o T_2 , pois os mesmos estão correlacionados ao tempo de descoerência em CQ, que é tempo necessário para um sistema quântico decair para um estado fundamental.

Assim, remetendo à evolução temporal do sistema, as interações entre os *spins* de uma amostra e sua vizinhança são, em RMN, caracterizadas por dois parâmetros chamados de tempos de relaxação longitudinal (*spin-rede*) e transversal (*spin-spin*), T_1 e T_2 , respectivamente. O tempo de relaxação T_1 representa uma escala de tempo para as interações entre os *spins* nucleares e a rede, formada por elétrons atômicos. T_2 é uma escala de tempo para que as interações entre os *spins* levem a um “equilíbrio interno” entre eles.

A Equação 17 mostra o tempo de relaxação T_1 induzida por íons paramagnéticos em solução aquosa.⁹⁴⁻⁹⁶

$$R_1 = \frac{1}{T_1} \cong \frac{1}{15} \frac{S(S+1)g_e^2\beta^2g_N^2\beta_N^2}{h^2r^6} + \left(\frac{A}{h}\right)^2 \frac{S(S+1)}{3} \left[\frac{2\tau_e}{1+(\omega_1\tau_e)^2}\right] \quad \text{Eq. 17}$$

O tempo de relaxação (T_1) depende do *spin* eletrônico total do íon metálico (S), dos fatores eletrônicos do elétron livre e do núcleo (g_e e g_N , respectivamente), do magnéton de Bohr e nuclear (β e β_N , respectivamente), da constante de acoplamento hiperfino (A), da distância entre o próton e o íon metálico (r), da frequência de Larmor do próton (ω_1), e do tempo de

correlação τ_e , que caracteriza o tempo de correlação rotacional interno das moléculas.⁹⁴⁻⁹⁶ R_1 é a taxa de relaxação longitudinal.

A Equação 18 mostra o tempo de relaxação T_2 induzida por íons paramagnéticos em solução aquosa.⁹⁴⁻⁹⁶

$$R_2 = \frac{1}{T_2} \cong \frac{1}{15} \frac{S(S+1)g_e^2\beta^2g_N^2\beta_N^2}{h^2r^6} + \left(\frac{A}{h}\right)^2 \frac{S(S+1)}{3} \left[\tau_C + \frac{\tau_c}{1+(\omega_S\tau_c)^2}\right] \quad \text{Eq. 18}$$

R_2 é a taxa de relaxação transversal, ω_S é a frequência de Larmor do elétron e τ_C é o tempo de correlação rotacional total da molécula, caracterizado pela taxa de variação das interações dos íons entre o metal e os prótons vizinhos. As outras constantes da Equação 18 já foram mostradas e explicadas na discussão da Equação 17.⁹⁴⁻⁹⁶

A constante de acoplamento hiperfino (A) pode ser separada em isotrópica (HFCC ou A_{iso}) e três constantes de acoplamento anisotrópica (SD), T_{xx} , T_{yy} e T_{zz} , em que $T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} = 0$.⁷⁹ A_{iso} é originada do deslocamento do elétron desemparelhado

sobre o núcleo. O resultado da interação hiperfina isotrópica é a produção, pelo núcleo, de um campo local que atua sobre o elétron, assim a estrutura hiperfina está associada ao acoplamento entre o spin eletrônico e o spin nuclear. Já a interação dipolar entre os *spins* do elétron e os do núcleo, é direcional e, portanto, anisotrópica (A_{sd}).⁹⁷

É possível calcular “ A ” teoricamente, usando softwares capazes de calcular propriedades espectroscópicas como o acoplamento A_{iso} , com e sem efeitos relativísticos. Os cálculos usando os efeitos relativísticos são importantes para átomos

com um volume atômico grande.⁹⁷ Para os cálculos sem efeitos relativísticos, a constante de acoplamento hiperfino é dada por duas contribuições, como mostra a Equação 19.⁹⁷

$$A = A_{\text{iso}} + A_{\text{SD}} \quad \text{Eq. 19}$$

Em que, A_{iso} representa o contato isotrópico e o A_{SD} representa o contato anisotrópico, já mencionados acima. Os componentes anisotrópicos só são significativos em amostras ordenadas onde as moléculas são orientadas pelo campo externo estático, portanto, geralmente o contato anisotrópico é igual a zero. Então, podemos representar a Equação 19 de uma forma mais simples, $A_{\text{iso}} = A_{\text{FC}}$.⁷⁹

Os parâmetros da constante de acoplamento hiperfino descrevem as interações dos elétrons desemparelhados com núcleos magnéticos. Essas interações são caracterizadas pelo acoplamento isotrópico, representado pelo Contato de Fermi (FC), e estão relacionados com as densidades de spin dos núcleos, representado pela Equação 20.⁷⁹

$$A_{\text{iso}} = \frac{4\pi}{3} \beta_e \beta_N g_e g_N \langle S_z \rangle^{-1} \rho_N^{\alpha-\beta} \quad \text{Eq. 20}$$

Em que: β_e é o magnéton de Bohr, β_N é o magnéton nuclear, g_e fator eletrônico do elétron livre (valor igual a 2,00231931), g_N valor do núcleo, $\langle S_z \rangle$ valor esperado da componente z do *spin* eletrônico global e $\rho_N^{\alpha-\beta}$ densidade de rotação na posição do núcleo N.⁷⁹

A importância destes tempos para a CQ via RMN está no fato de que tais interações levam à destruição da coerência dos estados quânticos, e, portanto destroem o processo computacional, que depende crucialmente da manutenção desta coerência.⁹³ De acordo com o exposto, o tempo de relaxação está relacionado com a constante de acoplamento hiperfino $A_{\text{iso}} \left(\frac{1}{T} \propto A \right)$.⁹⁶ Por conseguinte, para o processamento da informação quântica *via* RMN é preferível que o *qubit* apresente uma

baixo valor de A_{iso} , ou seja, um alto tempo de relaxação (T). Nos líquidos, estes tempos podem chegar a vários segundos e aumentam a baixas temperaturas, devido ao decréscimo da agitação térmica.⁷⁸

Como regra geral, um algoritmo quântico poderá ser implementado num computador quântico *via* RMN somente quando o seu tempo de execução for menor do que os tempos de relaxação dos *qubits* usados, uma vez que ocorre a decoerência após esse tempo.⁶⁶ Os núcleos com *spin* 1/2, tais como ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F e ³¹P, possuem tempos de relaxação muito longos em uma solução líquida (na escala de tempos característicos da RMN) da ordem de centenas de milissegundos até segundos, o suficiente para que centenas de etapas computacionais possam ser executadas.⁹⁸

6. Química computacional e computação quântica

A Química Computacional é o ramo do conhecimento químico que faz uso de métodos baseados em computadores para compreensão e previsão do comportamento de sistemas moleculares.²²⁻²⁵ Esse campo da química passou a ganhar mais espaço em 1964-65 quando Kohn, Sham e Hohenberg formalizaram a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) (DFT – *Density Functional Theory*).^{99,100}

O enorme progresso da Química Computacional nas últimas décadas contribuiu para o desenvolvimento de diversas áreas da química, muitas ideias da química moderna resultaram da combinação entre técnicas experimentais e cálculos teóricos.²³ Assim, a química quântica tem se tornado uma área de interesse multidisciplinar, tendo encontrado aplicação em diferentes áreas da ciência, sendo possível, como já citado ao longo desse texto, auxiliar no aprimoramento da CQ, por meio da otimização das moléculas *qubits*.

Para exemplificar a utilidade e versatilidade da Química Computacional no

cenário da CQ é exposto, a seguir, exemplos de como cálculos teóricos podem ser realizados e assim prever os valores de parâmetros de RMN, por exemplo J , δ , e A , que são importantes para CQ. Além disto, é possível, por meio de cálculos teóricos, desenvolver novas moléculas *qubits* ou propor modificações que otimize as já utilizadas.

Em 2016, Khurana, Unnikrishnan e Mahesh¹⁰¹ propuseram uma maneira conveniente de se manter a coerência quântica em sistemas multi-*spin*. Eles utilizaram Trimetilfosfito (TMF) (Figura 1) para propor um sistema quântico com 10 *qubits*, utilizando como *qubits* o núcleo ^{31}P central e os nove núcleos de ^1H circundantes ($J_{\text{PH}} = 11$ Hz).

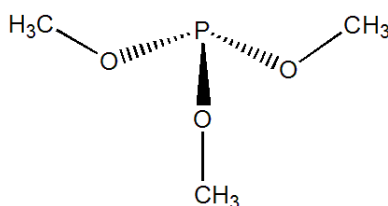


Figura 1. Trimetilfosfito (TMF)

O valor teórico da constante de acoplamento *spin-spin* entre os átomos *qubits* utilizados, ^{31}P e ^1H (J_{PH}) do TMF, pode ser prevista por intermédio de métodos computacionais como, por exemplo, a DFT (para mais detalhes leia Morgon e Custodio).⁹⁹ Assim como é possível pressupor os valores de deslocamento químico (δ) e da constante de acoplamento hiperfino (A_{iso}) dos átomos *qubits* ^{31}P e ^1H . Estes são os três parâmetros de RMN importantes no que diz respeito ao processamento da informação quântica, como já citado no decorrer do trabalho. De fato, cálculos baseados na DFT, com a escolha adequada do funcional, são capazes de fornecer valores precisos para muitas propriedades de RMN.^{102,103}

Tendo em vista a importância de parâmetros espectroscópicos de RMN para o desenvolvimento de novas moléculas candidatas para o emprego na CQ, cálculos utilizando a DFT foram realizados no presente trabalho para a molécula de Trimetilfosfito (TMF) (Figura 1), utilizada como *qubit* por Khurana, Unnikrishnan e Mahesh.¹⁰¹

Todos os cálculos realizados neste trabalho foram feitos no programa Gaussian 09.¹⁰⁴ A molécula de estudo foi otimizada no vácuo,

utilizando o funcional B3LYP e a função de base 6-31++G(d,p), que foi o nível teórico empregado por Ramanathan.¹⁰⁵

J_{PH} foi calculada para a geometria otimizada, utilizando o nível de teoria DFT com o funcional $\omega\text{B97X-D}$ e a função de base aug-cc-pVTZ, que foi o nível teórico estudado por Pudasaini.¹⁰⁶

Para obtenção do valor teórico do deslocamento químico dos átomos é necessário que se faça a conversão da blindagem magnética (σ), obtida por meio do cálculo, em δ teórico.

O valor teórico do δ ^{31}P , em relação à referência H_3PO_4 85% aquoso, é obtido por meio da Equação 21, em que: $\delta(\text{P, TMF})$ é o deslocamento químico teórico do ^{31}P do TMF, $\sigma(\text{P, PH}_3)$ é a σ do fósforo na molécula de PH_3 (calculada nas mesmas condições da σ do TMF), $\sigma(\text{P, TMF})$ é a blindagem magnética calculada do ^{31}P do TMF e $-266,1$ ppm é o deslocamento químico do fósforo do PH_3 na fase gás.¹⁰⁷ Para o δ ^1H , utilizou-se como referência o TMS (tetrametilsilano), que foi calculado através da diferença entre a σ $^1\text{H}_{\text{TMF}}$ e a σ $^1\text{H}_{\text{TMS}}$ (calculada nas mesmas condições da σ do TMF).

$$\delta(\text{P, TMF}) = \sigma(\text{P, PH}_3) - \sigma(\text{P, TMF}) - 266,1 \text{ ppm} \quad \text{Eq. 21}$$

A blindagem magnética (σ) foi calculada, para a geometria otimizada, utilizando o método GIAO (*gauge including atomic orbitals*) por meio do nível teórico PBE1PBE/6-31++G(d,p) (estudado por Alipour).¹⁰⁸

A constante de acoplamento hiperfino (A_{iso}) foi calculada para a geometria otimizada, utilizando o nível de teoria DFT com o funcional B3LYP e a função de base cc-pVTZ.¹⁰⁹

O valor teórico encontrado para J_{PH} para o TMF foi de 11,5 Hz, que é bem próximo ao valor experimental apresentado por Khurana, Unnikrishnan e Mahesh.¹⁰¹ Já para o deslocamento químico dos átomos *qubits*, os valores teóricos encontrados foram 3,2 ppm para o δ ^1H e 180,5 ppm para o δ ^{31}P . Considerando a grande faixa de deslocamento químico do fósforo,¹¹⁰ o valor encontrado é bastante acurado, sendo 140,5 ppm o valor experimental de δ ^{31}P .¹¹¹ O valor experimental para o δ ^1H é 3,5 ppm.¹¹¹ Para a constante de acoplamento hiperfino (A_{iso}) o valor teórico obtido com o nível de teoria adotado foi 1,4 MHz para o ^1H e 1093,0 MHz para o ^{31}P .

A molécula de TMF apresenta condições favoráveis à implementação da CQ, uma vez que permitiu aos autores Khurana, Unnikrishnan e Mahesh¹⁰¹ explorarem a coerência de um sistema com 10 *qubits*, promovendo estudos úteis para a compreensão da física do ruído quântico, bem como para projetar maneiras de suprimir a decoerência. Os autores citam que uma melhor compreensão do ruído e sua supressão é crucial não só para a realização física de dispositivos quânticos, mas também para aplicações espectroscópicas gerais.¹⁰¹

Os valores teóricos encontrados por meio das metodologias de cálculo exemplificadas nesse trabalho evidenciaram e confirmaram que a TMF poderia ou pode ser empregada com molécula *qubit* na CQ. Apresentando um valor apreciável de J , valores de deslocamento químico distantes e um valor de A_{iso} relacionado ao tempo de relaxação (Equações 17 e 18), que de acordo com o artigo de Khurana, Unnikrishnan e Mahesh¹⁰¹ é

suficiente para a implementação dos passos computacionais. A concordância entre os valores experimentais reportados e os valores teóricos dos parâmetros de RMN calculados, bem como a previsão, de que a dimensão dos mesmos, é adequada para o processamento de informação quântica via RMN, deixa evidente que a Química Computacional pode ser ferramenta promissora para o desenvolvimento da CQ, podendo alavancar as pesquisas de novas moléculas *qubits*.

7. Considerações Finais

A Ressonância Magnética Nuclear despontou como uma das técnicas experimentais mais promissoras para a implementação de protocolos de computação quântica. O controle preciso e acurado sobre os momentos magnéticos dos núcleos abriu caminho para a RMN ser usada como meio de se manipular informações usando as regras da mecânica quântica. Ademais, o isolamento dos *spins* nucleares e consequentes longos tempos de relaxação, combinados com a perfeita dinâmica implementada pelos pulsos de radiofrequência, levaram à realização de importantes estudos na área.

Ao longo da última década, desenvolveram-se registros quânticos com até 12 *qubits*, via RMN no estado líquido. Entretanto, com o intuito de ampliar esse número de *qubit* na CQ utilizando a RMN a molécula utilizada deve cumprir condições como: a) Deslocamentos químicos (δ) grandes e apropriadamente dispersos, tornando possível a implementação de portas lógicas aplicando-se pulsos de RF nas frequências de ressonância do sistema e assim, a manipulação individual dos *qubits*; b. constante de acoplamento (J) apreciável entre qualquer par de *spins*, uma vez que esta é responsável por promover a interação entre os *qubits* individuais no processamento da informação quântica, e; c) um longo tempo de relaxação (T), de modo que a coerência dos

estados superpostos seja mantida durante o processamento quântico e a informação não seja destruída. O tempo de relaxação está relacionado com a constante de acoplamento hiperfino $A_{\text{iso}} \left(\frac{1}{T} \propto A \right)$.

O demasiado progresso da Química Computacional nas últimas décadas contribuiu para o desenvolvimento de diversas áreas da química, onde muitas ideias da Química moderna resultam da combinação entre técnicas experimentais e cálculos teóricos. Assim, a Química Quântica tem se tornado uma área de interesse multidisciplinar, podendo, inclusive, auxiliar no aprimoramento da CQ, por meio da otimização das moléculas *qubits*. A utilidade e versatilidade da Química Computacional no cenário da CQ se encontram no fato de que cálculos teóricos podem ser realizados prevendo valores de parâmetros de RMN que são importantes para CQ, como J , δ , e A_{iso} . Diante do exposto, fica evidenciado que o estudo teórico de parâmetros de RMN pode ser uma promissora ferramenta no âmbito da CQ. Assim, no que se diz respeito as moléculas promissoras para o processamento da informação quântica via RMN, é possível otimizá-las e até mesmo propor novas estruturas que atendam as condições ótimas para que possam ser utilizadas como *qubit*.

Agradecimentos

Os autores agradecem às agências brasileiras FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro desta pesquisa e UFLA para infraestrutura e encorajamento neste trabalho. Este trabalho também foi apoiado pelo projeto Excelência FIM.

Referências Bibliográficas

¹ Montanaro, A. Quantum algorithms: an overview. *NPJ Quantum Information* **2016**, *2*, 15023. [CrossRef]

² Criger, B.; Passante, G.; Park, D.; Laflamme, R. Recent advances in nuclear magnetic resonance quantum information processing. *Philosophical Transactions of the Royal Society, A: Mathematical, Physical & Engineering Sciences* **2012**, *370*, 4620. [CrossRef] [PubMed]

³ Lloyd, S. A potentially realizable quantum computer. *Science* **1993**, *261*, 1569. [CrossRef] [PubMed]

⁴ DiVincenzo, D. P. Quantum Computation. *Science* **1995**, *270*, 255. [CrossRef]

⁵ Feynman, R. P. Quantum-mechanical computers. *Foundations of Physics* **1986**, *16*, 507. [CrossRef]

⁶ Bennett, C. H. The thermodynamics of computation—a review. *International Journal of Theoretical Physics* **1982**, *21*, 905. [CrossRef]

⁷ Warburton, R. J. Single spins in self-assembled quantum dots. *Nature Materials* **2013**, *12*, 483. [CrossRef] [PubMed]

⁸ Forgeron, M. A. M.; Gee, M.; Wasylishen, R. E. A Theoretical Investigation of One-Bond Phosphorus–Phosphorus Indirect Nuclear Spin–Spin Coupling Tensors, $^1J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$, Using Density Functional Theory. *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 4895. [CrossRef]

⁹ Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B. D.; Laloe, F.; *Quantum Mechanics*, 1a. ed., Wiley-VCH: 1991.

¹⁰ Ladd, T. D.; Jelezko, F.; Laflamme, R.; Nakamura, Y.; Monroe, C.; O'Brien, J. L. Quantum computers. *Nature* **2010**, *464*, 45. [CrossRef] [PubMed]

¹¹ Cory, D. G.; Fahmy, A.; Havel, T. Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1997**, *94*, 1634. [CrossRef] [PubMed]

¹² Gershenfeld, N. A.; Chuang, I. L. Bulk spin-resonance quantum computation. *Science* **1997**, *275*, 350. [CrossRef]

¹³ Blatt, R.; Wineland, D. Entangled states of trapped atomic ions. *Nature* **2008**, *453*, 1008. [CrossRef] [PubMed]

¹⁴ Bloch, I. Quantum coherence and entanglement with ultracold atoms in optical

- lattices. *Nature* **2008**, *453*, 1016. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁵ Clarke, J.; Wilhelm, F. K. Superconducting quantum bits. *Nature* **2008**, *453*, 1031. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁶ ¹⁶ Hanson, R.; Awschalom, D. D. Coherent manipulation of single spins in semiconductors. *Nature* **2008**, *453*, 1043. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁷ Kimble, H. J. The quantum internet. *Nature* **2008**, *453*, 1023. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁸ Bulnes, J. D.; Bonk, F. A.; Sarthour, R.; de Azevedo, E.; Freitas, J.; Bonagamba, T.; Oliveira, I. Quantum information processing through nuclear magnetic resonance. *Brazilian Journal of Physics* **2005**, *35*, 617. [[CrossRef](#)]
- ¹⁹ Suter, D.; Mahesh, T. S. Spins as qubits: Quantum information processing by nuclear magnetic resonance. *The Journal of Chemical Physics* **2008**, *128*, 052206. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁰ Cory, D. G.; Laflamme, R.; Knill, E.; Viola, L.; Havel, T. F.; Boulant, N.; Boutis, G.; Fortunato, E.; Lloyd, S.; Martinez, R.; Negrevergne, C.; Pravia, M.; Sharf, Y.; Teklemariam, G.; Weinstein, Y. S.; Zurek, W. H. NMR Based Quantum Information Processing: Achievements and Prospects. *Fortschritte der Physik* **2000**, *48*, 875. [[CrossRef](#)]
- ²¹ de Azevedo, E. R.; Bonk, F. A.; Bonagamba, T. J.; *Introdução à Computação Quântica via Ressonância Magnética Nuclear (RMN)*, 1a. ed., Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF: Rio de Janeiro, 2005.
- ²² Jensen, F.; *Introduction to Computational Chemistry*, 2a. ed., John Wiley & Sons, Ltd: 2007.
- ²³ Vessecchi, R.; Galembeck, S. E.; Lopes, N. P.; Nascimento, P. G. B. D.; Crotti, A. E. M. Aplicação da química quântica computacional no estudo de processos químicos envolvidos em espectrometria de massas. *Química Nova* **2008**, *31*, 840. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Leal, R. C.; Neto, J. M. M.; Lima, F. d. C. A.; Feitosa, C. M. A química quântica na compreensão de teorias de química orgânica. *Química Nova* **2010**, *33*, 1211. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ ²⁵ Ribeiro, A. A.; Greca, I. M. Simulações computacionais e ferramentas de modelização em educação química: uma revisão de literatura publicada. *Química Nova* **2003**, *26*, 542. [[CrossRef](#)]
- ²⁶ Schumacher, B. Quantum coding. *Physical Review A* **1995**, *51*, 2738. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁷ Guo, X.; Silva, S. R. P.; Ishii, T. Current percolation in ultrathin channel nanocrystalline silicon transistors. *Applied Physics Letters* **2008**, *93*, 042105. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁸ Landauer, R. Irreversibility and heat generation in the computing process. *IBM Journal of Research and Development* **1961**, *5*, 183. [[CrossRef](#)]
- ²⁹ Bennett, C. H. Logical reversibility of computation. *IBM Journal of Research and Development* **1973**, *17*, 525. [[CrossRef](#)]
- ³⁰ Benioff, P. Quantum-mechanical hamiltonian models of turing-machines. *Journal of Statistical Physics* **1982**, *29*, 515. [[CrossRef](#)]
- ³¹ Benioff, P. The computer as a physical system - a microscopic quantum-mechanical hamiltonian model of computers as represented by turing-machines *Journal of Statistical Physics* **1980**, *22*, 563. [[CrossRef](#)]
- ³² Feynman, R. P. Simulating physics with computers. *International Journal of Theoretical Physics* **1982**, *21*, 467. [[CrossRef](#)]
- ³³ Deutsch, D. Quantum theory, the church-turing principle and the universal quantum computer. *Proceedings of The Royal Society of London, Series A: Mathematical and Physical Sciences* **1985**, *400*, 97. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Shor, P. W. Algorithms for quantum computation: discrete logarithms and factoring. *Proceedings 35th Annual Symposium on Foundations of Computer Science* **1994**, 124. [[CrossRef](#)]
- ³⁵ Dieks, D. Information and the Quantum World. *Entropy* **2016**, *18*, 26. [[CrossRef](#)]
- ³⁶ Grover, L. Quantum mechanics helps in searching for a needle in a haystack. *Physical Review Letters* **1997**, *79*, 325. [[CrossRef](#)]
- ³⁷ Mitchell, T. N.; Costisella, B.; *NMR - From spectra to Structures: An Experimental Approach.*, 2a. ed., Springer: Berlin, 2004.

- ³⁸ Negrevergne, C.; Mahesh, T. S.; Ryan, C. A.; Ditty, M.; Cyr-Racine, F.; Power, W.; Boulant, N.; Havel, T.; Cory, D. G.; Laflamme, R. Benchmarking Quantum Control Methods on a 12-Qubit System. *Physical Review Letters* **2006**, *96*, 170501. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁹ Landauer, R. The physical nature of information. *Physics Letters A* **1996**, *217*, 188-193. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Nielsen, M. A.; Chuang, I. L.; *Quantum Computation and Quantum Information*, 10a. ed., Cambridge University Press: New York, 2011.
- ⁴¹ Tipler, P. A.; Mosca, G.; *Física para cientistas e engenheiros*, 6a. ed., RJ: LTC: Rio de Janeiro, 2009.
- ⁴² Maruani, J. The Dirac Electron: From Quantum Chemistry to Holistic Cosmology. *Journal of the Chinese Chemical Society* **2016**, *63*, 33-48. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Eisberg, R. M.; Resnick, R.; *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*, 1a. ed., Elsevier: Rio de Janeiro, 1979.
- ⁴⁴ Price, M., D.; Havel, T., F. ; Cory, D., G. Multiqubit logic gates in NMR quantum computing. *New Journal of Physics* **2000**, *2*, 10.1. [[Link](#)]
- ⁴⁵ Silva, I. A.; Souza, A. M.; Bromley, T. R.; Cianciaruso, M.; Marx, R.; Sarthour, R. S.; Oliveira, I. S.; Franco, R. L.; Glaser, S. J.; deAzevedo, E. R.; Soares-Pinto, D. O.; Adesso, G. Observation of time-invariant coherence in a room temperature quantum simulator. *Physical Review Letters* **2016**, *117*, 160402. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁶ Buchholz, D.; Stormer, E. Superposition, Transition Probabilities and Primitive Observables in Infinite Quantum Systems. *Communications in Mathematical Physics* **2015**, *339*, 309. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Zurek, W. H. Decoherence, einselection, and the quantum origins of the classical. *Reviews of Modern Physics* **2003**, *75*, 715. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Einstein, A.; Podolsky, B.; Rosen, N. Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete? *Physical Review* **1935**, *47*, 777. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Sawaya, N. P. D.; Smelyanskiy, M.; McClean, J. R.; Aspuru-Guzik, A. Error Sensitivity to Environmental Noise in Quantum Circuits for Chemical State Preparation. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2016**, *12*, 3097. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁰ Chuang, I. L.; Vandersypen, L. M. K.; Zhou, X.; Leung, D. W.; Lloyd, S. Experimental realization of a quantum algorithm. *Nature* **1998**, *393*, 143. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Jones, J. A.; Mosca, M.; Hansen, R. H. Implementation of a quantum search algorithm on a quantum computer. *Nature* **1998**, *393*, 344. [[CrossRef](#)]
- ⁵² Vandersypen, L. M. K.; Steffen, M.; Breyta, G.; Yannoni, C. S.; Sherwood, M. H.; Chuang, I. L. Experimental realization of Shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance. *Nature* **2001**, *414*, 883. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵³ Weedbrook, C.; Pirandola, S.; Garcia-Patron, R.; Cerf, N.; Ralph, T. C.; Shapiro, J.; Lloyd, S. Gaussian quantum information. *Reviews of Modern Physics* **2012**, *84*, 621. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁴ Golze, D.; Icker, M.; Berger, S. Implementation of two-qubit and three-qubit quantum computers using liquid-state nuclear magnetic resonance. *Concepts in Magnetic Resonance, Part A: Bridging Education and Research* **2012**, *40A*, 25. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Kane, B. E. A silicon-based nuclear spin quantum computer. *Nature* **1998**, *393*, 133. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁶ Bennett, C. H.; Divincenzo, D. P. Quantum information and computation. *Nature* **2000**, *404*, 247. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁷ Jones, J. A. Quantum computing with NMR. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2011**, *59*, 91. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁸ Laflamme, R.; Knill, E.; Cory, D. G.; Fortunato, E. M.; Havel, T.; Miquel, C.; Martinez, R.; Negrevergne, C.; Ortiz, G.; Pravia, M. A.; Sharf, Y.; Sinha, S.; Somma, R.; Viola, L. Introduction to NMR Quantum Information Processing. arXiv:quant-ph/0207172 [quant-ph], 2002 (arXiv.org e-Print archive). [[Link](#)]

- ⁵⁹ Ramanathan, C.; Boulant, N.; Chen, Z.; Cory, D. G.; Chuang, I.; Steffen, M. NMR quantum information processing. *Quantum Information Processing* **2004**, *3*, 15. [CrossRef]
- ⁶⁰ George Boole. Disponível em <<http://academic-eb-britannica.ez26.periodicos.capes.gov.br/level/s/collegiate/article/80664>>, Acesso em: 31 janeiro 2018.
- ⁶¹ Dorai, K.; Mahesh, T. S.; Kumar, A. Quantum computation using NMR. *Current Science* **2000**, *79*, 1447. [Link]
- ⁶² Anjusha, V. S.; Hegde, S. S.; Mahesh, T. S. NMR investigation of the quantum pigeonhole effect. *Physics Letters A* **2016**, *380*, 577. [CrossRef]
- ⁶³ Glaser, S. J. NMR Quantum Computing. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 147. [CrossRef]
- ⁶⁴ Castelletto, S.; Johnson, B.; Ivady, V.; Stavrias, N.; Umeda, T.; Gali, A.; Ohshima, T. A silicon carbide room-temperature single-photon source. *Nature Materials* **2014**, *13*, 151. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁵ Wood, J. D. A.; Tetienne, J.-P.; Broadway, D. A.; Hall, L. T.; Simpson, D. A.; Stacey, A.; Hollenberg, L. C. L. Microwave-Free Nuclear Magnetic Resonance at Molecular Scales. *Mesoscale and Nanoscale Physics* **2016**, *1*. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁶ Vandersypen, L. M. K.; Chuang, I. L. NMR techniques for quantum control and computation. *Reviews of Modern Physics* **2005**, *76*, 1037. [CrossRef]
- ⁶⁷ Lu, D.; Brodutch, A.; Park, J.; Katiyar, H.; Jochym-O'Connor, T.; Laflamme, R. NMR quantum information processing. arXiv:1501.01353 [quant-ph], 2015 (arXiv.org e-Print archive). [Link]
- ⁶⁸ Tei, M.; Mizuno, Y.; Manmoto, Y.; Sawae, R.; Takarabe, K. Study of decoherence in a NMR quantum computer using tetrafluoropyridine. *International Journal of Quantum Chemistry* **2003**, *95*, 554. [CrossRef]
- ⁶⁹ Sanders, J. K. M. H., B. K. M.; *NMR spectroscopy: a guide for chemists.*, 2a. ed., Oxford: Oxford University Press, 1993.
- ⁷⁰ Gil, V. M. S. G., C. F. G.; *Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações*, 2a. ed., Fundação Calouste Gulbenkiana: Lisboa, 2002.
- ⁷¹ Silverstein, R. M. B., G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric identification of organic compounds.*, 5a. ed., John Wiley: Nova York, 1991.
- ⁷² Ursini, C. V. Ressonância magnética nuclear de platina-195 em compostos organometálicos. *Química Nova* **1997**, *20*, 72. [CrossRef]
- ⁷³ Saika, A.; Slichter, C. P. A Note on the Fluorine Resonance Shifts. *The Journal of Chemical Physics* **1954**, *22*, 26. [CrossRef]
- ⁷⁴ Lamb, W. E. Internal diamagnetic fields. *Physical Review* **1941**, *60*, 817. [CrossRef]
- ⁷⁵ Facelli, J. C. Chemical shift tensors: theory and application to molecular structural problems. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2011**, *58*, 176. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷⁶ Ramsey, N. F. Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules. *Physical Review* **1950**, *78*, 699. [CrossRef]
- ⁷⁷ Peng, X.-h.; Suter, D. Spin qubits for quantum simulations. *Frontiers of Physics in China* **2010**, *5*, 1. [CrossRef]
- ⁷⁸ Slichter, C. P.; *Principles of Magnetic Resonance*, ed., Springer-Verlag: Berlin, 1990.
- ⁷⁹ Kaupp, M.; Bühl, M.; *Calculations of NMR and EPR: theory and applications*, 1a. ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- ⁸⁰ Coelho, J. V.; Freitas, M. P.; Tormena, C. F.; Rittner, R. On the ⁴JHH long-range coupling in 2-bromocyclohexanone: conformational insights. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2009**, *47*, 348. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸¹ Freitas, M. P.; Rittner, R.; Tormena, C. F.; Abraham, R. J. Conformational analysis of 2-bromocyclohexanone. A combined NMR, IR, solvation and theoretical approach. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2001**, *14*, 317. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸² Freitas, M. P.; Bühl, M.; O'Hagan, D.; Cormanich, R. A.; Tormena, C. F. Stereoelectronic Interactions and the One-Bond C-F Coupling Constant in Sevoflurane. *The Journal of Physical Chemistry A* **2012**, *116*, 1677. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸³ Juranic, N.; Ilich, P. K.; Macura, S. Hydrogen Bonding Networks in Proteins As Revealed by the Amide 1JNC' Coupling Constant. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 405. [CrossRef]

- ⁸⁴ Silla, J. M.; Cormanich, R. A.; Duarte, C. J.; Freitas, M. P.; Ramalho, T. C.; Barbosa, T. M.; Santos, F. P.; Tormena, C. F.; Rittner, R. Alkyl Group Effect on the Conformational Isomerism of trans-2-Bromoalkoxycyclohexanes Analyzed by NMR Spectroscopy and Theoretical Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 10122. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸⁵ Santos, F. P. d.; Ducati, L. C.; Tormena, C. F.; Rittner, R. Efeito das interações hiperconjugativas na constante de acoplamento $1J_{CH}$ da hexametilenotetramina e do adamantano: estudo teórico e experimental. *Química Nova* **2007**, *30*, 1681. [CrossRef]
- ⁸⁶ Alabugin, I. V. Stereoelectronic interactions in cyclohexane, 1,3-dioxane, 1,3-oxathiane, and 1,3-dithiane: W-effect, $\sigma_{C-X} \leftrightarrow \sigma^*_{C-H}$ interactions, anomeric effect - What is really important? *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 3910. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸⁷ Alabugin, I. V.; Zeidan, T. A. Stereoelectronic Effects and General Trends in Hyperconjugative Acceptor Ability of σ Bonds. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 3175. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸⁸ Coutinho, K.; Georg, H. C.; Fonseca, T. L.; Ludwig, V.; Canuto, S.; Fonseca, S. An efficient statistically converged average configuration for solvent effects. *Chemical Physics Letters* **2007**, *437*, 148. [CrossRef] [PubMed]
- ⁸⁹ Ramalho, T. C.; Buhl, M. Probing NMR parameters, structure and dynamics of 5-nitroimidazole derivatives. Density functional study of prototypical radiosensitizers. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2005**, *43*, 139. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹⁰ Aucar, G. A. Understanding NMR J-couplings by the theory of polarization propagators. *Concepts in Magnetic Resonance, Part A: Bridging Education and Research* **2008**, *32A*, 88. [CrossRef]
- ⁹¹ Helgaker, T.; Jaszuński, M.; Ruud, K. Ab Initio Methods for the Calculation of NMR Shielding and Indirect Spin-Spin Coupling Constants. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 293. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹² Ramsey, N. F. Electron Coupled Interactions between Nuclear Spins in Molecules. *Physical Review* **1953**, *91*, 303. [CrossRef]
- ⁹³ Vrijen, R.; Yablonovitch, E.; Wang, K.; Jiang, H. W.; Balandin, A.; Roychowdhury, V.; Mor, T.; DiVincenzo, D. Electron-spin-resonance transistors for quantum computing in silicon-germanium heterostructures. *Physical Review A* **2000**, *62*, 012306. [CrossRef]
- ⁹⁴ Lepage, M.; Gore, J. C. Contrast mechanisms in magnetic resonance imaging. *Journal of Physics: Conference Series* **2004**, *3*, 78. [CrossRef]
- ⁹⁵ Gonçalves, M. A.; Peixoto, F. C.; da Cunha, E. F. F.; Ramalho, T. C. Dynamics, NMR parameters and hyperfine coupling constants of the $Fe_3O_4(1\ 0\ 0)$ -water interface: Implications for MRI probes. *Chemical Physics Letters* **2014**, *609*, 88. [CrossRef]
- ⁹⁶ Yazyev, O. V.; Helm, L.; Malkin, V. G.; Malkina, O. L. Quantum chemical investigation of hyperfine coupling constants on first coordination sphere water molecule of gadolinium(III) aqua complexes. *The journal of physical chemistry A* **2005**, *109*, 10997. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹⁷ Hedegard, E. D.; Kongsted, J.; Sauer, S. P. A. Validating and Analyzing EPR Hyperfine Coupling Constants with Density Functional Theory. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9*, 2380. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹⁸ Makhonin, M. N.; Kavokin, K. V.; Senellart, P.; Lemaître, A.; Ramsay, A. J.; Skolnick, M. S.; Tartakovskii, A. I. Fast control of nuclear spin polarization in an optically pumped single quantum dot. *Nature Materials* **2011**, *10*, 844. [CrossRef] [PubMed]
- ⁹⁹ Morgon, N. H.; Custodio, R. Teoria do Funcional de Densidade. *Química Nova* **1995**, *18*, 44. [Link]
- ¹⁰⁰ Oliveira, A. F.; Seifert, G.; Heinec, T.; Duarte, H. A. Density-Functional Based Tight-Binding: an Approximate DFT Method. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2009**, *20*, 1193. [CrossRef]
- ¹⁰¹ Khurana, D.; Unnikrishnan, G.; Mahesh, T. S. Spectral investigation of the noise influencing multi-qubit states.

- arXiv:1608.04292 [quant-ph], 2015 (arXiv.org e-Print archive). [[Link](#)]
- ¹⁰² Bühl, M., Kaupp, M., Malkina, O. L. and Malkin, V. G. . The DFT route to NMR chemical shifts. *Journal of Computational Chemistry* **1999**, *20*, 91. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰³ Bühl, M. Density functional computation of ⁵⁵Mn NMR parameters. *Theoretical Chemistry Accounts* **2002**, *107*, 336. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁴ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; et al.; Gaussian 09, Fox, D. J. Gaussian Inc., Wallingford CT, USA, Gaussian 09.
- ¹⁰⁵ Ramanathan, N.; Sundararajan, K.; Kar, B. P.; Viswanathan, K. S. Conformations of Trimethyl Phosphite: A Matrix Isolation Infrared and ab Initio Study. *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 10059. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰⁶ Pudasaini, B.; Janesko, B. G. Evaluation of Approximate Exchange-Correlation Functionals in Predicting One-Bond (³¹P)-(1)H NMR Indirect Spin-Spin Coupling Constants. *Journal of chemical theory and computation* **2013**, *9*, 1443. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰⁷ Pecul, M.; Urbańczyk, M.; Wodyński, A.; Jaszuński, M. DFT calculations of ³¹P spin-spin coupling constants and chemical shift in dioxaphosphorinanes. *Magnetic Resonance in Chemistry* **2011**, *49*, 399. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰⁸ Alipour, M.; Fallahzadeh, P. First principles optimally tuned range-separated density functional theory for prediction of phosphorus-hydrogen spin-spin coupling constants. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 18431. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰⁹ Hermosilla, L.; Calle, P.; de la Vega, J. M. G.; Sieiro, C. Theoretical isotropic hyperfine coupling constants of third-row nuclei (Si-29, P-31, and S-33). *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109*, 7626. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹⁰ Kühl, O.; *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy: A Concise Introduction for the Synthetic Organic and Organometallic Chemist*, 1a. ed., Springer: Berlin, 2008.
- ¹¹¹ Rao, M. V.; Reese, C. B.; Zhao, Z. Dibenzoyl tetrasulphide - A rapid sulphur transfer agent in the synthesis of phosphorothioate analogues of oligonucleotides. *Tetrahedron Letters* **1992**, *33*, 4839. [[CrossRef](#)]