



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA EN MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES

**MATERIALES UTILIZADOS EN EL COMPUTO CUANTICO  
CON RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR**

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERIA EN MATERIALES**

PRESENTA

M en C. VIRGINIA JAUREGUI VILLANUEVA

TUTOR

DR. EDUARDO NAHMAD ACHAR

INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES

COMITE TUTOR

DR. ENRIQUE J. LIMA MUÑOZ

INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES

DR. PABLO BARBERIS BLOSTEIN

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATEMATICAS APLICADAS Y EN  
SISTEMAS

MEXICO, D.F., NOVIEMBRE 2014



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



*Dedicado a mi Padre,  
que nunca dudó de mi capacidad y locura.*

# Agradecimientos

Gracias a mi Madre por ser siempre mi piedra angular.

A Gabriel y Fernando por hacer de mi vida una aventura maravillosa.

Al Dr. Raúl Enríquez y al Dr. Eduardo Nahmad por su confianza, apoyo y cariño en el desarrollo de esta locura llamada Doctorado.

A mis hermanos, cuñadas y sobrinos por alegrar todos mis días. A los Gallo Villanueva, los Ríos Villanueva, las Jáuregui Zavala, los Cañamar, los Villanueva Gutierrez, los Rojas Niño, los Rojas Cortés, los Kuri Rojas y los Rosales Alanís.

Al Dr. Enrique Lima, Dr. Pablo Barberis y al Dr. Carlos Pineda por sus observaciones, ayuda y apoyo. A todos los miembros de la DiCu: Dr. Alfred U'Ren, Dr. Jorge Hirsch, Dr. Ramón López, Dr. Octavio Castaños, Dra Rocío Jáuregui, etc.

To Prof. Raymond Laflamme, Jingfu Zhang, Guanru Feng, Alex Trottier, Mike Ditty for all the support and great moments we had in Waterloo, Canada.

A todos amigos de la UNAM, del CIP y de Maddox que han estado apoyándome en todo momento: Edgar, Martín, Ismael, Bárbara, Paola, Adriana, David, Keila, Blanca, Diana, Laura, Gualy, Ralf, Héctor, Bobby, Joaquín, René, Adela, Karina, Katia, Raúl y Alexander.

Al Dr. Gabriel Cuevas, Dr. Rubén Gaviño, Dra. Nuria Esturau y Dra. Beatriz Quiróz. Dr. Ernesto Rivera y M en C. Gerardo Cedillo. Al Dr. David Vargas y al Dr. Clemens Anklin por su apoyo en el uso de Topspin.

A CONACyT, al Instituto de Investigación en Materiaes, al Instituto de Ciencias Nucleares y al Institute for Quantum Computing por el apoyo financiero.

*Vicky*

# Resumen

*“Quantum computation is... a distinctively new way of harnessing nature...  
It will be the first technology that allows useful tasks to be performed in  
collaboration between parallel universes”  
David Deutsch*

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ha sido utilizada desde finales de los años 1990's como una herramienta en la implementación de operaciones lógicas y algoritmos cuánticos dentro del paradigma alternativo a la computación tradicional: el uso de computadoras cuánticas [1]. Este hecho se debe al aislamiento que poseen los núcleos con respecto a su medio dando lugar a grandes tiempos de decoherencia cuántica. Asimismo, la dinámica impuesta por pulsos de radiofrecuencia permiten llevar a cabo operaciones unitarias en los sistemas de espín, y con ello implementar operaciones lógicas en sistemas que son capaces de encontrarse en estados superpuestos.

Desde un principio, la RMN de moléculas en disolución ha sido la técnica más utilizada debido a los largos tiempos de decoherencia que los núcleos -cuya función será la de actuar como qubits en el cómputo cuántico- llegan a presentar (de 1 a 5 seg). Posteriormente, buscando el aumento en el número de qubits, se pensó en la utilización de materiales sólidos, sin embargo en RMN de sólidos no es posible la utilización de resonancia protónica (debido al intenso acoplamiento dipolar que no es cancelable) y los tiempos de decoherencia son mucho menores a los que se presentan cuando la muestra está en solución (menos de 1 seg).

En este proyecto, se busca la obtención experimental del hamiltoniano interno de compuestos con 2 y hasta 8 qubits y la implementación de compuertas cuánticas utilizando dichos sistemas (con núcleos con espín de  $\frac{1}{2}$ ) tanto en sistemas isotrópicos como en sistemas con movilidad restringida, es decir, disueltos en cristales líquidos. Para esto se propone la utilización de equipos de 400, 600 y 700 MHz con sondas para RMN de líquidos y criogénicas que permitan la adquisición de resultados en un solo barrido con buena relación señal/ruido.

# Objetivo

Obtención del hamiltoniano interno de compuestos de hasta 8 qubits e implementación de algoritmos cuánticos utilizando Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en los sistemas con hamiltonianos internos determinados y que se encuentren en matrices isotrópicas (moléculas disueltas en solventes deuteriados) y anisotrópicas (disueltas en cristales líquidos).

# Metodología

- Calibración y adecuación del equipo tanto en cuestión de pulsos blandos, pulsos duros y gradientes de campo magnético.
- Obtención del hamiltoniano interno completo de las moléculas que se estudiarán, tanto en disolventes isotrópicos como en el cristal líquido.
- Implementación de algoritmos cuánticos básicos en una dimensión y en dos dimensiones.
- Preparación de estados pseudopuros y comparación de los resultados con los sistemas térmicos.

## Recursos

Se contó con el equipo de RMN de 400 MHz Bruker del Instituto de Investigación en Materiales de la UNAM así como con los equipos de 600 MHz (sonda de  $^{19}\text{F}$  y protón con desacoplamiento para ambos núcleos) y de 700 MHz con cryoprobe del Institute for Quantum Computer de la Universidad de Waterloo.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
<b>2. Fundamentos Teóricos</b>	<b>7</b>
2.1. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	7
2.1.1. Generalidades	7
2.1.2. Sistema en Equilibrio Térmico	12
2.1.3. Hamiltoniano Interno	15
2.1.4. Hamiltoniano Externo	25
2.1.5. Evolución del sistema en RMN	28
2.1.6. Detección de la señal en RMN	29
2.1.7. Relajación nuclear	32
2.1.8. Obtención del Hamiltoniano interno de un sistema	36
2.2. Postulados de la Mecánica Cuántica	43
2.2.1. Postulado I	43
2.2.2. Postulado II	43
2.2.3. Postulado III	44
2.2.4. Postulado IV	44
2.3. Cómputo Cuántico	45
2.3.1. Estados Puros y Estados Mezclados	47
2.3.2. Esfera de Bloch	49
2.3.3. Matrices de Pauli	50
2.3.4. Producto de operadores y matrices de densidad reducidas	51
2.3.5. Compuertas Cuánticas	56
2.3.6. Inicialización del sistema (Preparación de Estados Pseudopuros)	72

2.3.7.	Detección . . . . .	79
2.3.8.	Enredamiento . . . . .	80
2.3.9.	Algoritmos cuánticos y algunas simulaciones . . . . .	82
<b>3.</b>	<b>Resultados Experimentales</b>	<b>97</b>
3.1.	Hamiltoniano Interno . . . . .	97
3.1.1.	$^{13}CHCl_3$ Cloroformo enriquecido con $^{13}C$ , 2 qubits	97
3.1.2.	Ácido 2,3-Dibromopropiónico, 3 qubits . . . . .	99
3.1.3.	Trimetil silil acetileno (TTMSA), 3 qubits . . . . .	102
3.1.4.	Ácido 7,7-dicloro-6-oxo-2-tio-biciclo[3.2.0]heptano-4-carboxílico, 8 qubits . . . . .	103
3.1.5.	2,3-Difluorobenzaldehído (6 qubits) . . . . .	121
3.2.	Condiciones experimentales . . . . .	139
3.2.1.	Calibración de pulsos selectivos . . . . .	139
3.2.2.	Determinación de los tiempos de relajación $T_1$ . . . . .	140
3.3.	Compuertas cuánticas . . . . .	141
3.3.1.	Compuertas de uno y dos qubits . . . . .	141
3.3.2.	Algoritmo de Deutsch-Josza . . . . .	155
3.3.3.	Estados Pseudopuros . . . . .	157
<b>4.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>166</b>
4.1.	Logros . . . . .	167
4.2.	Perspectivas . . . . .	167
<b>5.</b>	<b>Anexos</b>	<b>169</b>
<b>I</b>	<b>Secuencias de Pulsos</b>	<b>170</b>
5.1.	Teoría . . . . .	171
5.1.1.	Experimento J-resolved [2] . . . . .	171
5.2.	Secuencias de Pulsos experimentales . . . . .	176
5.2.1.	Experimentos unidimensionales . . . . .	176
5.2.2.	Experimentos bidimensionales . . . . .	177
5.2.3.	Algoritmos cuánticos . . . . .	192
5.2.4.	Preparación de estados pseudopuros . . . . .	194

---

<b>II</b>	<b>Comprobación en Matlab</b>	<b>196</b>
	5.2.5. Definiciones . . . . .	197
	5.2.6. Compuerta $XOR_1$ . . . . .	198
	5.2.7. Compuerta $XNOR_1$ . . . . .	199
	5.2.8. Compuerta $XOR_2$ . . . . .	200
	5.2.9. Compuerta $XNOR_2$ . . . . .	201
<b>III</b>	<b>Programas en Matlab</b>	<b>202</b>
	5.2.10. Programas usados en IQC . . . . .	205
<b>IV</b>	<b>Primer Artículo</b>	<b>217</b>
<b>V</b>	<b>Segundo Artículo</b>	<b>229</b>
<b>VI</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>247</b>

# Capítulo 1

## Introducción

*“...it seems that the laws of physics present no barrier to reducing the size of computers until bits are the size of atoms, and quantum behavior holds sway...” Richard P. Feynman (1985)*

La Mecánica Cuántica ha sido utilizada exitosamente en la descripción de fenómenos experimentales por casi un siglo provocando una revolución en la forma de pensar y de abordar la solución a nuevos retos que se plantea el mundo científico. Dentro de dichos retos, la computación cuántica explota la naturaleza cuántica intrínseca de los sistemas físicos permitiendo el desarrollo de un cómputo más poderoso que el cómputo tradicional para ciertos tipos de problemas [3].

De forma clásica, el tiempo que toma hacer un cálculo determinado puede verse disminuido utilizando procesadores en paralelo. Para lograr una disminución exponencial en el tiempo de cómputo, es necesario un incremento exponencial en la cantidad de procesadores y eso ya empieza a ser un problema con el espacio físico requerido. Por el contrario, en sistemas cuánticos, el paralelismo se incrementa exponencialmente con el tamaño del sistema, de tal forma que un incremento exponencial de paralelismo, solamente produce un incremento lineal en la cantidad de espacio físico requerido [1]. Esta propiedad había sido considerada [4] como la responsable del éxito del cómputo cuántico.

En el 2011 Scott Aaronson [5] publicó que si se considera a la computadora cuántica como *“...a magic machine that could process every possible answer in parallel, rather than trying them out at a time...”* se estaría perdiendo la parte más interesante del cómputo cuántico. Desde entonces se considera

que el poder del cómputo cuántico se basa en diferentes fenómenos y leyes del mundo cuántico que son fundamentalmente diferentes del mundo clásico<sup>1</sup>. De ahí que Aaronson exprese que “... *to choreograph a computation so that the amplitudes leading to wrong answers cancel each other out, while the amplitudes leading to right answers reinforce....* sea uno de los objetivos del cómputo cuántico [5].

En 1994 se dejó de pensar que el cómputo cuántico era solamente una invención matemática teórica interesante cuando Peter Shor sorprendió al mundo al utilizar el cómputo cuántico para un problema de información al describir un algoritmo cuántico que factorizaba números enteros grandes en tiempo polinomial. La factorización tradicional involucra un proceso de “prueba y error”. Al número a factorizar se le divide entre el menor de los números primos, el 2 y de no ser divisible, se pasa al siguiente número primo, el 3 y así sucesivamente. De esa forma es posible mostrar que el número  $20 = 2 * 2 * 5$  y que el  $156 = 2 * 2 * 3 * 13$ .

Para números pequeños esto resulta simple, pero para un número con 300 dígitos, serían necesarios millares de años para poder factorizarlo. Este tipo de problemas se dice que tienen una complejidad exponencial. La teoría de complejidad computacional se enfoca en el estudio de la escalabilidad de los algoritmos (ya sean clásicos o cuánticos) para problemas generales o bien problemas específico de un caso en particular. El término *escalabilidad* en este caso, se refiere al conocimiento de que tanto tiempo y/o espacio se requiere para resolver un problema que crece a medida que crece la entrada.

El algoritmo clásico de factorización más utilizado es el GNFS -general number field sieve- con complejidad  $O(e^{(\log N)^{\frac{1}{3}}(\log \log N)^{\frac{2}{3}}})$  -donde N es el número a factorizar- usado en números enteros con más de 100 dígitos<sup>11</sup>

Un ejemplo del tiempo que se requiere para implementar la factorización en un sistema clásico y uno cuántico se presenta a continuación. Considérese que los algoritmos que usaremos para comparar son:

---

<sup>1</sup>e.g. Amplitudes de probabilidad compleja, interferencia cuántica, paralelismo cuántico, enredamiento cuántico y evolución cuántica unitaria.

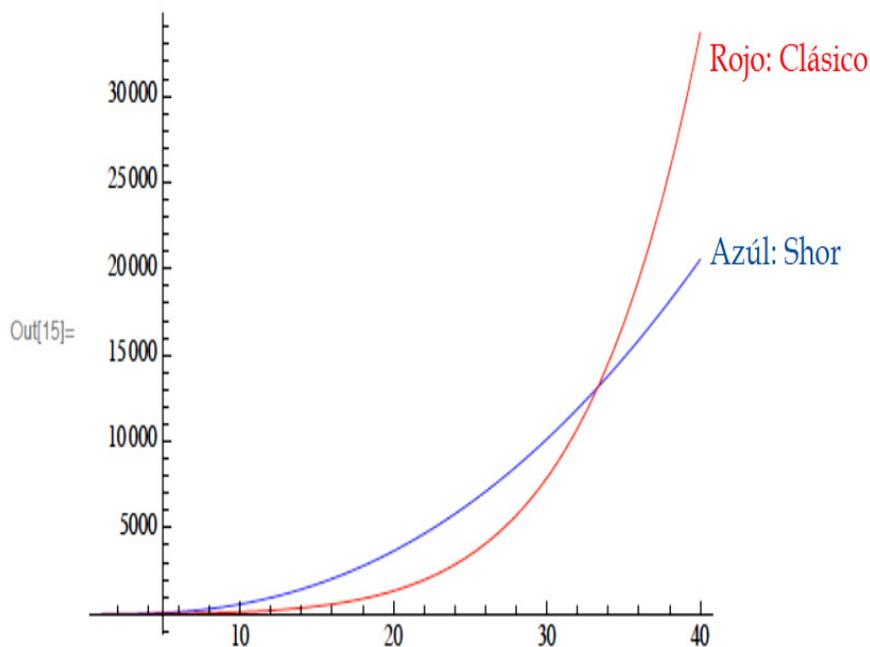
<sup>11</sup>[http://en.wikipedia.org/wiki/General\\_number\\_field\\_sieve](http://en.wikipedia.org/wiki/General_number_field_sieve)

Algoritmo clásico	Algoritmo cuántico
$Clasico(x) = \exp\left(x^{\frac{1}{3}} \log_2 x^{\frac{2}{3}}\right)$	$Shor(x) = x^2 \log_2(x) \log_2[\log_2(x)]$

**Tabla 1.1:** Comparativo del algoritmo clásico y del algoritmo cuántico

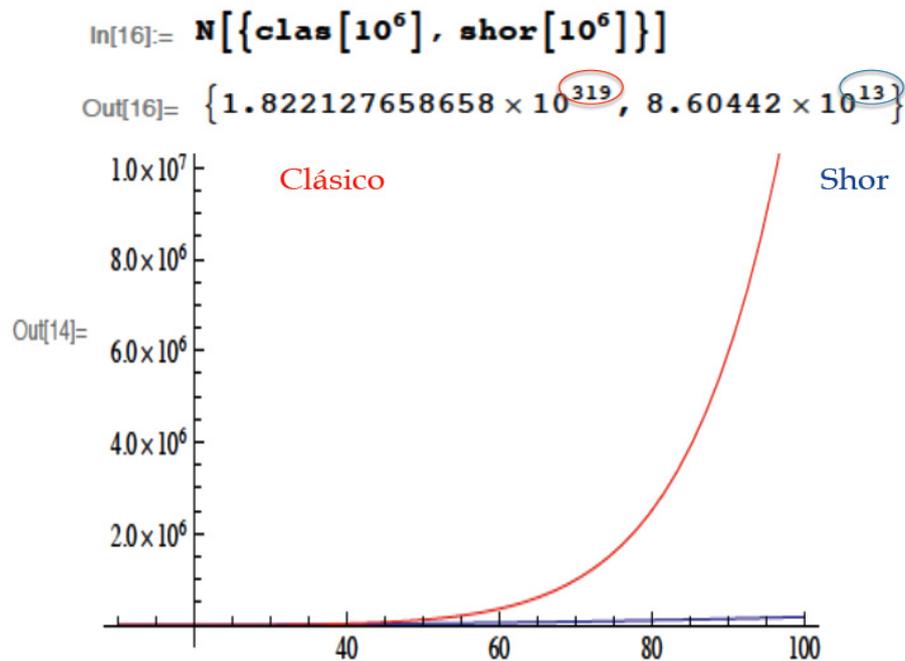
Si graficamos los valores de  $x = 0$  hasta  $x = 40$  para el algoritmo clásico y para el cuántico se tiene la siguiente figura

```
In[15]:= Plot[{shor[x], clas[x]}, {x, 0, 40}, PlotStyle -> {Blue, Red}, PlotRange -> All]
```



**Figura 1.1:** Comportamiento del algoritmo clásico vs el cuántico para  $x = 40$

Se puede ver como el algoritmo de Shor no crece tan rápidamente como el clásico. Ahora si se considera una entrada de  $x = 10^6$  la gráfica toma un sentido más dramático como en la siguiente figura



**Figura 1.2:** Comportamiento del algoritmo clásico vs el cuántico para  $x = 10^6$

Claramente se puede ver como el algoritmo clásico toma un valor de salida de  $10^{319}$  cuando la entrada es de  $x = 10^6$ , mientras que el algoritmo de Shor tiene un valor de salida de  $10^{13}$  para el mismo valor de entrada.

La dificultad que ofrece el problema de factorización es lo que permite que se tenga una forma segura de enviar datos a través de códigos como, por ejemplo, cuando se pasa una tarjeta de crédito por Internet. Con base en esta dificultad de factorización se desarrolló la criptografía que permite la transmisión de información segura utilizando canales públicos de comunicación.

Con el algoritmo de Shor, la seguridad basada en el sistema clásico de factorización se ve terriblemente amenazada. Este hecho desencadenó una intensa investigación en el desarrollo experimental de las computadoras cuánticas utilizando diferentes plataformas tecnológicas dentro de las cuales se encuentra la RMN.

Gracias a la dramática reducción en el tiempo de factorización, la construcción de una computadora cuántica comercial resultó el objetivo principal de diferentes programas de gobierno en EUA [6, 7], así como de la comu-

nidad europea, Australia, China, Canada, Japón, etc. Su construcción se ha dificultado debido a la naturaleza misma de los sistemas cuánticos [8]. Para poder construir una computadora cuántica es necesario probar que se pueden obtener mediciones y manipulaciones macroscópicas actuando en los sistemas microscópicos con comportamiento cuántico y que se pueden llevar a cabo 4 tareas principalmente:

- *Preparación del sistema* en un estado bien conocido, e.g. estado puro o pseudopuro.
- *Realización de operaciones arbitrarias* en un solo qubit, e.g. transformaciones unitarias que forman las compuertas cuánticas
- *Aplicación de funciones universales* actuando en 2 qubits, e.g. la compuerta CNOT -no controlado-.
- *Medición proyectiva* que permita obtener el resultado del cómputo

Existe una gran variedad de plataformas tecnológicas que se están utilizando como propuestas en la construcción de computadoras cuánticas: trampas iónicas, cavidades del tipo QED (quantum electrodynamic device), circuitos superconductores, quantum dots, óptica cuántica lineal, espines nucleares aislados, resonancia magnética nuclear, etc. Dentro de todas estas tecnologías RMN resulta sumamente atractiva gracias a los largos tiempos de coherencia que se logran al trabajar con núcleos naturalmente aislados del medio ambiente (hasta cientos de segundos en casos especiales). Sin embargo, RMN trabaja con ensambles de núcleos lo que evita que se cumplan a cabalidad los requisitos para tener una computadora cuántica. A pesar de lo anterior, RMN sigue siendo una estupenda plataforma para la investigación en la implementación de algoritmos cuánticos novedosos, propuestas de crecimiento a sistemas con mayor número de qubits, utilización de núcleos con momentos cuadrupolares, aplicación de la RMN en otros estados de agregación molecular, etc.

# Capítulo 2

## Fundamentos Teóricos

### 2.1. Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

*“The opposite of a profound truth may well be another profound truth”*  
*Niels Bohr*

#### 2.1.1. Generalidades

Las propiedades magnéticas de los núcleos atómicos forman la base de la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) [9]. Existen núcleos, como el protón, que poseen un momento angular,  $P$ , el cual es responsable de que dichos núcleos posean un momento magnético,  $\mu$ . El momento angular y el momento magnético se relacionan a través de una constante de proporcionalidad, la constante giromagnética,  $\gamma$ ,

$$\mu = \gamma P \tag{2.1}$$

la cual es característica de cada núcleo (cf. tabla 2.1).

**Tabla 2.1:** Resumen de propiedades de dos de los núcleos más comunes

Núcleo	$\gamma$ ( $\frac{rad}{sT}$ )	$B_0$ (T)	Frecuencia (MHz)	Ventana (ppm)	Rango (Hz)
$^1H$	$2.68E8$	9.4	400	14	5603.3
$^{13}C$	$6.73E07$	9.4	100	200	20133.9

De acuerdo con la teoría cuántica, el momento angular y el momento magnético están cuantizados. Esto provoca que solamente existan ciertos valores<sup>1</sup> permitidos de estas observables para el sistema. Por ejemplo, si se

---

<sup>1</sup>Los eigenvalores del operador momento angular en nuestro caso es el espín nuclear

considera un sistema de coordenadas cartesianas arbitrario, los valores que tendrá el momento angular en la dirección  $z$ , en unidades de  $\hbar$ , es decir, la constante de Planck ( $h$ ) dividida entre  $2\pi$ , es

$$P_z = \hbar m_I$$

donde  $m_I$  es el número cuántico magnético que caracteriza al estado correspondiente del núcleo *eigenestado* del operador momento angular. El número cuántico magnético puede tomar valores dependiendo del número cuántico de espín  $I$ ,

$$m_I = I, I - 1, I - 2, \dots, -I.$$

El número total de eigenestados, o niveles de energía, posibles es de  $2I + 1$ . Dentro de la Química Orgánica dos de los núcleos comúnmente utilizados son el protón y el  $^{13}\text{C}$  (carbono-13) los cuales poseen un número cuántico de espín de  $I = \frac{1}{2}$ . La proyección en la dirección  $z$  del momento angular está dada por la siguiente relación

$$P_z = \pm \hbar I \quad (2.2)$$

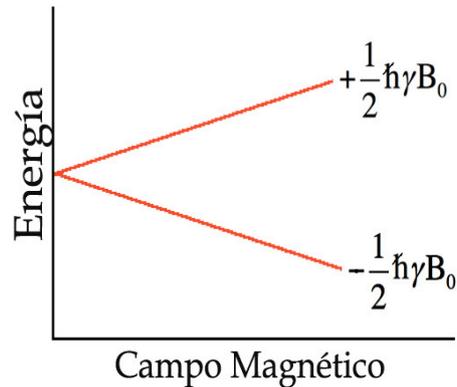
De esta forma, estos núcleos pueden tener solamente dos *eigenestados* los cuales quedan caracterizados por los números cuántico magnéticos  $m_I = \frac{1}{2}$  y  $m_I = -\frac{1}{2}$ . La magnitud del momento magnético en la dirección  $z$  queda dada por

$$\mu_z = \gamma \hbar m_I = \pm \gamma \hbar I = \pm \frac{\gamma \hbar}{2} \quad (2.3)$$

De lo anterior se puede ver al protón y al  $^{13}\text{C}$  como *dipolos magnéticos* y la componente  $\mu_z$  tendrá una orientación paralela o antiparalela con respecto a un campo magnético externo aplicado,  $B_0$ , dentro de un sistema de coordenadas seleccionado. Por convención se considera que la dirección en la que se aplica el campo magnético externo será la dirección  $z$ .

En mecánica cuántica, un sistema está descrito por la *función de onda* la cual es solución de la ecuación de Schrödinger. Los estados del sistema correspondientes a esta función comúnmente utilizados en RMN ( $\alpha$  y  $\beta$ ), corresponden a la situación cuando  $m_I = \frac{1}{2}$  y  $m_I = -\frac{1}{2}$ , respectivamente. En cómputo cuántico, estos eigenestados ( $\alpha$  y  $\beta$ ) se identificarán como  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  y comúnmente se asocian a estar a favor o contra el campo magnético

principal. Los eigenestados para núcleos libres con espín  $I = \frac{1}{2}$  tienen la misma energía, es decir están *degenerados*. Cuando se aplica un campo magnético externo,  $B_0$ , la degeneración es destruida y se lleva a cabo la interacción entre el momento nuclear,  $\mu$ , de los núcleos con  $B_0$ . A este efecto se le conoce como el efecto Zeeman y la diferencia de energía que se presenta entre ambos estados es proporcional a la intensidad de  $B_0$  como se presenta en la figura 2.1.



**Figura 2.1:** Diagrama de desdoblamiento del efecto Zeeman para un núcleo con espín  $\frac{1}{2}$ .

La diferencia de energía  $\Delta E = 2\mu_z B_0$  entre los estados de espín da lugar a la condición necesaria para la observación de una línea espectral en los experimentos de RMN. De acuerdo con la condición de frecuencia de Bohr  $\Delta E = h\nu$ , se debe contar con un cuanto de energía que cumpla con

$$2\mu_z B_0 = h\nu_0 = \gamma\hbar B_0$$

obteniéndose así la condición de resonancia

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

la cual permitirá que se lleva a cabo una transición entre los niveles energéticos en términos de la frecuencia angular  $\omega = 2\pi\nu$  la condición de resonancia expresada en radianes sobre segundo será

$$\omega_0 = \gamma B_0. \quad (2.4)$$

La ecuación (2.4) corresponde a la situación en que se tiene la frecuencia exacta que separa los niveles energéticos. La señal de RMN que corresponde a esta frecuencia exacta,  $\omega_0$ , entre los niveles se le conoce como la *Frecuencia de Larmor*. Cabe mencionar que la señal está asociada a la absorción

o emisión de energía, de una cierta frecuencia, entre un par de niveles energéticos, no así a la descripción de cada nivel energético individual.

Como se ve en la figura 2.1 y en la ecuación (2.4), a medida que se aumenta la intensidad del campo magnético externo aumenta la separación de los niveles y varía la frecuencia de Larmor. Asimismo, el valor de la constante giromagnética  $\gamma$  de cada núcleo juega un papel importante en el valor de la frecuencia para la resonancia de cada núcleo. En la tabla 2.1 se observa como a una misma intensidad de campo magnético ( $B_0 = 9.4T$ )<sup>II</sup>, se tiene una frecuencia de resonancia de 400 MHz para el protón y de 100 MHz para el  $^{13}C$ .

Cuando las moléculas orgánicas no presentan simetría -ya sea geométrica o conformacional- cada núcleo  $i$  en la molécula experimenta una ligera diferencia en el campo magnético efectivo

$$B_i = B_0(1 - \sigma), \quad (2.5)$$

provocando una variación en la frecuencia de resonancia  $\omega_0$  de dicho núcleo, como se ve en la ecuación 2.4.  $\sigma$  es conocida como la constante de apantallamiento y es proporcional a la densidad electrónica del orbital, e.g, el orbital 1s del átomo de hidrógeno y  $\sigma B_0$  es la magnitud del campo magnético inducido que se genera en el núcleo. Este apantallamiento tiene el efecto de provocar que un mayor (o menor) campo magnético externo sea necesario para lograr la condición de resonancia para un núcleo en una molécula en particular. La constante de apantallamiento se puede calcular a través de la fórmula de Lamb a partir de la densidad electrónica del núcleo, sin embargo, cuando se trata de moléculas la situación es más complicada.

En el caso de moléculas, el cálculo de la constante de apantallamiento para un núcleo en particular,  $\sigma_i$ , debe considerar la circulación electrónica a la largo de toda la molécula. En estos casos la perturbación de la simetría esférica de la distribución electrónica del núcleo  $i$  provocada por la presencia de otros elementos que forman la molécula (más o menos electronegativos) hará variar el efecto diatmagnético que siente el núcleo. El valor de  $\sigma$  para un núcleo en una molécula corresponde a la suma de las componentes diamagnéticas y paramagnéticas del movimiento electrónico

---

<sup>II</sup>Tesla es la unidad de densidad de flujo magnético o inducción magnética del Sistema Internacional de Unidades (SI) y 1 T equivale a 10,000 gauss. El campo magnético de la Tierra es de 0.3 – 0.7 gauss. <http://www.iqb.es/diagnostico/rmn/rnm01.htm>.

inducido

$$\sigma = \sigma_{dia} + \sigma_{para}.$$

A partir de las ecuaciones (2.4) y (2.5) se ve como existen variaciones en la frecuencia de Larmor para cada núcleo en función de su ambiente magnético molecular. Estas variaciones en frecuencia se pueden expresar en unidades adimensionales denominadas desplazamiento químico,  $\delta$ , (expresado en ppm)

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_{referencia}}{\nu_0} \quad (2.6)$$

donde  $\nu_i$  es la frecuencia de resonancia en Hz del núcleo en particular,  $\nu_{referencia}$  es la frecuencia de resonancia de una referencia escogida, e.g. en RMN de líquidos cuando se utiliza  $CDCl_3$  se utiliza el tetrametilsilano (TMS) como la referencia, y  $\nu_0$  es la frecuencia de operación del espectrómetro.

Las diferencias de frecuencia entre núcleos del mismo tipo (homonúcleos) que manifiestan los ambientes químicos y magnéticos de cada uno, son de unos cuantos kilohertz, (ver Rango en la tabla 2.1) y son las que permiten la elucidación química estructural. Diferencias en el desplazamiento químico de sistemas homonucleares permiten selectivamente excitar a cada núcleo en forma individual, lo que dará lugar a compuertas de un qubit en cómputo cuántico. En la tabla 2.1 se puede observar que la ventana espectral de protón ( $^1H$ ) está conformada por 14 ppm y abarca, generalmente, el rango de frecuencias en los que se encuentran todos los protones que forman las moléculas orgánicas. Esas 14 ppm corresponden a unos 5,600 Hz cuando el campo magnético es de 9.4T. Análogamente, son cerca de 200 ppm las que describen la ventana espectral del carbono-13( $^{13}C$ ) y las variaciones homonucleares están dentro de un rango de más de 20,000 Hz.

Cuando se considera un sistema heteronuclear existe una diferencia en ambientes electrónicos más notoria ya que poseen diferentes constantes giro-magnéticas ( $\gamma$ ) lo que indica que las frecuencias de Larmor varían entre decenas y cientos de megahertz. En la tabla 2.1 se puede ver que la frecuencia de resonancia a 9.4 T para el protón es de 400 MHz mientras que para el  $^{13}C$  es de 100 MHz.

El operador Hamiltoniano,  $H$ , representa la energía de un sistema mecánico cuántico y es utilizado para describir las interacciones físicas y la evolución se obtiene de resolver la ecuación de Schödinger.. En la sección 2.2 se

describirá como se obtienen sus eigenvalores resolviendo la ecuación de Schrödinger. Para el caso del Hamiltoniano resultado del efecto Zeeman para un molécula con núcleos de espín  $I = \frac{1}{2}$ , considerando las diferencias que hay de desplazamientos químicos entre ellos, se tiene

$$H_{Zeeman} = - \sum_i (\hbar\omega_{0i}(1 + \delta_i)P_{zi} \quad (2.7)$$

### 2.1.2. Sistema en Equilibrio Térmico

En experimentos de RMN en estado líquido la temperatura de la muestra no varía mucho de la temperatura ambiente, aún en casos en que el campo magnético externo sea muy intenso (más de 1 Tesla), el desdoblamiento de energía por el efecto Zeeman es mucho menor que la energía térmica disponible y, por lo tanto, el estado térmico está altamente mezclado con solamente una muy pequeña fracción ( $10^{-5}$ ) de exceso en el estado de menor energía.

La forma más apropiada de describir el fenómeno de RMN es, entonces, utilizando el formalismo de matriz de densidad de la mecánica cuántica estadística. Esta aproximación considera el caso en el que hay un gran número de partículas involucradas y en donde no se puede tener acceso a estados cuánticos individuales, es decir, solamente se pueden tener promedios macroscópicos (promedios de ensamble).

Un sistema en equilibrio termodinámico dentro de un reservorio térmico (con temperaturas expresadas en K), tiene el siguiente operador matriz de densidad

$$\rho = \frac{e^{-\frac{H}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}} \quad (2.8)$$

en donde  $H$  es el operador Hamiltoniano y al denominador se le conoce como función de partición  $Z$ .

Cuando se tiene al sistema en equilibrio térmico y se consideran núcleos con espín de  $\frac{1}{2}$ , se puede expresar a la población de núcleos en el estado de menor energía ( $\eta_\alpha$ ) y la población en el estado de mayor energía ( $\eta_\beta$ ) en términos de la distribución de Boltzmann

$$\eta_\alpha = \frac{1}{2} N e^{-\frac{E_\alpha}{k_B T}} \quad (2.9)$$

$$\eta_\beta = \frac{1}{2} N e^{-\frac{E_\beta}{k_B T}} \quad (2.10)$$

donde  $N$  es la población total  $N = \eta_\alpha + \eta_\beta$ ,  $E_\alpha = -\frac{1}{2}\hbar\gamma B_0$  y  $E_\beta = +\frac{1}{2}\hbar\gamma B_0$  son las energías de los diferentes niveles (expresadas en Joules) -el de menor y el de mayor energía respectivamente. Cuando  $\gamma$  es mayor a cero el estado de menor energía ( $\alpha$ ) tendrá un ligero exceso de núcleos, es decir,  $\eta_{\alpha,eq} > \eta_{\beta,eq}$ . A partir de estas poblaciones, la matriz de densidad en el equilibrio térmico puede expresarse como

$$\rho_{eq} = \begin{bmatrix} \frac{\eta_\alpha}{N} & 0 \\ 0 & \frac{\eta_\beta}{N} \end{bmatrix} = \frac{1}{N} \begin{bmatrix} \eta_\alpha & 0 \\ 0 & \eta_\beta \end{bmatrix} \quad (2.11)$$

Considerando ahora los promedios ( $\eta_{prom} = \frac{\eta_\alpha + \eta_\beta}{2}$ ) y la diferencia de poblaciones ( $\Delta\eta = \eta_\alpha - \eta_\beta$ ), las poblaciones en los niveles  $\eta_\alpha$  y  $\eta_\beta$  quedarían como

$$\eta_\alpha = \eta_{prom} + \frac{1}{2}\Delta\eta \quad (2.12)$$

$$\eta_\beta = \eta_{prom} - \frac{1}{2}\Delta\eta. \quad (2.13)$$

La matriz de densidad de un solo tipo de núcleo con espín  $I = \frac{1}{2}$  en equilibrio térmico toma la forma

$$\begin{aligned} \rho_{eq} &= \frac{1}{N} \begin{bmatrix} \eta_{prom} + \frac{1}{2}\Delta\eta & 0 \\ 0 & \eta_{prom} - \frac{1}{2}\Delta\eta \end{bmatrix} \\ &= \frac{\eta_{prom}}{N} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \frac{\Delta\eta}{N} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \\ &= \frac{\eta_{prom}}{N} \mathcal{I} + \frac{\Delta\eta}{N} P_z \end{aligned} \quad (2.14)$$

en donde  $\mathcal{I}$  es la identidad y  $P_z$  es la proyección en el eje  $z$  del momento angular (ecuación (2.2)). En ocasiones resulta conveniente expresar a  $P_z$  con respecto a las matrices de Pauli en donde  $P_z = \frac{1}{2}\sigma_z$ . Las matrices de Pauli son:

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.15)$$

$$\sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad (2.16)$$

$$\sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.17)$$

Si consideramos que la diferencia de población  $\Delta\eta$  es una fracción muy pequeña (del orden de  $10^{-5}$ ),  $\Delta\eta \ll 1$ , podemos reescribir la matriz de densidad en el equilibrio como

$$\rho_{eq} = \frac{1}{2}\mathcal{I} + \frac{\Delta\eta}{N}P_z \quad (2.18)$$

Tomando en cuenta que  $\Delta\eta = \eta_\alpha - \eta_\beta = \frac{\hbar\gamma B_0}{k_B T}$  el segundo término de la ecuación (2.18) conocido como la matriz de desviación [10]  $\Delta\rho_0$ , para un núcleo con espín  $I = \frac{1}{2}$  se tiene la siguiente expresión

$$\Delta\rho_0 = \frac{\Delta\eta}{N}P_z = \frac{\Delta\eta}{N} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T N} P_z = \frac{\epsilon}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \frac{\epsilon}{2}\sigma_z$$

Otra forma de representar a la matriz de densidad en el equilibrio a partir de la ecuación (2.8), considerando el Hamiltoniano Zeeman de la ecuación (2.7) y la contribución térmica a través de la distribución de Boltzmann de la ecuación (2.12) se obtiene la siguiente expresión

$$\rho_{eq} = \frac{\langle e^{\frac{-H}{k_B T}} \rangle}{Z} \approx \frac{1}{Z} \left( \mathcal{I} + \frac{\hbar\omega_0}{k_B T} P_z \right). \quad (2.19)$$

De la comparación entre el segundo término de la ecuación (2.18) y el de la (2.19), se ve como  $\frac{\Delta\eta}{N} = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T}$  y como  $\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}$  es del orden de  $10^{-5}$ , se pone de manifiesto que la mayor parte del sistema se encuentra en el término que involucra la identidad (el 1er término) de ahí que se considere que en RMN el sistema en equilibrio se encuentra altamente mezclado y solamente  $\Delta\eta$  (un factor  $\frac{\omega_0}{k_B T}$ ) marca una diferencia. La matriz reducida  $\Delta\rho_0$  es un operador que no tiene traza y actúa sobre el operador de evolución de

cualquier experimento de RMN (ver sección 2.46). En el equilibrio térmico, la matriz desviación  $\Delta\rho_0$  es directamente proporcional al operador  $\mathbf{P}_z$  que está asociado a la magnetización longitudinal del sistema

$$\Delta\rho \approx \epsilon P_z \quad (2.20)$$

donde  $\epsilon = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T(2I+1)}$ .

### 2.1.3. Hamiltoniano Interno

Con el Hamiltoniano Zeeman definido en la ecuación (2.7), lo siguiente es el establecimiento del Hamiltoniano interno total. Los espines nucleares que forman las moléculas interactúan entre sí a través de varios mecanismos como el acoplamiento dipolar, el acoplamiento escalar, el acoplamiento cuadrupolar, etc. De forma general el Hamiltoniano interno se puede expresar como la suma de la contribución Zeeman,  $H_{Zeeman}$ , el acoplamiento escalar  $H_{J_{ij}}$ , el acoplamiento dipolar,  $H_{D_{ij}}$  y el acoplamiento cuadrupolar,  $H_{Q_{ij}}$

$$H_{int} = H_{Zeeman} + H_{J_{ij}} + H_{D_{ij}} + H_{Q_{ij}} \quad (2.21)$$

donde cada uno de los términos se define como:

$$H_{Zeeman} = \sum_i \hbar\omega_{0i}(1 + \delta_i)P_{zi} \quad (2.22)$$

$$H_{J_{ij}} = 2\pi\hbar \sum_{i<j} \tilde{\mathbf{J}}_{ij} (P_{zi}P_{zj} - \frac{1}{2}(P_{+i}P_{-j}) + \frac{1}{2}(P_{-i}P_{+j})) \quad (2.23)$$

$$H_{D_{ij}} = \left( \frac{\gamma_i\gamma_j\hbar}{4\pi^2} \right) \frac{1}{r_{ij}^3} \cdot [A + B + C + D + E + F] \quad (2.24)$$

$$H_{Q_{ij}} = \frac{e}{4h} \sum_i \frac{\mathbf{Q}_i \mathbf{V}_{iz}}{P_i(2P_i - 1)} (3P_{zi}P_{zj} - P_i(P_i + 1)) = 0 \quad (2.25)$$

donde  $\omega_{0i}$  es la frecuencia de Larmor definida en la ecuación (2.4),  $\delta$  es el desplazamiento químico que se expresa normalmente en ppm, ecuación (2.6),  $P_{zi}$  corresponde a la proyección en  $z$  del momento angular y  $P_{+i}$  se refiere a la combinación lineal de los momentos angulares en  $x$  y en  $y$  del núcleo  $i$  como  $P_{+i} = P_{xi} + P_{yi}$  y  $P_{-i} = P_{xi} - P_{yi}$ .  $\tilde{\mathbf{J}}_{ij}$  es el tensor que representa a la constante de acoplamiento escalar (o indirecta) y  $\mathbf{Q}_i$  corresponde al tensor de interacción cuadrupolar que depende del gradiente

del campo eléctrico  $\mathbf{V}$ .<sup>III</sup> En la sección 2.1.3 se detallará a lo que se refieren las letras A, B, C, D, E y F del acoplamiento dipolar.

En este proyecto, se trabajó con núcleos cuyo spin es  $\frac{1}{2}$ , por lo que el acoplamiento cuadrupolar  $H_{Q_{ij}}$  es inexistente y solamente nos avocaremos a los acoplamientos cuya importancia sea relevante dentro del Hamiltoniano interno total.

### Acoplamiento Escalar

Este acoplamiento -también llamado acoplamiento indirecto  $J$ - es el resultado de la interacción de dipolos vecinos a través de la nube electrónica que forman los enlaces químicos. La principal diferencia entre este acoplamiento y el directo (que se describirá más adelante en la siguiente sección), es la contribución isotrópica que posee el acoplamiento escalar y que sobrevive al movimiento aleatorio de las moléculas. El Hamiltoniano de acoplamiento escalar entre dos espines,  $K$  y  $S$ <sup>IV</sup>, de acuerdo con la ecuación (2.23) resulta

$$H_J = 2\pi\hbar \sum_{i < j} \tilde{\mathbf{J}}_{KS} (K_{zi} S_{zj} - \frac{1}{2}(K_{+i} S_{-j}) + \frac{1}{2}(K_{-i} S_{+j})).$$

El tensor  $\tilde{\mathbf{J}}_{KS}$  consta de una parte anisotrópica y de una isotrópica,  $\tilde{\mathbf{J}}_{KS} = \mathbf{J}_{KS}^{iso} + \mathbf{J}_{KS}^{aniso}$ , donde  $tr(\mathbf{J}_{KS}^{aniso}) = 0$  y  $J_{KS}^{iso} = \frac{1}{3}tr(\mathbf{J}_{KS})$ . Lo anterior da lugar a un Hamiltoniano asociado a la parte isotrópica y otro para la anisotrópica,

$$H_J^{iso} = 2\pi \sum_{K < S} \mathbf{J}_{KS} P_K P_S$$

y

$$H_J^{aniso} = 2\pi \sum_{K < S} P_K \mathbf{J}_{KS}^{aniso} P_S.$$

---

<sup>III</sup>El tensor de interacción cuadrupolar se define como  $\mathbf{Q} = \frac{eQ\mathbf{V}_{iz}}{2I(2I-1)\hbar}$ , en donde  $Q$  es el momento eléctrico cuadrupolar,  $I$  es el número cuántico de espín,  $e$  es la carga del electrón y

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} V_x x & 0 & 0 \\ 0 & V_y y & 0 \\ 0 & 0 & V_z z \end{bmatrix} \quad (2.26)$$

es el gradiente del campo eléctrico.

<sup>IV</sup>A partir de este momento,  $K$  y  $S$  se referirán al momento angular de dos diferentes núcleos (pueden ser homonucleares o heteronucleares). El subíndice de cada uno se referirá a la dirección en donde estará proyectado el momento angular.

Es importante mencionar que la contribución anisotrópica del acoplamiento escalar no puede ser distinguida fácilmente del acoplamiento directo (de las contribuciones dipolares directas), y se reduce a cero cuando las moléculas están disueltas en solventes isotrópicos. No así el hamiltoniano isotrópico, que estará presente en RMN de líquidos y que está siempre presente en el hamiltoniano interno total.

En RMN de moléculas disueltas en estado líquido el acoplamiento que se presenta es un acoplamiento débil, es decir, que cuando la diferencia de desplazamiento químico entre dos núcleos en particular es mucho mayor al acoplamiento entre ambos núcleos,  $\Delta\nu \gg J$ , el Hamiltoniano se simplifica dejando de tener contribuciones en el plano  $x - y$  y toma la forma de la siguiente ecuación

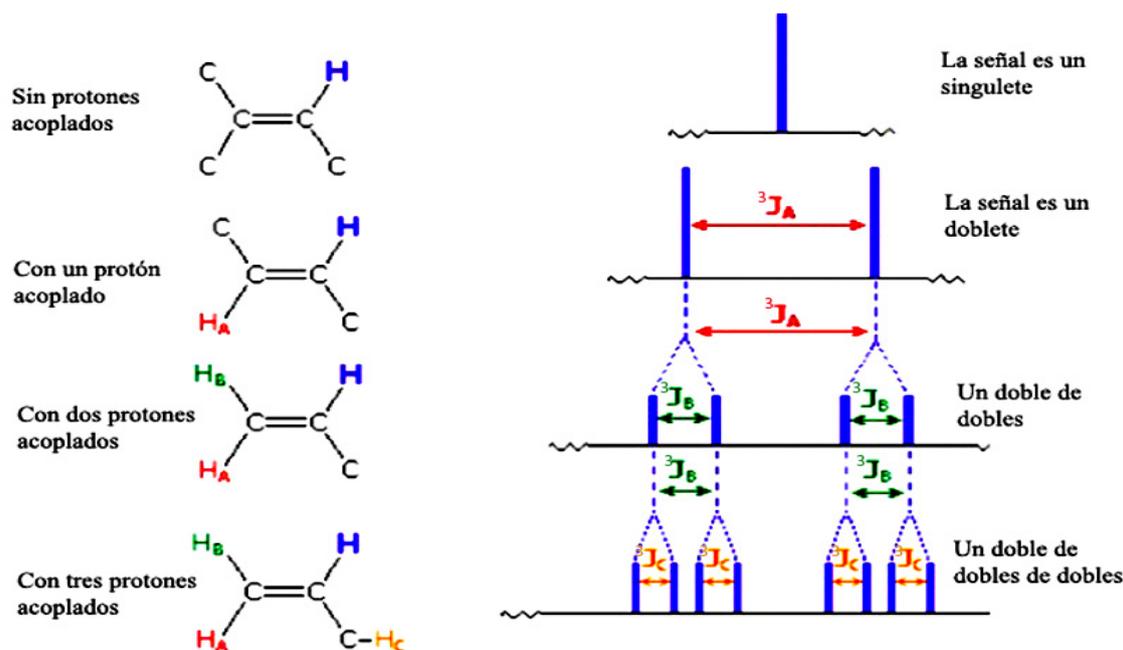
$$H_J = 2\pi\hbar J_{KS} K_z S_z. \quad (2.27)$$

Este acoplamiento da lugar al desdoblamiento de las señales de RMN de acuerdo con el número de núcleos vecinos así como del espín de dichos núcleos. Si se tiene un sistema con un número  $m$  de núcleos  $K$  (con espín nuclear de  $\frac{1}{2}$ ) y un número  $n$  de núcleos  $S$  (diferentes a  $K$  pero también con espín de  $\frac{1}{2}$ ) tendremos un sistema al que denominaremos  $K_m S_n$  y cuya multiplicidad (número de señales resultantes para cada núcleo) se puede estimar a partir de las relaciones de la tabla 2.2.

**Tabla 2.2:** Multiplicidad de cada señal en función del número de vecinos

Multiplicidad de $K$	Multiplicidad de $S$
$2nI + 1$	
	$2mI + 1$

Las intensidades de las señales para núcleos con espín de  $\frac{1}{2}$  siguen el triángulo de Pascal. De forma gráfica se presenta un ejemplo de este desdoblamiento de cada señal en función del número de vecinos en la figura 2.2.



**Figura 2.2:** Influencia del acoplamiento homonuclear escalar en el desdoblamiento de las señales. Imagen tomada de [9]

**Tabla 2.3:** Valor de  $J$  heteronuclear en función de la hibridación del carbono. Valores tomados de [9]

Interacción	Ejemplo	$^1J$ (Hz)
$^1\text{H}-^{13}\text{C}$ (Heteronuclear)	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ (hibridación $sp$ )	250
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (hibridación $sp^2$ )	157
	$\text{CH}_4$ (hibridación $sp^3$ )	125

Las intensidades en el valor de la constante de acoplamiento,  $J$ , varían de acuerdo con varios factores: hibridación de los orbitales involucrados, electronegatividad de los sustituyentes, estereoquímica, etc. Un ejemplo de los valores en las constantes de acoplamiento para interacción carbono-protón se presenta en la tabla 2.3 <sup>v</sup>.

A diferencia del caso heteronuclear, los valores de la constante de acoplamiento  $J$  homonuclear (protón-protón) son cerca de un orden de magnitud menores y también varían según el tipo de hibridación del carbono así como de la conformación que tienen los protones en la molécula. Algunos ejemplos se presentan en la figura 2.3.

<sup>v</sup>Valores tomados de [9]

Estructura Química	$J_{HH}$ (Hz)	Estructura Química	$J_{HH}$ (Hz)
	0		12 a 18
	6 a 8		7 a 12
	5 a 7		0.5 a 3
	2 a 12 (depende del ángulo dihedral y la naturaleza de x y y)		3 a 11
	0.5 a 3		2 a 3
	12 a 15 (siempre que sean diastereotópicos)		orto 6 a 9 meta 1 a 3 para 0 a 1

**Figura 2.3:** Valores de  $J$  homonuclear en función de la hibridación. Valores tomados de [9]

Así, en un sistema en donde solamente hay contribución Zeeman y de acoplamiento indirecto,  $J$  ( lo que sucede en sistemas disueltos en medios isotrópicos), el Hamiltoniano Interno total se expresa como la suma de estos dos Hamiltonianos. Nuevamente, considerando un sistema de dos núcleos ( $K$  y  $S$ ) presentes en una molécula que se encuentra en estado líquido, el Hamiltoniano interno total queda expresado por la siguiente ecuación

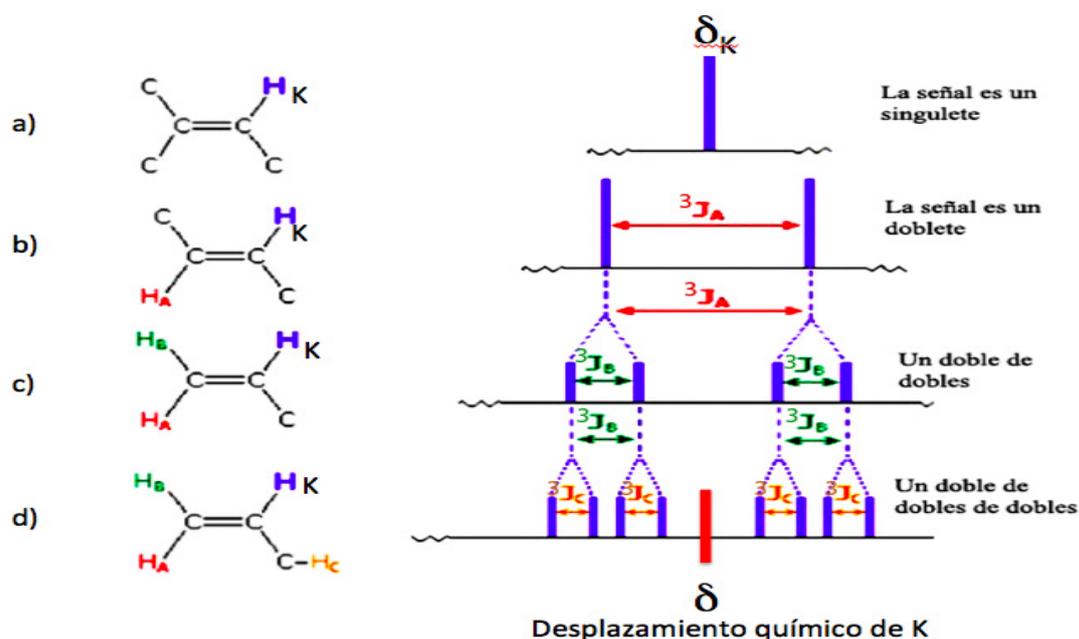
$$H_{int} = -\hbar\omega_0(1 - \delta_K)K_z - \hbar\omega_0(1 - \delta_S)S_z + 2\hbar\pi J_{K,S}K_zS_z \quad (2.28)$$

Los primeros dos términos de la ecuación (2.28) se conocen como el desplazamiento químico. Este desplazamiento se puede obtener de forma experimental utilizando el espectro unidimensional de RMN. El desplazamiento químico se obtiene en el centro de la señal que corresponde a cada uno de los núcleos, por ejemplo, si se tiene un núcleo  $K$  (cf. figura 2.4) con espín  $\frac{1}{2}$  y no está acoplado con ningún otro núcleo (como se presenta en el inciso a) de la figura 2.4), el desplazamiento químico de  $K$  será la frecuencia a la que aparece la señal sencilla (singulete). Las unidades en las que se expresa normalmente el desplazamiento químico es ppm la cual es una unidad

adimensional que se calcula como

$$ppm = \frac{\nu_K - \nu_{referencia}}{\nu_{referencia}} * 10^6.$$

Para el cálculo del desplazamiento químico se toma como referencia la frecuencia de resonancia en  $Hz$  de la señal de una molécula conocida (Tetrametil silano TMS para el caso de RMN de protón y  $^{13}C$ ) o bien se puede utilizar la frecuencia del transmisor. Esta unidad permite la homologación de los valores de desplazamiento químico en diferentes intensidades de campo magnético, es decir, que el desplazamiento químico del núcleo  $K$  no dependa de la intensidad del campo magnético y por ende de la frecuencia de resonancia. Así si un núcleo protónico  $K$  tiene un desplazamiento de 1.5 ppm (como ejemplo) lo tendrá independientemente si el equipo es de 9.4 T(400 MHz) o de 11.7 T (500 MHz).<sup>VI</sup>



**Figura 2.4:** Desplazamiento químico de un núcleo  $K$  cuando se encuentra: a) libre de acoplamiento, b) cuando se acopla con un núcleo  $A$ , c) cuando está acoplado a un núcleo  $B$  y d) cuando está acoplado a un núcleo  $D$ . En cada situación se presenta el desplazamiento químico al centro de las señales múltiples. Imagen tomada de [9] y modificada por la autora de esta tesis.

<sup>VI</sup>En caso de expresar el desplazamiento químico en  $Hz$  se deberá mencionar la intensidad de campo magnético al que se trabajó (o bien la frecuencia de resonancia del núcleo estudiado.)

A medida que existe un acoplamiento con un segundo núcleo  $A$ , se tiene un desdoblamiento de la señal del núcleo  $K$  en una señal doble. En el inciso b) de la figura 2.4 se ve la señal doble con una separación que es el valor de la constante de acoplamiento escalar  $J_{KA}$ . El valor se expresa directamente en  $Hz$  y es independiente de la intensidad de campo magnético del equipo. Este acoplamiento es el tercer término de la ecuación (2.28). Asimismo, el desplazamiento químico de  $K$  está al centro de la señal doble.

Si continúa la interacción de  $K$  con otros protones como en moléculas descritas en los incisos c) y d) de la figura 2.4, los términos de desplazamiento químico de cada uno de los núcleos así como los términos de los acoplamientos escalares de cada par de núcleos se deberán incluir en la ecuación (2.28) para describir completamente el sistema. Cabe señalar que el desplazamiento químico de  $K$  seguirá siempre al centro de las señales múltiples que se obtengan por los acoplamientos.

Una vez que se conoce el Hamiltoniano interno, llevar a cabo computas que se desarrollaron para el cómputo cuántico es posible, [8, 11, 12].

### Acoplamiento Directo

Este acoplamiento es el resultado de la interacción directa del campo magnético creado por un dipolo en relación con el campo magnético generado por otro dipolo cercano en el espacio [13]. La interacción de un dipolo  $\mu_1 = \gamma_1 \hbar I$  con un campo generado por un dipolo  $\mu_2 = \gamma_2 \hbar I$  está descrita por la siguiente ecuación

$$E = \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \quad (2.29)$$

El Hamiltoniano que describe la interacción dipolar entre dos núcleos diferentes tiene la expresión dada por la ecuación (2.24), en donde las letras

A, B, C D, E y F se refieren a

$$A = (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) \cdot P_{zi} P_{zj} \quad (2.30)$$

$$B = \frac{-(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})}{4} \cdot [P_{+i} P_{-j} + P_{-i} P_{+j}] \quad (2.31)$$

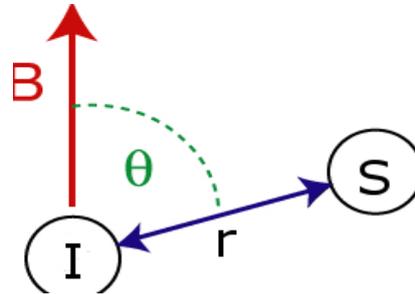
$$C = \frac{-3}{2} \sin \theta_{ij} \cos \theta_{ij} e^{-i\phi} (P_{+i} P_{zj} + P_{zi} P_{+j}) \quad (2.32)$$

$$D = C^* \quad (2.33)$$

$$E = \frac{-3}{4} \sin^2 \theta_{ij} e^{-2i\phi} P_{+i} P_{+j} \quad (2.34)$$

$$F = E^* \quad (2.35)$$

donde  $\theta_{ij}$  se refiere al ángulo que forma la interacción de dos núcleos, sean  $I$  y  $S$  con el campo magnético principal  $B$ . En la figura 2.5 se muestra dicha interacción.



**Figura 2.5:** Ángulo formado entre el campo magnético principal  $B$  y la interacción dipolar entre un núcleo  $I$  y un  $S$ .  $r$  es la distancia entre ambos núcleos. Imagen tomada de <http://en.wikipedia.org/wiki/Residualdipolarcoupling>.

Los términos C y D dan lugar a transiciones en la frecuencia  $\omega_0$  y los términos E y F producen frecuencias a  $2\omega_0$ , mismas que no son observables por equipos convencionales de RMN. A medida que el campo magnético externo aumenta su intensidad (varios teslas), las contribuciones de los términos C, D, E y F se vuelven más débiles hasta volverse cercanas a cero. Bajo esta aproximación de campo alto (considerada la aproximación secular), solamente los términos A y B son importantes y se considerarán dentro del Hamiltoniano dipolar como se presenta a continuación

$$H_D = \left( \frac{\gamma_i \gamma_j h}{4\pi^2} \right) \frac{1}{r_{ij}^3} \cdot [A + B] \quad (2.36)$$

$$H_D = \frac{\left( \frac{\gamma_i \gamma_j h}{4\pi^2} \right) (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})}{r_{ij}^3} \cdot \left[ P_{zi} P_{zj} - \frac{1}{4} (P_{+i} P_{-j} + P_{-i} P_{+j}) \right] \quad (2.37)$$

Cuando una molécula se encuentra disuelta en un disolvente isotrópico, el acoplamiento dipolar se promedia a cero y el Hamiltoniano interno no cuenta con ese término. Sin embargo, cuando una molécula se disuelve en un cristal líquido se promedian los movimientos traslacionales que ella posee y se lleva a cabo el promedio parcial de las rotaciones anisotrópicas. El acoplamiento dipolar  $D_{ij}$  entre núcleos con constantes giromagnéticas  $\gamma_i$  y  $\gamma_j$ , cuyo vector de distancia es  $r_{ij}$ , genera un ángulo  $\theta_{ij}$  (cf. figura 2.5) con el campo magnético principal como se presenta en la siguiente ecuación

$$D_{ij} = \frac{-(\gamma_i \gamma_j h)}{4\pi^2} \frac{1}{2} \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta_{ij} - 1}{r_{ij}^3} \right\rangle \quad (2.38)$$

En estos casos las interacciones intermoleculares son promediadas a cero mientras que las interacciones intramoleculares sobreviven, dando lugar a valores de acoplamiento dipolar  $D_{ij}$ .

La cantidad que se encuentra en el paréntesis angular en la ecuación (2.38) es el promedio tomado sobre todas las moléculas del sistema. Para un par de núcleos dado,  $\frac{-(\gamma_i \gamma_j h)}{4\pi^2}$  es una constante y se puede denominar como  $\mathbf{K}_{ij}$  y  $D_{ij}$  se puede describir como

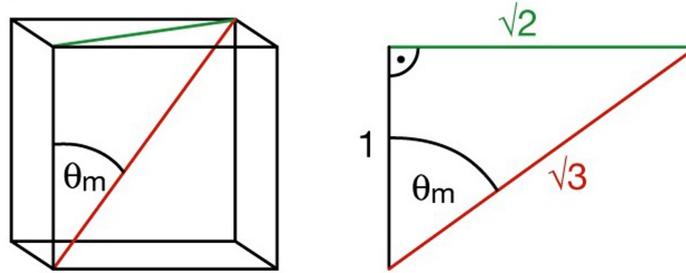
$$D_{ij} = - \left( \frac{\mathbf{K}_{ij}}{r_{ij}^3} \right) \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_{ij} - 1 \rangle. \quad (2.39)$$

Si se consideran 2 núcleos cualesquiera, el hamiltoniano dipolar quedará especificado como

$$H_D = \sum_{i,j(i<j)} 2\pi D_{ij} (3P_{iz}P_{jz} - \mathbf{P}_i \cdot \mathbf{P}_j) \quad (2.40)$$

en donde  $D_{ij}$  es la constante de acoplamiento dipolar y  $P_{iz}$  es la componente en  $z$  del operador de espín  $\mathbf{P}_i$ .

De forma convencional, cuando existen sistemas con movilidad restringida (sólidos, geles) se puede eliminar el acoplamiento dipolar a través de colocar a la muestra físicamente en un ángulo en el que el término  $(3 \cos^2 \theta - 1)$  se vuelve cero. Dicho ángulo es  $54.74^\circ$ , y comúnmente es llamado el ángulo mágico (Figura 2.6).



**Figura 2.6:** La muestra es colocada físicamente en el ángulo mágico para minimizar los acoplamientos dipolares entre los núcleos que forman las moléculas.

Cuando las moléculas están disueltas en sistemas isotrópicos y no hay acoplamiento dipolar, solamente quedan el desplazamiento químico y el acoplamiento escalar,  $J_{ij}$ , para describir el Hamiltoniano interno. La magnitud de  $J_{ij}$  depende del tipo y número de enlaces covalentes conectando a los núcleos  $i$  y  $j$ . De forma convencional, los valores de los acoplamientos escalares son menores a  $10^2$  Hz y se vuelven muy pequeños ( $< 1$ Hz) cuando hay más de 4 – 5 enlaces entre ellos.

El acoplamiento dipolar en moléculas disueltas en cristal líquido da lugar a un espectro con un gran número de señales muy finas y bien resueltas, a interacciones del orden de  $10^3$  Hz, -mucho mayores que las escalares- que no dependen del número de enlaces que conecten a 2 núcleos. Basta con que los núcleos  $i$  y  $j$  esten espacialmente cerca para tener acoplamiento dipolar entre ellos. Debido a la mayor intensidad del acoplamiento -al menos un orden de magnitud mayor- y a la no dependencia del valor de  $D_{ij}$  en el número de enlaces, es que resulta interesante considerar sistemas con movilidad restringida para su uso en Cómputo Cuántico.

En la actualidad solamente un grupo [14] ha utilizado sistemas de 4 qubits con acoplamiento dipolar en soluciones de cristales líquidos. Nosotros estamos proponiendo una molécula con 2 qubits más (6 qubits en total) para su utilización en cómputo cuántico. La caracterización completa del sistema permitirá llevar a cabo las compuertas deseadas en estos sistemas complejos.

El Hamiltoniano interno para dos núcleos,  $K$  y  $S$  disueltos en un cristal líquido se resume en la siguiente ecuación

$$\mathbf{H}_{\text{int}} = -\hbar\omega_0(1 - \delta_K)K_z - \hbar\omega_0(1 - \delta_S)S_z + 2\hbar\pi J_{K,S}K_zS_z + \frac{\hbar\pi D_{K,S}}{4} \left[ K_zS_z - \frac{K_xS_x}{2} - \frac{K_yS_y}{2} \right]. \quad (2.41)$$

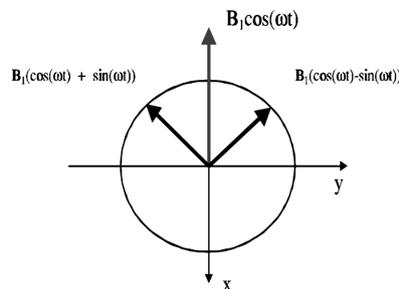
La complejidad en la obtención del hamiltoniano interno de este tipo de sistemas radica en que los núcleos se acoplan fuertemente, es decir, que las diferencias en las frecuencias de Larmor de cada núcleo es comparable al valor del acoplamiento dipolar. Cuando esto sucede, el término Zeeman y los términos de acoplamiento en hamiltoniano interno no conmutan.

Esto hace que los eigenestados de un sistema de espines fuertemente acoplados sean combinaciones lineales de los estados producto de varios espines, por lo que no se puede asignar una señal a un solo núcleo como se hace en sistemas isotrópicos [14].

A pesar de las dificultades en la obtención del hamiltoniano interno para este tipo de sistemas, una vez que se caracteriza se puede llevar a cabo el cómputo cuántico sin problemas [14, 15, 16].

#### 2.1.4. Hamiltoniano Externo

Un sistema en equilibrio térmico puede ser afectado y manipulado a través de la aplicación de un campo magnético externo ( $\mathbf{B}_1$ ) ortogonal al campo magnético principal ( $\mathbf{B}_0$ ). En RMN este campo magnético  $\mathbf{B}_1$  es un campo oscilante idéntico a la suma de dos componentes que giran en sentidos opuestos como se presenta en la figura 2.7.



**Figura 2.7:** El pulso de radiofrecuencia aplicado es un sistema oscilante con componentes rotando en direcciones contrarias. Imagen tomada de [17]

La aplicación del pulso  $\mathbf{B}_1$  provoca una torca entre el momento angular de los núcleos y el campo magnético aplicado,  $-\gamma\mathbf{P} \times \mathbf{B}_1$ , en torno al eje de aplicación de  $\mathbf{B}_1$ . La intensidad de  $\mathbf{B}_1$  suele ser mucho menor al campo magnético principal (unos cuantos Gauss) y su frecuencia asociada,  $\omega_1$ , cae en el rango de la radiofrecuencia del espectro electromagnético.

Cuando  $\omega_1$  es muy cercana a la separación de los niveles de energía ( $\omega_0$ , resultado del efecto Zeeman, ecuación (2.7)), el núcleo entrará en resonancia y podrá cambiar de un nivel a otro dentro del marco giratorio<sup>VII</sup>. Dentro de este marco giratorio, la frecuencia de precesión efectiva será

$$\Omega = \gamma\mathbf{B}_0 - \omega_1 = \omega_0 - \omega_1.$$

Al tener un marco giratorio, la aplicación de los pulsos de radiofrecuencia se hace a lo largo del plano  $x - y$  formando un ángulo  $\varphi$  con respecto al eje  $x$  como se presenta en la figura 2.8

El Hamiltoniano de un pulso de radiofrecuencia quedará representado por

$$H_{rf} = -\hbar\omega_1 I_\varphi = -\hbar\gamma\mathbf{B}_1 I_\varphi \quad (2.42)$$

y  $\varphi$  se conoce como la fase en la que se aplica el pulso de radiofrecuencia. Convencionalmente, la aplicación de  $\varphi$  se da en cualquiera de los ejes  $x, y, -x$  ó  $-y$  (figura 2.8). Un pulso de radiofrecuencia en resonancia aplicado con una fase arbitraria  $\varphi$  y con una duración de pulso  $\tau_p$  se puede describir a través del propagador

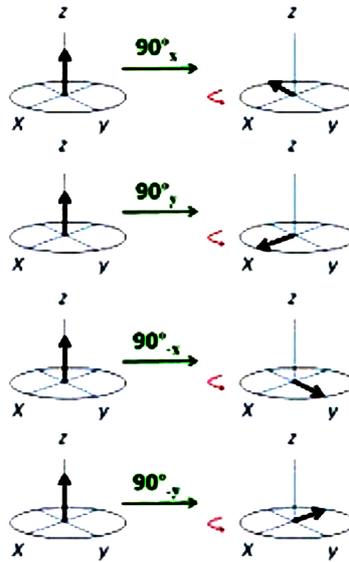
$$\Phi_\varphi^{\mathbf{I}} = e^{-i\omega_1\tau_p I_\varphi} = e^{-i\theta I_\varphi}$$

donde  $\theta = \omega_1\tau_p$ .

El pulso de radiofrecuencia es un operador que actuará sobre la matriz de densidad en el equilibrio, y como los operadores de proyección del momento angular aplicados dos veces en la misma fase dan lugar a la Identidad, i.e.,  $P_x^2 = P_y^2 = \mathcal{I}$ , el pulso se describe como

---

<sup>VII</sup>De forma experimental para poder llevar a cabo la detección de las señales en RMN se utiliza un proceso llamado down-shifting, el cual se lleva a cabo utilizando un mezclador que multiplica la señal del experimento con una señal generada electrónicamente como referencia  $S_{ref} = \cos\omega_1 t$ . A la salida del mezclador se tiene el producto:  $S_{ref}S_{fid} = \cos\omega_1 t \cos\omega_0 t = \frac{1}{2}[\cos(\omega_1 + \omega_0)t + \cos(\omega_1 - \omega_0)t]$ . El primer término es la suma de las dos frecuencias. Si ambas son iguales entonces se tendrá básicamente el  $\cos(2\omega_0)$  y se elimina con un filtro, mientras que el segundo término es la diferencia de frecuencias. A esta diferencia se le llama  $\Omega$  ( $\Omega = \omega_1 - \omega_0$ ) y es la que se detecta, por lo que se dice que la detección se hace dentro del marco giratorio.



**Figura 2.8:** Aplicación de diferentes fases  $\varphi$  a un sistema en equilibrio. La imagen superior aplicará un pulso de  $90^\circ$  en la fase  $x$  lo que provoca que la magnetización se vaya hacia  $-y$ . La segunda imagen desde arriba, presenta la aplicación de  $90^\circ$  en la fase  $y$  y el efecto que provoca es que la magnetización quede sobre el eje  $x$ . La tercera imagen considera la aplicación de un pulso  $90^\circ$  en la fase  $-x$  y el resultado es que la magnetización quedará sobre el eje  $y$ . Finalmente la imagen inferior presenta la aplicación de un pulso de  $90^\circ$  en la fase  $-y$  y el resultado es que se tendrá sobre el eje  $-x$ . Imagen tomada de [18].

$$R_x(\theta) = e^{-i\theta P_x} \approx \mathcal{I} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2iP_x \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \begin{bmatrix} \cos(\frac{\theta}{2}) & -i \sin(\frac{\theta}{2}) \\ -i \sin(\frac{\theta}{2}) & \cos(\frac{\theta}{2}) \end{bmatrix} \quad (2.43)$$

$$R_y(\theta) = e^{-i\theta P_y} \approx \mathcal{I} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) - 2iP_y \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \begin{bmatrix} \cos(\frac{\theta}{2}) & -\sin(\frac{\theta}{2}) \\ \sin(\frac{\theta}{2}) & \cosh(\frac{\theta}{2}) \end{bmatrix}. \quad (2.44)$$

Este Hamiltoniano externo también se puede tratar como si fuera una perturbación al Hamiltoniano interno,  $H_{int}$  (ecuación 2.21), cuando se considera que la magnitud  $\mathbf{B}_1(\mathbf{t})^{\text{viii}}$  es mucho menor que la del campo magnético principal  $\mathbf{B}_0$  y el término dominante es  $H_{int}$ . El efecto de la radiofrecuencia se puede deducir a partir de la teoría de perturbaciones dependiente del tiempo [19].

El Hamiltoniano completo de un sistema de dos espines,  $K$  y  $S$ , con núcleos presentes en una disolución isotrópica, con la consideración de acoplamiento débil y la interacción de la radiofrecuencia quedaría expresado

<sup>viii</sup>Típicamente del orden de unos cuantos Gauss ( $1G = 10^{-4}T$ )

$$H_{total} = -\hbar\omega_{0,K}K_z - \hbar\omega_{0,S}S_z + \hbar 2\pi J K_z S_{2z} + i\omega_1 I_{K,\varphi} + i\omega_2 I_{S,\varphi} \quad (2.45)$$

en donde  $\varphi$  será un pulso aplicado en cualquiera de las cuatro direcciones  $x, y, -x$  ó  $-y$ .

### 2.1.5. Evolución del sistema en RMN

La evolución temporal del operador de densidad está dada por la ecuación de Liouville-von Neuman (que se puede deducir a partir de la ecuación de Schrödinger):

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, H] \quad (2.46)$$

en donde  $H$  es el operador Hamiltoniano del sistema y  $\rho$  es el operador matriz de densidad. Si el Hamiltoniano ( $H$ ) conmuta con el operador de densidad, entonces  $\rho$  es constante. Asimismo, si  $H$  es independiente del tiempo entonces  $\rho$  puede quedar descrita por

$$\rho(t) = e^{-(\frac{i}{\hbar})Ht} \rho(0) e^{(\frac{i}{\hbar})Ht} \quad (2.47)$$

El operador unitario  $U = e^{-(\frac{i}{\hbar})Ht}$  se conoce como el operador de evolución o también como el propagador. La ecuación 2.47 en términos del propagador queda descrita como

$$\rho(t) = U \rho(0) U^\dagger \quad (2.48)$$

Cuando el Hamiltoniano no es independiente del tiempo pero puede dividirse en un número finito de términos independientes del tiempo (aunque no necesariamente conmuten entre sí) actuando durante intervalos finitos, la evolución del operador de densidad puede tener un régimen “sub Hamiltoniano” como

$$\rho(t) = e^{-i\frac{H_n t_n}{\hbar}} \dots e^{-i\frac{H_2 t_2}{\hbar}} \underbrace{\left[ e^{-i\frac{H_1 t_1}{\hbar}} \rho(0) e^{i\frac{H_1 t_1}{\hbar}} \right]}_{H_1 t_1} e^{i\frac{H_2 t_2}{\hbar}} \dots e^{i\frac{H_n t_n}{\hbar}} \quad (2.49)$$

Esta expresión es muy útil para entender los experimentos de RMN que consisten en periodos donde hay aplicación de pulsos y periodos de libre evolución. Así se podrán ir considerando los periodos “sub Hamiltonianos” en diferentes momentos de las secuencias de pulsos que se utilizarán más adelante.

### 2.1.6. Detección de la señal en RMN

Como se mencionó en la sección 2.1.2, la matriz de densidad reducida en el equilibrio (ecuación (2.20)) está asociada con la proyección en  $z$  del momento angular  $I_z^{\text{IX}}$ . De aquí en adelante tomaremos la convención de la comunidad de RMN de utilizar  $I$  como el momento angular y sus proyecciones en los diferentes ejes como  $I_z, I_x$  y  $I_y$  así como  $\hbar = 1$  a menos que se diga explícitamente lo contrario.

Si se aplica un pulso de radiofrecuencia  $\omega_1$  sobre el eje  $x$  al sistema en equilibrio durante un tiempo  $t_p$  (ecuación (2.42)), el Hamiltoniano externo ( $H_{rf}$ ) correspondiente será

$$H_{rf} = -\omega_1 I_x.$$

Este Hamiltoniano provoca una evolución del sistema de acuerdo con la ecuación (2.47) que está dada por

$$\rho(t) = e^{-iH_{rf}t_p} \rho(0) e^{iH_{rf}t_p},$$

y si se sustituye el Hamiltoniano correspondiente se tiene

$$\rho(t) = e^{-i\omega_1 t_p I_x} I_z e^{i\omega_1 t_p I_x}. \quad (2.50)$$

A partir de la ecuación (2.50) y considerando la identidad

$$e^{-i\theta I_x} I_z e^{i\theta I_x} = \cos(\theta I_z) - \sin(\theta I_y)$$

se reescribe la matriz de densidad como

$$\rho(t) = \cos(\omega_1 t_p) I_z - \sin(\omega_1 t_p) I_y. \quad (2.51)$$

Una vez que se aplicó un pulso se tiene un periodo de tiempo en el que solamente el Hamiltoniano interno es responsable de la evolución (a esto le

---

<sup>IX</sup>A partir de este momento, consideraremos a la proyección del momento angular como  $I_z$ . Estrictamente se trata del valor esperado de la proyección en  $z$  del momento angular  $\langle \mathbf{I}_z \rangle(t) = \frac{1}{2} [C_\alpha^*(t)C_\beta(t) + C_\beta^*(t)C_\alpha(t)]$

llamamos una evolución sub Hamiltoniana). En caso de tener un sistema sin acoplamiento, el Hamiltoniano interno se describe como  $H_{int} = -\omega_0 I_z$ . De la ecuación (2.51) se puede ver que si el Hamiltoniano interno actúa sobre  $\rho$ , el primer término no tendrá efecto y es el segundo término el cual sí presentará una rotación alrededor del eje  $z$  como se ve a continuación

$$\begin{aligned} -\sin(\omega_1 t_p) I_y \xrightarrow{-\omega_0 t I_z} &= -\sin(\omega_1 t_p) [\cos(\omega_0 t) I_y - \sin(\omega_0 t) I_x] \\ &= -\sin(\omega_1 t_p) \cos(\omega_0 t) I_y + \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_0 t) I_x \end{aligned} \quad (2.52)$$

en donde la magnetización que se induce en el eje  $x$  es  $M_x(t) = \sin(\omega_1 t_p) \sin(\omega_0 t)$  y en el eje  $y$  es  $M_y(t) = -\sin(\omega_1 t_p) \cos(\omega_0 t)$ . Si  $\omega_1 t_p = \frac{\pi}{2}$  es decir, se aplica un pulso de  $90^\circ$ , entonces la magnetización inducida en  $x$  y en  $y$  se vería simplificada como una señal exponencial

$$M_y + iM_x = i \sin(\omega_0 t) - \cos(\omega_0 t) = -e^{-i\omega_0 t}. \quad (2.53)$$

La inducción de campo magnético que provoca esta señal en el receptor es una señal que tendrá la contribución de la exponencial anterior así como la fase del receptor y el decaimiento natural del proceso de relajación de la señal. Este decaimiento no proviene del Hamiltoniano interno, sino de la interacción del sistema con el entorno dando lugar a una relajación transversal (ver sección 2.1.7) hasta llegar al equilibrio.

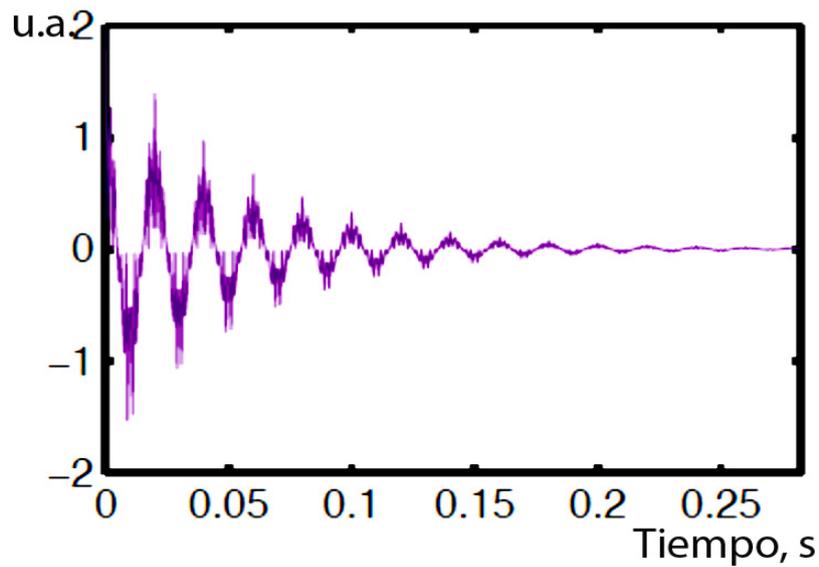
A la representación gráfica de este decaimiento se le conoce como el FID (decaimiento libre inducido, free induction decay) y tiene la forma que se muestra en la figura 2.9.

A esta señal en el dominio del tiempo se le aplica una transformada de Fourier para pasarla al dominio de las frecuencias dando lugar a una señal que tendrá una contribución de absorción  $\mathbf{A}(\omega)$  y una de dispersión  $\mathbf{D}(\omega)$ , descrita por la siguiente ecuación

$$S(\omega) = B [\mathbf{A}(\omega) + i\mathbf{D}(\omega)] e^{i\phi}. \quad (2.54)$$

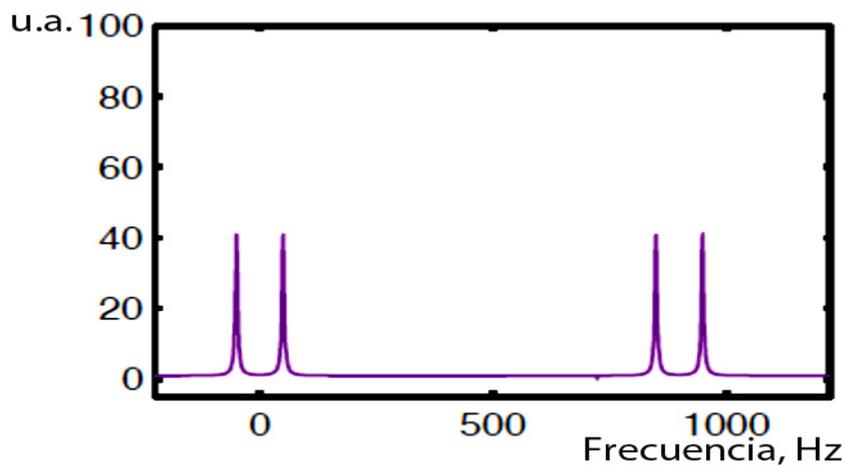
Generalmente, en los espectros de RMN, siempre se presenta la parte real de  $S(\omega)$  que matemáticamente se ve representada como

$$Re [S(\omega)] = B [\cos \phi \mathbf{A}(\omega) - \sin \phi \mathbf{D}(\omega)] \quad (2.55)$$



**Figura 2.9:** Imágen del FID. Señal que se induce en los detectores que se encuentran en el plano  $x - y$ . El eje de las  $x$  representa tiempo en segundos y el eje de las  $y$  representa amplitud de la señal inducida en el receptor en mV.

y la transformada de Fourier de esta señal da lugar a un espectro como se muestra en la figura 2.10.



**Figura 2.10:** Espectro de RMN en el dominio de frecuencias, resultado de la aplicación de la transformada de Fourier al FID. Esquema de la parte real. El eje de las  $x$  representa frecuencias en Hz y el de las  $y$  la intensidad en unidades arbitrarias.

De las ecuaciones (2.43) y (2.44) observamos que existen dos casos especiales y muy utilizados en RMN, cuando  $\theta$  ( $\omega_1 t_p$ ) es igual a  $\theta = \frac{\pi}{2}$  o bien es  $\theta = \pi$ . En el primer caso se tiene una igualdad y en el segundo la

inversión de poblaciones. Esto significa que una vez que pulsos de  $\frac{\pi}{2}$  o  $\pi$  se han aplicado al sistema, la distribución de poblaciones no es aquella del equilibrio térmico. El regreso al equilibrio necesita que el sistema aporte energía al medio, y esto se conoce como relajación (ver sección 2.1.7).

Resumiendo, es importante resaltar que en el marco de referencia del laboratorio la magnetización siempre precesará alrededor del eje  $z$  (obedeciendo al campo magnético principal) con una frecuencia correspondiente a la frecuencia de Larmor. Si después se aplica un pulso de, por ejemplo,  $\frac{\pi}{2}$ , se tendrá una corriente eléctrica alternante inducida por la precesión de la magnetización nuclear que se detectará por las bobinas localizadas en el plano transversal. Básicamente, esta señal es la que se utiliza en un equipo de RMN convencional. Esta señal no es constante en amplitud y decae con el tiempo después del pulso de radiofrecuencia en forma exponencial (figura 2.9) a la que se le aplica una transformada de Fourier dando lugar a la figura 2.10.

### 2.1.7. Relajación nuclear

Una vez que se aplica un pulso de  $\frac{\pi}{2}$ , el ensamble de espines nucleares presenta una magnetización resultante en el plano perpendicular al campo magnético principal y precesa alrededor de éste. Como ésta es una situación fuera del equilibrio existen dos procesos diferentes que ocurrirán de forma simultánea. Uno de ellos se conoce como la relajación transversal y el otro como la relajación longitudinal. Dentro del formalismo de matrices de densidad, la relajación del sistema se incluye aumentando un término que lo describa. Un sistema con espín de  $\frac{1}{2}$  contará con la relajación longitudinal y la transversal de acuerdo con

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathbf{H}_{\text{int}}] - \frac{1}{\hbar} R \quad (2.56)$$

en donde  $\mathbf{H}_{\text{int}}$  es el Hamiltoniano interno de la molécula,  $\rho$  la matriz de densidad y  $R$  es la matriz de relajación fenomenológica. De forma más general, se puede describir la relajación de cualquier sistema de espín considerando un Hamiltoniano perturbativo dependiente del tiempo de acuerdo con

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{\hbar} [\rho, \mathbf{H}_{\mathbf{T}(t)}] \quad (2.57)$$

considerando que  $\mathbf{H}_{\mathbf{T}(t)} = \mathbf{H}_{\text{int}} + \mathbf{H}_{\mathbf{R}(t)}$ .  $\mathbf{H}_{\mathbf{R}(t)}$  es el término perturbativo

dependiente del tiempo que contiene todas las interacciones que permiten al sistema volver a su equilibrio. Para simplificar la solución de la ecuación (2.57) se pueden eliminar los términos independientes del tiempo de  $\mathbf{H}_{\mathbf{T}(t)}$  y reescribir un Hamiltoniano efectivo ( $\mathbf{H}_{\mathbf{T}(t)}^*$ ) como se muestra a continuación

$$\mathbf{H}_{\mathbf{T}(t)}^* = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}_{\text{int}}t} H_R(t) e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}_{\text{int}}t} \quad (2.58)$$

Al reescribir el Hamiltoniano, la matriz de densidad que incluye la relajación quedará escrita

$$\rho^R(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}_{\text{int}}t} \rho(t) e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{H}_{\text{int}}t} \quad (2.59)$$

en donde los elementos de la diagonal  $\rho_{ii}^R(t)$  harán referencia a la dependencia temporal de las poblaciones de los eigenestados asociados a la relajación longitudinal y los elementos fuera de la diagonal  $\rho_{ij}^R(t)$  describen a la dependencia temporal de las coherencias entre diferentes eigenestados asociados a la relajación transversal. La derivada de las componentes de la diagonal  $\frac{d\rho_{ii}^R(t)}{dt}$  da la razón a la que la población de un eigenestado cambia. Ya que la población total del sistema de espín es constante, la siguiente restricción tiene que satisfacerse  $\frac{d}{dt} \sum_i \rho_{ii}^R(t) = 0$ . Por lo que la derivada de los términos fuera de la diagonal  $\frac{d\rho_{ij}^R(t)}{dt}$  con  $i \neq j$  dará la razón a la que cada coherencia decae.

Si consideráramos un solo núcleo, los efectos fenomenológicos de la relajación se pueden considerar utilizando el modelo de la transformación de la matriz de densidad

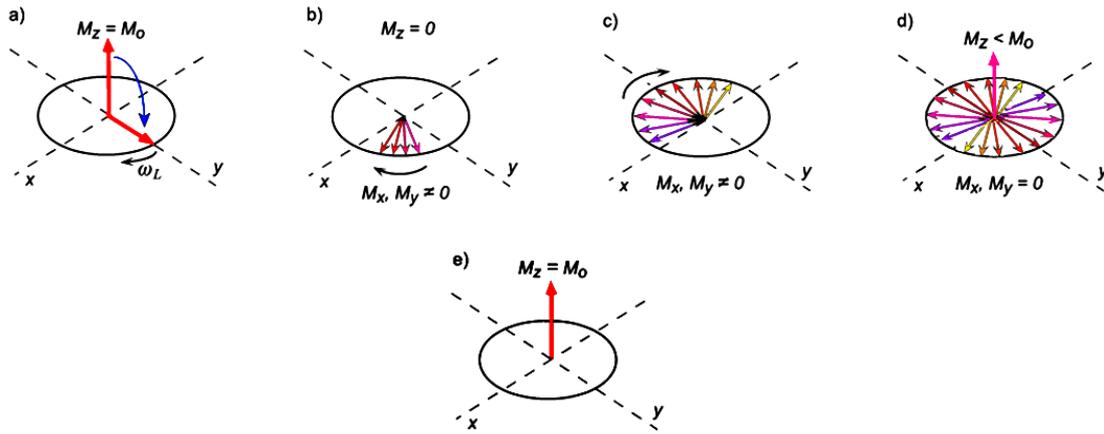
$$\begin{bmatrix} a & b \\ b^* & 1-a \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} (a-a_0)e^{-\frac{t}{T_1}} + a_0 & be^{-\frac{t}{T_2}} \\ b^*e^{-\frac{t}{T_2}} & (a_0-a)e^{-\frac{t}{T_1}} + 1-a_0 \end{bmatrix} \quad (2.60)$$

en donde  $T_1$  y  $T_2$  se conocen como las tasas de relajación espín-red (longitudinal) y espín-espín (transversal) respectivamente y  $a_0$  caracteriza la población en el estado de equilibrio [20].

### Relajación Transversal

Este tipo de relajación es la responsable de la desaparición de los componentes de la magnetización nuclear,  $\mathbf{M}$ , que son perpendiculares al campo magnético principal  $\mathbf{B}_0$ . Esta relajación se debe a la pérdida de coherencia

en el movimiento precesional de los espines (conocido como el desfaseamiento) causado por la existencia de una variedad de frecuencias de precesión del ensamble de espines. Este tipo de relajación también se conoce como *espín-espín*. Esta dispersión progresiva en las frecuencias de precesión de cada núcleo da como resultado una reducción en las componentes transversales de la Magnetización  $M_x$  y  $M_y$ . En la figura 2.11 se presenta un esquema de este tipo de relajación.



**Figura 2.11:** Esquema de la relajación transversal. a) Orientación de la magnetización una vez que se aplica un pulso de  $90^\circ$ . b) Evolución temporal y el inicio del desfaseamiento de la magnetización en  $M_x$  y  $M_y$ . c) Con un tiempo mayor de evolución, el desfaseamiento es mayor. d) Desfaseamiento generalizado en el plano  $x-y$  y una recuperación incompleta de la magnetización  $M_z < M_0$ . e) Relajación completa del sistema en donde  $M_z = M_0$ . Imágen tomada de [9]

El decaimiento de la componente transversal de la magnetización nuclear se puede describir por una ecuación diferencial fenomenológica con la siguiente forma [21]

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = \frac{-M_{x,y}}{T_2} \quad (2.61)$$

donde  $T_2$  es conocido como el tiempo de relajación transversal o *espín-espín*. La solución a la ecuación (2.61) es directa y se presenta a continuación

$$M_{x,y} = M_0 e^{\frac{-t}{T_2}} \quad (2.62)$$

y en donde  $M_0$  es el valor inicial de la magnetización transversal después de la aplicación del primer pulso de radiofrecuencia. Cuando se obtiene

el espectro de RMN y se aplica la transformada de Fourier al FID, este decaimiento da lugar a un ensanchamiento de las señales de resonancia.

### Relajación Longitudinal

Al mismo tiempo que se lleva a cabo la relajación transversal, la componente longitudinal de la magnetización nuclear también busca recuperar el equilibrio justo después de haberse aplicado el pulso de radiofrecuencia. La recuperación de la componente  $M_z$  está relacionada con las transiciones entre los niveles del espín nucleares. Cuando  $M_z = 0$ , justo después de haber aplicado un pulso de  $\frac{\pi}{2}$ , las poblaciones de los niveles  $m = \pm\frac{1}{2}$  (para un núcleo con espín  $\frac{1}{2}$ ) son igualadas. La tendencia natural del sistema es a liberar la energía que tiene en exceso afectando las transiciones de los estados de mayor hacia los de menor energía hasta que la distribución de Boltzmann quede reestablecida. Cuando dicha transición ocurre, se lleva a cabo el intercambio de energía entre el sistema de espines y el medio ambiente (comúnmente llamado *red o lattice*). Análogamente al caso anterior, la ecuación fenomenológica que describe este tipo de relajación es [21]

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.63)$$

y su solución es

$$M_z = M_0(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}). \quad (2.64)$$

Es importante mencionar que este tipo de relajación no puede ser medida directamente ya que no induce una señal eléctrica en las bobinas de los detectores que se encuentran ubicadas en el plano  $x - y$ .

Los tiempos de relajación  $T_1$  y  $T_2$  son parámetros característicos de cada sistema y sus magnitudes dependen de factores como la temperatura, el estado de agregación molecular, movilidad molecular, magnitud de campo magnético externo, etc. Generalmente  $T_1 \geq T_2$  teniendo la igualdad en estado líquido. Por otro lado, en estado sólido con sólidos cristalinos los valores de  $T_2$  son muy pequeños dando lugar a señales muy anchas y con ello baja sensibilidad para su detección. Para el caso de llevar a cabo cómputo cuántico, estos dos tiempos de relajación serán determinantes en la implementación de compuertas y algoritmos cuánticos. El cómputo se podrá hacer siempre que la relajación -en cualquiera de sus acepciones-

no haya sido significativa.

### 2.1.8. Obtención del Hamiltoniano interno de un sistema

RMN es una de las técnicas en las que la elucidación estructural molecular forma parte fundamental dentro de la Química Moderna. La obtención de los valores de desplazamiento químico y del acoplamiento escalar forman parte del tren de experimentos que se llevan a cabo de forma rutinaria. No resulta sorprendente que a partir de un espectro protónico simple se puedan obtener dichos parámetros. Sin embargo, cuando las moléculas empiezan a ser más complejas, en donde dos o más núcleos tienen el mismo desplazamiento químico y no se logra distinguir quién está acoplado con quién, es cuando se llevan a cabo experimentos más sofisticados que den la información deseada.

#### Moléculas en disolución isotrópica

La RMN en dos dimensiones <sup>x</sup> vio su nacimiento dentro del grupo de investigación de Ernst [22] cuando explicó el desarrollo de los experimentos de correlación homonuclear comúnmente llamados COSY. Este experimento se basa en la transferencia de polarización a través de un pulso de mezclado entre los núcleos que están acoplados a través de enlaces, es decir, que presentan acoplamiento escalar  $J$ . Con este experimento se puede obtener el mapa de acoplamiento escalar de la molécula, esto es, el sistema de espín a 3 enlaces de distancia. La interpretación presenta señales en la diagonal del espectro correspondientes a los desplazamientos químicos de cada núcleo, y señales fuera de la diagonal que representan

---

<sup>x</sup>La RMN bidimensional es un experimento que surge con la RMN de pulsos y la posterior transformada de Fourier. Se caracteriza básicamente por tener 3 diferentes intervalos de tiempo: preparación, evolución y detección. Durante el tiempo de preparación se genera la magnetización transversal a través de un pulso de  $90^\circ$ . El tiempo de evolución  $t_1$  es el tiempo en el que se presentan una serie de eventos. Por un lado la evolución del hamiltoniano interno, e.g. precesión de Larmor, generación de acoplamientos espín-espín, etc y por otro lado, la aplicación de hamiltonianos externos a través de pulsos de radiofrecuencia y/o de gradientes de campo magnético que den lugar a transferencias de polarización, selección de coherencias, etc. Finalmente la detección de la señal se lleva a cabo durante el tiempo  $t_2$ . Cuando una secuencia de pulsos se repite continuamente con una variación en el tiempo  $t_1$ , se logra generar un pseudo FID al que se le puede aplicar una primera transformada de Fourier dando lugar a la frecuencia  $F_1$  de los espectros en 2D. La transformada de Fourier de la señal detectada en el tiempo  $t_2$ , dará lugar a la frecuencia  $F_2$ . Cuando el experimento es homonuclear, ambos tiempos se llevan a cabo en el mismo canal, e.g. protón, mientras que si se trata de un experimento bidimensional, el tiempo en  $t_1$  ocurrirá en un canal de detección, e.g.  $^{13}\text{C}$  y el segundo tiempo  $t_2$  se dará en otro canal de detección, e.g. protón.

núcleos que tienen acoplamiento escalar a 3 enlaces de distancia. Más detalles de este experimento se pueden encontrar en la referencia [22].

Una variante muy importante del COSY convencional es el COSY-45, en donde el segundo pulso se da a  $45^\circ$ , lo que genera una inclinación diferente en las señales del espectro en función del tipo de acoplamiento que se lleve a cabo, e.g. inclinación de la señal hacia la derecha indica acoplamiento vecinal e inclinación hacia la izquierda indica acoplamiento geminal. Esta inclinación es el resultado de tener un acoplamiento con valores de  $J > 0$  o bien  $J < 0$ . En este trabajo se utilizó este experimento para establecer el signo relativo de los valores de  $J$  homonuclear y a partir de él se establecieron los signos heteronucleares.

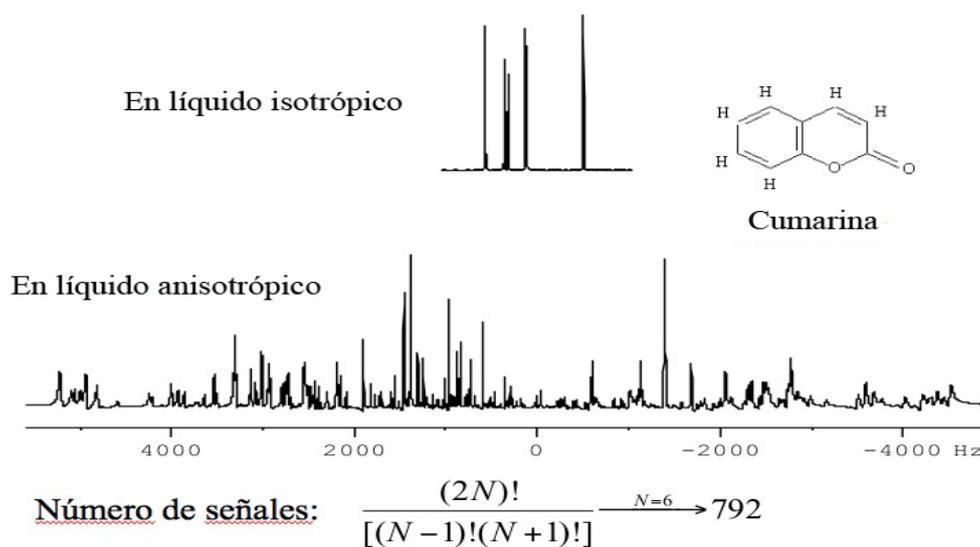
Nuevamente el grupo de Ernst presentó otro tipo de experimento bidimensional en 1975 conocido como *J-resolved* [2] y fue mejorado por el grupo de Bax [23]. En este experimento se tiene en F2 la evolución convencional del sistema en donde desplazamientos químicos y acoplamientos químicos (tanto homonucleares como heteronucleares) se dejan evolucionar. En F1 se reenfoca el desplazamiento químico dejando solamente el acoplamiento químico homonuclear. De ahí que este experimento siga siendo uno de los más socorridos para la obtención de los valores de acoplamiento escalar ( $J$ ) y su distinción entre acoplamiento homonuclear y heteronuclear. En este trabajo se utilizó este experimento para distinguir los acoplamientos homonucleares como se presentará en la sección de resultados. En el anexo (la sección 5.1.1) se explica con producto de operadores la secuencia de pulsos así como la forma de interpretar el espectro.

Aún cuando los experimentos de correlación heteronuclear son muy socorridos, e.g. HSQC ó HMQC, en este estudio no fueron utilizados. Para obtener los hamiltonianos internos de todas las moléculas en disolución isotrópica analizadas bastaron los experimentos unidimensionales protónicos y de carbono-13, *J-resolved* y las variantes de *COSY*. En algunos casos se hicieron modificaciones a las secuencias de pulsos para optimizar resultados e incluso se propusieron secuencias de pulsos comparativas para obtener los signos relativos de  $J$  heteronuclear utilizando transferencias de polarización (ver sección 3.1.4). De este trabajo se generó un primer artículo que se encuentra en la sección IV.

### Moléculas en disolución anisotrópica: Cristales líquidos

En sistemas acoplados con interacciones dipolares residuales, como es el caso de las moléculas disueltas en cristales líquidos, los espectros de RMN dan lugar a un gran número de señales como resultado de dichas interacciones. Más aún los acoplamientos dipolares dependen del tamaño y forma de la molécula. Un análisis de primer orden en estos espectros es muy laborioso y el Hamiltoniano se debe diagonalizar numéricamente.

Cuando las moléculas están disueltas en cristales líquidos el número de señales, resultado del acoplamiento dipolar, crece como  $\frac{(2N)!}{(N-1)!(N+1)!}$  donde  $N$  es el número de núcleos activos en RMN. En la siguiente figura se ilustra un comparativo entre el número de señales de la coumarina disuelta en acetona- $d_6$  y en un cristal líquido.



**Figura 2.12:** Comparativo del número de señales de la coumarina disuelta en un disolvente isotrópico (acetona- $d_6$ ) y en un cristal líquido. Espectro obtenido experimentalmente en IQC en un equipo Bruker Avance III de 600 MHz en una sonda dual  $^{19}F$  y  $^1H$ .

La complejidad del espectro unidimensional hace difícil la obtención del hamiltoniano interno de forma inmediata como sucede en moléculas disueltas en solventes isotrópicos.

Uno de los experimentos que ayuda a la simplificación del espectro y obtención de desplazamientos químicos anisotrópicos es utilizando la estrategia

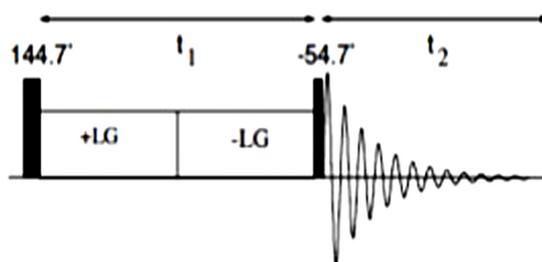
que desarrollaron Lee y Goldburg [24]. En ese experimento se presentó que la aplicación de un pulso de radiofrecuencia fuera de resonancia con una relación

$$\Delta LG = \frac{\sqrt{2}}{2}\omega_1$$

produce un campo magnético efectivo que corresponde al ángulo mágico con respecto al campo magnético principal  $\theta = \tan^{-1}(\sqrt{2})$ . Con este campo magnético en el ángulo mágico, los núcleos precesan rápidamente dando como resultado la cancelación del acoplamiento dipolar y dejando exclusivamente al desplazamiento químico anisotrópico. Para que el efecto de la cancelación sea completa, se cambia la frecuencia y la fase de irradiación (LG) en periodos sucesivos [25] de

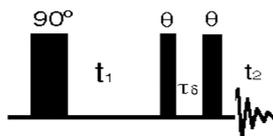
$$\tau = \frac{2\pi}{\omega_1} \sqrt{\frac{2}{3}}$$

que corresponde a una rotación de  $2\pi$  alrededor del eje del ángulo mágico.



**Figura 2.13:** Secuencia de pulsos para la cancelación del acoplamiento dipolar y conocer el desplazamiento químico anisotrópico.

Una mejora a el experimento de Lee y Goldburg fue la versión bidimensional desarrollada por el grupo de Kumar [25] donde se utiliza la estrategia de desacoplamiento dipolar en F1 dejando solamente el desplazamiento químico anisotrópico y en F2 se deja desarrollar el experimento completo. Una vez que se obtienen los desplazamientos químicos anisotrópicos, se busca la obtención de los valores de acoplamiento dipolar. Es aquí cuando otras variantes de COSY se han utilizado. Este tipo de experimentos son: Z-COSY[26], soft-COSY[27], E-COSY[28][29], así como experimentos en donde se llevan a cabo correlaciones múltiple cuánticas vs las simple cuánticas para obtención de sistemas de espín más completos y valores de constantes de acoplamiento dipolar (MQ)-SQ [29].



**Figura 2.14:** Secuencia de pulsos del experimento Z-COSY.

Una variante del experimento Z-COSY [26] presentado en la figura 2.14 la llevó a cabo el grupo de Kumar [30] en donde se considera que, aún en ausencia de relajación, la perturbación de la población de un sistema de forma selectiva (seleccionando una transición) provoca una perturbación en las intensidades de las transiciones directamente unidas a ella. Esta perturbación puede darse de forma progresiva (con el aumento en la intensidad de la señal) o bien regresiva (en donde la señal disminuye su intensidad llegando a valores negativos). La medición de este estado perturbado utilizando pulsos de ángulos muy pequeños permite ver directamente las transiciones que están conectadas.

La implementación de la medición de esta perturbación a través de una inversión de poblaciones y posterior pulso de detección en un experimento bidimensional lo llevó a cabo el grupo de Rani [30] con una secuencia como la presentada en la figura 2.14. Y a partir de conocer las interacciones progresiva o regresiva se generan mapas de interacciones y conexiones. A partir de dichos mapas se puede construir una matriz de correlación y analizarla de forma automatizada con el programa ELEV (utilizado en [30]), obteniéndose la diagonalización del Hamiltoniano y los valores del acoplamiento dipolar buscado.

Cuando el sistema se vuelve muy complejo y el análisis del espectro se vuelve sumamente complicado, se tiene la posibilidad de utilizar ajustes matemáticos del espectro directamente, a partir de pulsos no selectivos en el estado térmico convencional. Esta vía se conoce como el ajuste de la forma de la línea (lineshape fitting) y ha sido utilizado ampliamente [31, 32, 33, 34] y [35].

Para hacer este ajuste se requiere mucho tiempo de cómputo y queda limitado cuando se presentan mínimos locales. Por esta razón, los algoritmos genéticos y neuronales surgen como alternativa ya que permiten hacer búsquedas sin enfrascarse en mínimos locales y han tenido resultados impresionantes [36, 37, 38] y [39]. Estos métodos sí pueden usarse para

espacios grandes de búsqueda y son útiles cuando las moléculas no son simétricas.

Como parte de la investigación que se llevó a cabo en este trabajo junto con el Dr. Jingfu Zhang y el estudiante Denis-Alexander Trottier, se desarrolló un programa de ajustes de línea base en el que la asignación espectral se incorpora al problema de optimización numérica y que se puede desarrollar en una computadora de escritorio. Esta estrategia de optimización global se basa en la inclusión de perturbaciones aleatorias diseñadas para escapar de los mínimos locales. Este programa lo denominamos NAFONS (Non- Assigned Frequency Optimization for NMR Spectra) y fue utilizado de forma satisfactoria para resolver el hamiltoniano interno del 2,3-difluoro benzaldehído disuelto en ZLI-1167<sup>XI</sup>.

En NAFONS, la identificación de las transiciones se codifica como la función objetivo y en cada evaluación de esta función se seleccionará de forma automática un grupo de transiciones que se ajustarán al grupo experimental de transiciones. Así NAFONS escoge las transiciones de entre estos dos grupos.

Las frecuencias experimentales de las  $n$  señales con mayor intensidad (medida como mayor área bajo la curva) se almacenan en el vector  $F^{exp}$ . El proceso de optimización tiene un vector  $x_0$ , con parámetros arbitrarios que usaremos para definir al Hamiltoniano y se siguen los siguientes pasos:

- Encontrar un mínimo de  $x^*$  con  $f = \sum_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2$ , donde  $F^{sim}$  es el vector que tiene las frecuencias en orden creciente de las  $n$  transiciones simuladas con mayor valor de la integral.
- Actualizar el valor inicial estimado:  $x_0 \rightarrow x^*$
- repetir los pasos 1 y 2 nuevamente hasta obtener  $f = \sum_j w_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2$ , donde  $w$  se fija de antemano de acuerdo a la precisión que se desee
- Repetir los pasos de 1 a 3 hasta que se llegue a un mínimo global.

De esta forma la función objetivo codifica la asignación de las transiciones usando los valores de integral y las asignaciones se hacen rearrreglando las

---

<sup>XI</sup>El cristal líquido ZLI-1167 es una mezcla eutéctica ternaria de propil, pentil y heptil biciclohexil carbonitrilo. Su temperatura de transición es de 281 a 356 K y da como resultado un arreglo espacial de fase nemática

frecuencias en orden creciente. El problema que se plantea resolver es un problema de minimización

$$\min_{\mathbf{x} \in \Omega} f_{\mathbf{w}}(\mathbf{x}) = \sum_j w_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2, \quad (2.65)$$

en donde  $x$  es el vector de parámetros,  $\Omega$  es el dominio de la búsqueda,  $F^{exp}$  es el vector con las frecuencias experimentales sorteadas,  $F^{sim}$  es el vector de las frecuencias simuladas sorteadas y  $w$  es un vector de pesos aleatorios. El hecho de que  $w$  tenga una precisión ayuda a la convergencia, sin embargo al ser un vector de pesos aleatorios se busca la minimización global del sistema sin llegar a caer en mínimos locales. El objetivo es encontrar una  $x^*$  tal que de solución al problema propuesto en (2.65) para cada valor de  $w$ .

Los últimos dos pasos constan de la reptición del proceso un número  $M$  de veces:

$$\begin{aligned} \text{Solve} \quad & \min_{\mathbf{x} \in \Omega} f(\mathbf{x}) = \sum_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2, \\ \text{Solve} \times M \quad & \min_{\mathbf{x} \in \Omega} f_{\mathbf{w}}(\mathbf{x}) = \sum_j w_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2. \end{aligned} \quad (2.66)$$

El paso final de este proceso considera una visión de punto interior [40] y la inclusión de un patrón de búsqueda [41] para localizar el mínimo. Una vez que se llega a la solución se lleva a cabo un ajuste de mínimos cuadrados [42] de las líneas del espectro para ajustar los valores de decoherencia de cada núcleo y los acoplamientos dipolares buscados. Los detalles se encuentran en el segundo artículo que se derivó de este trabajo (sección V)

## 2.2. Postulados de la Mecánica Cuántica

Antes de poder hablar de cómputo cuántico, es importante mencionar los postulados en los que se basa la mecánica cuántica y que darán sentido a llevar a cabo este nuevo tipo de cómputo [21].

### 2.2.1. Postulado I

Todos los sistemas físicos se pueden describir utilizando el espacio de Hilbert. Sus elementos son vectores con coeficientes complejos llamados kets  $|\psi\rangle$  y representan el estado cuántico de un sistema. El adjunto de un ket está representado por otro vector (su covector) llamado bra  $\langle\psi|$ . En este trabajo nos restringiremos a espacios de dimensión finita.

### 2.2.2. Postulado II

La evolución temporal de un sistema cuántico se puede describir a través de transformaciones unitarias del tipo  $|\psi(t - t_0)\rangle = U(t - t_0)|\psi(t_0)\rangle$ , en donde  $U$  es un operador unitario ( $U^\dagger U = 1$ ). Cuando el Hamiltoniano es independiente del tiempo ( $t$ ), la transformación unitaria ( $U$ ) tiene la siguiente expresión

$$U(t - t_0) = e^{\left[\frac{-i}{\hbar}\mathbf{H}(t-t_0)\right]}. \quad (2.67)$$

Las transformaciones unitarias son reversibles en el tiempo. La aplicación del operador adjunto ( $U^\dagger$ ) en ambos lados de la ecuación (2.67) hará que el sistema regrese a su estado original como en la expresión siguiente

$$|\psi(t_0)\rangle = U(t - t_0)^\dagger |\psi(t - t_0)\rangle. \quad (2.68)$$

Una importante propiedad de las transformaciones unitarias es la conservación del producto escalar

$$\langle\psi(t_0)|U^\dagger U|\psi(t_0)\rangle = \langle\psi(t_0)|\psi(t_0)\rangle = \langle\psi(t - t_0)|\psi(t - t_0)\rangle. \quad (2.69)$$

### 2.2.3. Postulado III

Las mediciones en mecánica cuántica, están representadas por un conjunto de operadores, llamados *operadores de medición*  $\{M_m\}$ , donde el índice  $m$  se refiere a uno de los posibles resultados. La probabilidad,  $p(m)$ , para un valor en particular que se puede conocer a partir de una medición es el valor esperado de dicho operador de medición

$$p(m) = \langle \psi | M_m | \psi \rangle. \quad (2.70)$$

Una vez hecha la medición, el estado cuántico del sistema toma la forma

$$|\psi_m\rangle = \frac{M_m}{\sqrt{p(m)}} |\psi\rangle. \quad (2.71)$$

La normalización de las probabilidades,  $\sum_m p(m) = 1$ , aunado con la hipótesis de que  $\langle \psi | \psi \rangle = 1$  y la ecuación (2.70), dan lugar a la relación de completéz

$$\sum_m M_m^\dagger M_m = 1. \quad (2.72)$$

### 2.2.4. Postulado IV

Cuando dos sistemas físicos,  $\mathcal{H}_1$  y  $\mathcal{H}_2$ , son tratados como un sistema combinado, el espacio de dicho sistema estará formado por la combinación lineal del producto tensorial de los espacios individuales  $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ . Si el primer sistema está en el estado  $|\psi_1\rangle$  y el segundo sistema está en el estado  $|\psi_2\rangle$ , el estado del sistema combinado será

$$|\psi_{1-2}\rangle = \sum_i \alpha_i |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle. \quad (2.73)$$

Esta regla se puede extender a N subsistemas como en la expresión siguiente

$$|\psi_{1-2\dots-N}\rangle = \sum_i \alpha_i |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle \otimes \dots \otimes |\psi_N\rangle. \quad (2.74)$$

En este trabajo solamente se utilizaron espacios de Hilbert discretos y finitos por lo cual no se requiere enunciar los demás postulados de la mecánica cuántica.

## 2.3. Cómputo Cuántico

Cuando Richard Feynman en 1982 sugirió que resultaba imposible simular eficientemente sistemas cuánticos utilizando una computadora convencional, se inició una búsqueda por encontrar sistemas que pudieran contravenir tal afirmación. La raíz de la dificultad de la simulación eficiente radica en que los sistemas cuánticos no se pueden describir únicamente a través de sus eigenestados sino que también se pueden encontrar en superposiciones, por lo que el espacio físico que se requiere para describir a un sistema es muy grande.

Si se tomara un sistema de  $N$  partículas que tuvieran espín de  $\frac{1}{2}$ , el tamaño del espacio de Hilbert sería de  $2^N$ . La evolución de este sistema se daría a través de una serie de transformaciones que se describirían con matrices de  $4^N$  elementos. De aquí se deriva que buscar simular un sistema de más de 12 espines sería impráctico.

Esta dificultad de simulación eficiente sugiere que para poder simular un sistema cuántico se debería utilizar otro sistema cuántico que presente una mayor capacidad de procesamiento de información que los sistemas clásicos. De contar con una computadora con estas características, es decir, de contar con una computadora cuántica, se podrían simular sistemas mecánico cuánticos eficientemente así como resolver problemas matemáticos que presenten un grado exponencial en complejidad como lo es el problema de la factorización [43].

Aunado al cambio de paradigma en la teoría computacional, se encuentra la dificultad de la implementación experimental de una computadora cuántica. Para la construcción de una computadora cuántica es imperativo encontrar un sistema que cuente con los 7 criterios que marca DiVincenzo [44]. En los primeros 5 se consideran los criterios para una computadora cuántica -y son los que exponemos- y los últimos dos consideran la formación de interacciones entre ellas (*quantum links* [12]):

- *Escalabilidad* en un sistema es la posibilidad de aumentar el número de qubits a conveniencia tomando ventaja del desarrollo tecnológico<sup>XII</sup>.
- *Manipulación*: un sistema que pueda ser inicializado en un estado conocido, e.g,  $|000\dots\rangle$

---

<sup>XII</sup>En el caso de RMN, este es uno de los puntos en contra para desarrollar esta tecnología, ya que la intensidad de las señales escala como  $\frac{1}{2^n}$  con el número  $n$  de qubits [45]

- *Tiempos de coherencia*: un sistema que mantenga su estado durante un largo tiempo para poder implementar compuertas.
- *Universal*: un sistema que cuente con un grupo de compuertas a partir de las cuales se pueda construir cualquier otra.
- *Medición*: un sistema en el que un aparato de medida (una observable) pueda dirigirse específicamente a cada qubit en particular.

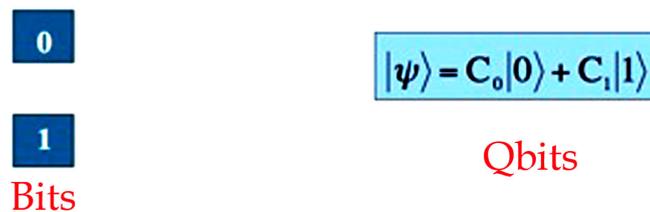
Un bit cuántico, también conocido como *qubit*, es simplemente un sistema con dos niveles en donde cada nivel se etiqueta como  $|0\rangle$  o  $|1\rangle$  y que se pueden asociar directamente a los estados lógicos 0 y 1 del cómputo tradicional. El cómputo cuántico, a diferencia del cómputo clásico, cuenta con la particularidad de poder tener a los qubits en un estado de superposición de los diferentes estados individuales. Esta superposición es una combinación lineal de los estados que forman al sistema

$$\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$$

en donde  $\alpha$  y  $\beta$  son números complejos arbitrarios cuya restricción (por normalización de estado) es que

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1.$$

En la siguiente figura se esquematiza una comparación entre los bits y los qubits.



**Figura 2.15:** Comparación de los bits y los qubits

Esta descripción presenta una cierta ambigüedad en la fase global del estado ya que una medición sobre  $|\psi\rangle$  y sobre  $e^{i\gamma}|\psi\rangle$  nos daría el mismo resultado. Esta fase global se debe distinguir de la *fase relativa* de dos coeficientes dentro de una superposición ya que son cantidades medibles.

A pesar de considerar a los sistemas cuánticos como sistemas probabilísticos [46], existen una serie de propiedades que sugieren que el cómputo

cuántico sea más eficiente que el clásico para ciertos algoritmos. Una de estas ventajas es la facilidad de procesar datos en superposición.

Un solo qubit no resulta particularmente interesante pero la interacción que tenga con otro qubit empieza a dar comportamientos computacionales particulares. Un par de qubits se puede escribir como una superposición general de los cuatro estados base como

$$\alpha|00\rangle + \beta|01\rangle + \gamma|10\rangle + \delta|11\rangle$$

con la respectiva condición de normalización

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 + |\gamma|^2 + |\delta|^2 = 1.$$

Estos estados generales se pueden dividir en dos grupos principales. Uno de ellos, *producto de estados*, se puede escribir como el producto directo de un estado del espacio de Hilbert del primer qubit con un estado del espacio de Hilbert del segundo, como por ejemplo

$$\frac{|00\rangle + |01\rangle}{\sqrt{2}} = |0\rangle|+\rangle \quad (2.75)$$

donde  $|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$ .

El segundo grupo, llamado de *estados enredados*, no puede ser descompuesto de la forma anterior. Ejemplos de estados enredados son

$$|\phi_{\pm}\rangle = \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}} \quad (2.76)$$

$$|\psi_{\pm}\rangle = \frac{|01\rangle + |10\rangle}{\sqrt{2}} \quad (2.77)$$

los cuales son estados de máximo enredamiento o *Estados de Bell*. El enredamiento es una propiedad importante y a la vez sorprendente de los sistemas cuánticos y de la cual se hablará en la sección 2.3.8.

### 2.3.1. Estados Puros y Estados Mezclados

Con los postulados de la mecánica cuántica y lo que se ha mencionado anteriormente se puede pensar que el estado de un sistema es un vector de estado bien definido. Dicho estado se conoce como un *estado puro*. Sin embargo, hay situaciones en donde un qubit se puede describir por

uno de un juego específico de vectores de estado asociado a una cierta probabilidad (la suma de las probabilidades es de 1).

Por ejemplo, considérese que se conoce que un qubit se encuentra en el estado puro  $|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle$  con una probabilidad de  $\frac{1}{3}$  y en el estado puro  $|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|1\rangle$  con una probabilidad de  $\frac{2}{3}$ . El estado descrito por la distribución de probabilidad se conoce como una mezcla o ensamble de estados  $|\psi_1\rangle$  y  $|\psi_2\rangle$ . A este estado del sistema se le conoce como un *estado mezcla* [47].

Un qubit se puede encontrar en un estado bien definido,  $|\psi\rangle$  -en la base computacional o en un estado de superposición-, y es conveniente describirlo utilizando los *kets* ( $|\psi\rangle$ ), sin embargo también se puede describir utilizando la notación de las matrices de densidad  $\rho$  en donde

$$\rho = |\psi\rangle\langle\psi| = \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \times [\alpha^* \quad \beta^*] = \begin{bmatrix} \alpha\alpha^* & \alpha\beta^* \\ \beta\alpha^* & \beta\beta^* \end{bmatrix} \quad (2.78)$$

y la condición de normalización estaría dada por la expresión siguiente

$$\text{tr}(\rho) = |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1.$$

Para un estado puro la matriz de densidad satisface la siguiente propiedad

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

de tal forma que  $\text{tr}(\rho^2) = 1$ .

El *estado mezcla* de un qubit se puede definir como la suma

$$\sum_{i=1}^k p_i |\psi_i\rangle\langle\psi_i| \quad (2.79)$$

de diferentes estados puros en donde  $p_i \geq 0$  son los pesos fraccionales de la mezcla y a la vez son las probabilidades de encontrarlo en cada uno de dichos estados. Una característica de los estados mezcla es que  $\text{tr}(\rho^2) < 1$ . El operador de densidad de un ensamble de estados puros como el de la ecuación (2.79), captura toda la información relevante del estado de un sistema. Por ejemplo, si se aplica una operación unitaria  $U$  a un estado mezcla se puede describir

$$\{(U|\psi_1\rangle, p_1), (U|\psi_2\rangle, p_2), \dots, (U|\psi_k\rangle, p_k)\} \quad (2.80)$$

en donde el operador de densidad se vuelve

$$\sum_{i=1}^k p_i U|\psi_i\rangle\langle\psi_i|U^\dagger = U \left( \sum_{i=1}^k p_i U|\psi_i\rangle\langle\psi_i| \right) U^\dagger = U\rho U^\dagger \quad (2.81)$$

Para llevar a cabo el cómputo cuántico a través de la medición de cualquier observable, lo único que resulta indispensable es conocer el operador de densidad *per se* y no es necesario conocer su descomposición. En otras palabras, dos estados mezcla con la misma matriz de densidad son indistinguibles o equivalentes (análogo al caso en que dos estados puros puedan diferir solamente en una fase global) [47].

A los estados mezcla se les asocia el concepto de *pureza*<sup>XIII</sup>. La aplicación de transformaciones unitarias a un estado mezcla no conlleva variación en la pureza, mientras que operaciones no unitarias pueden incrementar o decrecer la pureza de un estado.

### 2.3.2. Esfera de Bloch

Para un estado puro, la descripción a través de kets y de matrices de densidad da lugar a dos formas diferentes y no equivalentes de representar el estado de un qubit. Existe otra forma gráfica de representarlo si escribimos el estado del sistema como

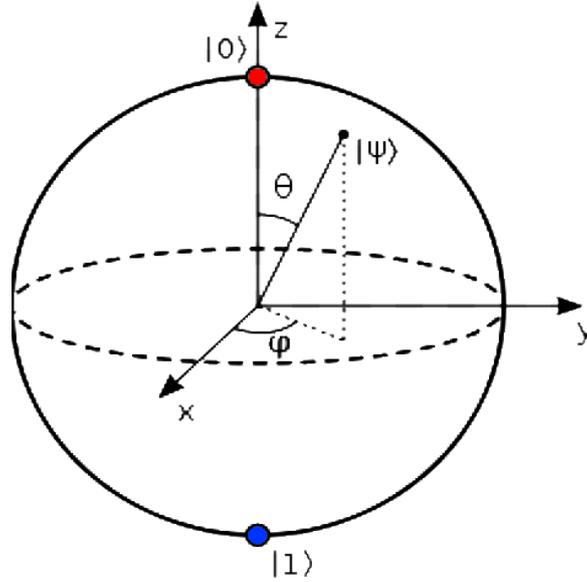
$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|0\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)e^{i\phi}|1\rangle \quad (2.82)$$

donde el ángulo  $\theta$  determina la amplitud relativa entre los dos estados base y cumple con que  $0 \leq \theta \leq \pi$ , y el ángulo  $\phi$  es el azimutal y cumple con  $0 \leq \phi < 2\pi$ , entonces se puede presentar esquemáticamente la descripción de un estado  $\psi$  a través de la llamada esfera de Bloch (figura 2.16).

<sup>XIII</sup>La pureza,  $\mathcal{P}$  de un estado cuántico se determina a través de la traza del cuadrado del operador de densidad  $\rho$ ,

$$\mathcal{P}(p) = \text{tr}\rho^2$$

donde  $\frac{1}{N} \leq \mathcal{P}(p) \leq 1$  en donde  $N$  es la dimensión del espacio de Hilbert del sistema. El estado cuántico es puro si  $\mathcal{P}(p) = 1$ . Un estado mezcla obedece a  $\mathcal{P}(p) < 1$ .



**Figura 2.16:** Si los estados  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  son los polos de la esfera, cualquier estado puro se encontrará sobre la cáscara de la misma y estará descrito completamente por los ángulos  $\theta$  y  $\phi$ .

### 2.3.3. Matrices de Pauli

Otra de las formas muy convenientes y útiles para la representación de qubits, particularmente si la expresión tiene la forma como en la ecuación 2.78, es a través de la utilización de las matrices de Pauli con la inclusión de la matriz identidad.

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.83)$$

$$\sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad (2.84)$$

$$\sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.85)$$

$$\mathcal{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.86)$$

La matriz de densidad puede ser descrita a través de la combinación lineal de las matrices de Pauli

$$\rho = \frac{1}{2} (s_0 \mathcal{I} + s_x \sigma_x + s_y \sigma_y + s_z \sigma_z)$$

donde los coeficientes ( $s_0, s_x, s_y$  y  $s_z$ ) son necesariamente reales. Como existe la restricción de  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ , esto deja que  $s_0$  sea igual a la unidad. Esta representación es sumamente conveniente cuando se utiliza la RMN, ya que existe una equivalencia entre las matrices de Pauli y las proyecciones del momento angular a cada uno de los ejes,  $x, y$  y  $z$ . Es así que la proyección en  $z$  del momento angular que representará al sistema a través de la matriz de densidad reducida, ecuación (2.20), tiene una relación con las matrices de Pauli como se presenta a continuación.

$$I_z = \frac{1}{2}\sigma_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}Z \quad (2.87)$$

#### 2.3.4. Producto de operadores y matrices de densidad reducidas

Los experimentos de RMN en estado líquido suelen ser descritos a través del producto de operadores cuya diferencia con las matrices de Pauli se reduce a una simple normalización. Como los espines en resonancia magnética se encuentran casi siempre en estados altamente mezclados, es decir, que solamente una pequeña fracción de los núcleos ( $\sim 10^{-5}$ ) serán observados en RMN (matriz reducida  $\rho_0$ ) mientras que la mayoría están orientados tanto a favor como en contra del campo magnético principal (la identidad,  $\mathcal{I}$  de la ecuación (2.19)), resulta común ignorar la normalización y solamente centrarse en el tamaño relativo de los términos de la matriz de densidad que pueden ser medidos. Se puede describir la matriz de densidad de un solo qubit utilizando el producto de operadores como:

$$|0\rangle\langle 0| = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} = \frac{1}{2}(\mathcal{I} + I_z) = \frac{1}{2}(\mathcal{I} + Z) \quad (2.88)$$

mientras que  $|1\rangle\langle 1| = \frac{1}{2}\mathcal{I} - I_z$ .

Varios términos del operador de densidad expandidos en los productos de operadores cartesianos,  $I_x, I_y$  e  $I_z$ , tienen un significado físico simple. En un sistema con 2 espines acoplados débilmente y cuyo espín nuclear sea de  $\frac{1}{2}$ , se tienen los siguientes tipos de productos de operador distinguibles [48]

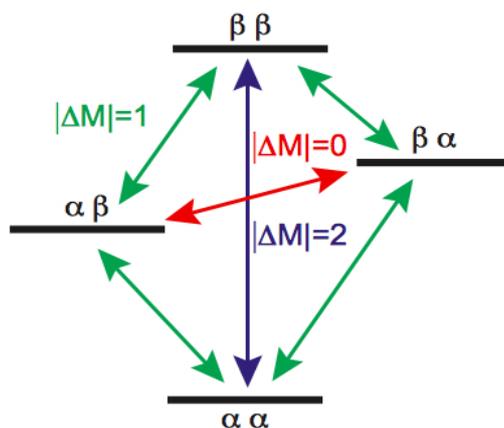
*Operadores de un solo espín*

- $I_{kz}$  polarización del espín  $k$  en la dirección  $z$
- $I_{kx}$  coherencia en fase sobre el eje  $x$  del núcleo  $k$  (magnetización en  $x$ )
- $I_{ky}$  coherencia en fase sobre el eje  $y$  del núcleo  $k$  (magnetización en  $y$ )

*Producto de operadores de 2 espines*

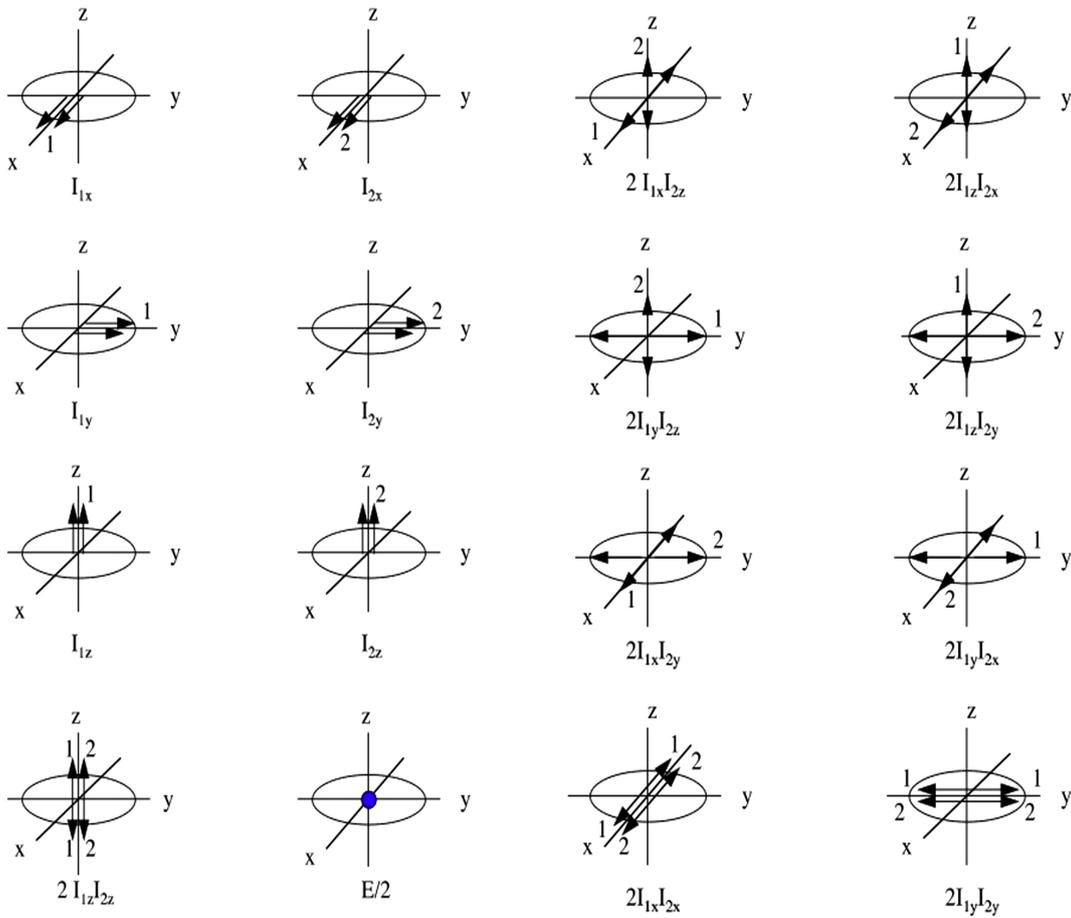
- $2I_{kx}I_{sz}$  coherencia sobre el eje  $x$  del espín  $k$  en antifase con respecto al núcleo  $s$
- $2I_{ky}I_{sz}$  coherencia sobre el eje  $y$  del espín  $k$  en antifase con respecto al núcleo  $s$
- $2I_{kx}I_{sx}$ ,  $2I_{kx}I_{sy}$  y  $2I_{ky}I_{sx}$  coherencia doble cuántica de los núcleos  $k$  y  $s$
- $2I_{kz}I_{sz}$ , sistema en situación longitudinal de segundo orden entre los núcleos  $k$  y  $s$ .

Para este sistema existen 4 posibles combinaciones de estados de espín que corresponden a 4 niveles de energía. Entre estos niveles hay tres clases de transiciones que se pueden distinguir: transiciones simple cuánticas, transición doble cuántica y transición cero cuántica. Una esquematización del diagrama de energía de un sistema de dos núcleos se presenta en la figura 2.17



**Figura 2.17:** La nomenclatura  $\alpha$  y  $\beta$  se refiere a la situación de encontrarse paralelo ( $\alpha$ ) o antiparalelo ( $\beta$ ) al campo magnético principal de dos núcleos que tienen un acoplamiento escalar débil. Las flechas en verde se refieren a transiciones simple cuánticas en donde solamente uno de los núcleos cambia su orientación. La flecha azul se refiere a una transición doble cuántica en donde ambos núcleos cambian su orientación y la flecha en rojo se refiere a una transición cero cuántica en donde no hay un cambio neto en la magnetización del sistema.  $|\Delta M|$  se refiere al cambio del número magnético  $\Delta M_{IKS} = m_{IK} - m_{IS}$  con  $m_I$  como el número cuántico magnético. Nomenclatura de esta imagen e imagen misma tomadas de [49].

En las transiciones simple cuánticas solamente uno de los núcleos cambia su estado (el núcleo activo) mientras que el segundo núcleo se mantiene en el estado original (núcleo pasivo). Estas transiciones son detectables directamente en los equipos de RMN. En la transición doble cuántica ambos núcleos cambian su estado al mismo tiempo y en la cero cuántica no existe un cambio neto de magnetización en el sistema. Estas coherencias múltiple cuánticas no pueden ser detectadas directamente en los equipos de RMN ya que tienen una frecuencia de resonancia del doble o bien de cero y son filtradas por el equipo en la detección. Sin embargo, estas transiciones se detectan indirectamente o bien pueden dejarse evolucionar y ser reconvertidas a transiciones simple cuánticas en experimentos de dos dimensiones. En la figura 2.18 se presenta un esquema vectorial de las polarizaciones y las coherencias que involucran a uno y dos núcleos.



**Figura 2.18:** Gráfico de algunos de los términos de las polarizaciones y coherencias que involucran a un núcleo y a dos núcleos. Figura tomada de [49].

Comúnmente en RMN de líquidos se representa al hamiltoniano interno para dos núcleos  $K$  y  $S$  como en la ecuación (2.28). De forma convencional, al coeficiente anterior a la proyección del momento angular se le conoce como el desplazamiento químico y es característico de cada núcleo en la molécula. Simplificando los términos de la ecuación (2.28), podemos expresar el hamiltoniano interno para dos núcleos con un acoplamiento débil como:

$$H = \omega_K K_z + \omega_S S_z + 2\pi J_{K,S} K_z S_z. \quad (2.89)$$

La aplicación de pulsos de radiofrecuencia como hamiltonianos externos se explicó en la sección 2.1.4 ecuación (2.42). La manera de visualizar la evolución del sistema de acuerdo con la comunidad de RMN, se presenta a continuación. La aplicación de un pulso de radiofrecuencia se conside-

rára como el operador encima de la flecha y se asociará el ángulo que se desea inducir así como la fase (subíndice) en donde se aplicará el pulso. De tal forma que la proyección en  $z$  del momento angular del núcleo  $K$  sometido a un pulso de  $\varphi_y^\circ$  tendrá la siguiente evolución

$$K_z \xrightarrow{\varphi_y^\circ} \cos(\varphi)K_z + \sin(\varphi)K_x. \quad (2.90)$$

La detección en RMN se hace como se presentó en la ecuación (2.53) en donde se considera la magnetización inducida en los ejes  $x$  y  $y$ . Recordando las matrices de Pauli y su equivalencia con las proyecciones del momento angular, se puede inferir que las observables no tienen traza<sup>xiv</sup> y la componente  $\frac{1}{2}\mathcal{I}$  no es observable directamente por lo que se puede considerar al estado  $|0\rangle\langle 0|$  como equivalente a  $I_z$ . Es importante hacer notar que las matrices de desviación que se utilizan, como en este caso lo es  $I_z$ , no son propiamente matrices de densidad ya que su traza es 0 y pueden tener eigenvalores negativos, por lo que no representan un sistema físico estrictamente. Sin embargo, son una “ficción” computacional útil que permitirá representar a un sistema y a su evolución temporal.

Más aún, el equilibrio térmico de un qubit simple es en realidad un estado mezcla  $\frac{1}{2}\mathcal{I} + \epsilon I_z^{\text{xv}}$ , en donde  $\epsilon$  es la polarización del espín y será determinante en la magnitud de la señal en el experimento. Para el caso de un sistema de espín más grande, i.e dos espines  $K$  y  $S$ , el estado  $|00\rangle\langle 00|$  se puede describir como en la siguiente expresión

$$|00\rangle\langle 00| = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2}\mathcal{I} + K_z + S_z + 2K_z S_z \right) \quad (2.91)$$

que es diferente del estado térmico del sistema  $\frac{1}{2}\mathcal{I} + \delta(K_z + S_z)$ . Esta diferencia entre el estado térmico y el deseado ( $|00\rangle\langle 00|$ ) da lugar a una preparación inicial de un estado usando transformaciones no unitarias que se presentarán en la sección 2.3.8 y que forman parte de los criterios para tener una computadora cuántica como la que marca DiVincenzo [44].

<sup>xiv</sup>Como se vio en la figura 2.8, la aplicación de un pulso de  $90^\circ$  en cualquiera de las fases dará lugar a magnetización en el plano  $x - y$ . Recordando las ecuaciones (2.83) y (2.84) se puede ver que, en efecto, no existe traza en esas matrices.

<sup>xv</sup>Recordando la ecuación (2.19)  $\epsilon$  es  $\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}$

Una vez que se ve que existe una similitud entre los qubits y los núcleos dentro de un campo magnético, buscar llevar a cabo un poco de cómputo cuántico experimental es el siguiente paso.

### 2.3.5. Compuertas Cuánticas

Así como el cómputo clásico se construye con una serie de elementos lógicos básicos: alambres (para el transporte de información dentro de un circuito) y compuertas lógicas (manipulando la información convirtiéndola de una forma a otra), las computadoras cuánticas se construyen a partir de un *set universal* de compuertas cuánticas. La *universalidad* de un modelo de computación cuántico es la capacidad de generar un conjunto de compuertas cuánticas  $U$ , tales que cualquier transformación unitaria, -cualquier compuerta cuántica que opere sobre  $n$ -qubits-, puede ser aproximada con suficiente exactitud por un circuito cuántico que conste únicamente de un número finito de compuertas del conjunto  $U$ . La base computacional que se utiliza generalmente está representada por kets  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$  que son elementos del espacio de Hilbert representado por vectores **columna**, y bras  $\{\langle 0|, \langle 1|\}$  que son elementos del espacio de Hilbert dual representado por covectores **renglón**.

$$|0\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (2.92)$$

$$|1\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (2.93)$$

$$\langle 0| = [1 \ 0] \quad (2.94)$$

$$\langle 1| = [0 \ 1] \quad (2.95)$$

$$(2.96)$$

Las compuertas cuánticas son transformaciones unitarias que se aplican a uno o varios qubits.

## Compuertas de 1-Qubit

## Compuerta NOT

Esta es la compuerta más simple que se aplica a un solo qubit. Si el qubit se encuentra en uno de los estados  $|0\rangle$  ó  $|1\rangle$ , la compuerta *NOT* se aplicará de la siguiente forma

$$NOT|0\rangle = |1\rangle, NOT|1\rangle = |0\rangle$$

que es la negación del estado y no es más que la matriz  $\sigma_x$  de Pauli. Si el qubit se encuentra en un estado superpuesto, e.g.,  $|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ , la compuerta *NOT* actúa linealmente de acuerdo con la expresión

$$\sigma_x|\psi\rangle = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \beta \\ \alpha \end{bmatrix} = \beta|0\rangle + \alpha|1\rangle \quad (2.97)$$

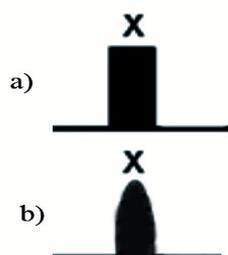
Escrita en notación de Dirac, y simplificando  $\sigma_x$  por  $X$ , la compuerta *NOT* se expresa como  $X = |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0|$ . Desde el punto de vista de los diagramas de circuitos cuánticos, esta compuerta se representa como una  $X$  en el diagrama como en la figura siguiente:



**Figura 2.19:** Compuerta NOT en un circuito cuántico

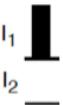
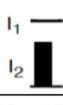
En la implementación experimental utilizando Resonancia Magnética Nuclear esta compuerta se traduce a la aplicación de un pulso de  $180^\circ$ . En caso de tener un sistema heteronuclear, i.e.  $^{13}C$  y  $^1H$ , se pueden utilizar pulsos *duros* (figura 2.20 inciso a). Estos pulsos suelen durar de 6 a  $10\mu s$  y son capaces de excitar ventanas espectrales de miles de Hz en un solo pulso. En el caso de tener sistemas homonucleares se requerirá la aplicación de pulsos *selectivos* (figura 2.20 inciso b)) en cada uno de los núcleos de la molécula. Estos pulsos suelen durar algunos *ms* y excitan zonas del espectro que abarcan unas décimas de Hz.

Un resumen de las secuencias de pulsos para la aplicación de compuertas *NOT*, en un sistema de dos qubits, aplicada al  $1^{er}$ , al  $2^\circ$ , o bien a los dos qubits al mismo tiempo, se presenta en la figura 3.48.



**Figura 2.20:** Representación de la compuerta NOT con pulsos para ser utilizados en la implementación con RMN. a) Un pulso *duro* excita toda la ventana espectral. Generalmente dura unos cuantos  $\mu s$ . b) un pulso *selectivo o blando* es un pulso que excitará unos cuantos Hz del espectro afectando solamente a un núcleo en particular y tendrá una duración de milisegundos. La  $x$  sobre ambas figuras se refiere a la fase en la que se aplica el pulso.

**Figura 2.21:** Resumen de secuencias de pulsos asociadas a las compuertas cuánticas. Cuando se marquen los qubits en diferentes líneas, se utiliza la nomenclatura de pulso duro. Cuando se representen los qubits en la misma línea, se marcará un pulso selectivo como en la figura 2.20.

Compuerta	Descripción	Secuencia de pulsos	Expresión matricial
I	Identidad	No hay acción	$e^{i\theta} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
NOT <sub>I<sub>1</sub></sub>	Compuerta aplica un NOT en el qubit I <sub>1</sub> y al qubit I <sub>2</sub> no le hace nada (Identidad). Se considera una compuerta de un solo qubit.	Solamente se aplica un pulso selectivo de 180° en el qubit I <sub>1</sub> 	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
NOT <sub>I<sub>2</sub></sub>	Compuerta aplica un NOT en el qubit I <sub>2</sub> y al qubit I <sub>1</sub> no le hace nada (Identidad).	Se aplica un pulso selectivo de 180° en el qubit I <sub>2</sub> 	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
NOT <sub>I<sub>12</sub></sub>	Compuerta de dos qubits que aplica un NOT a los qubits I <sub>1</sub> y I <sub>2</sub> al mismo tiempo	Se aplica un pulso selectivo de 180 a ambos qubits I <sub>1</sub> e I <sub>2</sub> 	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

### Compuertas de cambio de fase

Las compuertas de cambio de fase a lo largo del eje  $z$  se describen de acuerdo con la siguiente expresión general

$$R(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\theta} \end{bmatrix}. \quad (2.98)$$

Hay ciertos valores de  $\theta$  para los que la compuerta toma nombres específicos; cuando  $\theta$  es un cambio de fase de  $180^\circ(\pi)$ ,  $R(\pi)$  se representa directamente por la matriz  $\sigma_z$  de Pauli y se conoce como **compuerta Z**

$$R(\pi) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\pi} \end{bmatrix} \quad (2.99)$$

y como  $e^{i\pi} = \cos \pi + i \sin \pi = -1$ , entonces

$$R(\pi) = \sigma_z = Z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.100)$$

La aplicación de esta compuerta particular dará como resultado el cambio de signo a la entrada en el estado  $|1\rangle$  como se ve en el siguiente ejemplo. Sea  $|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ , entonces la aplicación de  $\sigma_z$  ( $Z$ ) al estado  $|\psi\rangle$  quedará dada por la expresión

$$Z|\psi\rangle = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha \\ -\beta \end{bmatrix} = \alpha|0\rangle - \beta|1\rangle \quad (2.101)$$

Cuando el cambio de fase se da en un ángulo de  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , la compuerta toma el nombre de **compuerta S** y tiene la expresión siguiente

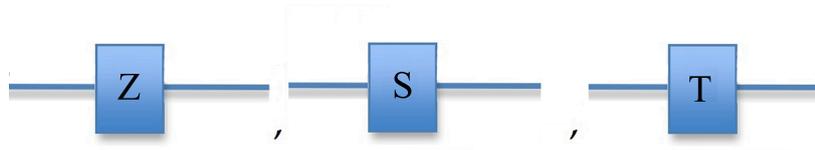
$$S\left(\frac{\pi}{2}\right) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i\pi}{2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \cos(\frac{\pi}{2}) + i \sin(\frac{\pi}{2}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix} \quad (2.102)$$

Por otro lado cuando el ángulo es de  $\theta = \frac{\pi}{4}$ , la compuerta toma el nombre de **compuerta T**

$$T\left(\frac{\pi}{4}\right) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}}(1+i) \end{bmatrix} \quad (2.103)$$

en donde hemos utilizado  $e^{-\frac{i\pi}{4}} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1+i)$ .

Dentro de los circuitos cuánticos, estas compuertas de cambio de fase se representan como en la figura siguiente.

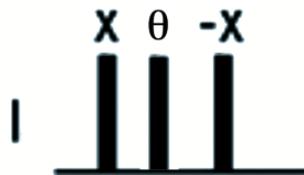


**Figura 2.22:** Representación gráfica de las compuertas de cambio de fase utilizadas en los circuitos computacionales.

Estas rotaciones en torno al eje  $z$  no pueden ser implementadas en RMN con un simple pulso de radiofrecuencia. Para poder lograr estas compuertas es común que se haga uso de la propiedad de las rotaciones en donde existe una equivalencia de una rotación en torno al eje  $z$  a partir de rotaciones en torno a los ejes  $x$  y  $y$  como en la siguiente expresión

$$R(\theta) = \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x}^I (\theta)_y^I \left(\frac{\pi}{2}\right)_x^I = e^{-i\frac{\theta}{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\theta} \end{bmatrix} \quad (2.104)$$

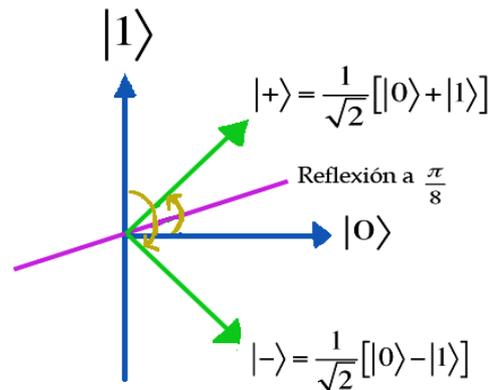
Si el ángulo  $\theta$  es igual a  $\frac{\pi}{4}$  la compuerta implementada será la  $T$ , si  $\theta = \frac{\pi}{2}$  entonces será la  $S$  y finalmente cuando  $\theta = \pi$  la compuerta será la  $Z$ . En la siguiente figura se presenta la secuencia de pulsos para la implementación de esta compuerta.



**Figura 2.23:** Representación gráfica de la secuencia de pulsos para implementar un cambio de fase por un ángulo  $\theta$ . Para el núcleo  $I$ , se aplica primero un pulso de  $90^\circ$  en la fase  $x$ , después un pulso de  $\theta$  grados en la fase  $y$  y finalmente otro pulso de  $90^\circ$  en la fase  $-x$ . En RMN la aplicación de los pulsos se da de izquierda a derecha mientras que la aplicación de los pulsos de forma matemática se hace de derecha a izquierda.

### Compuerta *Hadamard*

La compuerta *Hadamard* es una de las compuertas que permiten tener universalidad junto con las compuertas de cambio de fase y la CNOT (sección 2.3.5). Actúa sobre un solo qubit y se obtiene a partir de una reflexión sobre un eje ubicado en  $\theta = \frac{\pi}{8}$  entre el eje  $x$  (representando el estado  $|0\rangle$ ) y el eje  $y$  (representado por el estado  $|1\rangle$ ). Esta reflexión hace un mapeo del estado  $|0\rangle$  al estado  $|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle)$ , y del estado  $|1\rangle$  al estado  $|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle)$ , como se presenta en la figura 2.24



**Figura 2.24:** Compuerta *Hadamard* como reflexión sobre un eje a  $\frac{\pi}{8}$ .

Expresando la compuerta *Hadamard* a través de la notación de Dirac para un qubit y de forma matricial se tiene la siguiente expresión

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} [ |0\rangle\langle 0| + |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0| - |1\rangle\langle 1| ] = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.105)$$

A pesar de ser una compuerta que actúa sobre un qubit, se puede aplicar a  $n$  diferentes estados al mismo tiempo. Por ejemplo, si se requiriera aplicar un *Hadamard* a un estado  $|0111\rangle$ , lo aplicamos sobre cada uno de los qubits  $H|0111\rangle = H|0\rangle \otimes H|1\rangle \otimes H|1\rangle \otimes H|1\rangle$ . Es por ello que se utiliza la notación  $H^{\otimes n}$  para denotar la aplicación de la compuerta sobre  $n$  qubits. Cuando se aplica el operador de Hadamard para obtener una superposición a una serie de qubits inicializados en el estado  $|0\rangle$ , la expresión resultante es

$$H^{\otimes n}|000\dots 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{\mathbf{x} \in \{0,1\}^n} |\mathbf{x}\rangle. \quad (2.106)$$

Una situación en donde la compuerta *Hadamard* es de mucha utilidad [47] es cuando considermos un caso donde  $H$  actúa sobre un estado base  $|x\rangle$  (donde  $x \in \{0, 1\}$ ) como se presenta en la siguiente ecuación

$$H|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle + \frac{(-1)^x}{\sqrt{2}}|1\rangle \quad (2.107)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{y \in \{0,1\}} (-1)^{xy} |y\rangle \quad (2.108)$$

Como la compuerta  $H$  es su propia inversa (es decir que aplicada dos veces se obtiene la identidad), al aplicar la compuerta al estado de la ecuación (2.107) se obtendrá el estado  $|x\rangle$  original

$$H \left( \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle + \frac{(-1)^x}{\sqrt{2}}|1\rangle \right) = |x\rangle \quad (2.109)$$

De manera más general, la aplicación de  $H^{\otimes n}$  a un estado base de n-qubits  $|x\rangle$  como:

$$H|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{y \in \{0,1\}^n} (-1)^{x \cdot y} |y\rangle. \quad (2.110)$$

“codificará” la información de  $x$  en la fase  $(-1)^{(x \cdot y)}$  de los estados base  $|y\rangle$  y la decodificación se hace una vez que se vuelve a aplicar  $H$  para obtener el estado original  $|x\rangle$

El símbolo de esta compuerta en un circuito cuántico se presenta en la figura 2.25.



**Figura 2.25:** Compuerta *Hadamard* como dentro de un circuito cuántico

Para la implementación en RMN, es conveniente recordar la forma de un pulso de  $90^\circ$  pulsado en la fase  $y$

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)_y^I = \exp\left(-i\frac{\pi}{2}I_y\right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.111)$$

que resulta muy similar a la compuerta *Hadamard* descrita en la expresión (2.105). Al pulso de  $90^\circ$  aplicado en  $y$  se le conoce como *pseudo Hadamard*, y puede ser utilizado siempre y cuando el resultado no se vea alterado por una fase global del sistema. La compuerta *Hadamard* correcta requiere de un pulso extra de radiofrecuencia

$$H = (\pi)_x^I \left(\frac{\pi}{2}\right)_y^I. \quad (2.112)$$

Otra forma alternativa de la aplicación de esta compuerta es utilizando la precesión natural (o la compuerta de cambio de fase) como se presenta en la siguiente expresión

$$H = (\pi)_z^I \left(\frac{\pi}{2}\right)_y^I. \quad (2.113)$$

Gráficamente la secuencia completa para esta compuerta se encuentra en la figura 2.26.



**Figura 2.26:** Compuerta *Hadamard* para su implementación en RMN. El rectángulo ancho simboliza un pulso de  $180^\circ$  y el delgado un pulso de  $90^\circ$  aplicados en la fase  $x$  y  $y$  respectivamente. Es importante mencionar que la aplicación de los pulsos en RMN se hace a la inversa que la aplicación de los operadores dentro de la secuencia de pulsos.

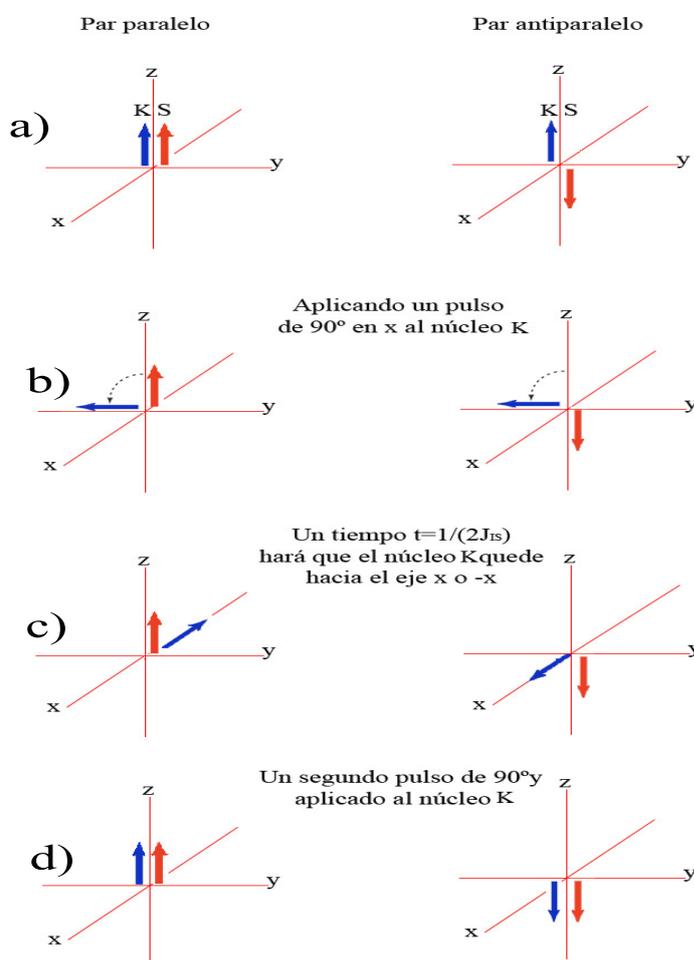
### Compuertas de 2-Qubits

Debido a la existencia del acoplamiento escalar -que forma parte del Hamiltoniano interno- entre dos núcleos  $K$  y  $S$ , es que se pueden tener compuertas de 2-qubits para RMN. Este tipo de compuertas tiene su antecedente en RMN en un experimento conocido como INEPT (Insensitive Nuclei Enhanced via Population Transfer) [50] y la secuencia de pulsos que la implementa está en la siguiente expresión

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)_y^K \text{ DELAY } \left(t = \frac{1}{2J_{KS}}\right) \left(\frac{\pi}{2}\right)_x^K \quad (2.114)$$

Es importante mencionar que siempre que se haga alusión a la aplicación de pulsos y de delays en RMN, la aplicación de los mismos sigue el convencionalismo de leer la secuencia de izquierda a derecha, a diferencia de la aplicación de operadores que se hace de derecha a izquierda.

Si consideramos un modelo vectorial para visualizar el efecto de la secuencia (2.114), podemos iniciar considerando dos posibilidades: que el par de núcleos  $K$  y  $S$  tengan sus espines de forma paralela, o bien de forma antiparalela (figura 2.27 a). La aplicación de un pulso de  $90^\circ_x$  hará que la magnetización del núcleo  $K$  deje de estar en  $z$  para ir a  $-y$  en ambas situaciones (figura 2.27 b).



**Figura 2.27:** Descripción de la inversión condicional en un sistema débilmente acoplado de espines  $\frac{1}{2}$ . Experimento INEPT.

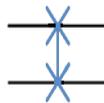
Un delay de  $t = \frac{1}{2J_{KS}}$  hará que la fase del núcleo  $K$  quede exactamente sobre el eje  $x$ . Lo que es importante notar es que la fase de  $K$  queda sujeta al estado que tiene el núcleo  $S$ . Si  $S$  se encuentra paralelo al eje

$z$  entonces  $K$  estará orientado hacia  $-x$  mientras que si  $S$  está antiparalelo al eje  $z$ ,  $K$  estará orientado hacia  $x$  (figura 2.27 c). Este punto es muy importante porque será la base de tener rotaciones condicionales utilizando la diferencia de sentido de la precesión en función del estado de uno de los núcleos. Finalmente la aplicación de un último pulso  $90_y^\circ$  hará patente la diferencia entre las dos situaciones. En el primer caso, la magnetización de  $K$  quedará orientada hacia  $z$  mientras que en el segundo caso, la magnetización de  $K$  quedará orientada hacia  $-z$  (figura 2.27 d).

### Compuerta SWAP

Esta compuerta intercambia el estado de dos qubits actuando como  $SWAP|ab\rangle = |ba\rangle$ . Se representa matemáticamente por la siguiente matriz y su figura en los circuitos cuánticos se presenta en la figura 2.28.

$$SWAP = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.115)$$



**Figura 2.28:** Expresión matricial e imagen de la compuerta SWAP en los circuitos de cómputo cuántico

La implementación utilizando la RMN no se logra con un solo pulso de radiofrecuencia, sino que se requiere todo un grupo de pulsos para lograr la transferencia del estado de uno de los qubits al otro. En la figura 2.29 se presentan las secuencias de pulsos propuestas por el grupo de Ernst [51], la segunda secuencia es del grupo de Sörensen [52]. Finalmente la última secuencia ya incluye un pulso generado con un tren de pulsos diseñado matemáticamente (llamado DIPSI-2) y fue propuesta por Shaka [53] para sistemas homonucleares.

Compuerta	Descripción	Secuencia de pulsos	Expresión matricial
SWAP	Transferencia de estado entre los qubits $I_1$ y $I_2$ . $\Delta$ se refiere a un tiempo de $t=1/(4*J_{12})$ . Los rectángulos delgados corresponden a pulsos $90^\circ$ en la fase propuesta (e.g. x, y, etc). Los rectángulos gruesos corresponden a pulsos de $180^\circ$ .	<p>Secuencia homo o heteronuclear</p> <p>Secuencia homo y/o heteronuclear</p> <p>Secuencia homonuclear de menor duración</p>	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Figura 2.29: Implementación de la compuerta SWAP en sistemas homo y heteronucleares.

### Compuerta C-NOT o XOR

Esta compuerta actúa sobre dos qubits y junto con la compuerta *Hadamard* forma parte de las compuertas universales. Esta compuerta lleva a cabo la negación del segundo qubit, si el primero se encuentra en estado  $|1\rangle$  (también conocido como el estado  $|\beta\rangle$ ). Por esta razón se le llama *Controlled – not* (un **no** controlado por el primer qubit). A continuación se muestra la forma general en que actúa.

$$\begin{aligned}
 CNOT|00\rangle &= |00\rangle \\
 CNOT|01\rangle &= |01\rangle \\
 CNOT|10\rangle &= |11\rangle \\
 CNOT|11\rangle &= |10\rangle
 \end{aligned}
 \tag{2.116}$$

De forma convencional dentro de la lógica matemática, al *CNOT* se le conoce como el *XOR* el cual lleva a cabo una suma módulo 2 ( $\oplus$ ). También es posible que el qubit de control sea el 2º, de tal forma que cuando éste está en  $|1\rangle$ , cambia el estado del 1er qubit. La expresión tanto del  $XOR_1$  (cuando el qubit de control es el primero) y el  $XOR_2$  (cuando el qubit de

control es el segundo) se presenta a continuación

$$\begin{aligned}
 XOR_1 &= |00\rangle\langle 00| + |01\rangle\langle 01| + |10\rangle\langle 11| + |11\rangle\langle 10| = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\
 XOR_2 &= |00\rangle\langle 00| + |01\rangle\langle 11| + |10\rangle\langle 10| + |11\rangle\langle 01| = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned} \tag{2.117}$$

La forma en que se representa gráficamente el XOR dentro de los circuitos de cómputo cuántico se presenta en la figura 2.30.



**Figura 2.30:** Figura que representa a la compuerta  $XOR_1$  dentro de un circuito.

Existen variantes de esta compuerta, por ejemplo si se desea negar el 2° qubit cuando el primer qubit esté en estado  $|0\rangle$ , a esta compuerta se le conoce como  $XNOR_1$ . Y si se desea negar el primer qubit cuando el 2° qubit esté en estado  $|0\rangle$  se le conoce como  $XNOR_2$ .

La implementación utilizando RMN para un sistema homonuclear se puede hacer de acuerdo con la secuencia propuesta por Cory [54] y con la de Jones [43]. Para un sistema heteronuclear se puede tener el sistema propuesto por Cory [55]. La secuencia de pulsos gráfica<sup>xvi</sup> se presenta en la figura 2.31.

<sup>xvi</sup>La primera y la tercera secuencias de pulsos de la figura 2.31 fueron programadas en el desarrollo de esta tesis para implementarse experimentalmente en un equipo Bruker (en general para el equipo de 400, 600 y 700 MHz). La 2a secuencia y la tercera (ambas homonucleares), resultan equivalentes entre sí como se comprobó a través de la simulación de las secuencias de pulsos en Matlab (ver sección 5.2.8)

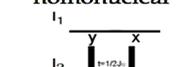
Compuerta	Descripción	Secuencia de pulsos	Expresión matricial
 <p><math>XOR_1</math> (<math>CNOT_A</math>)</p>	<p>Compuerta de dos qubits en donde el 1ro es el qubit de control (<math>I_1</math>). Si <math>I_1</math> tiene un valor de 0, entonces se aplica la <b>identidad</b> a <math>I_2</math>. Si <math>I_1</math> es 1 entonces se aplica un <b>NOT</b> a <math>I_2</math></p>	<p>Secuencia heteronuclear</p>  <p>Secuencia homonuclear</p>  <p>Secuencia homonuclear</p> 	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$

Figura 2.31: Compuerta  $XOR_1$ . La primera secuencia se tomó de [55], la segunda secuencia corresponde a la referencia [43] y la tercera corresponde a la referencia [54].

Las variantes en el sistema de control a las secuencias presentadas anteriormente se resumen en la siguiente figura:

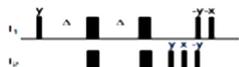
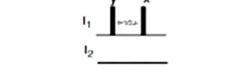
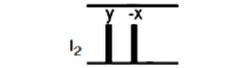
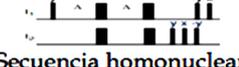
Compuerta	Descripción	Secuencia de pulsos	Expresión matricial
 <p><math>XOR_2</math> (<math>C-NOT_B</math>)</p>	<p>Compuerta de dos qubits en donde el 2º es el qubit de control (<math>I_2</math>). Si <math>I_2</math> tiene un valor de 0, entonces se aplica la <b>identidad</b> a <math>I_1</math>. Si <math>I_2</math> es 1 entonces se aplica un <b>NOT</b> a <math>I_1</math></p>	<p>Secuencia homo y/o heteronuclear</p>  <p>Secuencia homonuclear</p> 	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
 <p><math>XNOR_1</math> (<math>C-NOT_C</math>)</p>	<p>Compuerta de dos qubits en donde el 1ro es el qubit de control (<math>I_1</math>). Si <math>I_1</math> es 0, entonces se aplica un <b>NOT</b> a <math>I_2</math>. Si <math>I_1</math> tiene un valor de 1, entonces se aplica la <b>identidad</b> a <math>I_2</math>.</p>	<p>Secuencia homo y/o heteronuclear</p>  <p>Secuencia homonuclear</p> 	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
 <p><math>XNOR_2</math> (<math>C-NOT_D</math>)</p>	<p>Compuerta de dos qubits en donde el 2º. es el qubit de control (<math>I_2</math>) Si <math>I_2</math> es 0 entonces se aplica un <b>NOT</b> a <math>I_1</math> Si <math>I_2</math> tiene un valor de 1, entonces se aplica la <b>identidad</b> a <math>I_1</math>.</p>	<p>Secuencia homo y/o heteronuclear</p>  <p>Secuencia homonuclear</p> 	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

Figura 2.32: Compuertas  $XOR_2$ ,  $XNOR_1$  y  $XNOR_2$ . De cada subfigura, la secuencia superior fue tomada de la referencia de Jones [43] y la segunda secuencia corresponde las tomadas de la referencia de Cory [54].

### Compuerta Controlled-Z

En la realización experimental, particularmente en RMN, la compuerta **Controlled-Z**, denotada por  $C - Z$ , es muy socorrida ya que es simétrica entre los dos espines y puede ser descompuesta fácilmente en producto de operadores. Su representación matricial se presenta en la siguiente ecuación

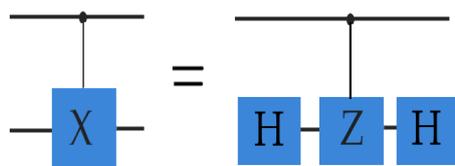
$$C - Z = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (2.118)$$

Su descomposición en producto de operadores para la interacción de dos núcleos,  $K$  y  $S$ , así como considerando a las matrices de Pauli ( $Z = \sigma_z = 2I_z$ ) se describe en las siguientes expresiones

$$C - Z = e^{-i(\frac{\pi}{2})} \left( \frac{1}{2}\mathcal{I} - K_z - S_z + 2K_z S_z \right) \quad (2.119)$$

$$= \frac{1}{2} e^{-i(\frac{\pi}{2})} (\mathcal{I} - Z_K - Z_S + Z_K Z_S). \quad (2.120)$$

El término que involucra a la Identidad ( $\mathcal{I}$ ) es solamente un término de fase global y se puede ignorar. Los términos  $K_z$  y  $S_z$  son rotaciones de cada qubit individual y se pueden implementar como compuertas de un qubit. El término que involucra a los dos qubits ( $2K_z S_z$ ) es el que corresponde a la evolución bajo el acoplamiento espín-espín que se mencionó anteriormente al hablar del hamiltoniano interno en la ecuación (2.45). Esta evolución está determinada por el Hamiltoniano del acoplamiento escalar  $\pi J 2K_z S_z$  (tercer término de la ecuación (2.28)) por un tiempo de  $\frac{1}{2J}$  (figura 2.27). Existe una fácil interconversión entre las compuertas C-NOT y la C-Z. La aplicación de una compuerta *Hadamard* al segundo qubit antes y después de la compuerta C-Z dará lugar a una compuerta C-NOT (figura 2.33).



**Figura 2.33:** Interconversión de C-NOT a C-Z

Al tratarse de sistemas heteronucleares (e.g. carbono e hidrogeno) la aplicación de pulsos a cada uno de los núcleos para dar lugar a compuertas individuales no tiene mayor problema y se pueden utilizar pulsos duros. Sin embargo, en sistemas homonucleares (i.e. 2 protones) será necesaria la aplicación de pulsos selectivos que exciten a uno de los núcleos y deje sin alteraciones al segundo núcleo.

Actualmente, existen varias formas de parametrizar pulsos selectivos y modulados en su forma, para lograr la implementación de transformaciones unitarias específicas. Los pulsos GRAPE (GRAdient Ascent Pulse Eginneering) están diseñados para lograr un óptimo control en los algoritmos para el diseño de secuencias de pulsos a partir de maximizar la transferencia de coherencia entre núcleos acoplados y dar lugar al propagador unitario deseado [56].

La idea central de GRAPE es lograr un método simple y eficiente para la estimación de la fidelidad entre el pulso selectivo (con formas diferentes a las cuadradas y un tanto caprichosas) y la transformación deseada, permitiendo la utilización de métodos convencionales de optimización que se utilizan para el diseño de pulsos. El método tradicional para la estimación de gradientes para un pulso compuesto (es decir una serie de pulsos que logran una transformación deseada con el mínimo de errores) con  $n$  periodos de tiempo independientes y que es descrito por  $2n$  variables, requiere  $2n + 1$  evaluaciones completas del propagador del pulso. La aproximación de GRAPE hace que dicha evaluación se logre usando solamente 2 evaluaciones completas eliminando cálculos innecesarios y repetitivos. Esto hace que se puedan optimizar pulsos con formas diversas aún cuando estén descritos por un gran número de parámetros (cientos o incluso miles).

Compuertas de 3-Qubits

La compuerta de Toffoli es una compuerta controlada con entradas  $|abc\rangle$ , tal que el último qubit  $c$  cambia de valor si los primeros 2 qubits están en estado  $|1\rangle$ . Se puede interpretar como un CNOT con 2 qubits de control. El diagrama con que se representa en los circuitos cuánticos se presenta en la siguiente figura 2.34.



Figura 2.34: Compuerta Toffoli como se presenta en los circuitos cuánticos

La aplicación de la compuerta Toffoli dos veces da la identidad, por lo tanto es reversible. La implementación de esta compuerta utilizando RMN se presenta en la figura 2.35 en donde está la secuencia para el caso heteronuclear.

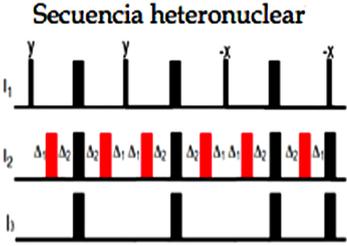
Compuerta	Descripción	Secuencia de pulsos	Expresión matricial
<p><u>Toffoli</u></p> 	<p>Compuerta de tres qubits en donde los 2 primeros qubits son de control (<math>I_1, I_2</math>)</p> <p>Si <math>I_1</math> ó <math>I_2</math> tienen un valor de 0, entonces se aplica la identidad a <math>I_3</math>.</p> <p>Si <math>I_1</math> e <math>I_2</math> son 1 entonces se aplica un NOT a <math>I_3</math></p> <p>Se considera que</p> <p><math>J_{12} &gt; J_{13}</math></p> <p><math>\Delta_1 = \frac{1}{16} \left( \frac{1}{J_{13}} - \frac{1}{J_{12}} \right)</math> y <math>\Delta_2 = \frac{1}{16} \left( \frac{1}{J_{13}} + \frac{1}{J_{12}} \right)</math></p>	<p>Secuencia heteronuclear</p> 	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$

Figura 2.35: Compuerta Toffoli

### 2.3.6. Inicialización del sistema (Preparación de Estados Pseudopuros)

Con la inicialización del sistema se preparan los qubits en un estado bien definido a partir del cual se llevará a cabo el cómputo cuántico. Este punto es uno de los criterios necesarios que describe DiVincenzo [44] para poder tener computadoras cuánticas y es fundamentalmente irreversible aún cuando el cómputo se hará de forma reversible.

La forma más simple de inicializar un qubit es medirlo en la base computacional y si el resultado es  $|0\rangle$  entonces no se aplica ninguna compuerta al qubit y si el resultado es  $|1\rangle$  se aplica una compuerta NOT al qubit para tenerlo en  $|0\rangle$ .

Cuando se habla de un solo qubit en RMN no es necesario llevar a cabo alguna operación de preparación ya que directamente su matriz de densidad es isomorfa al estado representado por la matriz  $|0\rangle\langle 0|$  como se vio en la sección 2.3.4 en la ecuación (2.88). Sin embargo esto no es cierto para sistemas de más de un qubit en donde la inicialización será un proceso necesario.

Como se mencionó en la sección 2.1.2, en RMN se tiene un estado térmico (ecuación (2.18)), el cual tiene un patrón complejo de eigenvalores que reflejan las diferentes poblaciones en los estados excitados del sistema. Un estado *pseudopuro* [57] en un sistema de  $n$  espines es un estado mezcla de la forma

$$\rho_{pp} = (1 - \epsilon) \frac{\mathcal{I}}{2^n} + \epsilon \prod_i |0_i\rangle\langle 0_i|$$

donde  $\epsilon$  es la probabilidad de encontrar el sistema en el estado puro y será considerado como la pureza de dicho estado (es del orden de  $10^{-5}$ ),  $|0_i\rangle\langle 0_i|$  es el correspondiente estado puro y  $\frac{\mathcal{I}}{2^n}$  es el estado de mezclado máximo (es decir, que tiene la misma probabilidad de encontrarse en cualquier estado en particular).

De ahí que un *estado pseudopuro* será un estado en donde sólo uno de los eigenvalores tendrá un valor de  $\epsilon + \frac{1-\epsilon}{2^n}$  -correspondiente a la población del estado deseado- y los demás  $2^n - 1$  estados restantes tendrán valores idénticos y pequeños del orden de  $\frac{1-\epsilon}{2^n}$ , correspondientes a los estados no deseados. Como en RMN se detectan transiciones entre niveles energéticos, el hecho de que hayan niveles con poblaciones idénticas eliminará la presencia de señales correspondientes a transiciones entre sí y solamente se presentarán

las transiciones que involucren al nivel energético con población diferente. Existen diversas estrategias que permiten la preparación de estados pseudopuros: promediación temporal [58], promediación espacial [54] y marcaje lógico [11].

### Promediación temporal

La **promediación temporal** es conceptualmente la forma más fácil de lograr la promediación de los eigenvalores pequeños para la preparación del estado pseudopuro deseado. Como las compuertas lógicas cuánticas así como la detección en RMN son procesos lineales con respecto al estado inicial, este método es equivalente a llevar a cabo experimentos en un solo estado inicial promediado y es análogo al uso de ciclación de fase usualmente utilizada en RMN, en donde se mantiene la señal deseada y se promedia a cero la magnetización indeseable.

En un sistema de  $n$  espines habrán  $2^n - 1$  poblaciones menores en el estado térmico,  $\rho_{eq}$ , y basta con promediar  $2^n - 1$  permutaciones cíclicas de estas poblaciones para obtener el estado pseudopuro deseado  $\rho_0$ . De forma general esta promediación se puede escribir como

$$\rho_0 = \frac{1}{2^n - 1} \sum_{j=0}^{2^n-2} P_j \rho_{eq} P_j^\dagger \quad (2.121)$$

donde  $P_j$  es la operación de permutación, siendo  $P_0$  la identidad. Esta promediación exhaustiva funciona para cualquier tamaño de sistemas de espín y para cualquier sistema de población con distribución térmica, es decir, funciona para sistemas homo y heteronucleares. Basta con que el estado deseado  $|0\rangle\langle 0|$  tenga la población mayoritaria.

Un ejemplo de como se lleva a cabo esta promediación utilizando las permutaciones se presenta a continuación [58]:

Un sistema heteronuclear del tipo  $AX$  en donde las frecuencias de resonancia son muy diferentes pero existe acoplamiento escalar entre ellas (e.g.  $^1H$  y  $^{13}C$ ) en un equipo de RMN con una frecuencia de resonancia protónica de  $400MHz$  (de  $^{13}C$  de  $100MHz$ ), tendrá una matriz de densidad en el equilibrio de acuerdo con la ecuación (2.19) como la que se presenta a continuación<sup>XVII</sup>

<sup>XVII</sup>Tomando como base la ecuación (2.18) con los valores de  $\hbar = \frac{6.626(10)^{-34}}{2\pi} Js$ , la constante de Bol-

$$\rho_{eq} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + 10^{-5} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (2.122)$$

Claramente la ecuación anterior difiere del estado puro  $|00\rangle\langle 00|$  presentado en la ecuación (2.91). De tal forma que si se desea obtener el estado pseudopuro  $|00\rangle\langle 00|$  se deberá llevar a cabo *algo* que haga que los demás estados  $|01\rangle\langle 01|$ ,  $|10\rangle\langle 10|$  y  $|11\rangle\langle 11|$  sean ruido y luego eliminar el ruido.

Con esto en mente, se llevan a cabo 3 experimentos en donde cada uno parte de un estado inicial diferente que permute los estados indeseables y cuyo promedio será el resultado deseado.

La primera permutación  $P_0$  no modificará el estado inicial. Esto se logra considerando que  $P_0 = \mathcal{I}$ .

La segunda permutación dará lugar a un estado inicial con ayuda de la siguiente transformación lineal

$$P_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.123)$$

la cual operará sobre la matriz de densidad del sistema dando el siguiente resultado

$$\rho_1 = P_1 \rho_{eq} P_1^\dagger = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + 10^{-5} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.6 \end{bmatrix} \quad (2.124)$$

La tercera permutación aplica la inversa de  $P_2 = P_1^\dagger$  para generar el estado inicial

---

tzmamm  $(1.38(10)^{-34} \frac{J}{K})$  una frecuencia de resonancia  $\nu = 400MHz$  para protón y  $\nu = 100MHz$  para  $^{13}C$  y la temperatura en grados Kelvin, y llevando a cabo la normalización, se tuvieron los valores de la matriz de densidad de desviación presentada en la ecuación (2.122).

$$\rho_2 = P_1^\dagger \rho_{eq} P_2^\dagger = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + 10^{-5} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.6 \end{bmatrix} \quad (2.125)$$

El promedio de las 3 matrices de entrada dará el estado pseudopuro deseado de acuerdo con

$$\rho_{pp} = \frac{1}{3} \sum_i P_i \rho_{eq} P_i^\dagger = \left( \frac{1}{4} - 0.333 \times 10^{-5} \right) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + 10^{-5} \begin{bmatrix} 1.333 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.126)$$

en donde la matriz de desviación tiene solamente valor en el término que corresponde al estado puro  $|00\rangle\langle 00|$ .

Una desventaja de este proceso es el incremento exponencial en el número de experimentos diferentes para la preparación del sistema al incrementarse el número de qubits.

### Promediación espacial

La **promediación espacial** consiste en la creación, paso a paso, de productos de matrices base utilizando pulsos de radiofrecuencia y gradientes de campo magnético para lograr la formación de estados pseudopuros. La aproximación original propuesta por Cory [55] utiliza gradientes de campo magnético para eliminar los términos fuera de la diagonal (coherencias) indeseables, dando lugar a la matriz de densidad diagonal deseada. Un ejemplo de la aplicación de esta metodología utilizando productos de operadores se presenta en la expresión (2.127). Considérense dos núcleos  $K$  y  $S$  en el estado inicial orientados hacia el eje  $z$

$$\begin{aligned}
K_z + S_z &\xrightarrow{60^\circ S_x} K_z + \frac{1}{2}S_z - \frac{\sqrt{3}}{2}S_y \\
&\xrightarrow{\text{gradiente}} K_z + \frac{1}{2}S_z \\
&\xrightarrow{45^\circ K_x} \frac{1}{\sqrt{2}}K_z - \frac{1}{\sqrt{2}}K_y + \frac{1}{2}S_z \\
&\xrightarrow{\text{acoplamiento}} \frac{1}{\sqrt{2}}K_z + \frac{1}{\sqrt{2}}2K_xS_z + \frac{1}{2}S_z \\
&\xrightarrow{45^\circ K_{-y}} \frac{1}{2}K_z - \frac{1}{2}K_x + \frac{1}{2}2K_xS_z + \frac{1}{2}S_z + \frac{1}{2}2K_zS_z \\
&\xrightarrow{\text{gradiente}} \frac{1}{2}K_z + \frac{1}{2}S_z + \frac{1}{2}2K_zS_z \tag{2.127}
\end{aligned}$$

donde *acoplamiento* se refiere a la evolución bajo el hamiltoniano interno (acoplamiento espín-espín)  $\pi J2K_zS_z$  a lo largo de un tiempo  $\frac{1}{2J}$ .

La promediación espacial es preferible en ocasiones a la promediación temporal ya que en un solo experimento se logra el estado deseado. Sin embargo, la utilización de gradientes de campo magnético disminuye la intensidad de la señal lo que puede no ser conveniente en algunos casos. Otra desventaja de este método es que para la creación de estados pseudopuros de un sistema de dos qubits se requieren 3 pulsos de radiofrecuencia, dos pulsos de gradientes de campo magnético y un periodo de evolución de acoplamiento escalar; para un sistema de 3 qubits se necesitan ¡8 pulsos de radiofrecuencia, 4 de gradientes de campo magnético y 3 periodos de evolución de acoplamiento escalar!

### Marcaje lógico

El **marcaje lógico** es el más elegante de los métodos para preparar estados pseudopuros, sin embargo es el más complejo y no ha sido utilizado extensamente. La idea fundamental es el encontrar un *subsistema* de estados de espín con un patrón de población que se ajuste al estado pseudopuro deseado. Una vez encontrado este *subsistema*, se etiqueta como el estado deseado. A pesar de ser una idea muy simple, al implementar computas cuánticas en los sistemas físicos se tienen complejidades experimentales considerables.

Dentro de un sistema de 3 qubits, con el marcaje logico se pueden tener dos subsistemas de dos qubits en estado pseudopuro 00 y 11. De forma

general se puede decir que en este método la dimensión del subsistema está limitada por el número de estados de poblaciones equivalentes. De ahí que un sistema de  $n$ -qubits dará lugar a un sistema de  $m$ -qubits en estado pseudopuro en donde  $m = \log_2(1 + C_{n/2}^n)$  [59].

### Métodos combinados

Una combinación de dos procedimientos puede simplificar enormemente la preparación de un estado inicial. Por ejemplo, se ha utilizado la promediación espacial con el marcaje lógico para preparar sistemas homonucleares y que puede ser extendido a más de 5 qubits [60].

Considere un sistema de  $(n + 1)$  espines con etiquetas correspondientes a  $I_0, I_1, I_2, \dots, I_n$  en donde el núcleo  $I_0$  es el qubit seleccionado como el marcador. La matriz de densidad del sistema de espín en el equilibrio térmico está dado por

$$\rho = \sum_{s=1}^{2^{n+1}} p_s |s\rangle \langle s|$$

en donde  $p_s$  es la población fraccionaria bajo la distribución de Boltzmann del estado  $|s\rangle$ . La expresión anterior se puede reescribir considerando los dos estados  $|0\rangle$  ó  $|1\rangle$  del qubit marcador de acuerdo con

$$\rho = \sum_{i=1}^{2^n} p_i^{(0)} |i\rangle \langle i| + \sum_{j=1}^{2^n} p_j^{(1)} |j\rangle \langle j| \quad (2.128)$$

Se pueden llamar a estas dos partes los subsistemas 0 y 1 respectivamente. Partiendo del equilibrio térmico, el primer paso es igualar las poblaciones de todos los estados dentro de cada subsistema. Esto se puede lograr con un pulso no selectivo de  $\frac{\pi}{2}$  de radiofrecuencia a todos los  $n$  espines de estudio. Todos los términos fuera de la diagonal de la matriz de densidad generados tras el pulso de  $90^\circ$  serán destruidos por la aplicación de un gradiente de campo magnético y por lo tanto no serán observados. Entonces la matriz de densidad puede ser expresada como

$$\rho_a = \sum_{i=1}^{2^n} p^{(0)} |i\rangle \langle i| + \sum_{j=1}^{2^n} p^{(1)} |j\rangle \langle j| \quad (2.129)$$

en donde  $p^{(0)}$  y  $p^{(1)}$  son las poblaciones promedio de los subsistemas 0 y 1 dadas por las siguientes ecuaciones

$$p^{(0)} = \frac{1}{2^n} \sum_{i=1}^{2^n} p_i^{(0)} \quad (2.130)$$

$$p^{(1)} = \frac{1}{2^n} \sum_{j=1}^{2^n} p_j^{(1)}. \quad (2.131)$$

Ya que los dos subsistemas están separados por la energía de Zeeman ( $\Delta E$ ) del espín de marcaje, entonces la diferencia de poblaciones será

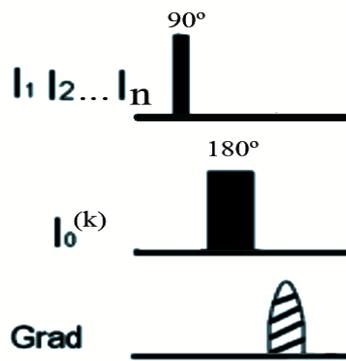
$$\frac{p^{(0)} - p^{(1)}}{p^{(0)}} \simeq \frac{\Delta E}{kT} = \frac{\gamma_m \hbar \mathbf{B}_0}{kT}$$

en donde  $\gamma_m$  es la constante giromagnética del núcleo de marcaje y  $B_0$  es la intensidad de campo magnético externo.

Cualquier estado pseudopuro deseado  $|k_1 k_2, \dots, k_n\rangle$  de un subsistema se podrá preparar con un intercambio de poblaciones de los estados  $|0, k_1 k_2, \dots, k_n\rangle$  y  $|1, k_1 k_2, \dots, k_n\rangle$  con un pulso de  $180^\circ$  selectivo a la transición deseada. La matriz de densidad de desviación  $\Delta\rho_b$  para los dos subsistemas corresponderá a los estados pseudopuros deseados,

$$\begin{aligned} \Delta\rho_b^{(0)} &= (p^{(1)} - p^{(0)}) |k^{(0)}\rangle \langle k^{(0)}| \\ \Delta\rho_b^{(1)} &= (p^{(0)} - p^{(1)}) |k^{(1)}\rangle \langle k^{(1)}|. \end{aligned} \quad (2.132)$$

La implementación en RMN resulta muy simple, como se presenta en la figura 2.36. La desventaja que presenta este método radica en que entre más selectiva es la frecuencia el tiempo del pulso para excitarlo se incrementa. Es decir, un pulso que excita a todos los núcleos al mismo tiempo -pulso duro- excitará una ventana espectral de cerca de 14 ppm (si se trata de protón) y tiene generalmente una duración de 6 a  $8\mu s$ , mientras que un pulso que excite unos cuantos  $Hz$  tendrá una duración del orden de 10 a  $100ms$ . Esto reduce el número de operaciones que se deseen hacer de cómputo cuántico antes de que el sistema vuelva al equilibrio. En este trabajo se utilizó este método para la preparación de estados pseudopuros. En la sección de resultados se detallará esta metodología para el caso de 3 qubits: 1 de marcaje y 2 de trabajo.



**Figura 2.36:** Secuencia para la creación de un subsistema de estados pseudopuros. El pulso de  $90^\circ$  se aplica a todos los núcleos de trabajo desde  $I_1, I_2 \dots I_n$  y el pulso de  $180^\circ$  se aplica exclusivamente a la transición  $k$  del núcleo de marcaje,  $I_0$ . El gradiente de campo magnético ( $G_z$ ) destruye toda la magnetización transversal.

### 2.3.7. Detección

El paso final en el cómputo cuántico es la medición del estado final. En mecánica cuántica las mediciones son generalmente proyectivas sobre la base de medición. Sin embargo, al hablar de RMN la medición proyectiva no es posible y se tiene la medición de un ensamble molecular que no cambia al sistema de espín al ser una medición débil.

El caso más simple es la medición de un solo qubit en alguno de los estados  $|0\rangle$  o  $|1\rangle$  que correspondan a los estados  $I_z$  y  $-I_z$  respectivamente en una computadora cuántica de RMN. Un pulso de  $90^\circ I_y$  convertirá estos estados a  $\pm I_x$  donde aparecerán líneas de absorción o emisión en el espectro. Esta imagen tiene sentido si los estados  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  corresponden a un exceso de población en los estados de espín de menor y de mayor energía. Como en RMN la fase (emisión o absorción) absoluta de una señal no tiene sentido, es necesario tener una señal de referencia contra la cual la fase relativa será comparada y poder obtener el resultado deseado.

Cuando haya más de un espín será necesario tener mayor cuidado. El estado de espín de dos núcleos  $K$  y  $S$  correspondiente a  $|00\rangle$ , en producto de operadores NO es  $K_z + S_z$  sino  $K_z + S_z + 2K_z S_z$ . Un eigenestado pseudopuro general se puede describir como

$$|ab\rangle\langle ab| = \frac{1}{2} \left( (-1)^a K_z + (-1)^b S_z + (-1)^{a+b} 2K_z S_z \right). \quad (2.133)$$

donde  $a$  y  $b$  toman los valores 0 y 1 y se considerará que los espines nucleares

están alineados a favor (0) o contra (1) del campo magnético principal. Este estado se puede analizar de dos formas. La primera es cuando se tiene un sistema homonuclear (e.g. protón-protón) en donde el sistema de espín es muy fácil de excitar y observar a ambos núcleos al mismo tiempo. Los términos  $K_z$  y  $S_z$  serán convertidos a señales observables con pulsos de radiofrecuencia dando lugar a coherencias simple cuánticas (ver sección 2.3.4)  $K_{\pm x,y} + S_{\pm x,y}$  mientras que el término  $2K_z S_z$  se volverá no observable al ser una coherencia cero o doble cuántica. La señal final después de un pulso de  $90_y^\circ$  será

$$(-1)^a K_x + (-1)^b S_x.$$

La información deseada estará codificada en la fase (absorción o emisión) de las señales de RMN de los dos núcleos.

El segundo caso es el sistema heteronuclear (e.g. protón-  $^{13}\text{C}$ ) en donde resulta más natural excitar y observar uno solo de los espines, e.g.  $K$ . Si se aplica un pulso  $90^\circ K_y$ , el estado resultante será

$$\frac{(-1)^a K_x + (-1)^b S_z + (-1)^{a+b} 2K_x S_z}{2}$$

en donde ahora la señal observable será proporcional a  $((-1)^a(K_x + (-1)^b)2K_x S_z)$ . Solamente una de las dos líneas del doblete en el espectro de  $K$  será observada. La selección de la línea dependerá del estado de  $S$ , es decir si se encuentra a favor o contra del campo y esto se codifica en  $b$ , mientras que la fase de la señal detectada indicará la fase  $a$  del estado del espín  $K$ .

### 2.3.8. Enredamiento

El enredamiento es uno de los fenómenos que ocurren en los sistemas cuánticos y que no tienen equivalencia en los sistemas clásicos. Es utilizado en la implementación de algunos algoritmos y se ha llegado a considerar como la razón del poder de las computadoras cuánticas [61].

En su artículo de 1935 Einstein, Podolski y Rosen [46] describieron un efecto a distancia en donde el estado de un sistema era determinado por la medición de otro estado muy lejano del primero (es decir al enredamiento) como un efecto *spooky* que violaría la teoría de la relatividad y que por lo tanto la descripción de un sistema dado por la función de onda en Mecánica Cuántica no sería completa al no contar con *elementos de la realidad*.

Posteriormente J.S. Bell [62] puso de manifiesto que utilizar la Teoría de Variables Ocultas (HVM por sus siglas en inglés) con el fin de *completar* y volver realista a la Mecánica Cuántica, generaba un conflicto. Matemáticamente este conflicto toma la forma de una serie de desigualdades (llamadas las desigualdades de Bell) y que pueden ser violadas por sistemas enredados mientras que no pueden ser violadas por sistemas clásicos. Estas desigualdades son una buena herramienta para detectar el enredamiento.

Cuando se genera enredamiento entre dos qubits, esto se manifiesta al no poderse escribir matemáticamente el sistema como un producto de estados de los qubits individuales, e.g.  $|\psi_{enr}\rangle \neq |\psi_1\rangle \otimes |\psi_2\rangle$ ; por lo que la descripción de uno de los qubits inmediatamente implica algo sobre el otro qubit.

En RMN se ha demostrado [63], [64] que, debido a la naturaleza del sistema, en donde se tiene una matriz de densidad en el equilibrio altamente mezclado, un sistema de hasta 7 qubits se puede escribir de forma separable, poniendo de manifiesto que el enredamiento en RMN no está presente. Sin embargo, Laflamme *et al.* [63] argumentaron de forma convincente que, al menos en sistemas pequeños (de hasta 7 qubits), la ausencia de enredamiento no detrimenta la velocidad y el poder del cómputo cuántico. Para el cómputo cuántico la mayoría de los procesos se llevan a cabo de forma local por lo que no resulta claro que el enredamiento forme un ingrediente esencial en la eficiencia del cómputo. La discusión continua [65] en cuanto a si en los sistemas altamente mezclados se puede tener enredamiento además de otros fenómenos cuánticos como la discordia.

Algo que sí se ha generado utilizando la RMN son pseudo *cat states* que son estados que se comportan como una superposición de todos los núcleos en estado  $|0\rangle$  y todos en estado  $|1\rangle$ , e.g.  $|00\dots 0\rangle + |11\dots 1\rangle$  [63]. Asimismo, se ha utilizado a la RMN como *simulador* de experimentos ópticos (de óptica cuántica) de tal forma que se ha podido simular el experimento de la violación de las desigualdades de Bell por el grupo de Oliveira [64] e incluso proponer un *testigo de enredamiento* utilizando RMN [66]. Otro tipo de simulaciones de fenómenos ópticos se han podido implementar, notablemente la violación del principio de complementariedad vía el *quantum delayed choice*, que es un experimento en donde un fotón puede verse comportar como onda y como partícula al mismo tiempo [67].

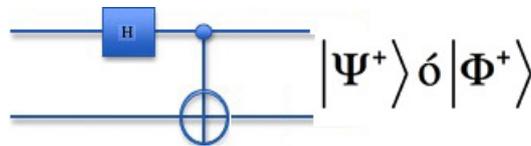
Para poder generar este pseudo estado se utiliza la composición de dos compuertas presentadas anteriormente, la *Hadamard* en el 1er qubit seguida de un  $CNOT_A$  controlado por ese mismo 1er qubit. Con esta compuerta se pueden obtener cualquiera de los 4 estados de máximo enredamiento conocidos como estados de Bell.

Desde el punto de vista matricial y con base en las descripciones hechas anteriormente para el *Hadamard* aplicado en el primer qubit ( $H_A$ ) y la del  $CNOT_A$  controlado por el primer qubit, la descripción de la compuerta EPR queda de acuerdo a la siguiente relación

$$CNOT_A H_A = \frac{1-i}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \frac{-i}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} = \frac{(-1+i)}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.134)$$

y se muestra gráficamente en la figura 2.37.

Los estados de Bell -que son los que representan el máximo enredamiento- son muy utilizados en sistemas como la teleportación o la codificación super densa.



**Figura 2.37:** Figura que representa a la generación de estados de Bell dentro de un circuito.

### 2.3.9. Algoritmos cuánticos y algunas simulaciones

Una vez que se cuenta con compuertas que pueden operar en un solo qubit (e.g. compuerta NOT, la compuerta del cambio de fase o bien la compuerta *Hadamard* (Sección 2.3.5)) y las que operan en dos qubits como lo es la compuerta  $CNOT$  (sección 2.3.5), se puede llevar a cabo cómputo más complejo.

En general, existen 3 diferentes clases de algoritmos cuánticos que han demostrado tener una ventaja sobre los algoritmos clásicos convencionales conocidos. Estas son: los basados en las versiones cuánticas de la Transformada de Fourier (TQF, como son el algoritmo de Shor y el Deutsch-Josza),

los basados en algoritmos de búsqueda cuántica (como el algoritmo de Grover) y el tercer tipo son los basados en simulación cuántica.

### Transformada cuántica de Fourier, (TQF)

La transformada discreta de Fourier se suele describir como la transformación que va de un conjunto  $x_0, \dots, x_{N-1}$  de  $N$  números complejos a un conjunto de números complejos del tipo  $y_0, \dots, y_{N-1}$  definidos como

$$y_k \equiv \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=0}^{N-1} e^{\frac{2\pi i j k}{N}} x_j \quad (2.135)$$

La versión cuántica es exactamente la misma transformación aunque la notación convencional es ligeramente diferente. Tomando la base ortonormal  $|0\rangle, \dots, |N-1\rangle$  se define un operador lineal como la siguiente acción en los estados base

$$|j\rangle \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k=0}^{N-1} e^{\frac{2\pi i j k}{N}} |k\rangle. \quad (2.136)$$

Como el estado es el mismo, solamente que expresado en diferentes representaciones, tenemos que

$$\sum_{j=0}^{N-1} x_j |j\rangle \longrightarrow \sum_{k=0}^{N-1} y_k |k\rangle$$

en donde las amplitudes  $y_k$  son las amplitudes de la transformada discreta de Fourier de  $x_j$ . No resulta evidente de la definición, pero la transformada cuántica de Fourier es una transformación unitaria y por lo mismo puede ser implementada en una computadora cuántica.

Considérese  $N = 2^n$  en donde  $n$  es un entero y la base  $|0\rangle, \dots, |2^n - 1\rangle$  es la base computacional para  $n$  qubits, i.e.  $|0\rangle = \underbrace{|0\rangle \otimes |0\rangle \otimes \dots \otimes |0\rangle}_{n\text{-veces}}$ . El estado

$|j\rangle$  se puede representar en notación binaria como  $j = j_1 j_2 \dots j_n$ . Formalmente  $j = j_1 2^{n-1} + j_2 2^{n-2} \dots + j_n 2^0$ . También resulta conveniente utilizar la notación fraccionaria de números binarios de la forma  $0.j_l j_{l+1} \dots j_m$  para representar la fracción binaria  $\frac{j_l}{2} + \frac{j_{l+1}}{4} + \dots + \frac{j_m}{2^{m-l+1}}$ .

A partir de la ecuación (2.136), y haciendo un poco de álgebra, el estado  $|j\rangle$  se puede expresar de la siguiente forma <sup>XVIII</sup>

$$|j_1 \dots j_n\rangle \rightarrow \frac{(|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_n} |1\rangle)(|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_{n-1} j_n} |1\rangle) \dots (|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_1 j_2 \dots j_n} |1\rangle)}{2^{\frac{n}{2}}} \tag{2.137}$$

El circuito computacional para la transformada cuántica de Fourier se presenta en la figura 2.38. El estado inicial del sistema es

$$|j_1\rangle \otimes |j_2\rangle \dots |j_{n-1}\rangle \otimes |j_n\rangle.$$

Aplicando un *Hadamard* al primer qubit, el sistema quedará en el estado

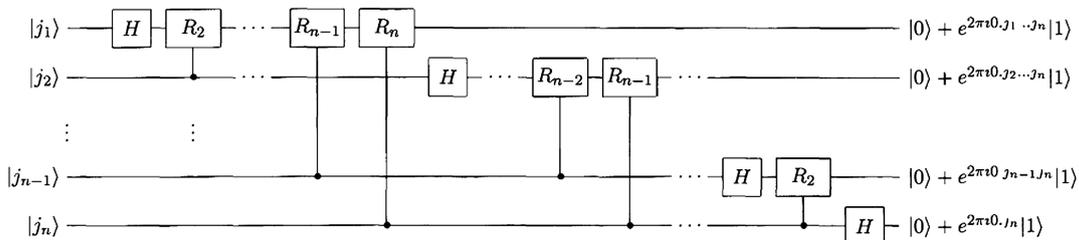
$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_1} |1\rangle)|j_2 \dots j_n\rangle,$$

como  $e^{2\pi i 0 \cdot j_1} = -1$  cuando  $j_1 = 1$  y vale  $+1$  en caso contrario, la aplicación de una compuerta controlada -R2 (ver figura 2.38), dará como resultado que el sistema quede en el estado

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_1 \cdot j_2} |1\rangle)|j_2 \dots j_n\rangle.$$

Si se continúa con la aplicación de las compuertas control- $R_3, R_4$  y hasta  $R_n$  se irá añadiendo una cifra a la fase del coeficiente del primer  $|1\rangle$ . Al final del proceso, se tendrá la siguiente expresión

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_1 \cdot j_2 \dots j_n} |1\rangle)|j_2 \dots j_n\rangle \tag{2.138}$$



**Figura 2.38:** Figura que representa a la Transformada cuántica de Fourier.

<sup>XVIII</sup>El desarrollo algebraico completo se encuentra en la página 218 de [20]

Cuando se han aplicado todas las compuertas controladas al primer qubit, expresión (2.138), se inicia nuevamente el proceso aplicando un *Hadamard* pero ahora al 2° qubit,

$$\frac{1}{2^{\frac{n}{2}}}(|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_1 \cdot j_2 \dots j_n} |1\rangle)(|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_2} |1\rangle) |j_3 \dots j_n\rangle.$$

De continuar aplicando el circuito, al final se tendrá

$$\frac{1}{2^{\frac{n}{2}}}(|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_1 \cdot j_2 \dots j_n} |1\rangle)(|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_2 \dots j_n} |1\rangle) \dots (|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_n} |1\rangle).$$

Si se aplican compuertas *Swap* (donde  $Swap|ab\rangle = |ba\rangle$  ver sección 2.3.5) en el circuito de la figura 2.38 entonces el estado final queda

$$\frac{1}{2^{\frac{n}{2}}}(|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_n} |1\rangle)(|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_{n-1} j_n} |1\rangle) \dots (|0\rangle + e^{2\pi i 0 \cdot j_1 \cdot j_2 \dots j_n} |1\rangle) \quad (2.139)$$

el cual es idéntico al estado (2.137). Para poder establecer el número de compuertas aplicadas en este circuito podemos considerar que se aplican un *Hadamard* y después  $n-1$  compuertas rotacionales condicionadas en el 1<sup>er</sup> qubit lo cual da un total de  $n$  compuertas (tantas compuertas como qubits haya). A esto sigue la aplicación de otro *Hadamard* pero ahora al 2° qubit con las correspondientes  $n-2$  rotaciones condicionales, dando lugar a un total de  $n+(n-1)$  compuertas. Con esa lógica habrá  $n+(n-1)+\dots+1 = \frac{n(n+1)}{2}$  compuertas necesarias. Si se consideran ahora las compuertas *Swap*, entonces se llevarán a cabo al menos  $n/2$  compuertas. Si cada *Swap* se puede aproximar por 3 *CNOT*, entonces este circuito genera un algoritmo de  $\mathcal{D}(n^2)$  de complejidad para llevar a cabo la transformada cuántica de Fourier.

El mejor algoritmo clásico para llevar a cabo la transformada discreta de Fourier en  $2^n$  elementos es la conocida como transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) la cual puede llevar a cabo la transformación utilizando  $\mathcal{D}(n2^n)$  compuertas. Es decir que se requieren exponencialmente más operaciones para llevar a cabo la FFT en una computadora clásica que implementar la TQF en una computadora cuántica.

A pesar del aumento en la velocidad de procesamiento, existe la desventaja de no poder obtener directamente las amplitudes individuales (los coeficientes) de la transformada de Fourier con una medición. Lo que la transformada cuántica de Fourier sí puede lograr es la estimación de fases cuánticas arbitrarias, la extracción de periodicidades de una función

cualquiera, así como ser utilizada para el desarrollo de algoritmos para factorizar, para encontrar logaritmos discretos o incluso el algoritmo para encontrar estabilizadores de grupos abelianos.

La implementación experimental de la TQF utilizando RMN requiere reescribir un poco la ecuación (2.135) como en la siguiente expresión

$$y_k = \prod_{j=0}^{N-1} \otimes \frac{(|0\rangle + e^{2i\pi\phi_j}|1\rangle)}{\sqrt{2}} \quad (2.140)$$

donde la fase  $\phi_j$  está descrita como

$$\phi_j = \sum_{k=0}^{N-1-j} a_k 2^{j+k-n} \quad (2.141)$$

La ecuación (2.140) servirá como la base para la implementación de este algoritmo. Existen varias formas de poder implementar este algoritmo en diferentes plataformas tecnológicas. En el caso de RMN el grupo de investigación de Suter [68] hace referencia a la implementación de forma Serial y otra en Paralelo.

### Implementación Serial

En esta implementación se utilizan compuertas *Hadamard* (ver sección 2.3.5) de un solo qubit y compuertas de fase controlada *C-Z* (descrita en la sección 2.3.5) que son de dos qubits. Esta última compuerta no actuará en ángulos fijos como se presentó anteriormente, sino que actuará con ángulos variables como se presenta a continuación. Considérense los qubits  $j$  y  $k$ .

$$B_{j,k} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & e^{i\phi_{j,k}} \end{bmatrix} \quad (2.142)$$

donde  $\phi_{j,k} = \pi 2^{j-k}$  es una fase condicionada que opera únicamente si ambos qubits,  $j$  y  $k$ , están en el estado  $|1\rangle$ . Considerando estas compuertas, el circuito cuántico para  $N$  qubits y que la aplicación de las compuertas se hace de derecha a izquierda, se tiene la siguiente expresión

$$TQF_N = (H_1 B_{1,2} \dots B_{1,n}) (H_2 B_{2,3} \dots B_{2,n}) \dots (H_{N-1} B_{N-1,n}) (H_N) \quad (2.143)$$

Esta implementación tendrá el resultado de los valores de los qubits al revés, así que se requieren compuertas *Swap* para tener el orden convencional. Para  $N$  número de bits, se requieren un total de  $N$  compuertas *Hadamard*,  $H$ ,  $\frac{N(N-1)}{2}$  compuertas  $B_{j,k}$  y  $\frac{N}{2}$  compuertas *Swap* lo que da lugar a una complejidad computacional de  $\mathcal{D}(n^2)$ . Debido a que las compuertas *Hadamard*, en este caso, son selectivas a cada qubit, se tendrá que aplicar pulsos blandos por qubit lo que producirá largos tiempos de implementación.

La secuencia de pulsos para la implementación con 2 qubits ( $K$  y  $S$ ) de forma serial es

$$90^\circ S_y - 180^\circ S_x \frac{1}{4J_{KS}} - 90_y^\circ - 45_x^\circ - 90_{-y}^\circ - 90^\circ K_y - 180_x^\circ$$

donde la falta de especificidad en el núcleo indica que se aplica a ambos.

### Implementación de la TQF en Paralelo

Para evitar la utilización de compuertas *Hadamard* individuales se puede hacer uso del hecho de que el operador *Hadamard* es auto-invertible y que la rotación *Hadamard* de una compuerta *Controlled* –  $B$  se puede implementar como una raíz de la compuerta  $C$  – *NOT* como se presenta en la siguiente expresión

$$H_k B_{j,k} H_k^{-1} = e^{\frac{i\pi}{2^{k-j}+1}} (CNOT)_{j,k}^{\frac{1}{2^{k-j}}} \quad (2.144)$$

donde  $j$  es el qubit de control y  $k$  es el qubit de trabajo. Debido a que la fase global no afecta el resultado se ignorará por el momento. Asimismo, se hará uso del hecho que  $[H_i, B_{j,k}] = 0$ , para  $i \neq j, k$ , con lo que una nueva implementación de la ecuación (2.143) se puede escribir como

$$TQF_N = [H_T] [U_1 U_2 \dots U_{N-2} U_{N-1}], \quad (2.145)$$

donde  $H_T = H_1 H_1 \dots H_{N-1} H_N$  es el operador *Hadamard* total aplicado a todos los qubits al mismo tiempo, i.e, un pulso de  $90^\circ$  duro.

Las compuertas  $U$  quedarán descritas como

$$\begin{aligned}
U_1 &= H_2 B_{1,2} H_2^{-1} \\
&= CNOT_{1,2}^{\frac{1}{2}} \\
U_{N-2} &= H_{N-1} (B_{1,N-1} B_{2,N-1} \dots B_{N-2,N-1}) H_{N-1}^{-1} \\
&= CNOT_{1,N-1}^{\frac{1}{2^{N-2}}} CNOT_{2,N-1}^{\frac{1}{2^{N-3}}} \dots CNOT_{N-2,N-1}^{\frac{1}{2}} \\
U_{N-1} &= H_N (B_{1,N} B_{2,N} \dots B_{N-1,N}) H_N^{-1} \\
&= CNOT_{1,N}^{\frac{1}{2^{N-1}}} CNOT_{2,N}^{\frac{1}{2^{N-2}}} \dots CNOT_{N-1,N}^{\frac{1}{2}} \quad (2.146)
\end{aligned}$$

Esta implementación se reduce a una secuencia de  $N$  pulsos de radiofrecuencia, es decir, que escala linealmente con el número de qubits. La transformación unitaria que se utiliza en esta forma de llevar a cabo la TQF se puede lograr ya sea con pulsos de transición selectiva o bien con intervalos de acoplamiento escalar ( $J$ ) que se encuentren entre pulsos selectivos para cada qubit.

La expresión para la implementación del sistema para dos qubits ( $K$  y  $S$ ) en paralelo es

$$90_y^\circ - 180_x^\circ - 90^\circ S_y - 180_x^\circ \frac{1}{4J_{KS}}$$

donde la falta de especificidad en el núcleo significa que se aplica en ambos al mismo tiempo.

### Algoritmo de estimación de fase

Consideremos un estado cualquiera dado por

$$\frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{y=0}^{2^n-1} e^{2\pi i \omega y} |y\rangle \quad (2.147)$$

donde  $|y\rangle$  esta descrito como un numero binario de la forma  $|y\rangle = |y_{n-1}y_{n-2} \dots y_1y_0\rangle$  y  $\omega$  denota (junto con  $y$ ) la fase relativa,  $\omega \in (0, 1)$  y también estará descrita en sistema binario como  $\omega = 0.x_1x_2x_3 \dots$ , es decir,  $\omega = \frac{x_1}{2^{-1}} + \frac{x_2}{2^{-2}} + \frac{x_3}{2^{-3}} + \dots$ . Múltiplos de  $\omega$  que sean potencias enteras de 2 tendran la forma

$$2^k \omega = x_1x_2 \dots x_k \cdot x_{k+1}x_{k+2} \dots$$

y como  $e^{2\pi i k} = 1$  para  $k$  entero, entonces se tiene que

$$\begin{aligned}
e^{2\pi i(2^k \omega)} &= e^{2\pi i(x_1 x_2 \dots x_k \cdot x_{k+1} x_{k+2} \dots)} \\
&= e^{2\pi i(x_1 x_2 \dots x_k)} e^{2\pi i(0 \cdot x_{k+1} x_{k+2} \dots)} \\
&= e^{2\pi i(0 \cdot x_{k+1} x_{k+2} \dots)}
\end{aligned} \tag{2.148}$$

**Caso 1:** Consierese 1 qubit ( $n = 1$ ) y  $\omega = 0.x_1$ , el estado del sistema es

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\sqrt{2^1}} \sum_{y=0}^1 e^{2\pi i(0.x_1)y} |y\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{y=0}^1 e^{2\pi i(\frac{x_1}{2})y} |y\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{y=0}^1 e^{\pi i(x_1 y)} |y\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{y=0}^1 (-1)^{x_1 y} |y\rangle \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + (-1)^{x_1} |1\rangle)
\end{aligned} \tag{2.149}$$

y aplicando dos veces la compuerta *Hadamard* a un estado  $|x\rangle$  cualquiera, se tendrá

$$|x\rangle = HH|x\rangle = H \left( \frac{1}{\sqrt{2}} |0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} (-1)^x |0\rangle \right) \tag{2.150}$$

por lo que aplicar una compuerta *Hadamard* a la ecuación (2.149) logrará extraer el valor de la fase de acuerdo con

$$|x\rangle = H \left( \frac{1}{\sqrt{2^1}} \sum_{y=0}^1 e^{2\pi i(0.x_1)y} |y\rangle \right) \tag{2.151}$$

**Caso 2:** Consierense 2 qubits ( $n = 2$ ) y  $\omega = 0.x_1 x_2$ , el estado del sistema es

$$\frac{1}{\sqrt{2^2}} \sum_{y=0}^{2^2-1} e^{2\pi i(0.x_1 x_2)y} |y\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |0\rangle + e^{2\pi i(0.x_2)} |1\rangle \right) \otimes \frac{1}{\sqrt{2}} \left( |0\rangle + e^{2\pi i(0.x_1 x_2)} |1\rangle \right) \tag{2.152}$$

$x_2$  puede determinarse a partir del primer qubit con una compuerta *Hadamard* directamente, sin embargo para determinar  $x_1$  se requiere la manipulación del 2° qubit. Si  $x_2 = 0$  el 2° qubit es  $\frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + e^{2\pi i(0.x_1)}|1\rangle)$  y podemos obtener  $x_1$  con una compuerta *Hadamard*. Si  $x_2 = 1$  lo anterior no puede aplicarse directamente, pero podemos ayudarnos del operador de cambio de fase de la ecuación (2.98)

$$R(\theta) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\theta} \end{bmatrix}$$

Debido a que, para este caso, solamente se requieren cambios de fase discretos, tomamos

$$R_k = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{\frac{2\pi i}{2^k}} \end{bmatrix} \quad (2.153)$$

y considerando que en la base computacional se tiene  $R_k|0\rangle = |0\rangle$  y  $R_k|1\rangle = e^{\frac{2\pi i}{2^k}}|1\rangle$ , en particular

$$R_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{\frac{2\pi i}{2^2}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{2\pi i(0.01)} \end{bmatrix} \quad (2.154)$$

y su inversa es

$$R_2^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-2\pi i(0.01)} \end{bmatrix} \quad (2.155)$$

por lo que si  $x_2 = 1$  y aplicamos  $R_2^{-1}$  al 2° qubit entonces

$$\begin{aligned} R_2^{-1} \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + e^{2\pi i(0.x_1)}|1\rangle) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + e^{2\pi i(0.x_1 - 0.01)}|1\rangle) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + e^{2\pi i(0.x_1)}|1\rangle) \end{aligned} \quad (2.156)$$

y con una compuerta *Hadamard* se determina  $x_1$ .

Resumiendo, la compuerta *Hadamard* da directamente  $x_1$  si  $x_2 = 0$ . Si  $x_2 = 1$ , aplicando una compuerta  $R_2^{-1}$  seguida de una *Hadamard* dará el valor de  $x_1$ . En la figura 2.39 se presenta esquemáticamente la aplicación del algoritmo de estimación de fase para 2 qubits.

Es importante mencionar que el algoritmo funciona para  $n$  qubits con la misma filosofía y el diagrama generalizado se presenta en la figura 2.40.

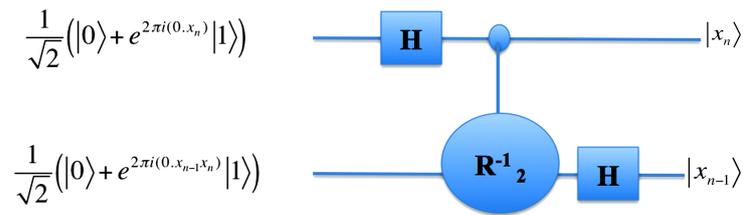


Figura 2.39: Circuito de estimación de fase para 2 qubits

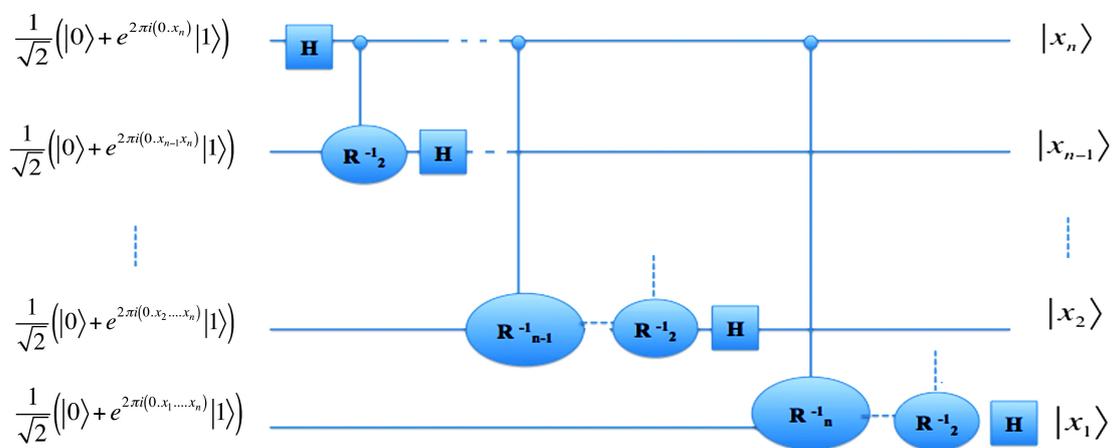


Figura 2.40: Circuito de estimación de fase para  $n$  qubits

El algoritmo funciona para  $\omega$  de la forma  $\omega = \frac{x}{2^n}$  con valores de  $x$  que pertenezcan a los números naturales considerando que la expresión binaria tiene un número finito de términos. En el caso verdaderamente general, solamente se puede construir un algoritmo que dé un valor lo más cercano posible a  $\omega$  escribiéndolo como  $\frac{x}{2^n}$ , es decir, solamente se puede estimar el valor de  $\omega$  y no calcularlo exactamente.

La implementación en RMN de esta compuerta es muy cercana a la explicada para TQF. En muchos casos se utilizan una u otra indistintamente generalizando el nombre del algoritmo de estimación de fase por el simple TQF.

### Algoritmo de Deutsch

Este algoritmo es utilizado para evaluar si una función es constante<sup>xix</sup> o es balanceada<sup>xx</sup> en una sola medición, en lugar de llevar a cabo  $\frac{n}{2} + 1$  mediciones (siendo  $n$  el tamaño del dominio) como en el caso de cómputo clásico.

El algoritmo consta de la evaluación en paralelo de los qubits en un estado de superposición (a través de aplicar una compuerta *Hadamard*) y la aplicación posterior de una compuerta unitaria  $U(f)$  que llevará a cabo el cálculo.  $f$  es una función  $f : \{0, 1\} \rightarrow \{0, 1\}$  y la transformación unitaria  $U(f)$  es :  $U(f)|x, y\rangle \rightarrow |x, y \oplus f(x)\rangle$ , de tal forma que dicha transformación llevará a cabo una suma módulo dos con el valor de  $y$  dependiendo del valor de  $x$ . El circuito se muestra en la figura (2.41) y el detalle del proceso se presentará en cuatro pasos:

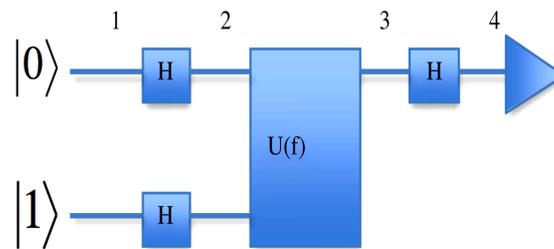


Figura 2.41: Circuito cuántico Deutsch para 2 qubits

#### Paso 1. Estado inicial del sistema

$$|0\rangle \otimes |1\rangle \equiv |01\rangle \quad (2.157)$$

#### Paso 2. Aplicación de la compuerta *Hadamard* en ambos qubits

$$\begin{aligned} (H \otimes H)(|0\rangle \otimes |1\rangle) &= H^{\otimes 2}|01\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}[|0\rangle + |1\rangle] \otimes \frac{1}{\sqrt{2}}[|0\rangle - |1\rangle] \\ &= \frac{1}{2}[|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle] \end{aligned} \quad (2.158)$$

<sup>xix</sup>Se considera que una función  $f(x)$ , es constante cuando siempre que se mida se obtendrá un mismo resultado, ya sea 0 ó 1, es decir que  $f(x) \equiv 0$  ó  $f(x) \equiv 1$

<sup>xx</sup>Una función  $f(x)$  es balanceada cuando la mitad de las veces que se evalúa la función en todo su dominio se obtiene 0, y la otra mitad 1

**Paso 3. Aplicación de la transformación unitaria al sistema**

$$\begin{aligned}
U(f) & \left[ \frac{1}{2} [ |00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle ] \right] \\
& = \frac{1}{2} [ |0, 0 \oplus f(0)\rangle - |0, 1 \oplus f(0)\rangle + |1, 0 \oplus f(1)\rangle - |1, 1 \oplus f(1)\rangle ]
\end{aligned}$$

factorizando el primer qubit y considerando que  $|0 \oplus f(x)\rangle = |f(x)\rangle$

$$= \frac{1}{2} [ |0\rangle \otimes [ |f(0)\rangle - |1 \oplus f(0)\rangle ] + |1\rangle \otimes [ |f(1)\rangle - |1 \oplus f(1)\rangle ] ]$$

como  $[ |f(x)\rangle - |1 \oplus f(x)\rangle ] = (-1)^{f(x)}(|0\rangle - |1\rangle)$ , entonces

$$\begin{aligned}
& = \frac{1}{2} [ |0\rangle \otimes (-1)^{f(0)}(|0\rangle - |1\rangle) ] + [ |1\rangle \otimes (-1)^{f(1)}(|0\rangle - |1\rangle) ] \\
& = (-1)^{f(0)}|0\rangle \otimes \frac{(|0\rangle - |1\rangle)}{\sqrt{2}} + (-1)^{f(1)}|1\rangle \otimes \frac{(|0\rangle - |1\rangle)}{\sqrt{2}} \\
& = \frac{(-1)^{f(0)}|0\rangle + (-1)^{f(1)}|1\rangle}{\sqrt{2}} \otimes \left( \frac{(|0\rangle - |1\rangle)}{\sqrt{2}} \right)
\end{aligned} \tag{2.159}$$

y factorizando

$$= (-1)^{f(0)} \left( \frac{|0\rangle + (-1)^{f(1) \oplus f(0)}|1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \otimes \left( \frac{(|0\rangle - |1\rangle)}{\sqrt{2}} \right) \tag{2.160}$$

Considerando dos casos:

a)  $\mathbf{f(0) = f(1)}$  entonces  $f(0) \oplus f(1) = 0$

$$\begin{aligned}
& = (-1)^{f(0)} \left( \frac{|0\rangle + (-1)^0|1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \otimes \left( \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \\
& = (-1)^{f(0)} \left( \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \otimes \left( \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right)
\end{aligned} \tag{2.161}$$

**Paso 4a.** En este caso el paso 4 del esquema en la figura 2.41, que es la aplicación de la compuerta *Hadamard* al primer qubit, quedaría

como:

$$\begin{aligned}
 &= (-1)^{f(0)} H \left( \frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \otimes \left( \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \\
 &= \pm |0\rangle \otimes \left( \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right)
 \end{aligned} \tag{2.162}$$

El segundo caso:

b)  $\mathbf{f}(0) \neq \mathbf{f}(1)$  entonces  $f(0) \oplus f(1) = 1$

$$\begin{aligned}
 &= (-1)^{f(0)} \left( \frac{|0\rangle + (-1)^1 |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \otimes \left( \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \\
 &= (-1)^{f(0)} \left( \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \otimes \left( \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right)
 \end{aligned} \tag{2.163}$$

**Paso 4b.** La aplicación de la compuerta *Hadamard* al primer qubit dará lugar al siguiente resultado

$$\begin{aligned}
 &= (-1)^{f(0)} H \left( \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \otimes \left( \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \\
 &= \pm |1\rangle \otimes \left( \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right)
 \end{aligned} \tag{2.164}$$

Entonces si solamente se mide el primer qubit y el resultado es  $|0\rangle$ , la función es constante y si el resultado de la medición es  $|1\rangle$ , la función es balanceada.

La implementación utilizando RMN considerando dos qubits, tendrá al inicio la preparación del estado pseudopuro (ver sección 2.3.6)  $\rho_{01} = |01\rangle\langle 01|$  que puede ser descompuesta en producto de operadores como  $\rho_{01} = \frac{(K_z - S_z - 2K_z S_z + \frac{1}{2}\mathcal{I})}{2}$  en donde los términos de la Identidad  $\mathcal{I}$  serán ignorados al no dar lugar a señal. El circuito general para resolver el algoritmo de Deutsch se presenta en la figura 2.42.

Las compuertas *Hadamard* pueden ser implementadas de acuerdo con lo presentado anteriormente en la sección 2.3.5. Sin embargo se puede hacer una simplificación ya que los pulsos de detección cancelan los pulsos iniciales dando lugar a una simplificación como el de la figura 2.43

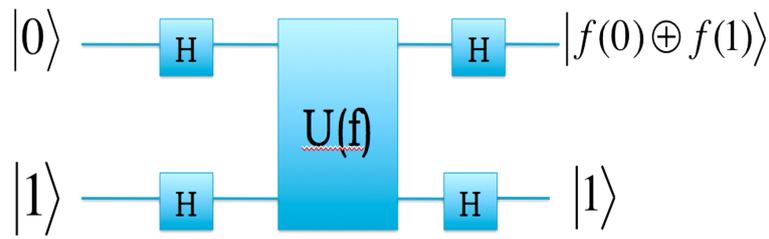


Figura 2.42: Circuito cuántico Deutsch

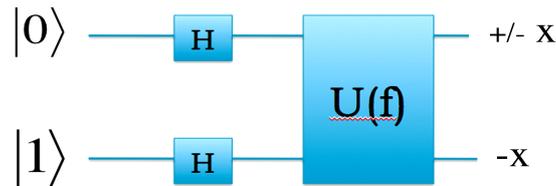


Figura 2.43: Circuito cuántico Deutsch simplificado

La transformación unitaria  $U_f$  que está en las figuras 2.42 y 2.43 puede ser implementada fácilmente. Si se quiere aplicar  $U_{00}$  significa que no se voltee el 2° qubit, si se desea aplicar  $U_{01}$  significa que se aplique un *NOT* al 2° qubit cuando el primero está en estado 0,  $U_{10}$  significa que se aplique un *NOT* al 2° qubit cuando el primero esté en 1 y finalmente  $U_{11}$  significará que se aplique un *NOT* al 2° qubit siempre. Esto se puede ver como que la transformada  $U_{00}$  es equivalente a aplicar la identidad, es decir, no hacer nada al sistema,  $U_{11}$  será aplicar una compuerta *NOT* convencional al 2° qubit aplicando un pulso de  $180^\circ$ . Las transformaciones  $U_{01}$  y  $U_{10}$  corresponden a compuertas *C – NOT* como las presentadas en la sección 2.3.5. Las variantes de si se aplica un *NOT* cuando el primer qubit está en 0 o en 1 también fueron descritas anteriormente.

*Implementación completa del algoritmo de Deutsch:* Una vez que el estado inicial se ha preparado (ver 2.3.9), el algoritmo de Deutsch sigue la secuencia de pulsos que proponen Jones y Mosca [43]. Para dos núcleos  $K$  y  $S$ ,

$$90^\circ S_y - \frac{1}{4J_{KS}} - 180_x^\circ - \frac{1}{4J_{KS}} - 180_x^\circ - 90^\circ K_y - 90^\circ K_x - 90_{-y}^\circ - 90^\circ S_{\pm y}$$

en donde los pulsos que no indican a qué núcleo se aplican, se aplican a ambos. La diferencia entre la fase del último pulso ayudará a distinguir si se trata de un sistema que utilizó  $U_{01}$  cuando  $S_{+y}$  o bien  $U_{10}$  cuando  $S_{-y}$ . En el análisis del estado final se puede tener cualquiera de los 4 estados  $\rho_{00}$ ,  $\rho_{01}$ ,  $\rho_{10}$  o bien  $\rho_{11}$ . Para poder distinguir estos estados se requiere aplicar

un pulso final de  $90_y^\circ$  y observar el espectro. Si el núcleo  $K$  está en  $K_x$  entonces el estado es 0 mientras que si está en  $-K_x$  el estado está en 1. Esto significa que al final la señal en RMN observada será  $\frac{1}{2}K_x - \frac{1}{2}S_x$  que corresponde al estado  $\rho_{01}$ , o bien  $-\frac{1}{2}K_x - \frac{1}{2}S_x$  que corresponde al estado  $\rho_{11}$ . Entonces la evaluación del valor de  $f(0) \oplus f(1)$  se puede obtener a partir de la fase relativa de las señales de los dos núcleos.

# Capítulo 3

## Resultados Experimentales

### 3.1. Hamiltoniano Interno

Antes de poder realizar un cómputo cuántico resulta indispensable conocer el hamiltoniano interno del sistema. Las estrategias para lograr esto incluyen técnicas comúnmente utilizadas por los químicos en la elucidación estructural, e.g. espectros unidimensionales de  $^1H$  y  $^{13}C$  y espectros bidimensionales como: COSY, HSQC, HMBC, J-resolved, etc. Dependiendo del tipo de moléculas utilizadas, existen retos al momento de obtener todos los términos del hamiltoniano interno.

En esta sección se resumirán los resultados y se detallarán las estrategias que no son comúnmente utilizadas y que fueron fundamentales para poder establecer el hamiltoniano interno de todas las moléculas que se analizaron en este proyecto.

#### 3.1.1. $^{13}CHCl_3$ Cloroformo enriquecido con $^{13}C$ , 2 qubits

La molécula de cloroformo enriquecido en  $^{13}C$  es la más simple con solamente 2 qubits y cuyo acoplamiento es heteronuclear.

El espectro protónico y el de  $^{13}C$  se obtuvieron con la secuencia  $zg$  del equipo Bruker. Esta secuencia involucra solamente la aplicación de un pulso *duro* de  $8\mu s$  para protón y de  $7.25\mu s$  para  $^{13}C$  equivalente a un pulso de  $90^\circ$  para cada núcleo. En el espectro unidimensional de protón y de  $^{13}C$  se presentan dos señales dobles (dobletes) (figura 3.1(a) y 3.1(b)). Para este sistema solamente se utilizó la RMN protónica y de  $^{13}C$  en la obtención del Hamiltoniano Interno. La referencia utilizada tanto para protón como para carbono, fue el TMS (tetrametil silano) que tiene un desplazamiento

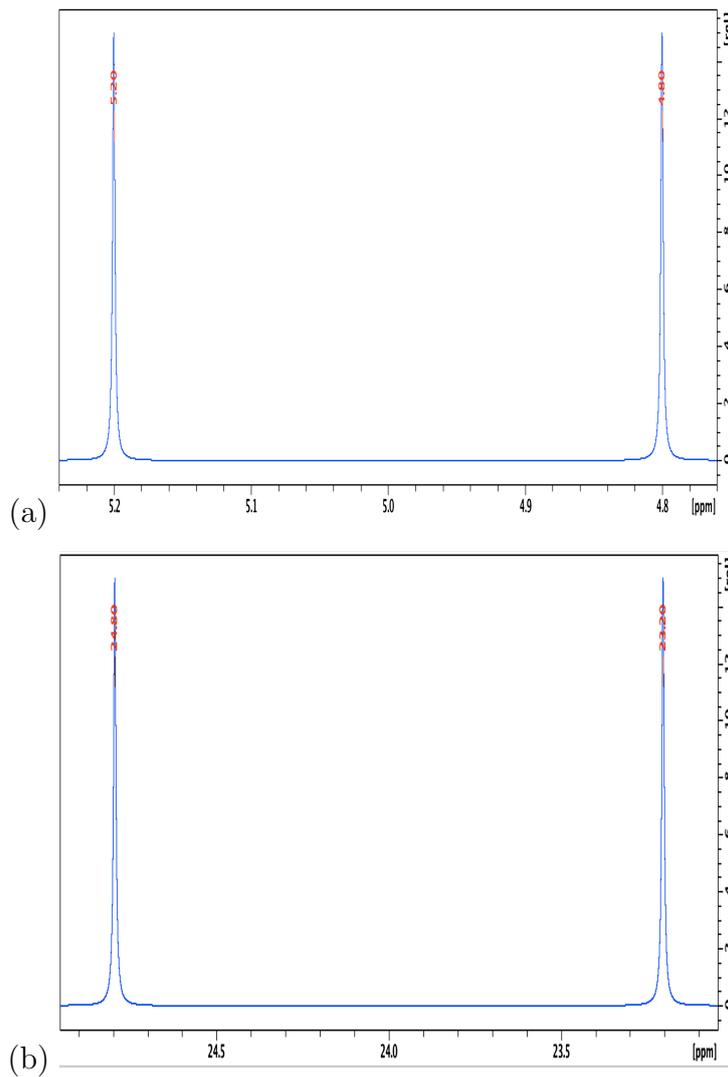
químico de 0 ppm para ambos núcleos.

Una vez que se tiene la señal del TMS en 0 ppm, el término de desplazamiento químico se mide directamente en el centro de la señal (en este caso en el centro del doblete) midiéndola directamente a partir de la escala. Convencionalmente se da el desplazamiento químico en ppm (como se mencionó en la sección 2.1.3). El término de acoplamiento escalar se obtiene al medir la distancia entre los dobletes (en ppm) y multiplicar por la frecuencia de resonancia del núcleo en MHz. Por ejemplo cuando el equipo utilizado sea de 9.4T de intensidad del campo magnético, la frecuencia de resonancia protónica será de 400 MHz y la del  $^{13}\text{C}$  será de 100 MHz. La diferencia entre las señales del doblete en el espectro unidimensional (en ppm) se debe multiplicar por 400 y para  $^{13}\text{C}$  la diferencia se debe multiplicar por 100. El resultado es el valor de la constante de acoplamiento escalar  $J$  en Hz.

Siempre que dos núcleos estén acoplados, el valor de  $J$  será la misma entre ellos. Asimismo, independientemente de la intensidad del campo magnético, el valor de la constante de acoplamiento  $J$  será la misma y el desplazamiento químico (expresado en ppm) será el mismo.

Para una molécula como esta, el obtener los valores de desplazamiento y acoplamiento químico resulta trivial ya que solamente se requiere medirlos directamente del espectro protónico. En la sección 2.1.3 se presentaron las ecuaciones a partir de las cuales se puede estimar el valor de  $J$ , sin embargo, la medición resulta directa del espectro. La elucidación estructural de moléculas con mayor número de núcleos activos y con mayor número e intensidad de acoplamientos químicos no será tan trivial como se irá presentando más adelante.

El Hamiltoniano completo se presenta en la figura 3.2 en donde se encuentran los desplazamientos químicos en la diagonal (en ppm) y fuera de la diagonal está el valor de  $^1J_{C,H}$ .



**Figura 3.1:** Espectros unidimensionales de  $^{13}\text{CHCl}_3$  (a) Espectro protónico (b) Espectro de  $^{13}\text{C}$ .

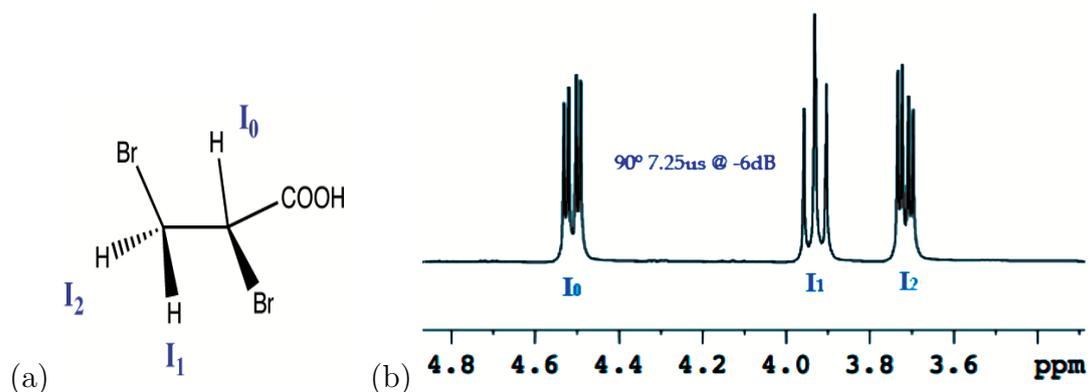
	1H (ppm)	13C (Hz, ppm)
1H	5	160
13C		24

**Figura 3.2:** Hamiltoniano interno del Cloroformo enriquecido en  $^{13}\text{C}$ . En la diagonal se encuentran los desplazamientos químicos expresados en ppm y fuera de la diagonal está el valor de la constante de acoplamiento escalar.

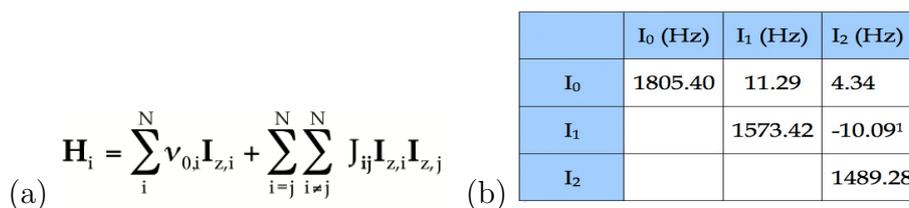
### 3.1.2. Ácido 2,3-Dibromopropiónico, 3 qubits

En un tubo de 5mm de diámetro externo se disolvieron aproximadamente 30 mg del ácido 2, 3 dibromopropiónico en 1 mL de  $\text{CDCl}_3$  y se introdujeron en la sonda de líquidos BBI del equipo Bruker Avance 400 del Instituto de Investigación en Materiales ( $p_1 = 7.25 \mu\text{s}$  @  $-6\text{dB}$ ). Con el espectro

protónico resultado de la secuencia de pulsos  $zg$  se obtuvo el Hamiltoniano Interno (3.3(b)).

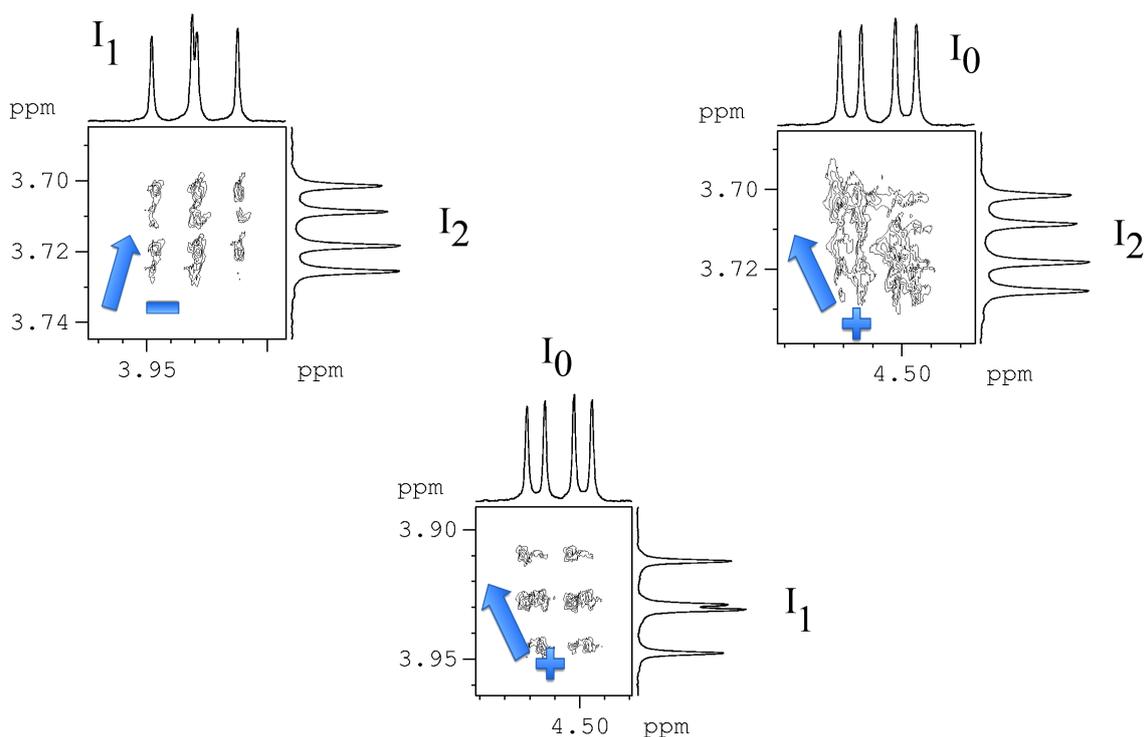


**Figura 3.3:** Ácido 2,3-dibromopropiónico. (a) Estructura y nomenclatura utilizada. (b) Espectro protónico y asignación.



**Figura 3.4:** Hamiltoniano interno del ácido 2,3-dibromopropiónico. a) Expresión matemática general. b) Valores del Hamiltoniano Interno. En la diagonal se encuentran los valores de desplazamiento químico expresado en Hz y obtenidos en un equipo de 400 MHz. Fuera de la diagonal están los valores de las constantes de acoplamiento  $J$  también expresados en Hz. <sup>1</sup> El signo de la constante de acoplamiento fue tomado inicialmente de la referencia [69] y confirmado experimentalmente con el espectro COSY 45.

La figura 3.3(b) muestra tres sistemas dobles de dobles ( $I_0$ ,  $I_1$  e  $I_2$ ) que dan lugar a 4 transiciones para cada núcleo y cuya área bajo la curva integra para un núcleo. Los desplazamientos químicos correspondientes son:  $\delta I_0 = 4.512$  ppm,  $\delta I_1 = 3.934$  ppm y  $\delta I_2 = 3.717$  ppm y las constantes de acoplamiento son  $J_{0,1} = 11.29$ ,  $J_{0,2} = 4.34$  y  $J_{1,2} = -10.09$ . Los signos de las constantes de acoplamiento, figura 3.5 se determinaron con el experimento COSY45 confirmando lo presentado en [69].



**Figura 3.5:** Acercamientos del experimento COSY 45 para la determinación del signo de la constante de acoplamiento del ácido 2,3-dibromopropiónico.

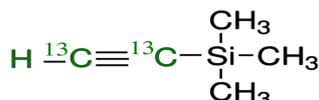
En la sección 3.3.1 cuando se implementen compuertas cuánticas, se utilizarán secuencias de pulsos con delays que dependerán de los valores de las constantes de acoplamiento. Dichos delays se calculan como  $\tau = \frac{1}{2*J}$  en ms, bien  $\tau = \frac{1}{4*J}$  ms dependiendo de la evolución que se desee implementar y los resultados para esta molécula se presentan en la figura 3.6.

	1/(2J) (ms)	1/(4J) (ms)
J <sub>01</sub>	44.27	22.14
J <sub>02</sub>	115.25	57.63
J <sub>12</sub>	49.529	24.765

**Figura 3.6:** Tiempos utilizados (delays) dentro de las secuencias de pulsos considerando cada uno de los núcleos.

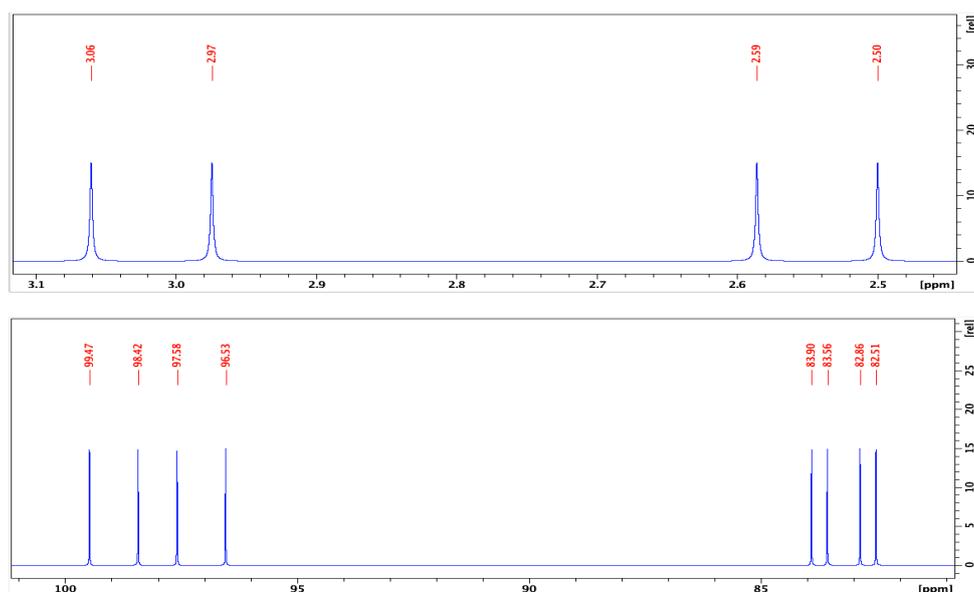
### 3.1.3. Trimetil silil acetileno (TTMSA), 3 qubits

En un tubo de 5mm de diámetro externo se disolvieron aproximadamente 30 mg del trimetilsilil acetileno (TTMSA) en 1mL de  $CDCl_3$  y se introdujeron en la sonda de líquidos en el equipo Bruker AV 700 MHz del IQC<sup>1</sup> en una sonda 5mm CPTCI 1H probe (cryoprobe). La molécula cuenta con 3 qubits (2 carbonos y un protón) y la estructura se encuentra en la figura (3.7).



**Figura 3.7:** Molécula enriquecida isotópicamente en 2 de los  $^{13}\text{C}$  del trimetil silil acetileno.

Los espectros protónico y de  $^{13}\text{C}$  se presentan en la figura 3.8, a partir de los cuales, se obtuvo el Hamiltoniano Interno. Los desplazamientos químicos se obtuvieron en el centro del doble de dobles midiéndolos directamente de la escala. Para el protón  $\delta^1H = 2.79$  ppm para el carbono unido directamente al protón ( $^{13}\text{C}_1$ )  $\delta^{13}\text{C}_1 = 98.00$  ppm y finalmente el segundo carbono  $\delta^{13}\text{C}_2 = 83.21$  ppm



**Figura 3.8:** Espectros protónico y de  $^{13}\text{C}$  del TTMSA enriquecido isotópicamente.

<sup>1</sup>Institute for Quantum Computing, Universidad de Waterloo, Ontario, Canada.

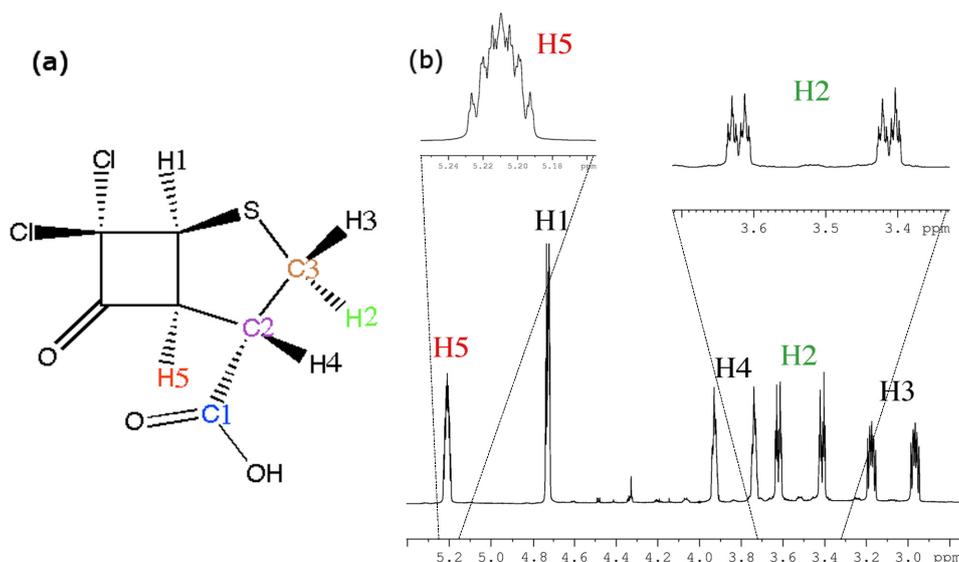
Los valores de las constantes de acoplamiento se midieron directamente del espectro. Por ejemplo, en el caso del protón, una de las constantes de acoplamiento  $J_{1H,^{13}C_1}$  se obtiene de la resta de las señales 1ra y 3ra (de izquierda a derecha de la figura 3.8 superior) con frecuencias de 3.06–2.59 y multiplicando posteriormente por 700 (al ser la frecuencia de resonancia del equipo). El resultado es  $J_{1H,^{13}C_1} = 330$  Hz. Análogamente el acoplamiento de protón con el segundo carbono serán el resultado de restar las señales 1ra y 2a y multiplicar por 700  $J_{1H,^{13}C_2} = (3.06 - 2.97) * 700 = 61.25$ . Para el caso de carbono, se toman las señales 1ra y 3ra y se multiplica por 175,  $J_{^{13}C_1,^{13}C_2} = (99.47 - 98.42) * 175 = 183$ . Los valores del Hamiltoniano Interno de esta molécula con 3 qubits se resume en la figura 3.9.

	1H (ppm)	13C 1 (Hz,ppm)	13C 2 (Hz, Hz, ppm)
1H	2.79	329.88	61.25
13C 1		98.00	182.88
13C 2			83.21

**Figura 3.9:** Valores para el Hamiltoniano interno del trimetil silil acetileno marcado isotópicamente en 2 de los  $^{13}C$ . En la diagonal se presenta el desplazamiento químico en ppm y fuera de la diagonal están los valores de las constantes de acoplamiento escalar,  $J$ , expresadas en Hz.

#### 3.1.4. Ácido 7,7-dicloro-6-oxo-2-tio-biciclo[3.2.0]heptano-4-carboxílico, 8 qubits

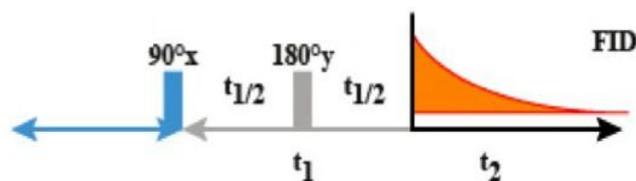
Aproximadamente 20 mg del ácido 7,7-dicloro-6-oxo-2-tio-biciclo[3.2.0]heptano-4-carboxílico ( $C_7H_5Cl_2SO_3$ ) fueron disueltos en 1 mL de acetona- $d_6$  y analizada en un equipo Bruker AV 700 MHz del IQC en una sonda 5mm CPTCI 1H probe (cryoprobe). La estructura química, la nomenclatura que se utilizó, el espectro protonico unidimensional (1D) y la asignación se presentan en la figura 3.10. Los 8 qubits que se tienen son 5 protones:  $H1$ ,  $H2$ ,  $H3$ ,  $H4$  y  $H5$  y 3 carbonos marcados como  $C1$ ,  $C2$  y  $C3$ .



**Figura 3.10:** (a): Estructura química de  $C_7H_5Cl_2SO_3$  y numeración utilizada  $^1H$  y  $^{13}C$ . (b): Espectro protónico utilizando un pulso de  $90^\circ$  de  $7.25 \mu s$ . El ancho espectral (SW) fue de 3501.4 Hz y la resolución digital de 0.21 Hz.

Los tres carbonos marcados en la figura 3.10a) como C1, C2 y C3 están enriquecidos en  $^{13}C$  y el desdoblamiento resultado de la interacción de  $^1J_{C,H}$  se presenta claramente en el espectro protónico. El protón H5 está parcialmente deuteriado y su enriquecimiento isotópico será evidente en el espectro  $^{13}C$  1D que se presenta en la figura 3.15.

El espectro bidimensional protónico del experimento espín-eco fue utilizado para establecer el valor de las constantes de acoplamiento indirectas (escalares,  $J_{i,j}$ ) [2]. En la siguiente figura se presenta la secuencia de pulsos utilizada.



**Figura 3.11:** Secuencia de pulsos del experimento espín-eco utilizado para conocer los valores de las constantes de acoplamiento homonuclear y heteronuclear.

En este experimento el tiempo  $t_1$  se divide en dos partes para estar una mitad entre el pulso de  $90^\circ$  y el pulso de  $180^\circ$ . La segunda mitad de  $t_1$

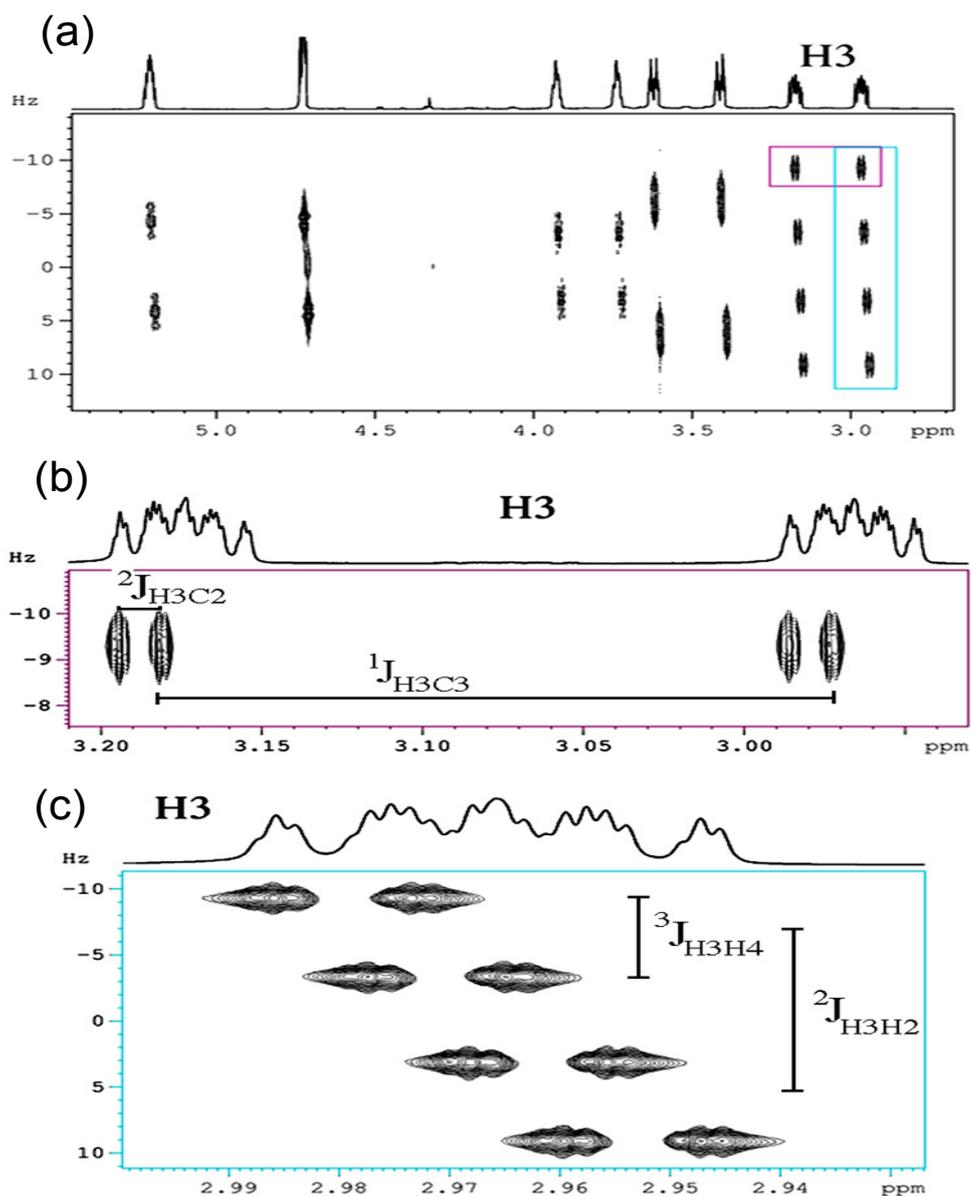
es en donde se tiene el eco de espín homonuclear que finalmente se detectará en  $t_2$ . Después de la transformada de Fourier  $t_1$  dará lugar a F1 y  $t_2$  dará lugar a F2. La dimensión paralela a F2 (horizontal) tiene reenfocado el acoplamiento homonuclear. La dimensión paralela a F1 (vertical) tendrá manifiesto el desdoblamiento resultado del acoplamiento homonuclear y es en donde se lee el valor de  $J$ .

Como esta molécula está enriquecida con 3  $^{13}\text{C}$ , existirá una multiplicidad (un doblete) paralela a F2 que será resultado del acoplamiento heteronuclear,  $^1J_{C,H}$ , que no fue reenfocado durante el tiempo de evolución. Con esto se podrán distinguir los desdoblamientos que vienen de acoplamiento homonuclear de los acoplamientos heteronucleares. El espectro completo así como dos ampliaciones del espectro bidimensional 2D J-resolved protónico para  $H3$  se presenta en la figura 3.12

En dicha figura (3.12) en el inciso a) se marcaron con dos recuadros señales que corresponden a  $H3$ . El rectángulo horizontal tiene la ampliación en el inciso b) y el rectángulo vertical tiene la ampliación en el inciso c). Debido a que la molécula está enriquecida isotópicamente, el acoplamiento heteronuclear entre  $H3$  con **C2** y con **C3** se pone de manifiesto pudiéndose medir la constante de acoplamiento heteronuclear a 2 enlaces  $^2J$  de  $H3$  con **C2** ( $^2J_{H3C2} = 1.5\text{Hz}$ ) así como la constante a 1 enlace  $^1J$  entre  $H3$  con **C3** ( $^1J_{H3C3} = 145.8\text{Hz}$ ). Para determinar los valores de  $J$ , en este caso se vuelve a tomar la diferencia en las frecuencias en ppm y se multiplica por 700 (ya que se hizo el experimento en un equipo de 700 MHz).

A lo largo de F1 se pudo medir la constante de acoplamiento homonuclear a 2 y 3 enlaces de distancia entre  $^2J_{H3H2}$  y  $^3J_{H3,H4}$  respectivamente directamente de la escala de F1. El valor de la constante  $^2J_{H3H2}$  fue de 12.5Hz y  $^3J_{H3H4}$  fue de 5.9Hz.

Resulta importante mencionar que para poder medir constantes de acoplamiento pequeñas (de menos de 2Hz) era indispensable tener resoluciones digitales de menos de 0.2Hz. Esto significa que los experimentos tuvieron un gran número de incrementos (valores diferentes para  $t_1$ ) lo que aumentó mucho el tiempo del experimento y se detalla en el pie de la figura 3.12.



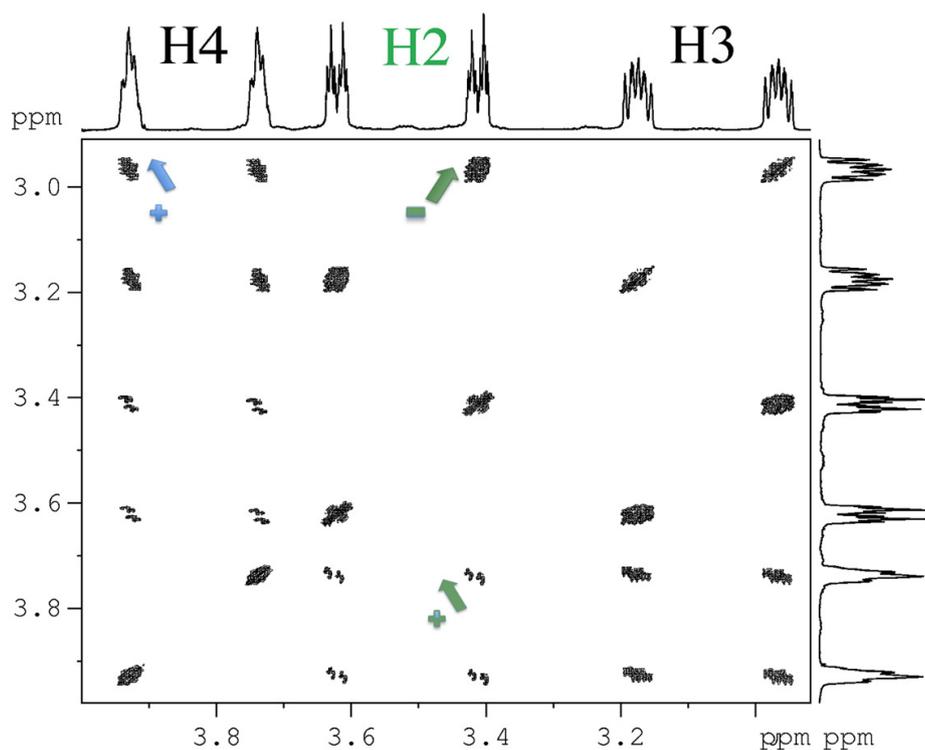
**Figura 3.12:** Experimento spin-echo J-resolved 2D. La ventana espectral y la resolución digital fueron de 2815.3 y 0.17 Hz en F2 y 35.0 and 0.07 Hz in F1 respectivamente. Las funciones de pesado utilizadas fueron TRAF en ambas frecuencias. (a): Espectro completo 2D protónico que muestra también el acoplamiento heteronuclear en la zona paralela a F2 y el acoplamiento homonuclear paralelo a F1. (b): Ampliación de las dos primeras señales de H3 mostrando el acoplamiento heteronuclear. (c): Ampliación de la sección paralela a F1 donde se ve el acoplamiento homonuclear de H3.

Los resultados de este experimento para protón se presentan en la figura 3.13

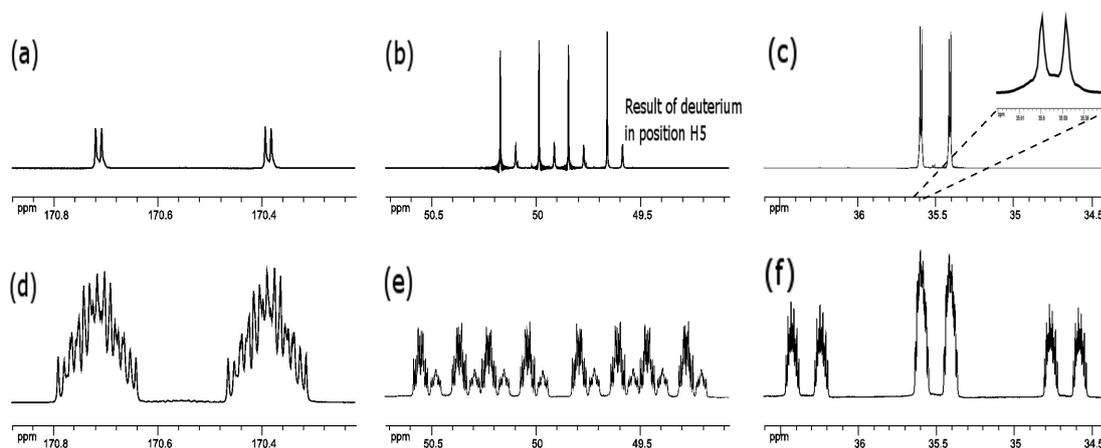
	H1 (ppm)	H2 (Hz, ppm)	H3 (Hz,...,ppm)	H4 (Hz,...,ppm)	H5 (Hz,...,ppm)
H1	4.7	0	0	0.5	8.4
H2		3.5	12.5	1.2	1
H3			3.1	5.9	0.5
H4				3.8	1.2
H5					5.2

**Figura 3.13:** Resultados de la interpretación del experimento 2D J-resolved. Los desplazamientos químicos se presentan en la diagonal en ppm y fuera de la diagonal están los valores obtenidos de las constantes de acoplamiento escalar.

Una vez que los valores de las constantes de acoplamiento homo y heteronuclear se establecieron, el signo relativo de dichas constantes se puede obtener con el experimento COSY 45 [70]. La inclinación de las señales fuera de la diagonal son indicativas del signo relativo del acoplamiento como se presenta a continuación.



**Figura 3.14:** Ampliación del experimento COSY 45. La resolución espectral fue de 0.13 y 0.70 Hz en F2 and F1 respectivamente. Zero filling fue utilizado y nuevamente la función de pesado fue TRAF en ambas dimensiones.



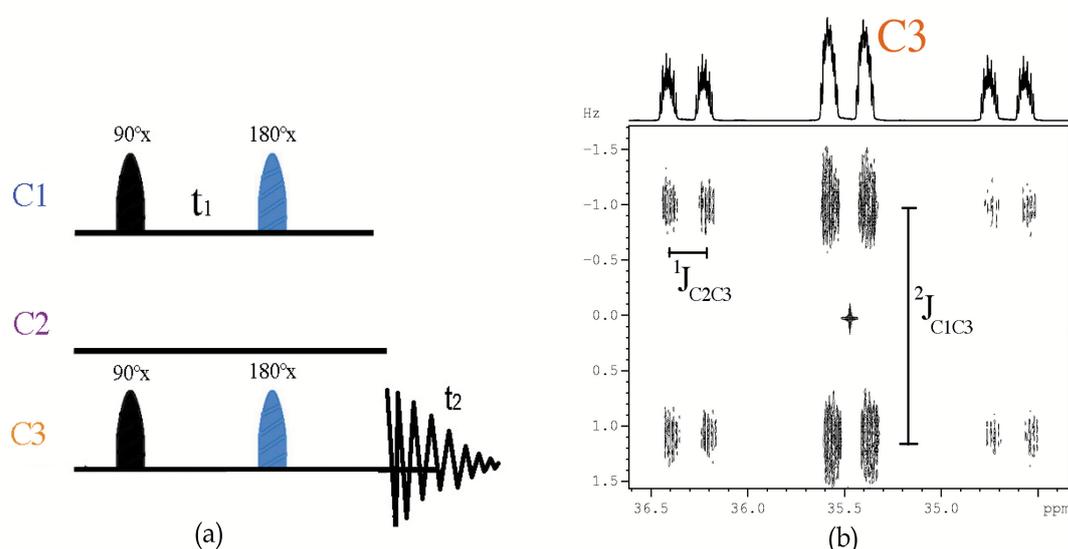
**Figura 3.15:** Espectro unidimensional de  $^{13}\text{C}$ . (a) y (d) son espectros de **C1**, desacoplado y acoplado de protón respectivamente. (b) y (e) son el espectro de **C2**, desacoplado y acoplado de protón respectivamente. (c) y (f) son espectros de **C3**, desacoplado y acoplado de protón respectivamente. La secuencia para desacoplar utilizada fue waltz16. Las pequeñas señales presentes en **C2** son el resultado de un remanente parcial de deuterio en la posición **H5** (Figura 3.11).

Las constantes de acoplamiento homonucleares negativas fueron entre  $^4J_{H1,H3}$ ;  $^5J_{H1,H4}$ ;  $^2J_{H2,H3}$  y  $^4J_{H3,H5}$

En el análisis espectral del  $^{13}\text{C}$  se utilizó la secuencia *zg* en dos modalidades: la primera con acoplamiento a protón y la segunda con desacoplamiento de protón del tipo waltz16<sup>II</sup>. El experimento fue un poco más complejo aún cuando se desacoplaba de protón. En la figura 3.15 hay un comparativo de ambos experimentos unidimensionales (acoplado y desacoplado de  $^1\text{H}$ ) que posteriormente fueron utilizados en simulación en la sección 3.1.4.

<sup>II</sup>Waltz16 [71] es un arreglo de 16 pulsos de  $180^\circ$  en el canal de protón que elimina el acoplamiento entre ambos núcleos.

El experimento *J-resolved* para  $^{13}\text{C}$  fue modificado dentro de el desarrollo de esta tesis debido al tamaño de la ventana espectral de  $^{13}\text{C}$  y la falta de señales en la zona media del espectro. La secuencia de pulsos modificada que está en la figura 3.16 a), utiliza pulsos selectivos<sup>III</sup> que excitan solamente a uno de los núcleos. Dos canales diferentes fueron utilizados para excitar un par de carbonos al mismo tiempo y así obtener el valor de constantes de acoplamiento. La secuencia de pulsos utilizada se presenta en la figura 3.16(a) donde se ve la excitación simultánea del par C1 y C3 y el espectro resultante se presenta en la figura 3.16(b) en donde se ve el acoplamiento de  $^1J_{\text{C}2,\text{C}3}$  paralelo a F2 y el acoplamiento de  $^2J_{\text{C}1,\text{C}3}$  paralelo a F1.

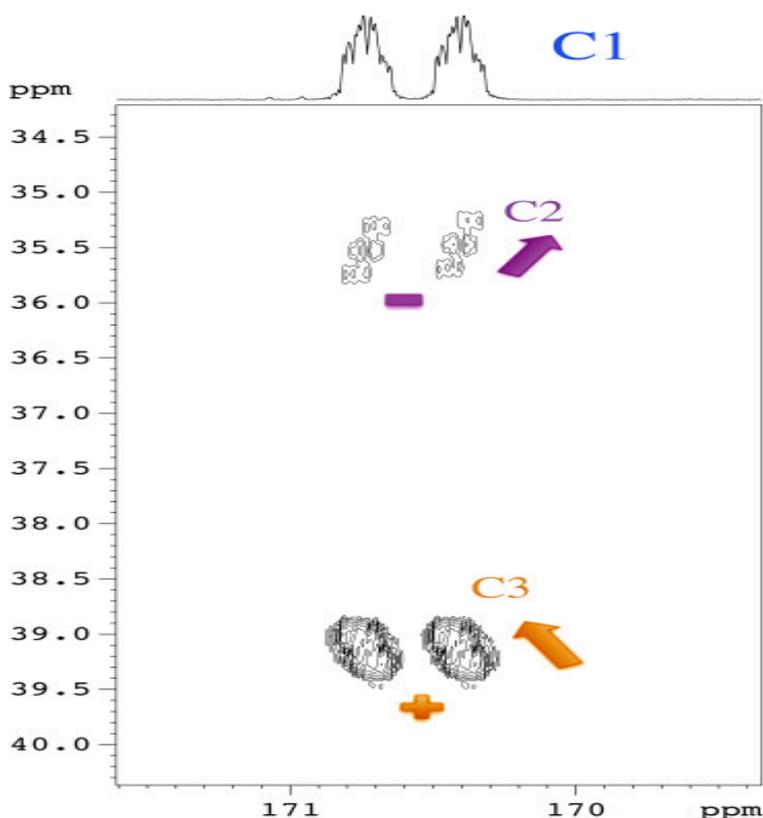


**Figura 3.16:** Experimento selectivo J-resolved entre C1 y C3 (con la detección de C3). (a) Es la secuencia de pulsos modificada y utilizada. (b) Es el espectro resultante. La forma de los pulsos utilizados fue Sinc1.1000, siendo cada uno de  $620 \mu\text{s}$  y con una atenuación de 28 dB para el pulso de  $90^\circ$  y de 21.5 dB para el pulso de  $180^\circ$ . El valor del offset para cada carbono fue de: C1 en 170.60 ppm, C2 en 49.93 ppm and C3 en 35.40 ppm.

<sup>III</sup>Los pulsos selectivos suelen excitar una zona muy bien definida que incluye un multiplete o incluso una sola señal dentro de un multiplete. Estos pulsos se definen a partir de una forma, amplitud (dada por la intensidad o la atenuación del transmisor) y la duración. Dentro de las formas comúnmente utilizadas están: pulso gaussiano, tipo seno, sinc, etc. En este caso, se utilizó una forma del tipo Sinc1.1000 descrita por 1k de puntos que generan la forma Sinc.

Durante el periodo  $t_1$  de la figura 3.16(a), el desplazamiento químico de **C1** y **C3** se reenfoca y el acoplamiento que se mantiene es entre los dos carbonos excitados selectivamente. Durante  $t_2$  la evolución que se lleva a cabo es del sistema completo por lo que el desplazamiento químico y los acoplamientos a los núcleos *pasivos* queda de manifiesto. Esta es la razón por la cual durante  $t_2$ , el acoplamiento entre **C2** y **C3** (así como el heteronuclear entre **H2** y **C3**, **H3** and **C3**) son evidentes. La constante de acoplamiento entre  $C2$  y  $C3$  fue de  $^1J_{C2,C3} = 32.8\text{Hz}$  y entre  $C1$  y  $C3$  fue de  $^2J_{C1,C3} = 1.9\text{Hz}$ .

El signo relativo del acoplamiento homonuclear de  $^{13}\text{C}$  se determinó con el uso de un COSY45 no selectivo. En la figura 3.17 se muestra el espectro respectivo mostrando la inclinación resultado del signo relativo del acoplamiento  $J$  entre  $^1J_{C1C2} < 0$  y  $^2J_{C1C3} > 0$ .



**Figura 3.17:** Espectro convencional COSY45 mostrando el acoplamiento entre **C1** y **C2**, **C1** y **C3**.

Con estos experimentos, se obtuvieron los valores y los signos de las constantes de acoplamiento homonuclear. El resumen se presenta en la siguiente figura. Lo que falta por determinar son los signos de las constantes de acoplamiento heteronuclear y el refinamiento de los valores de  $J$ .

	H1	H2	H3	H4	H5	C1	C2	C3
H1	4.7	0	0	-0.5	8.4	0	2.7	3.4
H2		3.5	-12.5	1.2	1	4.1	3.6	146.5
H3			3.1	5.9	-0.5	8.6	1.4	145.8
H4				3.8	1.2	7.2	133.7	2.27
H5					5.2	4.7	3.85	6.7
C1						170.6	57.6	-1.9
C2							49.9	32.7
C3								35.4

**Figura 3.18:** Valores obtenidos del hamiltoniano interno. Los valores en la diagonal son los desplazamientos químicos en ppm y fuera de la diagonal están los valores de  $J$ . Los signos de  $J$  homonucleares están correctos. Los signos heteronucleares se determinarán en la sección 3.1.4.

## Control de transferencia

Los signos del acoplamiento heteronuclear no se pueden obtener directamente de los experimentos 2D mencionados anteriormente, por lo que, se utilizaron métodos de transferencia de polarización para evaluar el signo de los acoplamientos. Para ilustrar la forma en que se llevaron a cabo las evaluaciones, se tomará como ejemplo el acoplamiento entre H2 y C3 (ver figura 3.10a)).

Para poder obtenerlos, se utilizó un recurso muy utilizado en cómputo cuántico: la preparación de estados específicos y la evolución controlada de dichos estados.

Es común en cómputo cuántico utilizar la descripción de los estados con las matrices de Pauli,  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  y  $\sigma_z$ , y la relación con las proyecciones del momento angular es solamente una constante,  $I_z = \frac{1}{2}\sigma_z$ . Una simplificación posterior es considerar  $\sigma_x$  como  $X$ , etc. De esta forma, cuando se preparan ciertos estados y se lleve a cabo la evolución del sistema (aplicando las transferencias de polarización correspondientes), se utilizará una nomenclatura diferente. Para el compuesto  $C_7H_5Cl_2SO_3$ , que cuenta con 8

qubits -5 protones y  $3^{13}\text{C}$ -, se denotará como  $I_{H1}I_{H2}I_{H3}I_{H4}I_{H5}I_{C1}I_{C2}X_{C3}$  indicando que 7 de los núcleos se encuentran orientados paralelos al campo magnético principal (y a  $I_z$ ) y no se les aplica ninguna operación (se aplica la Identidad,  $I$ ) y C3 es el único orientado hacia el eje  $X$ . Bastará la aplicación de un pulso de radiofrecuencia selectivo a C3 para tener este estado en particular.

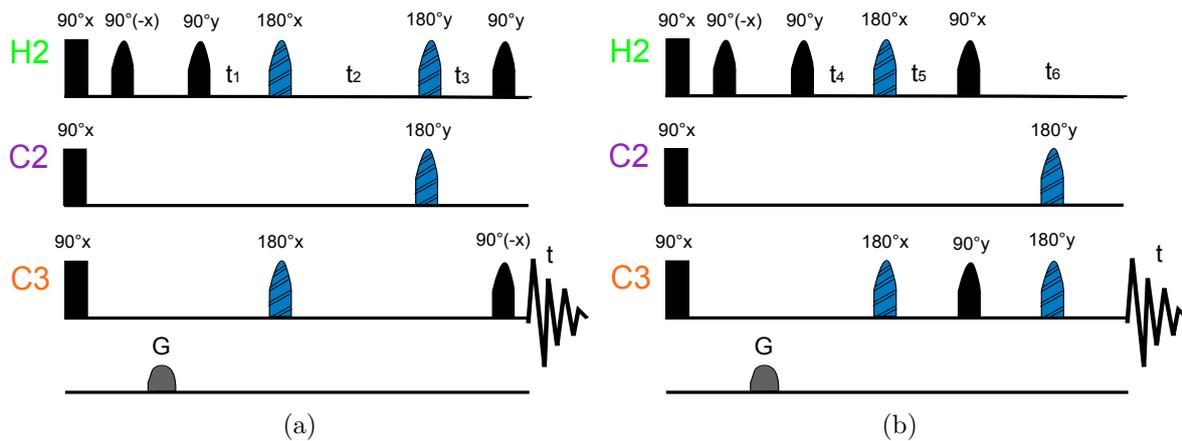
En la transferencia de polarización se consideró la preparación de un estado específico utilizando 2 caminos diferentes. El estado objetivo es :  $I_{H1}Z_{H2}I_{H3}I_{H4}I_{H5}I_{C1}Z_{C2}Y_{C3}$  ( $Z_{H2}Z_{C2}Y_{C3}$  abreviado) a partir de un estado inicial  $I_{H1}Z_{H2}I_{H3}I_{H4}I_{H5}I_{C1}I_{C2}I_{C3}$  ( $Z_{H2}I_{C2}I_{C3}$  abreviado). Cada camino será etiquetado como ecuación 3.1 y ecuación 3.2 y se presentan en el siguiente desarrollo respectivamente.

$$\begin{aligned} \text{Camino 1: } Z_{H2}I_{C2}I_{C3} &\xrightarrow{\frac{\pi H2}{2+y}} X_{H2}I_{C2}I_{C3} \xrightarrow{\tau_1=\frac{1}{2J_{H2,C3}}} \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2,C3})\right) Y_{H2}I_{C2}Z_{C3} \\ &\xrightarrow{\tau_2=\frac{1}{J_{H2,C2}}} (-) \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2,C2})\right) \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2,C3})\right) X_{H2}Z_{C2}Z_{C3} \\ &\xrightarrow{\frac{\pi H2}{2+y}, \frac{\pi C3}{2-x}} \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2,C2})\right) \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2,C3})\right) Z_{H2}Z_{C2}Y_{C3} \quad (3.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Camino 2: } Z_{H2}I_{C2}I_{C3} &\xrightarrow{\frac{\pi H2}{2+y}} X_{H2}I_{C2}I_{C3} \xrightarrow{\tau_3=\frac{1}{2J_{H2,C3}}} \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2,C3})\right) Y_{H2}I_{C2}Z_{C3} \\ &\xrightarrow{\frac{\pi H2}{2+x}, \frac{\pi C3}{2+y}} \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2,C3})\right) Z_{H2}I_{C2}X_{C3} \\ &\xrightarrow{\tau_4=\frac{1}{2J_{C2,C3}}} \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{C2,C3})\right) \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2,C3})\right) Z_{H2}Z_{C2}Y_{C3} \quad (3.2) \end{aligned}$$

La comparación entre los caminos seguidos y la codificación del signo de  ${}^2J_{H2,C2}$  es la clave para obtener el signo relativo heteronuclear. Así se obtuvo la información del signo del acoplamiento heteronuclear  ${}^2J_{H2,C2}$  como se verá en la figura 3.21.

Las secuencias de pulsos para obtener ambos caminos se presentan en la figura 3.19.  $t_1$  y  $t_3$  son los tiempos en los que todos menos H2 y C3 son desacoplados, por lo que durante  $t_1$  y  $t_3$  el sistema evolucionará solamente con la presencia del acoplamiento entre H2 y C3.  $t_2$  es la duración en el que todos los núcleos salvo H2 y C2 son desacoplados, por ello, durante  $t_2$  el sistema evoluciona solamente bajo el acoplamiento entre H2 y C2. Análogamente durante  $t_4$  todos los núcleos salvo C2 y C3 serán desacoplados, así durante  $t_4$  el sistema evoluciona solamente con el acoplamiento entre C2 y C3.



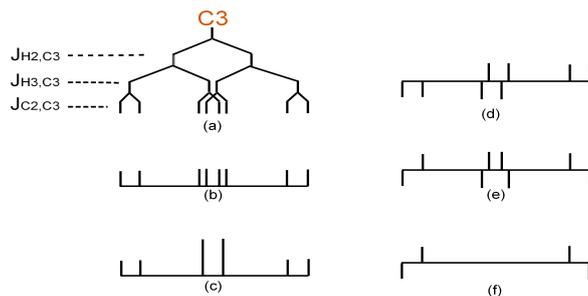
**Figura 3.19:** La secuencia de pulsos para ambos caminos. ((a) para el Camino 1 y (b) para el Camino 2). Los pulsos de  $90^\circ$  duros (no selectivos) fueron de  $10 \mu s$  para protón y de  $20 \mu s$  para  $^{13}C$  con una atenuación de 4.9 dB y de 2.6 dB, respectivamente. La forma de los pulsos selectivos para **H2** fue Sinc1.1000, con una duración  $10200 \mu s$  y una atenuación de 50.5 para el pulso de  $90^\circ$  y de 42.5 para el pulso de  $180^\circ$ . La forma de los pulsos selectivos para **C2** fueron Sinc1.1000, con una duración de  $1100 \mu s$  con una atenuación de 26.5dB para el pulso de  $90^\circ$  y de 19.9dB para el pulso de  $180^\circ$ . La forma de los pulsos selectivos para **C3** fueron Sinc1.1000, con una duración de  $1200 \mu s$  y una atenuación de 27.0 dB para un pulso de  $90^\circ$  y de 20.0 dB para el pulso de  $180^\circ$ . Los offset fueron a 3.52 ppm para **H2**, 49.93 ppm para **C2** y 35.40 ppm para **C3**.  $t_1 = \frac{1}{2*2J_{H2,C3}}$ ,  $t_2 = \frac{1}{2*2J_{H2,C3}} + \frac{1}{2*2J_{H2,C2}}$ ,  $t_3 = \frac{1}{2*2J_{H2,C2}}$ ,  $t_5 = t_4 = t_1 \frac{1}{2*2J_{H2,C3}}$ ,  $t_6 = \frac{1}{2J_{C2,C3}}$ . G se refiere a la aplicación de pulsos de gradiente de campo magnético.

Al final de las secuencias se observan los espectros de **C3** resultado de cada camino. La multiplicidad que presenta es la de un doble de triples causados por el acoplamiento entre **C3** y **H2**, **H3** y **C2** ( los tres núcleos tienen acoplamientos grandes con **C3** de: 146.47 Hz, 145.85 Hz y 32.70 Hz respectivamente).

Cada señal grande tiene multiplicidad debido a los acoplamientos mas pequeños con los demás núcleos. Ahora bien, el estado  $Z_{H2}Z_{C2}Y_{C3}$  tiene a **H2** orientado en Z (en antifase) por lo que las dos señales a la mitad del espectro se cancelan dándo lugar a 4 señales : un par a la derecha y un par a la izquierda. Debido a la situación de antifase (Z) de **H2**, los dos pares tienen direcciones diferentes. En ambos pares hay una señal que va hacia arriba (absorción) y otra que va hacia abajo (emisión) que son resultado del estado Z de **C2**.

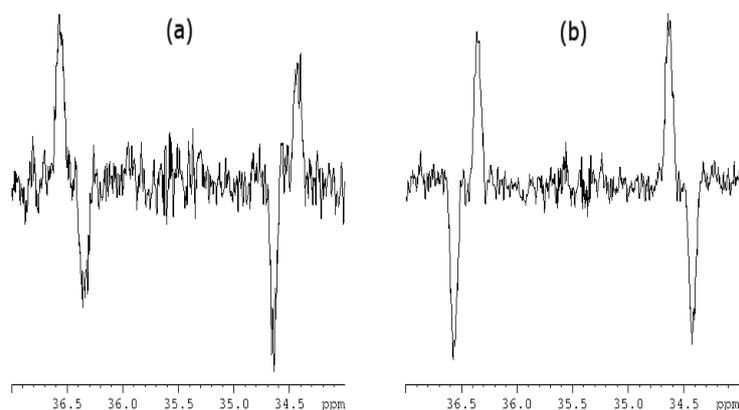
Esto significa que las cuatro señales pueden estar  $\uparrow, \downarrow, \downarrow, \uparrow$  ó  $\downarrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow$  dependiendo de la fase relativa para cada experimento (figura 3.20). Si se observan las ecuaciones 3.1 y 3.2, la diferencia entre ambas es el signo de  $^2J_{H2,C2}$  y de  $^1J_{C2,C3}$ . Si ambos tienen el mismo signo, entonces el espectro

de los dos caminos será igual (ambos estarán  $\uparrow, \downarrow, \downarrow, \uparrow$  o bien  $\downarrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow$ ) de lo contrario, ambos espectros deberán ser diferentes (uno puede estar  $\uparrow, \downarrow, \downarrow, \uparrow$  y el otro  $\downarrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow$ , o bien uno estar  $\downarrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow$  y el otro  $\uparrow, \downarrow, \downarrow, \uparrow$ ). En la figura 3.21, los dos espectros resultantes tienen orientación diferente, lo que indica que  ${}^2J_{H_2,C_2}$  y  ${}^1J_{C_2,C_3}$  tienen signos diferentes. El signo de  ${}^1J_{C_2,C_3}$  se obtuvo del experimento COSY45<sup>IV</sup> y resultó positivo, por lo que el signo del acoplamiento  ${}^2J_{H_2,C_2}$  es negativo.



**Figura 3.20:** Espectro del estado  $Z_{H_2}Z_{C_2}Y_{C_3}$  con la detección de **C3**. (a): Desdoblamiento que sufre **C3** debido a los 3 acoplamientos:  ${}^1J_{H_2,C_3}$ ,  ${}^1J_{H_3,C_3}$  y  ${}^1J_{C_2,C_3}$ , con valores de 146.47 Hz, 145.85 Hz y 32.70 Hz respectivamente, la señal de **C3** debe desdoblarse en 8 picos. (b): Espectro de **C3** en el estado térmico (la señal convencional) suponiendo que haya una alta resolución por lo que  ${}^1J_{H_2,C_3}$  y  ${}^1J_{H_3,C_3}$  se pueden distinguir completamente. Deben haber 8 picos. (c): Espectro de **C3** en el estado térmico suponiendo que la resolución no es tan alta y no se pueden distinguir  ${}^1J_{H_2,C_3}$  y  ${}^1J_{H_3,C_3}$ , lo que suele ser el caso. Los 4 picos de en medio se sobreponen y se vuelven 2 señales grandes dando lugar solamente a 6 señales finales. (d): Espectro del estado  $Z_{H_2}I_{C_2}Y_{C_3}$  suponiendo que la resolución sea alta. Debido a que **H2** está en el estado Z (en antifase), la mitad de las señales tienen dirección hacia arriba  $\uparrow$  y la otra mitad tienen la dirección hacia abajo  $\downarrow$ . (e): El espectro del estado  $Z_{H_2}Z_{C_2}Y_{C_3}$  suponiendo que la resolución sea alta. Debido a que **H2** y **C2** están ambos en el estado Z, la diferencia entre (e) y (d) está en que (e) contiene la mitad de su señal hacia arriba y la mitad hacia abajo. (f) Espectro del estado  $Z_{H_2}Z_{C_2}Y_{C_3}$  suponiendo una baja resolución. Los 4 picos de en medio se sobreponen y suman cero. La dirección de los 4 picos restantes es  $\downarrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow$ , sin considerar la fase relativa.

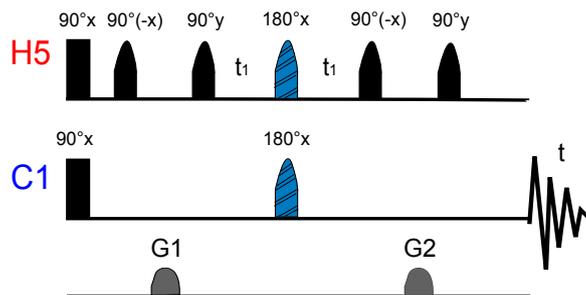
<sup>IV</sup>El signo del acoplamiento J se obtuvo con la inclinación del experimento COSY45 de la figura 3.17.



**Figura 3.21:** Espectro del Camino 1 (a) y del Camino 2 (b). Ambos son doblete de triples con las señales de enmedio eliminadas (figuras 3.20, e y f) y las señales laterales se encuentran en antifase (hacia arriba y hacia abajo) debido al hecho de que **H2** se encuentra en el estado  $Z$ . Las señales restantes tienen una orientación de un pico hacia arriba y uno hacia abajo debido al estado  $Z$  de **C2**. Como ambos caminos llegan al mismo estado final (salvo por la codificación del signo de la constante de acoplamiento) si ambos espectros tienen direcciones diferentes -como es este caso- esto indicará que los signos de  ${}^2J_{H2,C2}$  y  ${}^1J_{C2,C3}$  son diferentes.

## Observación de estados en antifase y simulación para probar la magnitud de los valores de $J$

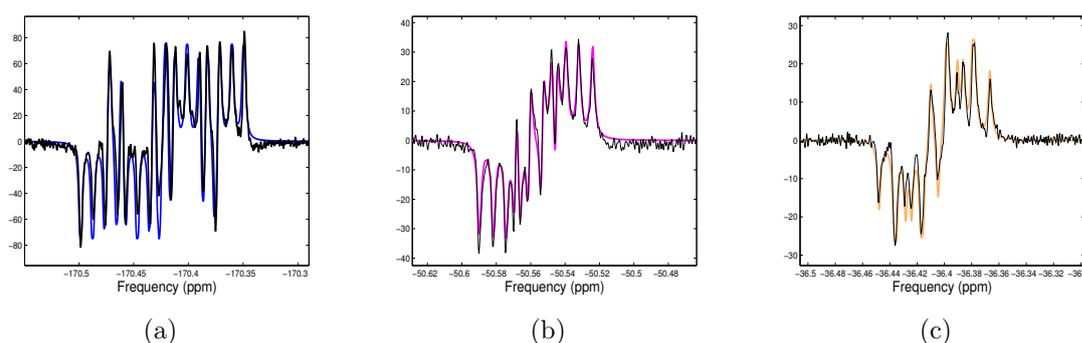
Para poder proponer valores de  $J$  (tanto homo como heteronuclear) que resultan sumamente pequeños (incluso que se encuentran dentro del ancho de línea) resultó de suma importancia la obtención de estados en antifase y posteriormente llevar a cabo simulaciones. Para ilustrar la forma en que se obtuvieron los resultados, usaremos el ejemplo del valor de  $J$  entre **H5** y **C1** (ver figura 3.11 a)) preparando el estado  $I_{H1}I_{H2}I_{H3}I_{H4}Z_{H5}X_{C1}I_{C2}I_{C3}$  ( $Z_{H5}X_{C1}$  de forma simplificada) y observando **C1**. La secuencia de pulsos utilizada para preparar este estado se encuentra en la figura 3.22. La primera estimación para poder llevar a cabo la simulación fueron los valores del desplazamiento químico ( $\delta_i$ ) y de acoplamiento escalar ( $J_{i,j}$ ) que fueron obtenidos de los espectros 1D y 2D descritos anteriormente.



**Figura 3.22:** La secuencia de pulsos para el experimento de antifase del estado  $Z_{H5}X_{C1}$ . El pulso duro de  $90^\circ$  fue de  $10 \mu s$  para protón y de  $20 \mu s$  para el caso del carbono con una atenuación de 4.9 dB y 2.6 dB, respectivamente. La forma de los pulsos selectivos para **H5** fue Sinc1.1000, con una duración de  $6500 \mu s$  y una atenuación de 48.8 dB para el pulso de  $90^\circ$  y de 42.0 dB para el pulso de  $180^\circ$ . Análogamente la forma de los pulsos para **C1** fue Sinc1.1000, con una duración de  $150 \mu s$  y atenuaciones de 7.0 dB para el pulso de  $90^\circ$  y de -0.1 dB para el pulso de  $180^\circ$ . El offset fue de 4.73 ppm para **H5**, 170.50 ppm para **C1**.  $t_1 \sim \frac{1}{2*2J_{H5,C1}}$ . G1 y G2 son gradientes de campo magnético.

En la figura 3.23(a) se presentan los resultados de haber ajustado por mínimos cuadrados el espectro protónico unidimensional (optimizando el acoplamiento entre **H5** y **C1**<sup>v</sup>), el espectro simulado (línea azul) es casi idéntico al espectro real (línea negra). Análogamente se hizo lo correspondiente para evaluar a  ${}^2J_{H5,C2}$  y  ${}^3J_{H5,C3}$  (ver Figura 3.23(b) y Figura 3.23(c)).

<sup>v</sup>El programa utilizado para el ajuste del espectro fue desarrollado en Matlab por Ryan Colm y por Timoty Havel del grupo del Dr. Raymond Laffamme con los nombres de *Hfinder* y *CreateHamiltonian*. En ellos se hace primero una adecuación de los desplazamientos y los acoplamientos químicos determinados a partir del experimento unidimensional para proponer un hamiltoniano interno inicial (*CreateHamiltonian*). Posteriormente se lleva a cabo una *randomización* del estado y se carga el archivo que tiene los parámetros experimentales. Se establece un vector con todos los acoplamientos presentes y se escribe de acuerdo con la nomenclatura de las matrices de Pauli. Se escribe la matriz de densidad térmica, se encuentra el vector de tiempo (FID), se establece el vector de frecuencias y la matriz de observables. Con lo anterior se lleva a cabo el proceso de optimización y se grafican los resultados como un espectro en color diferente al experimental. En el anexo III se incluyen los programas.



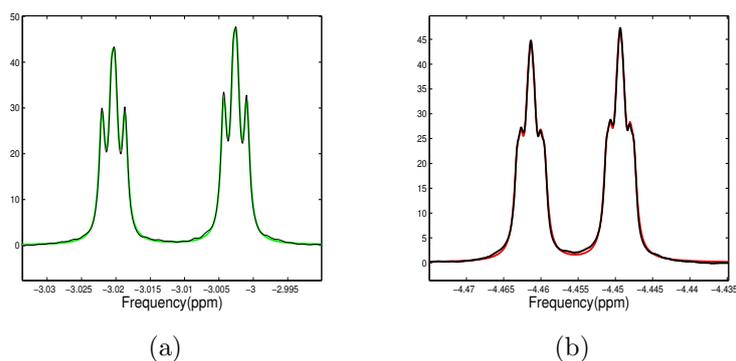
**Figura 3.23:** (a): Señales en antifase del estado  $Z_{H5}X_{C1}$ . (b): Señales en antifase de  $Z_{H5}X_{C2}$ . (c): Señales en antifase de  $Z_{H5}X_{C3}$ . La línea negra es el espectro experimental; la línea azul es la simulación de  $Z_{H5}X_{C1}$ , la línea morada es la simulación de  $Z_{H5}X_{C2}$  y la naranja es la simulación de  $Z_{H5}X_{C3}$ . En el ajuste de mínimos cuadrados de (a):  $|^3J_{H5,C1}|$  fue optimizada en 4.67 Hz; (b):  $|^2J_{H5,C2}|$  fue optimizada hasta el valor de 3.85 Hz; (c):  $|^2J_{H5,C3}|$  fue optimizada en 6.68 Hz.

Es importante mencionar que se contó con la molécula enriquecida con los 3  $^{13}C$  así como a molécula sin enriquecer. En la figura 3.24 se presenta el hamiltoniano interno de la molécula sin enriquecer. En la diagonal se encuentran los desplazamientos químicos expresados en ppm:  $\delta_{H1} = 4.73$ ppm,  $\delta_{H2} = 3.52$ ppm,  $\delta_{H3} = 3.07$  ppm,  $\delta_{H4} = 3.84$ ppm y  $\delta_{H5} = 5.21$ ppm y fuera de la diagonal los valores de las constantes de acoplamiento con una mayor precisión y junto con el signo obtenido.

	H1 (ppm)	H2 (Hz, ppm)	H3(Hz,..,ppm)	H4(Hz,..,ppm)	H5(Hz,..,ppm)
H1	4.73	0	-0.18	-0.65	8.39
H2		3.52	-12.48	1.25	0.96
H3			3.07	5.97	-0.39
H4				3.84	1.23
H5					5.21

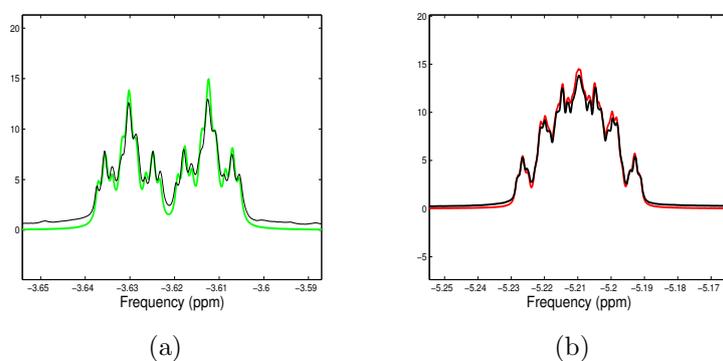
**Figura 3.24:** Desplazamientos químicos y valores de acoplamiento escalar (incluyendo el signo) de la molécula  $C_7H_5Cl_2SO_3$  sin enriquecer. En la diagonal se encuentran los desplazamientos químicos en ppm y fuera de la diagonal, los valores de  $J$  en Hz.

Con el hamiltoniano de la molécula sin enriquecer, completo, se pudieron llevar a cabo simulaciones en donde se comparó el espectro simulado (utilizando los valores de  $J$  y desplazamientos químicos obtenidos de la figura 3.24) con el experimento real. En la figura 3.25, se presenta el resultado de la simulación del espectro  $^1H$  con un acercamiento a H2 y a H5. Es notable el buen ajuste al experimento con los datos que se obtuvieron experimentalmente.

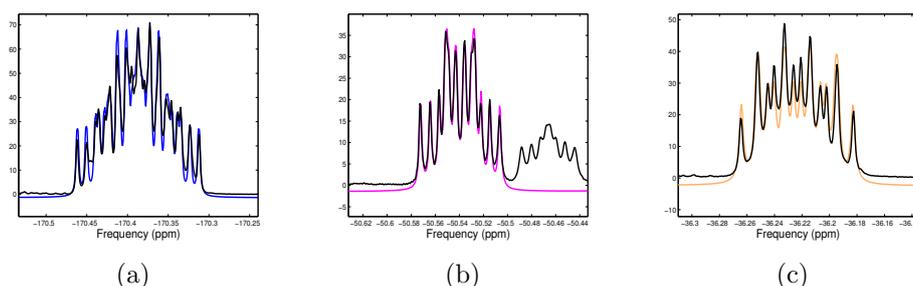


**Figura 3.25:** Espectro protónico de la molécula  $C_7H_5Cl_2SO_3$  sin enriquecer. (a): Espectro ampliado para el protón **H2**; (b): Espectro ampliado para el protón **H5**. Las líneas negras son el espectro real y la verde y rojas son el resultado de los ajustes y simulación de **H2** y **H5** respectivamente.

Una vez que los acoplamientos homonucleares fueron optimizados, cambiamos la muestra a la que estaba enriquecida con los 3  $^{13}C$ . Los ajustes hechos permitieron tener una muy buena concordancia con los resultados experimentales. En las figuras 3.26 y figura 3.27 se presentan zonas ampliadas que manifiestan el buen ajuste obtenido.



**Figura 3.26:** Simulación completa del espectro de  $^1H$  y de  $^{13}C$  de la muestra  $C_7H_5Cl_2SO_3$  enriquecida. (a): Ampliación del espectro del protón **H2**; (b): Ampliación del espectro protónico de **H5**. La línea negra es el espectro experimental, el espectro verde y el rojo son los espectros simulados para **H2** y **H5** respectivamente.



**Figura 3.27:** Simulación del espectro completo de  $^{13}\text{C}$  en la molécula  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{SO}_3$  enriquecida. (a): Ampliación del espectro para **C1**; (b): Ampliación del espectro para **C2**. La señal de la derecha es el remanente de una deutерación parcial.; (c): Ampliación del espectro para **C3**. Las líneas negras son el espectro experimental, la azul, la morada y la naranja son los espectros simulados de **C1**, **C2** y **C3** respectivamente.

La figura 3.28 resume el hamiltoniano interno completo de la molécula  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{SO}_3$  enriquecida en donde se encuentran los desplazamientos químicos en la diagonal (expresada en ppm) y fuera de la diagonal están los valores de  $J$  expresados en Hz. Claramente se puede ver que algunos de los valores de  $J$  de la figura 3.24 no concuerdan con el número de enlaces con quien están acoplados. Es decir la  $J$  a 3 enlaces de  ${}^3J_{\text{H}_3,\text{C}_1}$  resulta mayor que el valor de  $J$  a dos enlaces de  ${}^2J_{\text{H}_3,\text{C}_2}$ . Análogamente los valores de  ${}^3J_{\text{H}_5,\text{C}_3} > {}^2J_{\text{H}_5,\text{C}_2}$ ,  ${}^3J_{\text{H}_5,\text{C}_1} > {}^2J_{\text{H}_5,\text{C}_2}$  y  ${}^3J_{\text{H}_2,\text{C}_1} > {}^2J_{\text{H}_2,\text{C}_2}$  tienen la misma tendencia.

	C1 (ppm)	C2 (Hz, ppm)	C3 (Hz, ppm)	H1 (Hz, ppm)	H2 (Hz, ppm)	H3 (Hz, ppm)	H4 (Hz, ppm)	H5 (Hz, ppm)
C1	170.60	57.57	-1.93	-0.30	4.07	8.57	-7.20	4.67
C2		49.93	32.70	2.73	-3.60	-1.44	133.68	-3.85
C3			35.40	-3.43	146.47	145.85	-2.27	6.68
H1				4.73	0	-0.18	-0.65	8.39
H2					3.52	-12.48	1.25	0.96
H3						3.07	5.97	-0.39
H4							3.84	1.23
H5								5.21

**Figura 3.28:** Hamiltoniano interno de la molécula  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{SO}_3$  enriquecida. En la diagonal se encuentran los valores de desplazamiento químico en ppm y fuera de la diagonal se encuentran los valores de las constantes de acoplamiento escalar en Hz.

Esto se puede explicar considerando la dependencia del valor de  $J$  con el ángulo dihedro de torsión que está descrita por la ecuación de Karplus:  ${}^3J_{i,j}(\phi) = A \cos^2 \phi + B \cos \phi + C$ , donde  ${}^3J_{i,j}$  es la  $J$  a 3 enlaces,  $\phi$  es el ángulo dihedro entre el núcleo  $i$  y  $j$ , y  $A$ ,  $B$ , y  $C$  son los parámetros empíricos cuyos valores dependen de los núcleos y sus sustituyentes (ver [72]). Sin embargo, aún cuando la ecuación original fue derivada para 3 enlaces homonuclear,  ${}^3J_{H,H}$ , existe una extensión hacia 3 enlaces heteronucleares  ${}^3J_{H,C}$ :  ${}^3J_{i,j}(\phi) = A \cos^2 \phi + B \cos \phi + C \sin(2\phi) + D \sin(\phi) + E$  derivada por el grupo de Tafazzoli ([73]). De acuerdo con la estructura de rayos X de esta molécula, los ángulos de torsión para H3-C1, H2-C1, H5-C1, y H5-C3 son  $161.97^\circ$ ,  $41.27^\circ$ ,  $38.00^\circ$  y  $159.45^\circ$ . Utilizando la ecuación descrita en [73]

$${}^3J_{i,j}(\phi) = 5.78 \cos^2 \phi - 1.65 \cos \phi + 0.32 \sin(2\phi) - 0.031 \sin(\phi) + 0.57 \quad (3.3)$$

para estimar el valor de las constantes  ${}^3J_{i,j}$  de esta molécula, se obtuvieron los siguientes valores  ${}^3J_{H3,C1} \sim 7.16$  Hz,  ${}^3J_{H5,C3} \sim 6.95$  Hz,  ${}^3J_{H5,C1} \sim 3.15$  Hz, y  ${}^3J_{H2,C1} \sim 2.90$  Hz. Estos valores son muy cercanos a los presentados en la figura 3.28. Usando los valores de la figura 3.28 se calcularon los parámetros  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ , y  $E$  con los siguientes resultados:

$${}^3J_{i,j}(\phi) = 11.86 \cos^2 \phi - 8.27 \cos \phi + 11.87 \sin(2\phi) - 15.24 \sin(\phi) + 1.69. \quad (3.4)$$

Creemos que la diferencia entre la ecuación (3.3) y la ecuación 3.4 se puede deber a que la molécula cuenta con un anillo de 5 miembros la cual tiene una tensión mayor que la que se presenta en [73] donde la molécula utilizada contaba con un anillo de 6 miembros.

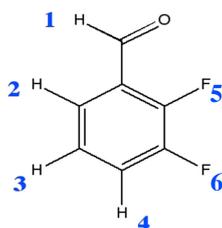
El resultado de todos los experimentos antes mencionados es el Hamiltoniano Interno completo el cual incluye: desplazamientos químicos, constantes de acoplamiento escalar (incluyendo valores menores a 1 Hz) y los signos de  $J$ .

### 3.1.5. 2,3-Difluorobenzaldehido (6 qubits)

Cuando el número de núcleos aumenta en una molécula y hay acoplamientos a más de 3 enlaces de distancia, los valores de las constantes de acoplamiento escalar  $J$  van reduciéndose considerablemente hasta cero. Es ahí cuando se proponen alternativas como el tener un acoplamiento que no dependa de los enlaces químicos sino de la distancia espacial, es decir, se considera el acoplamiento dipolar,  $D$ . Para ello se considera la disolución de la molécula de estudio en un medio con movilidad restringida: un cristal líquido. Al tener a la molécula en el cristal líquido, las interacciones intermoleculares se promedian por el movimiento browniano y las intramoleculares sobreviven, lo que provocará que el hamiltoniano interno cuente con el término de acoplamiento dipolar residual aunado al acoplamiento escalar y el término Zeeman.

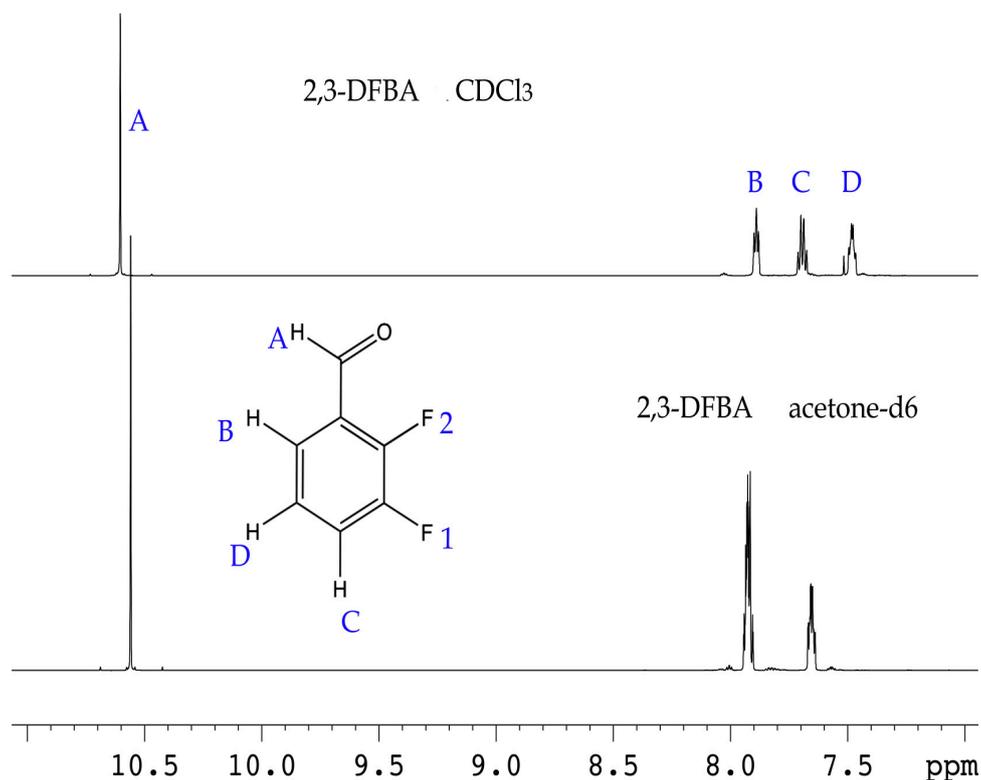
## Experimentos RMN en disolvente isotrópico

Antes de obtener el Hamiltoniano interno con el término dipolar completo se obtuvo el Hamiltoniano interno isotrópico del 2,3 difluorobenzaldehido (23DFBA, figura 3.29) eliminando las contribuciones dipolares. 20mg del 23DFBA fueron disueltos en 1 mL de  $CDCl_3$  y analizados en un equipo Bruker AV 700 MHz del IQC en una sonda 5mm CPTCI 1H probe (cryo-probe) a temperatura ambiente. Los qubits considerados son los 4 protones (incluyendo el del aldehido) y los 2 núcleos de fluor.



**Figura 3.29:** Molécula del 2,3 difluorobenzaldehido.

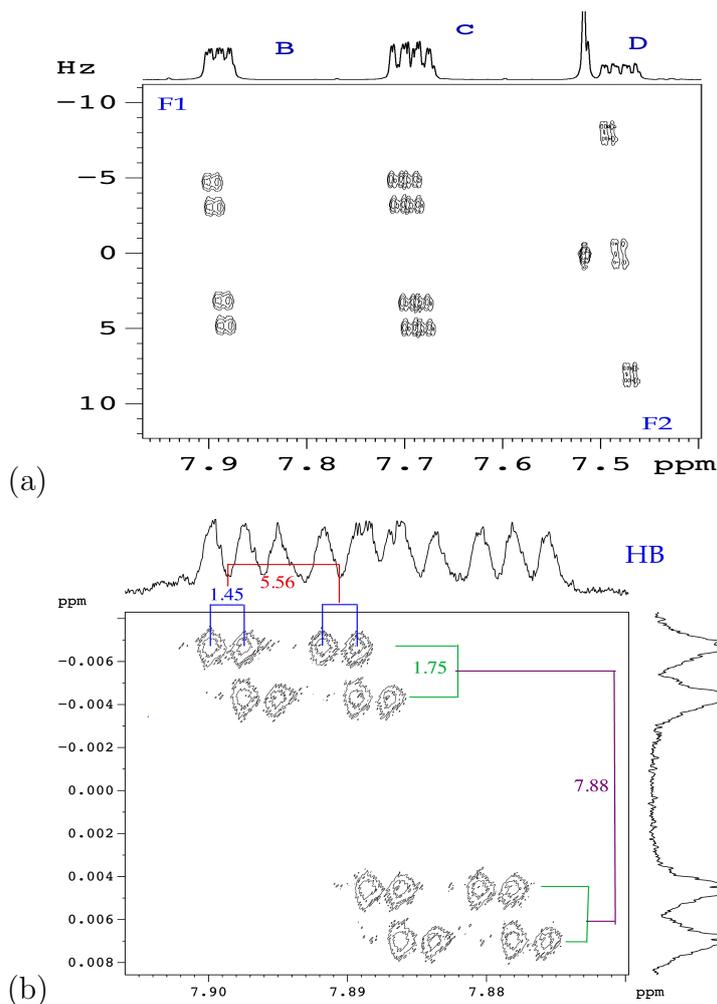
El espectro protónico muestra un comparativo de haber disuelto la molécula en  $CDCl_3$  y en acetona deuteriada. En acetona se traslaparon dos de las señales protónicas mientras que en cloroformo quedaron completamente resueltas. En la figura 3.30 se presenta el comparativo en los dos disolventes.



**Figura 3.30:** El espectro protónico superior corresponde al 2,3 difluorobenzaldehído disuelto en  $\text{CDCl}_3$  y el inferior a la molécula disuelta en acetona deuteriada.

Para la obtención de las constantes de acoplamiento escalar se obtuvo el espectro *J-resolved* protónico completo 3.31(a). En la figura 3.31(b) se muestra una ampliación que pone de manifiesto el acoplamiento homonuclear del acoplamiento heteronuclear.

Existe una variación en la nomenclatura entre las figuras 3.29 y 3.30 resultado de dos aproximaciones diferentes para el análisis de esta molécula. Por un lado la nomenclatura de la figura 3.29 fue el resultado del ajuste de mínimos cuadrados del espectro protónico, mientras que la nomenclatura de la figura 3.30 es el resultado del análisis de los espectros uni y bidimensionales de la forma usual en química. La equivalencia es: H1 es HA, H2 es HB, H3 es HD, H4 es HC, F6 es F1 y F5 es F2.



**Figura 3.31:** a) Espectro completo de 2,3DFBA *J*-resolved. b) Ampliación de la señal HB del 2,3DFBA en donde se ve el acoplamiento heteronuclear (protón - fluor) en la dimensión paralela a F2 y el acoplamiento homonuclear (protón-protón) en la dimensión paralela a F1.

Con los espectros protónico y *J*-resolved se logró obtener el Hamiltoniano interno isotrópico como se resume en la figura 3.32

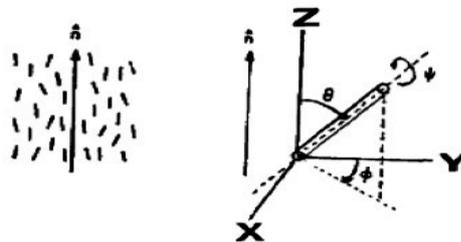
	H1 (Hz)	H2 (Hz)	H3 (Hz)	H4 (Hz)	F5 (Hz)	F6 (Hz)
H1	7420	0.38	-0.05	0.36	-0.04	-0.73
H2		5516	7.88	1.75	5.56	1.45
H3			5250	7.7	1.43	4.35
H4				5390	8.14	9.82
F5						-20.75
F6						

**Figura 3.32:** Hamiltoniano interno isotrópico del 2, 3 difluorobenzaldehído disuelto en  $CDCl_3$ . En la diagonal se encuentran los desplazamientos químicos protónicos expresados en Hz en un equipo de 700 MHz y fuera de la diagonal están los valores de las constantes de acoplamiento escalar *J*.

## Experimentos de la molécula disuelta en el cristal líquido ZLI-1132

Como se mencionó en la sección 2.1.8, la obtención del hamiltoniano interno a partir de los resultados experimentales es un problema inverso en física. El hamiltoniano interno provee toda la información estructural de la molécula [13] y es un requisito indispensable para llevar a cabo experimentos de cómputo cuántico <sup>VI</sup>.

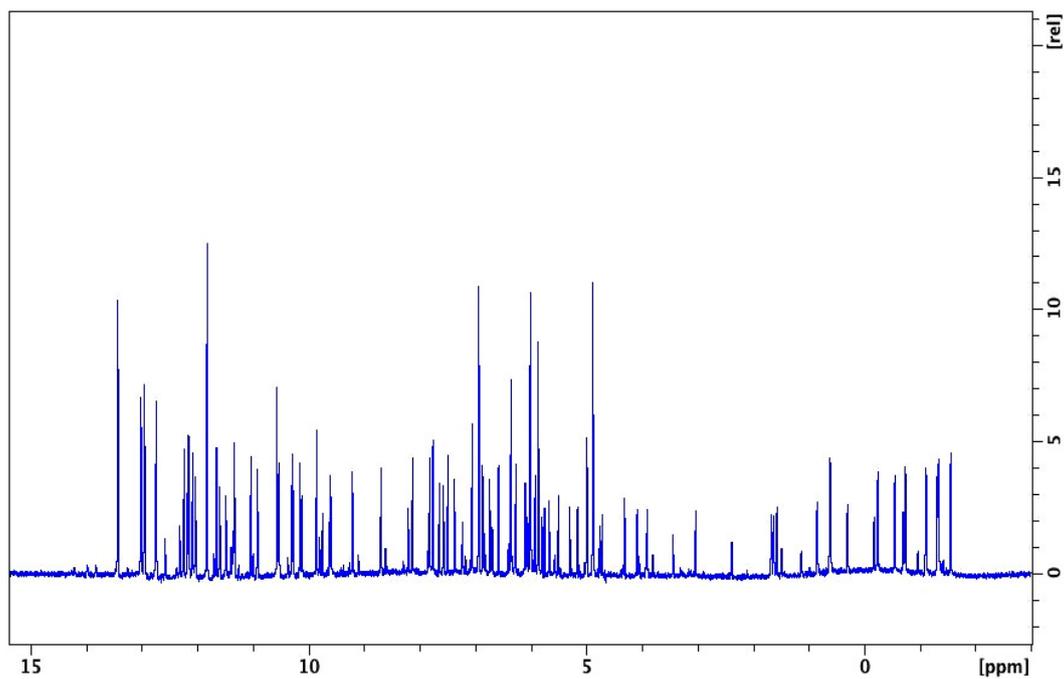
En sistemas donde las moléculas están disueltas en un cristal líquido -en este caso un cristal líquido nemático- se cuenta con acoplamientos dipolares residuales con los que se pueden llevar a cabo experimentos de RMN [75]. Los cristales líquidos nemáticos tienen la característica de alinearse a lo largo de una dirección espacial preferente. En la siguiente figura se presenta una forma de alineación de moléculas de cristal líquido orientadas hacia el eje preferente  $\hat{n}$  que está alineado en el mismo sentido que el campo magnético principal,  $B_0$ . Los ángulos  $\phi$  y  $\psi$  no son relevantes en sistemas nemáticos y solamente el ángulo  $\theta$  será importante en estos disolventes.



**Figura 3.33:** a) Orientación preferente de un cristal líquido nemático. b) Figura de la representación de una molécula prolato del cristal líquido en donde las contribuciones en  $\phi$  y  $\psi$  serán cero y solamente quedará  $\theta$  como parámetro que determinará el orden.

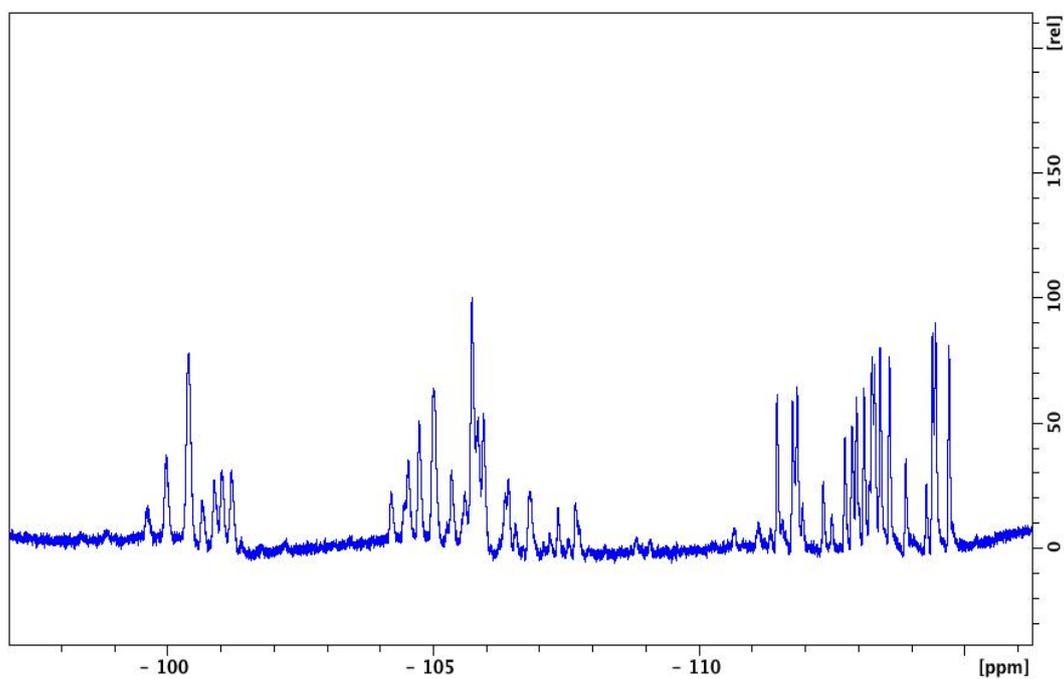
Para este caso, se utilizó un equipo Bruker 600 MHz con un probe dual de 5 mm para protón y fluor ( $^1H-^{19}F$ ). El 2,3-difluorobenzaldehido fue disuelto en el cristal líquido ZLI-1132 manteniendo la temperatura controlada a 284K. El 2,3 DFBA ( $C_7H_4F_2O$ ) tiene 6 qubits (4 protones y 2 núcleos de fluor). Al tener acoplamientos dipolares homo y heteronucleares el espectro protónico tiene **792** señales como se ve en la figura 3.34. El número de señales debido a acoplamientos dipolar es de  $\frac{(2N)!}{(N-1)!(N+1)!}$  donde  $N$  es el número de núcleos activos en RMN y se muestra en la siguiente figura.

<sup>VI</sup>Ver [20],[56], [74]



**Figura 3.34:** Espectro protónico acoplado a fluor del 2,3 DFBA disuelto en el cristal líquido ZLI-1132.

El espectro de fluor acoplado a protón es solamente un poco más simple que el de la figura 3.34 al ser solamente dos núcleos de fluor.



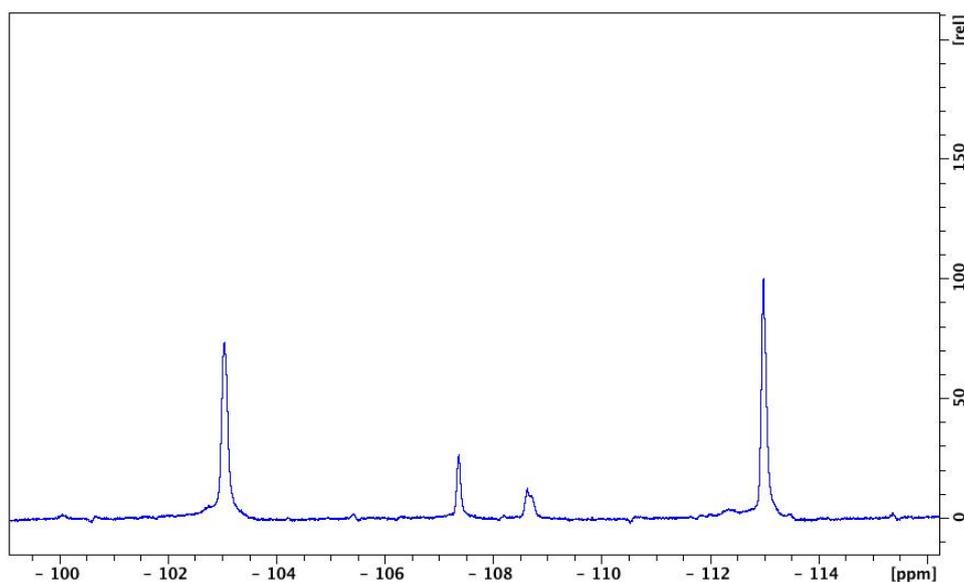
**Figura 3.35:** Espectro de fluor acoplado a protón del 2,3 DFBA disuelto en el cristal líquido ZLI-1132.

En estos sistemas el Hamiltoniano no es diagonal de forma natural ya que los términos de acoplamiento dipolar son muy intensos y no se puede satisfacer la aproximación de acoplamiento débil (ecuación (2.27)) que se utiliza en los sistemas isotrópicos.

El hamiltoniano dipolar presentado en la ecuación (2.40) tendrá un cambio de nomenclatura -de proyecciones de momento angular a utilización de las matrices de Pauli- como se ha hecho en la sección 2.1.3. La descripción que se utilizará será de acuerdo con la siguiente ecuación

$$H_D = \sum_{i,j(i<j)} \frac{\pi D_{ij}}{2} (2Z_i Z_j - X_i X_j - Y_i Y_j). \quad (3.5)$$

La simplificación del sistema a través del desacoplamiento<sup>VII</sup> de protón facilitó la asignación del espectro unidimensional de fluor y se logró establecer el desplazamiento químico anisotrópico y el acoplamiento dipolar. En la siguiente figura se presenta el espectro de fluor desacoplado de protón<sup>VIII</sup>.



**Figura 3.36:** Espectro de fluor desacoplado a protón del 2,3 DFBA disuelto en el cristal líquido ZLI-1132.

<sup>VII</sup>La primera forma de lograr el desacoplamiento de los núcleos, por ejemplo desacoplar protón de carbono-13, fue a través de la aplicación de una onda continua que excitara los protones y evitara su relajación. Esta técnica fue sustituida por una serie de pulsos de 180° aplicados en diferentes fases. Sobre este principio se desarrollaron secuencias para desacoplamiento en sistemas de muestras sólidas y muestras disueltas en cristales líquidos que se utilizaron en este trabajo.

<sup>VIII</sup>El programa de desacoplamiento usado para el protón fue SPINAL-64 [76] y el de fluor fue GARP [77]

El sistema de los dos átomos de fluor acoplados entre sí y desacoplados de protón forman un sistema del tipo AB. Este tipo de sistemas se pueden analizar de acuerdo con lo presentado por Emsley *et al.* [78] en donde el tipo de espectro presentado en la figura 3.36 corresponde a uno de los siguientes casos:

$$(J + 2D) > 0, (J - D) < 0, (J + 2D) < \sqrt{\delta_{AB}^2 + (J - D)^2} \quad (3.6)$$

$$(J + 2D) > 0, (J - D) < 0, (J + 2D) > \sqrt{\delta_{AB}^2 + (J - D)^2} \quad (3.7)$$

en donde  $J$  es la constante de acoplamiento escalar,  $D$  es la constante de acoplamiento dipolar y  $\delta_{AB} = \nu_A - \nu_B$  es el desplazamiento químico anisotrópico. Las cuatro señales de la figura 3.36 corresponden a las 4 transiciones posibles descritas en la siguiente tabla

Transición	Origen	Frecuencia	Intensidad
1	$E_2 - E_1$	$\frac{1}{2}\nu_A + \frac{1}{2}\nu_B - \frac{1}{2}J - D + \sqrt{\delta_{AB}^2 + (J - D)^2}$	$1 + \frac{J-D}{\sqrt{\delta_{AB}^2 + (J-D)^2}}$
2	$E_3 - E_1$	$\frac{1}{2}\nu_A + \frac{1}{2}\nu_B - \frac{1}{2}J - D - \sqrt{\delta_{AB}^2 + (J - D)^2}$	$1 - \frac{J-D}{\sqrt{\delta_{AB}^2 + (J-D)^2}}$
3	$E_4 - E_2$	$\frac{1}{2}\nu_A + \frac{1}{2}\nu_B + \frac{1}{2}J - D - \sqrt{\delta_{AB}^2 + (J - D)^2}$	$1 + \frac{J-D}{\sqrt{\delta_{AB}^2 + (J-D)^2}}$
4	$E_4 - E_3$	$\frac{1}{2}\nu_A + \frac{1}{2}\nu_B + \frac{1}{2}J + D + \sqrt{\delta_{AB}^2 + (J - D)^2}$	$1 - \frac{J-D}{\sqrt{\delta_{AB}^2 + (J-D)^2}}$

**Tabla 3.1:** Frecuencias relacionadas a las transiciones que se pueden llevar a cabo en un sistema AB fuertemente acoplado. Tabla tomada de la referencia [78]

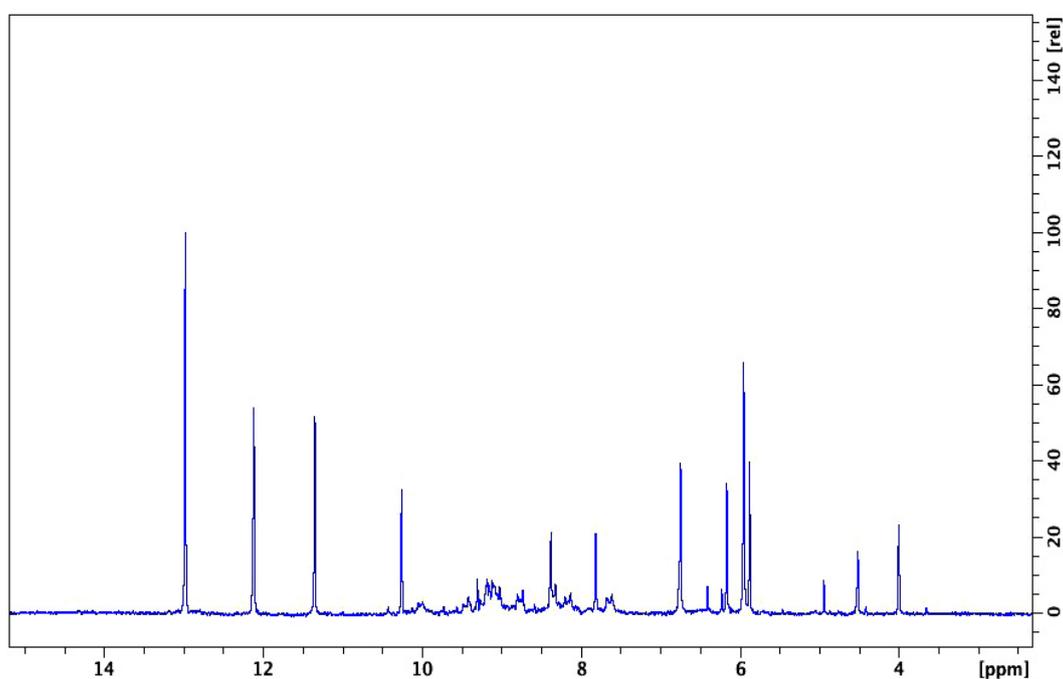
Los dos casos de las ecuaciones (3.6) y (3.7) corresponden a la asignación de transiciones (descritas en [78] y presentadas en la tabla 3.1) siendo (de izquierda a derecha) la transición 2 seguida de 3 después 1 y finalmente 4 para el caso (3.6) y las transiciones 2, 1, 3, 4 para el caso (3.7).

Calculando de la tabla 3.1, la diferencia de las transiciones  $2 - 1 = \sqrt{\delta_{AB}^2 + (J - D)^2}$  y la suma de las transiciones  $2 + 3 = \nu_A + \nu_B - \sqrt{\delta_{AB}^2 + (J - D)^2}$  se pudo establecer que el sistema del 2,3DFBA es del segundo caso de transiciones 2, 1, 3, 4. Tomando el valor de  $J$  isotrópica de la figura 3.32 de  $-20.75$  Hz, se obtuvieron los siguientes valores:

Descripción	Valor
J	-20.73 Hz
D	-1463.8Hz
$\nu_A$	789.8Hz
$\nu_B$	-739.07 Hz
$\delta_{AB}$	1528.95Hz

**Tabla 3.2:** Hamiltoniano interno para el sistema homonuclear de fluor desacoplado de protón del 2,3-DFBA

Para el caso de protón desacoplado de fluor, las cosas no resultaron tan fáciles. El espectro de protón desacoplado de fluor se presenta a continuación

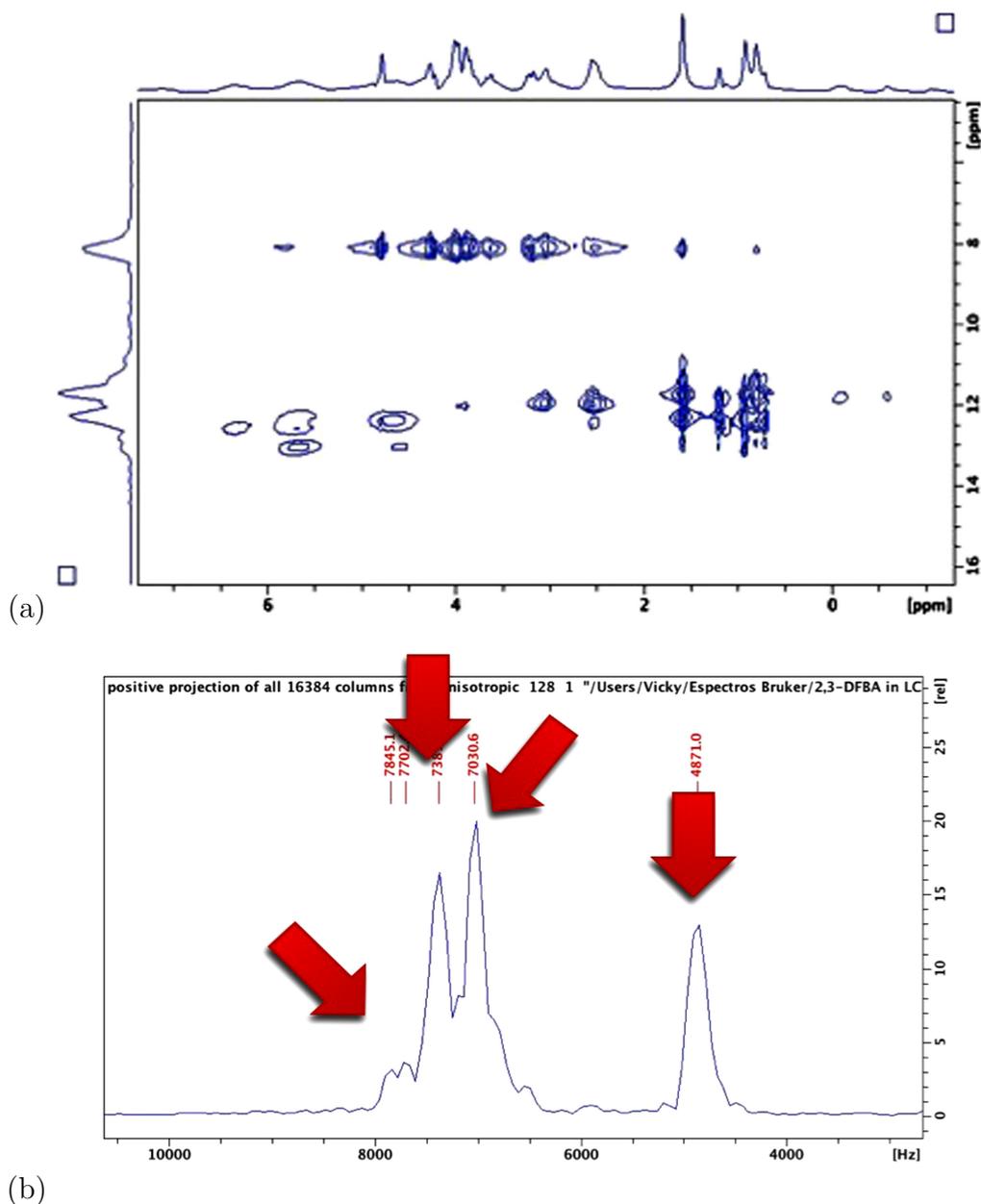


**Figura 3.37:** Espectro protónico desacoplado de fluor del 2,3 DFBA disuelto en el cristal líquido ZLI-1132.

Para lograr obtener más parámetros del hamiltoniano interno la estrategia fue la de obtener los desplazamientos químicos anisotrópicos del sistema protónico utilizando la técnica de eliminación del acoplamiento dipolar que Lee y Goldberg propusieron en [79] y que se describió en la sección 2.1.8. En ella se aplica un campo magnético fuera de resonancia que provoque una precesión de los núcleos en un ángulo efectivo de  $\pm 54.7^\circ$  para la eliminación de acoplamiento dipolar.

El resultado fue un espectro en donde se ven en F1 los desplazamientos

químicos anisotrópicos (con un factor de escalamiento) de cada uno de los protones del sistema. En la figura 3.38(a) se presenta el espectro FSLG en 2D para el 2,3-DFBA en el ZLI-1132 protónico desacoplado de fluor y la proyección en F1 (figura 3.38(b)) donde se ven más claramente los cuatro desplazamientos químicos anisotrópicos (sin considerar el factor de escalamiento).



**Figura 3.38:** Espectros del 2,3-difluorobenzaldehído (a) Espectro bidimensional con F1 mostrando el desplazamiento químico anisotrópico (sin la corrección de escalamiento de Lee-Goldburg). En F2 se ve la proyección del espectro protónico desacoplado a Fluor. (b) Proyección de F1 en una dimensión mostrando las 4 señales del desplazamiento químico anisotrópico protónico.

Con este experimento FSLG en 2D se pudieron obtener los desplazamientos químicos anisotrópicos (sin la corrección por escalamiento) tanto de protón como de fluor.

La estimación de los valores de constantes de acoplamiento homo y heteronuclear se llevó a cabo con experimentos tipo Z-COSY con acoplamiento heteronuclear<sup>ix</sup> así como experimentos con desacoplamiento homonuclear.<sup>x</sup> En la figura 3.39(a) se presentan el espectro ZCOSY de Fluor acoplado a protón así como la sección cruzada (figura 3.39(b)) en diferentes secciones para conocer las transiciones que se encuentran acopladas. Por ejemplo, en la siguiente figura, la señal para analizar es la que se encuentra en la extrema derecha con fase negativa (cerca de -115 ppm). En cada uno de los trazos se ve como hay una señal en -106 ppm que se va modulando en intensidad al ir cambiando el tiempo  $\tau$ . Esta señal es una señal real y está conectada a la señal de la diagonal (la señal invertida) de forma progresiva (al ser positivo el valor en  $\tau = 3\mu s$ ).

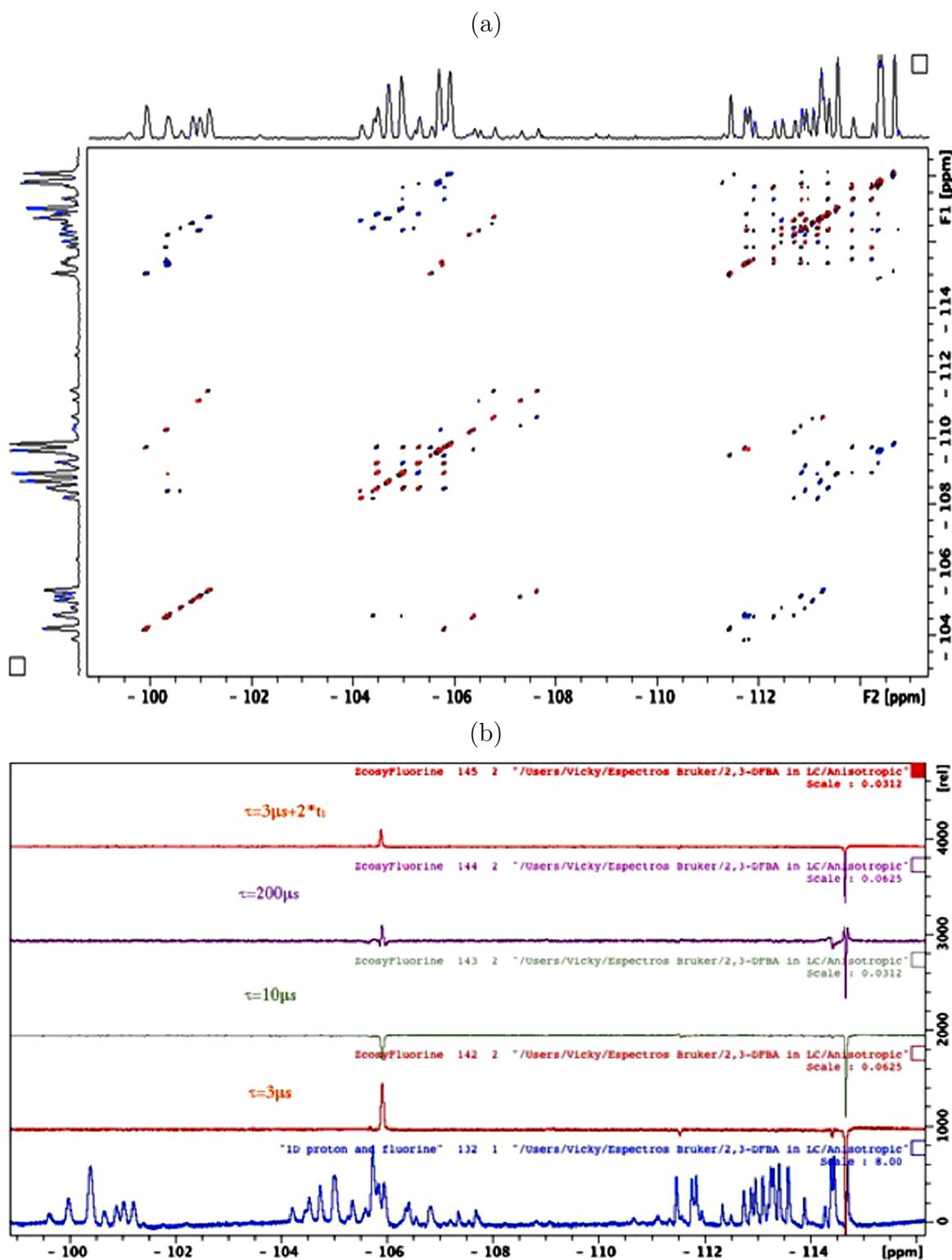
A partir de este tipo de espectro se puede generar una matriz de correlación con valores de +1 para transiciones progresivas, -1 para transiciones regresivas y valores de 0 si no hay correlación. Esta matriz permite hacer un mapeo de transiciones que están correlacionadas.

Del análisis de cada sección cruzada se obtuvieron matrices de correlación tanto para protón como para fluor. Las matrices que se obtuvieron no resultaron consistentes y no se pudieron obtener resultados concluyentes.

---

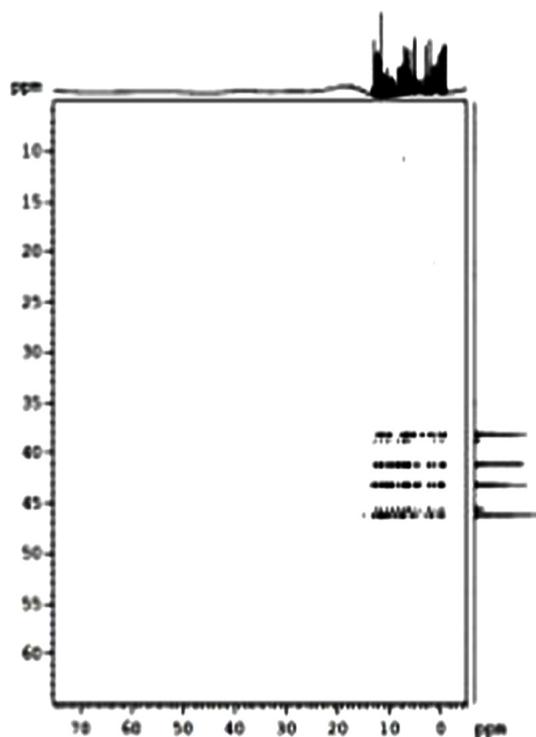
<sup>ix</sup>Ver [26] y [80]

<sup>x</sup>Ver [81], [82], [83], [84] y [85]



**Figura 3.39:** a) Espectro bidimensional del experimento para obtener diagramas de energía similares a los presentados en la referencia [30]. b) Proyecciones unidimensionales en donde se ven señales positivas (transiciones progresivas) y señales negativas (transiciones regresivas) que se acoplan con la señal de la diagonal.

Otra estrategia que se utilizó en esta tesis se basa en la resonancia magnética de coherencias múltiple cuánticas<sup>XI</sup> para reducir el número de transiciones del espectro. Al llevar a cabo el experimento de transición cuadruple-cuántica (de los protones)- simple cuántica de los átomos de fluor, se obtuvieron 4 ecuaciones con 4 diferentes combinaciones de valores de acoplamiento dipolar heteronuclear. A partir de conocer dichas combinaciones se puede estimar el valor de las constantes de acoplamiento dipolar. En la figura 3.40, se ve el espectro completo 4QSQ. En F1 se ve el doble de dobles resultado de la transición cuádruple cuántica de los protones y que se transfiere a los dos núcleos de fluor, y en F2 la interacción simple cuántica del espectro protónico acoplado.

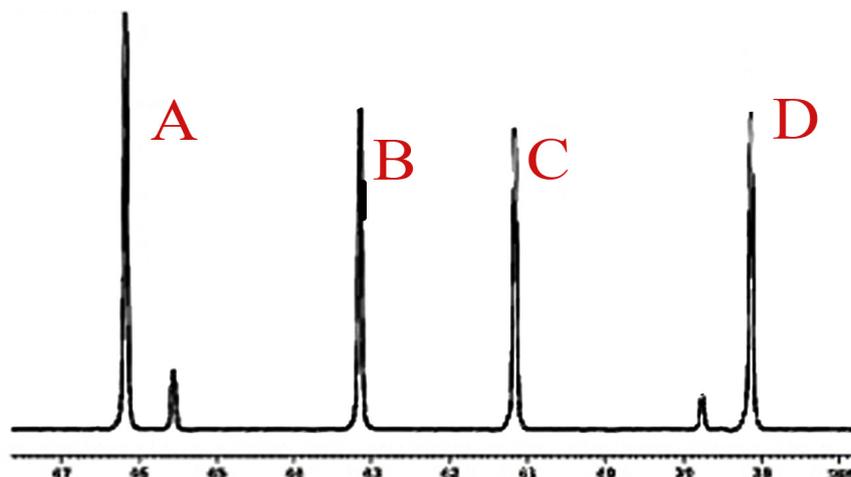


**Figura 3.40:** Espectro bidimensional 4Q-SQ de protón del 2,3 DFBA disuelto en el cristal líquido ZLI-1132. En F1 se ve la transición cuadruple cuántica (4Q) de los fluoros en forma de doble de dobles y en F2 se presenta la transición simple cuántica de protón en donde se ve todo el espectro protónico acoplado.

La proyección en F1 muestra las 4 transiciones tipo doble de dobles esperada para esta transición. La diferencia de frecuencias de las señales A y B es la suma de los acoplamientos dipolares pasivos con el fluor 6, mientras que la diferencia de frecuencias de A y C (así como B y D) son la suma de

<sup>XI</sup>[37], [86] y [87]

los acoplamientos pasivos al fluor 5.



**Figura 3.41:** Proyección de F1 en donde se ve la transición cuadruple cuántica (4Q) en forma de doble de dobles. La diferencia de frecuencias entre la señal A y B (así como C y D) es la suma de los acoplamientos dipolares pasivos con el fluor 6 mientras que la diferencia de frecuencias de A y C (así como B y D) son la suma de los acoplamientos pasivos al fluor 5

A pesar de que las transiciones múltiple cuánticas no son observables directamente, se pueden detectar con facilidad en experimentos 2D considerando que en F1 se pueden dejar evolucionar. Es crucial la optimización de los tiempos de espera en el periodo de preparación para poder obtener resultados satisfactorios. Haciendo un poco de aritmética y considerando la diferencia de las frecuencias de resonancia de la figura 3.41, se tienen los siguientes resultados.

**Figura 3.42:** Diferencia de frecuencias entre las señales de la proyección en donde se encuentran las transiciones cuadruple cuánticas. La diferencia de frecuencias de A y B por un lado y de C y D por el otro corresponden a la suma del acoplamiento dipolar pasivo con el Fluor 6, y la diferencia entre A y C por un lado y entre B y D por el otro son el resultado de la suma del acoplamiento dipolar pasivo con el Fluor 5.

Señal	Frecuencia (Hz)	Delta AB	Delta AC	Delta BD	Delta CD
A	27711.274	1819.518	3006.16		
B	25891.756			3006.16	
C	24705.114				1819.518
D	22885.596				

En la figura 3.42 se presentaron las diferencias de las transiciones cuadruple cuánticas. La diferencia de frecuencias de A y B por un lado y de C y D por el otro corresponden a la suma del acoplamiento dipolar pasivo con el Fluor 6. Es decir, la suma (algebraica) de las 4 diferentes constantes de acoplamiento dipolar de los protones con el Fluor 6. La diferencia entre A y C por un lado y de B y D por el otro son el resultado de la suma del acoplamiento dipolar pasivo con el Fluor 5.

Aún cuando se simplificó el espectro y se conoció el orden de magnitud de la suma de los acoplamientos dipolares, no resultó fácil poder definir el hamiltoniano interno por esta técnica.

Otra alternativa para la obtención del hamiltoniano interno es la aproximación a través de ajuste un por mínimos cuadrados entre las señales experimentales y las transiciones de frecuencias simuladas. Diferentes grupos de investigación la han utilizado con éxitos moderados<sup>xii</sup>. El principal problema de este tipo de análisis radica en que resulta imperativo la *asignación espectral* que generalmente se hace de forma manual para poder definir cual señal experimental corresponde con la señal simulada.

Para evitar la asignación directa, se puede ajustar la forma de la línea (*lineshape*) en el espectro en estado de equilibrio térmico utilizando pulsos no selectivos como se ha hecho por diversos grupos<sup>xiii</sup>. El problema es la cantidad de recursos computacionales que se necesitan dentro de esta aproximación aunado al hecho de que se pueden presentar una gran cantidad de mínimos locales.

La utilización de algoritmos más sofisticados como los genéticos o los neuronales han sido utilizados para evitar los procesos que cuentan con una serie de mínimos locales y se han usado en RMN para ajustar la forma de línea (*lineshape fitting*) por diferentes grupos<sup>xiv</sup> con muy buenos resultados. La desventaja de estos métodos es que quedan limitados a espacios reducidos o bien moléculas con alta simetría y con estructura geométrica conocida.

La alternativa que seguimos y que resultó sumamente exitosa fue el desarrollo de un algoritmo *NAFONS* a partir del cual pudimos encontrar el hamiltoniano interno completo del sistema. El protocolo que se siguió se describe a continuación:

---

<sup>xii</sup>Ver [88], [15], [89], [90], [91], [92], [93], [94] y [95]

<sup>xiii</sup>Ver [31], [96] [32], [33], [97], [35] y [34]

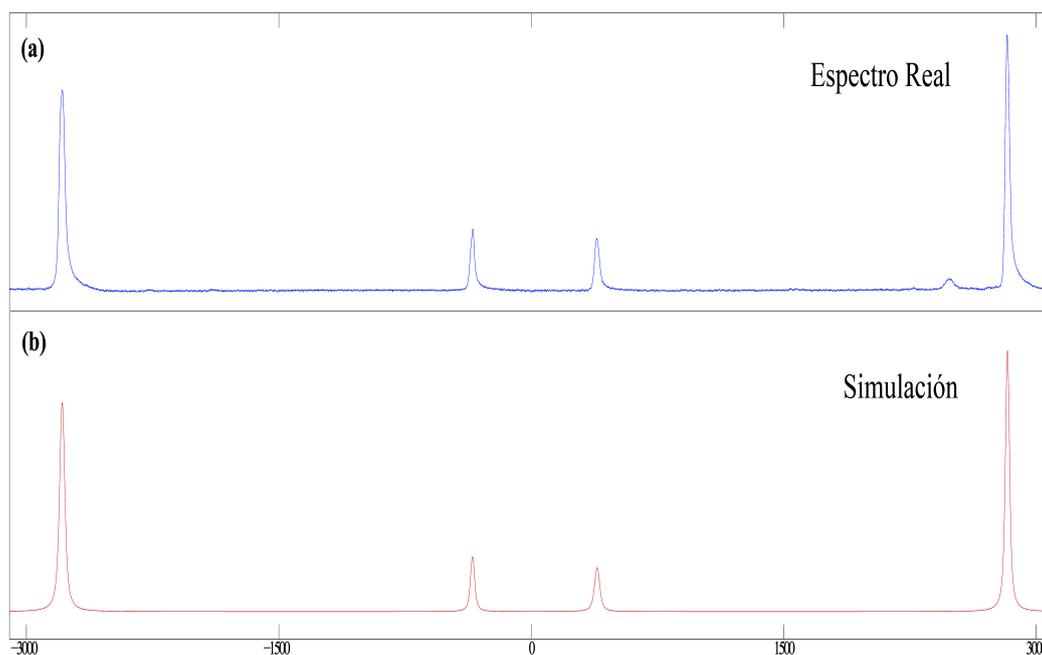
<sup>xiv</sup>Ver [36], [37], [39], [98] y [38] [99], [100] y [101].

1. Minimizar la función para  $f(x_0) = \sum_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2$ , en donde  $F^{sim}$  es el vector que contiene las frecuencias (en orden creciente) de las  $n$  diferentes señales con mayor intensidad. Sea  $\mathbf{x}^*$  el lugar donde se obtiene el mínimo.
2. Iterar el valor inicial  $\mathbf{x}_0 \mapsto$ .
3. Repetir los pasos 1 y 2 considerando una perturbación  $\mathbf{w}$  tal que  $f = \sum_j w_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2$ .
4. Repetir los pasos del 1 al 3 hasta alcanzar un mínimo global.

La perturbación  $\mathbf{w}$  tuvo varias modalidades que fueron desde aproximaciones de interior de punto [40], la inclusión de patrones de búsqueda [102], la utilización de redes neuronales e incluso caminatas aleatorias para evitar caer en mínimos locales y encontrar el mínimo global. Una vez que se encontró el mínimo global un proceso de ajuste por mínimos cuadrados [42] a la forma de la línea para obtener los parámetros de decoherencia ( $T_2$ ) se llevó a cabo y se obtuvieron también los últimos ajustes de acoplamiento escalar. El protocolo de ajustes que se presentó anteriormente, se aplicó a diferentes sistemas:

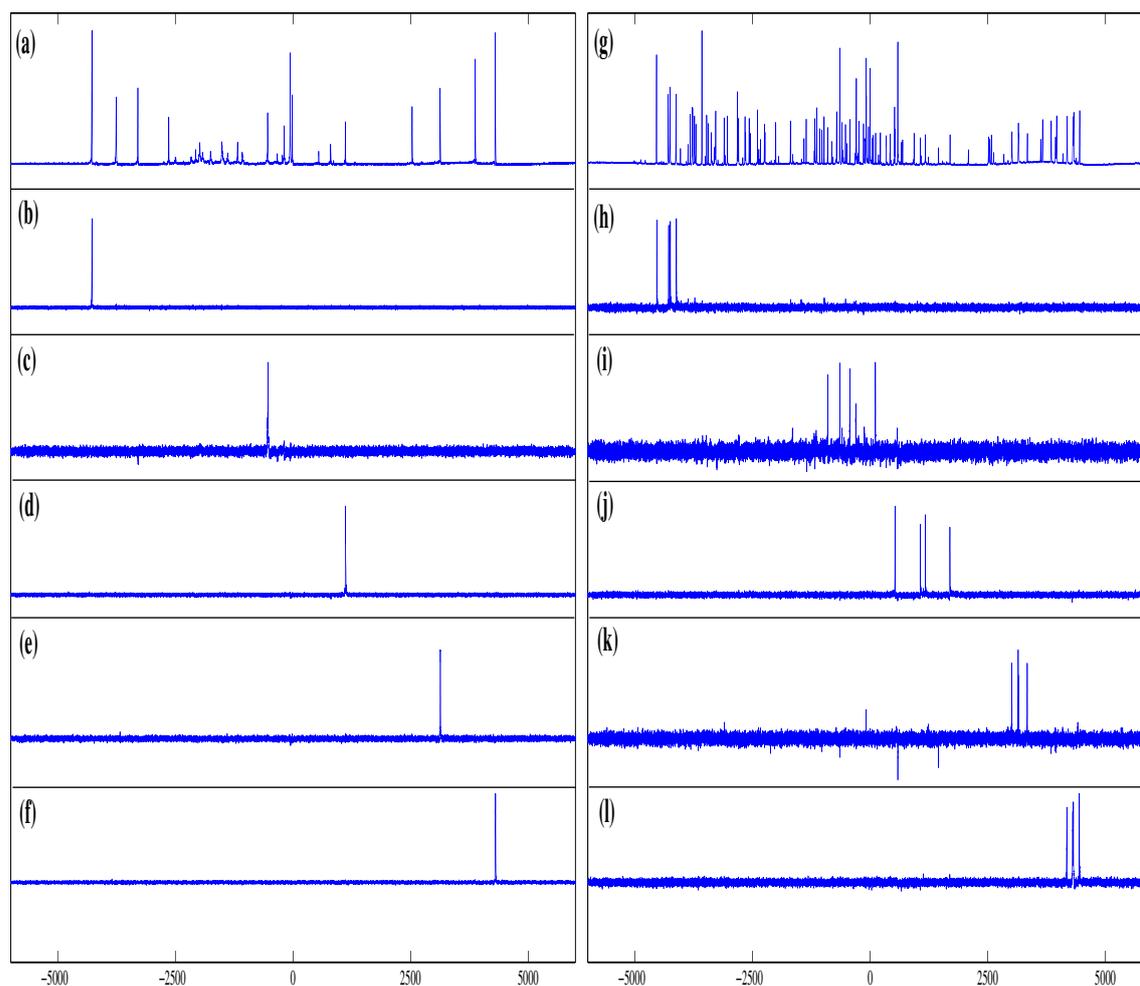
1. Espectro de fluor desacoplado de protón
2. Espectro de protón desacoplado de fluor
3. Espectros de protón con excitación selectiva desacoplado de fluor
4. Espectros de protón con excitación selectiva acoplado a fluor

El espectro de fluor desacoplado de protón ya se había analizado en la figura 3.36 y el ajuste confirmó el orden de los desplazamientos químicos anisotrópicos y el valor de la constante de acoplamiento dipolar. En la siguiente figura se presenta el comparativo del resultado experimental y el simulado.



**Figura 3.43:** Comparación de espectro de fluor desacoplado de protón y la simulación con el algoritmo NAFONS

Del análisis NAFONS los resultados de los desplazamientos químicos anisotrópicos son para  $F_5$  de  $-885$  Hz y para  $F_6$  de  $948$  Hz. La constante de acoplamiento dipolar entre los núcleos de fluor se determinó de  $-1589$  Hz. Como se presentó en la figura 3.37, el espectro protónico aún estando desacoplado resultó sumamente complejo. Sin embargo existen cerca de 10 señales bien resueltas que se pueden excitar de forma individual. Se utilizaron pulsos gaussianos de 20 ms para excitar 5 diferentes frecuencias como se presenta en la figura 3.44 (incisos b-f). Una vez que la selectividad estuvo confirmada, lo que siguió fue apagar el desacoplador y dejar que los núcleos de flúor interactúen con los protones. El resultado fue el acoplamiento heteronuclear que tienen los núcleos de flúor con esa transición particular de protón. Así en la misma figura en los incisos h-l se presenta el resultado de haber dejado que se acoplaran los núcleos.



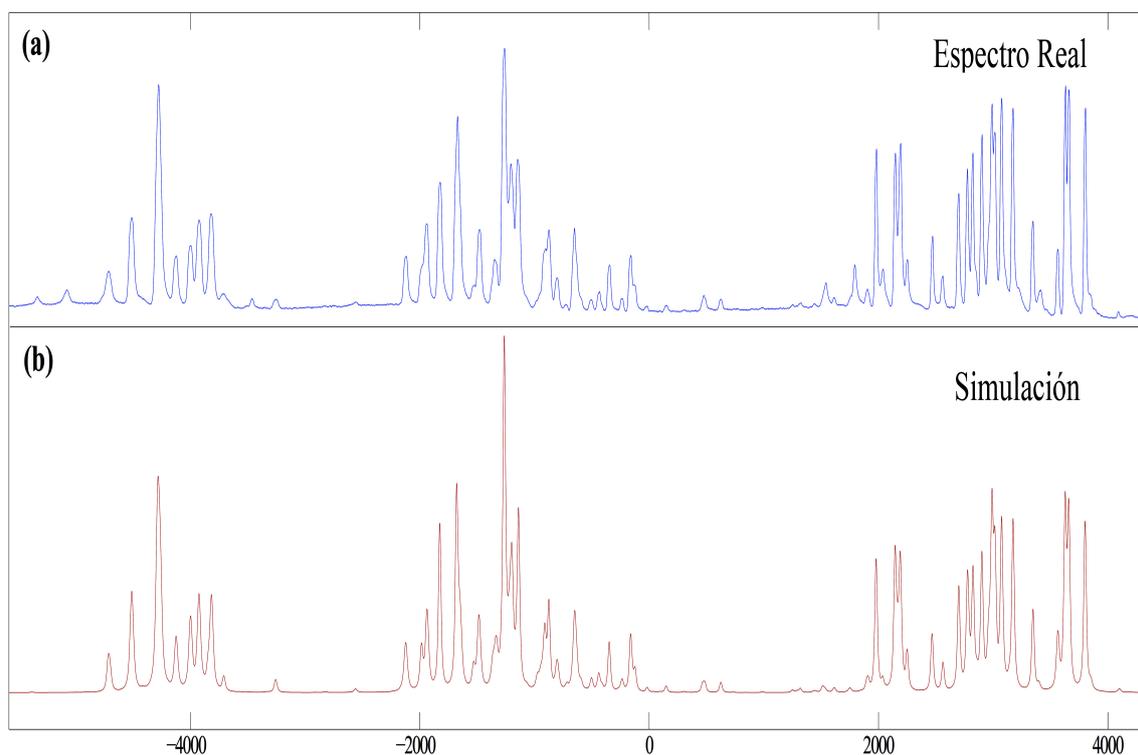
**Figura 3.44:** Excitación selectiva de cada transición en el espectro protónico del 2,3 DFBA disuelto en LZI- 1132. El inciso a) es el protón desacoplado de fluor, el inciso g) es el protón acoplado con fluor. Los incisos b-f son las transiciones selectivas de varias señales y los incisos h a l son el resultado de haber dejado que se acoplaran los protones con los núcleos de fluor.

A partir de los experimentos de la figura anterior (incisos h a l), se llevaron a cabo los ajustes correspondientes y se obtuvieron los valores de desplazamientos químicos anisotrópicos y los acoplamientos dipolares. En la siguiente tabla se presentan los resultados. En la diagonal están los desplazamientos químicos en Hz con respecto al transmisor de cada núcleo (600.13Hz and 564.62 MHz para protón y fluor respectivamente), abajo de la diagonal están los acoplamientos escalares y en la parte superior de la diagonal están los acoplamientos dipolares.

	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>
H <sub>1</sub>	-1770(3)	-424(3)	-144(3)	-154(2)	-1505(4)	-232(3)
H <sub>2</sub>	0.38	-149(2)	-2166(8)	-368(4)	-42(4)	-106(2)
H <sub>3</sub>	-0.05	7.88	172(2)	-931(5)	-62(4)	-46(3)
H <sub>4</sub>	0.36	1.75	7.70	-234(3)	-236(3)	-384(3)
F <sub>5</sub>	-0.04	5.56	1.43	8.14	-885(3)	-1589(7)
F <sub>6</sub>	-0.73	1.45	4.35	9.82	-20.75	948(2)

**Tabla 3.3:** Hamiltoniano interno completo del 2,3-DFBA disuelto en el cristal líquido ZLI-1132. El desplazamiento químico anisotrópico está en la diagonal en Hz con respecto al transitor de cada núcleo ( 600.13Hz y 564.62 MHz para protón y fluor respectivamente). Los acoplamiento escalares ( $J$ ) se encuentran en la parte inferior de la diagonal y se obtuvieron por los métodos convencionales 2D de RMN, e.g. J-Resolved, COSY, etc. y el acoplamiento dipolar ( $D$ ) se encuentra en la parte superior de la diagonal y fueron obtenidos por el programa NAFONS. Los números entre paréntesis corresponden al error en la obtención al comparar varios métodos.

Como forma de comprobar que los datos del hamiltoniano interno son los correctos, se llevó a cabo la simulación del espectro de fluor acoplado con protón y se comparó con el resultado experimental (Figura 3.45).



**Figura 3.45:** Simulación completa del espectro de fluor acoplado a protón y su comparación con el espectro real.

Más detalles de NAFONS están en el artículo resultado de este proyecto en la sección V.

## 3.2. Condiciones experimentales

### 3.2.1. Calibración de pulsos selectivos

Los pulsos selectivos se calibran con la secuencia *selzg* y cuando se lleva a cabo la calibración de pulsos de esta naturaleza es importante considerar 3 puntos:

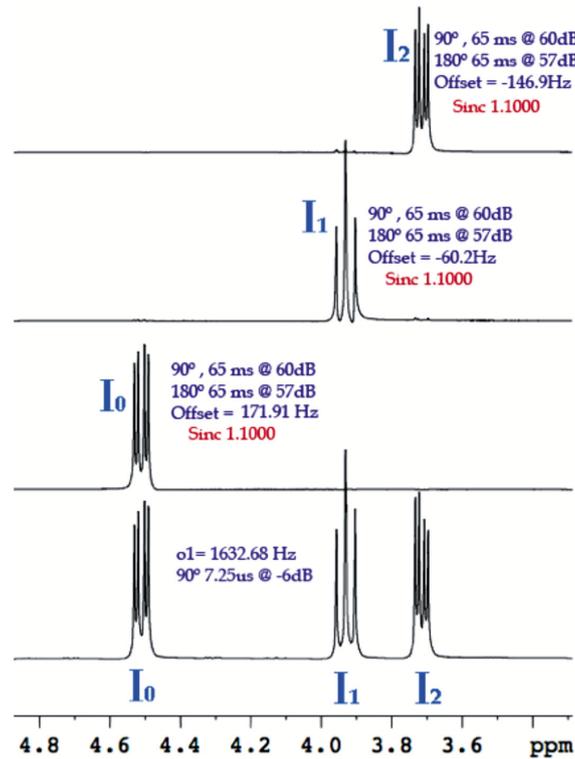
1. Forma de la excitación
2. Amplitud (asociada a la atenuación en la potencia de la señal)
3. Duración de la excitación (tiempo en ms)

La selectividad se mide de acuerdo con la capacidad de excitar una cierta región sin afectar a las señales vecinas. El transmisor (*o1*) se sitúa en el centro de la ventana espectral y se define una cierta distancia, expresada en *Hz*, desde dicho transmisor. Esta distancia se conoce como *offset* donde valores positivos están a la izquierda del *o1* (que indica la mitad de la ventana espectral) y valores negativos a la derecha indicando así la señal que se desea excitar. La muestra se obtiene sin giro. Para ilustrar la forma en que se lleva a cabo la calibración se tomará como ejemplo el ácido 2,3-dibromopropiónico (23DBPA). La forma del pulso escogida fue *Sinc1.1000*, la amplitud (expresada en atenuación de la potencia, *dB*) fue optimizada a partir del arreglo experimental (*paropt*<sup>xv</sup>) con pulsos de 65ms. En la figura 3.46 se presenta la calibración de los pulsos suaves tanto para pulsos de 90° como de 180° del ácido 2,3-dibromopropiónico (ver sección 3.1.2).

En la tabla 3.4, se resumen las condiciones experimentales para la calibración de los pulsos selectivos. En el Anexo 5.2.1 se presenta la secuencia de pulsos para el equipo **Bruker** que se utilizó. Situaciones análogas se llevaron a cabo para cada una de las moléculas utilizadas en este proyecto.

---

<sup>xv</sup>*paropt* es un macro desarrollado por Bruker que ayuda a la optimización del tiempo del pulso o bien de la atenuación del mismo para llevarlo a cabo de forma automatizada.



**Figura 3.46:** Calibración de los pulsos selectivos. Los valores de los pulsos de  $90^\circ$  y  $180^\circ$  se fueron ajustando para cada experimento. Una vez que se expliquen cada uno, se presentarán los valores reales utilizados

**Tabla 3.4:** Condiciones experimentales para calibración de pulsos selectivos

Parámetro	Valor
Pulprog	<i>selzg</i>
td (bits para describir el FID)	4K
ns (número de barridos)	1
sp1 (atenuación del pulso suave)	$90^\circ@67\text{dB}$ y $180^\circ@63.5\text{dB}$
p11 (duración del pulso suave)	65ms
d1 (delay entre barridos)	10s
sp (forma del pulso)	<i>Sinc1.1000</i>
<i>o1</i>	1632.68 Hz
spoffset $I_0$	171.91 Hz
spoffset $I_1$	-58.71 Hz
spoffset $I_2$	-145.73 Hz

### 3.2.2. Determinación de los tiempos de relajación $T_1$

Una vez que se tiene la calibración de los pulsos duros y los selectivos, es importante conocer el tiempo de relajación de cada uno de los núcleos que serán los qubits. Este tiempo de relajación será la limitante del tiempo de coherencia y por ende el que permitirá llevar a cabo un número de com-

puertas determinado antes de perder intensidad en la señal como resultado de la relajación del sistema. Como ejemplo nuevamente tomaremos al ácido 2,3-dibromo propiónico. El procesamiento de datos se ajustó con respecto a la siguiente ecuación

$$I(t) = I(0) + Pe^{\frac{-t}{T_1}} \quad (3.8)$$

Los resultados del ajuste para las 3 señales del ácido 2,3-dibromopropiónico se resumen en la tabla 3.5 .

**Tabla 3.5:** Tiempos de relajación  $T_1$  para cada señal del ácido 2,3 dibromopropiónico

Señal	Desplazamiento químico	P	$T_1$
$I_0$	4.512	-1.332	4.660s
$I_1$	3.934	-1.183	1.573 s
$I_2$	3.717	-1.189	1.501 s

$T_1$  aunado al tiempo de relajación  $T_2$ , son los determinantes del tiempo de coherencia de la magnetización y serán utilizados como el tiempo máximo en que se pueden llevar a cabo algoritmos de cómputo cuántico.

### 3.3. Compuertas cuánticas

#### 3.3.1. Compuertas de uno y dos qubits

##### Compuertas en una dimensión

Las compuertas de un qubit, como las compuertas *NOT*, *Z*, *S*, *Hadamard*, etc. requieren ser aplicadas a uno solo de los núcleos sin afectar a los demás. Hay dos formas principales con las que se llevaron a cabo las compuertas de un qubit dependiendo de la naturaleza del sistema:

1. *Sistemas heteronucleares.* En estos sistemas los pulsos aplicados estarán en dos canales diferentes por lo que se pueden aplicar pulsos duros, e.g. pulsos de  $\mu s$  de duración.
2. *Sistemas homonucleares.* En estos sistemas los pulsos se aplican dentro del mismo canal por lo que se requieren pulsos selectivos. En este caso los tiempos de pulso están en el orden de *ms*. Ver sección 3.2.1.

Los estados  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  usados en cómputo cuántico están asociados a estados de espín a favor del campo magnético y contra el campo magnético respectivamente. Dichos estados no son directamente observables por RMN ya que los detectores están en el plano  $x, y$  y no a lo largo de la dirección  $z$ . Para poder ser observados, aplicamos un pulso ortogonal de radiofrecuencia para tener magnetización en el plano  $x - y$ .

### Compuerta *Hadamard*

Desde el punto de vista de RMN, la compuerta Hadamard es casi equivalente a la aplicación de un pulso de  $90^\circ$  sobre el eje  $y$  ( $90^\circ y$ ) como se desarrolla a continuación

$$\left(\frac{\pi}{2}\right)_y = e^{-i\frac{\pi}{2}I_y} = \begin{bmatrix} \cos \frac{\pi}{4} & -\sin \frac{\pi}{4} \\ \sin \frac{\pi}{4} & \cos \frac{\pi}{4} \end{bmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.9)$$

Mientras que la compuerta *Hadamard* completa es

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

Para volver equivalentes a un pulso de  $90^\circ y$  con la compuerta *Hadamard* se añade simplemente un pulso de  $180^\circ$  en  $z$  después del de  $90^\circ y$ .

El espectro resultante es indistinguible al resultante del pulso de  $90^\circ y$ .

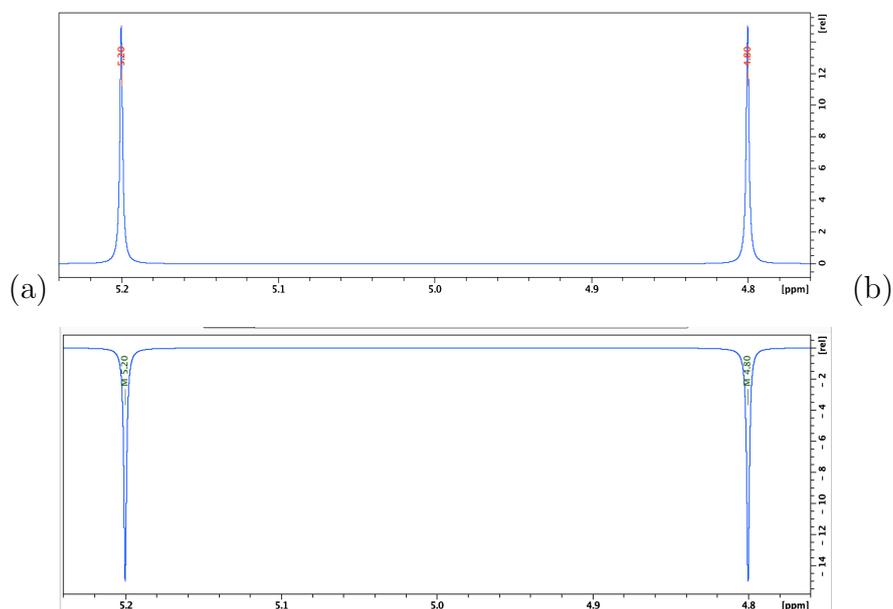
### Compuerta NOT

La compuerta *NOT* es simplemente el resultado de aplicar un pulso de  $180^\circ$  haciendo que el qubit vaya de la orientación  $|0\rangle$  a  $|1\rangle$ . Operativamente la compuerta *NOT* del espectro 3.47(b) incluyó un pulso de  $180^\circ$  seguido de un pulso de  $10^\circ$  para poder ser observable.

Por ejemplo, el cloroformo  $^{13}CHCl_3$  tiene un espectro protónico (Figura 3.47(a)) en donde se aplicó un pulso de  $10^\circ$  para poder ser observable. Un pulso tan pequeño no altera las poblaciones por lo que se regresa al equilibrio térmico rápidamente. Estas condiciones de operación dieron un espectro protónico de referencia a partir del cual se considera la fase relativa.

Ambos espectros, la referencia y la aplicación del *NOT* tuvieron la misma fase de detección por lo que uno de ellos 3.47(a) tendrá la fase positiva (por

ser la referencia) mientras que 3.47(b) será el resultado de la compuerta y por ende tendrá la fase opuesta. Este es un sistema de 2 qubits acoplados (como se presentó en la sección 3.2) con un valor  $J = 200\text{Hz}$  lo que da como resultado una señal doble.



**Figura 3.47:** Espectros unidimensionales de  $^{13}\text{CHCl}_3$  (a) Espectro protónico de referencia (b) Resultado de la aplicación de la compuerta *NOT*.

El resumen de las diferentes compuertas cuánticas que se implementaron ya en RMN se presenta en las figuras 3.48, 3.49, 3.50, 3.51. En ellas se presenta una descripción de lo que hace la compuerta, el símbolo con el que se representa dentro de los circuitos cuánticos, la secuencia de pulsos gráfica para su implementación en RMN y la expresión matricial de la compuerta.

Figura 3.48: Resumen de secuencias de pulsos asociadas a las compuertas cuánticas

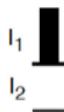
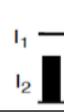
Compuerta	Descripción	Secuencia de pulsos	Expresión matricial
I	Identidad	No hay acción	$e^{i0} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
NOT <sub>I1</sub>	Compuerta aplica un NOT en el qubit I <sub>1</sub> y al qubit I <sub>2</sub> no le hace nada (Identidad). Se considera una compuerta de un solo qubit.	Solamente se aplica un pulso selectivo de 180° en el qubit I <sub>1</sub> 	$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
NOT <sub>I2</sub>	Compuerta aplica un NOT en el qubit I <sub>2</sub> y al qubit I <sub>1</sub> no le hace nada (Identidad).	Se aplica un pulso selectivo de 180° en el qubit I <sub>2</sub> 	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
NOT <sub>I12</sub>	Compuerta de dos qubits que aplica un NOT a los qubits I <sub>1</sub> y I <sub>2</sub> al mismo tiempo	Se aplica un pulso selectivo de 180 a ambos qubits I <sub>1</sub> e I <sub>2</sub> 	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Figura 3.49: Compuerta Swap. La primera secuencia se tomó de [51], la segunda secuencia corresponde a la referencia [52] y la tercera corresponde a la referencia [53]

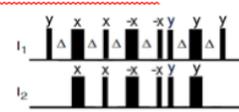
SWAP	Transferencia de estado entre los qubits I <sub>1</sub> y I <sub>2</sub> . Δ se refiere a un tiempo de $t=1/(4*J_{12})$ . Los rectángulos delgados corresponden a pulsos 90° en la fase propuesta (e.g. x, y, etc). Los rectángulos gruesos corresponden a pulsos de 180°.	<p>Secuencia homo o heteronuclear</p>  <p>Secuencia homo y/o heteronuclear</p>  <p>Secuencia homonuclear de menor duración</p> 	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
------	--	--	--

Figura 3.50: Compuerta  $XOR_1$ . La primera secuencia se tomó de [55], la segunda secuencia corresponde a la referencia [43] y la tercera corresponde a la referencia [54]

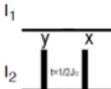
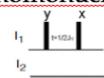
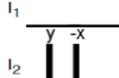
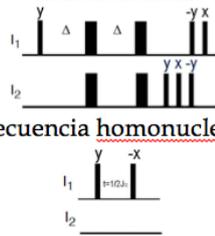
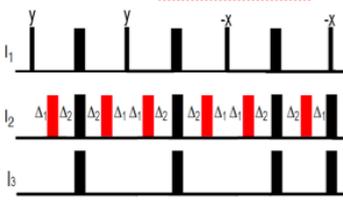
<p>XOR/ C-NOT (<math>XOR_1</math>)</p> 	<p>Compuerta de dos qubits en donde el 1ro es el qubit de control (<math>I_1</math>). Si <math>I_1</math> tiene un valor de 0, entonces se aplica la <b>identidad</b> a <math>I_2</math>. Si <math>I_1</math> es 1 entonces se aplica un <b>NOT</b> a <math>I_2</math></p>	<p>Secuencia <u>heteronuclear</u></p>  <p>Secuencia <u>homonuclear</u></p>  <p>Secuencia <u>homonuclear</u></p> 	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$
--	--	---	--

Figura 3.51: Compuerta  $XOR_2$  y  $XNOR_1$ . La primera secuencia de ambas figuras se tomó de [43], la segunda secuencia corresponde a la referencia [54].

<p>C-NOT<sub>B</sub> (<math>XOR_2</math>)</p> 	<p>Compuerta de dos qubits en donde el 2º. es el qubit de control (<math>I_2</math>) Si <math>I_2</math> tiene un valor de 0, entonces se aplica la <b>identidad</b> a <math>I_1</math>. Si <math>I_2</math> es 1 entonces se aplica un <b>NOT</b> a <math>I_1</math></p>	<p>Secuencia homo y/o <u>heteronuclear</u></p>  <p>Secuencia <u>homonuclear</u></p> 	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
<p>C-NOT<sub>C</sub> (<math>XNOR_1</math>)</p> 	<p>Compuerta de dos qubits en donde el 1ro es el qubit de control (<math>I_1</math>). Si <math>I_1</math> es 0, entonces se aplica un <b>NOT</b> a <math>I_2</math> Si <math>I_1</math> tiene un valor de 1, entonces se aplica la <b>identidad</b> a <math>I_2</math>.</p>	<p>Secuencia homo y/o <u>heteronuclear</u></p>  <p>Secuencia <u>homonuclear</u></p> 	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$

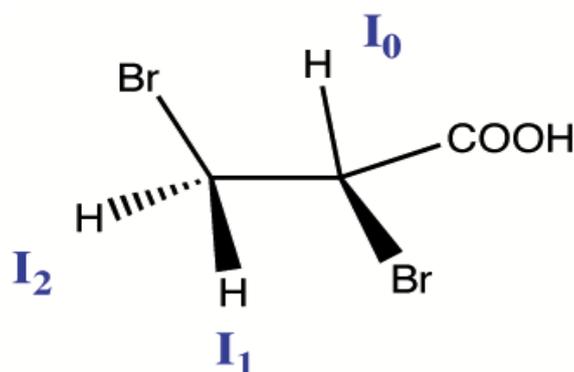
**Figura 3.52:** Compuerta  $XNOR_2$  y *Toffoli* . Para la compuerta  $XNOR_2$ , la primera secuencia se tomó de [43], la segunda secuencia corresponde a la referencia [54]. Y para la secuencia de *Toffoli* la secuencia de pulsos se tomó de [3]

<p>C-NOT<sub>D</sub> (XNOR<sub>2</sub>)</p> 	<p>Compuerta de dos qubits en donde el 2º. es el qubit de control (I<sub>2</sub>) Si I<sub>2</sub> es 0 entonces se aplica un NOT a I<sub>1</sub> Si I<sub>2</sub> tiene un valor de 1, entonces se aplica la <b>identidad</b> a I<sub>1</sub>.</p>	<p>Secuencia homo y/o heteronuclear</p> 	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
<p><i>Toffoli</i></p> 	<p>Compuerta de tres qubits en donde los 2 primeros qubits son de control (I<sub>1</sub>,I<sub>2</sub>) Si I<sub>1</sub> e I<sub>2</sub> tienen un valor de 0, entonces se aplica la <b>identidad</b> a I<sub>3</sub>. Si I<sub>1</sub> e I<sub>2</sub> son 1 entonces se aplica un NOT a I<sub>3</sub> Se considera que <math>J_{12} &gt; J_{13}</math> <math>\Delta_1 = \frac{1}{16} \left( \frac{1}{J_{13}} - \frac{1}{J_{12}} \right)</math> y <math>\Delta_2 = \frac{1}{16} \left( \frac{1}{J_{13}} + \frac{1}{J_{12}} \right)</math></p>	<p>Secuencia heteronuclear</p> 	$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$

### Compuertas en dos dimensiones

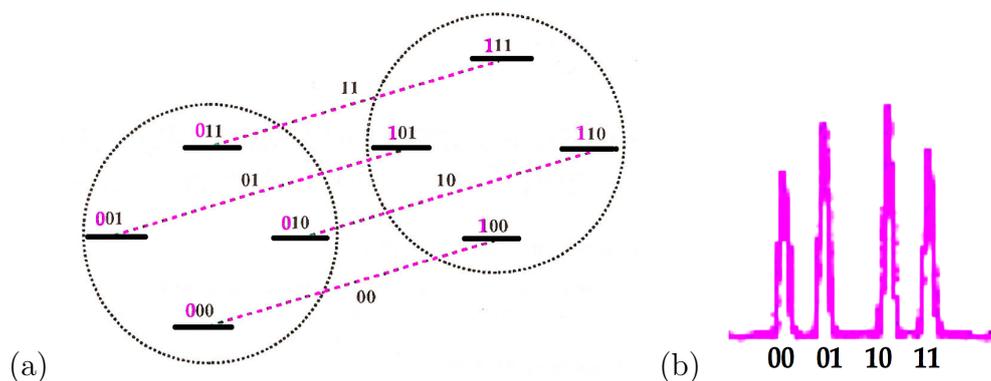
Una forma clara de ver las compuertas cuánticas aplicadas, es a través de experimentos bidimensionales. Así, durante el tiempo  $T_1$  se deja al sistema original (es decir se aplica la compuerta *Identidad*,  $\mathcal{I}$ ) y en el segundo tiempo  $T_2$  se detecta el resultado del cómputo.

Para este caso utilizaremos el sistema del ácido 2,3-dibromopropiónico (2,3DBPA) que se presentó en la sección 3.1.2.



**Figura 3.53:** Estructura del ácido 2,3 Dibromopropiónico

Cada uno de los protones ( $I_0$ ,  $I_1$  y  $I_2$ ) del espectro unidimensional 3.3(b) da lugar a cuatro transiciones -formando un doble de dobles- resultantes de los acoplamientos escalares presentes. Una simplificación de  $I_0$  se presenta en figura 3.54. En la figura 3.54(a) se presentan esquemáticamente las 4 frecuencias asociadas a la transición de  $I_0$  y su relación con el estado de los otros dos núcleos.

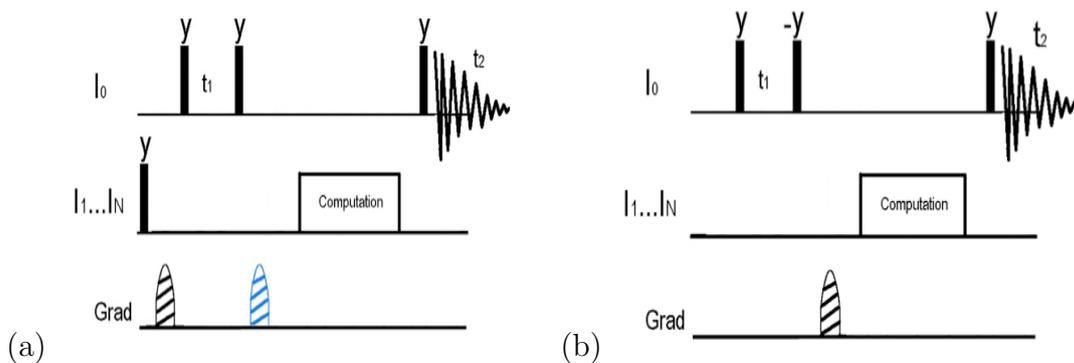


**Figura 3.54:** Diagrama de niveles de energía de un sistema con 3 espines. Las líneas punteadas representan las 4 transiciones asociadas a los cambios de 0 a 1 del primer qubit ( $I_0$ ).

Como las transiciones del núcleo  $I_0$  no involucran cambios en los otros dos

qubits, se puede asociar a cada transición el estado de los qubits  $I_1$  e  $I_2$ . A partir de este hecho utilizaremos al núcleo  $I_0$  como el núcleo observador y las compuertas cuánticas se llevarán a cabo en los qubits  $I_1$  e  $I_2$ .

Una de las ventajas de utilizar RMN bidimensional dentro del cómputo cuántico radica en poder comparar el estado inicial del sistema (representado en el tiempo  $T_1$ ) con el resultado final del cómputo (presente en el tiempo  $T_2$ ). Ya que a lo largo del tiempo  $T_1$  el sistema no llevará a cabo ninguna alteración (equivalente a la evolución natural de su hamiltoniano interno) mientras que en el tiempo  $T_2$  se verá el resultado de llevar a cabo las compuertas cuánticas. Ernst *et al*, [51] propusieron en 1998 una secuencia de pulsos que permite dicha comparación y en el 2001 Kumar *et al*, [3] presentaron una secuencia alternativa con un pulso duro y un gradiente menos. En esta tesis se comprobó el trabajo hecho por Kumar [3] para asegurarnos de tener las calibraciones correctas y las transformaciones unitarias deseadas. Este tipo de experimentos no son rutinarios en México ya que implican la escritura de la secuencia de pulsos en el equipo (es decir, no viene en la biblioteca del equipo). En la siguiente figura se presentan ambas secuencias de pulsos y en el anexo 5.2.2 está el programa de Kumar escrito para el equipo **Bruker** y que fue el que se programó en esta tesis.



**Figura 3.55:** a) Secuencia de pulsos propuesta por Ernst *et al*. El pulso de gradiente en azul es opcional para “limpiar” el sistema antes de llevar a cabo el cómputo. b) Secuencia propuesta por Kumar *et al*

Dentro del periodo correspondiente al cómputo dentro de las secuencias de la figura 3.55 es en donde se implementarán las diferentes compuertas descritas en las figuras 3.48, 3.49, 3.50, 3.51. Si no se incluye ningún pulso, entonces la secuencia bidimensional representará a la compuerta *Identidad*, en la cual no se le hace nada al sistema.

Utilizando la secuencia de pulsos del Anexo 5.2.2 IDENTITY y las condi-

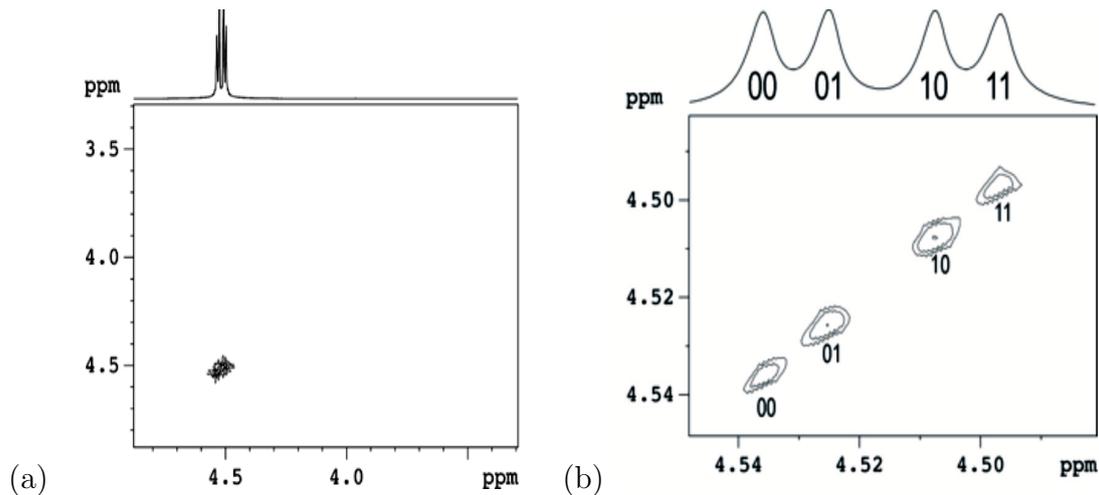
**Tabla 3.6:** Valores para secuencia en 2D de la Identidad

<b>Parámetro</b>	<b>Valor</b>
Secuencia	<i>QC2Dv2</i>
tsp1	60dB
p11	65 ms
spoff	171.91 Hz
p11 (duración del pulso suave)	65ms
d1 (delay entre barridos)	10s
sp (forma del pulso)	<i>Sinc1.1000</i>
<i>o1</i>	1632.68 Hz
SPNAM	<i>Sinc1.1000</i>
GPZ1	15

ciones de la tabla 3.6, se obtuvo el espectro bidimensional de la compuerta *Identidad* utilizando al protón  $I_0$  3.3(a) como el protón de observación. Este programa generó la secuencia base en donde en el rubro COMPUTATION para la compuerta *Identidad* no tiene nada. Esta sección es la que se modifica con la inclusión de las compuertas cuánticas que se desean aplicar. En la siguiente secuencia del mismo Anexo 5.2.2 con el encabezado de Compuerta NOT se incluye dicha compuerta bajo el rubro COMPUTATION.

En la figura 3.56(a) se presenta el espectro completo del experimento bidimensional. Debido a que los pulsos aplicados a  $I_0$  son selectivos, no se ven señales correspondientes a  $I_1$  ni a  $I_2$  (en 3.9 y 3.7 ppm respectivamente). Se puede observar el doble de dobles de la señal, resultado de su acoplamiento con los otros núcleos. En la ampliación (figura 3.56(b)) se etiquetó con los valores de 00, 01, 10 y 11 a cada una de las señales del doble de dobles que servirán para identificar al sistema antes de llevar a cabo el cómputo.

Con esta misma filosofía se implementaron en el tiempo  $T_2$  diferentes compuertas que se resumirán aquí. Los detalles experimentales se encuentran en el anexo 5.2.2



**Figura 3.56:** Compuerta Identidad aplicada en un experimento bidimensional. a) Espectro completo del experimento bidimensional. b) Ampliación de la señal e identificación de cada señal con el estado en que se encuentran los otros dos qubits.

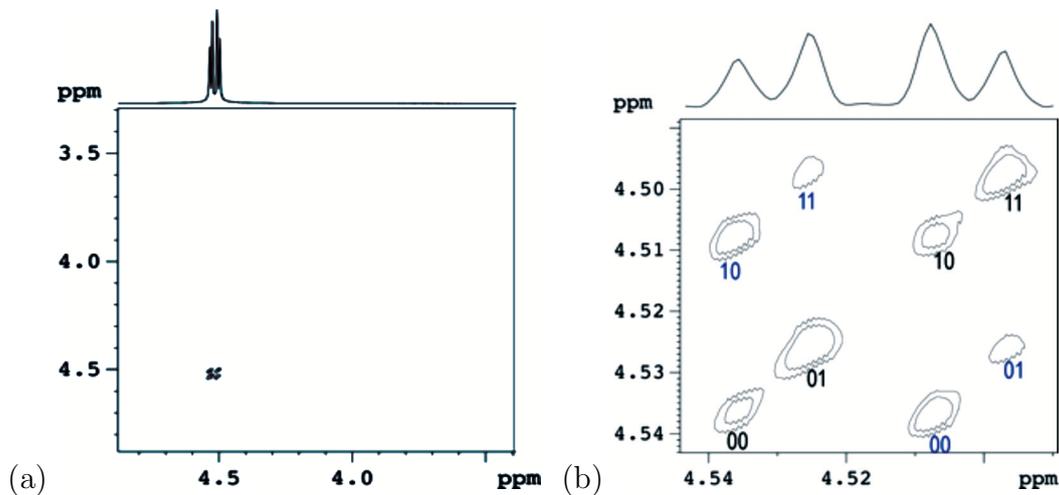
### Compuerta NOT

La compuerta *NOT* aplicada en el 1er qubit ( $I_1$ ) se expresa matemáticamente como  $NOTI_1 = e^{-\frac{i\pi\sigma_x}{2}} \otimes I$ <sup>XVI</sup>. Para la implementación experimental se tomó la secuencia de pulsos presentada en la figura 5.2.2y se le añadió en la zona marcada como COMPUTATION un pulso de 180° selectivo en el qubit  $I_1$ . Ese pulso de 180° es el presentado en la figura 3.48 el  $NOTI_1$ . El programa de pulsos para el espectrómetro está en el Anexo 5.2.2 así como la secuencia gráfica y los parámetros en la tabla 5.1 para el caso del ácido 2,3 dibromo propiónico.

El espectro resultante de este experimento se presenta en la figura 3.57(a). En dicha figura se presentan el espectro completo del experimento así como la ampliación de la zona de interés. Analizando esta figura se pueden ver que las señales sobre la diagonal -resultado de la evolución del sistema en el tiempo  $T_1$ - representan al sistema original. Las señales fuera de la diagonal son el resultado de haber aplicado la compuerta *NOT* en el qubit  $I_1$  y se manifiesta a lo largo del tiempo  $t_2$  y cuya transformada de Fourier dará lugar a la frecuencia  $F2$  que se presenta en el eje de las  $x$ . Por ejemplo, si se niega el primer qubit para el sistema original 00 (señal en la diagonal Figura 3.57(b)) se tendrá el valor 10 fuera de la diagonal.

La compuerta *NOT* aplicada en el 2° qubit ( $I_2$ ) se expresa matemática-

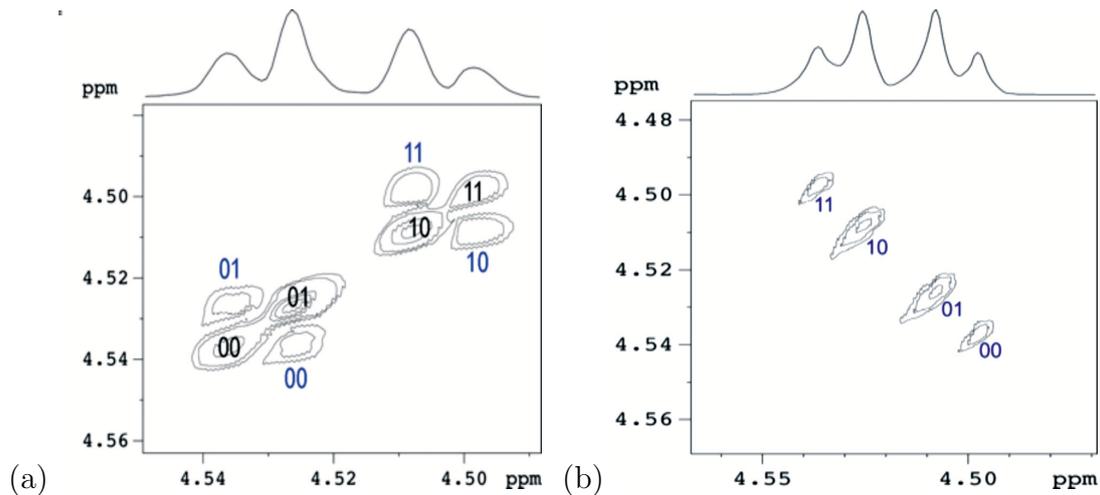
<sup>XVI</sup>En donde  $\sigma_x$  representa la matriz  $X$  de Pauli, es decir  $\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$  e  $I$  es la Identidad



**Figura 3.57:** Espectros de la aplicación de la compuerta *NOT* en el qubit  $I_1$ . a) Espectro completo. b) Ampliación de la zona de interés. En la diagonal se presenta el sistema original y fuera de la diagonal se presenta el resultado de la aplicación de la compuerta *NOT* al primer qubit.

mente como  $NOTI_2 = I \otimes e^{-\frac{i\pi\sigma_x}{2}}$ . Para la implementación experimental se tomó la misma secuencia de pulsos que en el caso anterior 5.2 y solamente se varió el offset de la señal de ( $I_2$  (-146.95 Hz)) haciendo específico el pulso de  $180^\circ$  a la señal deseada. El espectro en la zona de interés se presenta en la figura 3.58(a).

La compuerta *NOT* aplicada a ambos qubits ( $I_1$  e  $I_2$ ) como se presentó en la tabla 3.48 lleva a cabo de forma simultánea la aplicación de pulsos de  $180^\circ$  en ambos qubits de trabajo. Se utilizó el programa NMRSim que incluye **Bruker** en su equipo y definiendo la región que se desea excitar así como la intensidad del pulso se generó la forma *Sinc.23DBPA180*. El espectro resultante está en la figura 3.58(b) y se ve el cambio de pendiente de la diagonal, lo que manifiesta el cambio de 00 por 11, 01 por 10, etc.



**Figura 3.58:** a) Espectro bidimensional de la Compuerta  $NOTI_2$ . En la diagonal se presenta el sistema original y fuera de la diagonal se presenta el resultado de la aplicación de la compuerta  $NOT$  al segundo qubit . b) Espectro protónico en 2D de la compuerta  $NOTI_1I_2$

### Compuertas $XOR$

Estas compuertas actúan en 2 qubits y se les conoce como  $NOT$  controlado. Es decir que se aplicará la compuerta  $NOT$  al qubit de trabajo, si el qubit de control se encuentra en un estado 1. En notación de Dirac  $XOR_1$  se representa de la siguiente forma  $|00\rangle\langle 00| + |01\rangle\langle 01| + |10\rangle\langle 11| + |11\rangle\langle 10|$ , donde el qubit de control es el primero. La secuencia de pulsos para el  $XOR_2$  es la propuesta por Cory ([54]) para ambos casos. Las secuencias de pulsos en el lenguaje del equipo se encuentran en el Anexo 5.2.2 así como las condiciones experimentales que se utilizaron.

El resultado experimental, de ambos experimentos se presenta en la figura 3.59(b). Para el  $XOR_1$  se ve que si originalmente el sistema estaba en 01 ó 11 en donde el qubit de control ( $I_2$ ) está en estado 1 el resultado es un  $NOT$  en el 1<sup>er</sup> qubit cambiando a 11 y 01, respectivamente. Mientras que si el qubit de control está en 0, se aplica la identidad. Para el caso de la compuerta  $XOR_2$ , la diferencia clara con el caso anterior es el qubit de control en estado 1.

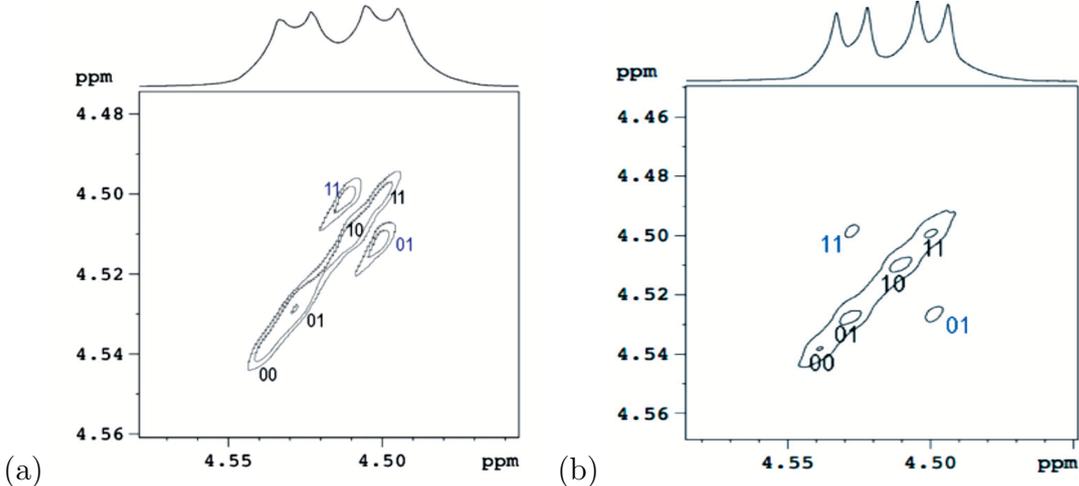


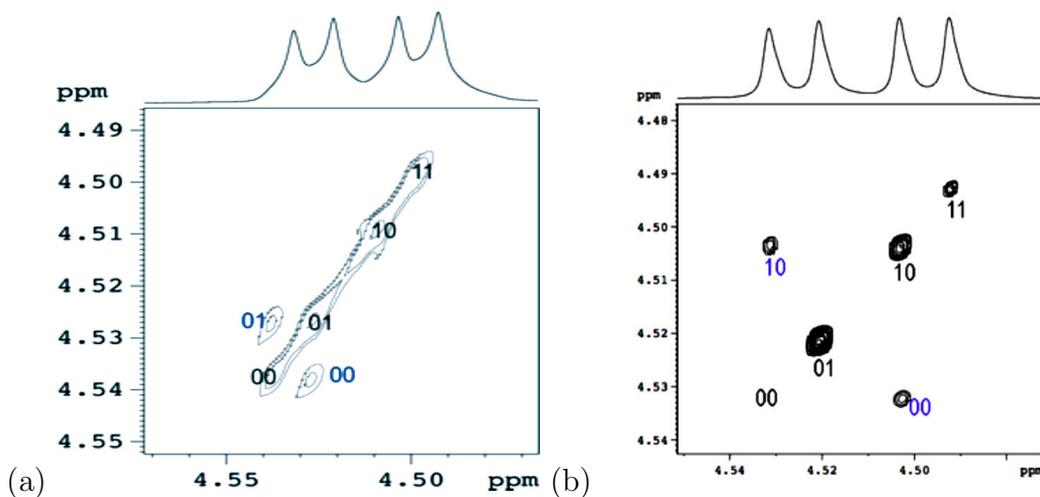
Figura 3.59: a) Espectro de la aplicación de la compuerta  $XOR_1$  . b) Espectro de la aplicación de la compuerta  $XOR_2$

### Compuertas $XNOR$

Estas compuertas también llevan a cabo un  $NOT$  controlado pero en este caso el qubit de control se encuentra en estado 0. En notación de Dirac para el  $XNOR_1$  la expresión se representa como  $|00\rangle\langle 01| + |01\rangle\langle 00| + |10\rangle\langle 10| + |11\rangle\langle 11|$ . Nuevamente la secuencia descrita por Cory ([54]) será utilizada para ambos casos ( $XNOR_1$  y  $XNOR_2$ ). Los detalles se encuentran en el anexo 5.2.2.

El resultado experimental se presenta en la siguiente figura, en donde se ve que si originalmente el sistema estaba en 00 ó 01 en donde el qubit de control ( $I_1$ ) está en 0 el resultado es un  $NOT$  en el 2° qubit cambiando a 01 y 00, respectivamente. Mientras que si el qubit de control está en 1, se aplica la *Identidad*.

El espectro muestra la compuerta  $XNOR_1$  obtenida por la combinación de pulsos  $90_y^\circ - \frac{1}{2J} - 90_x^\circ$ , una de las 4 posibles combinaciones. Dichas combinaciones se detallan en el anexo 5.2.2.



**Figura 3.60:** a) Espectro de la aplicación de la compuerta  $XNOR_1$  . b) Espectro de la aplicación de la compuerta  $XNOR_2$

El resultado experimental para  $XNOR_2$  de la figura anterior, muestra que si originalmente el sistema estaba en 00 ó 10 en donde el qubit de control ( $I_2$ ) está en 0 el resultado es un  $NOT$  en el 1° qubit cambiando a 10 y 00 respectivamente. Mientras que si el qubit de control está en 1, se aplica la identidad.

### 3.3.2. Algoritmo de Deutsch-Josza

Una vez que se pudieron implementar compuertas sencillas, el siguiente paso fue ver si se podían implementar algoritmos un poco más sofisticados, pero sencillos. En este caso siguiendo lo presentado en la sección 2.3.9, la secuencia de pulsos que se implementó fue

$$90^\circ S_y - \frac{1}{4J_{KS}} - 180^\circ_x - \frac{1}{4J_{KS}} - 180^\circ_x - 90^\circ K_y - 90^\circ K_x - 90^\circ_{-y} - 90^\circ S_{\pm y}$$

en el sistema del ácido 2,3-dibromopropiónico. La programación de los pulsos y las condiciones experimentales que se utilizaron se presentan en el anexo 5.2.3.

La implementación que se siguió fue la propuesta en el artículo [103] en donde se utilizaron pulsos selectivos  $\pi$  para excitar transiciones individuales al preparar el estado inicial (tener una función balanceada o una función constante) y poder evaluarla con el algoritmo.

Las funciones constantes, ya fueran todos los valores de 0 o todos los valores de 1, fueron implementadas con la compuerta *Identidad*,  $\mathcal{I}$  (es decir no hacer nada al sistema) para tener todo en 0, o bien con un pulso duro  $180^\circ$  que se aplicaba a ambos qubits para tener al sistema en 1.

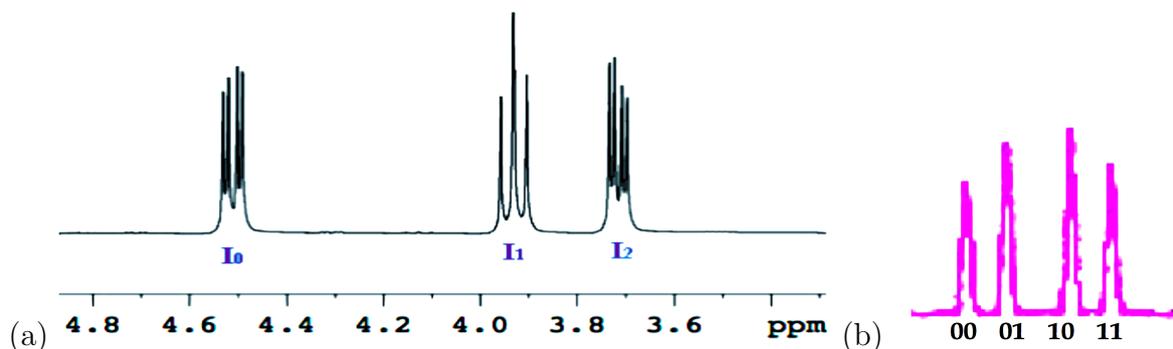
Las demás funciones incluyeron la excitación de dos transiciones al mismo tiempo. Para ello se generaron pulsos para excitar ciertas regiones de forma selectiva y específica. El programa que se utilizó es el SimFit que tiene el equipo Bruker instalado. Las funciones que se prepararon para ser evaluadas por el algoritmo se presentan en la siguiente tabla

**Tabla 3.7:** Funciones preparadas para evaluar el algoritmo Deutsch-Josza

$\mathbf{x}$	$f_1(x)$	$f_2(x)$	$f_3(x)$	$f_4(x)$	$f_5(x)$	$f_6(x)$	$f_7(x)$	$f_8(x)$
00	0	1	0	1	1	0	1	0
01	0	1	0	1	0	1	0	1
10	0	1	1	0	1	0	0	1
11	0	1	1	0	0	1	1	0

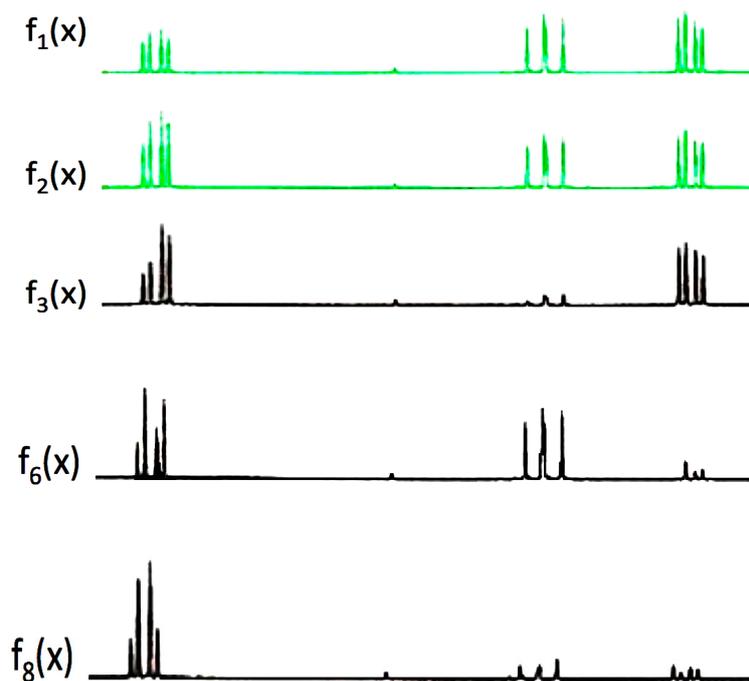
Si de la tabla anterior se quiere preparar un estado balanceado del tipo  $f_4$  por ejemplo, se deben aplicar un pulso  $\pi$  a las señales 00 y 01 que corresponden a la nomenclatura del inciso b) de la siguiente figura. El pulso será selectivo exclusivamente a esas dos transiciones. Para lograr esa selectividad en el pulso de  $180^\circ$  se utilizaron pulsos de 50 ms a una

potencia de 65dB excitando en dos zonas diferentes (correspondientes a las transiciones de la tabla 3.7).



**Figura 3.61:** a) Espectro protónico completo del ácido 2,3 dibromopropiónico. b) Ampliación y nomenclatura de la señal  $I_0$ .

Los espectros de la implementación del algoritmo en algunas de las funciones de la tabla 3.7 se presentan a continuación.



**Figura 3.62:** a) Espectro unidimensional de la implementación del algoritmo Deutsch-Josza aplicado en varios estados iniciales diferentes. De arriba hacia abajo, se marcan las 5 funciones que ilustran la aplicación del algoritmo. Las dos primeras (marcadas en verde) son resultado de funciones constantes. Las demás corresponden a la aplicación del algoritmo Deutsch-Josza al sistema preparado en una función balanceada tipo  $f_3$ ,  $f_6$  y  $f_8$  de la tabla 3.7.

De esta forma, si el espectro protónico presenta las 3 señales correspondientes a los 3 qubits, se puede concluir que la función es constante y si se tiene alguna señal faltante (una o incluso dos) será el indicativo de que se tiene una función balanceada. Este algoritmo fue planteado por el grupo de Kumar, sin embargo, en este trabajo se pudo implementar este algoritmo sin problemas utilizando el equipo del IIM, UNAM sin contratiempos, haciendo patente que no se requiere de equipo muy sofisticado para poder llevar a cabo cómputo cuántico en México.

### 3.3.3. Estados Pseudopuros

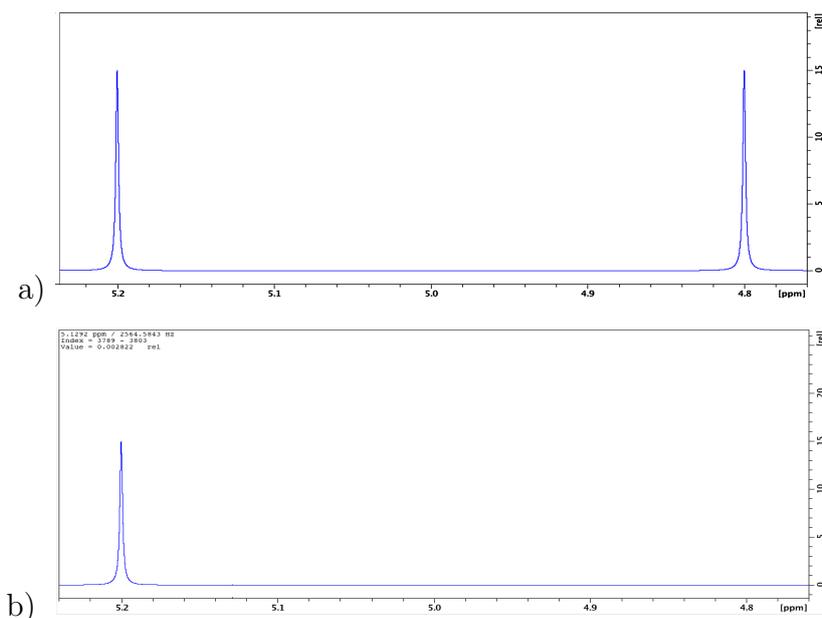
En la generación de estados pseudopuros se habló de 3 estrategias, principalmente, aunque combinaciones de estas en ocasiones son mejores.

#### Promediación espacial

La preparación de un estado pseudopuro  $|00\rangle\langle 00|$  para un sistema heteronuclear simple de dos qubits, (e.g.  $^{13}\text{CHCl}_3$ ) se presenta a continuación. El sistema tiene una constante de acoplamiento  $J = 200\text{Hz}$  y la secuencia de pulsos empleada se describe en la ecuación (3.11). El superíndice denota el núcleo, y el subíndice denota la fase del pulso.  $G_z$  indica la aplicación de un gradiente de campo magnético.

$${}^1H_z + {}^{13}C_z \xrightarrow{\left(\frac{\pi}{3}\right)_x^{13C}, G_z, \left(\frac{\pi}{4}\right)_x^{1H}, \frac{1}{2J}, \left(\frac{\pi}{4}\right)_{-y}^{1H}, G'_z} \frac{1}{2} [{}^1H_z + {}^{13}C_z + 2{}^1H_z {}^{13}C_z]. \quad (3.11)$$

En la figura 3.63(a) se presenta el espectro protónico del  $^{13}\text{CHCl}_3$  en el estado térmico inicial en donde se ve el doblete característico del acoplamiento a  $^{13}\text{C}$ . En esa misma figura se presenta el espectro con una sola de las señales del doblete, evidencia de haber creado un estado pseudopuro del estilo  $|00\rangle\langle 00|$ .

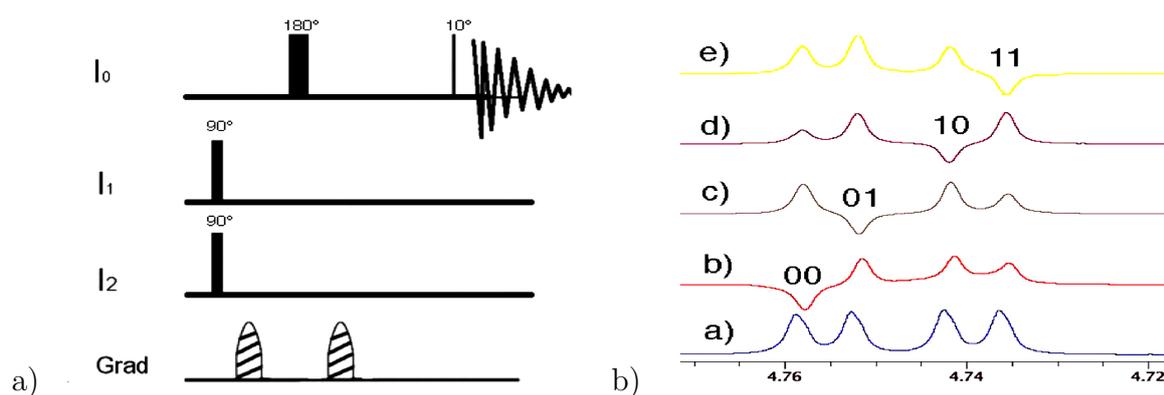


**Figura 3.63:** a) Espectro protónico del  $^{13}\text{CHCl}_3$  en donde se ve su acoplamiento a  $^{13}\text{C}$ .  
 b) Estado pseudopuro  $|00\rangle\langle 00|$ .

### Promediación espacial y marcaje lógico

La preparación de este tipo de estados pseudopuros se presenta detalladamente en el artículo [60] en donde se utilizó un qubit como observador mientras que las operaciones de cómputo se hacen en los dos qubits restantes de trabajo.

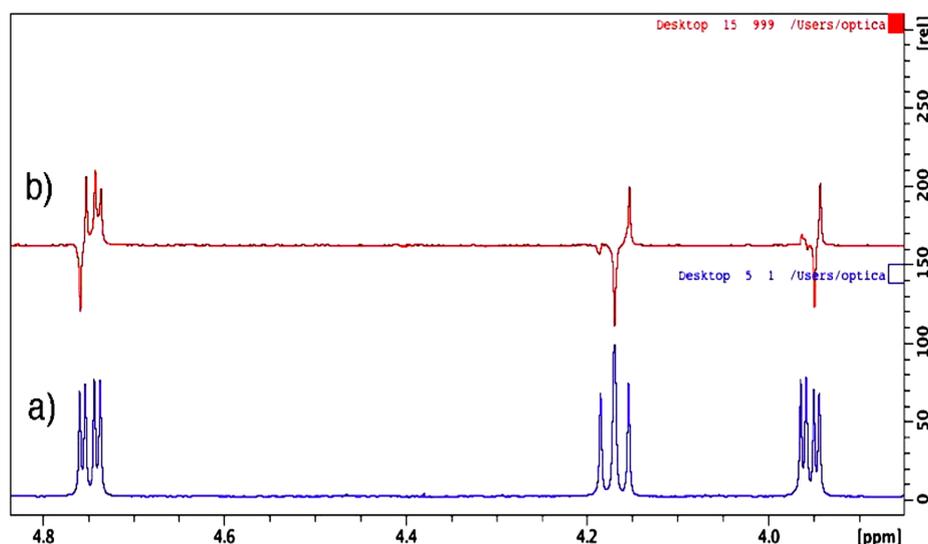
El equipo utilizado fue un Bruker AV-700 MHz con sonda criogénica de tres canales. La muestra estuvo disuelta en 1 mL de  $\text{CDCl}_3$  dentro de un tubo de 5 mm. La secuencia de pulsos de la figura 3.64(a) da lugar a un experimento unidimensional donde los pulsos de  $90^\circ$  aplicados a los qubits de trabajo ( $I_1$  e  $I_2$ ) dan lugar a la igualación de poblaciones de estos dos qubits, lo que permite que el pulso de  $180^\circ$  para el núcleo  $I_0$  involucre únicamente a las transiciones que corresponden a este qubit de monitoreo. Este pulso de  $180^\circ$  se aplica selectivamente a cada una de las transiciones que forman la señal, dependiendo del estado pseudopuro que se desee preparar. Es decir, si lo que se desea es la preparación del estado  $|00\rangle\langle 00|$ , el pulso de  $180^\circ$  se aplicará selectivamente a la transición del extremo izquierdo de acuerdo con el espectro de la figura 3.64(b). Y así sucesivamente, al irse aplicando el pulso de  $180^\circ$  en cada una de las líneas, se irán preparando los diferentes estados pseudopuros.



**Figura 3.64:** a) Secuencia para la generación de estados pseudopuros de acuerdo con la promediación espacial y el marcaje lógico. b) Aplicación del pulso de  $180^\circ$  selectivo para cada una de las transiciones que darán lugar a la selectividad de los estados pseudopuros preparados. a) Espectro unidimensional simple que muestra las 4 transiciones que forman la señal  $I_0$ ; b) aplicación del pulso de  $180^\circ$  selectivamente a la señal del extremo izquierdo y que da lugar a la preparación del estado pseudopuro  $|00\rangle\langle 00|$ ; c) aplicación del pulso de  $180^\circ$  a la segunda señal para dar lugar al estado  $|01\rangle\langle 01|$ ; d) y e) aplicación del pulso a la tercera y cuarta señales, dando lugar a los estados pseudopuros  $|10\rangle\langle 10|$  y  $|11\rangle\langle 11|$  respectivamente.

Los pulsos fueron del tipo Gauss1.1 y tuvieron una duración de  $9\mu\text{s}$  con una potencia de 55dB.

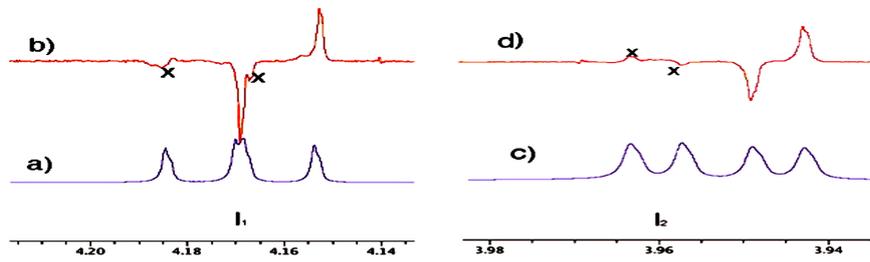
Si se prepara el estado pseudopuro  $|00\rangle\langle 00|$  como ejemplo, se tendrá un espectro como el que se presenta en la figura 3.65 .



**Figura 3.65:** a) Espectro protónico unidimensional del ácido 2,3-dibromopropiónico. b) Espectro resultado de la preparación del estado pseudopuro  $|00\rangle\langle 00|$ .

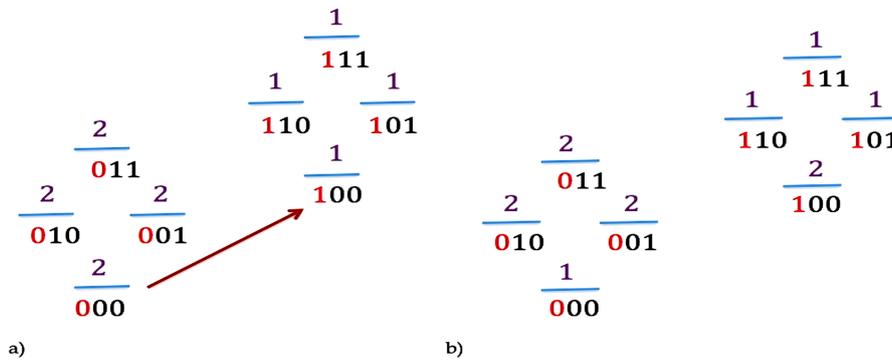
Haciendo un acercamiento a los resultados del estado pseudopuro (el inciso

(b) de la figura anterior) de  $I_1$  y de  $I_2$  se tiene la figura 3.66



**Figura 3.66:** a) Espectro protónico unidimensional del núcleo  $I_1$ . b) Espectro resultado de la preparación del estado pseudopuro  $|00\rangle\langle 00|$ . c) Espectro protónico unidimensional del núcleo  $I_2$ . d) Espectro resultado de la preparación del estado pseudopuro  $|00\rangle\langle 00|$ .

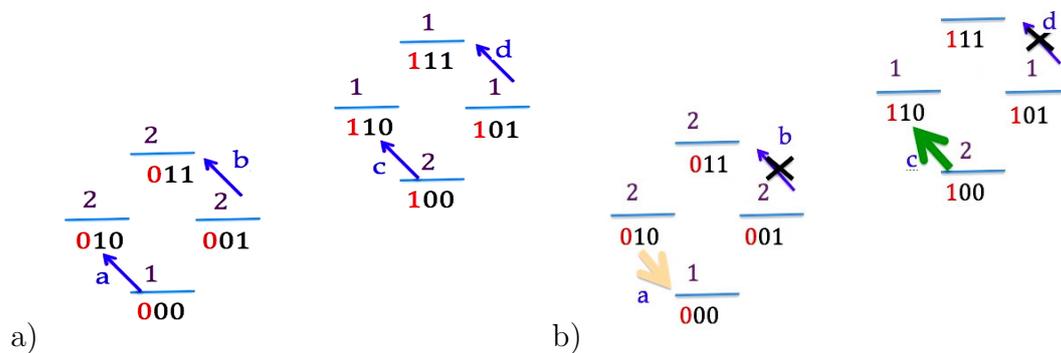
Para poder entender el espectro de la figura anterior en los incisos b) y d), es necesario conocer la frecuencia a la que suceden cada una de las 4 transiciones que tiene cada uno de los núcleos. Considérense los dos estados (0 y 1) del qubit de monitoreo ( $I_0$ ) el cual está marcado con el número color rojo en la figura 3.67. El estado 0 es el que tiene una población mayor representada por el número 2 sobre cada nivel. Este estado es el resultado de haber aplicado un pulso de  $90^\circ$  a los qubits  $I_1$  e  $I_2$  para que las poblaciones estén igualadas. El estado 1 de  $I_0$  (marcado con número en color rojo) es el que se indica con las poblaciones 1 también igualadas.



**Figura 3.67:** a) Sistema de 2 qubits con uno de monitoreo después de haber igualado poblaciones entre los qubits de trabajo. El qubit de marcaje  $I_0$  está en estado 0 al lado izquierdo y está en 1 al lado derecho. La igualación de las poblaciones (primer paso para la generación de estados pseudopuros) se esquematiza con el número en morado sobre cada nivel que representa la población de núcleos de dicho nivel. La transición marcada con la flecha roja obedece a la aplicación del pulso de  $180^\circ$  selectivamente a la frecuencia de esa transición. b) El pulso de  $180^\circ$  provoca una inversión de la población esquematizada a través de los números morados sobre cada nivel.

La aplicación de un pulso de  $180^\circ$  en una de las 4 transiciones del qubit de marcaje (la que asignamos como la 000) dará lugar a la inversión de la población entre los dos niveles que están relacionados con esa transición. Esto se representa en la figura 3.67 con la flecha en rojo. Es un pulso selectivo en esa transición en particular.

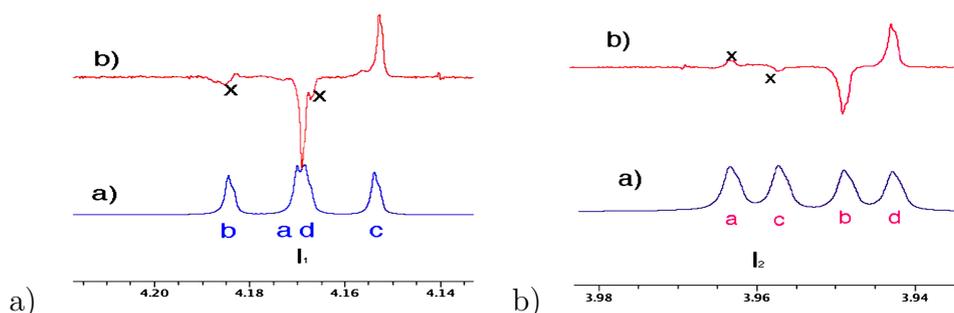
Una vez que se aplicó el pulso selectivo, las poblaciones del sistema cambiaron afectando tanto a las transiciones del núcleo  $I_1$  como a  $I_2$ . En la siguiente figura se indican en azul las transiciones que corresponden al núcleo  $I_1$



**Figura 3.68:** a) Transiciones que ocurren en el qubit  $I_1$ . b) El espectro resultante de la generación del estado pseudopuro  $|00\rangle\langle 00|$ , se manifiesta en el qubit  $I_1$ , con una señal negativa correspondiente a la frecuencia **a**, una señal positiva correspondiente a la señal **c** y la ausencia de señal **b** y **d**

La frecuencia a la que aparecerá cada una de las 4 señales no es necesariamente en orden creciente en el espectro unidimensional, sino que a través de la inversión de poblaciones que genera el pulso de  $180^\circ$  se puede establecer el orden de aparición de cada señal. En la figura 3.68(b) se puede observar que la transición marcada como (a) tendrá una intensidad negativa en la señal ya que hay una mayor población en el estado de mayor energía. Asimismo, las transiciones (b) y (d) no se podrán observar ya que en ambos niveles existe igualdad de población y estarán ausentes. La transición (c) tendrá intensidad positiva. Con estos datos -y algunos otros estados pseudopuros generados presentes en el anexo 5.2.4- se puede establecer el orden de aparición de las transiciones.

En la figura 3.69(a) se presenta el resultado del estado pseudopuro  $|00\rangle\langle 00|$  para el qubit  $I_1$ . En la figura 3.69(b) se presenta la asignación para el caso del qubit  $I_2$ .

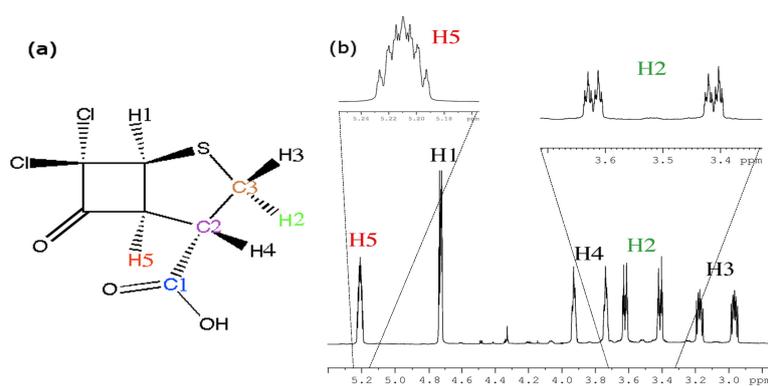


**Figura 3.69:** a) En el estado pseudopuro  $|00\rangle\langle 00|$ , el qubit  $I_1$  tiene la intensidad de la transición **a** negativa y **c** positiva mientras que **b** y **d** están ausentes. b) En el caso del qubit  $I_2$ , las transiciones **a** y **c** no se observan debido a la igualdad de poblaciones mientras que **b** es negativa y **d** positiva.

### Codificación -Decodificación

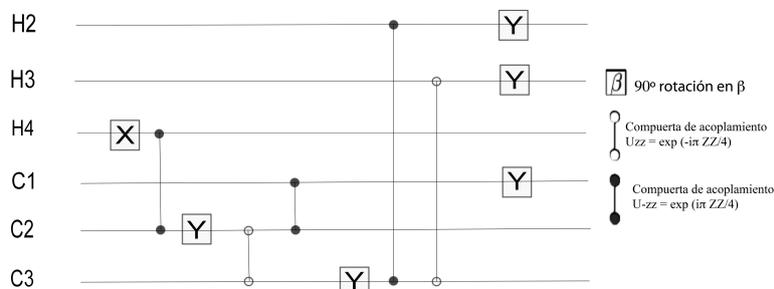
En el caso del ácido 7,7-dicloro-6-oxo-2-tio-biciclo[3.2.0]heptano-4-carboxílico, mejor conocido como la molécula de 8 qubits (ver sección 3.1.4), para demostrar la preparación de estado pseudopuro se optó por la generación de un *estado de gato* (*cat state*) como se explica en [58]. Este estado *pseudo gato* se puede obtener al generar una superposición exacta de los núcleos con espín a favor del campo (estado  $|0\rangle$ ) y contra el campo (estado  $|1\rangle$ ).

La preparación comienza con la eliminación de todas las señales a excepción de la de interés. En este caso la señal de interés será la correspondiente a  $H_3$  de la figura siguiente



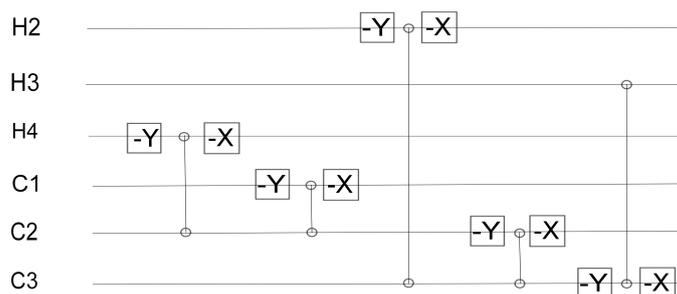
**Figura 3.70:** (a): Estructura química de  $C_7H_5Cl_2SO_3$  y numeración utilizada  $^1H$  y  $^{13}C$ . (b): Espectro protónico utilizando un pulso de  $90^\circ$  de  $7.25 \mu s$ . El ancho espectral (SW) fue de 3501.4 Hz y la resolución digital de 0.21 Hz.

Una serie de compuertas cuánticas (tanto pulsos como delays) se utilizaron para generar el estado  $IXXXIXXX$  en el cual se codifica la información. En la siguiente figura se presenta el circuito seguido para preparar ese estado.



**Figura 3.71:** Secuencia para codificación del estado para la preparación del estado pseudopuro.  $X$  y  $Y$  representan la aplicación de un pulso de  $90^\circ$  aplicado en la fase  $x$  y  $y$  respectivamente.

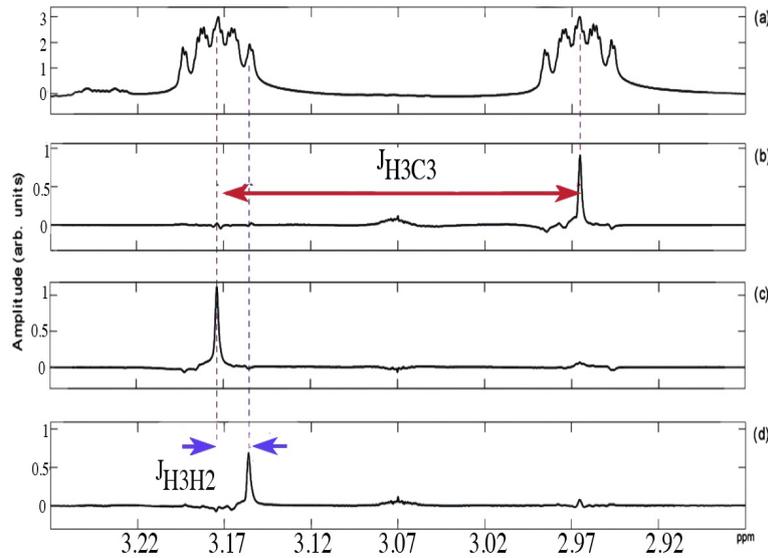
La selección de  $H3$  obedece a que presenta de los acoplamientos intensos con  $H2(-12.48)\text{Hz}$  y  $H4(5.97)\text{Hz}$  mientras que el acoplamiento entre  $H1$  y  $H5$  no se puede resolver en el espectro por tener un valor menor a  $1\text{Hz}^{\text{XVII}}$ . A través del uso de ciclación de fase se filtraron las coherencias bajas para así optimizar las coherencias de más alto orden como  $|I000I000\rangle\langle I111I111| + |I111I111\rangle\langle I000I000|$  el cual es llamado un estado *gato*. La secuencia de decodificación presentada en la siguiente figura es una operación unitaria que transfiere el estado de *gato* al estado pseudopuro deseado:  $|I0X0I000\rangle\langle I0X0I000|$ .



**Figura 3.72:** Secuencia para codificación del estado para la preparación del estado pseudopuro.

El paso para la preparación del estado pseudopuro parte del estado  $IIIZIIII$  hacia  $I0X0I000$  y dará una señal sencilla en el espectro protónico. Esto se puede ver en la siguiente figura

<sup>XVII</sup>  $H1$  y  $H5$  no serán usados en la preparación del estado pseudopuro y se denotarán como  $I$



**Figura 3.73:** Espectro referencia en equilibrio térmico de H3. b) Espectro de  $H3$  en el estado pseudopuro  $|I0X0I000\rangle\langle I0X0I000|$ . El espectro pseudopuro (pps) es 3 veces menor que el estado térmico. c) Espectro de  $H3$  después de aplicar un pulso de  $180^\circ$  para dar una rotación sobre el eje  $x$  para dar  $C3$  ( $I0X0I001$ ), esto es, cambiar el último qubit de 0 a 1. d) Espectro de  $H3$  después de llevar a cabo una compuerta  $CNOT$  utilizando a  $C3$  como el qubit de control sobre  $H2$  ( $I1X0I001$ ). Si  $C3$  está en estado 1 (como es el caso), entonces se aplica una compuerta  $NOT$  a  $H2$  cambiándolo de 0 a 1

En la figura 3.73 se ve en el inciso a) el espectro del H3 en equilibrio térmico. El inciso b) obedece a tener el estado pseudopuro de H3, el cual es 3 veces menor en intensidad al espectro térmico. A pesar de la diferencia de amplitudes el estado preparado ( $I0X0I000$ ) confirma lo esperado.

A partir del desplazamiento que tuvo la señal principal por el cambio de estado de ciertos espines, se puede confirmar los valores de acoplamientos escalares de los núcleos vecinos incluyendo magnitudes y signos de  $J$ .

Para tener una pequeña aplicación de cómputo cuántico, se pensó en implementar una compuerta simple  $NOT$  [104] (un pulso de  $180^\circ$  al qubit  $C3$ ) que se presenta en el inciso c) de la figura 3.73. El estado final fue  $I0X0I001$  con un desplazamiento de la señal debida al acoplamiento que tiene  $C3$  con  $H3$ .

Una compuerta  $CNOT$  [43] se implementó también al estado pseudopuro de  $H3$  utilizando a  $C3$  como el qubit de control que opera sobre  $H2$ . Eso significa que mientras  $C3$  esté en estado 0 (formalmente es  $|0\rangle\langle 0|$  considerado a favor del campo),  $H2$  no tiene cambio, pero si  $C3$  está en estado 1 (formalmente  $|1\rangle\langle 1|$ ), entonces a  $H2$  se le aplicará una compuerta  $NOT$ . El estado final que se preparó fue  $|I1X0I001\rangle\langle I1X0I001|$  que se presenta

en la figura 3.73 en el inciso d).

Los estados pseudopuros resultan de sumo interes en el cómputo cuántico ya que permiten la preparación del sistema en un estado conocido y que evolucionará de acuerdo con el algoritmo o compuerta que se aplique. Asimismo, en nuestro estudio, la preparación del estado pseudopuro y la posterior aplicación de la compuerta *CNOT* nos dio la comprobación de que el hamiltoniano interno obtenido para el ácido 7,7-dicloro-6-oxo-2-tio-biciclo[3.2.0]heptano-4-carboxílico, es decir, la molécula de los 8 qubits es el correcto y con él se puede llevar a cabo cómputo cuántico más complejo. El hamiltoniano interno de la molécula de 8 qubits completo, la preparación de un estado pseudopuro definido y la implementación de la compuerta *CNOT* fueron material novedoso y de ahí que el primer artículo de este trabajo estuviera centrado en esto.

# Capítulo 4

## Conclusiones

- En este trabajo se obtuvo el Hamiltoniano interno de varias moléculas entre las cuales 2 de ellas presentaron una complejidad significativa: el ácido 7,7-dicloro-6-oxo-2-tio-biciclo[3.2.0]heptano-4-carboxílico ( $C_7H_5Cl_2SO_3$ ) que tiene 8 qubits, y el 2,3 difluorobenzaldehído disuelto en el cristal líquido ZLI-1132 de 6 qubits. Las dos publicaciones que resultaron de este trabajo fueron el resultado de la obtención de todos los parámetros del hamiltoniano interno de estas dos moléculas en particular.
- Con moléculas modelo, e.g.  $^{13}CHCl_3$  (2 qubits) y ácido 2,3 dibromopropiónico (3 qubits) se implementaron compuertas utilizadas en cómputo cuántico en una dimensión y en dos dimensiones llevándose a cabo en sistemas en equilibrio térmico.
- Con estas mismas moléculas se implementó un algoritmo sencillo conocido como el algoritmo de Deutsch-Josza.
- Con el  $C_7H_5Cl_2SO_3$  se implementaron compuertas del tipo *NOT*, *CNOT* y la preparación de un estado pseudopuro  $|I0X0I000\rangle\langle I0X0I000|$ .
- Asimismo con esta última molécula se utilizaron herramientas comúnmente aplicadas al cómputo cuántico para poder encontrar los signos de las constantes de acoplamiento escalar heteronuclear. Estas estrategias consisten en la preparación de estados definidos y permitir que evolucione el sistema hasta llegar a un estado definido final. Usualmente el estado final contenía un estado en antifase que hacía más fácil la evaluación.

- La obtención del hamiltoniano interno del 2,3 difluorobenzaldehído fue particularmente difícil ya que la molécula está disuelta en un cristal líquido provocando que el sistema tuviera movilidad restringida. Las estrategias que se utilizaron para resolver la estructura abarcan desde experimentos bidimensionales muy sofisticados y modificados para poder ser usados para este sistema: Z-COSY, 4Q-SQ y FSLG hasta la simulación matemática que permitiera ajustar los parámetros que definen el espectro, e.g. frecuencias y forma de la línea, para así obtener completamente el hamiltoniano interno.

## 4.1. Logros

- Se calibraron perfectamente los pulsos duros, los blandos y los gradientes de campo magnético.
- Se obtuvieron los hamiltonianos internos completos de diferentes moléculas, tanto en disolventes isotrópicos como en el cristal líquido.
- Se implementaron algoritmos cuánticos básicos en una dimensión y en dos dimensiones.
- Se prepararon estados pseudopuros y compararon los resultados con los sistemas térmicos.

## 4.2. Perspectivas

- Aún cuando la RMN en estado líquido no será la alternativa para poder tener una computadora cuántica escalable [21]<sup>1</sup>, la RMN sigue siendo la técnica por excelencia para implementar algoritmos cuánticos.
- Asimismo, se ha logrado que una vez que un algoritmo es implementado en RMN, se puede transferir tecnológicamente a cualquier otra plataforma tecnológica.

---

<sup>1</sup>La señal en RMN tiene un factor de esclamamiento de  $\frac{1}{2^n}$  entre la amplitud de la señal y el ruido experimental. De tal forma que existe una pérdida en la intensidad de la señal de forma exponencial a medida que se incrementa el número de qubits  $n$

- Con respecto a los materiales utilizados en este trabajo, actualmente se está llevando a cabo un trabajo de destilación de estado mágico en la molécula de 8 qubits que presentamos en la sección 3.1.4 y con ella también se está trabajando en la obtención de protocolos para llevar a cabo cómputo cuántico no adiabático y holonómico.
- Con respecto a la molécula de 6 qubits en cristal líquido, lo que se propone hacer, es probar el hamiltoniano interno obtenido para poder llevar a cabo compuertas simples de cómputo cuántico y una posterior implementación de algoritmos más complejos utilizando pulsos tipo GRAPE [56].

# Capítulo 5

## Anexos

# Parte I

## Secuencias de Pulsos

## 5.1. Teoría

### 5.1.1. Experimento J-resolved [2]

Consideremos que se tiene un sistema de dos núcleos ( $K$  y  $S$ ) acoplados y que el sistema está en equilibrio térmico al inicio de la secuencia de pulsos de la figura 5.1.

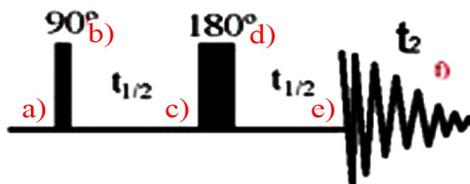


Figura 5.1: Secuencia de pulsos del experimento bidimensional J- resolved.

En el primer paso se tiene la siguiente descripción

a) El Hamiltoniano del sistema inicial es  $H = \omega_K K_z + \omega_S S_z + 2\pi J(K_x S_x + K_y S_y + K_z S_z)$  en donde los primeros dos términos se conocen como el Hamiltoniano Zeeman y el tercero como el Hamiltoniano de acoplamiento escalar. En la aproximación de acoplamiento débil, es decir  $2\pi J \ll |\omega_K - \omega_S|$  se considera que el sistema está débilmente acoplado y el Hamiltoniano se puede aproximar como  $H = \omega_K K_z + \omega_S S_z + 2\pi J K_z S_z$ .  $K_z$  y  $S_z$  se refieren a la proyección sobre el eje  $z$  del momento angular interno y se puede relacionar con las matrices de Pauli a través de la relación

$$I_z = \frac{1}{2}\sigma_z = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} = \frac{1}{2}Z \quad (5.1)$$

La matriz de densidad en el equilibrio está descrita como  $\rho_{eq} = e^{-iH(0)t} \approx 1 - iH(0)t$  entonces podemos considerar la parte en que no involucra a la identidad y con ello podemos aproximar que el estado inicial cuenta con un Hamiltoniano inicial  $H(0) = K_z + S_z$ . Se puede considerar así, ya que la parte del hamiltoniano interno que tiene que ver con el acoplamiento, solamente se manifestará cuando uno de los dos núcleos,  $K$  ó  $S$  estén en el plano  $xy$ .

b) El Hamiltoniano que describe la aplicación del pulso en la fase  $x$  es  $H_{pulso} = e^{-i\omega_x t_p K_y} \approx 1 - i\omega_x t_p K_y$ . Si nuevamente consideramos el segundo término, entonces podemos simplificar la notación haciendo uso del pro-

ducto de operadores así como de la relación  $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$ . Con esto podemos simplificar el cálculo considerando lo siguiente

$$K_z + S_z \xrightarrow{-\omega_x t_p K_y + -\omega_x t_p S_y} K_z \cos(\omega_x t_p) + K_x \sin(\omega_x t_p) + S_z \cos(\omega_x t_p) + S_x \sin(\omega_x t_p) \quad (5.2)$$

si  $\omega_x t_p = \frac{\pi}{2}$  entonces el resultado es  $K_x + S_x$ .

c) Durante el periodo de precesión libre  $\frac{t_1}{2}$ , el Hamiltoniano que afecta al sistema es el Hamiltoniano completo, es decir,  $H = \omega_K K_z + \omega_S S_z + 2\pi J K_z S_z$  el que va a actuar. Los términos Zeeman (también conocidos como de desplazamiento químico) y de acoplamiento conmutan, por lo que -en este caso- se pueden aplicar uno o el otro indistintamente sin tener un cambio en el resultado final. Dejando que actúe el desplazamiento químico durante la mitad del tiempo de evolución  $t_1$  se tiene el siguiente sistema.

$$\begin{aligned} K_x &\xrightarrow{-\omega_K \frac{t_1}{2} K_z} \cos\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) K_x + \sin\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) K_y \\ S_x &\xrightarrow{-\omega_S \frac{t_1}{2} S_z} \cos\left(\omega_S \frac{t_1}{2}\right) S_x + \sin\left(\omega_S \frac{t_1}{2}\right) S_y \end{aligned} \quad (5.3)$$

Aplicando ahora a cada término el acoplamiento químico -y por simplicidad solamente considerando al núcleo  $K$ -, se tiene el siguiente resultado

$$\cos\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) K_x \xrightarrow{\pi J_{KS} \frac{t_1}{2} 2K_z S_z} \cos\left(\pi J_{KS} \frac{t_1}{2}\right) \cos\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) K_x \quad (5.4)$$

$$+ \sin\left(\pi J_{KS} \frac{t_1}{2}\right) \cos\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_y S_z$$

$$\sin\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) K_y \xrightarrow{\pi J_{KS} \frac{t_1}{2} 2K_z S_z} \cos\left(\pi J_{KS} \frac{t_1}{2}\right) \sin\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) K_y \quad (5.5)$$

$$- \sin\left(\pi J_{KS} \frac{t_1}{2}\right) \sin\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_x S_z$$

Por cuestiones de simplicidad y para ir ilustrando el comportamiento del sistema (y en particular mostrar el reenfoque del desplazamiento químico y la modulación del acoplamiento durante  $t_1$ ), tomaremos el caso en que  $t_1 = \frac{1}{J_{KS}}$ . Cuando éste es el caso,  $\pi J_{KS} \frac{t_1}{2} = \frac{\pi}{2}$  y los términos con cos se

vuelven cero y los términos con sin toman el valor de 1. De ahí que el sistema (del núcleo  $K$ ) cuente solamente con dos términos en donde la magnetización que está en el plano  $x - y$  es la del núcleo  $K$  mientras que  $S$  se encuentra en  $z$ . A éste tipo de interacción se le conoce como de antifase

$$\cos\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_y S_z - \sin\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_x S_z.$$

Considerando al sistema del núcleo  $S$ , el sistema al final del inciso (c) tiene la siguiente expresión, en donde los cuatro términos se encuentran en antifase en las frecuencias de los núcleos correspondientes

$$\cos\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_y S_z - \sin\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_x S_z + \cos\left(\omega_S \frac{t_1}{2}\right) 2K_z S_y - \sin\left(\omega_S \frac{t_1}{2}\right) 2K_z S_x \quad (5.6)$$

d) La aplicación del pulso de  $180^\circ$  tanto para  $K$  como para  $S$  dará lugar a las siguientes expresiones

$$\begin{bmatrix} \cos\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_y S_z \\ -\sin\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_x S_z \\ +\cos\left(\omega_S \frac{t_1}{2}\right) 2K_z S_y \\ -\sin\left(\omega_S \frac{t_1}{2}\right) 2K_z S_x \end{bmatrix} \xrightarrow{180^\circ K_x} \begin{bmatrix} -\cos\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_y S_z \\ -\sin\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_x S_z \\ -\cos\left(\omega_S \frac{t_1}{2}\right) 2K_z S_y \\ +\sin\left(\omega_S \frac{t_1}{2}\right) 2K_z S_x \end{bmatrix} \xrightarrow{180^\circ S_x} \begin{bmatrix} \cos\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_y S_z \\ \sin\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_x S_z \\ \cos\left(\omega_S \frac{t_1}{2}\right) 2K_z S_y \\ \sin\left(\omega_S \frac{t_1}{2}\right) 2K_z S_x \end{bmatrix} \quad (5.7)$$

donde el segundo y el cuarto término cambiaron de signo después del pulso y el primero y el tercero no fueron afectados.

e) Nuevamente considerando el periodo de evolución libre en donde aplicaremos tanto el desplazamiento químico como el acoplamiento químico, tomando como ejemplo el caso del núcleo  $K$ , es decir los primeros dos términos, tendremos las siguientes expresiones para el desplazamiento químico

$$\begin{aligned} & \cos\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_y S_z \xrightarrow{\omega_K \frac{t_1}{2}} \cos^2\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_y S_z - \cos\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) \sin\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_x S_z \\ & + \sin\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_x S_z \xrightarrow{\omega_K \frac{t_1}{2}} \cos\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) \sin\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_x S_z + \sin^2\left(\omega_K \frac{t_1}{2}\right) 2K_y S_z \end{aligned} \quad (5.8)$$

Y para el acoplamiento químico se tendrá lo siguiente

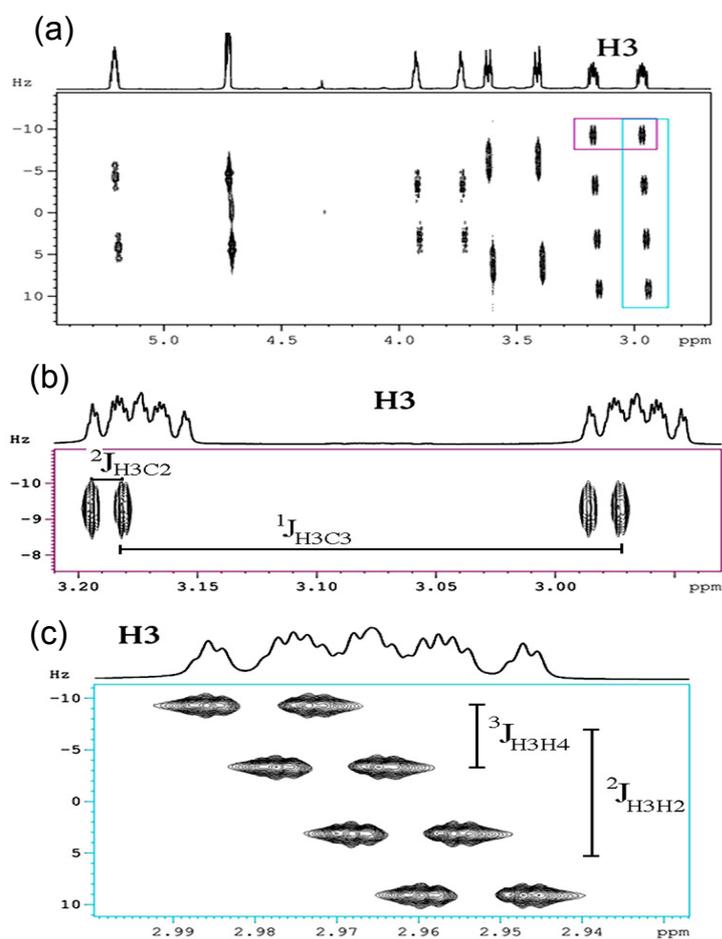
$$\begin{aligned}
& \left[ \begin{array}{c} \cos^2 \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) 2K_y S_z \\ - \cos \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \sin \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) K_x \\ + \cos \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \sin \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) 2K_x S_z \\ \sin^2 \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) 2K_y S_z \end{array} \right] \xrightarrow{\pi J_{KS} \frac{t_1}{2} K_z S_z} \quad (5.9) \\
& \left[ \begin{array}{c} \cos^2 \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \cos \left( \pi J_{KS} \frac{t_1}{2} \right) 2K_y S_z - \cos^2 \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \sin \left( \pi J_{KS} \frac{t_1}{2} \right) K_x \\ - \cos \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \sin \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \cos \left( \pi J_{KS} \frac{t_1}{2} \right) 2K_x S_z - \cos \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \sin \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \sin \left( \pi J_{KS} \frac{t_1}{2} \right) K_y \\ \cos \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \sin \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \cos \left( \pi J_{KS} \frac{t_1}{2} \right) 2K_x S_x + \cos \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \sin \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \sin \left( \pi J_{KS} \frac{t_1}{2} \right) K_y \\ \sin^2 \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) 2K_y S_z \cos \left( \pi J_{KS} \frac{t_1}{2} \right) 2K_y S_z - \sin^2 \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \sin \left( \pi J_{KS} \frac{t_1}{2} \right) K_x \end{array} \right]
\end{aligned}$$

Con la misma consideración  $\pi J_{KS} \frac{t_1}{2} = \frac{\pi}{2}$ , los términos del acoplamiento con dependencia de coseno se eliminan y los de seno se vuelven la unidad. Con ello los términos que sobreviven son los segundos

$$\begin{aligned}
& - \cos^2 \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) K_x \\
& - \cos \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \sin \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) K_y \\
& + \cos \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) \sin \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) K_y \\
& - \sin^2 \left( \omega_K \frac{t_1}{2} \right) K_x \quad (5.10)
\end{aligned}$$

y se puede ver que los términos con dependencia en  $K_y$  se cancelan y los términos con dependencia en  $K_x$  se suman dando como resultado  $K_x$  y  $S_x$  que -sin considerar la relajación del sistema- tienen el signo opuesto del inciso (b) por lo que se le conoce como eco de espín.

Un espectro bidimensional típico de este tipo de experimentos dará información sobre el desplazamiento químico en  $F2$  y el acoplamiento químico en  $F1$  como el que se muestra en la figura 5.2.



**Figura 5.2:** Experimento spin-echo J-resolved 2D del compuesto ácido 7,7-dicloro-6-oxo-2-tio-biciclo[3.2.0]heptano-4-carboxílico (ver sección 3.1.4. La ventana espectral y la resolución digital fueron de 2815.3 y 0.17 Hz en F2 y 35.0 and 0.07 Hz in F1 respectivamente. Las funciones de pesado utilizadas fueron TRAF (a): Espectro completo 2D protónico que muestra también el acoplamiento heteronuclear en la zona paralela a F2 y el acoplamiento homonuclear paralelo a F1. (b): Ampliación de las dos primeras señales de H3 mostrando el acoplamiento heteronuclear. (c): Ampliación de la sección paralela a F1 donde se ve el acoplamiento homonuclear de H3.

## 5.2. Secuencias de Pulsos experimentales

### 5.2.1. Experimentos unidimensionales

Selzg

```

;selzg                                ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
;avance-version (00/02/07)            ph31=0 2 2 0 1 3 3 1
;1D sequence
;selective excitation using a shaped pulse
;C.J. Bauer, R. Freeman, T. Frenkiel, J. Keeler and A.J. Shaka, ; J. Magn Reson. 58,442 (1984)
;H.Kessler, H. Oschkinat, C.Griesinger and W. Bermel ; J. Magn. Reson. 70, 106 (1986)
;pl0 : 120 dB
;pl1 : f1 channel - power level for pulse (default)
;sp1 : f1 channel -shaped pulse
;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse
;p11 : f1 channel - 90 (or 270) degree shaped pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;phcorr 1 : phase difference between power levels sp1 and pl1
;choose p11 according to desired selectivity
;the flip angle is determined by the amplitude
;set O1 on resonance on the multiplet to be excited or use spoofs
# include <Avance.incl>

1 ze
2 d1 pl0:f1
p11:sp1:f1 ph1:r
go=2 ph31
wr # 0
exit

```

## 5.2.2. Experimentos bidimensionales

Secuencia de pulsos para experimento 2D de Kumar *et al* [3]

```

;QC2Dv2 IDENTITY                d1 mc # 0 to 2 F1QF(id0)
;avance-version (00/04/28)      exit
;Basic 2D Quantum Computing se-
sequence with no computation gate ph1=1
(NOP)                          ph2=3
;Mahesh, T.S et al J Magn Reson ph31=1
148,95 (2001)

# include <Avance.incl>
# include < Grad.incl>

"d0=3u"
"d13=4u"

1 ze
2 d1
;PREPARATION
3 p11:sp1:f1 ph1:r
;EVOLUTION
d0
p11:sp1:f1 ph2:r
50u UNBLKGRAD
p16:gp1
d16
;COMPUTATION
;READ OUT PULSE
p11:sp1:f1 ph1:r
d13
4u BLKGRAD
go=2 ph31

;p11 : f1 channel - power level for
pulse (default)
;sp1: f1 channel -shaped pulse
;p11:f1 channel 90 degree shaped
pulse
;p16: homospoil/gradient pulse
;d0 : incremented delay (2D) [3 usec]
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d13: short delay [4 usec]
;d16: delay for homospoil/gradient
recovery
;in0: 1/(1 * SW) = 2 * DW
;nd0: 1
;NS: 1 * n
;DS: 16
;td1: number of experiments
;FnMODE: QF
;use gradient ratio: gp 1 15;for z-only
gradients:
;gpz1: 15;use gradient files:
;gpnam1: SINE.100
;gpnam2: SINE.100

```

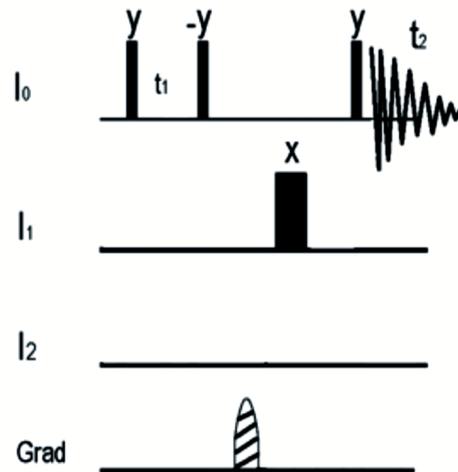
**Compuerta NOT**

```

;QC2DNOT1 NOT gate I1          ph1=1
avance-version (00/04/28)      ph2=3
Basic 2D Quantum Computing se- ph3=0
quence with no computation gate ph31=1
(NOP)                          ;p1 : f1 channel - power level for
Mahesh, T.S et al J Magn Reson pulse (default)
148,95 (2001)                  ;sp1: f1 channel -shaped pulse
# include <Avance.incl>        ;p11:f1 channel 90 degree shaped
# include <Grad.incl>          pulse
"d0=3u"                         ;p12:f1 channel 180 degree shaped
"d13=4u"                        pulse
1 ze                            ;sp2:f1 power for the 180 shaped pul-
2 d1                             se
;PREPARATION                    ;p16: homospoil/gradient pulse
3 p11:sp1:f1 ph1:r              ;d0 : incremented delay (2D) [3 usec]
;EVOLUTION                      ;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
d0                               ;d13: short delay [4 usec]
p11:sp1:f1 ph2:r                ;d16: delay for homospoil/gradient
50u UNBLKGRAD                   recovery
p16:gp1                          ;in0: 1/(1 * SW) = 2 * DW
d16                              ;nd0: 1
;COMPUTATION                    ;NS: 1 * n
p12:sp2:f1 ph3:r                ;DS: 16
d13                              ;td1: number of experiments
;READ OUT                       ;FnMODE: QF
p11:sp1:f1 ph1:r                ;use gradient ratio: gp 1 15;for z-only
d13                              gradients:
4u BLKGRAD                       ;gpz1: 15;use gradient files:
go=2 ph31                        ;gpnam1: SINE.100
d1 mc #0 to 2 F1QF(id0)         ;gpnam2: SINE.100
exit

```

Las condiciones con que se corrió este experimento son:



**Figura 5.3:** Secuencia de pulsos de la compuerta NOT en el qubit  $I_1$ .

**Tabla 5.1:** Valores para secuencia en 2D de NOT  $I_1$

Parámetro	Valor
Secuencia	<i>QC2DNOT1</i>
sp1	60dB
sp2	55dB
p11	65 ms
p12	65 ms
spoff1	171.91 Hz
spoff2	-60.20 Hz
$\omega_1$	1632.68 Hz
SPNAM1	Sinc1.1000
SPNAM2	Sinc1.1000
GPZ1	15

Para la implementación experimental de la compuerta *NOTI2* se tomó la misma secuencia de pulsos que en el caso anterior (*NOTI1*) 5.2 y solamente se varió el offset de la señal de  $I_2$  (-146.95 Hz) haciendo específico el pulso de  $180^\circ$  a la señal deseada. En la tabla 5.2 se resumen los valores utilizados para la obtención del espectro de la figura 3.58(a) y se marca en azul la diferencia con el primer experimento.

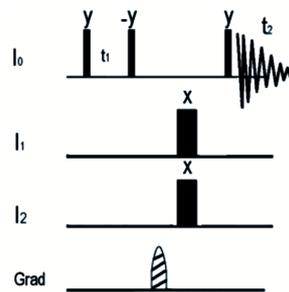
En la figura 5.4 se presenta el diagrama de pulsos para el caso de la compuerta *NOTI1I2*. Debido a que el sistema que tenemos es homonuclear, no se pueden aplicar dos pulsos selectivos al mismo tiempo a través del mismo canal. Por lo tanto se calibró un pulso de  $180^\circ$  que abarcara al mismo tiempo a las señales de los qubits  $I_1$  e  $I_2$ . Se utilizó el programa NMRsim que incluye **Bruker** en su equipo y definiendo la región que se desea excitar así como la intensidad del pulso se generó en la forma *Sinc.23DBPA180*.

**Tabla 5.2:** Valores para secuencia en 2D de NOT  $I_2$ 

Parámetro	Valor
Secuencia	$QC2DNOT1$
sp1	60dB
sp2	55dB
p11	65 ms
p12	65 ms
spoff1	171.91 Hz
spoff2	-146.95.20 Hz
$\omega_1$	1632.68 Hz
SPNAM1	Sinc1.1000
SPNAM2	Sinc1.1000
GPZ1	15

La secuencia de pulsos utilizada fue exactamente la anterior (5.1) pero con los siguientes parámetros variables.

La compuerta *NOT* aplicada a ambos qubits ( $I_1$  e  $I_2$ ) como se presentó en la tabla 3.48, llevará a cabo de forma simultánea la aplicación de pulsos de  $180^\circ$  en ambos qubits de trabajo. En la figura 5.4 se presenta el diagrama de pulsos. Debido a que el sistema que tenemos es homonuclear, no se pueden aplicar dos pulsos selectivos al mismo tiempo a través del mismo canal. Por lo tanto se calibró un pulso de  $180^\circ$  que abarcara al mismo tiempo a las señales de los qubits  $I_1$  e  $I_2$ . Se utilizó el programa NMRSim que incluye **Bruker** en su equipo y definiendo la región que se desea excitar así como la intensidad del pulso se generó uno de la forma *Sinc.23DBPA180*.<sup>1</sup> La secuencia de pulsos utilizada fue exactamente la anterior (5.1) pero con los siguientes parámetros variables:



**Figura 5.4:** Esquema de pulsos aplicados para la obtención de la compuerta  $NOT_{I_1 I_2}$  dibimensional.

<sup>1</sup>Esta forma fue generada dentro del programa NMRSIM de Bruker. Esta forma se genera cuando se especifican las 2 o más regiones que se desean excitar y esto da lugar a un pulso con forma caprichosa pero que en efecto, solamente excita las zonas deseadas.

Compuerta *XOR*

```

;QC2DXNOR1bis CNOT in 2D d13
Using 2, 3-dibromopropionic acid 4u BLKGRAD
;NOT in qubit 2 when qubit 1 is in1 go=2 ph31
;avance-version (00/04/28) d1 mc #0 to 2 F1QF(id0)
;Basic 2D Quantum Computing se- exit
quence with a control-not (contro- ph1=1
lled by I1) ph2=3
;Mahesh, T.S et al J Magn Reson ph3=0
148,95 (2001) ph31=1
;adapted by VJV ;p11:f1 channel -power level for pulse
;Computation process adapted from (default)
Cory ;p11:f1 channel 90 degree shaped
;Different phases for transmissor and pulse for I0 (65 ms, 66dB at 171.91
detector Hz)
# include <Avance.incl> ;p12:f1 channel 90 degree shaped
# include <Grad.incl> pulse for I1 (65 m
" d0=3u" s, 65dB at -146.95 Hz)
" d13=4u" ;p13:f1 channel 90 degree shaped
1 ze pulse for I2 (65 ms, 65dB at -60.2
2 d1 Hz)
;PREPARATION ;p14:f1 channel 180 degree shaped
3 p11:sp1:f1 ph1:r pulse for I0 (65ms)
;EVOLUTION ;p15:f1 channel 180 degree shaped
d0 pulse for I1 (65ms)
p11:sp1:f1 ph2:r ;p16:f1 channel 180 degree shaped
50u UNBLKGRAD pulse for I2 (65ms)
p16:gp1 ;sp1:f1 power for 90 degree of I0
d16 (66dB)
;COMPUTATION ;sp2:f1 power for 90 degree of I1
p13:sp3:f1 ph3:r ;sp3:f1 power for 90 degree of I2
d2 ;sp4:f1 power for the 180 degree for
p13:sp3:f1 ph1:r I0 (61.75dB)
d13 ;sp5:f1 power for the 180 degree of I1
;READ OUT (61.25dB)
p11:sp1:f1 ph1:r ;sp6:f1 power for the 180 degree of I2

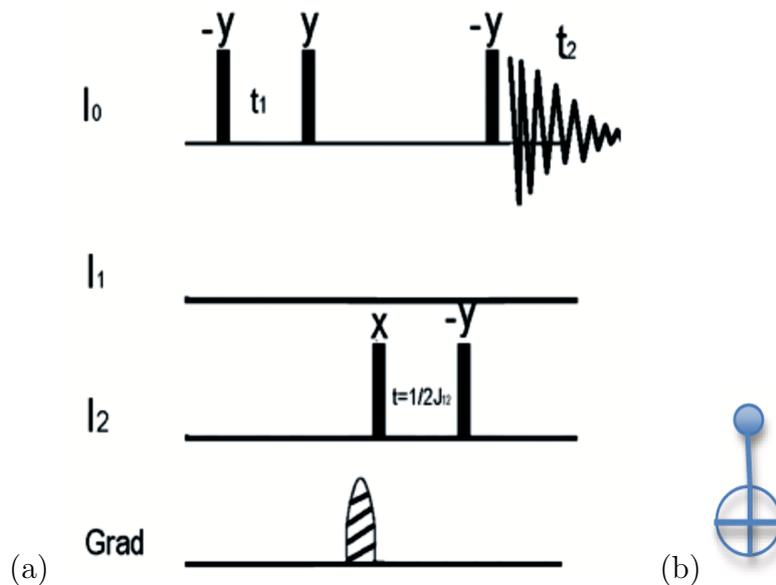
```

```

(61.75dB)
;p16: homospoil/gradient pulse
;d0 : incremented delay (2D) [3 usec]
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;d2 : delay 1/2J (49.55ms)
;d13: short delay [4 usec]
;d16: delay for homospoil/gradient
recovery
;in0: 1/(1 * SW) = 2 * DW
;nd0: 1
;NS: 1 * n
;DS: 16
;td1: number of experiments
;FnMODE: QF
;use gradient ratio: gp 1 15%
;for z-only gradients:
;gpz1: 15;use gradient files:
;gpnam1: SINE.100
;gpnam2: SINE.100
;Id : cosygpqf, v1.22000/05/0811 :
39 : 14engExp

```

La secuencia de pulsos gráfica <sup>11</sup> para el sistema en 2D se presenta en la figura 5.5(a).

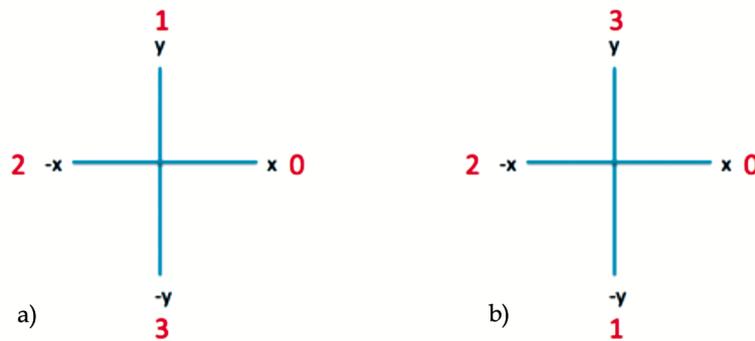


**Figura 5.5:** a) Secuencia de pulsos de la compuerta  $XOR_1$  (C-NOT). b) Diagrama de la compuerta CNOT en los circuitos cuánticos

La secuencia de pulsos en el lenguaje del equipo se encuentra arriba y las condiciones experimentales que se utilizaron se resumen en la tabla 5.3. Es importante mencionar que se detectó una diferencia entre la programación del transmisor y la del receptor que convencionalmente se utiliza en el equipo **Bruker**. Normalmente, la nomenclatura utilizada en los equipos para programar las fases es la misma para el receptor y el transmisor y va

<sup>11</sup>La secuencia de pulsos mostrada es la que fue programada y equivale a la versión que presenta originalmente Cory en su artículo.

contra las manecillas del reloj empezando en el eje  $x$ , asignándole a éste el valor de cero. Sin embargo, en este caso ambos (transmisor y receptor) se encuentran asignados de forma invertida (Figura 5.6).



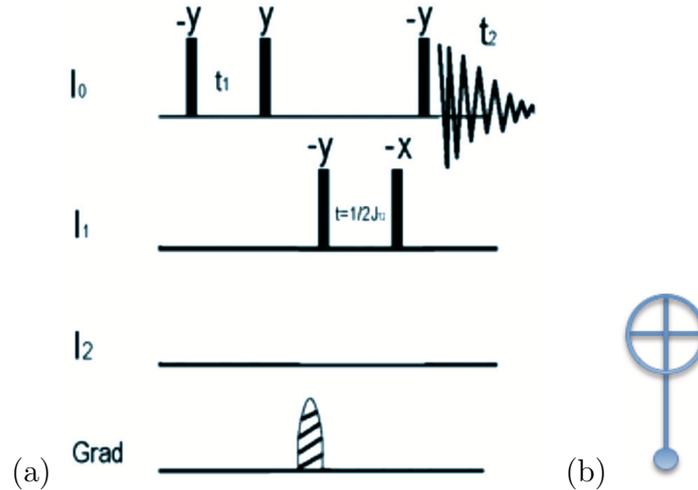
**Figura 5.6:** a) Asignación de fases con respecto al equipo **Bruker** para el receptor y para el transmisor. b) Configuración experimental encontrada en la sonda BBO del Instituto de Investigación en Materiales, UNAM

**Tabla 5.3:** Valores para secuencia en 2D de  $XOR_1$

Parámetro	Valor
Secuencia	$QC2DXNOR2$
sp1	66dB
sp3	65dB
p11	65 ms
p13	65 ms
spoff1	171.91 Hz
spoff2	-60.20 Hz
$\omega_1$	1632.68 Hz
SPNAM1	Sinc1.1000
SPNAM2	Sinc1.1000
GPZ1	15 %z
d2	$\frac{1}{2*J_{1,2}}=49.55\text{ms}$

A pesar de tener una diferencia entre ambos, la compuerta funcionó muy bien como se presenta en la figura 3.59(a). Solamente cuando el 1<sup>er</sup> qubit se encuentra en 1 -por ejemplo 10 y 11- se aplica un *NOT* al 2<sup>o</sup> qubit dando como resultado el cambio de 10 por 11 y de 11 por 10, que se encuentran fuera de la diagonal. La razón por la que funcionó la compuerta a pesar de la diferencia en la programación radica en que existen 4 combinaciones posibles en la aplicación de los pulsos durante el cómputo, que pueden dar lugar a elementos *no cero* en las posiciones correspondientes a una compuerta  $XOR_1$ .

La secuencia de pulsos para el  $XOR_2$ , en donde el qubit de control es el segundo, se puede expresar en notación de Dirac como  $|00\rangle\langle 00| + |01\rangle\langle 11| + |10\rangle\langle 10| + |11\rangle\langle 01|$ . Nuevamente, la secuencia de pulsos que se utilizará en el tiempo del cómputo será la propuesta por Cory [54]. cuya secuencia de pulsos gráfica para el sistema en 2D se describe en la figura 5.8(a)



**Figura 5.7:** a) a) Secuencia de pulsos para la compuerta  $XOR_2$ . b) Representación gráfica usada en cómputo cuántico

Las condiciones para llevar a cabo el experimento se presentan en la tabla 5.4 .

**Tabla 5.4:** Valores para secuencia en 2D de  $XOR_2$

Parámetro	Valor
Secuencia	$QC2DXNOR2$
sp1	66dB
sp3	65dB
p11	65 ms
p13	65 ms
spoff1	171.91 Hz
spoff2	-60.20 Hz
o1	1632.68 Hz
SPNAM1	Sinc1.1000
SPNAM2	Sinc1.1000
GPZ1	15 %z
d2	$\frac{1}{2*J_{1,2}}=49.55\text{ms}$

Compuerta  $XOR_2$ 

```

;QC2DXNOR2 CNOT in 2D Using go=2 ph31
2,3-dibromopropionic acid d1 mc #0 to 2 F1QF(id0)
;NOT in qubit 1 when qubit 2 is in exit
1 ph1=1
;avance-version (00/04/28) ph2=3
;Basic 2D Quantum Computing se- ph3=2
quence with a control-not (contro- ph31=1
lled by I1) ;p11:f1 channel -power level for pulse
;Mahesh, T.S et al J Magn Reson (default)
148,95 (2001) ;p11:f1 channel 90 degree shaped
;adapted by VJV pulse for I0 (65 ms, 66dB at 171.91
;Computation process adapted from Hz)
Cory ;p12:f1 channel 90 degree shaped
# include <Avance.incl> pulse for I1 (65 ms, 65dB at -146.95
# include <Grad.incl> Hz)
"d0=3u" ;p13:f1 channel 90 degree shaped
"d13=4u" pulse for I2 (65 ms, 65dB at -60.2
1 ze Hz)
2 d1 ;p14:f1 channel 180 degree shaped
;PREPARATION pulse for I0 (65ms)
3 p11:sp1:f1 ph1:r ;p15:f1 channel 180 degree shaped
;EVOLUTION pulse for I1 (65ms)
d0 ;p16:f1 channel 180 degree shaped
p11:sp1:f1 ph2:r pulse for I2 (65ms)
50u UNBLKGRAD ;sp1:f1 power for 90 degree of I0
p16:gp1 (66dB)
d16 ;sp2:f1 power for 90 degree of I1
;COMPUTATION ;sp3:f1 power for 90 degree of I2
p12:sp2:f1 ph1:r ;sp4:f1 power for the 180 degree for
d2 I0 (61.75dB)
p12:sp2:f1 ph3:r ;sp5:f1 power for the 180 degree of
d13 I1 (61.25dB)
;READ OUT ;sp6:f1 power for the 180 degree of
p11:sp1:f1 ph1:r I2 (61.75dB)
d13 ;p16: homospoil/gradient pulse
4u BLKGRAD ;d0 : incremented delay (2D) [3 usec]

```



Compuerta  $XNOR_1$ 

```

;QC2DXOR1 CNOT in 2D Using p11:sp1:f1 ph1:r
2,3-dibromopropionic acid d13
;NOT in qubit 2 when qubit 1 is in 4u BLKGRAD
0 go=2 ph31
;avance-version (00/04/28) d1 mc #0 to 2 F1QF(id0)
;Basic 2D Quantum Computing se- exit
quence with a control-not (contro- ph1=1
lled by I1) ph2=3
;Mahesh, T.S et al J Magn Reson ph3=0
148,95 (2001) and taken the compu- ph31=1
tation ;p11:f1 channel -power level for pulse
;from Jones and Mosca (default)
;adapted by VJV ;p11:f1 channel 90 degree shaped
;Difference in phase of the transmi- pulse for I0 (65 ms, 66dB at 171.91
sor and receptor Hz)
# include <Avance.incl> ;p12:f1 channel 90 degree shaped
# include <Grad.incl> pulse for I1 (65 ms, 65dB at -146.95
"d0=3u" Hz)
"d13=4u" ;p13:f1 channel 90 degree shaped
1 ze pulse for I2 (65 ms, 65dB at -60.2
2 d1 Hz)
;PREPARATION ;p14:f1 channel 180 degree shaped
3 p11:sp1:f1 ph1:r pulse for I0 (65ms)
;EVOLUTION ;p15:f1 channel 180 degree shaped
d0 pulse for I1 (65ms)
p11:sp1:f1 ph2:r ;p16:f1 channel 180 degree shaped
50u UNBLKGRAD pulse for I2 (65ms)
p16:gp1 ;sp1:f1 power for 90 degree of I0
d16 (66dB)
;COMPUTATION ;sp2:f1 power for 90 degree of I1
p13:sp3:f1 ph1:r ;sp3:f1 power for 90 degree of I2
d2 ;sp4:f1 power for the 180 degree for
p13:sp3:f1 ph3:r I0 (61.75dB)
d13 ;sp5:f1 power for the 180 degree of
;READ OUT I1 (61.25dB)

```

```

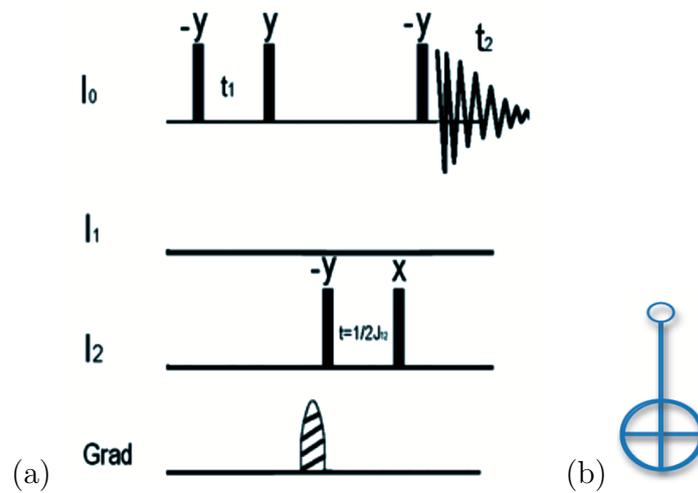
;sp6:f1 power for the 180 degree of ;NS: 1 * n
I2 (61.75dB) ;DS: 16
;p16: homospoil/gradient pulse ;td1: number of experiments
;d0 : incremented delay (2D) [3 usec] ;FnMODE: QF
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1 ;use gradient ratio: gp 1 15;for z-only
;d2 : delay 1/2J (49.529ms) gradients:
;d13: short delay [4 usec] ;gpz1: 15;use gradient files:
;d16: delay for homospoil/gradient ;gpnam1: SINE.100
recovery ;gpnam2: SINE.100
;in0: 1/(1 * SW) = 2 * DW
;nd0: 1

```

La secuencia de pulsos gráfica para el sistema en 2D se describe en la Figura (5.8(a)). La secuencia de pulsos escrita en el lenguaje del equipo **Bruker** se encuentra descrita en la parte de arriba y las condiciones experimentales que se utilizaron se resumen en la tabla 5.5.

**Tabla 5.5:** Valores para secuencia en 2D de  $XNOR1$

Parámetro	Valor
Secuencia	$QC2DXOR1$
sp1	66dB
sp3	65dB
p11	65 ms
p13	65 ms
spoff1	171.91 Hz
spoff2	-146.95 Hz
$\omega_1$	1632.68 Hz
SPNAM1	Sinc1.1000
SPNAM2	Sinc1.1000
GPZ1	15 %z
d2	$\frac{1}{2*J_{1,2}}=49.55\text{ms}$



**Figura 5.8:** a) a) Secuencia de pulsos para la compuerta  $XNOR_1$ . b) Representación gráfica usada en cómputo cuántico

### Compuerta $XNOR_2$

```

;QC2DXNOR2corregido CNOT in d0
2D Using 2,3-dibromopropionic acid p11:sp1:f1 ph1:r
;NOT in qubit 1 when qubit 2 is in 50u UNBLKGRAD
0 p16:gp1
;avance-version (00/04/28) d16
;Basic 2D Quantum Computing se- ;COMPUTATION
quence with a control-not (contro- p12:sp2:f1 ph3:r
lled by I1) d2
;Mahesh, T.S et al J Magn Reson p12:sp2:f1 ph2:r
148,95 (2001) d13
;adapted by VJV ;READ OUT
;Computation process adapted from p11:sp1:f1 ph3:r
Cory d13
# include <Avance.incl> 4u BLKGRAD
# include <Grad.incl> go=2 ph31
"d0=3u" d1 mc #0 to 2 F1QF(id0)
"d13=4u" exit
1 ze ph1=1
2 d1 ph2=2
;PREPARATION ph3=3
3 p11:sp1:f1 ph3:r ph4=0
;EVOLUTION ph31=1

```

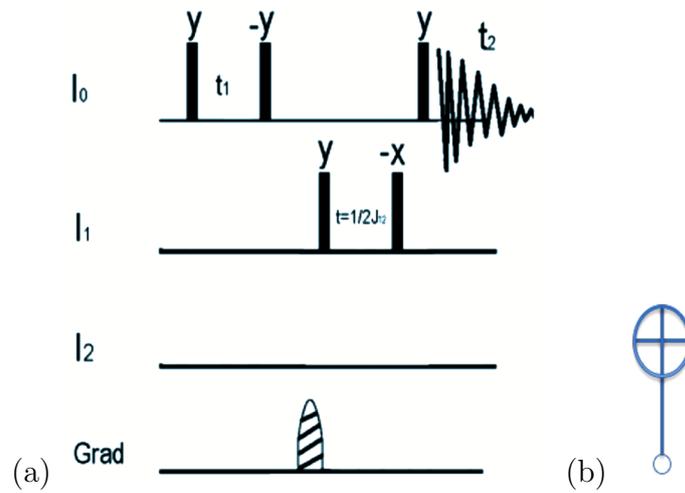
```

;p11:f1 channel -power level for pulse I1 (61.25dB)
(default) ;sp6:f1 power for the 180 degree of
;p11:f1 channel 90 degree shaped I2 (61.75dB)
pulse for I0 (65 ms, 66dB at 171.91 ;p16: homospoil/gradient pulse
Hz) ;d0 : incremented delay (2D) [3 usec]
;p12:f1 channel 90 degree shaped ;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
pulse for I1 (65 ms, 65dB at -146.95 ;d2 : delay 1/2J (49.55ms)
Hz) ;d13: short delay [4 usec]
;p13:f1 channel 90 degree shaped ;d16: delay for homospoil/gradient
pulse for I2 (65 ms, 65dB at -60.2 recovery
Hz) ;in0: 1/(1 * SW) = 2 * DW
;p14:f1 channel 180 degree shaped ;nd0: 1
pulse for I0 (65ms) ;NS: 1 * n
;p15:f1 channel 180 degree shaped ;DS: 16
pulse for I1 (65ms) ;td1: number of experiments
;p16:f1 channel 180 degree shaped ;FnMODE: QF
pulse for I2 (65ms) ;use gradient ratio: gp 1 15 %
;sp1:f1 power for 90 degree of I0 ;for z-only gradients:
(66dB) ;gpz1: 15 %
;sp2:f1 power for 90 degree of I1 ;use gradient files: ;gpnam1: SI-
;sp3:f1 power for 90 degree of I2 NE.100
;sp4:f1 power for the 180 degree for ;gpnam2: SINE.100
I0 (61.75dB) ;Id : QC2DXNOR2, v22000/05/0811 :
;sp5:f1 power for the 180 degree of 39 : 14engExp

```

Nuevamente la secuencia de pulsos que se utilizó en el tiempo del cómputo fue la propuesta por Cory [54] cuya secuencia de pulsos gráfica para el sistema en 2D así como la figura de la compuerta dentro de los circuitos cuánticos se describen en la figura 5.9(a).

La secuencia de pulsos en el lenguaje del equipo es la dada arriba y las condiciones experimentales que se utilizaron se resumen en la tabla (5.6).



**Figura 5.9:** a) Secuencia de pulsos para la compuerta  $XNOR_2$ . b) Representación gráfica usada en cómputo cuántico

**Tabla 5.6:** Valores para secuencia en 2D de  $XNOR_2$

Parámetro	Valor
Secuencia	$QC2DXNOR2c$
sp1	66dB
sp3	65dB
p11	65 ms
p13	65 ms
spoff1	171.91 Hz
spoff2	-58.48 Hz
$\omega_1$	1632.68 Hz
SPNAM1	Sinc1.1000
SPNAM2	Sinc1.1000
GPZ1	15 %z
d2	$\frac{1}{2*J_{1,2}}=49.55\text{ms}$

### 5.2.3. Algoritmos cuánticos

Algoritmo de Deutsch-Josza

```
;90-180sel  
;avance-version (00/02/07)  
;1D sequence  
;Deutsch-Jozsa algoritm  
;Chemical Physics Letters 296,1998,61-66  
;created 22-marzo-2010  
;Nuria Esturau & Virginia Jauregi
```

```
#include <Avance.incl>
```

```
1 ze  
2 d1 pl1:f1  
  p1 ph1  
  d4 pl0:f1  
  p12:sp2:f1 ph2:r  
  go=2 ph31  
  wr #0  
exit
```

```
ph1=0 2 2 0 1 3 3 1  
ph2=3 1 1 3 0 2 2 0  
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1
```

```
;pl0 : 120dB  
;pl1 : f1 channel - power level for pulse (default)  
;sp2: f1 channel - shaped pulse  
;p12: f1 channel - 180 degree shaped pulse  
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
```

```
;phcor 1 : phasedifference between power levels sp1 and pl1
```

```
;choose p11 according to desired selectivity  
;the flip-angle is determined by the amplitude  
;set O1 on resonance on the multiplet to be excited or use spoffs
```

```
;$ld: selzg,v 1.7 2000/05/08 11:41:04 eng Exp $
```

## 5.2.4. Preparación de estados pseudopuros

### 2,3 DBPA

La secuencia de pulsos que se programó en el equipo Bruker se presenta a continuación.

```

File: /opt/topspin/exp/stan/nmr/lists/pp/zgpseudopsv2
-----
; zgpseudops creation of a pseudopure state by
; spatial averaging and logical labeling techniques
; advance-version (06/11/09)
; 1D sequence
; Mahesh, T.S. & Kumar, A., Phy. Rev. A. 64, 012307 (2001)
; VJV
;
; $CLASS=HighRes
; $DIM=1D
; $TYPE=
; $SUBTYPE=
; $COMMENT=
# 15

#include <Avance.incl>
#include <Grad.incl>

"d13=4u"
"d0=3u"

1 ze
2 30m
  d1
  50u UNBLKGRAD
  d13
  p13:sp3:f1 ph1:r (90°)
  d13
  p16:gp1
  d16
  4u
  p14:sp4:f1 ph2:r (180°)
  d13
  p16:gp1
  d16
  4u
  p1*0.11 ph1:r
  4u BLKGRAD
  go=2 ph31
  30m mc #0 to 2 F0(zd)
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph2=0 2
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1

;p11 : f1 channel - power level for pulse (default)
;p1 : f1 channel - high power pulse
;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1
;NS: 1 * n, total number of scans: NS * TD0
;p13: 90 degree shaped pulse exciting all I1,I2...In qubits
;sp3: power level for shaped 90
;p14: 180 degree shaped exciting transitions in I0
;sp4: power level for shaped 180

```

Los espectros para la preparación de los 4 estados pseudopuros posibles, se presentan a continuación.

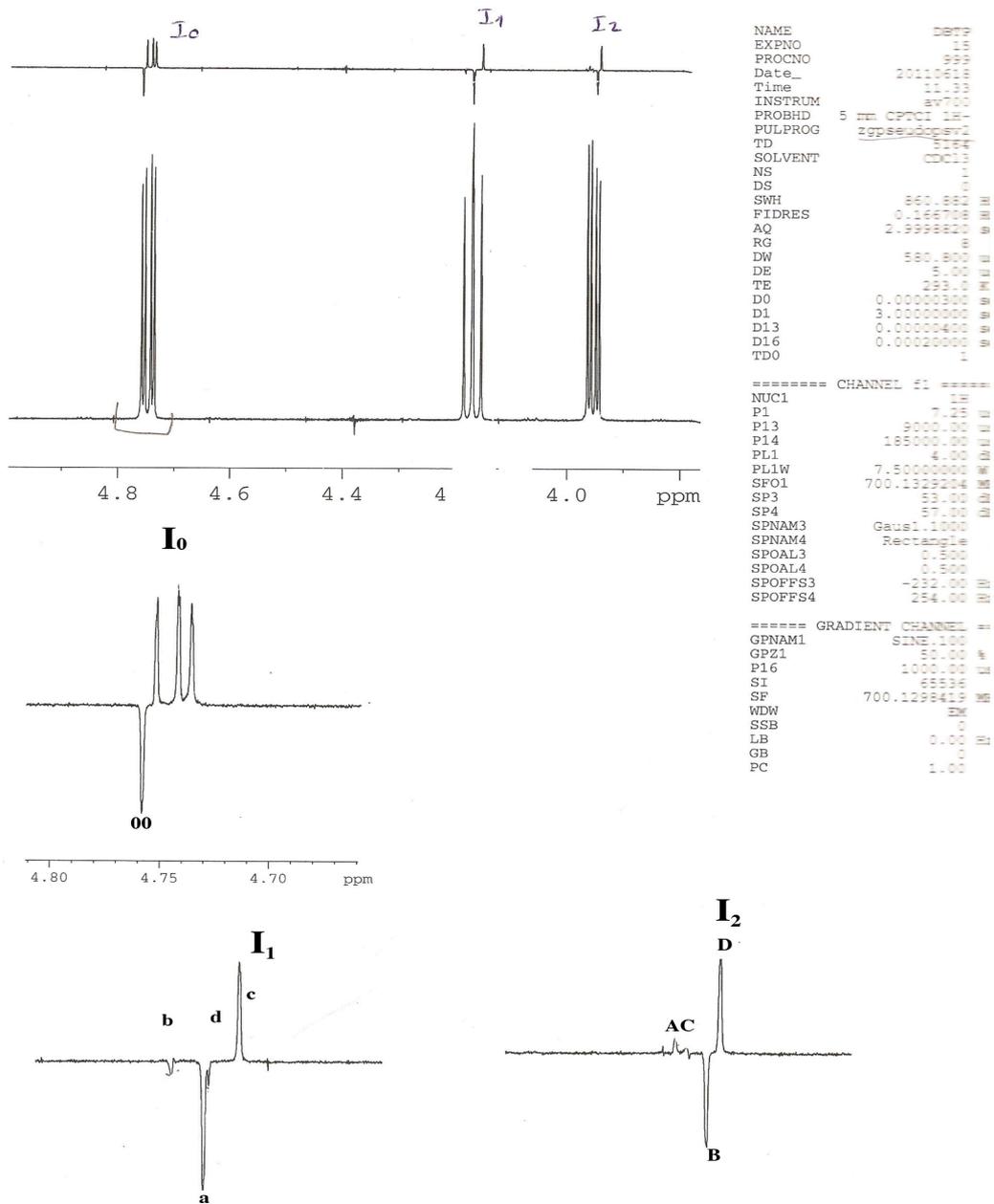
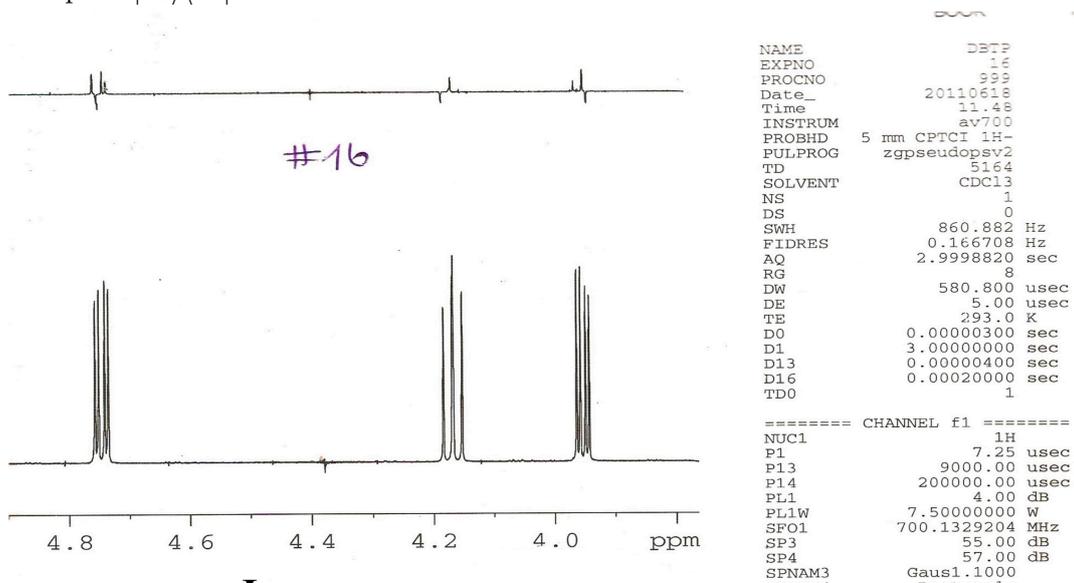


Figura 5.10: El espectro de cada una de las señales al haberse generado el estado pseudopuro  $|00\rangle\langle 00|$



## Parte II

# Comprobación en Matlab

### 5.2.5. Definiciones

Las siguientes definiciones se tomaron

$$E2 = \text{eye}(2, 2) \quad (5.11)$$

$$dz = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (5.12)$$

$$dy = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad (5.13)$$

$$dx = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.14)$$

$$ZZ = \text{kron}(dz, dz) \quad (5.15)$$

La transformación unitaria para representar un tiempo entre pulsos de  $\tau = \frac{1}{2J}$  es

$$U2J = \text{expm}\left(-i * ZZ * \frac{pi}{4}\right) \quad (5.16)$$

$$= \begin{bmatrix} 0.7071 - 0.7071i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.7071 + 0.7071i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.7071 + 0.7071i & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.7071 - 0.7071i \end{bmatrix} \quad (5.17)$$

Los pulsos de radiofrecuencia aplicados quedan representados de la siguiente forma

$$Noventax = \text{expm}\left(-i * dx * \frac{pi}{4}\right) \quad (5.18)$$

$$Noventaxmin = \text{expm}\left(i * dx * \frac{pi}{4}\right) \quad (5.19)$$

$$Noventay = \text{expm}\left(-i * dy * \frac{pi}{4}\right) \quad (5.20)$$

$$Noventaymin = \text{expm}\left(i * dy * \frac{pi}{4}\right) \quad (5.21)$$

### 5.2.6. Compuerta $XOR_1$

En cada una de las siguientes combinaciones se encuentran elementos diferentes de cero en las posiciones correspondientes a una compuerta  $XOR_1$ .

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \tag{5.22}$$

Secuencia de pulsos	Matlab instruction	Result
	$A = \text{kron}(E2, \text{Noventax}) * U2J * \text{kron}(E2, \text{Noventay}) * ZZ$	$\begin{matrix} 0.7071 - 0.7071i & 0.0000 + 0.0000i & 0 & 0 \\ 0 - 0.0000i & -0.7071 - 0.7071i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.0000 & -0.7071 - 0.7071i \\ 0 & 0 & -0.7071 + 0.7071i & 0.0000 \end{matrix}$
	$D = \text{kron}(E2, \text{Noventaymin}) * U2J * \text{kron}(E2, \text{Noventax}) * ZZ$	$\begin{matrix} 0.7071 - 0.7071i & -0.0000 - 0.0000i & 0 & 0 \\ 0.0000 - 0.0000i & -0.7071 - 0.7071i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 + 0.0000i & 0.7071 - 0.7071i \\ 0 & 0 & 0.7071 + 0.7071i & 0.0000 - 0.0000i \end{matrix}$
	$F = \text{kron}(E2, \text{Noventaxmin}) * U2J * \text{kron}(E2, \text{Noventaymin}) * ZZ$	$\begin{matrix} 0.7071 - 0.7071i & -0.0000 - 0.0000i & 0 & 0 \\ 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.0000 & 0.7071 + 0.7071i \\ 0 & 0 & 0.7071 - 0.7071i & 0.0000 \end{matrix}$
	$G = \text{kron}(E2, \text{Noventay}) * U2J * \text{kron}(E2, \text{Noventaxmin}) * ZZ$	$\begin{matrix} 0.7071 - 0.7071i & 0.0000 + 0.0000i & 0 & 0 \\ -0.0000 + 0.0000i & -0.7071 - 0.7071i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 + 0.0000i & -0.7071 + 0.7071i \\ 0 & 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0.0000 - 0.0000i \end{matrix}$

Figura 5.14: Compuerta  $XOR_1$

### 5.2.7. Compuerta $XNOR_1$

En cada una de las siguientes combinaciones, se encuentran elementos diferentes de cero en las posiciones correspondientes a una compuerta  $XNOR_1$ .

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.23)$$

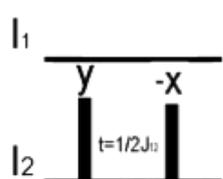
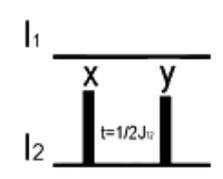
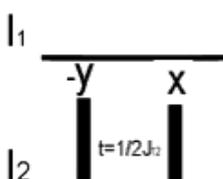
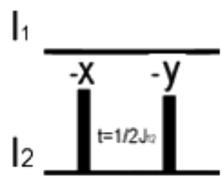
Secuencia de pulsos	Matlab instruction	Result
	$B = \text{kron}(E2, \text{Noventaxmin}) * U2J * \text{kron}(E2, \text{Noventay}) * ZZ$	$\begin{bmatrix} 0.0000 & 0.7071 - 0.7071i & 0 & 0 \\ 0.7071 + 0.7071i & -0.0000 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.7071 - 0.7071i & -0.0000 + 0.0000i \\ 0 & 0 & 0 - 0.0000i & 0.7071 - 0.7071i \end{bmatrix}$
	$C = \text{kron}(E2, \text{Noventay}) * U2J * \text{kron}(E2, \text{Noventax}) * ZZ$	$\begin{bmatrix} 0 + 0.0000i & 0.7071 + 0.7071i & 0 & 0 \\ 0.7071 - 0.7071i & -0.0000 - 0.0000i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.7071 - 0.7071i & -0.0000 + 0.0000i \\ 0 & 0 & 0.0000 + 0.0000i & 0.7071 - 0.7071i \end{bmatrix}$
	$E = \text{kron}(E2, \text{Noventax}) * U2J * \text{kron}(E2, \text{Noventaymin}) * ZZ$	$\begin{bmatrix} 0.0000 & -0.7071 + 0.7071i & 0 & 0 \\ -0.7071 - 0.7071i & -0.0000 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0.0000 - 0.0000i \\ 0 & 0 & 0 + 0.0000i & 0.7071 - 0.7071i \end{bmatrix}$
	$H = \text{kron}(E2, \text{Noventaymin}) * U2J * \text{kron}(E2, \text{Noventaxmin}) * ZZ$	$\begin{bmatrix} 0 + 0.0000i & -0.7071 - 0.7071i & 0 & 0 \\ -0.7071 + 0.7071i & -0.0000 - 0.0000i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0.0000 - 0.0000i \\ 0 & 0 & -0.0000 - 0.0000i & 0.7071 - 0.7071i \end{bmatrix}$

Figura 5.15: Compuerta  $XNOR_1$

### 5.2.8. Compuerta $XOR_2$

En cada una de las siguientes combinaciones, se encuentran elementos diferentes de cero en las posiciones correspondientes a una compuerta  $XOR_2$ .

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{5.24}$$

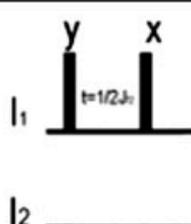
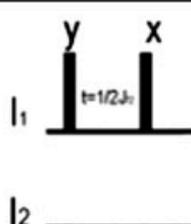
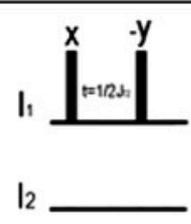
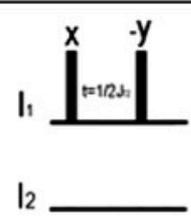
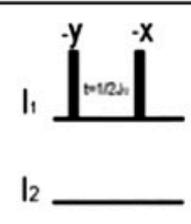
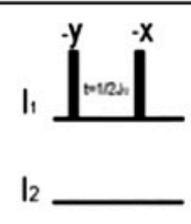
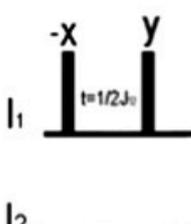
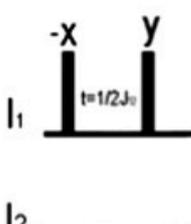
Secuencia de pulsos	Matlab instruction	Result
 <p> <math>l_1</math>   <math>l_2</math>  </p>	$a = \text{kron}(\text{Noventax}, E2) * U2J$ $* \text{kron}(\text{Noventay}, E2) * ZZ$	$\begin{bmatrix} 0.7071 - 0.7071i & 0 & 0.0000 + 0.0000i & 0 \\ 0 & -0.0000 & 0 & -0.7071 - 0.7071i \\ 0 - 0.0000i & 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0 \\ 0 & -0.7071 + 0.7071i & 0 & 0.0000 \end{bmatrix}$
 <p> <math>l_1</math>   <math>l_2</math>  </p>	$d = \text{kron}(\text{Noventaymin}, E2)$ $* U2J * \text{kron}(\text{Noventax}, E2) * ZZ$	$\begin{bmatrix} 0.7071 - 0.7071i & 0 & -0.0000 - 0.0000i & 0 \\ 0 & 0 + 0.0000i & 0 & 0.7071 - 0.7071i \\ 0.0000 - 0.0000i & 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0 \\ 0 & 0.7071 + 0.7071i & 0 & 0.0000 - 0.0000i \end{bmatrix}$
 <p> <math>l_1</math>   <math>l_2</math>  </p>	$f = \text{kron}(\text{Noventaxmin}, E2) * U2J * \text{kron}(\text{Noventaymin}, E2) * ZZ$	$\begin{bmatrix} 0.7071 - 0.7071i & 0 & -0.0000 - 0.0000i & 0 \\ 0 & -0.0000 & 0 & 0.7071 + 0.7071i \\ 0 + 0.0000i & 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0 \\ 0 & 0.7071 - 0.7071i & 0 & 0.0000 \end{bmatrix}$
 <p> <math>l_1</math>   <math>l_2</math>  </p>	$g = \text{kron}(\text{Noventay}, E2) * U2J * \text{kron}(\text{Noventaxmin}, E2) * ZZ$	$\begin{bmatrix} 0.7071 - 0.7071i & 0 & 0.0000 + 0.0000i & 0 \\ 0 & 0 + 0.0000i & 0 & -0.7071 + 0.7071i \\ -0.0000 + 0.0000i & 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0 \\ 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0 & 0.0000 - 0.0000i \end{bmatrix}$

Figura 5.16: Compuerta  $XOR_2$

### 5.2.9. Compuerta $XNOR_2$

En cada una de las siguientes combinaciones, se encuentran elementos diferentes de cero en las posiciones correspondientes a una compuerta  $XNOR_2$ .

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.25)$$

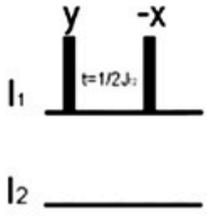
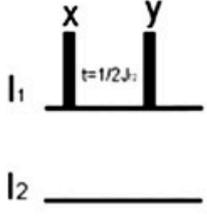
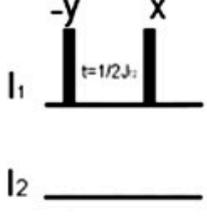
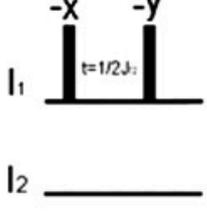
Secuencia de pulsos	Matlab instruction	Result
	$b = \text{kron}(\text{Noventaxmin}, E2) \\ * U2J * \text{kron}(\text{Noventay}, E2) * \\ ZZ$	$\begin{bmatrix} 0.0000 & 0 & 0.7071 - 0.7071i & 0 \\ 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0 & -0.0000 + 0.0000i \\ 0.7071 + 0.7071i & 0 & -0.0000 & 0 \\ 0 & 0 - 0.0000i & 0 & 0.7071 - 0.7071i \end{bmatrix}$
	$c = \text{kron}(\text{Noventay}, E2) * U2J \\ * \text{kron}(\text{Noventax}, E2) * ZZ$	$\begin{bmatrix} 0 + 0.0000i & 0 & 0.7071 + 0.7071i & 0 \\ 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0 & -0.0000 + 0.0000i \\ 0.7071 - 0.7071i & 0 & -0.0000 - 0.0000i & 0 \\ 0 & 0.0000 + 0.0000i & 0 & 0.7071 - 0.7071i \end{bmatrix}$
	$e = \text{kron}(\text{Noventax}, E2) * U2J \\ * \text{kron}(\text{Noventaymin}, E2) * \\ ZZ$	$\begin{bmatrix} 0.0000 & 0 & -0.7071 + 0.7071i & 0 \\ 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0 & 0.0000 - 0.0000i \\ -0.7071 - 0.7071i & 0 & -0.0000 & 0 \\ 0 & 0 + 0.0000i & 0 & 0.7071 - 0.7071i \end{bmatrix}$
	$h = \text{kron}(\text{Noventaymin}, E2) \\ * U2J * \text{kron}(\text{Noventaxmin}, \\ E2) * ZZ$	$\begin{bmatrix} 0 + 0.0000i & 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0 \\ 0 & -0.7071 - 0.7071i & 0 & 0.0000 - 0.0000i \\ -0.7071 + 0.7071i & 0 & -0.0000 - 0.0000i & 0 \\ 0 & -0.0000 - 0.0000i & 0 & 0.7071 - 0.7071i \end{bmatrix}$

Figura 5.17: Compuerta  $XNOR_2$

**Parte III**

**Programas en Matlab**

En esta sección se presentan los programas utilizados en el ajuste por mínimos cuadrados a la línea base de los resultados experimentales para la obtención completa de los hamiltonianos internos. Son una serie de programas concatenados que ya se utilizan indistintamente. No explicaré a detalle cada uno, sino que mencionaré los resultados que arroja cada uno de ellos.



## 5.2.10. Programas usados en IQC

### Molecule File

```
# Nuclear types
6.0013e+08      H
5.64686e+08    F
# Nuclei: <frequency><tab><name><tab><type>
-1800.510901   H1      H
-34.876681     H2      H
55.190249      H3      H
-247.749993    H4      H
-1059.651830   F1      F
713.703974     F2      F
# Reference frequencies:
refFreq H      H1;H2;H3;H4
offsetFreq     H      0
refFreq F      F1;F2
offsetFreq     F      0
# Couplings: <frequency><tab><name><tab><name> (must be in lex. order.)
-456.050940    H1      H2
-55.091249     H1      H3
-83.710197     H1      H4
-110.865660    H1      F1
-424.514591    H1      F2
-2059.961217   H2      H3
-411.756481    H2      H4
-377.144370    H2      F1
-203.299047    H2      F2
-1015.414949   H3      H4
604.501795     H3      F1
-82.524631     H3      F2
-532.519578    H4      F1
-134.193859    H4      F2
-1588.355202   F1      F2
# T2 error rates:
0.055215       H1
0.062965       H2
0.038169       H3
0.024657       H4
0.023226       F1
0.021606       F2
# End data
```

## Molécula isotrópica

4/29/14 9:57 PM /Volumes/MyPassport/Backup RMN/.../DFBA23F CDCl3.m 1 of 2

```
% change CreateHamiltonian.m for choosing coupling type
function params = DFBA23ordi2

params.nuclei = '/home/j87zhang/NMR/EXPERIMENTS/DFBA23/moleculeL.def';
params.datadir = '/home/j87zhang/2,3-DFBA'; %in 600 MHz

%Vector containing the experiment number of the data to fit, in the case of
%multiple experiments most of the below become cell arrays

%params.expnum = [1];      %H
%params.expnum = [37];    %F, by C48
%params.expnum = [30];    %F, by zg30
params.expnum = [15];     %F, by zg, in liquid
%params.expnum = [10];    %H, by zg

%Ratio of experimental FID to use and fit as a fraction between 0 and 1
(cell
%array)
params.ratio{1} = [1];

%Portion of the spectrum to fit as two element vectors marking beginning and
end of
%spectrum as fraction between 0 and 1 (cell array)
params.fitportion{1} = [0 1];
%params.fitportion{1} = [1/3 2/3];
%params.fitportion{1} = [0/3 1.5/3];      %F1

%Density matrix to fit (if empty will assume XI+IX + ...
params.rhoin = [];

%Evolve the thermal density matrix under the natural Hamiltonian by the de
delay
params.de{1} = 0e-6;

%Apply some zero and first order phase correction to the data
params.phcor{1} = [0 0];

%Which nuclei are observed in each experiment (cell array)
%params.nucobs{1} = [1 2 3 4];  %obs. H spectrum
params.nucobs{1} = [5 6];      %obs. F spectrum

%Initial scaling for the experiments
%params.initialscaling{1} = [0.015]; %for H spectrum
params.initialscaling{1} = [0.0423]; %for F spectrum
%Line broadening to apply
params.lb{1} = 0;

%Number of loops to go through the fit
params.loops = 2;
%params.loops = 10;  % change by Jingfu

%Flag to fit natural abundance peaks
params.natabunflag = 0;
```

```
%Maximum gaussian component to the peaks
params.maxgaussian = 0.1;

%What way to fit the peaks. Options are
%'spectrum' : least squares on the spectrum
%'FID'      : least squares on the FID
%'intcurve': integral curve method on the spectrum

params.fittype = 'spectrum';
%params.fittype = 'intcurve';

%Plot the first try to see how good the initial guess is
params.firstplot = 0;

%Plot the final fit
params.plot = 1;

%Range of chemical shifts allowed (vector with length spins.nb and chemical
shifts will be allowed to vary +/- this)
params.csrage = [10 10 10 10 100 100];

%Range for couplings (array similar to spins.jfreqs or spins.dfreqs)
params.couprange = 20*ones(15);

%Reference chemical shifts to o1 or bf (1 for o1, 0 for bf)
params.olref = 0;

%Optimization parameters
params.opt = optimset;
params.opt.MaxIter = 1e2;
params.opt.TolX = 1e-4;
params.opt.Display = 'iter';
params.opt.MaxFunEvals = 1e3;
params.opt.TolFun = 1e-5;
```

## CreateHamiltonian

4/29/14 12:00 PM /Volumes/MyPassport/Backu.../CreateHamiltonian.m~ 1 of 2

```
% Original Version:
% (C) Copyright 1999 by Timothy F. Havel, All Rights Reserved
% Updated by:
% E. Fortunato and M. Pravia, (!) No Rights Reserved
%
% Setup strong coupling Hamiltonian from a matrix with the coupling
constants
% above the diagonal and the given resonance frequencies (in any units).
%
function H = CreateHamiltonian(spins)

global jcouplings

% Frequencies = a vector of chemical shift frequencies for each spin
relative to
%
%           its species reference.
% Couplings = a symmetric off diagonal matrix of the couplings strength.
%
% Initialize Pauli Matrices:
%

W = sparse([ 1  0; 0  1 ]); X = sparse([ 0  1; 1  0 ]);
Y = sparse([ 0 -i; i  0 ]); Z = sparse([ 1  0; 0 -1 ]);

Frequencies = spins.freqs;
Couplings    = spins.jfreqs;

Jcouplings = zeros(spins.nb);

if(spins.jfreqs(1,2) ~= 0)
Jcouplings(1,3) = jcouplings(1);
Jcouplings(2,3) = jcouplings(2);
Jcouplings(1,2) = jcouplings(3);
end

% Setup the (diagonal of the) Zeeman Hamiltonian:
%
H = 0;
for a=1:spins.nb
    V = 1;
    for b=1:spins.nb
        if (a == b)
            V = kron( V, [1, -1]);
        else
            V = kron( V, [1, 1] );
        end;
    end;
end;

%Watch out for the sign convention!!
H = H + 2*pi*0.5 * Frequencies(a) * V;
end;
H = diag( H );
%
% Add on the coupling terms
% the Weak coupling for all pairs of spins first
for a=1:spins.nb
```

```
for b=(a+1):spins.nb
    ZZ=2*pi*0.5*Couplings(a,b) + pi*0.5*Jcouplings(a,b);
    for c=1:spins.nb
        if (c == a | c == b)
            ZZ=kron(ZZ,Z);
        else
            ZZ=kron(ZZ,W);
        end;
    end;
    H=H+ZZ;
end;
end;

%the strong coupling for pairs of the same species
for a=1:spins.nb
    for b=(a+1):spins.nb
        if(spins.nucs(a) == spins.nucs(b))
            XX=2*pi*0.5*Couplings(a,b) - 2*pi*0.5*Jcouplings(a,b);
            YY=2*pi*0.5*Couplings(a,b) - 2*pi*0.5*Jcouplings(a,b);
            for c=1:spins.nb
                if (c == a | c == b)
                    XX=kron(XX,X);
                    YY=kron(YY,Y);
                else
                    XX=kron(XX,W);
                    YY=kron(YY,W);
                end;
            end;
            H=H-0.5*XX-0.5*YY;
        end;
    end;
end;
end;
```

## Hfinder

4/28/14 12:49 PM /Volumes/MyPassport/Backup RMN/Hf.../HfinderSim.m 1 of 7

---

```
%This function fits the thermal spectra. It will spit out
%the nuclei file at the end. It requires an appropriate paramaters file
%and perhaps adjustment of the Create_Hamiltonian file

%Written by Colm Ryan 9 September, 2005
%Updated by Colm 10 Novermber 2005 to include frequcies in plotting
%Updated by Colm 5 May, 2006 to better handle strong coupling and to handle
%gaussian line shapes
%Updated by Colm 6 June, 2006 to handle "de" and phcor1
%Updated by Colm 23 January, 2008 to handle multiple experiments and to fit
%everything at once

%function Hfinder(parameterfile)

function resnorm = Hfinder(parameterfile)

global tx ty tz
global simFID freqs

disp('Starting to fit the spectra....');

%Randomize the state of the random number generator
rand('state',sum(100*clock));

%Load the parameter file
params = eval(parameterfile);

%Read in the initial nuclei file for Hamiltonian
spins = read_nucleus_file(params.nuclei);

%Should put in a spins.ignore possibility here

%Make a vector of all the couplings and how many times they've been updated
coupct = 0;
for nucl = 1:1:spins.nb
    for nuc2 = nucl+1:1:spins.nb
        coupct = coupct+1;
        coups_svd{coupct}.values = spins.jfreqs(nucl,nuc2);
        coups_svd{coupct}.updatect = 0;
    end
end

%First some nice paulis from Osama
[tx,ty,tz]=observablesM(spins.nb);

%Loop over the number of experiments
for expct = 1:1:length(params.expnum)

    %Set up the thermal density matrix if necessary
    if isempty(params.rhoin)
        rhobase = 0;
        for nucct = 1:1:length(params.nucobs{expct})
            rhobase = rhobase + tx{params.nucobs{expct}(nucct)};
        end
    else
        rhobase = params.rhoin{expct};
    end
end
```

```
end

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%5
%Load the simulation data
% load '/home/j87zhang/NMR/EXPERIMENTS/DFBA23_1drop/d.mat';
% spectr = d;

load '/home/j87zhang/NMR/EXPERIMENTS/DFBA23_1drop/a4.mat';
spectr = a4;

%datastr = sprintf('%s/%d',params.datadir,params.expnum(expct));
%spectr = getspec(datastr,1);
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%Apply the ratioing and make the time vector
expFID = ifft(iffshift(spectr.spec));
expFID = transpose(expFID(1:end*params.ratio{expct}));
td = length(expFID);
swh = spectr.swh;
t = [0:1:td-1]./swh;

%Scale the FID to 1
expFID = expFID/max(abs(expFID));

%Apply the line broadening (don't do last 100 points for baseline
%effects)
if(params.ratio{expct} > 0.99)
expFID = [exp(-params.lb{expct}*t(1:end-50)) ones(1,50)].*expFID;
else
expFID = exp(-params.lb*t).*expFID;
end

%Convert back to spectrum and extract the fit portion
expspec = fftshift(fft(expFID));
startpt = floor(params.fitportion{expct}(1)*length(expspec))+1;
endpt = floor(params.fitportion{expct}(2)*length(expspec));
expspec = real(expspec(startpt:endpt));

%Setup the frequency vector
N = length(expFID);
freqs = ((-N/2:N/2-1)*spectr.swh/N);

%Setup the observables matrix
obsmatbase = 0;
for obsnuc = params.nucobs{expct}
obsmatbase = obsmatbase + tx{obsnuc}-i*ty{obsnuc};
end

%Now we can finally call the optimization procedure

%Set up initial guess for the chemical shift and couplings
%Have to figure out which couplings we care about (basically anything
%that is observed) and store in vector optcoup
initialcscoup = [];
UBcscoup = [];
```

```

    LBcscoup = [];
    for obsnuc = params.nucobs{expct}
        initialcscoup(end+1) = spins.freqs(obsnuc) - (params.olref == 0) *
*spectr.ol;
        UBcscoup(end+1) = initialcscoup(end) + params.csrage(obsnuc);
        LBcscoup(end+1) = initialcscoup(end) - params.csrage(obsnuc);
    end

    coupct = 0;
    optcoups = [];
    for nucl = 1:1:spins.nb
        for nuc2 = nucl+1:1:spins.nb
            coupct = coupct+1;
            if(ismember(nucl,params.nucobs{expct}) | ismember(nuc2,params.nucobs{expct}))
                if(params.couprange(nucl,nuc2) ~= 0)
                    initialcscoup(end+1) = spins.jfreqs(nucl,nuc2);
                    UBcscoup(end+1) = spins.jfreqs(nucl,nuc2) + params.couprange(nucl,nuc2);
                    LBcscoup(end+1) = spins.jfreqs(nucl,nuc2) - params.couprange(nucl,nuc2);
                    optcoups(end+1) = coupct;
                end
            end
        end
    end

    initialampT2 = [];
    UBampT2 = [];
    LBampT2 = [];
    for obsnuc = params.nucobs{expct}
        initialampT2(end+1) = spins.T2(obsnuc);
        UBampT2(end+1) = spins.T2(obsnuc)*1.1; %Bound for T2, default is 1.5
        LBampT2(end+1) = spins.T2(obsnuc)*0.9; %Bound for T2, default is 0.5
    end

    if(params.natabunflag)
        initialampT2 = [initialampT2 initialampT2 params.initialscaling{expct}];
        UBampT2 = [UBampT2 UBampT2 2*params.initialscaling{expct}];
        LBampT2 = [LBampT2 LBampT2 0.5*params.initialscaling{expct}];
    else
        initialampT2 = [initialampT2 params.initialscaling{expct}];
        UBampT2 = [UBampT2 2*params.initialscaling{expct}];
        LBampT2 = [LBampT2 0.5*params.initialscaling{expct}];
    end

    %Initialize the gaussian amount to zero
    gaussianamt = 0;

    %Run the fit
    [fitresults,resnorm] = lsqnonlin(@fidelity,[initialcscoup initialampT2 gaussianamt],[LBcscoup LBampT2 0],[UBcscoup UBampT2 params.maxgaussian],

```

```
params.opt,spins,params,rhobase,obsmatbase,expFID,expspec,t,expct,optcoups);
```

```
%Plot the results
if(params.plot)
    figure
    simspec = real(fftshift(fft(simFID)));
    blccutoff = floor(length(simspec)/20);
    blc = mean([simspec(1:blccutoff) simspec(end-blccutoff:end)]);
    simspec = simspec - blc;
    startpt = floor(params.fitportion{expct}(1)*length(simspec))+1;
    endpt = floor(params.fitportion{expct}(2)*length(simspec));
    simspec = simspec(startpt:endpt);
    plot(freqs(startpt:endpt),simspec,'r');
    hold on
    plot(freqs(startpt:endpt),expspec,'b');
    pause(0.5)
end

%Update spins structure
%The first few are the chemical shifts
%Update spins structure
for obsnuc = params.nucobs{expct}
    spins.freqs(obsnuc) = fitresults(1) + (params.olref == 0)*spectr.ol;
fitresults(1) = [];
end

%The next set are the couplings we care about
coupct = 0;
for nucl = 1:1:spins.nb
    for nuc2 = nucl+1:1:spins.nb
        coupct = coupct + 1;
        if(ismember(coupct,optcoups))
            coups_svd{coupct}.updatect = coups_svd{coupct}.updatect+1;
            coups_svd{coupct}.values(coups_svd{coupct}.updatect) =
fitresults(1);
            spins.jfreqs(nucl,nuc2) = mean(coups_svd{coupct}.values);
            fitresults(1) = [];
        end
    end
end

%Now the next section is the T2's
for obsnuc = params.nucobs{expct}
    spins.T2(obsnuc) = fitresults(1); fitresults(1) = [];
end

%Gaussian amount in fit
disp(sprintf('The amount of gaussian used was %f',fitresults(end)));

if(params.natabunflag)
    disp(sprintf('\n\nFinal ratio between labelled and unlabelled is %f',fitresults(end-1)/fitresults(end-2)));

    disp('The T2s used for the natural abundance peaks were,');
    for nucct = 1:1:length(params.nucobs{expct})
```

```

        fprintf('%f\t%s\n',fitresults(nucct),spins.nucNames{params.nucobscobx{expct}(nucct)});
    end
end

```

```

end %expct loop
newnucleifile(spins,params.nuclei);

```

```

disp('Finished!');

```

```

return

```

```

%***** SUB FUNCTIONS *****%
function [termsx,termsy,termz]=observablesM(n)

```

```

%First version O.Moussa feb2004

```

```

u= [1,0;0,1];
x = 0.5*[0,1;1,0]; %these are spin 1/2 ops, not bare pauli matrices.
y = 0.5*[0,-i;i,0];
z = 0.5*[1,0;0,-1];

```

```

for(k=1:n)
    m=1;
    termx=1;
    termy=1;
    termz=1;
    while(m<=n)
        if(m==k)
            termx=kron(termx,x);
            termy=kron(termy,y);
            termz=kron(termz,z);
        else
            termx=kron(termx,u);
            termy=kron(termy,u);
            termz=kron(termz,u);
        end
        m=m+1;
    end
    termsx{k}=termx;
    termsy{k}=termy;
    termz{k}=termz;
end

```

```

end

```

```

return

```

```

%*****%
function [T2mat] = getT2(V,whichspins)

```

```

%This version returns the spin number for use in fidelity2

```

```

global tx ty tz

```

```

%Choose a random one for the forbidden coherences
T2mat = whichspins(fix(length(whichspins)*rand(size(V)))+1);

for ct = 1:1:length(whichspins);
    obsspin = whichspins(ct);
    obsmatT2 = V'*(tx{obsspin}-i*ty{obsspin})*V;

    T2mat(find(abs(obsmatT2)>0.5)) = obsspin;
end

return

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

function newnucleifile(spins,filename)

%Open the nuclei file
nucfile = fopen(filename,'w');

fprintf(nucfile,'# Nuclear types\n');
for nucct = 1:1:length(spins.larmor)
    fprintf(nucfile,'%g\t%s\n',spins.larmor(nucct),spins.typeNames{nucct});
end

fprintf(nucfile,'# Nuclei: <frequency><tab><name><tab><type>\n');
for nucct = 1:1:length(spins.freqs)
    fprintf(nucfile,'%f\t%s\t%s\n',spins.freqs(nucct),spins.nucNames{nucct},
spins.typeNames{spins.nucs(nucct)});
end

fprintf(nucfile,'# Reference frequencies:\n');
for nucct = 1:1:length(spins.typeNames)
    fprintf(nucfile,'refFreq\t%s\t',spins.typeNames{nucct});
    nuctypes = find(spins.nucs == nucct);
    refFreqstr = [];
    for ct = 1:1:length(nuctypes)
        refFreqstr = [refFreqstr sprintf('%s;',spins.nucNames{nuctypes
(ct)})];
    end
    fprintf(nucfile,refFreqstr(1:end-1));
    fprintf(nucfile,'\n');
    fprintf(nucfile,'offsetFreq\t%s\t0\n',spins.typeNames{nucct});
end

fprintf(nucfile,'# Couplings: <frequency><tab><name><tab><name> (must be in
lex. order.)\n');
for a = 1:1:length(spins.freqs)
    for b = a+1:1:length(spins.freqs)
        fprintf(nucfile,'%f\t%s\t%s\n',spins.jfreqs(a,b),spins.nucNames{a},

```

```
spins.nucNames{b});
    end
end

fprintf(nucfile, '# T2 error rates:\n');
for nucct = 1:1:length(spins.T2)
    fprintf(nucfile, '%f\t%s\n', spins.T2(nucct), spins.nucNames{nucct});
end

fprintf(nucfile, '# End data\n');

fclose(nucfile);

return

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

%
%
% Matlab function.
%
% Splits a string into a cell array of
% words which are separated by a given substr.
%
%%%
function A = split(string, substr);

    A = {};
    pos = [-length(substr)+1, findstr(substr, string), length(string)+1];
    for n = 1:length(pos)-1;
        A{n} = string(pos(n)+length(substr):pos(n+1)-1);
    end;

return;
```

**Parte IV**

**Primer Artículo**

# Complete Assignment and Benchmarking of An 8-Qubit System

Virginia Jáuregui-Villanueva<sup>1,2</sup>, Guanru Feng<sup>2,3</sup>, Jingfu Zhang<sup>2</sup> and Raymond Laflamme<sup>2</sup>

1. Institute of Nuclear Sciences, National Autonomous University of Mexico, Apdo Postal 70-543, 04510, México City, Mexico.

2. Institute for Quantum Computing University of Waterloo 200 University Ave. West Waterloo, Ontario, N2L 3G1, Canada

3. State Key Laboratory of Low-dimensional Quantum Physics and Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Received: May 04, 2013 / Accepted: May 10, 2013 / Published: May 15, 2013.

**Abstract:** In this paper, the assignment of a complex 8-spin-half system (7, 7-dichloro-6-oxo-2-tio-bicycle [3.2.0] heptane-4-carboxylic acid) using Nuclear Magnetic Resonance (NMR) techniques is presented and the hamiltonian obtained, was used to demonstrate universal control. The system has  $3^{13}\text{C}$  and  $5^1\text{H}$ , in our work, we carried out traditional 1-D and 2-D experiments and also made use of coherent control together with simulation to get the full hamiltonian of this weakly coupled system. Spin-echo J-resolved 2-D experiments were used to obtain the heteronuclear and homonuclear coupling values; COSY45 experiments were used to obtain the signs of homonuclear coupling constants. The signs of heteronuclear coupling constants were obtained using the polarization transfer method. All the data obtained in the experiments were used in the simulation of the 1-D spectra and then optimized using the least square fitting method. After obtaining the full hamiltonian of the 8-spin system, we used it in QIP, prepared pseudopure states and implemented 1-qubit and 2-qubit gates on one of its 6-qubit subsystems.

**Key words:** NMR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , quantum computing, selective 2D-Jresolved, sel-COSY45,  $^{13}\text{C}$  enriched compound, 8-qubit system, quantum gates, pseudopure states.

## 1. Introduction

NMR spectroscopy is of high importance in the elucidation of molecular structure. The main information comes from the Larmor frequencies of the nuclei as well as the J coupling constants (including values and signs), which can be obtained from the NMR spectra of diamagnetic materials in liquid state. Moreover, in the context of quantum information processing (QIP), NMR is an ideal test-bed for quantum control [1]. The number of the controlled qubits in NMR has been increased up to 12 [2] in the past 5 years. In order to use any system for QIP, we need to know the full hamiltonian of the molecule.

The liquid NMR internal hamiltonian for a weakly

coupled 8-spin system:

$$H_0 = \frac{1}{2} \left( \sum_{i=1}^8 \omega_i \sigma_{iz} + \sum_{i,j=1}^8 \pi J_{ij} \sigma_{iz} \sigma_{jz} \right)$$

Here,  $\omega_i$  is the Larmor frequency for the  $i$ th nuclei,  $\sigma_{iz}$  is the Pauli operator for the  $i$ th nuclei (is equivalent to  $1/2$  of  $I_z$ ), and  $J_{ij}$  is the scalar coupling constant between the  $i$ th and the  $j$ th nuclei.

In a weakly coupled spin system, several methodologies are available for measuring these parameters: J-resolved 2-D experiment [3, 4], COSY [5], ZCOSY [6], soft-COSY [7], ECOSY [5, 8], and the spin-selective multiple-quantum (MQ)-SQ correlation experiment [8]. These methodologies are meant to simplify complex spectra in large systems with many couplings of different values by the use of 2-D spectra.

In this paper, we demonstrate an alternative to simplify the analysis of a complex 8-spin system

---

**Corresponding author:** Raymond Laflamme, Ph.D., research fields: quantum computing, nuclear magnetic resonance (NMR), internal hamiltonian determination. E-mail: laflamme@iqc.ca.

$C_7H_5Cl_2SO_3$  (7, 7-dichloro-6-oxo-2-tio-bicycle [3.2.0] heptane-4-carboxylic acid, Fig. 1). First, we used J-resolved and COSY45 experiments to determine the values and signs of the homonuclear J coupling constants and the values of the  $^{13}C$ -H heteronuclear couplings. Then we used coherent control (antiphase state observation and polarization transfer), together with simulation and fitting of the 1-D spectra, to test some uncertain heteronuclear couplings (some have small and close values), and to decide all the signs of the heteronuclear couplings, which cannot be obtained from COSY45. In such way, we obtained the full Hamiltonian of this complex spin system. After we obtained the full hamiltonian, we used this system for QIP. Two protons (qubits) of this molecule (H1 and H5) have very small J couplings with other nuclei, therefore we used the other 6 qubits to do the pseudo pure state preparation and implementation of 1-qubit (NOT gate) and 2-qubit gates (C-NOT gate).

## 2. Experiments

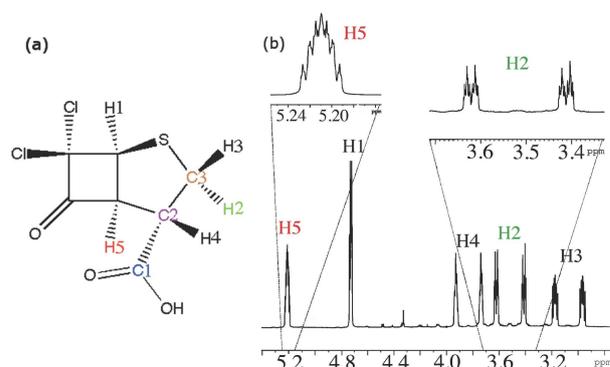
Approximately 20 mg of the sample ( $C_7H_5Cl_2SO_3$ ) were dissolved in 1 mL of acetone- $d_6$  and analyzed in an AV 700MHz Bruker NMR spectrometer with a 5 mm CPTCI 1H probe (cry probe). The one dimensional (1D) proton experiment and the chemical shift assignment of this sample are shown in Fig. 1.

Three of the carbons in the molecule (C1, C2 and C3 marked in Fig. 1) are  $^{13}C$  enriched and the splitting due to the  $^1J_{CH}$  is manifest in the 1D proton spectrum. Proton H5 is partially deuterated and this isotopic enrichment will be evident in the  $^{13}C$  1D spectrum (Fig. 4).

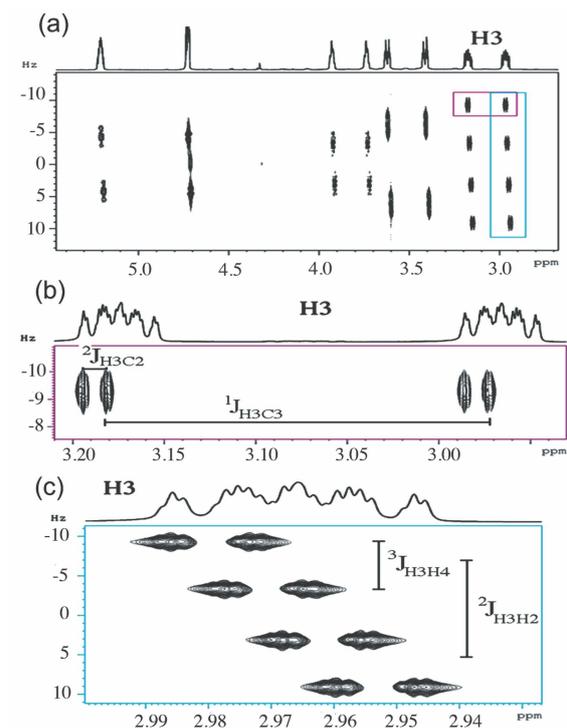
The two dimensional (2D) spin-echo pulse sequence is the conventional experiment used for the establishment of the indirect coupling constants ( $J_{ij}$ ) [3]. The result of the 2D J-resolved proton experiment is shown in Fig. 2.

Once, the values of the homo and heteronuclear indirect coupling have been established, the relative sign can be determined using the two dimensional

COSY45 experiment [9]. The tilt of the cross peaks



**Fig. 1** (a) Chemical structure of  $C_7H_5Cl_2SO_3$  and the numbering used for  $^1H$  and  $^{13}C$ . (b) The one dimensional proton NMR spectrum acquired used a  $90^\circ$  pulse of 7.25  $\mu s$ . The spectral width was 3,501.4 Hz and a digital resolution of 0.21 Hz.

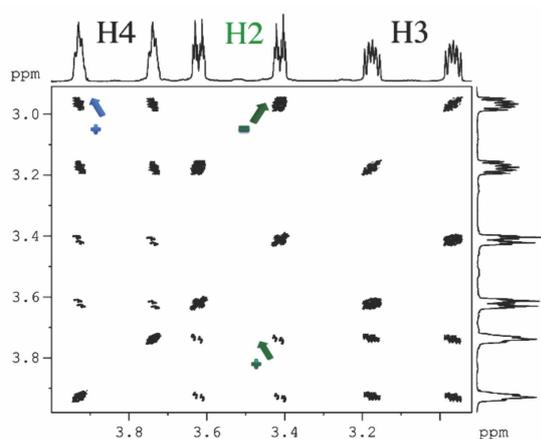


**Fig. 2** Spin-echo J-resolved 2D experiment. The sw and digital resolution used were 2,815.3 and 0.17 Hz in F2 and 35.0 and 0.07 Hz in F1 respectively. The window function used was TRAF in both frequencies. (a): Full 2D proton spectrum showing the Hetero nuclear coupling in the cross-section parallel to F2 and the homo nuclear coupling parallel to F1. (b): Amplification of the first two signals of H3 showing the assignment of the heteronuclear coupling. (c): Amplification of a cross section parallel to F1 clearly showing the homonuclear coupling of H3.

are indicative of the relative sign of the J-coupling (Fig. 3).

For  $^{13}\text{C}$  the 1D experiment was more complex when proton decoupling was not used as it was expected. In Fig. 4, there is a comparison of both 1D experiments (coupled and decoupled) that were later used in simulation.

The use of a selective J-resolved experiment was proposed due to the large size of the spectral width of the  $^{13}\text{C}$  spectrum and the lack of signals in the middle of it. Two different channels for exciting a pair of carbons at the same time were used. The pulse sequence used is shown in Fig. 5a showing it for the



**Fig. 3** Inset of the COSY 45 experiment of this sample. The FID resolution was 0.13 and 0.70 Hz in F2 and F1 respectively. Zero filling was used and the window function was TRAF in both dimensions.

pair of C1 and C3 and the two spectra are shown in Fig. 5b.

During the  $t_1$  period of Fig. 5a, the chemical shift of C1 and C3 will be refocused and the coupling that is noticeable is between the two carbons that were selectively excited. During  $t_2$ , the evolution of the full system will take place and the chemical shifts and coupling of the "passive" nuclei will be present. That is the reason why during  $t_2$ , the coupling between C2 and C3 (as well as the heteronuclear coupling between H2 and C3, H3 and C3) is evident.

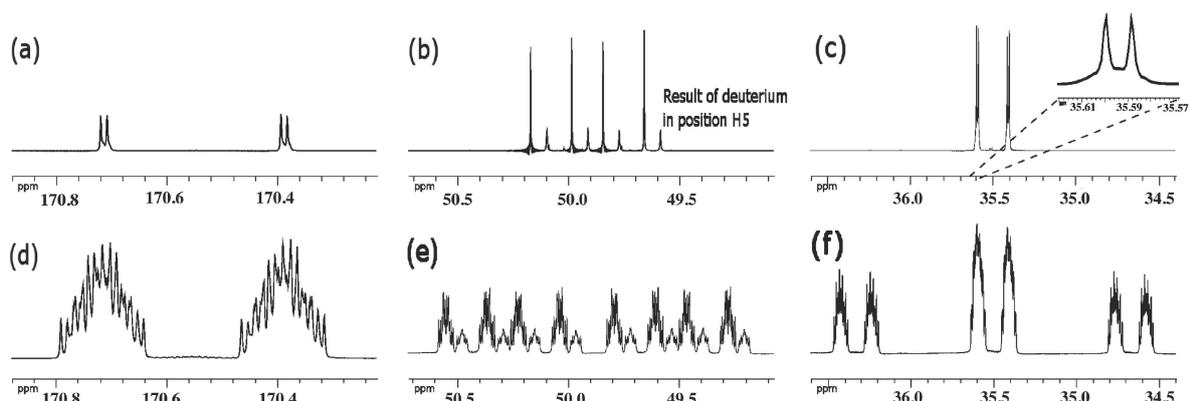
The sign of the homonuclear  $^{13}\text{C}$  coupling was determined by the use of the non selective COSY45. In Fig. 6 the relative signs of the coupling between  $^1\text{J}_{\text{C1C2}}$  and  $^2\text{J}_{\text{C1C3}}$  is shown.

With all these experiments, the values and signs of homonuclear coupling were obtained and those values were used to simulate the spectrum and obtain the full internal Hamiltonian.

### 3. Coherent Control and Simulation

#### 3.1 Polarization Transfer to Test Signs of Heteronuclear Couplings

The signs of the heteronuclear couplings cannot be obtained from the 2-D experiments mentioned above, therefore, the methods of polarization transfer were used to test the sign of some heteronuclear couplings.



**Fig. 4**  $^{13}\text{C}$  1-D spectra of the sample. (a) and (d) are the spectra of C1, decoupled from and coupled to proton respectively. (b) and (e) are the spectra of C2, decoupled from and coupled to proton respectively. (c) and (f) are the spectra of C3, decoupled from and coupled to proton respectively. The decoupling program used was waltz 16. The small signals present in C2 are the result of the partial substitution of deuterium at the position of H5 (Fig. 1).

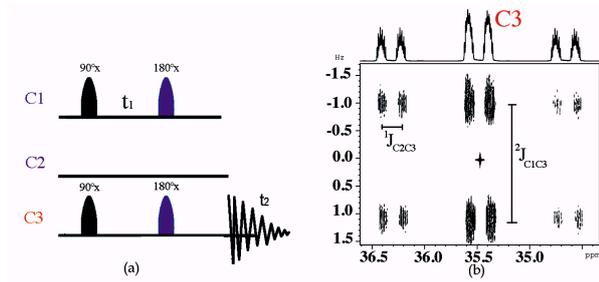


Fig. 5 Selective J-resolved experiment for C1 and C3 (with the detection of C3). (a) is the pulse sequence. (b) is the spectrum. The shaped pulses were Sinc1.1000, each being of 620 ms and with an attenuation of 28 dB for a 90° pulse and 21.5 dB for the 180°. The offset for each carbon were: C1 at 170.60 ppm, C2 at 49.93 ppm and C3 at 35.40 ppm.

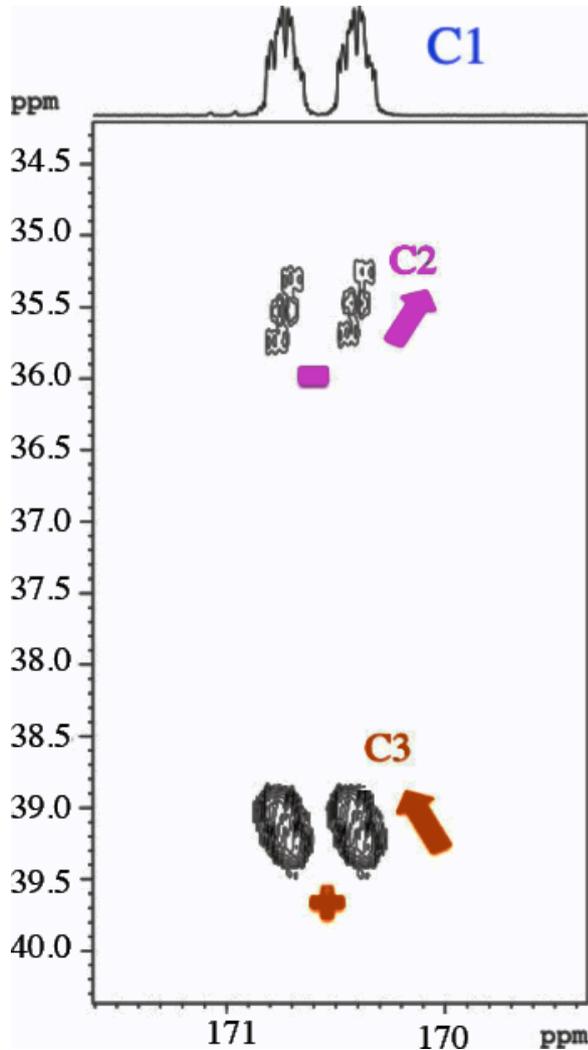


Fig. 6 Conventional COSY45 spectrum showing the coupling between C1 and C2, C1 and C3.

In order to explain the way polarization transfer works, an example between H2 and C3 is illustrated here. We will consider I as the identity operator and X, Y and Z as the Pauli matrices applied to the nuclei indicated as a subscript [15]. Two paths to prepare a state  $I_{H1}Z_{H2}I_{H3}I_{H4}I_{H5}I_{C1}Z_{C2}Y_{C3}$  ( $Z_{H2}Z_{C2}Y_{C3}$  for short) from an initial state  $I_{H1}Z_{H2}I_{H3}I_{H4}I_{H5}I_{C1}I_{C2}I_{C3}$  ( $Z_{H2}I_{C2}I_{C3}$  for short) are shown in Eqs. (1) and (2) respectively. During the preparation, the sign of  ${}^2J_{H2,C2}$  was coded into the result. So information of the sign of  ${}^2J_{H2,C2}$  can be obtained.

Path 1:

$$\begin{aligned}
 & Z_{H2}I_{C2}I_{C3} \xrightarrow{\frac{\pi}{2} \text{H2}} X_{H2}I_{C2}I_{C3} \xrightarrow{\tau_1 = \frac{1}{2J_{H2C3}}} \\
 & \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2C3})\right) Y_{H2}I_{C2}Z_{C3} \xrightarrow{\tau_2 = \frac{1}{2J_{H2C2}}} \\
 & (-)\sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2C2})\right) \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2C3})\right) X_{H2}Z_{C2}Z_{C3} \\
 & \xrightarrow{\frac{\pi}{2} \text{H2}, \frac{\pi}{2} \text{C3}} \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2C2})\right) \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2C3})\right) Z_{H2}Z_{C2}Y_{C3}
 \end{aligned} \quad (1)$$

Path 2:

$$\begin{aligned}
 & Z_{H2}I_{C2}I_{C3} \xrightarrow{\frac{\pi}{2} \text{H2}} X_{H2}I_{C2}I_{C3} \xrightarrow{\tau_3 = \frac{1}{2J_{H2C3}}} \\
 & \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2C3})\right) Y_{H2}I_{C2}Z_{C3} \xrightarrow{\frac{\pi}{2} \text{H2}, \frac{\pi}{2} \text{C3}} \\
 & \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2C3})\right) Z_{H2}I_{C2}X_{C3} \xrightarrow{\tau_4 = \frac{1}{2J_{C2C3}}} \\
 & \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{C2C3})\right) \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \text{sign}(J_{H2C3})\right) Z_{H2}Z_{C2}Y_{C3}
 \end{aligned} \quad (2)$$

The pulse sequences to obtain both paths is shown in Fig. 7.  $\tau_1$  and  $\tau_2$  are durations in which all the nuclei except H2 and C3 are decoupled, so during  $\tau_1$  and  $\tau_2$  the system will evolve only with the presence of the coupling between H2 and C3.  $\tau_3$  is a duration in which all the nuclei except H2 and C2 are decoupled, so during  $\tau_3$  the system will evolve only with the presence of the coupling between H2 and C2.  $\tau_4$  is a duration in which all the nuclei except C2 and C3 are decoupled, so during  $\tau_4$  the system will evolve only with the presence of the coupling between C2 and C3.  $\pi/2$   $\alpha = \pm x$ ;  $\pm y$  means the  $\pi/2$  rotation pulse about the axis  $\alpha$ . At the end of the sequence, C3 is observed.

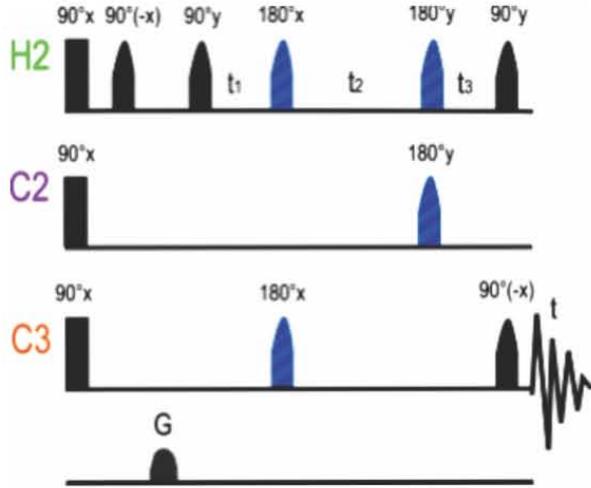


Fig. 7 The pulse sequences for two paths ((a) for Path 1 and (b) for Path 2). The  $90^\circ$  hard pulses were of 10 ms for hydrogens and of 20 ms for carbons, with an attenuation of 4.9 dB and 2.6 dB, respectively. The shaped pulses for H2 were Sinc1.1000, being of 10200  $\mu$ s and with an attenuation of 50.5 for a  $90^\circ$  pulse and 42.5 for the  $180^\circ$ . The shaped pulses for C2 were Sinc1.1000, being of 1100  $\mu$ s and with an attenuation of 26.5dB for a  $90^\circ$  pulse and 19.9dB for the  $180^\circ$ . The shaped pulses for C3 were Sinc1.1000, being of 1,200  $\mu$ s and with an attenuation of 27.0 dB for a  $90^\circ$  pulse and 20.0dB for the  $180^\circ$ . The offset was set at 3.52 ppm for H2, 49.93 ppm for C2 and 35.40 ppm fo C3.  $t_1 = 1/(2*^2J_{H2,C3})$ ,  $t_2 = 1/(2*^2J_{H2,C3}) + 1/(2*^2J_{H2,C2})$ ,  $t_3 = 1/(2*^2J_{H2,C2})$ ,  $t_5 = t_4 = t_1*1/(2*^2J_{H2,C3})$ ,  $t_6 = 1/(^2J_{C2,C3})$ . G was the gradient field.

The original spectrum of C3 (thermal state) is shown in Fig. 4 (c and f). The main multiplicity is a doublet of triplets caused by the couplings between C3 and H2, H3and C2 (the three nuclei owning dominating couplings with C3,146.47 Hz, 145.85 Hz and 32.70 Hz respectively). Each single big peak has many small peaks due to the couplings to the other nuclei. As to the state  $Z_{H2}Z_{C2}Y_{C3}$ , because H2 is in state Z, the two big peaks in the middle of the spectrum were eliminated. There are only four peaks left (a pair on the left and the other pair on the right).Due to the antiphase of Z in H2, the two pairs (the left pair and the right pair) have different directions. In both pairs, there are one peak up wards and one peak downwards, which is caused by a Z state C2.So the four peaks are  $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$  or  $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$  depending on the relative phase of each experiment (Fig. 8). Now

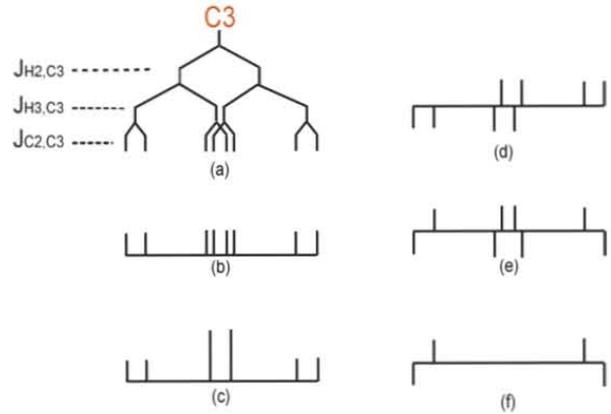


Fig. 8 The formation of the  $Z_{H2}Z_{C2}Y_{C3}$  peaks of C3. (a) The normal splitting of the peaks of C3. Due to the three J couplings,  $^1J_{H2,C3}$ ,  $^1J_{H3,C3}$  and  $^1J_{C2,C3}$ , 146.47 Hz, 145.85 Hz and 32.70 Hz respectively, the signal of C3 should split into 8 peaks; (b) the spectrum structure of C3 in the thermal state, supposing the spectrum has a high resolution so that  $^1J_{H2,C3}$  and  $^1J_{H3,C3}$  can be distinguished. There are 8 peaks; (c) the spectrum structure of C3 in the thermal state, supposing here solution of the spectrum is not high enough to distinguish  $^1J_{H2,C3}$  and  $^1J_{H3,C3}$ , which is usually the case. The 4 peaks in the middle over lap and become 2 big peaks, so there are 6 peaks; (d) the spectrum structure of the  $Z_{H2}I_{C2}Y_{C3}$  state, supposing the spectrum resolution is high. Because H2 is in the state Z, half of all the peaks have the direction “ and the other half have the direction #; (e) the spectrum structure of the  $Z_{H2}Z_{C2}Y_{C3}$  state, supposing the spectrum resolution is high. BecauseH2 and C2 are both in the state Z, the difference between (e) and (d) is that in (e) once again half of the peaks’ direction flips; (f) the spectrum structure of the  $Z_{H2}Z_{C2}Y_{C3}$  state, supposing the spectrum resolution is low. The 4 peaks in the middle over lap and add up to zero. The direction for the rest 4 peaks is  $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ , not considering the relative phase.

considering the readout of the two paths shown on Eqs. (1) and (2), they are almost the same and the only difference is the signs of  $^2J_{H2,C2}$  and  $^1J_{C2,C3}$ .

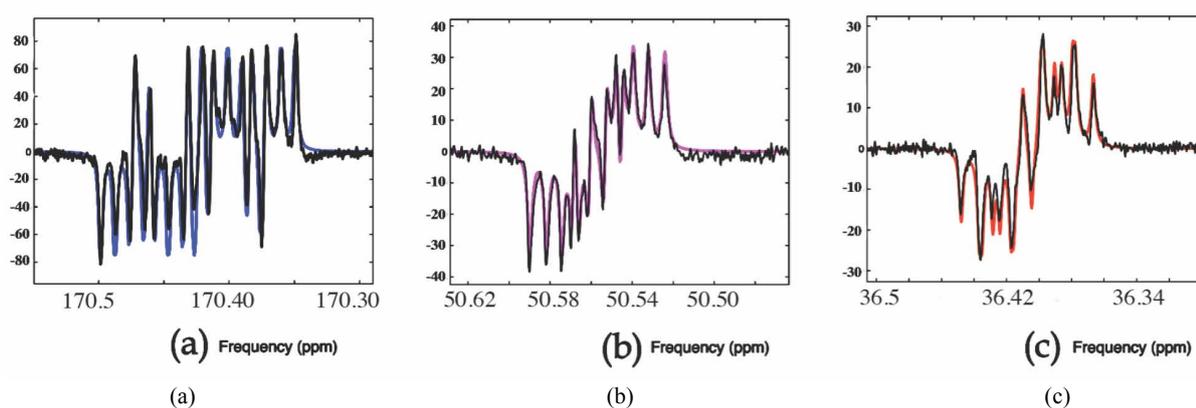
If they have the same sign, the spectra of the two paths should be the same (both are  $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$  or  $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ), if not, the two spectra should be different (one is  $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$  and the other is  $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$  or one was  $\downarrow\uparrow\uparrow\downarrow$  and the other is  $\uparrow\downarrow\downarrow\uparrow$ ). In Fig. 9, the two spectra have different directions, so  $^2J_{H2,C2}$  and  $^1J_{C2,C3}$  have different signs. The sign of  $^1J_{C2,C3}$  have been tested in the cosy45 experiment [16], and is positive, so the sign of  $^2J_{H2,C2}$  is negative.



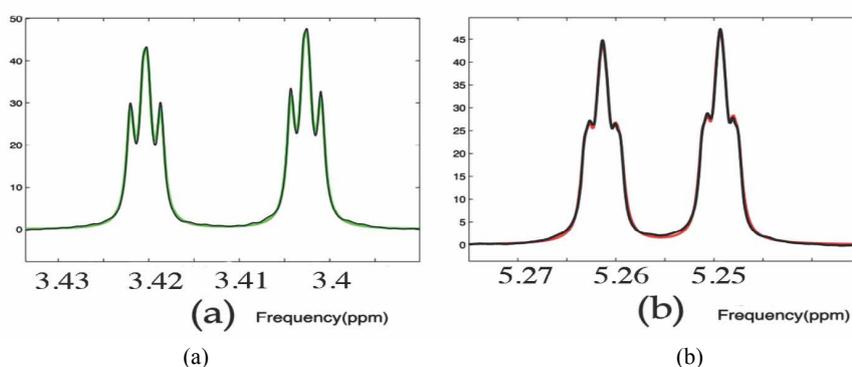
of carbons and hydrogens (including both the  $^{13}\text{C}$  labeled sample and the unlabeled sample spectra). Because the width of the full  $^{13}\text{C}$  spectrum is large ( $\approx 200$  ppm), a proton spectrum completely decoupled from all three carbon-13s cannot be obtained. So the proton spectrum of the unlabeled sample was used in place of the  $^{13}\text{C}$ -decoupled proton spectrum of the  $^{13}\text{C}$ -labeled sample in the simulation. In Fig. 13, the simulation of the  $^1\text{H}$  spectrum of the unlabeled sample is shown (zoomed in for H2 and H5). It is noticeable the good agreement between the experiment and the simulation of the unlabeled sample that. Fig. 11 shows the homonuclear couplings of protons obtained by doing the least square fitting of the unlabeled sample spectrum.

Then simulation of the spectra of the  $^{13}\text{C}$  labeled

sample was carried out, using the previously optimized homonuclear hydrogen couplings. After optimizing all the data (homonuclear couplings and heteronuclear couplings), a good agreement between the simulation and the experiment of the  $^{13}\text{C}$  labeled sample was achieved (Figs. 14 and 15). Fig. 16 resumes the chemical shifts as well as the J coupling constants of the molecule. Some values shown in Fig. 11 consider larger values of J for coupling with larger number of bonds. For example  ${}^3J_{\text{H}_3,\text{C}_1} > {}^2J_{\text{H}_3,\text{C}_2}$ ,  ${}^3J_{\text{H}_5,\text{C}_3} > {}^2J_{\text{H}_5,\text{C}_2}$ ,  ${}^3J_{\text{H}_5,\text{C}_1} > {}^2J_{\text{H}_5,\text{C}_2}$ ,  ${}^3J_{\text{H}_2,\text{C}_1} > {}^2J_{\text{H}_2,\text{C}_2}$ . This can be explained considering that the J coupling constants depend on the dihedral torsion angles and the correlation can be described by the Karplus equation  ${}^3J_{i,j}(\phi) = A\cos^2\phi + B\cos\phi + C$ , where  ${}^3J_{i,j}$  is the three-



**Fig. 12** (a) Antiphase peaks of  $Z_{\text{H}_5}\text{X}_{\text{C}_1}$ . (b) Antiphase peaks of  $Z_{\text{H}_5}\text{X}_{\text{C}_2}$ . (c) Antiphase peaks of  $Z_{\text{H}_5}\text{X}_{\text{C}_3}$ . Black line: experimental spectra; blue line: simulation of  $Z_{\text{H}_5}\text{X}_{\text{C}_1}$ , purple line: simulation of  $Z_{\text{H}_5}\text{X}_{\text{C}_2}$  and orange line: simulation of  $Z_{\text{H}_5}\text{X}_{\text{C}_3}$ . In the fitting of (a)  ${}^3J_{\text{H}_5,\text{C}_1}$  is optimized at 4.67 Hz; (b)  ${}^2J_{\text{H}_5,\text{C}_2}$  is optimized at 3.85 Hz; (c)  ${}^2J_{\text{H}_5,\text{C}_3}$  is optimized at 6.68 Hz.



**Fig. 13** Full Spectrum simulation for  $^1\text{H}$  in unlabeled sample. (a) Zoomed-in spectrum for H2 (b) Zoomed-in spectrum for H5. Black lines: experimental spectra; green and red lines: simulated spectra of H2 and H5, respectively.

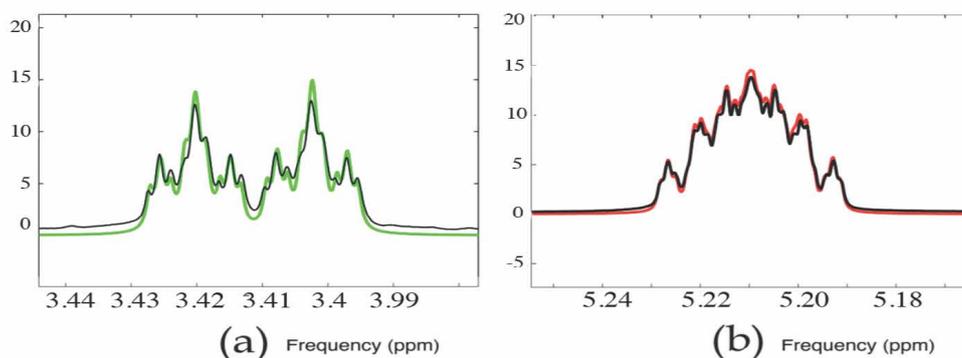


Fig. 14 Full spectrum simulation for  $^1\text{H}$  in the  $^{13}\text{C}$  labeled sample. (a) Zoomed-in spectrum for H2; (b) Zoomed-in spectrum for H5. Black lines: experimental spectra; green and red lines: simulated spectra of H2 and H5, respectively.

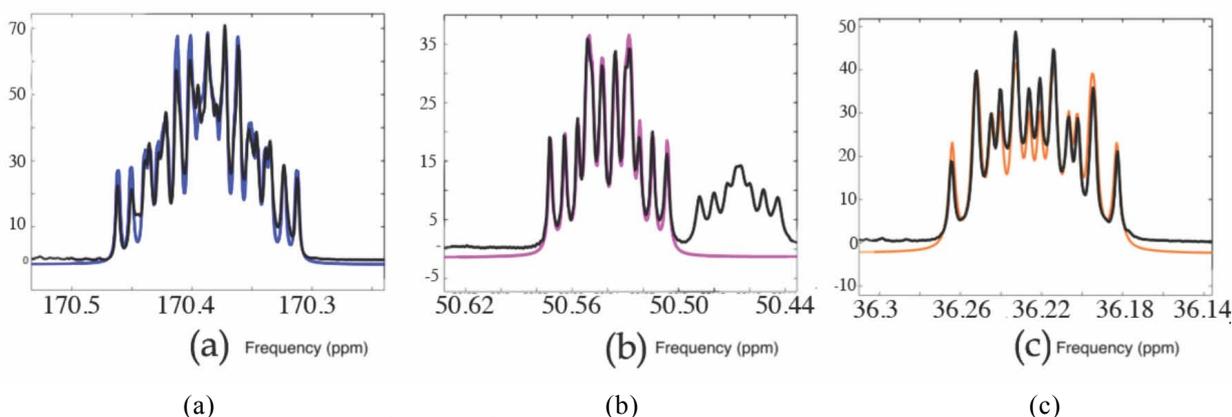


Fig. 15 Full spectrum simulation for  $^{13}\text{C}$  in the  $^{13}\text{C}$  labeled sample. (a) Zoomed-in spectrum for C1; (b) Zoomed-in spectrum for C2. The signal to the right is the residual deuterated molecule; (c) Zoomed-in spectrum for C3. Black lines: experimental spectra; blue, purple and orange lines: simulated spectra of C1, C2 and C3, respectively.

	C1	C2	C3	H1	H2	H3	H4	H5
C1	170.60	57.57	-1.93	-0.30	4.07	8.57	-7.20	4.67
C2		49.93	32.70	2.73	-3.60	-1.44	133.68	-3.85
C3			35.40	-3.43	146.47	145.85	-2.27	6.68
H1				4.73	0	-0.18	-0.65	8.39
H2					3.52	-12.48	1.25	0.96
H3						3.07	5.97	-0.39
H4							3.84	1.23
H5								5.21

Fig. 16 Chemical shifts and final couplings of the molecule. The diagonal ones are the chemical shifts (in ppm). The other ones are the final couplings (in Hz).

bond J coupling constant,  $\phi$  is the dihedral angle between the nuclei  $i$  and  $j$ , and A, B, and C are empirically-derived parameters whose values depend on the atoms and substituents [10]. Although the

original equation was used for three-bond  $^3J_{\text{H,H}}$ , there is an extension to three-bond  $^3J_{\text{H,C}}$ :  $^3J_{ij}(\phi) = A\cos^2\phi + B\cos\phi + C\sin(2\phi) + D\sin(\phi) + E$  [11]. According to the X-ray structure of the molecule, the torsion angles for H3-C1, H2-C1, H5-C1, and H5-C3 are  $161.97^\circ$ ,  $41.27^\circ$ ,  $38.00^\circ$  and  $159.45^\circ$ . We used the equation in Ref. [11], to obtain:

$$^3J_{i,j}(\varphi) = 5.78\cos^2\varphi - 1.65\cos\varphi + 0.32\sin(2\varphi) - 0.031\sin(\varphi) + 0.57 \quad (3)$$

to estimate the  $^3J_{ij}$  constants in this molecule, and got  $^3J_{\text{H3,C1}} \approx 7.16$  Hz,  $^3J_{\text{H5,C3}} \approx 6.95$  Hz,  $^3J_{\text{H5,C1}} \approx 3.15$  Hz and  $^3J_{\text{H2,C1}} \approx 2.90$  Hz. Those values are close to the ones in Fig. 16. Using those values in Fig. 16 the approximately calculated A, B, C, D, and E can be obtained:

$${}^3J_{i,j}(\varphi) = 11.86 \cos^2 \varphi - 8.27 \cos \varphi + 11.87 \sin(2\varphi) - 15.24 \sin(\varphi) + 1.69 \quad (4)$$

The difference between Eqs. (3) and (4) could be due to the fact that this molecule is a 5 membered ring compared to that in Ref. [11] where the molecule is a 6 membered ring.

### 3.4 Pseudo Pure State Preparation and Simple Gates Implementation

To test the internal hamiltonian obtained in Fig. 16 a labeled pseudo pure state (pps) was prepared by the use of a 'pseudo cat state' [12]. This pseudo cat state is achieved when an equal superposition of spins up (noted by 0) and spins down (noted by 1) is generated. The preparation begins with the elimination of all signals except the one needed (H3 in this case) and then a series of quantum gates (pulses and delays) will be used to generate the state IXXXIXXX (coding Fig. 17).

The selection of H3 as the nucleus to prepare the pps considered the relatively large coupling it has with H2(-12.48 Hz) and H4 (5.97 Hz), while the coupling between H1 and H5 cannot be resolved in the spectrum (less than 1 Hz) [17]. Through the use of phase cycling the low coherences are filtered to get the highest order as  $|I000I000\rangle|I111I111\rangle + |I111I111\rangle|I000I000\rangle$ , which is called pseudo-cat state. The decoding (Fig. 18) is a unitary operation to transfer the cat state to the desired pps, as  $|I0X0I000\rangle|I0X0I000\rangle$ . Therefore the labeled pseudo pure state preparation stage takes the state IIIZIII to I0X0I000 and will give a single main peak in the spectrum. This fact can be viewed as the signature of the pps (Fig. 19b).

Fig. 19a has the thermal reference spectra of H3. Fig. 19b has the pps spectrum of H3 and the amplitude is about 1/3 of the thermal state spectrum. Despite the difference in amplitude and the uncertainties in the very small couplings the pps prepared (state I0X0I000) confirms what was expected. From the shift

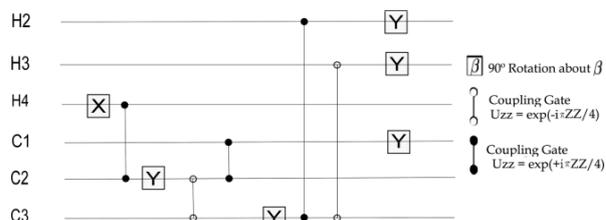


Fig. 17 The coding sequence for the pseudo pure state preparation.

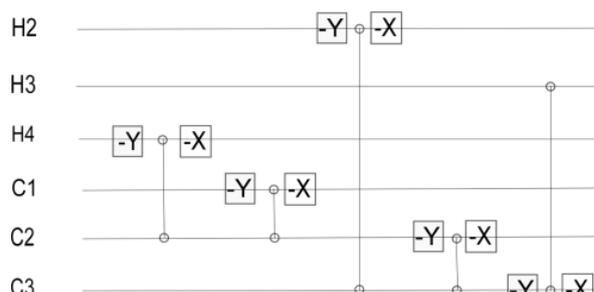


Fig. 18 The decoding sequence for the pseudo pure state preparation.

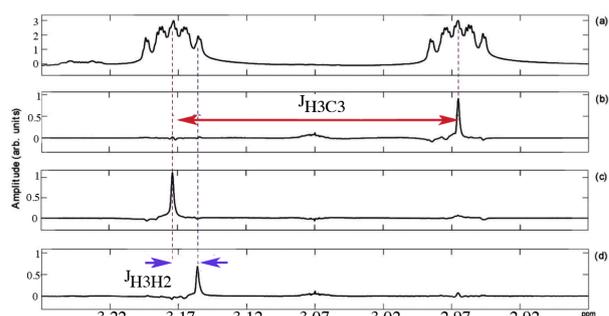


Fig. 19 (a) The thermal reference spectrum of H3; (b) Spectrum of H3 in the pseudo pure state (I0X0I000). The pps spectrum is 3 times smaller than the thermal state. (c) H3 spectrum after doing a 180° rotation around x axis to C3(I0X0I001), - changing the last qubit from 0 to 1-. (d) H3 spectrum after doing a C-not gate using C3 as the controlling qubit to control H2(I1X0I001). If C3 is in state 1 (as is the case), then the NOT gate is applied to H2 changing it from 0 to 1.

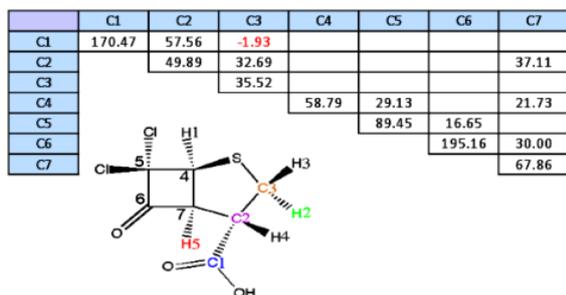
of the main single peak and by flipping certain spins, we can further check there lated couplings, including magnitudes and signs. As an application for QIP, a simple NOT gate [13] (1-qubit rotation, 180° selective pulse) to the last qubit (C3) is shown in Fig. 19C. The final state is I0X0I001 and the shift of the signal is due to the coupling H3 has to C3. A C-NOT(controlled not) [14] gate was implemented to the pseudo pure state in H3, by using C3 as the

controlling qubit to operate on H2. This means that when C3 is in state  $|0\rangle\langle 0|$  (noted by 0, spin up), H2 will have no change, while if C3 is in state  $|1\rangle\langle 1|$  (noted as 1 as is this case, spin down), then H2 will be flipped with a NOT gate. The state prepared was  $11X0I001$  and is shown in Fig. 19D.

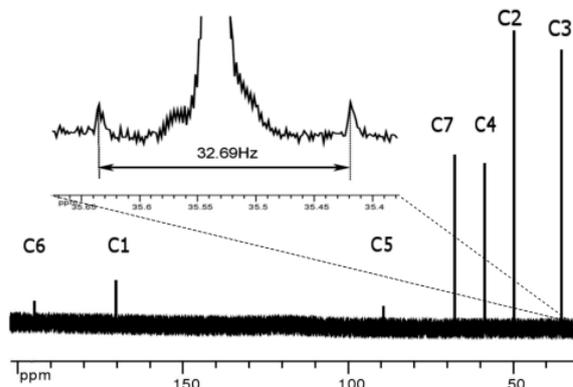
#### 4. Conclusions

We have obtained the full hamiltonian of the molecule, including the J coupling constants and the chemical shifts. Although some J coupling constants are smaller than the resolution, they can still be obtained by fitting the spectrum using the least square fitting method. For the signs of heteronuclear J coupling constants, we used the coherent control method to obtain them. The coherent control (mainly polarization transfer) proved very useful in the assignment of the molecule. By using the  $^{13}\text{C}$  unlabeled sample, we also obtained the neighboring homonuclear couplings of all the 7 carbons (Fig. 20 and Fig. 21), which will be useful in the assignment work of a fully  $^{13}\text{C}$  labeled  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{SO}_3$ .

Currently this sample is only a partially  $^{13}\text{C}$  labeled, nevertheless, (Fig. 1) as its full hamiltonian (including the Larmor frequencies of all the protons and  $^{13}\text{C}$ 's, and the J coupling constants) is known, this sample in solution can be used in QIP. If the sample can be fully  $^{13}\text{C}$  labeled,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{SO}_3$  will be a promising 12-qubit



**Fig. 20** Chemical shifts and neighboring couplings for the seven carbons of the  $^{13}\text{C}$  unlabeled molecule. The diagonal ones are the chemical shifts (in ppm). The other ones are the couplings (in Hz). The coupling between C1 and C3 cannot be observed in the spectrum (Fig. 21), we use the value obtained from the  $^{13}\text{C}$  labeled molecule.



**Fig. 21** (a) the proton decoupled spectrum of the  $^{13}\text{C}$  unlabeled molecule, the signals come from the natural abundance of carbon-13s, and the scan number is 51200. The signals of C2, C3, C4 and C7 are stronger than the other carbons, because that they each have a neighboring hydrogen, and the decoupling from hydrogen gives them stronger polarization. (b) the zoomed in spectrum of C3. There are 2 peaks on each side of the middle strong peak of C3. The two small peaks are caused by the  $J_{\text{C2,C3}}$ . We can not observe other signal splitting, because other nuclei have very small couplings with C3 (for example  $2J_{\text{C1,C3}} = -1.93$  Hz), those peaks caused by them can not be distinguished from the middle strong peaks.

system, with 7 carbons and 5 protons which can be used as qubits.

#### Acknowledgments

We thank Jonathan Baugh and Mike Ditty for help and discussions. This research was supported by CONACyT, DGAPA-UNAM (Project # IN102811), IQC, NSERC, CIFAR and Industry Canada.

#### References

- [1] B. Criger, G. Passante, D. Park, R. Laflamme, **Recent advances in nuclear magnetic resonance quantum information processing**, Philosophical Transactions of the Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences 370 (2012) 4620-4635.
- [2] C. Negrevergne, T.S. Mahesh, C.A. Ryan, M. Ditty, F. Cyr-Racine, W. Power, N. Boulant, T. Havel, D.G. Cory and R. Laflamme, **Benchmarking Quantum Control Methods on a 12-Qubit System**, Phys. Rev. Lett. 96 (17) (2006) 170501-170518.
- [3] W.P. Aue, J. Karhan, R.R. Ernst, **Homonuclear broad band decoupling and two-dimensional J-resolved NMR spectroscopy**, J. Chem. Phys. 64 (10) (1976) 4226-4227.

- [4] A. Bax, R. Freeman, **Investigation of complex networks of spin-spin coupling by two-dimensional NMR**, J. Mag. Res. (1969) 44 (3) (1981) 542-561.
- [5] C. Griesinger, O.W. Sørensen, R.R. Ernst, **Correlation of connected transitions by two-dimensional NMR spectroscopy**, J. Chem. Phys. 85(12) (1986) 6837-6852.
- [6] H. Oschkinat, A. Pastore, P. Pfädler, and G. Bodenhausen, **Two-dimensional correlation of directly and remotely connected transitions by z-filtered COSY**, J. Mag. Res. (1969) 69 (3) (1986) 559-566.
- [7] R. Brüschweiler, J.C. Madsen, C. Griesinger, O.W. Sørensen, and R.R. Ernst, **Two-dimensional NMR spectroscopy with soft pulses**, J. Mag. Res. (1969) 73 (2) (1987) 380-385.
- [8] C. Griesinger, O. W Sørensen and R.R. Ernst., **Two-dimensional correlation of connected NMR transitions**, J. Am. Chem. Soc. 107 (22) (1985) 6394-6396.
- [9] D. Marion and K. Wüthrich, **Application of phase sensitive two-dimensional correlated spectroscopy (COSY) for measurements of  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  spin-spin coupling constants in proteins**, Biochem. Biophys. Res. Commun. 113 (3) (1983) 967-974.
- [10] M. Karplus, **Contact Electron-Spin Coupling of Nuclear Magnetic Moments**, J. Chem. Phys. 30 (1) (1959) 11-15.
- [11] M. Tafazzoli and M. Ghiasi, **New Karplus equations for  $^2\text{J}_{\text{HH}}$ ,  $^3\text{J}_{\text{HH}}$ ,  $^2\text{J}_{\text{CH}}$ ,  $^3\text{J}_{\text{CH}}$ ,  $^3\text{J}_{\text{COCH}}$ ,  $^3\text{J}_{\text{CSCH}}$  and  $^3\text{J}_{\text{CCCH}}$  in some aldohexopyranoside derivatives as determined using NMR spectroscopy and density functional theory calculations**, Carbohydr. Res. 342 (14) (2007) 2086-2096.
- [12] E. Knill, R. Laflamme, R. Martinez, C. Tseng, **An algorithmic benchmark for quantum information processing**, Nature 404 (2000) 368-370.
- [13] A. Barenco, C.H. Bennett, R. Cleve, D.P. DiVincenzo, N. Margolus, P. Shor, T. Sleator, J.A. Smolin and H. Weinfurter, **Elementary gates for quantum computation**, Phys. Rev. A 52 (1995) 3457-3467.
- [14] J.A. Jones and M. Mosca, **Implementation of a quantum algorithm on a nuclear magnetic resonance quantum computer**, J. Chem. Phys. 109 (5) (1998) 1648-1653.
- [15] The Pauli matrices X, Y and Z are equivalent to 1/2 of the correspondent projections of the angular momentum  $I_x$ ,  $I_y$  and  $I_z$ , respectively.
- [16] The relative sign of the J coupling can be determined through the tilt of the signal in the COSY45 experiment as shown in Fig. 6.
- [17] H1 and H5 will not be used in the preparation of the pps and will be denoted I.
- [18] Guanru Feng and Virginia Jáuregui-Villanueva equally contributed to this article.

**Parte V**

**Segundo Artículo**

Artículo aceptado en el Journal of Applied Science and Application (en prensa)

# Hamiltonian Characterization for Dipolar Coupled Spin Systems

Denis-Alexandre Trottier<sup>1</sup>, Virginia Jauregui-Villanueva<sup>2</sup>, and Jingfu Zhang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Quantum Computing and Department of Physics,  
University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada N2L 3G1

<sup>2</sup> Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional  
Autónoma de México, Apdo. Postal 70-543, 04510, México D.F

## Abstract

Measuring the Hamiltonian of dipolar coupled spin systems is usually a difficult task due to the high complexity of their spectra. Currently, molecules with unknown geometrical structure and low symmetry are extremely tedious or impossible to analyze by sheer spectral fitting. We present a novel method that addresses the problem of spectral analysis, and report experimental results of extracting, by spectral fitting, the parameters of an oriented 6-spin system with very low symmetry in structure, without using *a priori* knowledge or assumptions on the molecular geometry or order parameters. The advantages of our method are achieved with the use of a new spectral analysis algorithm - NAFONS (Non-Assigned Frequency Optimization of NMR Spectra), and by the use of simplified spectra obtained by transition selective pulses. This new method goes beyond the limit of spectral analysis for dipolar coupled spin systems and is helpful for related fields, such as quantum computation and molecular structure analysis.

PACS numbers: 61.30.Gd, 61.30.Cz, 61.30.Eb, 76.60.-k, 03.67.Lx

## I. INTRODUCTION

Obtaining the Hamiltonian of a system by the extraction of its parameters from experimentally measured data is an inverse problem, one of the fundamental problems in physics. In order to control a system, as in quantum information processing [1], this task is critically important, because current optimal control algorithms, such as gradient ascent pulse engineering [2] and strongly modulating pulse [3] algorithms, depend on the full information of the Hamiltonian. Moreover, the Hamiltonian of spin systems provides valuable information for molecular structure analysis [4].

In dipolar coupled spin systems, such as molecules dissolved in liquid crystal solvents in Nuclear Magnetic Resonance (NMR) experiments [5], the Hamiltonian is not naturally diagonal due to the interaction terms with dipolar couplings, which are usually too strong for the weakly coupling approximation to be satisfied. Consequently, the spectra are usually very complex in multiple-spin systems, where the number of peaks corresponding to single coherence increases rapidly with the number of interacting spins. Furthermore, in liquid crystal solvents, the dipolar couplings depend on the solute's size and shape, and are scaled by the order parameters, which are sensitive to multiple factors, such as the characteristics of the solvents, magnetic fields, temperature, etc, making almost impossible the theoretical calculation for obtaining the dipolar couplings. First-order analysis of dipolar coupled spectra are usually not possible and the Hamiltonian has to be diagonalized numerically.

Measuring the parameters of dipolar coupled spin systems from NMR spectra is currently a hard problem. One approach, called pure frequency fitting, is to minimize by least squares the difference between the observable peak frequencies and the simulated transition frequencies [6–14]. The major drawback of this approach is the requirement of spectral assignment, a manual procedure to determine which experimental peak corresponds to which simulated transition. To avoid spectral assignment, the straightforward strategy is to fit the spectrum, directly obtained from the thermal state via nonselective pulses, using a least squares algorithm [18–24]. This approach, called line shape fitting, is associated with immense computational resources and is seriously limited by the huge number of local minima. For this reason, evolutionary algorithms, which are able to search through many local minima, have been proposed and used for line shape fitting [25–29], with impressive but still limited success. These methods are unable to cope with a large search space, making them suitable mainly for molecules with high symmetry and accurately known geometrical structure [28]. For both pure frequency fitting and line shape fitting methods, proper initial guess and bounds of the parameters are thus required to approach the desired solution. Additional spectra are necessary for this purpose, where Z-COSY [30, 31] and homonuclear decoupling [32–36] techniques are helpful for obtaining crucial clues to estimate certain parameters. Strategies based on multiple quantum coherence NMR [28, 37, 38] have been developed to reduce the number of local minima, exploiting the fact that the number of higher order transitions is much less than the number of single order transitions. The high order transitions

can be easily observed with 2D experiments. These experiments require the optimization of the delay during the preparation period and therefore usually consumes long measuring times. Recently, theoretical strategies based on local control techniques were proposed through accessing the system partially and an experimental demonstration was implemented in three spins with well known Hamiltonian using NMR [39–41].

In this article, we present NAFONS (Non-Assigned Frequency Optimization of NMR Spectra), a pure frequency fit program in which the spectral assignment problem is incorporated into a standard numerical optimization problem that can be addressed by a computer. Our global optimization strategy is based on the injection of random perturbations designed to enable the solver to escape local minima. The spectra to be fitted are obtained by standard 1D experiments. Experimentally NAFONS was applied to solve a 6-spin system with low symmetry, without prior knowledge of the interspin distances or order parameters and even without a first-order estimation of the parameters. The parameters of the Hamiltonian are well estimated in a few minutes and with no operator intervention.

## II. HAMILTONIAN

Molecules dissolved in liquid crystal solvents usually present vanishingly small intermolecular interactions and can be ignored. Nevertheless, the intramolecular dipolar couplings are present and scaled down by the order parameters. The Hamiltonian of the spin system can be represented as [42]

$$\mathcal{H} = \sum_j \mathcal{H}_j^{CS} + \sum_{j,k>j} (\mathcal{H}_{jk}^{DD} + \mathcal{H}_{jk}^J). \quad (1)$$

Where

$$\mathcal{H}_j^{CS} = \pi \nu_j Z_j, \quad (2)$$

$$\mathcal{H}_{jk}^{DD} = \frac{\pi D_{jk}}{2} \times \begin{cases} 2Z_j Z_k, & \text{if heteronuclear,} \\ (2Z_j Z_k - X_j X_k - Y_j Y_k), & \text{if homonuclear,} \end{cases} \quad (3)$$

$$\mathcal{H}_{jk}^J = \pi J_{jk} \times \begin{cases} Z_j Z_k, & \text{if heteronuclear,} \\ (Z_j Z_k + X_j X_k + Y_j Y_k), & \text{if homonuclear,} \end{cases} \quad (4)$$

$X_i$ ,  $Y_i$ ,  $Z_i$  denote the Pauli matrices with  $i$  indicating the spin location,  $\nu_i$  denotes the chemical shift of spin  $i$ ,  $J_{ij}$  denotes the scalar coupling between spins  $i$  and  $j$ , and  $D_{ij}$  denotes the dipolar coupling.

### III. NAFONS ALGORITHM

In NAFONS, the transition assignment is encoded in an objective function and each evaluation of this objective function will automatically determine a group of simulated transitions to those of the experimental group. Then, NAFONS choose for the individual transitions within the two groups. Spectral assignment can be modified at any step of the optimization of the parameters.

In practice, the experimental frequencies of the  $n$  peaks with largest integrals (where  $n$  is a suitable and sufficiently large number) are extracted and stored in a vector  $\mathbf{F}^{exp}$ . The optimization procedure has its start in an arbitrary Hamiltonian parameters vector,  $\mathbf{x}_0$  and follows the next steps:

1. Find a minimizer  $\mathbf{x}^*$  of  $f = \sum_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2$ , where  $\mathbf{F}^{sim}$  is the vector containing the frequencies, in increasing order, of the  $n$  simulated transitions with largest integrals.
2. Update the initial guess:  $\mathbf{x}_0 \mapsto \mathbf{x}^*$ .
3. Do 1 to 2 again, but with a perturbation  $\mathbf{w}$  such that  $f = \sum_j w_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2$ .
4. Do 1 to 3 until the global minimum is reached.

The way in which the objective function encodes the assignment of the transitions considers that for each point of the parameter space, the group of simulated transitions is selected using their integrals and the assignment is done by sorting the frequencies in increasing order. This is a natural way of optimizing both the parameters and the assignment of the transitions.

The problem to solve is represented as

$$\min_{\mathbf{x} \in \Omega} f_{\mathbf{w}}(\mathbf{x}) = \sum_j w_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2, \quad (5)$$

where  $\mathbf{x}$  is the vector of parameters,  $\Omega$  is the search domain,  $\mathbf{F}^{exp}$  is the vector of sorted experimental frequencies,  $\mathbf{F}^{sim}$  is the vector of sorted simulated frequencies and  $\mathbf{w}$  is a vector of random weights. The goal is to find a  $\mathbf{x}^*$  that is a solution to problem (5) for any value of  $\mathbf{w}$ . In principle, this is possible only for the optimal solution, in which case all of the experimental and simulated peaks are in quasi-exact agreement, *i.e.*  $\mathbf{F}^{exp} \simeq \mathbf{F}^{sim}$ . In this case, we have  $(\mathbf{F}^{exp} - \mathbf{F}^{sim}) \simeq \mathbf{0}$ , such that for all  $\mathbf{w} \in \mathbb{R}^n$ , we have  $\sum_j w_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2 \simeq 0$ .

In a sense, this formulation of the problem is a way of avoiding suboptimal solutions by considering that the number of objective functions that we could globally minimize to get the Hamiltonian is infinite. A large number of objective functions which do not share the same suboptimal solutions but that do share a same optimal solution were considered as was the fact that overlap, mainly for low error suboptimal solutions, may occur. This approach also took into consideration that the problem is greatly overdetermined, due to the redundancy of single order quantum coherence spectra and that only a few elements of  $\mathbf{w}$  are non-zero

and still have a valid objective function  $f_{\mathbf{w}}$ . Finding a solution to (5) through the search of an  $\mathbf{x}^*$  that minimizes  $f(\mathbf{x}) = \sum_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2$  is the first step.

The second step includes the use of this  $\mathbf{x}^*$  as the initial guess for minimizing a randomly modified objective function of the form  $f_{\mathbf{w}}(\mathbf{x}) = \sum_j w_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2$ , where the elements of  $\mathbf{w}$  are chosen randomly to be either 0 or 1. If the solution  $\mathbf{x}^*$  is a global minimizer of  $f$ , then the solver will not modify the solution, otherwise the solver continues the optimization with the modified objective function  $f_{\mathbf{w}}$ .

These last two steps can be done repeatedly in a  $M$  times loop, where the loop has the form shown in the next equation

$$\begin{aligned} \text{Solve} \quad & \min_{\mathbf{x} \in \Omega} f(\mathbf{x}) = \sum_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2, \\ \text{Solve} \times M \quad & \min_{\mathbf{x} \in \Omega} f_{\mathbf{w}}(\mathbf{x}) = \sum_j w_j (F_j^{exp} - F_j^{sim})^2. \end{aligned} \tag{6}$$

The equilibrium state of this process is the commonly shared optimal solution.

The final step considers the use of an interior-point approach [43] and the inclusion of pattern search [44] to locate the optimum. Once the solution is found, a least squares fit [45] of the spectrum line shape is finally done to adjust the decoherence rates of each spin and the scalar couplings. As an alternative, a random walk approach in which the loop (6) was replaced by a single step taken into the direction that minimizes  $f$  followed by an other single step in the direction that minimizes a randomly chosen  $f_{\mathbf{w}}$  can also be used.

#### IV. EXPERIMENT RESULTS

A Bruker 600 MHz Avance spectrometer with a 5mm dual  $^1\text{H} - ^{19}\text{F}$  probe was used to analyze the 6 spin system (2 fluorine and 4 protons) of the 2,3 difluorobenzaldehyde (23DFBA,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{F}_2\text{O}$ ), figure 1, dissolved in the liquid crystal ZLI-1132. The temperature was controlled at 284K. The full internal Hamiltonian was obtained through the fitting different spectra: **1)** fluorine spectrum with proton decoupling, **2)** proton spectrum with fluorine decoupling, **3)** spectra obtained by selective transition pulses based on spectrum 2), **4)** fluorine spectrum without proton decoupling, and **5)** proton spectrum without fluorine decoupling. Standard composite decoupling pulses, *i.e.* GARP [46] were used to decouple fluorine spins and SPINAL-64 [47] to decouple proton nuclei. The selective transition pulses were Gaussian shaped pulses with duration of 20 ms.

NAFONS approach was tested in a highly simplified configuration: the search was done directly on the chemical shifts and dipolar couplings (without assuming or guessing the molecular geometry and order parameters), the optimization was done without a proper initial guess (0 Hz for each parameter) and without proper bounds ( $\pm 2500$  Hz for each parameter), the diagonalizations of the Hamiltonian were done with a general QZ algorithm [48] and the program was implemented in MATLAB.

The full internal Hamiltonian parameters (chemical shifts,  $J$  and  $D$  couplings) are listed in Table I. The errors, shown in parenthesis, were estimated by comparing the values obtained from the different fitted spectra and by using the standard deviation considering gaussian noise.

### A. Fluorine Spectra with Proton Decoupling

The fluorine spectrum is shown in figure 2, where the four transitions are present and used for optimization. Convergence was reached within a second. The agreement between the simulation and the experiment present in Figure 2b, indicates a reliable estimation of the parameters. An extra “junk” peak in the experimental spectrum at  $\sim 2500\text{Hz}$  was possibly due to the imperfection of the decoupling. The results for the chemical shifts (in Hz) of  $F_5$  and  $F_6$  are:  $-885(3)$  and  $948(2)$  with respect to a transmitter frequency. The result for the dipolar coupling (in Hz) is:  $-1589(7)$ .

The chemical shifts (up to a scaling factor) were further verified by a 2D experiment using Lee Goldburg decoupling technique [49, 50]. In this technique a radio frequency off resonance is applied according to  $\Delta LG = \frac{\sqrt{2}}{2}\omega_1$  causing an effective magnetic field in the rotating frame inclined at the magic angle (in relation to the static magnetic field)  $\theta = \tan^{-1}(\sqrt{2})$  and therefore, the dipolar coupling is refocused and only the chemical shift evolves during  $t_1$ . The values obtained using this technique were  $933.98$  and  $-871.78$  Hz for  $F(5)$  and  $F(6)$  respectively. The dipolar coupling obtained was  $-1576.49\text{Hz}$ .

### B. Proton Spectra with Fluorine Decoupling

The 1D proton spectrum of 23DFBA is shown in figure 3. The 26 transitions with largest integrals were selected for optimization. For several trials, convergence was usually reached within 10 minutes. The mean frequency error was  $0.25$  Hz, probably due to line-overlap, which was not taken into consideration. The chemical shifts (in Hz) for  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  and  $H_4$  are  $-1770(3)$ ,  $-149(2)$ ,  $172(2)$  and  $-234(3)$  respectively. The agreement between the simulation and the experiment is present in figure 3b and indicates a reliable estimation of the couplings shown in Table I. Some small differences in the relative heights of the transitions are present and might be explained as an imperfection in our way of modelling decoherence.

Around  $-2000$  Hz, the cluster of transitions with strong decoherence corresponds to  $H_1$ . These transitions are closely distributed around its chemical shift value ( $-1770\text{Hz}$ ) whose dipolar coupling involving  $H_1$  are relatively small ( $< 450$  Hz). The two sets of 4 transitions with high amplitudes on the extreme left and extreme right of the spectrum both correspond to a mix of  $H_2$  and  $H_3$  transitions. They are at the extremes of the spectrum due to the large coupling ( $-2166$  Hz) between  $H_2$  and  $H_3$ . The transitions corresponding to  $H_4$  are

distributed on a width of  $\sim 1600$  Hz around the centre of the spectrum. This is mainly due to the coupling between  $H_3$  and  $H_4$  (-931 Hz). In this case the experimental chemical shifts (up to a scaling factor) obtained by a 2D experiment using Lee Goldberg gave results quite different from those expected,  $H1 = -1104.7, H2 = 505.8, H3 = 829.1$  and  $H4 = 426.4$ . Nevertheless, the results from table I are consistent with the experimental data and were used in further experiments.

### C. Measuring Dipolar Couplings Between Heteronuclear Spins

With the proton chemical shifts and proton homonuclear dipolar couplings summarized in Table I, the proton Hamiltonian can be diagonalized. Each eigenvector can be expressed in the computational basis, *i.e.*  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$  and a map between transitions and energy levels can be built. There are about 10 well resolved peaks in Figure 3(a) that can be excited individually with transition selective pulses (Gaussian shaped, 20 ms). Five experimental spectra obtained through transition selective pulses of certain lines are shown in Figures 4(b)-(f). Figure 4(a) is the 1D proton decoupled from fluorine formerly used in figure 3(a) and is at the top of Figure 4 as a reference for figures 4(b)-(f). Figure 4(g) shows the full proton spectrum without fluorine decoupling.

Each of these 5 transitions corresponds to a density matrix, that can be written as the external product of the eigenstates involved in the transition, represented as

$$\rho_{ij}^H = |E_i\rangle\langle E_j|, \quad (7)$$

where  $|E_i\rangle$  denotes one eigenstate of the proton Hamiltonian. Then, the decoupling channel is switched off so a proton coupled to fluorine spectrum is acquired and the heteronuclear coupling is evident. The resulting spectra is shown in Figures 4(h)-(l) in the same order as in Figures 4(b)-(f) for comparison. The corresponding states are

$$\rho_{ij} = \rho_{ij}^H \otimes I, \quad (8)$$

where  $I$  denotes a  $4 \times 4$  identity matrix, representing the state of the two fluorine spins. We use the  $\{\rho_{ij}\}$  as the input states to simultaneously analyze the spectra shown in Figures 4(h)-(l) and extract all the heteronuclear dipolar couplings. The chemical shifts are allowed to vary  $\pm 50$  Hz from their values obtained with decoupling pulses. For several trials, convergence is usually reached within 10 minutes.

### D. Complete Fluorine and Proton Spectra

Once the full internal Hamiltonian is obtained, these parameters were used to fit the complete fluorine and proton spectra using least squares on the spectral line shape, mainly to adjust the decoherence rate of the spins and the scalar couplings. During this fit, the

Hamiltonian parameters changed less than 1% from the values previously obtained. These changes were probably due to line-overlap, which was not taken into account during the pure frequency fit. These results for the fluorine and proton spectra are shown in Figures 5 and 6 respectively and the parameters are listed in Table I. The  $T_2^*$  (in ms) for H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, F<sub>5</sub> and F<sub>6</sub> are respectively: 80.2(0.3), 65.8(0.2), 60.4(0.3) 62.4(0.2), 11.6(0.3) and 15.9(0.1).

The selection of specific transitions helps to minimize the complexity of the spectrum with strong coupling as in molecules dissolved in liquid crystals. Not only the number of transitions is much less, but the number of possible assignments for these remaining transitions is also reduced. For these experiments, only 21 transitions are used to extract the heteronuclear dipolar couplings and 4!·5!·4!·4!·4! assignments were possible instead of 21!. This experiment also made possible to identify which transitions should be used for the analysis, otherwise, the presence of overlap becomes an obstacle to this step.

## V. DISCUSSION

In the approach introduced by Castellano and Bothner-By [6], the differences between the observable peak frequencies and the simulated transition frequencies are minimized using a least squares algorithm. The well-known major drawback of this method is the requirement of spectral assignment, to establish which experimental peak correspond to which simulated transition. In traditional programs such as LAOCOONOR [10], PANIC [11] and LEQUOR [12], both the parameters and the spectral assignment have to be adjusted by the operator before each trial fitting. Successful attempts of automating the assignment procedure have been reported in programs such as PAREMUS [13] and MIMER [14], but these are limited to simple solutes in isotropic solvents. Thus, in traditional pure frequency fitting algorithms, the procedure of spectral assignment is still the most decisive and difficult step, rapidly rendering them impossible to apply, especially when the molecular geometry and orientational parameters are unknown or difficult to guess.

Automatic methods which do not require spectral assignment have been developed as an alternative. These approaches, called integral transform (IT) and total line shape (TLS), use the full spectral line shape. In the IT approach, introduced by Diehl, Sýkora and Vogt [15], the spectrum is transformed into a small set of coefficients by means of linear integral transforms using orthogonal bases. The differences between the coefficients obtained from the experimental spectrum and those obtained from the simulated one are minimized with a standard optimization routine. In the TLS approach, the total line shape of the NMR spectrum is fitted. The idea was first demonstrated by Glidewell, Rankin and Sheldrick [18], and also studied by Heinzer [19]. A matrix method derived from a general formulation of the least squares problem was then developed by Stephenson and Binsch [20, 21]. The originality in their method was the use of cross-correlation functions to smooth the landscape, other techniques such as spectrum broadening [24] and integral curves [25] have also been proposed

for this purpose. This method, and its subsequent modifications - DAISY [22] and WIN-DAISY [23], were later improved by the use of Genetic Algorithms (GA's) [25–29], which are able to search through many basin of attractions. It is known that for GA's, when the search ranges become too large, there is insufficient coverage of the parameter space to locate the global minimum [28]. Some improvements can be obtained by the use of Evolutionary Strategies (ES's), which usually converge faster than GA's [28]. Evolutionary algorithms such as GA's and ES's are thus suitable only for molecules with high symmetry and with accurately known geometrical structure [28]. In general, both the IT and TLS approaches suffer from severe limitations: they are computationally much slower than frequency fitting [13, 16, 17]; their global optimization strategy is either absent or operational only in small search spaces; the operator has hardly any means of interacting with the program to increase its efficiency. Due to these limitations, automatic analysis is not routinely employed [38], and the Castellano-Bothner-By approach is still by far the most widely used [10], despite the requirement of spectral assignment.

The originality of our approach can now be seen: it is a pure frequency fit program which incorporates the spectral assignment problem into a standard numerical optimization problem that can be addressed by a computer. In contrast with traditional automatic methods, evaluation of the objective function does not require the expensive computation of the spectral line shape. Moreover, our global optimization strategy, based on the injection of randomness, is able to cover a large search space without getting trapped in local minima. The most interesting feature of our approach is perhaps its compatibility with operator interventions. In fact, at any moment, the operator could pause the program, so as to visually compare the spectra and possibly choose to impose constraints on the spectral assignment, gradually removing the suboptimal attractors from the landscape. NAFONS new approach successfully addresses the fundamental problems usually encountered in spectral analysis.

## VI. CONCLUSION AND OUTLOOKS

A new method for solving NMR spectra of solutes dissolved in liquid-crystals is shown as well as an experimental application to solve a 6-spin system with very low symmetry. This was done without prior knowledge or assumptions on the interspin distances or order parameters, which contrasts with previous results in [4, 7–10, 20, 21, 23, 25–29, 38]. This method includes a new spectral analysis program - NAFONS, and experimental techniques to simplify spectral analysis for extracting the dipolar couplings between heteronuclear spins. In contrast with traditional pure frequency fitting methods [6–14], NAFONS does not require spectral assignment and is fully automatic. As for line shape fitting methods [18–29], evaluation of an objective function does not involve the expensive computation of the spectral line shape and the global optimization strategy can cope with a large search space. These results should be helpful to implement spectral analysis of dipolar coupled systems and can

be extended to larger systems. Using these methods, it is now possible to create a library of molecules for chemical structure analysis that can be used as well in other fields such as Quantum Information Processing and Quantum Computing.

## VII. ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge professor D. G. Cory, professor D. Suter, Dr. O. Moussa and Dr. D. Burgarth for helpful discussions.

NAFONS program can be obtained upon request at [trottier.denis.alexandre@gmail.com](mailto:trottier.denis.alexandre@gmail.com).

- 
- [1] M. Nielsen, and I. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*, (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
  - [2] N. Khaneja, T. Reiss, C. Kehlet, T. Schulte-Herbruggen, and S. J. Glaser, *J. Magn. Reson.* **172**, 296 (2005).
  - [3] E. M. Fortunato, M. A. Pravia, N. Boulant, G. Teklemariam, T. F. Havel, and D. G. Cory, *J. Chem. Phys.* **116**, 7599 (2002).
  - [4] N. Suryaprakash, *Concepts in Magnetic Resonance*, **10**(3), 167 (1998).
  - [5] P. Diehl, and C. L. Khetrpal, *NMR Basic Principles and Progress* vol. 1, (Springer-Verlag, Berlin, 1969); J. W. Emsley, and J. C. Lindon, *NMR Spectroscopy using Liquid Crystal Solvents* (Pergamon Press, Oxford, 1975).
  - [6] S. Castellano, and A. A. Bothner-By, *J. Chem. Phys.* **41**, 3863 (1964).
  - [7] T. S. Mahesh, and D. Suter, *Phys. Rev. A* **74**, 062312 (2006).
  - [8] S. Arumugam, A. C. Kunwar, and C. L. Khetrpal, *Organic Magnetic Resonance*, **18**(3), 157 (1982).
  - [9] S. Berger, and S. Braun, *200 and more NMR experiments*, (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004).
  - [10] P. Diehl, H. P. Kellerhals, and E. Lustig, *NMR Basic Principles and Progress* vol. 6, (Springer-Verlag, Berlin, 1972).
  - [11] Bruker Report, 1979, part 3, 23-25. Vogt J. ASPECT 2000 NMR simulation/iteration PANIC.
  - [12] P. Diehl, H. P. Kellerhals, and W. Niederberger, *J. Magn. Reson.* **4**, 352 (1971).
  - [13] S. S. Golotvin, and V. A. Chertkov, *Russ. Chem. Bull. (Engl. Transl.)* **46**, 423 (1997).
  - [14] O. Manscher, K. Schaumburg, and J. P. Jacobsen, *Acta Chem. Scand.* **A35**, 13 (1981).
  - [15] P. Diehl, S. Sýkora, and J. Vogt, *J. Magn. Reson.* **19**, 67 (1975).
  - [16] R. Laatikainen, *J. Magn. Reson.* **92**, 1 (1991).
  - [17] R. Laatikainen, *J. Magn. Reson.* **78**, 127 (1988).
  - [18] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, and G. M. Sheldrick, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2801 (1969).

- [19] J. Heinzer, *J. Magn. Reson.* **26**, 301 (1977).
- [20] D. S. Stephenson, and G. Binsch, *J. Magn. Reson.* **37**, 395 (1980).
- [21] D. S. Stephenson, and G. Binsch, *Mol. Phys.* **43**, 697 (1981).
- [22] G. Hägele, M. Engelhardt, and W. Boenigk, *Simulation und Automatisierte Analyse von Kernresonanzspectren*, (VCH, Weinheim, 1987).
- [23] V. N. Zinin, A. V. Il'yasov, U. Weber, G. Hägele, and H. Thiele, *J. Fluor. Chem.* **70**, 289 (1995).
- [24] S. V. Zubkov, and V. A. Chertkov, *Int. J. Mol. Sci.* **4**, 107 (2003).
- [25] H. Takeuchi, K. Inoue, Y. Ando, and S. Konaka, *Chem. Lett*, 1300 (2000).
- [26] J. A. Hageman, R. Wehrens, R. de Gelder, W. Leo Meerts, and L. M. C. Buydens, *J. Chem. Phys.* **113**, 7955 (2000).
- [27] W. Leo Meerts, C. A. de Lange, A. C. J. Weber, and E. E. Burnell, *Chem. Phys. Lett.* **441**, 342-346 (2007).
- [28] E. E. Burnell, C. A. de Lange, and W. Leo Meerts, "Novel strategies for solving highly complex NMR spectra of solutes in liquid crystals", in *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of liquid crystals* edited by Ronald Y. Dong.
- [29] W. Leo Meerts, C. A. de Lange, A. C. J. Weber, and E. E. Burnell, *J. Chem. Phys.* **130**, 044504 (2009).
- [30] H. Oschkinat, A. Pastore, P. Pfändler, and G. Bodenhausen, *J. Magn. Reson.* **69**, 559-566 (1986).
- [31] R. C. R. Grace, N. Suryaprakash, A. Kumar, and C. L. Khetrapal, *J. Magn. Reson.* **107A**, 79-82 (1994).
- [32] P. Mansfield, *J. Phys. C* **4**, 1444 (1971).
- [33] P. Mansfield, M. J. Orchard, D. C. Stalker, and K. H. B. Richards, *Phys. Rev. B* **7**, 90 (1973).
- [34] W.-K. Rhim, D. D. Elleman, and R.W. Vaughan, *J. Chem. Phys.* **59**, 3740 (1973).
- [35] M. K. Henry, C. Ramanathan, J. S. Hodges, C. A. Ryan, M. J. Ditty, R. Laflamme, and D. G. Cory, *Phys. Rev. Lett*, **99**, 220501 (2007).
- [36] J. Zhang, M. Ditty, D. Burgarth, C. A. Ryan, C. M. Chandrashekar, M. Laforest, O. Moussa, J. Baugh, and R. Laflamme, *Phys. Rev. A* **80**, 012316 (2009).
- [37] L. D. Field, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, **59**, 1 (2006).
- [38] B. Baishya, and N. Suryaprakash, *J. Phys. Chem. A* **111**, 5211(2007).
- [39] D. Burgarth, K. Maruyama, and F. Nori, *Phys. Rev. A* **79**, 020305(R) (2009).
- [40] K. Maruyama, D. Burgarth, A. Ishizaki, K. B. Whaley, and T. Takui, arXiv:1111.1062v1 [quant-ph].
- [41] E. H. Lapasar, K. Maruyama, D. Burgarth, T. Takui, Y. Kondo, and M. Nakahara, arXiv:1111.1381v1 [quant-ph].
- [42] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance* (2nd ed.), (John Wiley & Sons Ltd, Wiley Chichester, 2008).

- [43] J. Nocedal, and S. J. Wright, *Numerical Optimization* (2nd ed.), (Springer, New York, 2000).
- [44] C. Audet, and J. E. Dennis Jr, *SIAM J. Optim.* **13**, 889-903 (2003).
- [45] T. F. Coleman, and Y. Li, *SIAM J. Optim.* **6**, 418-445 (1996).
- [46] A. J. Shaka, P. B. Barker, and R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **64**, 574 (1985).
- [47] T. Bräuniger, P. Wormald, and P. Hodgkinson, *Monatsh. Chem.* **133**, 1549-1554 (2002).
- [48] C. B. Moler, and G. W. Stewart, *SIAM J. Numer. Anal.* **10**, 241-256 (1973).
- [49] R. G. Mavinkurve, H. S. V. Deepak, K. V. Ramanathan, and N. Suryaprakash, *J. Magn. Reson.* **185**, 240 (2007).
- [50] M. Lee, and W. I. Goldberg, *Phys. Rev. A* **140**, 1261 (1965).

	H <sub>1</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>3</sub>	H <sub>4</sub>	F <sub>5</sub>	F <sub>6</sub>
H <sub>1</sub>	-1770(3)	-424(3)	-144(3)	-154(2)	-1505(4)	-232(3)
H <sub>2</sub>	0.38	-149(2)	-2166(8)	-368(4)	-42(4)	-106(2)
H <sub>3</sub>	-0.05	7.88	172(2)	-931(5)	-62(4)	-46(3)
H <sub>4</sub>	0.36	1.75	7.70	-234(3)	-236(3)	-384(3)
F <sub>5</sub>	-0.04	5.56	1.43	8.14	-885(3)	-1589(7)
F <sub>6</sub>	-0.73	1.45	4.35	9.82	20.75	948(2)

TABLE I: Full internal Hamiltonian of 2,3-Difluorobenzaldehyde measured in the liquid crystal solvent ZLI-1132. The chemical shifts (in Hz) are shown in the diagonal and are with respect to transmitter frequency at 600.13Hz and 564.62 MHz for proton and fluorine spins respectively. The scalar couplings ( $J$ ) are shown in the lower part of the diagonal and were obtained by the conventional 2D NMR experiments, e.g. J-Resolved, COSY, etc. and the dipolar couplings ( $D$ ) are in the higher part of the diagonal and were obtained through the NAFONS method. The numbers in parenthesis are the errors obtained.

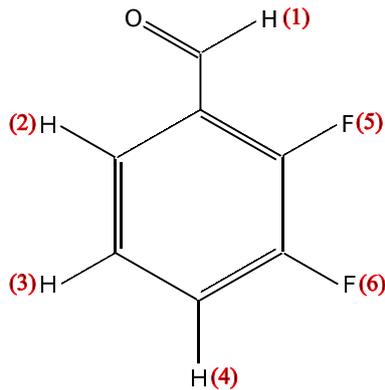


FIG. 1: Molecular structure of 2,3-Difluorobenzaldehyde and the spin labelling.

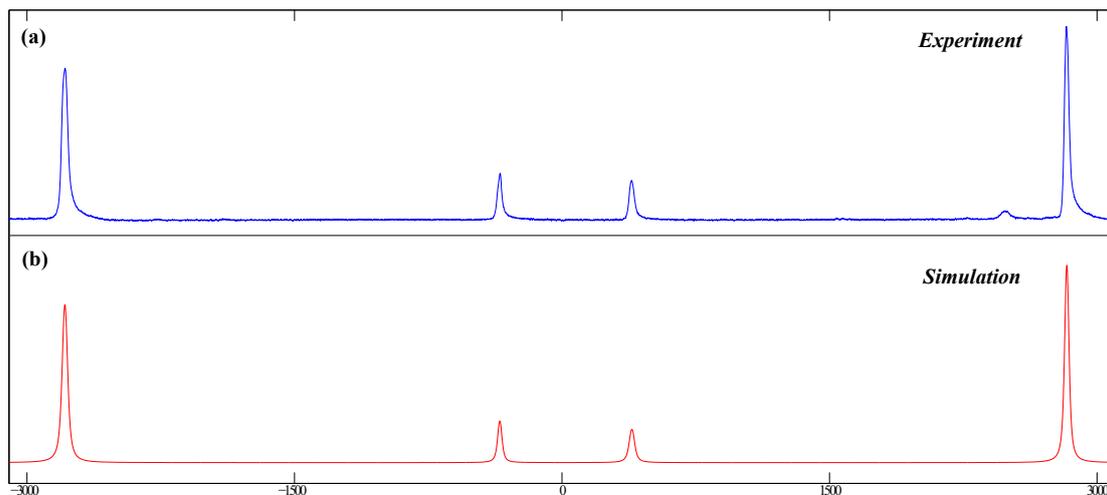


FIG. 2: Fluorine spectra with proton decoupling, obtained in experiment (a) and by simulation (b). The agreement indicates a reliable estimation of the parameters.

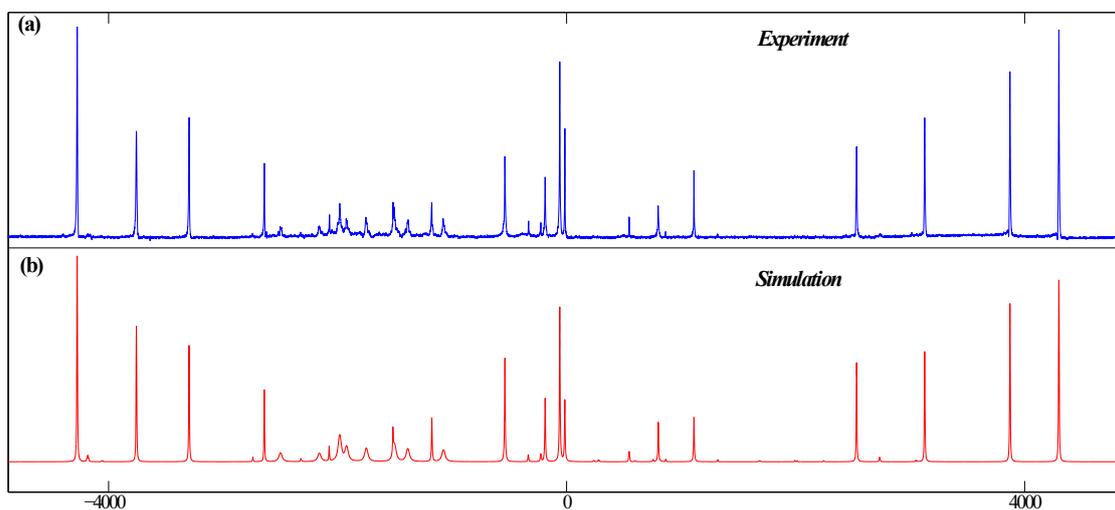


FIG. 3: Proton spectra with fluorine decoupling, obtained in experiment (a) and by simulation (b). The agreement indicates a reliable estimation of the parameters.

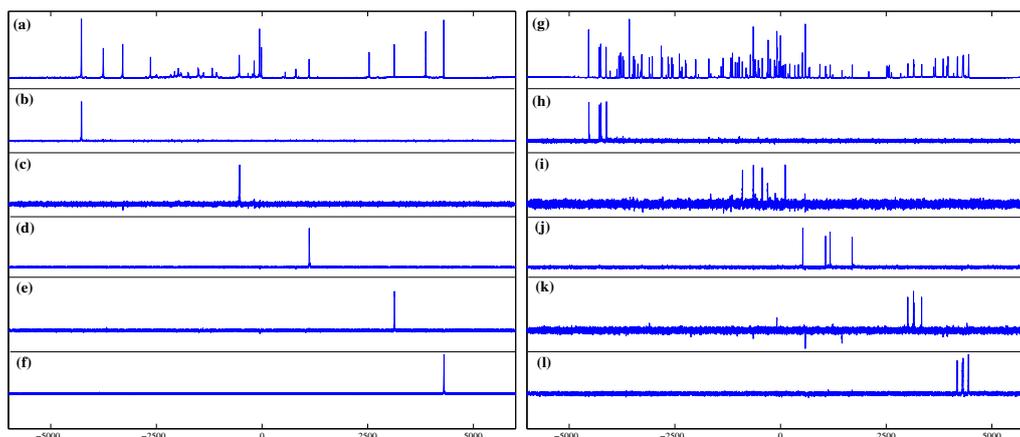


FIG. 4: Spectra for extracting the dipolar couplings between heteronuclei. Full proton spectrum with fluorine decoupling (a) and corresponding subspectra obtained by transition selective pulses (b)-(f). Full proton spectrum without fluorine decoupling (g) and corresponding subspectra obtained by the same transition selective pulses (h)-(l).

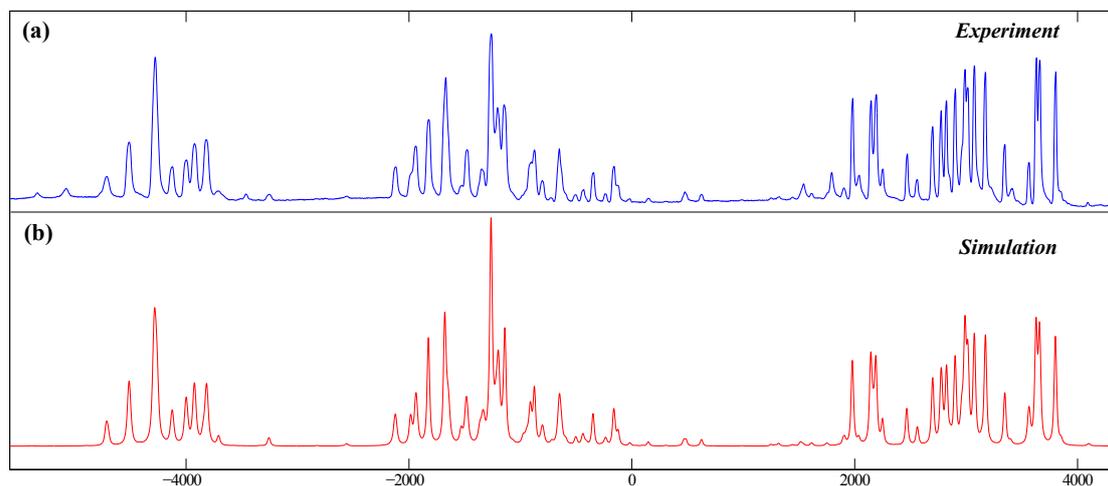


FIG. 5: Fluorine spectra without proton decoupling, obtained in experiment (a) and by simulation (b). The occasional difference in heights is probably due to our modelling of decoherence (see text).

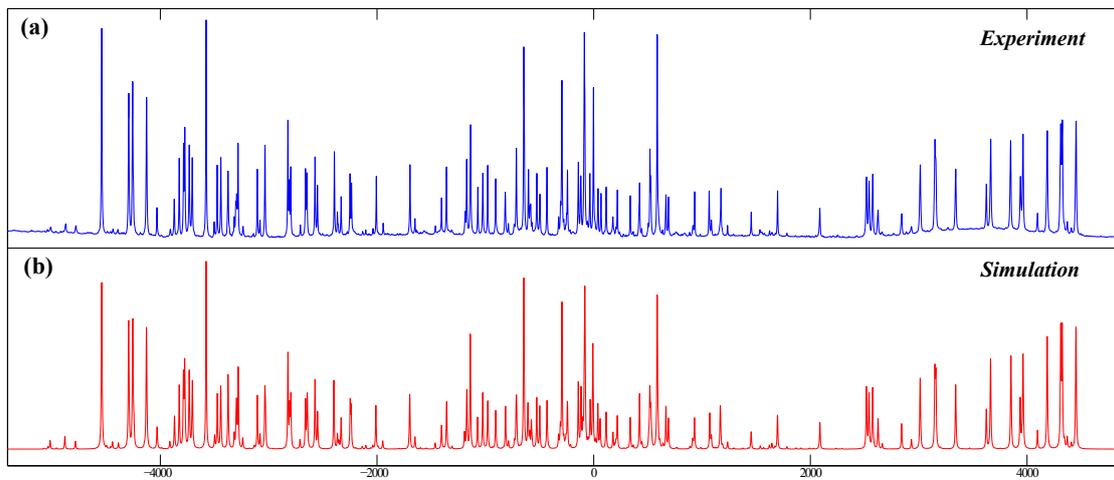


FIG. 6: Proton spectra without fluorine decoupling, obtained in experiment (a) and by simulation (b). The occasional difference in heights is probably due to our modelling of decoherence (see text).

**Parte VI**  
**Bibliografía**

# Bibliografía

- [1] C. A. Ryan, C. Negrevergne, M. Laforest, E. Knill, and R. Laflamme, “Liquid-state nuclear magnetic resonance as a testbed for developing quantum control methods,” *Physical Review A*, vol. 78, p. 012328, Jul 2008.
- [2] W. P. Aue, J. Karhan, and R. R. Ernst, “Homonuclear broad band decoupling and two-dimensional j-resolved nmr spectroscopy,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 64, no. 10, pp. 4226–4227, 1976.
- [3] T. S. Mahesh, D. Dorai, A. Kumar, and A. Kumar, “Implementing logic gates and the deutsch-jozsa quantum algorithm two-dimensional nmr using spin-and transition-selective pulses,” *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 148, p. 932, 2001.
- [4] H. Robinson, “What makes a quantum computer son different (and so much faster) than a conventional computer?.” *Scientific American*, February 2005.
- [5] S. Aaronson, “Quantum computing promises new insights, not just supermachines.” *The New York Times*, December 2011.
- [6] “Nuclear magnetic resonance approaches to quantum information processing and quantum computing,” Tech. Rep. Version 2.0, A Quantum Information Science and Technology Roadmap. Part 1: Quantum Computation, <http://qist.lanl.gov>, 2004.
- [7] “A quantum information science and technology roadmap part 1,” tech. rep., Quantum Computation. Report of the Quantum Information Science and Technology Experts Panel, <http://qist.lanl.gov/pdfs/qcroadmap.pdf>, April 2004. Section 6.1.
- [8] I. L. Chuang, N. Gershenfeld, M. G. Kubinec, and D. W. Leung, “Bulk quantum computation with nuclear magnetic resonance:

- theory and experiments,” *Proceedings of the Royal Society A*, vol. 454, p. 447, 1998.
- [9] H. Günther, *NMR spectroscopy, Basic principles, concepts and applications in chemistry*. John Wiley and Sons, 2nd ed., 1995.
- [10] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*. 2005.
- [11] N. A. Gershenfeld and I. L. Chuang, “Bulk spin-resonance quantum computation,” *Science*, vol. 275, no. 5298, pp. 350–356, 1997.
- [12] J. A. Jones, “Quantum computing with nmr,” *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, vol. 59, no. 2, pp. 91 – 120, 2011.
- [13] N. Suryaprakash, “Structure of molecules by nmr spectroscopy using liquid crystal solvents,” *Concepts in Magnetic Resonance*, vol. 10, no. 3, pp. 167–192, 1998.
- [14] T. S. Mahesh, N. Sinha, A. Ghosh, R. Das, N. Suryaprakash, M. H. Levitt, K. V. Ramanathan, and A. Kumar, “Quantum information processing by nmr using strongly coupled spins,” *Current Science*, vol. 85, no. 7, pp. 932–944, 2003.
- [15] T. S. Mahesh and D. Suter, “Quantum-information processing using strongly dipolar coupled nuclear spins,” *Phys. Rev. A*, vol. 74, p. 062312, Dec 2006.
- [16] R. Das, R. Bhattacharyya, and A. Kumar, “Quantum information processing by {NMR} using a 5-qubit system formed by dipolar coupled spins in an oriented molecule,” *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 170, no. 2, pp. 310 – 321, 2004.
- [17] G. Gemmecker, “2. basis principles of ft nmr,” 1999. <http://www.chem.wisc.edu/areas/organic/courses/nmr-gemmecker/chem843-2.PDF>.
- [18] G. Facey, november 2010. <http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.mx/2010/11/phase-of-nmr-spectrum.html>.
- [19] I. I. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, revised ed., 1994.

- [20] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press, 2000.
- [21] I. S. Oliveira, R. Sarthour, T. Bonagamba, E. Azevedo, and J. Freitas, *NMR Quantum Information Processing*. Elsevier, 2007.
- [22] W. P. Aue, E. Bartholdi, and R. R. Ernst, “Two-dimensional spectroscopy. application to nuclear magnetic resonance,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 64, no. 5, pp. 2229–2246, 1976.
- [23] A. Bax and R. Freeman, “Investigation of complex networks of spin-spin coupling by two-dimensional nmr,” *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, vol. 44, no. 3, pp. 542 – 561, 1981.
- [24] B. J. van Rossum, H. Förster, and H. J. M. de Groot, “High-field and high-speed cp-mas13c {NMR} heteronuclear dipolar-correlation spectroscopy of solids with frequency-switched lee-goldburg homonuclear decoupling,” *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 124, no. 2, pp. 516 – 519, 1997.
- [25] R. G. Mavinkurve, H. Deepak, K. V. Ramanathan, and N. Suryaprakash, “Analyses of the complex proton {NMR} spectra: Determination of anisotropic proton chemical shifts of oriented molecules by a two dimensional experiment,” *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 185, no. 2, pp. 240 – 246, 2007.
- [26] H. Oschkinat, A. Pastore, P. Pfädler, and G. Bodenhausen, “Two-dimensional correlation of directly and remotely connected transitions by z-filtered cosy,” *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, vol. 69, no. 3, pp. 559 – 566, 1986.
- [27] R. Brüschweiler, J. C. Madsen, C. Griesinger, O. W. Sörensen, and R. R. Ernst, “Two-dimensional nmr spectroscopy with soft pulses,” *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, vol. 73, no. 2, pp. 380 – 385, 1987.
- [28] C. Griesinger, O. W. Sörensen, and R. R. Ernst, “Correlation of connected transitions by two-dimensional nmr spectroscopy,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 85, no. 12, pp. 6837–6852, 1986.

- [29] C. Griesinger, O. W. Sørensen, and R. R. Ernst, “Two-dimensional correlation of connected nmr transitions,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, no. 22, pp. 6394–6396, 1985.
- [30] R. R. Grace and K. Anil, “Flip-angle dependence of nonequilibrium states yielding information on connectivity of transitions and energy levels of oriented molecules. a modified z-cosy experiment,” *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, vol. 99, no. 1, pp. 81 – 98, 1992.
- [31] C. Glidewell, D. W. H. Rankin, and G. M. Sheldrick, “Analysis of the proton magnetic resonance spectra of phenol and thiophenol and their methyl, silyl and germyl derivatives,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 65, pp. 2801–2805, 1969.
- [32] D. S. Stephenson and G. Binsch, “Automated analysis of high-resolution {NMR} spectra. i. principles and computational strategy,” *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, vol. 37, no. 3, pp. 395 – 407, 1980.
- [33] D. S. Stephenson and G. Binsch, “The molecular structure of cyclopentene in solution as obtained from a nematic phase proton n.m.r. study,” *Molecular Physics*, vol. 43, no. 3, pp. 697–710, 1981.
- [34] S. V. Zubkov and V. A. Chertkov, “Experimental determination of pseudorotation potentials for disubstituted cyclopentanes based on spin-spin coupling constants,” *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 4, no. 3, pp. 107–118, 2003.
- [35] V. Zinin, A. Ilyasov, U. Weber, G. Hägele, and H. Thiele, “The 19f {NMR} spectrum of bis-trifluoromethylmercury hg(cf3)2 in the nematic phase: Daisy a novel program system for the analysis and simulation of {NMR} spectra,” *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 70, no. 2, pp. 289 – 292, 1995.
- [36] H. Takeuchi, K. Inoue, Y. Ando, and S. Konaka, “Efficient method to analyze nmr spectra of solutes in liquid crystals: The use of genetic algorithm and integral curves,” *Chemistry Letters*, vol. 11, pp. 1300–1301, 2000.
- [37] J. A. Hageman, R. Wehrens, R. de Gelder, W. Leo Meerts, and L. M. C. Buydens, “Direct determination of molecular constants from

- rovibronic spectra with genetic algorithms,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, no. 18, 2000.
- [38] W. L. Meerts, C. A. de Lange, A. C. J. Weber, and E. E. Burnell, “Evolutionary algorithms to solve complicated nmr spectra,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 4, p. 044504, 2009.
- [39] W. L. Meerts, C. A. de Lange, A. C. J. Weber, and E. E. Burnell, “A simple two-step automatic assignment procedure for complicated {NMR} spectra of solutes in liquid crystals using genetic algorithms,” *Chemical Physics Letters*, vol. 441, no. 4-6, pp. 342 – 346, 2007.
- [40] J. Nocedal and S. J. Wright, *Numerical Optimization*. Springer Series in Operations Research, second edition ed., 2006.
- [41] C. Audet and J. Dennis, “Analysis of generalized pattern searches,” *SIAM Journal on Optimization*, vol. 13, no. 3, pp. 889–903, 2002.
- [42] T. Coleman and Y. Li, “A reflective newton method for minimizing a quadratic function subject to bounds on some of the variables,” *SIAM Journal on Optimization*, vol. 6, no. 4, pp. 1040–1058, 1996.
- [43] J. Jones and M. Mosca, “Implementation of a quantum algorithm on a nuclear magnetic resonance quantum computer,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 109, p. 1648, 1998.
- [44] D. P. DiVincenzo, “Quantum computation,” *Science*, vol. 270, no. 5234, pp. 255–261, 1995.
- [45] E. Rieffel and W. Polak, “An introduction to quantum computing for non-physicists,” *ACM Computing Surveys*, vol. 32, no. 3, pp. 300–335, 2000.
- [46] A. Einstein, B. Podolsky, and N. Rosen, “Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete?,” *Physical Review*, vol. 47, pp. 777–780, May 1935.
- [47] P. Kaye, R. Laflamme, and M. Mosca, *An Introduction to Quantum Computing*. Oxford University Press, 2007.
- [48] E. Richard, B. Geoffrey, and W. Alexander, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Clarendon Press, 1988.

- [49] K. Stephanie Gisela, *Application of Zero-Quantum Coherence and Transitions in Solid State NMR*. PhD thesis, ETH Zurich, 2010.
- [50] G. A. Morris and R. Freeman, “Enhancement of nuclear magnetic resonance signals by polarization transfer,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 101, pp. 760 – 762, 01/1979 1979.
- [51] Z. L. Madi, R. Brüschweiler, and R. R. Ernst, “One and two-dimensional ensemble quantum computing in spin liouville space,” *Journal of Chemical Physics.*, 1998.
- [52] T. Schulte-Herbrüggen and O. W. Sörensen, “The relationship between ensemble quantum computing logical gates and nmr pulse sequence engineering exemplified by the swap operation,” *Concepts in Magnetic Resonance*, vol. 12, p. 389, 2000.
- [53] A. J. Shaka, C. J. Lee, and A. Pines, “Iterative schemes for bilinear operators. application to spin decoupling,” *Journal of Magnetic Resonance.*, vol. 77, p. 274, 1998.
- [54] D. G. Cory, M. D. Price, and T. F. Havel, “Nuclear magnetic resonance spectroscopy: An experimentally accesible paradigm for quantum computing,” *Physica D*, vol. 120, p. 82, 1998.
- [55] D. G. Cory, A. F. Fahmy, and T. F. Havel, “Ensemble quantum computing by nmr spectroscopy,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 94, p. 1634, 1997.
- [56] N. Khaneja, T. Reiss, C. Kehlet, T. Schulte-Herbrüggen, and S. J. Glaser, “Optimal control of coupled spin dynamics: design of {NMR} pulse sequences by gradient ascent algorithms,” *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 172, no. 2, pp. 296 – 305, 2005.
- [57] D. Cory, R. Laflamme, E. Knill, L. Viola, T. Havel, N. Boulant, G. Boutis, E. Fortunato, S. Lloyd, R. Martinez, *et al.*, “Nmr based quantum information processing: Achievements and prospects,” *Fortschritte der Physik*, vol. 48, pp. 875–908, 2000.
- [58] E. Knill, I. L. Chuang, and R. Laflamme, “Effective pure states for bulk quantum computation,” *Physical Review A.*, vol. 57, pp. 3348–3363, May 1998.

- [59] L. M. K. Vandersypen, C. S. Yannoni, M. H. Sherwood, and I. L. Chuang, “Realization of logically labeled effective pure states for bulk quantum computation,” *Physical Review Letters*, vol. 83, pp. 3085–3088, Oct 1999.
- [60] T. S. Mahesh and A. Kumar, “Ensemble quantum-information processing by nmr: Spatially averaged logical labeling technique for creating pseudopure states,” *Physical Review A.*, vol. 64, p. 012307, Jun 2001.
- [61] A. Ekert and R. Jozsa, “Quantum algorithms: entanglement enhanced information processing,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 356, no. 1743, pp. 1769–1782, 1998.
- [62] J. S. Bell, “Bertlmann’s socks and the nature of reality 44 1981 ed,” *Journal de Physique Colloques*, vol. 42, no. CERN-TH-2926. C22, pp. C2.41–C2.62, 1981.
- [63] R. Laflamme, D. G. Cory, C. Negrevergne, and L. Viola, “Nmr quantum information processing and entanglement,” *Quantum*, vol. 1, no. 0, p. 11, 2001.
- [64] A. M. Souza, A. Magalhes, J. Teles, E. R. deAzevedo, T. J. Bonagamba, I. S. Oliveira, and R. S. Sarthour, “Nmr analog of bell’s inequalities violation test,” *New Journal of Physics*, vol. 10, no. 3, p. 033020, 2008.
- [65] A. Datta, *Studies on the Role of Entanglement in Mixed-state Quantum Computation*. PhD thesis, University of New Mexico, 2008.
- [66] J. G. Filgueiras, T. O. Maciel, R. E. Aucçaise, R. O. Vianna, R. S. Sarthour, and I. S. Oliveira, “Experimental implementation of a nmr entanglement witness,” *Quantum Information Processing*, vol. 11, no. 6, pp. 1883–1893, 2012.
- [67] S. S. Roy, A. Shukla, and T. S. Mahesh, “Nmr implementation of a quantum delayed-choice experiment,” *Physical Review A.*, vol. 85, p. 022109, Feb 2012.

- [68] K. Dorai and D. Suter, “Efficient implementations of the quantum fourier transform: An experimental perspective,” *International Journal of Quantum Information*, vol. 03, no. 02, pp. 413–424, 2005.
- [69] H. Oschkinat, D. Limat, L. Emsley, and G. Bodenhausen, “Longitudinal relaxation pathways in scalar-coupled systems,” *Journal of Magnetic Resonance*, 1989.
- [70] D. Marion and K. Wüthrich, “Application of phase sensitive two-dimensional correlated spectroscopy (cosy) for measurements of 1h-1h spin-spin coupling constants in proteins,” *Biochemical and Biophysical Research Communications*, vol. 113, no. 3, pp. 967 – 974, 1983.
- [71] A. Shaka, J. Keeler, T. Frenkiel, and R. Freeman, “An improved sequence for broadband decoupling: Waltz-16,” *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, vol. 52, no. 2, pp. 335 – 338, 1983.
- [72] M. Karplus, “Contact electron-spin coupling of nuclear magnetic moments,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 30, no. 1, pp. 11–15, 1959.
- [73] M. Tafazzoli and M. Ghiasi, “New karplus equations for  ${}^2j_{HH}$ ,  ${}^3j_{HH}$ ,  ${}^2j_{CH}$ ,  ${}^3j_{CH}$ ,  ${}^3j_{COCH}$ ,  ${}^3j_{CSCH}$ , and  ${}^3j_{CCCH}$  in some aldohexopyranoside derivatives as determined using nmr spectroscopy and density functional theory calculations,” *Carbohydrate Research*, vol. 342, no. 14, pp. 2086–2096, 2007.
- [74] E. M. Fortunato, M. A. Pravia, N. Boulant, G. Teklemariam, T. F. Havel, and D. G. Cory, “Design of strongly modulating pulses to implement precise effective hamiltonians for quantum information processing,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, no. 17, 2002.
- [75] P. Diehl and C. Khetrpal, *NMR Studies of Molecules Oriented in the Nematic Phase of Liquid Crystals*, vol. 1. Springer-Verlag, 1969.
- [76] T. Bräuniger, P. Wormald, and P. Hodgkinson, “Improved proton decoupling in nmr spectroscopy of crystalline solids using the spinal-64 sequence,” *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, vol. 133, no. 12, pp. 1549–1554, 2002.

- [77] A. Shaka, P. Barker, and R. Freeman, “Computer-optimized decoupling scheme for wideband applications and low-level operation,” *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, vol. 64, no. 3, pp. 547 – 552, 1985.
- [78] W. Emsley and J. C. Lindon, *NMR Spectroscopy using Liquid Crystal Solvents*. Pergamon Press, 1975.
- [79] M. Lee and W. I. Goldberg, “Nuclear-magnetic-resonance line narrowing by a rotating rf field,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1261–A1271, Nov 1965.
- [80] R. Grace, N. Suryaprakash, A. Kumar, and C. Khetrapal, “Application of a modified z-cosy experiment for the analysis of spectra of oriented molecules - the spectrum of cis,cis-mucanonitrile,” *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, vol. 107, no. 1, pp. 79 – 82, 1994.
- [81] P. Mansfield, “Symmetrized pulse sequences in high resolution nmr in solids,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 4, no. 11, p. 1444, 1971.
- [82] P. Mansfield, M. J. Orchard, D. C. Stalker, and K. H. B. Richards, “Symmetrized multipulse nuclear-magnetic-resonance experiments in solids: Measurement of the chemical-shift shielding tensor in some compounds,” *Phys. Rev. B*, vol. 7, pp. 90–105, Jan 1973.
- [83] W. Rhim, D. D. Elleman, and R. W. Vaughan, “Analysis of multiple pulse nmr in solids,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 59, no. 7, 1973.
- [84] M. K. Henry, C. Ramanathan, J. S. Hodges, C. A. Ryan, M. J. Ditty, R. Laflamme, and D. G. Cory, “Fidelity enhancement by logical qubit encoding,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 220501, Nov 2007.
- [85] J. Zhang, M. Ditty, D. Burgarth, C. A. Ryan, C. M. Chandrashekar, M. Laforest, O. Moussa, J. Baugh, and R. Laflamme, “Quantum data bus in dipolar coupled nuclear spin qubits,” *Phys. Rev. A*, vol. 80, p. 012316, Jul 2009.
- [86] L. D. Field, “Multiple quantum {NMR} of partially aligned molecules,” vol. 59 of *Annual Reports on {NMR} Spectroscopy*, pp. 1 – 39, Academic Press, 2006.

- [87] B. Baishya and N. Suryaprakash, "Spin state selective detection of single quantum transitions using multiple quantum coherence: a simplifying the analyses of complex nmr spectra," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 24, pp. 5211–5217, 2007. PMID: 17530830.
- [88] S. Castellano and A. A. Bothner-By, "Analysis of nmr spectra by least squares," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 12, 1964.
- [89] S. Arumugam, A. C. Kunwar, and C. L. Khetrapal, "Nmr spectrum of benzo[b]furan in a nematic phase," *Organic Magnetic Resonance*, vol. 18, no. 3, pp. 157–158, 1982.
- [90] S. Berger and S. Braun, *200 and More NMR Experiments*. Wiley VCH, 2004.
- [91] P. Diehl, H. Kellerhals, and E. Lustig, *NMR Basic Principles and Progress*, vol. 6. Springer-Verlag, 1972.
- [92] J. Vogt, "Nmr simulation and iteration panic." Bruker Report, 1979.
- [93] P. Diehl, H. Kellerhals, and W. Niederberger, "The structure of toluene as determined by {NMR} of oriented molecules," *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, vol. 4, no. 3, pp. 352 – 357, 1971.
- [94] S. Golotvin and V. Chertkov, "Pattern recognition of the multiplet structure of nmr spectra," *Russian Chemical Bulletin*, vol. 46, no. 3, pp. 423–430, 1997.
- [95] O. Manscher, K. Schaumburg, and J. Jacobsen, "A discussion of the error analysis in laocoon-like iterative programs," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. A35, p. 13, 1981.
- [96] J. Heinzer, "Iterative least-squares nmr lineshape fitting with use of symmetry and magnetic equivalence factorization," *Journal of Magnetic Resonance (1969)*, vol. 26, no. 2, pp. 301 – 316, 1977.
- [97] G. Hägele, M. Englehardt, and W. Boenigk, *Simulation und automatisierte Analyse von Kernresonanzspektren*. VCH Verlagsgesellschaft, 1987.

- [98] E. E. Burnell, C. A. de Lange, and W. L. Meerts, *Novel strategies for solving highly complex NMR spectra of solutes in liquid crystals in Nuclear magnetic resonance spectroscopy of liquid crystals*, ch. ? World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2009.
- [99] D. Burgarth, K. Maruyama, and F. Nori, “Coupling strength estimation for spin chains despite restricted access,” *Phys. Rev. A*, vol. 79, p. 020305, Feb 2009.
- [100] K. Maruyama, D. Burgarth, A. Ishizaki, T. Takui, and K. B. Whaley, “Application of indirect hamiltonian tomography to complex systems with short coherence times, . 12, 0763 (2012).,” *Quantum Information and Computation*, vol. 12, pp. 0763–0774, 2012.
- [101] E. H. Lapasar, K. Maruyama, D. Burgarth, T. Takui, Y. Kondo, and M. Nakahara, “Estimation of coupling constants of a three-spin chain: a case study of hamiltonian tomography with nuclear magnetic resonance,” *New Journal of Physics*, vol. 14, no. 1, p. 013043, 2012.
- [102] C. Audet and J. Dennis, “Analysis of generalized pattern searches,” *SIAM Journal on Optimization*, vol. 13, no. 3, pp. 889–903, 2002.
- [103] N. Linden, H. Barjat, and R. Freeman, “An implementation of the deutsch-jozsa algorithm on a three-qubit {NMR} quantum computer,” *Chemical Physics Letters*, vol. 296, no. 1-2, pp. 61 – 67, 1998.
- [104] A. Barenco, C. H. Bennett, R. Cleve, D. P. DiVincenzo, N. Margolus, P. Shor, T. Sleator, J. A. Smolin, and H. Weinfurter, “Elementary gates for quantum computation,” *Phys. Rev. A*, vol. 52, pp. 3457–3467, Nov 1995.