

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Department Chemie
Lehrstuhl II für Organische Chemie

Polarisationstransfermechanismen und Kontrolle von Elektronen-Kern-Spinsystemen sowie die Implementierung von NMR-Quantenalgorithmen

Nikolas Pomplun

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Sattler
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. St. J. Glaser
2. Univ.-Prof. Dr. W. Domcke

Die Dissertation wurde am 18.01.2010 bei der Technischen Universität München ein-
gereicht und durch die Fakultät für Chemie am 25.02.2010 angenommen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Theoretische Grundlagen	17
2.1	Der thermische Zustand und der Hamilton-Operator	17
2.2	Dynamik von Spinsystemen	19
2.3	Kontrolltheorie	23
3	Signalverstärkung durch Polarisationsübertrag von Elektronen- auf Kernspins	27
3.1	Bedingungen und Voraussetzungen bei Dynamic Nuclear Polarization (DNP)	27
3.2	Selektive Populationsinversion und Elektronen-Kern-Kreuzpolarisation	28
3.3	Numerische Optimierungen	31
3.4	Diskussion der Ergebnisse	38
4	Mechanismen des Polarisationstransfers unter Berücksichtigung von Relaxationseffekten	41
4.1	Vergleich von Overhauser-Effekt und kohärentem Polarisationstransfer .	41
4.2	Vergleich verschiedener Anregungen des Overhauser-Transfers	44
4.3	Diskussion der Ergebnisse	48
5	Polarisationstransfer bei 2- und 3-Spin-Systemen	53
5.1	Transfer für verschiedene Relaxationsmatrizen	53
5.2	Stickstoffradikale als Beispiel realistischer Systeme	56
5.3	Diskussion der Ergebnisse	62
6	Prozeß-Tomographie an einem Spinsystem mit unterschiedlichen Zeitskalen	71
6.1	Prozeß-Tomographie	72
6.1.1	Aufbau der Pulssequenz	72
6.1.2	Auswertung der Spektren	74
6.2	CNOT- und SWAP-Operationen bei schnellem und langsamem Qubit .	76
6.2.1	Methode	77
6.2.2	Pulssequenzen	78
6.2.3	Zeitoptimalität der CNOT- und SWAP-Gatter	79
6.3	Experimente	81
6.3.1	Experimenteller Aufbau	81
6.3.2	Ergebnisse	81
6.4	Diskussion der Ergebnisse	88

7 Erzeugung pseudoreiner Zustände auf einem 5-Qubit-Molekül	89
7.1 Pseudoreine Zustände	89
7.2 Implementierung räumlich gemittelter Zustände	90
7.3 Experimente	93
7.3.1 Experimenteller Aufbau	93
7.3.2 Ergebnisse	93
7.4 Diskussion der Ergebnisse	95
8 Der Jones-Algorithmus	101
8.1 Knotentheorie	101
8.1.1 Knoten, Zopfgruppen, die Temperley-Lieb-Algebra und das Jones-Polynom	101
8.1.2 Unitäre Darstellung der Temperley-Lieb-Algebra	105
8.2 Thermischer Algorithmus	107
8.3 Implementierung des Algorithmus	107
8.4 Experimente	109
8.4.1 Experimenteller Aufbau	109
8.4.2 Ergebnisse	110
8.5 Diskussion der Ergebnisse	115
9 Zusammenfassung	117
10 Summary	119
11 Anhang	121
11.1 Pulssequenzen der Prozeß-Tomographie	121
11.2 Pulssequenzen der kontrollierten Knotenoperationen	124
Literaturverzeichnis	129
Danksagung	139

Abbildungsverzeichnis

3.1	Simulierte Offset-Abhängigkeit des ENCP-Transfers	30
3.2	TOP-Kurven für ENCP-Transfer für verschiedene Spinausrichtungen .	31
3.3	Graphische Lösungen der generalisierten Hartmann-Hahn-Bedingung .	32
3.4	Vergleich der TOP-Kurven bei ENCP- und optimiertem Transfer	33
3.5	Spintrajektorien und Pulssequenzen für den $S_z \rightarrow I_z$ -Transfer	35
3.6	Spintrajektorien und Pulssequenzen für den $S_x \rightarrow I_z$ -Transfer	36
3.7	Spintrajektorien und Pulssequenzen für den $S_z \rightarrow I_x$ -Transfer	37
3.8	TOP-Kurven für den $S_z \rightarrow I_x$ -Transfer mit Bandbreitenrestriktion . . .	38
3.9	Pulssequenzen und Frequenzspektren für den $S_z \rightarrow I_x$ -Transfer	39
3.10	Pulssequenzen und Frequenzspektren für den $S_z \rightarrow I_x$ -Transfer mit 5 MHz Bandbreitenrestriktion	40
4.1	Relaxationsraten in Abhängigkeit der Korrelationszeit	42
4.2	Effizienz des $S_x \rightarrow I_z$ -Transfers für verschiedene Korrelationszeiten für $A = 440$ Hz	43
4.3	Effizienz des $S_x \rightarrow I_z$ -Transfers für verschiedene Korrelationszeiten für $A = 1120$ Hz	44
4.4	Spintrajektorien für einen nicht-kohärenten $S_x \rightarrow I_z$ -Transfer	45
4.5	Spintrajektorien für einen kohärenten $S_x \rightarrow I_z$ -Transfer	46
4.6	TOP-Kurven für optimierte Pulssequenzen, 180-Grad-Puls und cw- Einstrahlung	47
4.7	Spintrajektorien für cw-Einstrahlung	48
4.8	Spintrajektorien für einen optimierten Puls	49
4.9	TOP-Kurven für optimierte Pulssequenzen mit unterschiedlichen Hyper- fein-Kopplungen	50
4.10	TOP-Kurven für optimierte Pulssequenzen, 180-Grad-Puls und cw- Einstrahlung	50
4.11	TOP-Kurven für optimierte Pulssequenzen mit unterschiedlichen Hyper- fein-Kopplungen	51
5.1	TOP-Kurven für den Vergleich von optimierten Pulsen, einem 180- Grad-Puls sowie cw-Einstrahlung	54
5.2	Spintrajektorien für einen optimierten Transfer in System A	55
5.3	Spintrajektorien für eine konstante cw-Einstrahlung in System A	56
5.4	TOP-Kurven für System B bei unterschiedlicher Hyperfein-Kopplung .	57
5.5	Spintrajektorien für einen optimierten Transfer in System B ohne Elek- tronen-Wasserstoff-Hyperfein-Kopplung	58
5.6	Spintrajektorien für einen optimierten Transfer in System B mit 1 kHz Elektronen-Wasserstoff-Hyperfein-Kopplung	59
5.7	Spintrajektorien für System B mit Kreuzrelaxation	60

5.8	Geometrie und Kopplungstopologien der Spinsysteme	60
5.9	Vergleich der TOP-Kurven der hier betrachteten Systeme	62
5.10	Spintrajektorien für einen optimierten Transfer in System 1	63
5.11	Spintrajektorien für einen optimierten Transfer in System 2	64
5.12	Spintrajektorien für einen optimierten Transfer in System 2 für eine Sequenzdauer von $25 \mu s$	65
5.13	Spintrajektorien für einen optimierten Transfer in System 3 für eine Sequenzdauer von $50 \mu s$	66
5.14	Spintrajektorien für einen optimierten Transfer in System 3	67
5.15	Spintrajektorien für einen optimierten Transfer in System 4	68
5.16	Pulssequenzen und Frequenzspektrum für einen optimierten Transfer in System 4	69
5.17	Spintrajektorien für einen optimierten Transfer in System 6	70
6.1	Pulssequenz zur Präparation der Eingangszustände	74
6.2	Pulssequenz zur Messung der Zustände	75
6.3	Pulssequenzen der CNOT- und SWAP-Operation	79
6.4	Dauer der Evolutionsperioden der Operationen	79
6.5	Qualität der numerisch optimierten CNOT- und SWAP-Operationen . . .	80
6.6	λ -Matrix der konventionellen 1-Operation	82
6.7	λ -Matrix der konventionellen CNOT-Operation	83
6.8	λ -Matrix der konventionellen SWAP-Operation	83
6.9	χ -Matrix der konventionellen CNOT-Operation	84
6.10	λ -Matrix der CNOT-Operation für $\Omega_i = 2\pi \cdot 9,725$ Hz	84
6.11	λ -Matrix der CNOT-Operation für $\Omega_i = 2\pi \cdot 19,45$ Hz	85
6.12	λ -Matrix der CNOT-Operation für $\Omega_i = 2\pi \cdot 33,33$ Hz	85
6.13	λ -Matrix der SWAP-Operation für $\Omega_i = 2\pi \cdot 9,725$ Hz	86
6.14	λ -Matrix der SWAP-Operation für $\Omega_i = 2\pi \cdot 19,45$ Hz	86
6.15	λ -Matrix der SWAP-Operation für $\Omega_i = 2\pi \cdot 33,33$ Hz	87
7.1	Topologie und Kopplungen des verwendeten Moleküls	91
7.2	Schema zur Herstellung eines pseudoreinen Zustands	91
7.3	Gemessene und simulierte Spektren der Operatoren X1111, -YZZZ1 und XZZZZ während der Präparation	94
7.4	Gemessene und simulierte Spektren der Operatoren X1111, X1111', $X\alpha^{\otimes 4}$ bis $X\beta^{\otimes 4}$ und deren Summe bei zusammengefaßter Rückent- wicklung	96
7.5	Gemessene und simulierte Spektren der Operatoren X1111, X1111', $X\alpha^{\otimes 4}$ bis $X\beta^{\otimes 4}$ und deren Summe bei sequentieller Rückentwicklung .	97
7.6	Spektren der pseudoreinen Zustände	98
8.1	Die Reidemeister-Transformationen	102
8.2	Generatoren der Zopfgruppe mit n Strängen	103
8.3	Die Generatoren der Temperley-Lieb-Algebra $TL_n(d)$	104
8.4	Der Knoten '6.2.3' und die Darstellung durch Elemente der Zopfgruppe	108
8.5	Die Winkel α , α' , β und γ	109
8.6	Spur der Operation cU_{13}^1	111
8.7	Spur der Operation $cU_{13}^{2\dagger}$	111

8.8	Spur der Operation cU_{13}^3	112
8.9	Spur der Operation $cU_{13}^3 cU_{13}^{2\dagger} cU_{13}^3 cU_{13}^1 cU_{13}^{2\dagger} cU_{13}^1$	112
8.10	Spur der Operation cU_2^1	113
8.11	Spur der Operation $cU_2^{2\dagger}$	113
8.12	Spur der Operation $cU_2^1 cU_2^{2\dagger} cU_2^1 cU_2^1 cU_2^{2\dagger} cU_2^1$	114
8.13	Spur der Gesamtoperation für das zusammengesetzte Jones-Polynom	114
8.14	Spur der Operation $cU_{13}^3 cU_{13}^{2\dagger} cU_{13}^3 cU_{13}^1 cU_{13}^{2\dagger} cU_{13}^1$ mit Pulsungenauigkeiten	115
11.1	Pulssequenz der Operation cU_{13}^1	125
11.2	Pulssequenz der Operation $cU_{13}^{2\dagger}$	126
11.3	Pulssequenz der Operationen V^3 und $V^{3\dagger}$	127
11.4	Pulssequenz der Operationen cU_2^1 und $cU_2^{2\dagger}$	128

Tabellenverzeichnis

2.1	Normierte Kugelflächenfunktionen	21
2.2	Dipolare Relaxationsoperatoren	22
2.3	CSA-Relaxationsoperatoren	22
5.1	Topologien und Relaxationsraten der Spinsysteme	54
5.2	Parameter und Relaxationsraten der Spinsysteme	61
6.1	Dekodierung der gemessenen Zustände	75
6.2	Dauer der verschiedenen Evolutionsperioden für die CNOT- und SWAP- Gatter	80
6.3	Einstrahlfrequenzen und Pulslängen	81
6.4	Relaxationszeiten der Spins	81
6.5	Gemessene und simulierte Qualitätsfaktoren der tomographierten Ope- rationen	87
7.1	Einstrahlfrequenzen und Pulslängen	93
7.2	Relaxationszeiten der einzelnen Spins und der 5-fach-Kohärenz	95
8.1	Einstrahlfrequenzen und Pulslängen	110
8.2	Relaxationszeiten der Spins	110
11.1	Pulsschema für die Präparation der Basiszustände	122
11.2	Pulsschema zur Dekodierung der gemessenen Zustände	122
11.3	Pulsphasen für die Präparation der Basiszustände	123
11.4	Pulsphasen zur Dekodierung der gemessenen Zustände	123

1 Einleitung

Eine der wichtigsten analytischen Methoden zur Untersuchung von Materie-Eigenschaften ist die magnetische Kernspin-Resonanz-Spektroskopie (NMR). Ihre Anfänge gehen zurück auf die Entdeckung von Radiofrequenzsignalen 1945 durch Purcell et al. [1] und Bloch et al. [2]. Durch ihre stetige Weiterentwicklung findet sie heute in einer Vielzahl von unterschiedlichen Bereichen Verwendung. Diese erstrecken sich von der Grundlagenforschung bei physikalischen Systemen wie Quantenpunkten und Halbleitern über chemisch-pharmazeutische Anwendungen zur Herstellung von Medikamenten, biologische Fragestellungen bei der Analyse von Protein-Faltungen bis in die medizinische Diagnostik wie dem Spektroskopieren von Gewebe und Blutströmungen (MRI). Daß bis heute vier Nobelpreise für Arbeiten auf diesem Gebiet vergeben wurden, mag vielleicht die Bedeutung dieser Methode in gewisser Weise illustrieren.

Ein Schwerpunkt in der gegenwärtigen Weiterentwicklung der NMR-Spektroskopie ist die Verstärkung der Signalintensität der aufgenommenen Spektren. Durch eine höhere Intensität verbessert sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, was wiederum zu einer Verkürzung der Experimentdauer beiträgt. Die Intensität ist dabei durch das magnetische Moment der Kernspins vorgegeben, das in einem äußeren Magnetfeld zu einer Aufspaltung der Energieniveaus führt und so im thermischen Gleichgewicht die Größe der Polarisation bestimmt. Da diese Populationsunterschiede durch die Boltzmann-Verteilung festgelegt sind, ist die Aufspaltung normalerweise sehr gering. Die Verstärkung der Polarisation ist daher Gegenstand aktueller Forschung, und verschiedene Methoden sind entwickelt worden, um dieses Intensitätsproblem zu mindern.

Neben offensichtlichen Verbesserungen wie der Erhöhung des äußeren Magnetfeldes und der Verminderung der Temperatur, die durch die Verfügbarkeit entsprechender technischer Komponenten erreicht werden konnten, sind durch die Entwicklung von Pulstechniken Methoden zum Transfer von Polarisation ermöglicht worden. Diese basieren auf der Übertragung der Polarisation von anderen, hoch polarisierten Zuständen. Beispiele hierfür sind der Transfer von Drehmoment polarisierter Photonen auf Xenon- oder Wasserstoffatome [3,4] oder der Polarisationsübertrag optisch angeregter Radikalpaare auf Kernspins [5–7].

Alle diese Methoden haben jedoch den Nachteil, daß sie auf eine kleine Gruppe von Molekülen beschränkt sind. Dagegen bietet *Dynamic Nuclear Polarization (DNP)* durch den Transfer von Elektronenspin-Magnetisierung auf die Kernspins ein breites Anwendungsspektrum sowohl in Festkörpern als auch in Flüssigkeiten. Einzige Bedingung hierfür ist das Vorhandensein eines paramagnetischen Stoffes in der Probe. 1953 wurde diese Möglichkeit zum ersten Mal von Overhauser vorhergesagt [8] und kurz danach von Carver und Slichter experimentell nachgewiesen [9,10]. Die maximale Polarisationsverstärkung ergibt sich dabei aus der Relation der gyromagnetischen Verhältnisse von Elektronen- und Kernspin, die für einen Wasserstoffkern bei ca. 658 liegt. Diese Arbeiten waren Grundlage für die Erforschung der dahinter liegenden Physik. Es folgten weitere Untersuchungen, die einige wichtige Prinzipien offenlegten,

1 Einleitung

wie etwa den *solid*-Effekt eines Elektrons und Kerns in dielektrischen Systemen durch Abragam [11] und die Einführung der Spintemperatur in Systemen vieler Elektronen und Kerne durch Goldmann [12].

Auf dem Gebiet der Flüssigkeits-NMR konnten Arbeiten von Hausser und Stehlik [13] sowie von Müller-Warmuth [14] grundlegende Zusammenhänge zwischen der eingestrahlten Mikrowellen-Frequenz und der Korrelationszeit der Probenmoleküle herstellen. Später wurden von Griffin et. al. [15–17] mittels Kreuzpolarisation große Polarisationsverstärkungen in Festkörpersystemen erreicht. Einige dieser Ergebnisse [17] waren Grundlage für die theoretische Untersuchung der Kreuzpolarisation in dieser Arbeit.

Auch die Entwicklung der Spektrometer hat mittlerweile zu Systemen geführt, die sowohl Elektronen- als auch Kernspins gleichzeitig beeinflussen können. Dies kann durch Polarisierung in einem schwachen Magnetfeld und anschließender pneumatischer Bewegung der Probe in ein NMR-Hochfeld oder durch direkte Polarisierung in einem hohen Magnetfeld geschehen [18, 19]. Auch bei der Entwicklung von pulsbaaren Mikrowellen-Quellen von hoher Amplitude, die zu einer exakten Steuerung der Systeme unerlässlich sind, wurden neue Impulse gegeben.

Ein wesentliches Hilfsmittel bei der Steuerung von Systemen ist die optimale Kontrolltheorie [20, 21], die sich mit der Steuerung von Systemen aller Art beschäftigt. Ziel ist es, ein System möglichst effizient unter Minimierung zu wählender physikalischer Größen von einem Zustand in einen anderen zu überführen. Voraussetzung für die Anwendung dieser Theorie ist die Kontrollierbarkeit des Systems. Diese ist gegeben, falls man eine Bewegungsgleichung aufstellen kann, falls es beeinflussbare Kontrollparameter gibt und falls der Übergang zwischen den Zuständen auf mehreren Wegen möglich ist, aus denen es den optimalen auszuwählen gilt.

Die Steuerung von Kernspin-Systemen durch optimale Kontrolltheorie hat sich in den letzten Jahren als eigenständiges Gebiet etabliert. Durch sie können analytische Grenzen für den Polarisierungstransfer und die dazu minimal benötigte Zeit bestimmt werden. Für Systeme aus zwei und drei Spins und verschiedene Topologien lassen sich diese Grenzen analytisch angeben und Wege für den optimalen Transfer finden. Neben idealen Systemen ohne Relaxation [22–25] können dadurch auch optimale Pulssequenzen für den Transfer in realistischen Systemen gefunden werden und so Relaxationseinflüsse und durch Kreuz- [26, 27] und kreuzkorrelierte Relaxation [28] hervorgerufene Effekte optimal ausgenutzt werden.

Ein aus Elektronen- und Kernspins bestehendes System bietet andere Bedingungen als ein reines Kernspin-System. Ein wesentlicher Unterschied liegt hier in den Zeitskalen, auf denen sich die Spindynamik und die Manipulation der Spins abspielt. Dies schließt auch die Relaxationsraten ein, die bei Elektronenspins um ein Vielfaches größer sein können als bei Kernspins. Auch die Hyperfein-Kopplung zwischen Elektronen- und Kernspin liegt um einige Größenordnungen über den üblichen Kopplungen zwischen zwei Kernspins. Dadurch ergeben sich Auswirkungen auf die Anregung der Übergänge in solchen Systemen. Optimale Kontrolltheorie liefert auch hier Möglichkeiten, solche Systeme auf verschiedene Arten optimal zu steuern [29–31].

Eine numerische Implementierung der Kontrolltheorie erlaubt es, Tausende Kontrollparameter gleichzeitig zu optimieren. Dabei werden in einem iterativen Verfahren durch verschiedene Methoden diese Parameter so lange variiert, bis ein Weg mit einer gewünschten Qualität gefunden ist [32]. Im Fall der NMR-Spektroskopie werden

dadurch diejenigen Pulssequenzen gefunden, die das Spinsystem optimal in den gewünschten Zustand überführen. Dies kann sowohl zur Überprüfung von analytischen Hypothesen dienen als auch zur Bestimmung der Grenzen des Polarisationsübertrags in großen Systemen, für die keine analytische Lösung vorliegt. Ein weiteres Einsatzgebiet der Kontrolltheorie ist die Bereitstellung von Pulssequenzen, die robust gegenüber einer Frequenzverschiebung der Einstrahlamplitude sind und zur Minimierung von Inhomogenitätseffekten des eingestrahlten Feldes führen [33, 34].

Im ersten Teil dieser Arbeit soll die optimale Kontrolltheorie dazu benutzt werden, DNP-Transfer in 2- und 3-Spin-Systemen, bestehend aus einem Elektronen- und ein oder zwei Kernspins, in Flüssigkeit zu untersuchen. Zuerst werden dabei Relaxationseffekte außer Acht gelassen und die Methode der selektiven Populationsinversion (SPI), der Transfer durch Kreuzpolarisation sowie numerisch gefundene Pulssequenzen miteinander verglichen.

Als nächster Schritt folgt die Hinzunahme von Dipol-Relaxationseffekten, so daß durch Kreuzrelaxation ein weiterer Transferweg eröffnet wird. Ein Vergleich zwischen diesem und kohärentem Transfer über die Erzeugung bilinearer Operatoren soll Aufschluß darüber geben, in welchem Ausmaß die jeweiligen Mechanismen am Transfer beteiligt sind. Es wird außerdem die Effizienz einer kontinuierlichen Mikrowellen-Einstrahlung, wie sie bisher meistens zur Kreuzpolarisation bei DNP-Experimenten eingesetzt wird, für die Systeme simuliert und die Ergebnisse mit den Optimierungen sowie einer einfachen Magnetisierungsinversion verglichen.

Schließlich werden Systeme betrachtet, bei denen neben der dipolaren auch Relaxation auf Grund anisotroper chemischer Verschiebung und damit durch die Wechselwirkung dieser beiden Mechanismen auch kreuzkorrelierte Relaxation auftritt. Weiterhin sollen die Parameter an häufig benutzte Systeme [16, 35] angepaßt werden, bei denen das freie Elektron von einem Stickstoffradikal stammt, dabei ein Stickstoffatom in unmittelbarer Nähe hat und ein Polarisationstransfer auf ein benachbartes Wasserstoffatom angestrebt wird.

Der experimentelle, zweite Teil der Arbeit setzt sich mit Problemen der Quanteninformatik auseinander. Quantencomputer stellen ein alternatives Konzept einer Rechenmaschine dar, das auf einer reversiblen Logik beruht. Dies geht auf Bennett [36] und Toffoli [37] zurück, die zeigten, daß sich alle irreversiblen Operationen der Bool'schen Logik in eine reversible Form einbetten lassen und aus diesen reversiblen Operationen ein universeller Gattersatz gebildet werden kann. Die Verallgemeinerung der Church-Turing-Hypothese [38, 39] auf Quantensysteme durch Deutsch [40] in der Form, daß ein universeller Computer, eine Quanten-Turing-Maschine, in der Lage ist, jedes realisierbare System effizient zu simulieren, führt zu der Aussage, daß ein solcher universeller Computer auf der Quantenmechanik basieren muß und vor allem leistungsfähiger ist als ein klassischer Computer, da nur ein Quantencomputer ein Quantensystem effizient simulieren kann [41, 42].

Die Gatter eines Quantencomputers werden durch reversible Operationen dargestellt. Wie beim klassischen Computer sind alle Operationen durch einen universellen Gattersatz erzeugbar. In der Bool'schen Logik ist ein universeller Gattersatz zum Beispiel das NAND- und COPY-Gatter. In der Quantenmechanik existieren mehrere dieser Sätze [43–45], bestehend aus 1- und 2-Qubit-Gattern, um beliebige Gatter als Folge elementarer Operationen bis zu beliebiger Genauigkeit anzunähern [45–48]. Ein gängiger Satz besteht dabei aus den 1-Qubit-Operationen und dem CNOT-Gatter, das

1 Einleitung

dem klassischen reversiblen XOR-Gatter entspricht.

Eine Implementierung eines CNOT- und SWAP-Gatters auf einem System, bestehend aus einem schnellen und einem langsamen Qubit [29], d.h. einem System, bei dem die Rabi-Frequenz des einen Spins in einer anderen Größenordnung liegt als die des anderen, soll in dieser Arbeit verifiziert werden. Die Experimente finden dabei auf einem reinen Kernspin-System statt. Die geforderten Voraussetzungen werden durch eine experimentelle Beschränkung der Einstrahlamplitude auf einem Spin garantiert, so daß dieses System als ein detailgetreues Modell eines Elektron-Kern-Spinsystems dient.

Die Verifizierung der durchgeführten Operationen erfolgt durch eine Prozeß-Tomographie [49–52]. Diese basiert auf einer Zustandstomographie, die durch die Messung aller im System vorhandenen Basisoperatoren den Systemzustand auslesen kann. Dazu ist theoretisch eine Wiederholung der Operation für jeden auszulesenden Operator nötig sowie eine Pulssequenz, die alle Operatoren auf die in der NMR-Spektroskopie meßbaren Operatoren abbildet. Bei einer Prozeß-Tomographie präpariert man nun nacheinander einen vollständigen Satz Basisoperatoren und führt die Operation aus. Anschließend folgt für jeden Eingangszustand eine Zustandstomographie. Damit erhält man eine Darstellung der Operation, die zeigt, welcher Anteil eines präparierten auf den jeweils gemessenen Zustand abgebildet wird. Normalerweise sind daher bei einem 2-Spin-System $16^2 - 4^2 = 240$ Messungen nötig [53]. Bei dem hier entwickelten Verfahren beschränkt sich die Zahl der durchzuführenden Messungen jedoch auf 80. Dabei wird der Umstand ausgenutzt, daß in einer Aufnahme die Information über die Anteile der vier kartesischen Basisoperatoren X1, Y1, XZ und YZ im Spektrum vorhanden ist. Der Einheitsoperator wird dabei nicht gemessen, da dieser nicht in einen meßbaren Operator überführt werden kann.

Quantenalgorithmen setzen sich aus einer Folge von unitären Operationen zusammen. Zur Ausführung vieler bekannter Algorithmen [54–58] ist ein reiner Zustand als Ausgangszustand notwendig. Während in anderen Quantencomputer-Realisierungen, wie bei Ionenfallen und optischen Systemen, durch das Vorhandensein von nur einem Teilchen bereits ein reiner Zustand gegeben ist [59–63], liegt bei der NMR-Spektroskopie mit ihrem Ensemble-Quantencomputing der thermische Ausgangszustand nahe dem maximal gemischten, somit also fernab von einem reinen Zustand. Um dennoch auch hier Quantenalgorithmen nutzen zu können, gibt es zwei Möglichkeiten: zum einen die Herstellung pseudoreiner Zustände [64–72], zum anderen die Konstruktion thermischer Algorithmen, die als Ausgangszustand den thermischen Zustand besitzen [73–75].

Pseudoreine Zustände unterscheiden sich von reinen Zuständen lediglich durch den Anteil des Einheitsoperators. Da NMR-Spektrometer keine Möglichkeit besitzen, den Einheitsoperator zu messen, können diese Zustände nicht von reinen Zuständen unterschieden werden. Die Präparation führt allerdings zu einem exponentiellen Intensitätsverlust bezüglich der Anzahl der Spins, da von den 2^{N-1} Linien im Spektrum eines N -Spin-Moleküls nur eine einzige übrig bleibt. In dieser Arbeit sollen pseudoreine Zustände an einem 5-Qubit-Molekül erzeugt werden. Dabei kommt ein Prototyp-Probenkopf zum Einsatz, der die separate Manipulation aller fünf heteronuklearen Spins zuläßt. Darüber hinaus soll dieses Experiment die Eignung dieses Moleküls als Quantencomputer demonstrieren.

Abschließend soll ein thermischer Quantenalgorithmus implementiert werden, der

auf effiziente Weise topologische Invarianten von Knoten berechnet [76]. Die hier untersuchte Invariante ist die Approximation des Jones-Polynoms eines Knotens [77,78], welche dazu dient, zwei Knoten voneinander zu unterscheiden. Ist das Jones-Polynom zweier Knoten verschieden, kann davon ausgegangen werden, daß auch die Knoten nicht äquivalent sind. Der Knoten, für den hier das Jones-Polynom berechnet wird, besteht aus vier Strängen. Nach der Berechnung der dafür notwendigen unitären Operationen kann die Implementierung auf Grund blockdiagonaler Darstellung der Operationsmatrizen in zwei unabhängige Experimente aufgeteilt werden.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel soll zunächst der Gesamt-Hamilton-Operator für solche quantenmechanischen Systeme entwickelt werden, die Gegenstand dieser Arbeit sind. Anschließend wird die Dynamik der Systeme mittels der Liouville-von-Neumann-Gleichung beschrieben, die alle im System auftretenden Vorgänge berücksichtigt [79–82]. Außerdem wird auf die Grundlagen der Kontrolltheorie [20, 21, 83] eingegangen, die bei der weiteren Untersuchung der Spinsysteme durch numerische Analyse von großer Bedeutung ist, und es wird der Ablauf des numerischen Optimierungsalgorithmus beschrieben.

2.1 Der thermische Zustand und der Hamilton-Operator

Der Ausgangszustand eines quantenmechanischen Systems in einem äußeren Magnetfeld B_0 wird als thermischer Zustand bezeichnet und ist gegeben durch

$$\rho_{th} = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-\hbar H_0}{kT}\right) \quad (2.1)$$

mit

$$Z = Tr(\exp(\frac{-\hbar H_0}{kT})) \quad (2.2)$$

Hierbei ist H_0 der zeitunabhängige Hamilton-Operator des Systems, \hbar die durch 2π geteilte Planck-Konstante, T die Temperatur in Kelvin und k die Boltzmann-Konstante. Für ein System, bestehend aus einem Elektronenspin und N Kernspins, setzt sich H_0 aus folgenden Termen zusammen:

$$H_0 = H_{EZ} + H_{NZ} + H_{HF} + H_{NN} \quad (2.3)$$

H_{EZ} und H_{NZ} bezeichnen dabei die Wechselwirkung des Elektronen- und der Kernspins mit dem äußeren Magnetfeld B_0 . Es gilt:

$$H_{EZ} = -\beta_e \mathbf{B}_0 \mathbf{g}_e \mathbf{S} / \hbar \quad (2.4)$$

Dabei bezeichnet \mathbf{S} die Spin- $\frac{1}{2}$ -Operatoren des Elektronenspins, β_e das Bohr-Magneton und \mathbf{g}_e den g-Tensor des Elektrons, dessen Einträge durch die Wechselwirkung zwischen Grund- und angeregten Zuständen vom Wert g_e eines freien Elektrons abweichen. Der Einfachheit halber wird hier ein isotroper g-Tensor angenommen, so daß gilt: $\mathbf{g} = (g_e + \Delta g)\mathbb{1}$. Für die Kernspins gilt:

$$H_{NZ} = - \sum_{k=1}^N \beta_n (1 - \sigma^k) \mathbf{B}_0 g_k \mathbf{I}_k / \hbar \quad (2.5)$$

2 Theoretische Grundlagen

Hier bezeichnet \mathbf{I}_k die Spin- $\frac{1}{2}$ -Operatoren der Kernspins, β_n das Kernmagneton und g_k die g-Faktoren der unterschiedlichen Kerne. Der Tensor $\sigma_{\mathbf{k}}$ gibt die chemische Verschiebung des Kerns k an, hervorgerufen durch eine lokale Magnetfeldänderung durch nahe Elektronen. Durch das gyromagnetische Verhältnis des Kerns k

$$\gamma_k = \frac{g_k \beta_n}{\hbar} \quad (2.6)$$

sowie unter der Voraussetzung $|\sigma| \ll 1$ und der Tatsache, daß B_0 parallel zur Z-Achse des Koordinatensystems liegt, lassen sich die Terme H_{EZ} und H_{NZ} zusammenfassen:

$$H_{EZ} + H_{NZ} = \omega_e S_z + \sum_{k=1}^N \omega_k I_{kz} \quad (2.7)$$

wobei gilt:

$$\omega_k = -\gamma_k (1 - \sigma_{zz}^k) B_0 \quad (2.8)$$

und

$$\omega_e = -\gamma_e B_0 = -\frac{(g_e + \Delta g) \beta_e}{\hbar} B_0 \quad (2.9)$$

Hierbei gibt Δg in einer Flüssigkeit die durchschnittliche Abweichung des Elektron-g-Faktors vom Wert des freien Elektrons an. Der Term H_{HF} beschreibt die Wechselwirkung des Elektronen- mit den Kernspins, der Term H_{NN} die Wechselwirkung der Kernspins untereinander. Es gilt:

$$H_{HF} = 2\pi \sum_k \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I}_k \quad (2.10)$$

und

$$H_{NN} = 2\pi \sum_{k<l} \mathbf{I}_k \mathbf{D} \mathbf{I}_l \quad (2.11)$$

wobei die Kopplungstensoren \mathbf{A} und \mathbf{D} in isotrope und anisotrope Anteile zerlegt werden können. Die anisotropen Anteile werden durch dipolare Kopplung hervorgerufen und sind in Flüssigkeiten zeitabhängig. Diese Anteile werden im nächsten Abschnitt bei der Betrachtung von Relaxationseffekten beschrieben. Für den zeitunabhängigen Hamilton-Operator spielen nur die isotropen Anteile $\mathbf{A}_{iso} = A$ und $\mathbf{D}_{iso} = J$ eine Rolle. Für den Fall schwacher Kopplung ($2\pi |J_{kl}| \ll |\omega_k - \omega_l|$) und eines äußeren Magnetfeldes in Z-Richtung sind alle Anteile außer den Z-Komponenten vernachlässigbar, so daß sich folgender Hamilton-Operator ergibt:

$$H_{HF} + H_{NN} = 2\pi \left(\sum_k A_k S_z I_{kz} + \sum_{k<l} J_{kl} I_{kz} I_{lz} \right) \quad (2.12)$$

Weitere Wechselwirkungen wie quadrupolare Kopplungen für Spins $> \frac{1}{2}$ und Elektron-Elektron-Wechselwirkungen sind hier nicht von Bedeutung, daher wird nicht näher auf sie eingegangen. Für den zeitunabhängigen Hamilton-Operator \mathcal{H}_0 des Systems findet man somit:

$$\mathcal{H}_0 = \omega_e S_z + \sum_{k=1}^N \omega_k I_{kz} + 2\pi \left(\sum_k A_k S_z I_{kz} + \sum_{k<l} J_{kl} I_{kz} I_{lz} \right) \quad (2.13)$$

2.2 Dynamik von Spinsystemen

Die quantenmechanische Liouville-von-Neumann-Gleichung beinhaltet neben dem statischen Anteil \mathcal{H}_0 des Gesamt-Hamilton-Operators \mathcal{H} auch zeitabhängige Anteile, die durch die anisotropen Anteile der dipolaren Kopplung und der chemischen Verschiebung hervorgerufen werden. Diese beiden Mechanismen sind für Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme in einem starken äußeren Magnetfeld die Hauptursache für Relaxation. Relaxation bezeichnet dabei das Bestreben des Systems, nach einer Störung wieder in den Zustand des thermischen Gleichgewichts überzugehen. Dies geschieht durch die Kopplung des Systems an die Umgebung, traditionell Gitter genannt. Das Gitter befindet sich dabei zu allen Zeiten im thermischen Gleichgewicht und weist eine quasi-kontinuierliche Energieniveau-Verteilung auf, so daß Energieübergänge beliebiger Frequenzen des Systems im Gitter absorbiert werden können. Der Grundgedanke der Relaxation basiert dabei auf sich statistisch ändernden lokalen Magnetfeldern, die durch die Brown'sche Bewegung der Moleküle hervorgerufen werden. Die fluktuierenden Felder lassen sich in einen zum äußeren Magnetfeld transversalen und einen longitudinalen Anteil aufspalten. Der transversale Anteil ist für nicht-adiabatische Relaxation verantwortlich. Findet sich eine Frequenz des fluktuierenden Magnetfeldes, die einem Energieniveau-Übergang im System entspricht, kann das System in einen energetisch günstigeren Zustand übergehen. Die dabei freiwerdende Energie wird durch das Gitter in Form von Bewegungsenergie aufgenommen. Diese Übergänge sind um so wahrscheinlicher, je weiter das System von seiner Gleichgewichtslage entfernt ist. Dieser Vorgang wird auch als Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet. Der parallel zum äußeren Magnetfeld fluktuierende Anteil führt zu adiabatischer Relaxation, da hierbei keine Energie verloren geht. Durch die statistisch variierenden Felder erfahren die Spins eine entsprechende Variation ihrer Larmor-Frequenzen, so daß mit der Zeit die Phasenkohärenz der Spins verloren geht. Dies führt zu einem Abklingen der außerdiagonalen Elemente der Dichtematrix. Dieser Prozeß wird auch als Spin-Spin-Relaxation bezeichnet. Die Herleitung der Liouville-von-Neumann-Gleichung erfolgt durch einen semi-klassischen Ansatz, der auf die Theorie von Wangness, Bloch und Redfield [84, 85] zurückgeht. Dabei wird das System selbst rein quantenmechanisch beschrieben, das Gitter jedoch klassisch stochastisch. Diese Theorie hat den Nachteil, daß sie nur für unendliche Spintemperaturen gültig ist. Für endliche Temperaturen würde das System in eine Gleichverteilung aller Populationen übergehen, was physikalisch nicht richtig ist. Durch eine Korrektur [86, 87] kann dieser Fehler jedoch behoben werden.

Der Gesamt-Hamilton-Operator des Systems setzt sich somit aus einem zeitunabhängigen und einem zeitabhängigen Teil zusammen:

$$\mathcal{H}(t) = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t) \quad (2.14)$$

\mathcal{H}_0 ist dabei der im vorigen Abschnitt beschriebene Hamilton-Operator. $\mathcal{H}_1(t)$ setzt sich aus den zeitabhängigen Anteilen der dipolaren Kopplung und der chemischen Verschiebung zusammen und besitzt ein verschwindendes zeitliches Mittel. Die Dynamik des Systems wird nun durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung beschrieben:

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = -i[\mathcal{H}(t), \rho(t)] \quad (2.15)$$

Durch eine Transformation dieser Gleichung in das Wechselwirkungskoordinatensystem können die Anteile von zeitabhängigem und zeitunabhängigem Hamilton-Ope-

2 Theoretische Grundlagen

rator voneinander getrennt werden. Diese Transformation entfernt dabei explizit die Abhängigkeit der Dynamik von \mathcal{H}_0 und hat folgende Form:

$$\rho^T(t) = \exp\{i\mathcal{H}_0(t)\}\rho(t)\exp\{-i\mathcal{H}_0(t)\} \quad (2.16)$$

$$\mathcal{H}_1^T(t) = \exp\{i\mathcal{H}_0(t)\}\mathcal{H}_1(t)\exp\{-i\mathcal{H}_0(t)\} \quad (2.17)$$

Damit wird Gleichung (2.15) zu

$$\frac{d\sigma^T(t)}{dt} = -i[\mathcal{H}_1^T(t), \rho^T(t)] \quad (2.18)$$

Durch Integration erhält man

$$\rho^T(t) = \rho^T(0) - i \int_0^t [\mathcal{H}_1^T(t-\tau), \rho^T(t-\tau)] d\tau \quad (2.19)$$

Eingesetzt in Gleichung (2.18) ergibt sich

$$\frac{d\overline{\sigma^T(t)}}{dt} = -i[\overline{\mathcal{H}_1^T(t)}, \overline{\rho^T(0)}] - i \int_0^t [\overline{\mathcal{H}_1^T(t)}, \overline{[\mathcal{H}_1^T(t-\tau), \rho^T(t-\tau)]}] d\tau \quad (2.20)$$

Der erste Term auf der rechten Seite entfällt wegen des verschwindenden zeitlichen Mittels von $\mathcal{H}_1(t)$. Wegen der im Vergleich zu t sehr kleinen Zeit t_c kann hier $\rho^T(t-\tau)$ durch $\rho^T(t)$ ersetzt werden. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, daß jedes Ensemblemitglied von $\overline{\sigma^T(t)}$ für ein Vielfaches von t_c statistischen Schwankungen ausgesetzt war, und sich diese daher herausmitteln, was eine Substitution von $\overline{\sigma^T(t)}$ durch $\sigma^T(t)$ erlaubt. Ersetzt man weiterhin $\rho^T(t)$ durch $\rho^T(t) - \rho^T(0)$, wird garantiert, daß das System zurück in die Boltzmann-Verteilung relaxiert. Man erhält:

$$\frac{d\rho^T(t)}{dt} = -i \int_0^t \overline{[\mathcal{H}_1^T(t), [\mathcal{H}_1^T(t-\tau), \rho^T(t) - \rho^T(0)]]} d\tau \quad (2.21)$$

Dabei sind folgende Voraussetzungen zu beachten: Korrelationen zwischen $\mathcal{H}_1^T(t)$ und $\rho^T(t)$ können während der Mittelung vernachlässigt werden, und die Korrelationszeit τ ist erheblich kleiner als t und die inversen Relaxationsraten der einzelnen Dichtematrixelemente. Der Operator $\mathcal{H}_1^T(t)$ kann durch eine Kombination von Tensoroperatoren \mathbf{A}^q und Funktionen räumlich veränderlicher Variablen $F^q(t)$ ausgedrückt werden.

$$\mathcal{H}_1^T(t) = \sum_{q=-2}^2 F^q(t) \mathbf{A}^q \quad (2.22)$$

Die Operatoren \mathbf{A}^q lassen sich darüber hinaus durch Basisoperatoren darstellen

$$\mathbf{A}^q = \sum_p \mathbf{A}_p^q \quad (2.23)$$

für die gilt

$$[\mathcal{H}_0, \mathbf{A}^q] = \sum_p \omega_p \mathbf{A}_p^q \quad (2.24)$$

Damit folgt für die Liouville-von-Neumann-Gleichung:

$$\frac{d\sigma^T(t)}{dt} = -\frac{1}{2} \sum_q \sum_p [\mathbf{A}_p^{-q}, [\mathbf{A}_p^q, \rho^T(t) - \rho^T(0)]] j^q(\omega_p) \quad (2.25)$$

$j^q(\omega_p)$ bezeichnet die spektrale Dichtefunktion der Frequenz ω_p und ist gegeben durch:

$$j^q(\omega_p) = \text{Re}\left\{\int_{-\infty}^{\infty} \overline{F^q(t)F^{-q}(t+\tau)} \exp(-i\omega\tau) d\tau\right\} \quad (2.26)$$

Durch eine Rücktransformation in das Labor-Koordinatensystem erhält man

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = -i\hat{\mathcal{H}}_0\rho(t) - \hat{\Gamma}\{\rho(t) - \rho(0)\} \quad (2.27)$$

wobei

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = [\mathcal{H}_0, \] \quad (2.28)$$

und

$$\hat{\Gamma} = \sum_q \sum_p [\mathbf{A}_p^{-q}, [\mathbf{A}_p^q, \]] j^q(\omega_p) \quad (2.29)$$

Superoperatoren darstellen. Die spektrale Dichtefunktion gibt die Wahrscheinlichkeit für einen möglichen Übergang bei einer bestimmten Frequenz an. In isotropen Flüssigkeiten gilt

$$j^q(\omega) = (-1)^q j^0(\omega) \quad (2.30)$$

so daß man die räumlichen Funktionen F nur für den Fall $q = 0$ formulieren muß.

$$F^0(f) = c_0(t)Y^0(\theta(t), \phi(t)) \quad (2.31)$$

Hier stellen $Y^0(\theta(t), \phi(t))$ normierte Kugelflächenfunktionen dar (siehe Tabelle 2.1), $c_0(t)$ wird durch den Relaxationsmechanismus bestimmt. Man definiert die Korrelationsfunktion

$$\begin{aligned} C(\tau) &= \overline{c_0(t)c_0(t+\tau)Y^0(\theta(t), \phi(t))Y^0(\theta(t+\tau), \phi(t+\tau))} \\ &= \overline{c_0(t)c_0(t+\tau)C_{00}^2(\tau)} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Für ein starres sphärisches Molekül ist $c_0(t) = c_0$ konstant und weiterhin

$$C_{00}^2(\tau) = \frac{1}{5} \exp\left(\frac{-\tau}{\tau_c}\right) \quad (2.33)$$

τ_c ist dabei die Korrelationszeit, d.h. die Zeit, die ein Molekül durchschnittlich braucht, um sich um ein Radiant zu drehen. Damit ergibt sich für die spektrale Dichtefunktion (Gleichung 2.26):

$$j(\omega) = c_0^2 \frac{2\tau_c}{5(1 + \omega^2\tau_c^2)} \quad (2.34)$$

q	Y^q	$Y^{q\dagger} = Y^{-q}$
0	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta(t) - 1)$	$\frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta(t) - 1)$
1	$\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta(t) \cos \theta(t) \exp(i\phi(z))$	$\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta(t) \cos \theta(t) \exp(-i\phi(z))$
2	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \theta(t) \exp(2i\phi(z))$	$\sqrt{\frac{3}{8}} \sin^2 \theta(t) \exp(-2i\phi(z))$

Tabelle 2.1: Normierte Kugelflächenfunktionen

2 Theoretische Grundlagen

Man unterscheidet zwei Grenzfälle für die Dichtefunktion. Für eine langsame molekulare Bewegung ($\omega^2\tau_c^2 \gg 1$) befindet man sich im Diffusionsgrenzfall, und es gilt: $j(\omega) \propto \omega^{-2}$. Im Fall sehr schneller Molekülbewegung ($\omega^2\tau_c^2 \ll 1$) befindet sich das System im sogenannten *extreme narrowing limit*, das für kleine Moleküle in nicht-viskoser Lösung erreicht wird. Hier gilt: $j(\omega) \approx j(0)$.

Die entscheidenden Relaxationsmechanismen sind hier die Dipol-Dipol-Relaxation sowie die Relaxation durch die anisotrope chemische Verschiebung; daher soll kurz auf diese eingegangen werden. Durch das magnetische Moment eines jeden Spins entsteht in seiner unmittelbaren Nähe ein magnetisches Dipolfeld. Die Brown'sche Bewegung führt zu fluktuierenden Magnetfeldern, die wiederum zum dipolaren Relaxationsprozeß beitragen. Für die Berechnung des Relaxationssuperoperators braucht man neben der räumlichen Funktion c_0 , die sich zu

$$c_0 = -\frac{\sqrt{6}\mu_0\hbar}{4\pi} \frac{\gamma_1\gamma_2}{r_{12}^3} \quad (2.35)$$

ergibt, die Form der Spinoperatoren $\mathbf{A}_p^{\pm q}$, die in Tabelle 2.2 wiedergegeben sind.

q	p	\mathbf{A}_p^q	\mathbf{A}_p^{-q}
0	0	$\frac{2}{\sqrt{6}}I_zI_z$	$\frac{2}{\sqrt{6}}I_zI_z$
0	1	$-\frac{2}{\sqrt{6}}I^+I^-$	$\frac{2}{\sqrt{6}}I^-I^+$
1	0	$-\frac{1}{2}I_zI^+$	$\frac{1}{2}I_zI^-$
1	1	$-\frac{1}{2}I^+I_z$	$\frac{1}{2}I^-I_z$
1	1	$\frac{2}{\sqrt{6}}I^+I^+$	$\frac{2}{\sqrt{6}}I^-I^-$

Tabelle 2.2: Spin-Relaxationsoperatoren für dipolare Relaxation

q	p	\mathbf{A}_p^q	\mathbf{A}_p^{-q}
0	0	$\frac{2}{\sqrt{6}}I_z$	$\frac{2}{\sqrt{6}}I_z$
1	0	$-\frac{1}{2}I^+$	$-\frac{1}{2}I^-$

Tabelle 2.3: Spin-Relaxationsoperatoren für Relaxation durch chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung ist auf den Einfluß des äußeren Magnetfeldes auf die Elektronen zurückzuführen. Dadurch werden sekundäre lokale Magnetfelder am Ort der Kernspins induziert, die zu einer Abweichung ihrer Larmor-Frequenzen führen. Da diese chemische Verschiebung normalerweise nicht isotrop ist, ergeben sich durch die Molekülbewegung veränderliche Magnetfelder, die wiederum zur Relaxation beitragen. Für die räumliche Funktion folgt somit:

$$c_0 = \sqrt{\frac{2}{3}}(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \quad (2.36)$$

Die dazugehörigen Spinoperatoren $\mathbf{A}_p^{\pm q}$ sind Tabelle 2.3 zu entnehmen. Sind mehrere Relaxationsmechanismen vorhanden, resultiert als Interferenz-Effekt die kreuzkorrelierte Relaxation. Dafür muß Gleichung (2.22) um die Summe über die einzelnen Mechanismen m erweitert werden

$$\mathcal{H}^T_1(t) = \sum_m \sum_q F^q_m(t) \mathbf{A}_m^q \quad (2.37)$$

so daß sich folgender Relaxationsoperator ergibt:

$$\hat{\Gamma} = \sum_m \sum_q \sum_p [\mathbf{A}_{mp}^{-q}, [\mathbf{A}_{mp}^q,]] j^q(\omega_p) \quad (2.38)$$

$$+ \sum_{m,n} \sum_q \sum_p [\mathbf{A}_{mp}^{-q}, [\mathbf{A}_{np}^q,]] j^q_{mn}(\omega_p) \quad (2.39)$$

$$= \sum_m \hat{\Gamma}^m + \sum_{m,n} \hat{\Gamma}^{mn}$$

2.3 Kontrolltheorie

Bei der analytischen Betrachtung von Spinsystemen unter dem Aspekt des zeitoptimalen Polarisationstransfers und der maximalen Transfereffizienz, die für 2- und 3-Spin-Systeme Vorhersagen für die besten Transferwege mit und ohne Relaxation liefern [23, 24, 26–28, 33, 88–90], spielt die Suche nach optimalen Pulssequenzen für diese Transfers sowie nach Erkenntnissen über größere Systeme eine wesentliche Rolle. Hier steht mit der optimalen Kontrolltheorie ein effizientes Analyse-Instrument zur Verfügung, das die Optimierung von Systemen mit vielen Tausend Parametern durch numerische Verfahren zuläßt [32, 91]. Im Folgenden sollen die Grundzüge dieser Theorie erläutert werden.

Bei den Spinsystemen in der NMR-Spektroskopie besteht das Grundproblem in der Überführung eines Systems aus einem Anfangszustand ρ_0 in einen Endzustand ρ_f . Die Evolution dieses Systems wird dabei durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung (2.15) gesteuert. Die Kontrollparameter liegen hier in Form von Einstrahlamplituden vor, die das System von außen beeinflussen können. Der Gesamt-Hamilton-Operator setzt sich daher aus dem Drift-Hamilton-Operator \mathcal{H}_d und dem Kontroll-Hamilton-Operator \mathcal{H}_c zusammen. \mathcal{H}_d besteht dabei aus den intrinsischen Systemabläufen, die im vorherigen Abschnitt beschrieben sind. Die Form von \mathcal{H}_c ergibt sich zu

$$\mathcal{H}_c = \sum_{i=1}^n 2\pi u_i(t) I_{\nu,i} \quad (2.40)$$

mit $\nu \in \{x, y\}$ und $i = 1 \dots n$. Die Einstrahlamplituden $u_i(t)$ stellen die zu optimierenden Kontrollparameter da. Somit lautet die Bewegungsgleichung für $x = \rho$

$$\dot{x}(t) = -i[\mathcal{H}_d + \sum_{i=1}^n 2\pi u_i(t) I_{\nu,i}, x(t)] \equiv f(x, u) \quad (2.41)$$

Durch die Definition einer laufenden Kostenfunktion

$$K_l = \int_0^T \mathcal{L}(x(t), u(t)) dt \quad (2.42)$$

2 Theoretische Grundlagen

in Form eines über die Transferzeit gebildeten Wegintegrals lassen sich verschiedene Wege x unter festgelegten Voraussetzungen identifizieren. Die Funktion

$$K_f = \mathcal{L}(x(T)) \quad (2.43)$$

liefert die abschließende Kostenfunktion, die z.B. die Nähe des Systemzustandes zum Zieloperator nach der Sequenzdauer T mißt. Die Funktionen \mathcal{L} sind dabei für das entsprechende Problem zu definieren. Durch die Kostenfunktion $K = K_l + K_f$ wird ein Kriterium eingeführt, das für die maximale Übereinstimmung die Bedingung

$$\delta K = \frac{\partial K}{\partial x} \delta x + \frac{\partial K}{\partial u} \delta u = 0 \quad (2.44)$$

fordert, wobei $x_i(t)$ einen möglichen Kontrollpfad und $u_i(t)$ die Kontrollfelder bezeichnet. Da $x_i(t)$ und $u_i(t)$ über die Bewegungsgleichung miteinander verknüpft sind, läßt sich das Variationsproblem durch Einführung von Lagrange-Faktoren $\lambda(t)$ und der Nebenbedingung

$$\Phi = \int_0^T \lambda(t)(f(x(t), u(t)) - \dot{x}(t)) dt \quad (2.45)$$

lösen. Dazu wird die Hamilton-Funktion

$$\mathbf{H}(x, u) = K_l + \lambda(t)f(x(t), u(t)) \quad (2.46)$$

definiert, so daß man nach partieller Integration

$$K = K_f - \lambda(T)x(T) + \lambda(0)x(0) + \int_0^T \mathbf{H}(x, u) + \dot{\lambda}(t)x(t) dt \quad (2.47)$$

erhält. Die Variationen der Kostenfunktion ergeben sich somit zu

$$\frac{\partial K}{\partial x} = \frac{\partial K_f}{\partial x} - \lambda(T) + \int_0^T \frac{\partial \mathbf{H}(x, u)}{\partial x} + \dot{\lambda}(t) dt \quad (2.48)$$

und

$$\frac{\partial K}{\partial u} = \int_0^T \frac{\partial \mathbf{H}(x, u)}{\partial u} dt \quad (2.49)$$

Durch die zwingende Extremumsbedingung

$$\partial K = 0 \quad (2.50)$$

die für alle Zeiten erfüllt sein muß, folgen aus Gleichung (2.44) die Bedingungen für die Lagrange-Parameter

$$\lambda(T) = \frac{\partial K_f}{\partial x} \quad (2.51)$$

$$\dot{\lambda}(t) = -\frac{\partial \mathbf{H}(x, u)}{\partial x} \quad (2.52)$$

und ein Gradientenkriterium

$$\frac{\partial \mathbf{H}(x, u)}{\partial u} = 0 \quad (2.53)$$

Für das NMR-System ergibt sich folgender Fall: Da die laufenden Kosten in die eingestrahlte Energie nicht durch das Wegintegral, sondern durch eine Begrenzung der Einstrahl-Amplituden erfolgt, ergeben sie sich zu

$$K_l = \mathcal{L}(x(t), u(t)) = 0 \quad (2.54)$$

Die abschließende Kostenfunktion definiert die Übereinstimmung des Systemzustandes nach der Sequenzdauer T mit dem Zieloperator mittels des Skalarproduktes

$$K_f = \langle \rho_f | \rho(T) \rangle = \text{Tr}\{\rho_f^\dagger \rho(T)\} \quad (2.55)$$

Setzt man nun die Kostenfunktion in Gleichung (2.51) ein, wird der Zieloperator für die Lagrange-Operation bei T zu

$$\lambda(T) = \frac{\partial \langle \rho(T) | \rho_f \rangle}{\partial \rho(T)} = \rho_f \quad (2.56)$$

Die Hamilton-Funktion ergibt sich dann zu

$$H(\rho, u) = \langle \lambda(t) | \dot{\rho}(t) \rangle \quad (2.57)$$

In Verbindung mit Gleichung (2.52) erhält man für die Bewegungsgleichung der Lagrange-Faktoren

$$\dot{\lambda}(t) = -\frac{\partial \mathbf{H}(\rho, u)}{\partial \rho} = [-i\mathcal{H}, \lambda] \quad (2.58)$$

Aus den Gleichungen (2.53) und (2.57) folgt das Gradientenkriterium

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{H}(x, u)}{\partial u_i} &= \frac{\partial}{\partial u_i} \text{Tr}\{\lambda^\dagger(t) [-i(H_d + \sum_{i=1}^N 2\pi u_i(t) I_{\nu,i}), \rho(t)]\} \\ &= \text{Tr}\{\lambda^\dagger(t) [-i2\pi u_i(t) I_{\nu,i}, \rho(t)]\} = 0 \end{aligned} \quad (2.59)$$

Bei einer nicht-optimalen Kontrollsequenz weist der Gradient in Richtung einer höheren Übereinstimmung mit dem Zieloperator. In dem Fall kann die Kontrollamplitude $u_i(t)$ durch

$$u'_i(t) = u_i(t) + \epsilon \frac{\partial H(x, u)}{\partial u_i} \quad (2.60)$$

ersetzt werden. ϵ ist dabei eine zu bestimmende Schrittweite.

Für den in dieser Arbeit benutzten numerischen Algorithmus wird die Sequenzdauer T in N gleiche Zeitschritte Δt geteilt. Die Evolutionsoperatoren U_k , die das System vom Zustand $\rho(t_k)$ in den Zustand $\rho(t_{k+1})$ überführen, sind durch

$$U_k = \exp\{-i\Delta t(\mathcal{H} + \sum_i u_i(t_k) \mathcal{H}_{c,i})\} \quad (2.61)$$

gegeben. Der Algorithmus läuft nun in folgender Reihenfolge ab:

1. Festlegen von Start- und Zielzustand ρ_0 und ρ_f sowie einer zufälligen Kontrollsequenz $u(t)$
2. Ausgehend von ρ_0 Berechnung des Operators $\rho_k = U_k \dots U_1 \rho_0 U_1^\dagger \dots U_k^\dagger$ für jeden Zeitschritt t_k
3. Ausgehend von ρ_f Berechnung des Operators $\lambda_k = U_{k+1}^\dagger \dots U_N^\dagger \rho_f U_N \dots U_{k+1}$ für jeden Zeitschritt t_k
4. Evaluieren von $\frac{\partial K}{\partial u_i(t_k)}$ und Verändern der Kontrollamplituden u_i entsprechend Gleichung (2.60)

2 Theoretische Grundlagen

5. Wiederholung der Schritte 2 bis 5 so lange, bis die gewünschte Transfereffizienz erreicht ist

Die numerische Optimierung wird normalerweise für verschiedene Pulssequenzdauern T ausgeführt. Der Transfer, der in minimaler Zeit maximale Effizienz erreicht, wird als zeitoptimaler Transfer bezeichnet. Das Auftragen der Transfereffizienz über der Länge der Pulssequenz ergibt die sogenannte TOP-Kurve (*Time OPTimal*).

3 Signalverstärkung durch Polarisationsübertrag von Elektronen- auf Kernspins

Grundlegender Parameter in der NMR-Spektroskopie ist die Signalintensität der aufgenommenen Spektren, die durch die anfänglich vorhandene Magnetisierung und somit durch das gyromagnetische Verhältnis des spektroskopierten Spins sowie die Stärke des Magnetfeldes B_0 limitiert ist. Bei schwacher Signalintensität ist es daher für ein hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis unabdingbar, die Anzahl der Aufnahmen pro Experiment zu erhöhen, was sich bei mehrdimensionalen Experimenten in einem stark erhöhten Zeitaufwand bemerkbar macht. Daher ist man bestrebt, die Anfangsmagnetisierung der Kernspins zu erhöhen. Dies kann durch die Übertragung von Elektronenspin-Polarisation auf die Kernspins geschehen, genannt *Dynamic Nuclear Polarization* (DNP) [13, 14]. Dabei kommen sowohl in der Festkörper- [15–17, 92] als auch in der Flüssigkeitsspektroskopie [93–95] verschiedene Moleküle als Polarisations-spender zum Einsatz, zu deren vielversprechendsten Vertretern die Stickstoffradikale so wie Kohlenstoff-Fullerene gehören, die auch auf dem Gebiet des Quantencomputings Anwendung finden [96–98].

Experimentell benötigen diese Methoden eine Kontrolle der Kern- sowie der Elektronenspins. In den letzten Jahren sind Spektrometer entstanden, die dies in unterschiedlicher Weise realisieren können [18, 19]. In diesem und den folgenden zwei Kapiteln soll auf die Theorie des Polarisationsübertrags in Elektronen-Kernspin-Systemen eingegangen werden. Dabei werden anhand einfacher Modellsysteme die verschiedenen Methoden und Transferwege für die Magnetisierung aufgezeigt und diskutiert [99].

3.1 Bedingungen und Voraussetzungen bei Dynamic Nuclear Polarization (DNP)

Zwischen den Bedingungen, die in der Hochfeld-NMR-Spektroskopie und denen, die beim DNP herrschen, gibt es sowohl einige Gemeinsamkeiten als auch Unterschiede. Der Hamilton-Operator eines 2-Spin-Systems verschiedener Spins S und I in der Hochfeld-Näherung im doppelt rotierenden Koordinatensystem sei

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{off} + \mathcal{H}_c + \mathcal{H}_{mw}(t) + \mathcal{H}_{rf}(t) \quad (3.1)$$

der sich zusammensetzt aus dem Offset-Term der Spins

$$\mathcal{H}_{off} = 2\pi\nu_S S_z + 2\pi\nu_I I_z \quad (3.2)$$

dem Hyperfein-Kopplungsterm

$$\mathcal{H}_c = 2\pi A S_z I_z \quad (3.3)$$

sowie dem Kontrollterm des S -Spins

$$\mathcal{H}_{mw} = 2\pi u_x(t)S_x + 2\pi u_y(t)S_y \quad (3.4)$$

und dem Kontrollterm des I -Spins

$$\mathcal{H}_{rf} = 2\pi v_x(t)I_x + 2\pi v_y(t)I_y \quad (3.5)$$

Hierbei ist A die Stärke der Hyperfein-Kopplung, $u_x(t)$, $u_y(t)$ sowie $v_x(t)$ und $v_y(t)$ die zeitlich variablen Amplituden der eingestrahlten Radiofrequenz-Felder des S - bzw. des I -Spins. Die maximale Amplitude der Kontrollfelder ist durch $u_{max} \geq \sqrt{u_x^2(t) + u_y^2(t)}$ und $v_{max} \geq \sqrt{v_x^2(t) + v_y^2(t)}$ gegeben. Es liegt nahe, dies mit einem heteronuklearen System zu vergleichen, in dem die Kopplung viel kleiner ist als die Kontrollamplituden der Spins:

$$A \ll u_{max} \approx v_{max} \quad (\text{Stark-Puls-Limit}) \quad (3.6)$$

Für diese Art von Systemen existieren eine Vielzahl unterschiedlicher Pulssequenzen für den Polarisationstransfer. Diese beinhalten neben kohärentem Polarisationstransfer in Form von selektiver Populationsinversion (SPI) [100] auch heteronukleare Kreuzpolarisation (Hartmann-Hahn-Transfer) [101, 102]. Auch auf dem Gebiet der Kontrolltheorie sind analytische Grenzen in Form der maximalen Ausbeute und der minimal benötigten Zeit des Polarisationstransfers bekannt. Durch numerische Verfahren [32] gewonnene Pulssequenzen erreichen diese theoretischen Grenzen sowohl in Bezug auf Zeitoptimalität [22–24, 103] als auch unter Minimierung von Relaxationseffekten [26–28, 33]. Geht man zum Fall eines Elektron-Kern-Spinsystems über und adaptiert die Gleichungen (3.1) bis (3.5), wobei S nun den Elektronenspin und I den Kernspin darstellt, besteht der Hauptunterschied zum reinen Kernspin-Polarisationstransfer darin, daß hier die übliche Hyperfein-Kopplung im Bereich einiger 10^7 Hz und die Mikrowellen-Einstrahlamplitude zur Manipulation der Elektronen im Bereich einiger 10^6 Hz liegt, so daß gilt:

$$v_{max}^{rf} \ll u_{max}^{mw} \ll A \quad (3.7)$$

Damit befindet man sich nicht mehr im Starkpuls-Limit. Dies hat vor allem großen Einfluß auf die minimal notwendige Zeit der Polarisationstransfers, wie im nächsten Abschnitt geschildert wird.

3.2 Selektive Populationsinversion und Elektronen-Kern-Kreuzpolarisation

Das Schema der SPI basiert auf zwei hintereinander ausgeführten selektiven 180-Grad-Pulsen auf jeweils einer Spektrallinie der beiden Spins. So wird der Zustand S_z durch Einstrahlung auf eine Resonanzlinie des Elektrons bei der Frequenz $\nu_S \pm A/2$ in den Zustand $2S_z I_z$ überführt. Anschließend erhält man durch selektive Einstrahlung auf eine Spektrallinie des Kernspins bei der Frequenz $\nu_I \pm A/2$ den Operator I_z . Unter der Bedingung nach Gleichung (3.6) ist die minimale Dauer t_{min} eines solchen Transfers durch die Dauer der selektiven Pulse und die inverse Amplitude der Hyperfein-Kopplung $\frac{1}{|A|}$ gegeben. Eine zeitoptimale Implementierung kann hier durch das INEPT-Schema [104] mit $t_{min} = \frac{1}{|A|}$ erfolgen. Unter der Bedingung nach Gleichung

3.2 Selektive Populationsinversion und Elektronen-Kern-Kreuzpolarisation

(3.7) ist der zeitlimitierende Faktor die inverse Amplitude des Kernspins $t_{min} = \frac{1}{2|v_{max}^{rf}|}$. Für den Fall $v_{max}^{rf} \ll A \ll u_{max}^{\mu w}$ kann der erste Transferschritt durch einen INEPT-Schritt der Dauer $\frac{1}{|2A|}$ erfolgen, jedoch bleibt die Gesamtdauer auch hier durch $\frac{1}{2|v_{max}^{rf}|}$ limitiert.

Die Methode des Kreuzpolarisationstransfers besteht in der simultanen, resonanten und kontinuierlichen Einstrahlung von Kontrollfeldern großer Amplitude auf beiden Spins. Für den NMR-Fall (Gleichung 3.6) wird das Transfermaximum für transversale Magnetisierung von S_x auf I_x erreicht, falls die Hartmann-Hahn-Bedingung [79]

$$\gamma_I |v^{rf}| = \gamma_S |u^{rf}| \quad (3.8)$$

erfüllt ist und die Nutationsfrequenzen beider Spins in ihrem jeweiligen rotierenden Bezugssystem gleich sind. Wie beim SPI-Schema ist hier die minimal benötigte Zeit durch $\frac{1}{|A|}$ gegeben. Auch unter der Bedingung nach Gleichung (3.7) ist Kreuzpolarisationstransfer möglich. Durch eine generalisierte Hartmann-Hahn-Gleichung [17]

$$|\nu_S^\alpha + \nu_S^\beta| = |\nu_I^\alpha + \nu_I^\beta| \quad (3.9)$$

mit

$$\begin{aligned} \nu_S^{\alpha/\beta} &= \sqrt{(\nu_S \pm A/2)^2 + u_x^2}, & \nu_I^{\alpha/\beta} &= \sqrt{(\nu_I \pm \tilde{A}/2)^2 + \tilde{v}^2}, \\ \tilde{A} &= \nu_S^\alpha - \nu_S^\beta, & \tilde{v} &= v_x \cos\{(\theta^\beta - \theta^\alpha)/2\} \text{ und} \\ \tan \theta^{\alpha/\beta} &= u_x / (\nu_S \pm \frac{A}{2}) \end{aligned}$$

erfolgt Polarisationstransfer bei festgelegter Transferdauer, Kopplung A , Mikrowellen-Amplitude u_x und Radiowellen-Amplitude v_x allein für bestimmte Kombinationen der Elektron- und Kern-Offset-Frequenzen ν_S und ν_I . Da für 100%igen Transfer eine minimale Dauer $t_{min} = \frac{1}{2|v_{max}^{rf}|} = 25 \mu s$ zu erwarten ist, zeigt Abbildung 3.1 die maximale, simulierte ENCP-Transfereffizienz für diese Transferzeit in Abhängigkeit der Einstrahlfrequenzen für die Werte $A = 10$ MHz, $u_x = 4$ MHz und $v_x = 20$ kHz in einem Bereich von $-10 \text{ MHz} \leq \nu_{S,I} \leq 10 \text{ MHz}$. Da die Transfereffizienz stark vom Ausgangs- sowie Zielzustand des S - und I -Spins abhängt, wurden bei den Simulationen alle Kombinationen von S_μ und I_ν mit $\mu, \nu \in \{x, y, z\}$ berücksichtigt. Die richtungsabhängige maximale Transfereffizienz für eine Offset-Kombination wird als (3×3) -Matrix dargestellt, deren größter Eigenwert Aufschluß über die maximale Transfereffizienz für beliebige Ausrichtungen der Spins gibt. Zum Vergleich und zur Verdeutlichung der Richtungsabhängigkeit der Spins beim Polarisationstransfer sind in Abbildung 3.2 TOP-Kurven (vgl. Abschnitt 2.3) für einige Untergruppen von Anfangs- und Zielzustand dargestellt.

Vergleicht man den oberen Teil von Abbildung 3.1 mit der graphischen Lösung von Gleichung (3.9) (Abbildung 3.3 oben), so fällt auf, daß neben der in Gleichung (3.9) beschriebenen Lösung für $|\nu_I| \geq \frac{|A|}{2}$ noch weitere Lösungen für $|\nu_I| \leq \frac{|A|}{2}$ existieren, bei denen eine vergleichbare Transfereffizienz gefunden wird. Diesen Lösungen können Einstrahlfrequenzen der Art

$$\nu_I = \pm \frac{\tilde{A}}{2} \quad (3.10)$$

zugeordnet werden (Abbildung 3.3 unterer Teil).

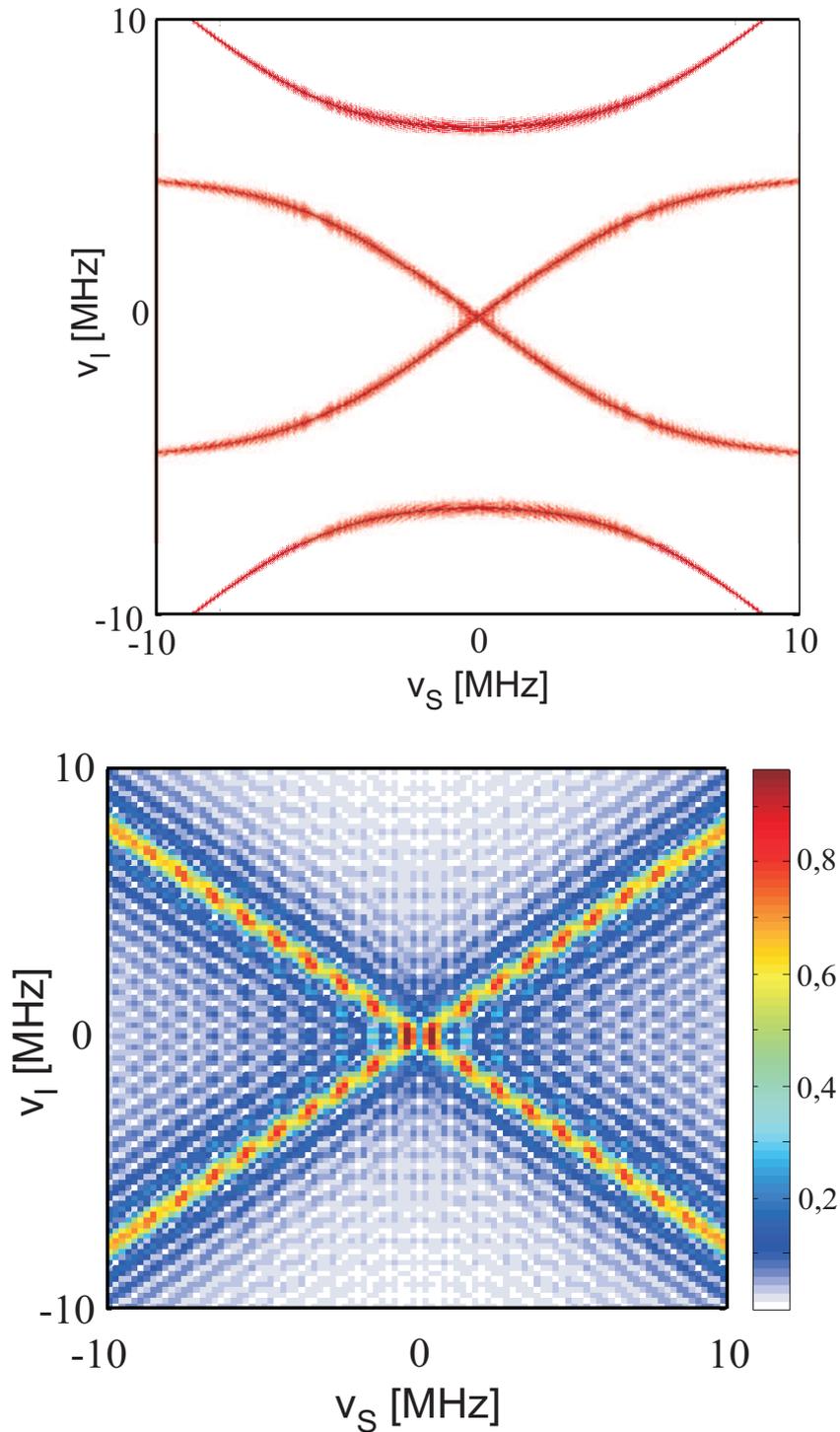


Abbildung 3.1: Offset-Abhängigkeit des ENCP-Transfers in einem Elektronenspin-System für den Bereich $-10 \text{ MHz} \leq \nu_S, \nu_I \leq 10 \text{ MHz}$. Der obere Teil der Abbildung zeigt, bei welchen Offset-Kombinationen ein Transfer möglich ist. Der untere Teil der Abbildung zeigt die Transfereffizienz für den Ausschnitt $-0,5 \text{ MHz} \leq \nu_S, \nu_I \leq 0,5 \text{ MHz}$. Die Simulation erfolgte mit den Parametern $t = 25 \mu\text{s}$, $A = 10 \text{ MHz}$, $u_x = 4 \text{ MHz}$ und $v_x = 20 \text{ kHz}$. Die Auflösung in x- und y-Richtung beträgt 10 kHz .

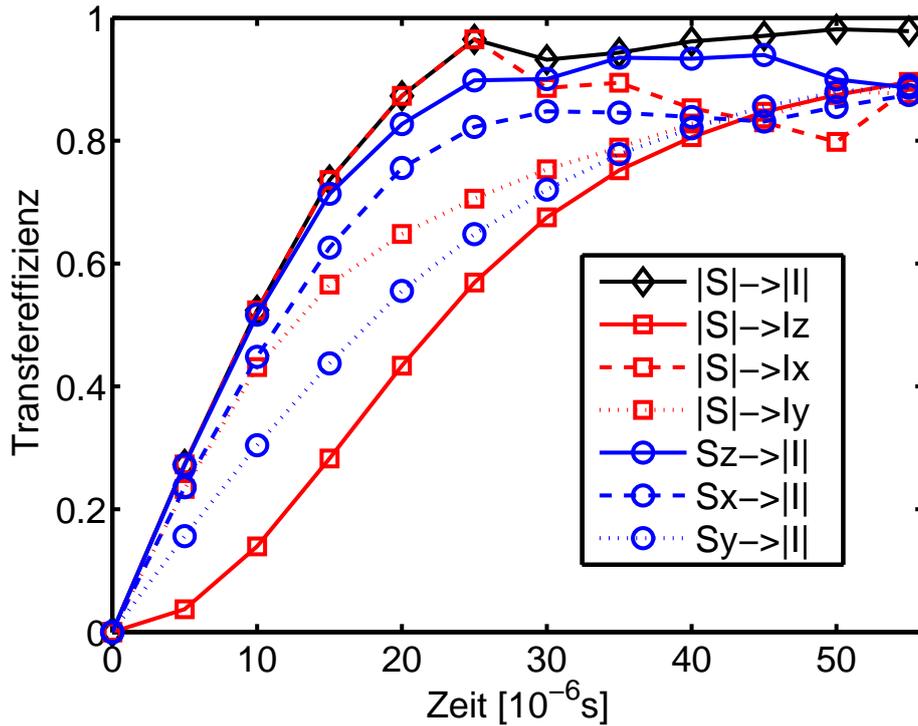


Abbildung 3.2: Abhängigkeit der Polarisations-transfer-Effizienz von der Dauer der Einstrahlung für verschiedene Kombinationen der Ausrichtung der Spins S und I bei den Parametern $A = 10$ MHz, $u_x = 4$ MHz und $v_x = 20$ kHz für den Offset-Bereich -10 MHz $< \nu_S, \nu_I < 10$ MHz. Kleine Schwankungen der Kurven können auf Grund der Offset-Digitalisierung von 10 kHz nicht ausgeschlossen werden.

3.3 Numerische Optimierungen

Zur Einschätzung der Güte des ENCP-Transfers und des SPI-Schemas, bei dem die Pulssequenzen aus wenig variierenden bzw. konstanten Pulsen bestehen und daher nur eine geringe Anzahl von Parametern besitzen, werden diese mit numerisch gewonnenen Pulssequenzen verglichen, die eine ungleich höhere Anzahl von variablen Parametern zur Verfügung haben (vgl. Abschnitt 2.3) und so nicht auf bestimmte Transfer-schemata festgelegt sind. Ausgehend von den oben simulierten ENCP-Experimenten wurden auch hier Optimierungen für verschiedene Kombinationen für $S_\mu \rightarrow I_\nu$ mit $\mu, \nu \in \{x, y, z\}$ bei verschiedenen Pulsdauern durchgeführt. Dabei stößt man auf zwei unterschiedliche Arten von TOP-Kurven: Zum einen die Transfers von beliebiger Anfangsmagnetisierung auf dem S -Spin in den Zustand I_z , die eine Transfereffizienz von 100% nach $t_{min} = 25 \mu s$ erreichen. Dies entspricht der theoretisch erwarteten Dauer eines maximalen Magnetisierungstrfers in SPI- und ENCP-Experimenten. Zum anderen werden für den Transfer von beliebiger S -Spinmagnetisierung in transversale I -Spinmagnetisierung Pulssequenzen erzeugt, die eine Transfereffizienz von über 99% schon nach $20 \mu s$ erreichen. Abbildung 3.4 zeigt stellvertretend für die durchgeführten Optimierungen die TOP-Kurven der Transfers $S_z \rightarrow I_z$ und $S_z \rightarrow I_x$. Der Anstieg dieser TOP-Kurven kann analytisch durch die Ausdrücke $\sin(0,625t)$ für den Transfer

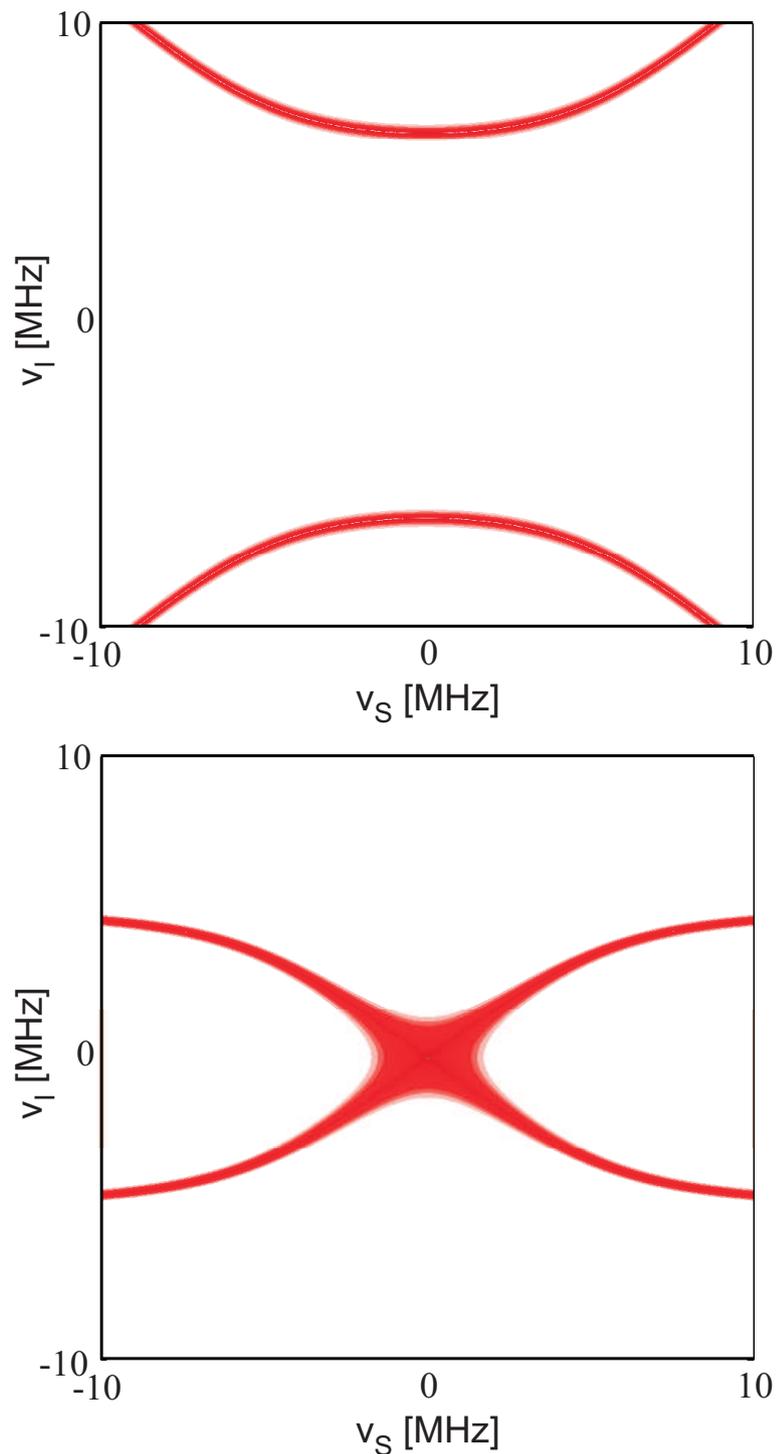


Abbildung 3.3: Oben: Graphische Lösung der generalisierten Hartmann-Hahn-Bedingung (Gleichung 3.9). Unten: Graphische Lösung der Bedingung $\nu_I = \pm \frac{\tilde{A}}{2}$. Dargestellt ist jeweils die Differenz zwischen linker und rechter Seite der Gleichung für den Bereich $-10 \text{ MHz} < \nu_S, \nu_I < 10 \text{ MHz}$, $t = 25 \mu\text{s}$, $A = 10 \text{ MHz}$, $u_x = 4 \text{ MHz}$ und $v_x = 20 \text{ kHz}$. Die Auflösung in x- und y-Richtung beträgt jeweils 10 kHz.

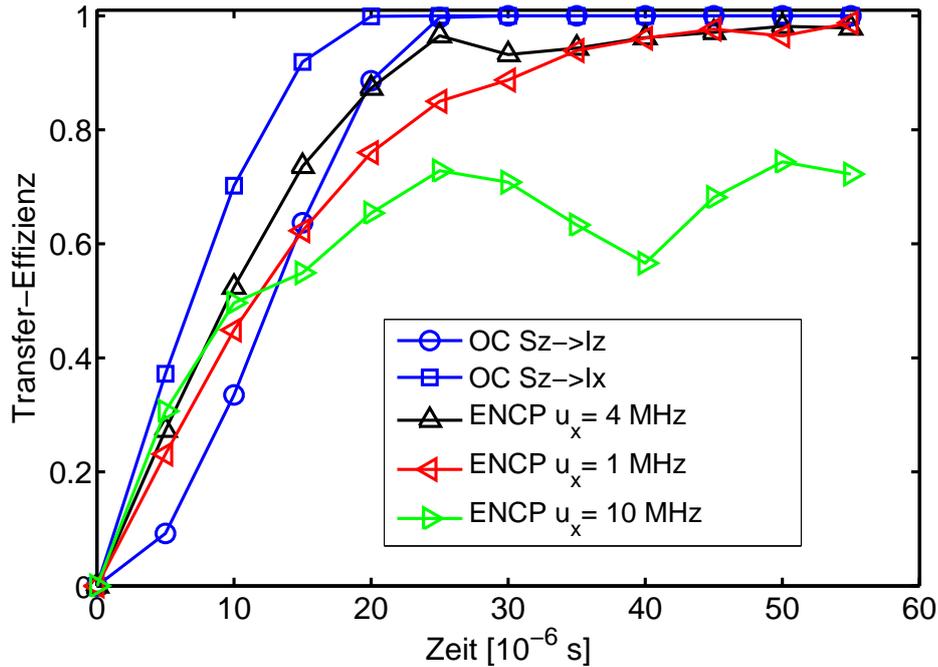


Abbildung 3.4: TOP-Kurven der numerischen Optimierungen der Transfers $S_z \rightarrow I_z$ und $S_z \rightarrow I_x$ sowie TOP-Kurven für ENCP-Simulationen bei optimalen Spinkonfigurationen für unterschiedliche Mikrowellen-Amplituden

$S_z \rightarrow I_z$ und $\sin^2(0,5t)$ für den Transfer $S_z \rightarrow I_x$ beschrieben werden, dabei ist t in Einheiten von $\frac{1}{2\pi\nu_{max}^{rf}}$ gegeben.

Dieses unterschiedliche Anstiegsverhalten kann durch eine Betrachtung der Z-Magnetisierung des Kernspins erklärt werden. Nach der Herstellung des Zustandes $2S_zI_z$ durch selektive Mikrowellen-Einstrahlung muß für einen Transfer nach I_z eine der beiden Komponenten $S^\alpha I_z$ oder $S^\beta I_z$ invertiert werden. Da eine der Komponenten $S^{\alpha,\beta} I_z$ nach einer Drehung um den Winkel π invertiert wird und die I_z -Magnetisierung dabei von Null ausgehend ihren maximalen Wert erreicht, besitzt diese eine \sin^2 -Abhängigkeit. Bei einem Transfer nach I_x müssen die beiden Komponenten $S^\alpha I_z$ und $S^\beta I_z$ jeweils um $\frac{\pi}{2}$ in die transversale Ebene gedreht werden, nach der sie einen maximalen Wert erreichen. Dies kann durch eine Sinusfunktion beschrieben werden. Allerdings muß hier auf beide Spektrallinien eingestrahlt werden, was eine Halbierung der zur Verfügung stehenden Energie pro Spektrallinie bedeutet, so daß die benötigte Zeit hier trotz einer Drehung der Magnetisierung um $\frac{\pi}{2}$ auch durch die halbe maximale inverse Radiofrequenz-Amplitude gegeben ist. Der numerisch gefundene Faktor 0,625 im Anstieg des Transfers nach I_x läßt sich aus der Pulsform der Radiofrequenz erklären, auf die weiter unten eingegangen wird.

Zur Charakterisierung der Unterschiede werden die Pulssequenzen und die Entwicklung der Operatoren für Transfers $S_z \rightarrow I_z$ und $S_x \rightarrow I_z$ in den Abbildungen 3.5 und 3.6 gezeigt. Die Pulssequenzen für den Kern- und den Elektronenspin haben jeweils stark unterschiedlichen Charakter. Die Radiofrequenz-Einstrahlung erfolgt in beiden Fällen sehr gleichmäßig mit einer Modulation von $A/2 = 5$ MHz, was einer selektiven konstanten Einstrahlung von maximaler Amplitude auf einer Linie des Spektrums entspricht und somit an die SPI-Experimente erinnert, bei denen ebenfalls

eine selektive Einstrahlung stattfindet. Die Mikrowellen-Pulse haben im Gegensatz dazu eine sehr verrauschte Form mit stark wechselnder Amplitude. Dies ist normal für numerisch erzeugte Pulse, die ausgehend von einer Zufallssequenz erzeugt werden. Auch hier kann man jedoch eine Modulation mit $A/2 = 5$ MHz erkennen, die auf eine selektive Einstrahlung auf einer Spektrallinie hindeutet. Interessant ist hierbei, daß anders als in den SPI-Experimenten die Einstrahlung auf beide Spins gleichzeitig erfolgt und nicht nacheinander.

Die Vereinfachung bzw. die Glättung der Pulssequenzen kann auf verschiedene Arten erfolgen. Bei der Optimierung läßt sich die Kostenfunktion um einen weiteren Term ergänzen, der hohe Amplituden bestraft und so zu einer minimalen Pulsenergie führt [32]. Des weiteren liefern Simulationen, bei denen von Anfang an konstant auf einer Spektrallinie eingestrahlt wird oder deren fast sinusförmige Pulsform durch eine analytische Funktion ersetzt wird, das gleiche Ergebnis, so daß durch diese Substitutionen die Pulssequenzen stark vereinfacht werden, ohne daß dadurch nennenswerte Effizienzeinbußen entstehen. Dies ist bei der experimentellen Implementierung, speziell bei der Manipulation von Elektronenspins von Nutzen, da die Pulsgeneratoren noch keine Schaltzeiten von der Größenordnung 2 ns für Amplitude und Phase zulassen, die theoretisch simuliert werden. Auch gibt es die Möglichkeit, durch Fourieranalyse der Pulssequenzen nicht benötigte Frequenzen herauszufiltern, wie im Folgenden beschrieben wird.

Abbildung 3.7 zeigt die Pulssequenzen für einen $S_z \rightarrow I_x$ -Transfer. Diese Pulssequenz erreicht einen 100%igen Polarisationstransfer schneller als von SPI-Experimenten her erwartet in 20 μ s. Die Mikrowellen-Einstrahlung besitzt auch hier eine Modulation mit einer Frequenz von $A/2 = 5$ MHz, was auf eine Anregung einer Spektrallinie hindeutet. Der Radiofrequenz-Puls besteht hier nur aus der x-Komponente, die eine mit derselben Frequenz modulierte Rechteckform aufweist. Hierdurch wird der schnellere Anstieg der entsprechenden TOP-Kurve erklärt. Eine Rechteckschwingung wird durch die Summe von Sinusschwingungen mit Vielfachen der Grundfrequenz erzeugt:

$$f_{\text{Rechteck}}(t) = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{n} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (3.11)$$

Hierbei ist L die Wellenlänge einer Schwingung. Definiert man die Amplitude der Rechteckschwingung als Eins, besitzen die einzelnen Sinusschwingungen jedoch eine um $\frac{4}{\pi}$ vergrößerte Amplitude, die durch die Überlagerung der Anteile mit unterschiedlichen Frequenzen auf Eins reduziert wird. Daher verhält sich eine Rechteckschwingung wie eine Sinusschwingung mit einer um diesen Faktor größeren Amplitude. Dieser Faktor $\frac{4}{\pi} \approx 1,28$ erklärt den Faktor $0,625 \approx \frac{4}{\pi} \cdot 0,5$.

Hier kann mit Hilfe der Fourieranalyse weitere Information gewonnen werden. Optimiert man Pulssequenzen für den gleichen Transfer und beschränkt dabei die Bandbreite der Pulse, so entstehen Sequenzen, die ab einer gewissen Bandbreite nur noch eine sehr geringe Transfereffizienz besitzen (Abbildung 3.8). In diesem Fall erkennt man einen starken Abfall der Effizienz für die einzelnen Zeitpunkte der Kurve ab einer Einschränkung auf weniger als 5 MHz. Dies ist einleuchtend, da in den bisher gesehenen Sequenzen alle Modulationen mit eben dieser Frequenz erfolgen.

Abbildung 3.9 erlaubt eine genauere Betrachtung der in der Sequenz vorkommenden Frequenzen. Das Frequenzspektrum der Mikrowellen-Einstrahlung besitzt einen Peak bei ca. 5 MHz. Die restlichen Frequenzen bis ca. 10 MHz sind kontinuierlich,

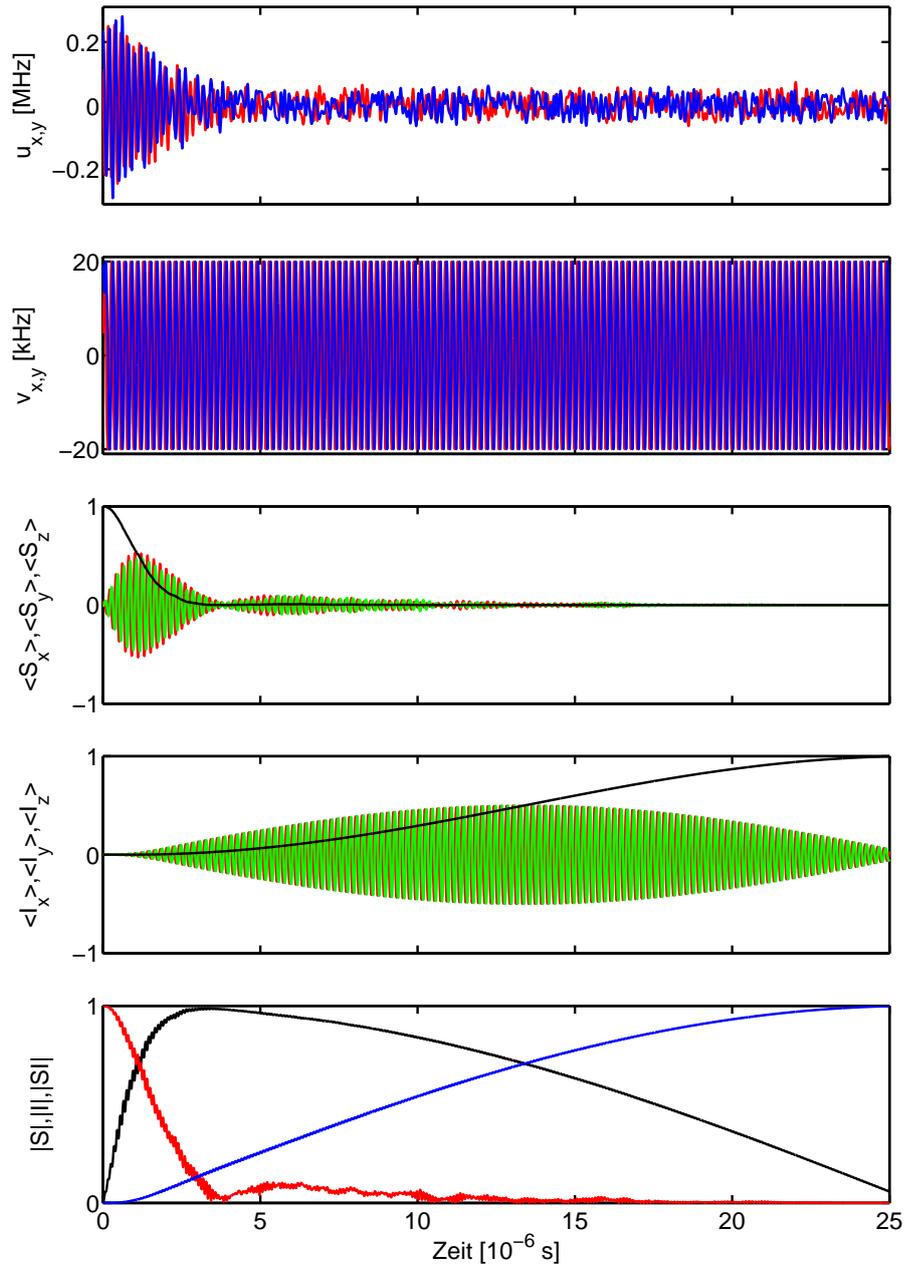


Abbildung 3.5: Numerisch gefundene Pulssequenzen für den Transfer von S_z nach I_z . Gezeigt sind die Amplituden für die Einstrahlung auf dem Elektronen- ($u_x(t)$ (rot), $u_y(t)$ (blau)) und Kernspin ($v_x(t)$ (rot), $v_y(t)$ (blau)) sowie die Erwartungswerte ausgesuchter Operatoren während des Transfers. Hierbei sind I_x und S_x (rot), I_y und S_y (grün) und I_z und S_z (schwarz) die kartesischen Spinoperatoren des Elektron- bzw. Kernspins. Im unteren Teil der Abbildung sind die Summen der linearen Spinoperatoren $|S|$ (rot), $|I|$ (blau) sowie der bilinearen Terme $|SI|$ zusammengefasst, wobei gilt: $|S| = \sqrt{\sum_{\gamma} \langle S_{\gamma} \rangle^2}$, $|I| = \sqrt{\sum_{\gamma} \langle I_{\gamma} \rangle^2}$ und $|SI| = \sqrt{\sum_{\gamma\delta} \langle S_{\gamma} I_{\delta} \rangle^2}$ mit $\gamma, \delta \in \{x, y, z\}$.

3 Signalverstärkung durch Polarisationsübertrag von Elektronen- auf Kernspins

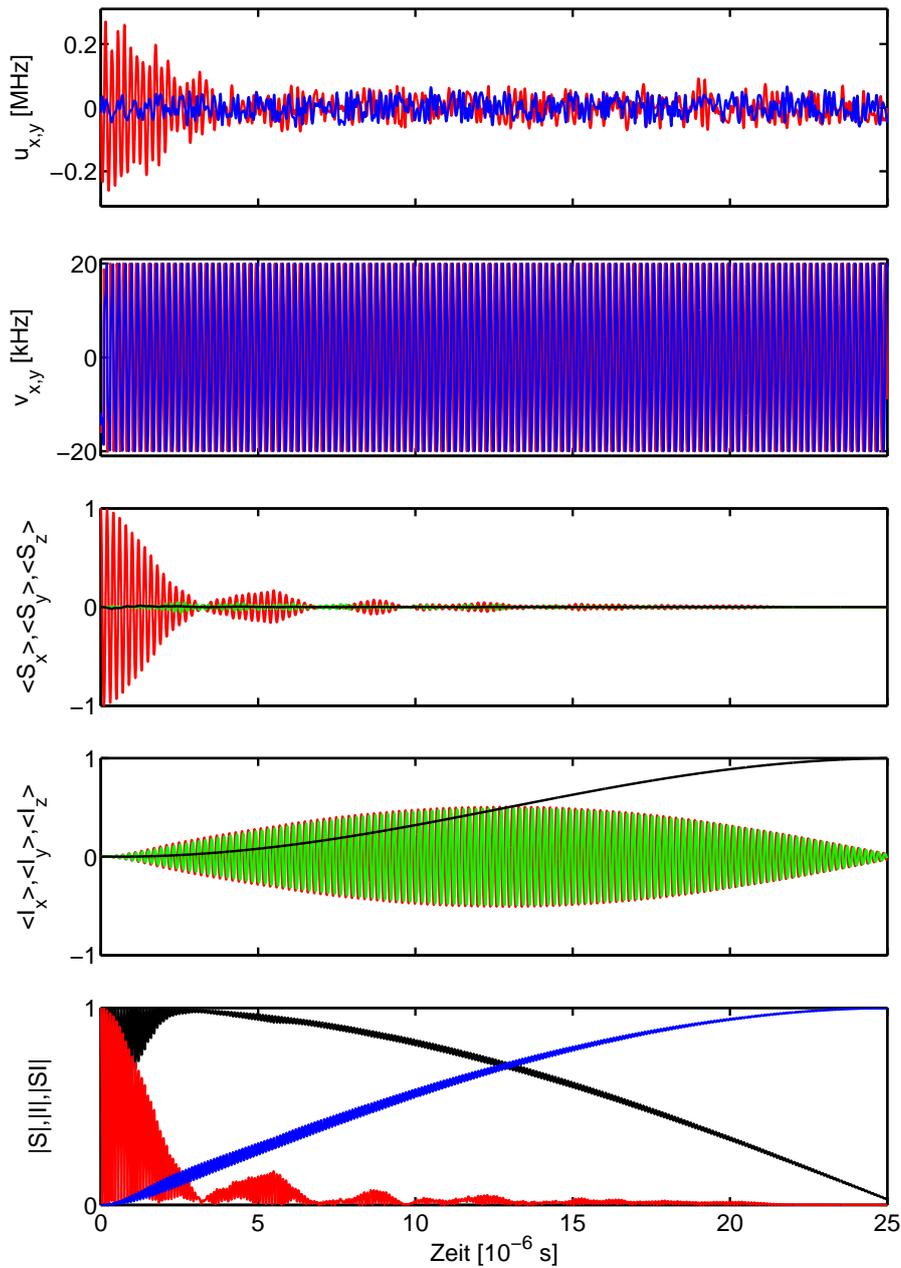


Abbildung 3.6: Numerisch gefundene Pulssequenzen für den Transfer von S_x nach I_z . Gezeigt sind die Amplituden für die Einstrahlung auf dem Elektronen- ($u_x(t)$ (rot), $u_y(t)$ (blau)) und Kernspin ($v_x(t)$ (rot), $v_y(t)$ (blau)) sowie die Erwartungswerte ausgesuchter Operatoren während des Transfers. Hierbei sind I_x und S_x (rot), I_y und S_y (grün) und I_z und S_z (schwarz) die kartesischen Spinoperatoren des Elektronen- bzw. Kernspins. Im unteren Teil der Abbildung sind die Summen der linearen Spinoperatoren $|S|$ (rot), $|I|$ (blau) sowie der bilinearen Terme $|SI|$ zusammengefaßt, wobei gilt $|S| = \sqrt{\sum_{\gamma} \langle S_{\gamma} \rangle^2}$, $|I| = \sqrt{\sum_{\gamma} \langle I_{\gamma} \rangle^2}$ und $|SI| = \sqrt{\sum_{\gamma\delta} \langle S_{\gamma} I_{\delta} \rangle^2}$ mit $\gamma, \delta \in \{x, y, z\}$.

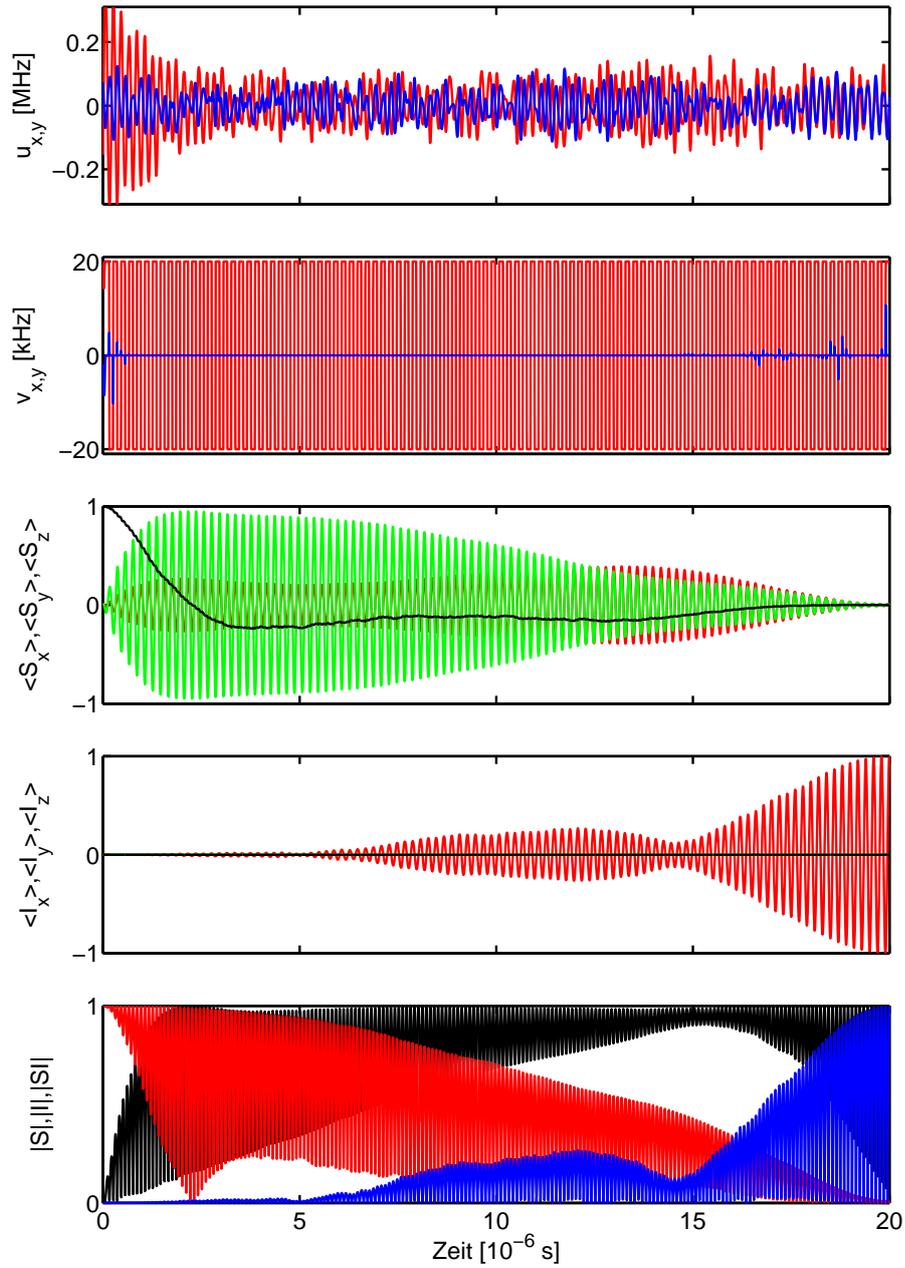


Abbildung 3.7: Numerisch gefundene Pulssequenzen für den Transfer von S_z nach I_x . Gezeigt sind die Amplituden für die Einstrahlung auf dem Elektronen- ($u_x(t)$ (rot), $u_y(t)$ (blau)) und Kernspin ($v_x(t)$ (rot), $v_y(t)$ (blau)) sowie die Erwartungswerte ausgesuchter Operatoren während des Transfers. Hierbei sind I_x und S_x (rot), I_y und S_y (grün) und I_z und S_z (schwarz) die kartesischen Spinoperatoren des Elektron- bzw. Kernspins. Im unteren Teil der Abbildung sind die Summen der linearen Spinoperatoren $|S|$ (rot), $|I|$ (blau) sowie der bilinearen Terme $|SI|$ zusammengefasst, wobei gilt $|S| = \sqrt{\sum_{\gamma} \langle S_{\gamma} \rangle^2}$, $|I| = \sqrt{\sum_{\gamma} \langle I_{\gamma} \rangle^2}$ und $|SI| = \sqrt{\sum_{\gamma\delta} \langle S_{\gamma} I_{\delta} \rangle^2}$ mit $\gamma, \delta \in \{x, y, z\}$.

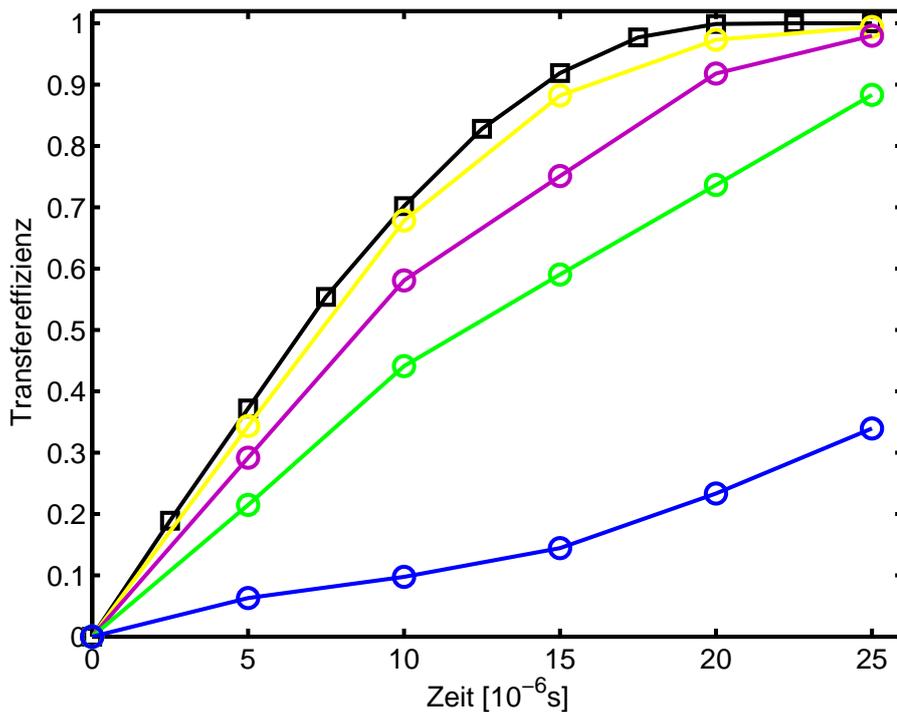


Abbildung 3.8: TOP-Kurven der numerischen Optimierungen des Transfers $S_z \rightarrow I_x$ für verschiedene Limitierungen der Bandbreite der Einstrahlfrequenzen (schwarz: kein Limit, gelb: 5,0 MHz, lila: 4,8 MHz, grün: 4,4 MHz, blau: 4,0 MHz)

aber nicht wesentlich vertreten. Bei der Radiowellen-Sequenz hingegen sind die Frequenzen vertreten, die einem ungeraden Vielfachen von 5 MHz entsprechen, was den Summanden in Gleichung (3.11) entspricht.

Betrachtet man das in Abbildung 3.10 dargestellte Frequenzspektrum der numerisch gefundenen Pulse mit einer Bandbreitenrestriktion von 5 MHz, erkennt man nun bei der Radiofrequenz-Einstrahlung durch das Herausfiltern der Oberschwingungen eine einfache Sinusschwingung von 5 MHz, wodurch der Transfer bei $20 \mu\text{s}$ jedoch nicht die maximale Effizienz erreicht. Die durch das Filtern erfolgten Vereinfachungen der Pulssequenzen führen damit zur einer um $\frac{4}{\pi}$ längeren Transferzeit. Die technische Implementierung wird dadurch allerdings enorm erleichtert, wenn nicht gar erst möglich gemacht.

3.4 Diskussion der Ergebnisse

In idealen Systemen, die keine Relaxationseffekte einschließen, können Pulssequenzen gefunden werden, die es erlauben, grundsätzliche Fragen des Polarisationstransfers zwischen Elektronen- und Kernspin-Systemen zu beantworten. Obwohl der Einfluß von Relaxationsmechanismen noch nicht berücksichtigt wurde, sind diese Ergebnisse ein wichtiger Schritt bei Betrachtungen der experimentellen Einschränkungen wie der Amplituden-Limitierung oder der Bandbreite von Pulsgeneratoren und dienen als obere Schranke der Machbarkeit bei den weiterführenden Untersuchungen. Die hier erhaltenen Ergebnisse lassen Schlüsse auf grundlegende Transfermechanismen zu. So

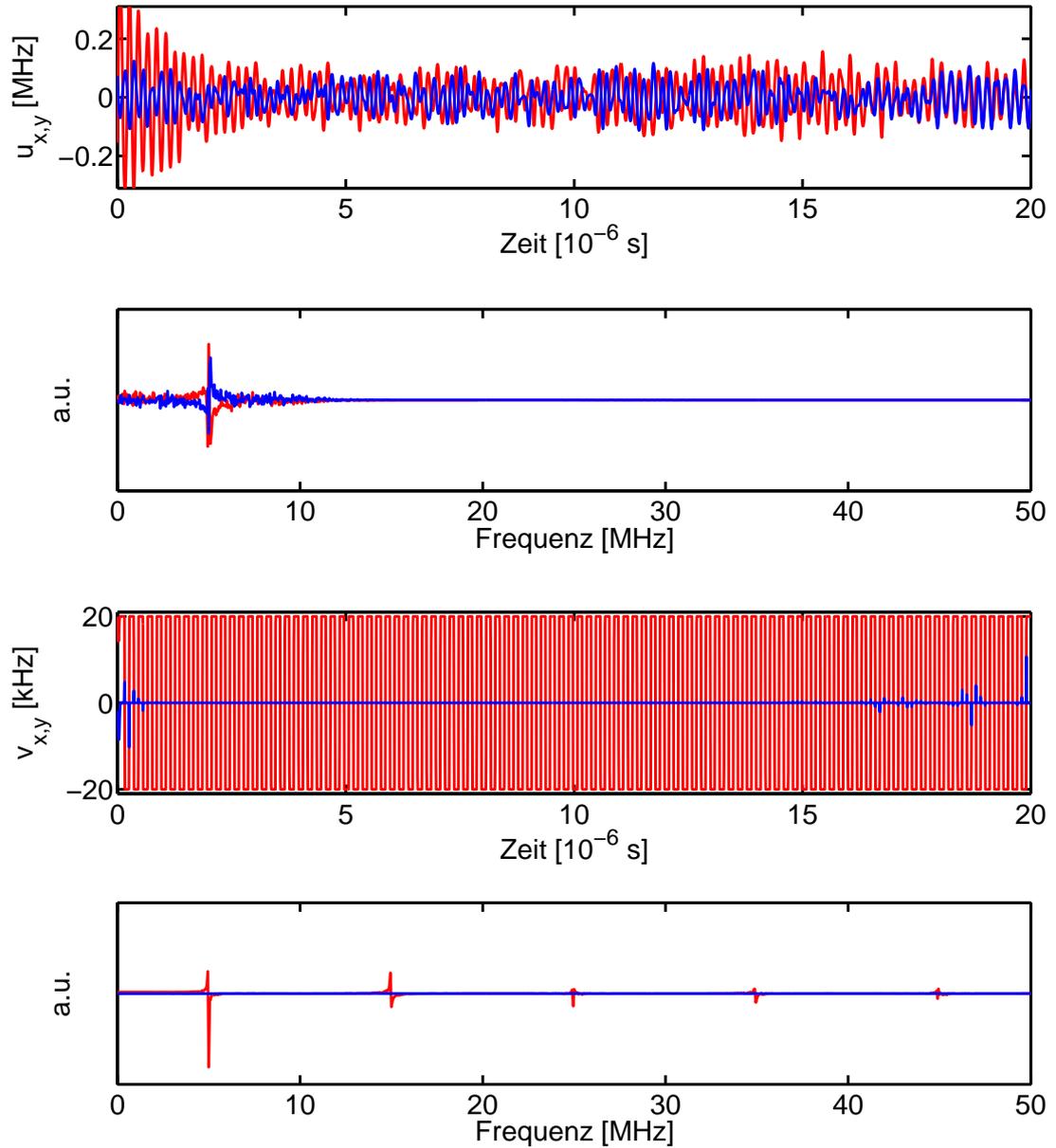


Abbildung 3.9: Numerisch gefundene Pulssequenzen für den Transfer von S_z nach I_x ohne Bandbreitenbeschränkung. Gezeigt sind die Amplituden für die Einstrahlung auf dem Elektronen- ($u_x(t)$ (rot), $u_y(t)$ (blau)) und Kernspin ($v_x(t)$ (rot), $v_y(t)$ (blau)) sowie das Frequenzspektrum der Pulse.

erkennt man unter der Bedingung nach Gleichung (3.7) deutlich eine Übereinstimmung der numerisch gefundenen Pulssequenzen mit SPI-artigen Transferschemata. Diese Ergebnisse stimmen mit analytisch gefundenen Ergebnissen überein [29], bei denen unter der Bedingung $v_{max}^{rf} \ll A \ll u_{max}^{mw}$ eine konstante Einstrahlung auf einer Spektrallinie des Kernspins stattfindet und die zu den Experimenten in Kapitel 6 angeregt haben. Auch konnte nach Analyse der numerisch erhaltenen Pulssequenzen der Radiofrequenz-Anteil meist in Form einer konstanten Einstrahlung auf einer Spektrallinie vereinfacht werden, was zu einer experimentellen Vereinfachung führt, ohne

3 Signalverstärkung durch Polarisationsübertrag von Elektronen- auf Kernspins

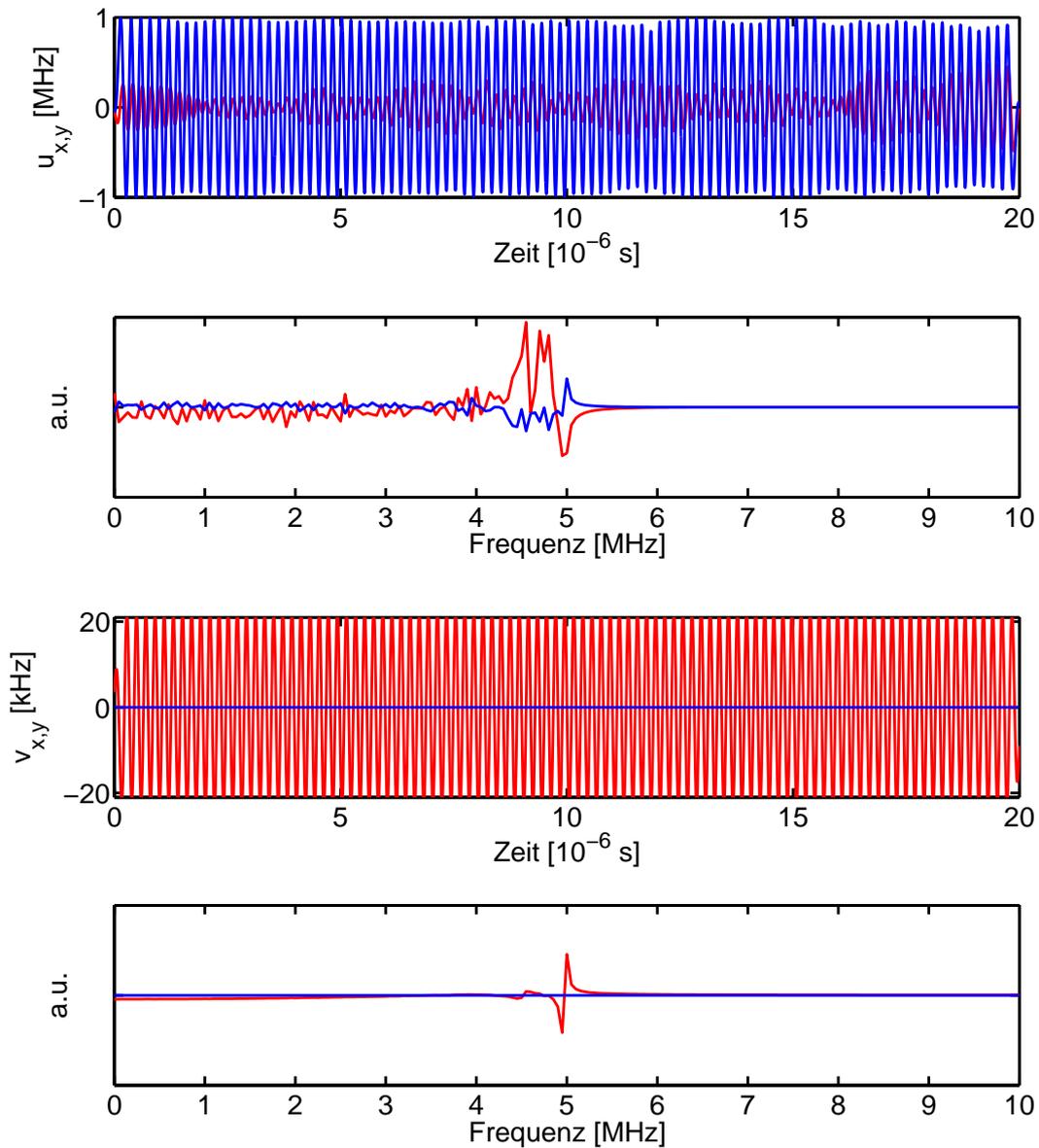


Abbildung 3.10: Numerisch gefundene Pulssequenzen für den Transfer von S_z nach I_x mit einer Bandbreitenbeschränkung auf 5 MHz. Gezeigt sind die Amplituden für die Einstrahlung auf dem Elektronen- ($u_x(t)$ (rot), $u_y(t)$ (blau)) und Kernspin ($v_x(t)$ (rot), $v_y(t)$ (blau)) sowie das Frequenzspektrum der Pulse.

Effizienzverluste von mehr als einem Prozent hinnehmen zu müssen. Bei der Simulation der ENCP-Experimente haben sich sogar Parameter ergeben, für die vorher noch kein Transfer bekannt war (vgl. [17]), so daß hier Anreiz zu weiteren Untersuchungen besteht.

4 Mechanismen des Polarisationstransfers unter Berücksichtigung von Relaxationseffekten

Um von den bisher betrachteten idealen Systemen zu realistischeren Systemen überzugehen, werden in diesem Kapitel Relaxationseffekte mitberücksichtigt. Dadurch ist es möglich, auf nicht-kohärente Polarisationstransfer-Methoden zurückzugreifen. Ein solcher Transferweg wird durch den Overhauser-Effekt aufgezeigt, der bei kleinen, schnell rotierenden Molekülen sehr effizient sein kann [79]. Dieser Effekt basiert auf dem Vorhandensein von Kreuzrelaxationsraten, die die Z-Magnetisierungen der interagierenden Spins miteinander verbinden. Die Effizienz dieses Effektes reduziert sich mit wachsender Größe der Moleküle und einer damit einhergehenden längeren Korrelationszeit sowie einer Verstärkung des äußeren Magnetfeldes, so daß das System nach und nach das Redfield-Limit verläßt und das hier benutzte Relaxationsmodell seine Gültigkeit verliert. Dieses Kapitel beschränkt sich daher auf relativ kleine Moleküle in Flüssigkeiten und beleuchtet die Abhängigkeit des Polarisationstransfers vom Verhältnis zwischen Kreuzrelaxationsraten und Hyperfein-Kopplungen. Der vorherrschende Relaxationsmechanismus ist die Dipol-Dipol-Relaxation, deren Vorhandensein Grundlage der Kreuzrelaxation ist. Die hier beschriebenen Simulationen gehen davon aus, daß sich die Größe der Hyperfein-Kopplungen in der Größenordnung der Kreuzrelaxationsraten bewegt. Dadurch ergeben sich leicht geänderte Voraussetzungen im Vergleich zum vorherigen Kapitel: Die Einstrahlamplituden der beiden Spins sind viel größer als die Hyperfein-Kopplung $u_{max}^{mw}, v_{max}^{rf} \gg A$ und die hier untersuchten Vorgänge entsprechen somit einem heteronuklearen Polarisationstransfer.

4.1 Vergleich von Overhauser-Effekt und kohärentem Polarisationstransfer

Wird die Magnetisierung eines Spins S aus dem Boltzmann-Gleichgewicht gebracht, kann durch die dipolare Kopplung die Magnetisierung eines Nachbarkerns I vergrößert werden. Dieses Phänomen wird als Overhauser-Effekt bezeichnet. Für kleine, schnell rotierende Moleküle, deren Korrelationszeit wesentlich kürzer ist als die inverse Larmor-Frequenz ($t_c \ll \frac{1}{\omega}$), ist dieser Effekt positiv, d.h. es findet eine Signalverstärkung auf dem I-Spin statt. Für große Moleküle und entsprechend lange Korrelationszeiten ($t_c \gg \frac{1}{\omega}$) ist der Effekt negativ, und es kommt zu einer Signalabschwächung. Bei dominierender dipolarer Relaxation ist die maximale Polarisationserhöhung durch das

halbe Verhältnis der gyromagnetischen Verhältnisse der beiden Spins bestimmt [79]:

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \quad (4.1)$$

Für kleine Moleküle in einem schwachen äußeren Magnetfeld ist der Overhauser-Effekt daher sehr effektiv. Da die dipolare Kopplung mit der dritten Potenz des Abstands abnimmt, ist die Stärke des Effekts auch maßgeblich durch den Abstand der beiden Spins bestimmt.

Das hier betrachtete 2-Spin-System befindet sich in einem äußeren Feld, das einer 1H -Larmor-Frequenz von 500 MHz entspricht. Die beiden Spins haben einen Abstand von 0,173 nm. Die durch dipolare Kopplung bedingten Relaxationsraten hängen in diesem Fall allein von der Korrelationszeit t_c ab, die zwischen 0,1 und 2 ps variiert. Die longitudinalen und transversalen Relaxationsraten sowie die Kreuzrelaxationsrate für verschiedene Korrelationszeiten gehen aus Abbildung 4.1 hervor. Für $t_c = 0,1$ ps ist $\sigma = 440 \text{ s}^{-1}$ und für $t_c = 0,5$ ps ist $\sigma = 1120 \text{ s}^{-1}$. Da $u_{max}^{mw}, v_{max}^{rf} \gg A$ kann angenommen werden, daß die Orientierung der Spins keine Rolle spielt, da diese lokal durch schnelle Rotationen ineinander überführt werden können. Daher wird im Folgenden nur der Transfer von S_x nach I_z betrachtet. Die Einstrahlamplituden des Elektronen- bzw. Kernspins sind dabei auf 4 MHz bzw. 20 kHz begrenzt.

Abbildung 4.2 zeigt die maximale, durch numerische Optimierung erreichte Transfereffizienz dieses Systems bei einer angenommenen Hyperfein-Kopplung von $A = 440$ Hz in Abhängigkeit der Korrelationszeit des Moleküls. Daneben werden zwei weitere

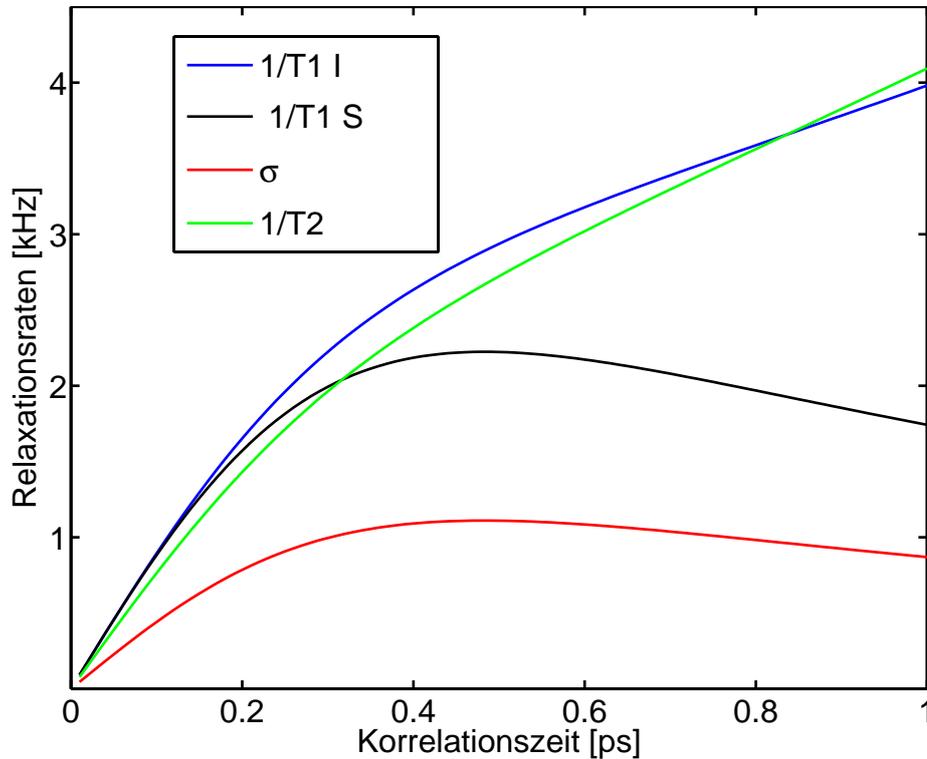


Abbildung 4.1: Raten der Auto- und Kreuzrelaxation für ein Elektronen- 1H -Spinsystem in Abhängigkeit der Korrelationszeit t_c . Der Abstand der Spins beträgt 0,173 nm, die 1H -Larmor-Frequenz 500 MHz. Für $t_c = 0,1$ ps ist $\sigma = 440 \text{ s}^{-1}$ und für $t_c = 0,5$ ps ist $\sigma = 1120 \text{ s}^{-1}$.

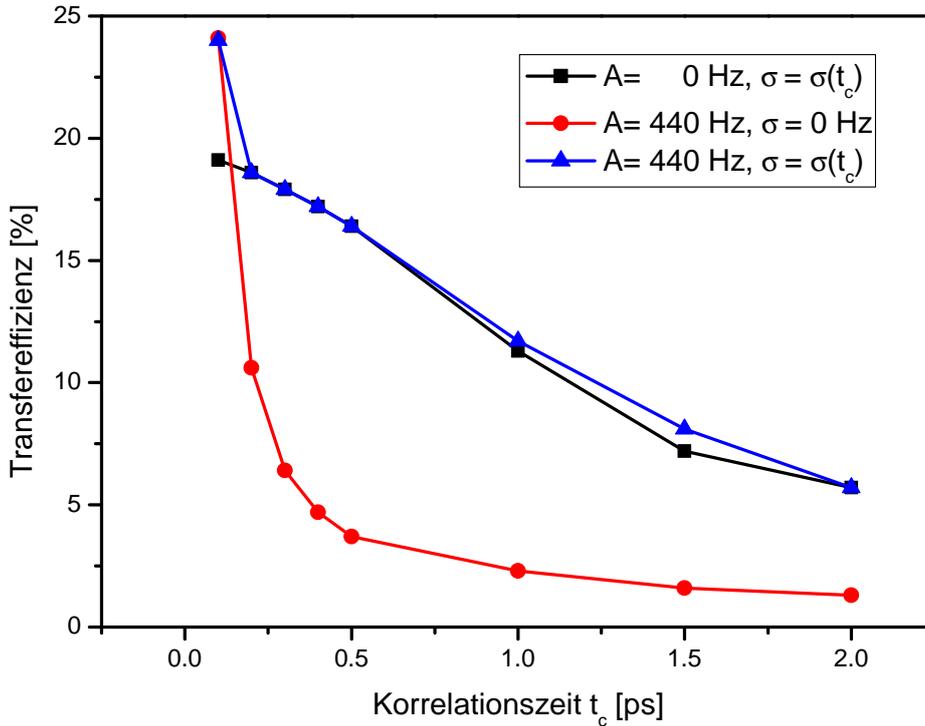


Abbildung 4.2: Effizienz für den Transfer von $S_x \rightarrow I_z$ in einem Elektronen- 1H -Spinsystem in Abhängigkeit der Korrelationszeit t_c des Moleküls. Die Größe der Hyperfein-Kopplung beträgt 440 Hz. Die Auto- und Kreuzrelaxationsraten können Abbildung 4.1 entnommen werden. Zwei weitere Fälle sind gezeigt: (1) Die Hyperfein-Kopplung wird Null gesetzt, (2) Die Kreuzrelaxationsrate wird Null gesetzt. Die Punkte der TOP-Kurven zeigen jeweils die maximale Transfereffizienz für den jeweiligen Wert von t_c , dabei variiert die Dauer der optimierten Sequenzen zum Teil leicht.

Fälle betrachtet: Im ersten wird die Kreuzrelaxationsrate auf Null gesetzt, für den Polarisationstransfer bleibt somit nur der kohärente Weg über die Hyperfein-Kopplung in Form von $S_x \rightarrow 2S_y I_z \rightarrow I_x$. Im zweiten Fall wird die Hyperfein-Kopplung auf Null gesetzt, so daß ein Polarisationsübertrag ausschließlich über den Overhauser-Effekt in Form von $S_z \rightarrow I_z$ erfolgen kann.

Man erkennt deutlich, daß bei kleinen Korrelationszeiten und damit $\sigma < A$ der Transfer über die Hyperfein-Kopplung erfolgt, während bei größeren Korrelationszeiten und $\sigma > A$ der Overhauser-Effekt eine höhere Transfereffizienz erbringt. Im Schnittpunkt der beiden Kurven ist die Größe der Hyperfein-Kopplung gleich der der Kreuzrelaxationsrate.

Abbildung 4.3 zeigt denselben Sachverhalt für eine angenommene Hyperfein-Kopplung von 1120 Hz. Auch hier ist das gleiche Verhalten zu erkennen. Der Kreuzungspunkt der Kurven mit jeweils nur Hyperfein-Kopplung bzw. Kreuzrelaxation verschiebt sich dabei weiter in Richtung größerer Korrelationszeiten.

Die Trajektorien ausgewählter, am Transfer beteiligter Operatoren lassen Rückschlüsse auf die Art des Transfers zu. Existiert als Zwischenstufe ein bilinearer Ope-

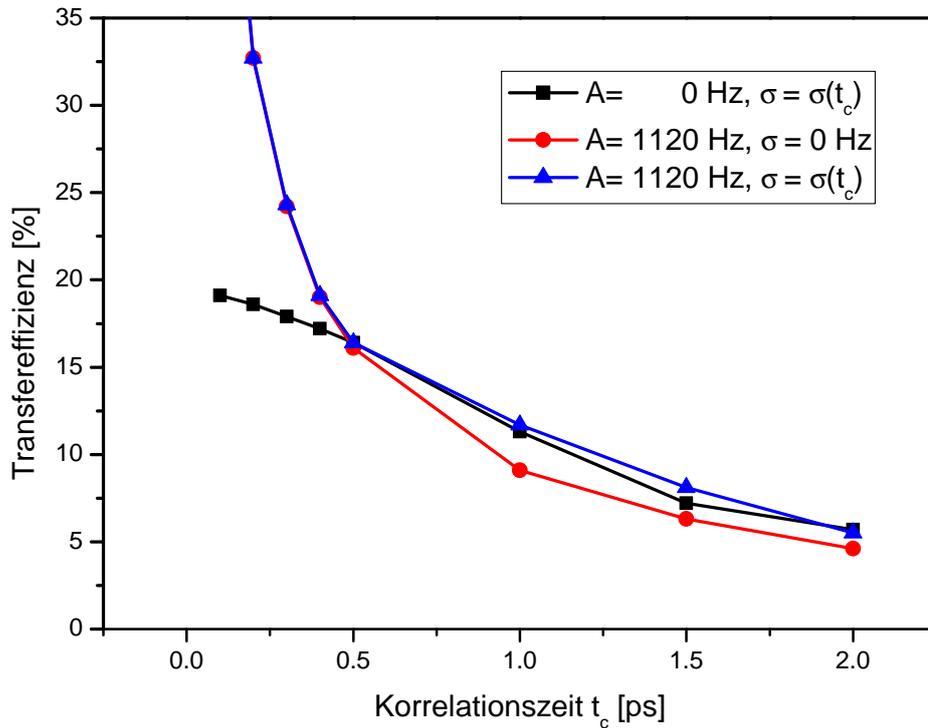


Abbildung 4.3: Effizienz für den Transfer von $S_x \rightarrow I_z$ in einem Elektronen- 1H -Spinsystem in Abhängigkeit der Korrelationszeit t_c des Moleküls. Die Größe der Hyperfein-Kopplung beträgt 1120 Hz. Die Auto- und Kreuzrelaxationsraten können Abbildung 4.1 entnommen werden. Zwei weitere Fälle sind gezeigt: (1) Die Hyperfein-Kopplung wird Null gesetzt, (2) Die Kreuzrelaxationsrate wird Null gesetzt. Die Punkte der TOP-Kurven zeigen jeweils die maximale Transfereffizienz für den jeweiligen Wert von t_c , dabei variiert die Dauer der optimierten Sequenzen zum Teil leicht.

erator, so kann von einem kohärenten, beim Fehlen eines solchen Operators von einem nicht-kohärenten Transfer ausgegangen werden. Dabei schließen sich beide Fälle gegenseitig aus, was dem Verhalten von Systemen widerspricht, die bei Vorhandensein von kreuzkorrelierter Relaxation sowohl kohärenten als auch nicht-kohärenten Transfer gleichzeitig ausnutzen [28]. In den Abbildungen 4.4 und 4.5 ist jeweils ein Beispiel für kohärenten und nicht-kohärenten Transfer im Fall gleichgroßer Hyperfein-Kopplung und Kreuzrelaxationsrate gezeigt, die unter gleichen Voraussetzungen durch den numerischen Algorithmus gefunden wurden.

4.2 Vergleich verschiedener Anregungen des Overhauser-Transfers

Typischerweise wird *Dynamic Nuclear Polarization (DNP)* zur Erhöhung einer Kernspin-Magnetisierung zu Beginn der Messung in der Präparationsperiode des Experiments eingesetzt. Daher ist es wichtig, daß bei Einschluß von Relaxationseffekten,

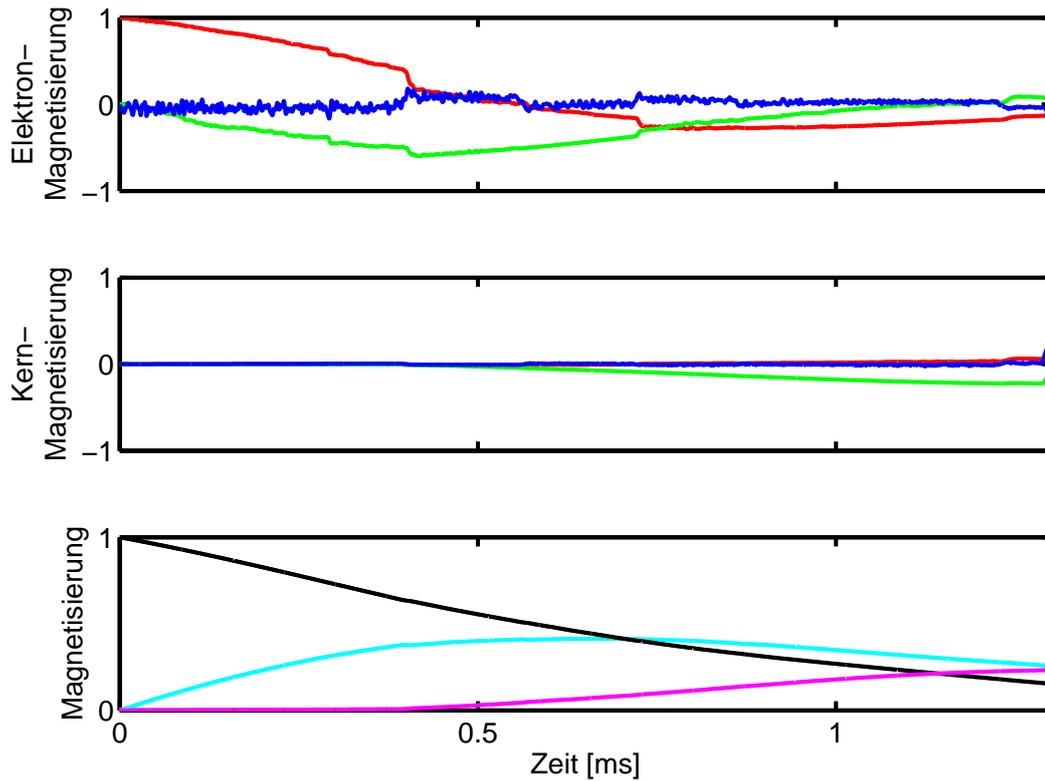


Abbildung 4.4: Trajektorien ausgewählter Operatoren während des Transfers $S_x \rightarrow I_z$ für das im Text beschriebene System mit einer Hyperfein-Kopplung von 440 Hz. Zu erkennen ist das Fehlen bilinearer Operatoren, das auf einen nicht-kohärenten Transfer hinweist. Gezeigt sind die z,x,y-Magnetisierungen (blau, rot, grün) der einzelnen Spins sowie die der Verlauf der Gesamtmagnetisierung von Elektronen- (schwarz) und Kernspin (lila) sowie die Summe aller bilinearen Operatoren (hellblau).

insbesondere zur realistischen Beschreibung des Overhauser-Effekts, der auf Populationsunterschieden beruht, eine sogenannte thermische Korrektur in die Dynamik des Systems eingebaut wird. Diese sorgt dafür, daß das System nach einer Störung der ursprünglichen Boltzmann-Verteilung wieder in diese zurückkehrt und nicht in einer Gleichverteilung der Populationen endet (vgl. Abschnitt 2.1). Alle künftig hier beschriebenen Systeme gehorchen dieser erweiterten Dynamik und starten im thermischen Gleichgewichtszustand ρ_{th} . Ein vollständiger Polarisationsübertrag würde für den Wasserstoffspin eine Erhöhung seiner Magnetisierung um einen Faktor von ca. 640 bedeuten, der sich aus dem Quotienten der gyromagnetischen Verhältnisse ergibt. Die maximal erreichbare Polarisation durch Overhauser-Transfer bei der Sättigung eines Spins ist nur halb so groß (vgl. Gleichung 4.1).

Betrachtet wird ein System, dessen zwei Spins den Abstand 0,467 nm besitzen. Bei einem äußeren Feld, das einer 1H -Larmor-Frequenz von 15 MHz entspricht, und bei einer angenommenen Korrelationszeit von $t_c = 0,1$ ns ergeben sich bei dipolarer Kopplung die longitudinalen Relaxationsraten zu $1/T_1^S = 60 \text{ s}^{-1}$ und $1/T_1^I = 755 \text{ s}^{-1}$, die transversalen Raten betragen $1/T_2^S = 1/T_2^I = 860 \text{ s}^{-1}$. Die Kreuzrelaxationsrate beträgt $\sigma = 60 \text{ s}^{-1}$. Bei 15 MHz 1H -Larmor-Frequenz besitzen das Elektron und

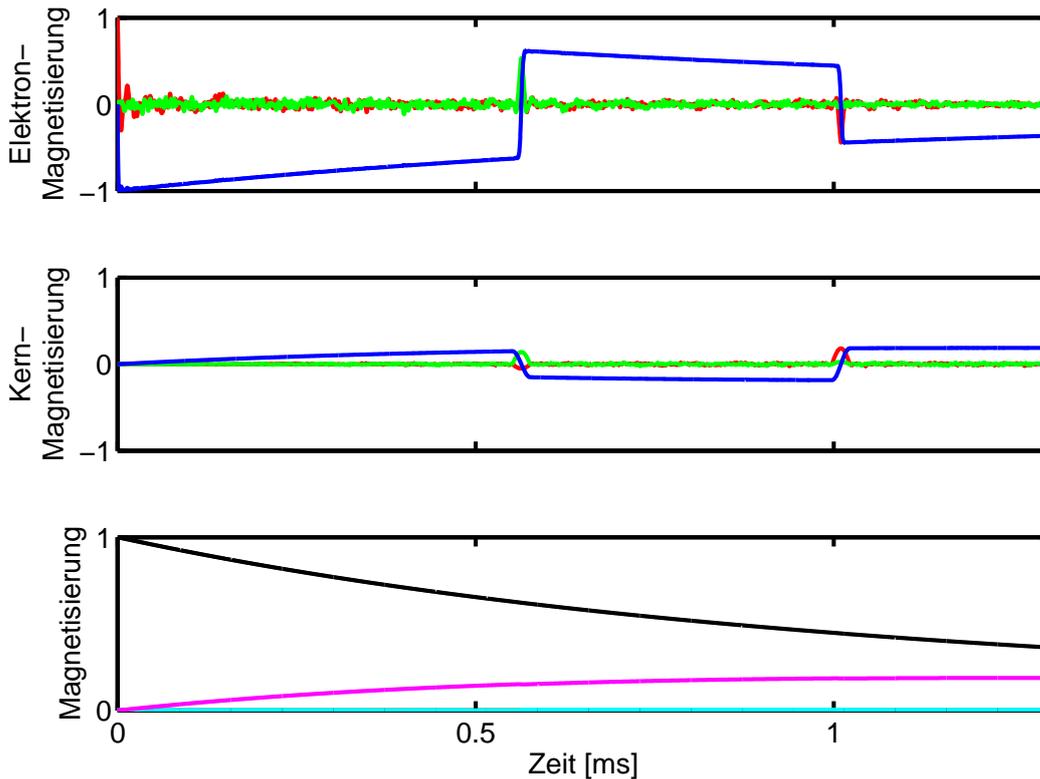


Abbildung 4.5: Trajektorien ausgewählter Operatoren während des Transfers $S_x \rightarrow I_z$ für das im Text beschriebene System mit einer Hyperfein-Kopplung von 440 Hz. Das Vorhandensein bilinearer Operatoren deutet auf einen kohärenten Transfer hin. Gezeigt sind die z,x,y-Magnetisierungen (blau, rot, grün) der einzelnen Spins sowie die der Verlauf der Gesamtmagnetisierung von Elektronen- (schwarz) und Kernspin (lila) sowie die Summe aller bilinearen Operatoren (hellblau).

der 1H -Spin eine Ausgangspolarisation von -3.95×10^{-4} bzw. 6×10^{-7} . Die negative Magnetisierung des Elektrons ist dabei auf sein negatives gyromagnetisches Verhältnis zurückzuführen. Im Folgenden werden die Absolutwerte betrachtet.

Abbildung 4.6 zeigt die TOP-Kurven für numerische Optimierungen eines $S_z \rightarrow S_z$ -Transfers für einen einmaligen 180-Grad-Puls sowie für eine kontinuierliche Mikrowellen-Einstrahlung auf dem Elektronenspin mit der Amplitude 1 MHz. Die Hyperfein-Kopplung ist in den Simulationen auf den Wert Null gesetzt, so daß einzig ein Polarisationstransfer durch den Overhauser-Effekt möglich ist. Man erkennt, daß nach dem anfänglichen 180-Grad-Puls zur Invertierung der Elektronen-Z-Magnetisierung ein maximaler Polarisationsübertrag auf einen Wert von $2,47 \times 10^{-5}$ nach ca. 3,5 ms erreicht ist, der sich danach durch die Relaxationseffekte wieder auf den anfänglich vorhandenen Wert abbaut. Dies entspricht einem Polarisationsfaktor von 41. Die durch den GRAPE-Algorithmus gefundenen Pulssequenzen erreichen die gleiche Magnetisierung auf dem Kernspin nach derselben Zeit, bleiben aber für längere Pulsdauern auf dem gleichen Niveau. Es zeigt sich, daß die numerisch gefundenen Sequenzen auch einen 180-Grad-Puls vorschlagen. Bei längeren Optimierungszeiten geht diesem eine entsprechend lange Pause voran, so daß der maximale Transfer am Ende der Optimierungsdauer erreicht wird (siehe Abbildung 4.8 für den Fall von $T = 10$ ms). Anders

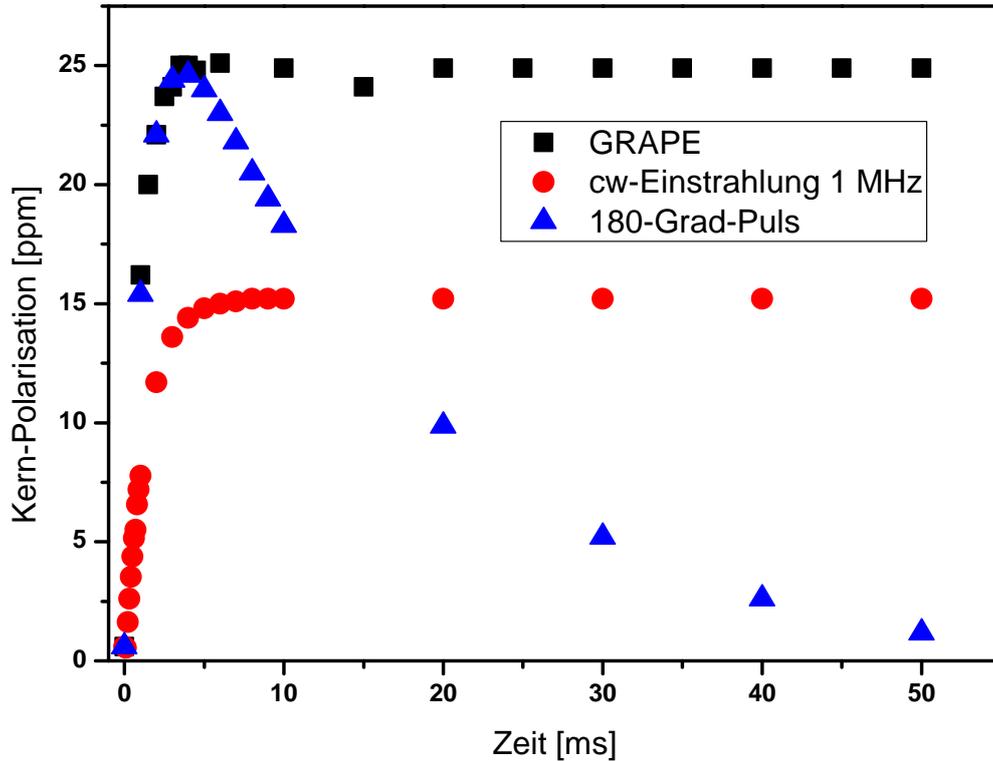


Abbildung 4.6: TOP-Kurven für numerische Optimierungen eines $S_z \rightarrow I_z$ -Transfers, für einen einmaligen 180-Grad-Puls sowie für eine kontinuierliche Mikrowellen-Einstrahlung auf dem Elektronenspin mit der Amplitude 1 MHz. Der Abstand der Spins beträgt 0,467 nm, die Korrelationszeit 0,1 ns. Die Hyperfein-Kopplung ist auf den Wert Null gesetzt.

verhält sich das System bei konstanter Mikrowellen-Einstrahlung (*continuous wave* (*cw*)). Hier wird eine maximale Magnetisierung von $1,6 \times 10^{-5}$, was einer Erhöhung um den Faktor 26 entspricht, auf dem Kernspin erst nach ca. 10 ms erreicht und behält diesen Wert auch weiterhin. Das bedeutet, der Polarisationsübertrag zwischen der kontinuierlichen Einstrahlung und dem optimierten Fall unterscheidet sich um den Faktor 1,6. Die Trajektorien für diesen Fall sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Erhöht man in den numerischen Simulationen schrittweise die Hyperfein-Kopplung, zeigt sich jedoch bis zu einer Stärke von $A = 120$ Hz keine Änderung der TOP-Kurve, was bedeutet, daß hier ein nicht-kohärenter Transfer wirkungsvoller ist als ein kohärenter. Bei einer Hyperfein-Kopplung von $A = 1$ kHz dominiert diese jedoch den Transfer (Abbildung 4.9).

Für ein zweites System werden die gleichen Untersuchungen durchgeführt. Die zwei Spins besitzen hier einen Abstand von 0,519 nm. Bei 15 MHz 1H -Larmor-Frequenz und bei einer angenommenen Korrelationszeit von $t_c = 50$ ps ergeben hier sich bei dipolarer Kopplung die longitudinalen Relaxationsraten zu $1/T_1^S = 119$ s $^{-1}$ und $1/T_1^I = 462$ s $^{-1}$, die transversalen Raten betragen $1/T_2^S = 1/T_2^I = 457$ s $^{-1}$. Die Kreuzrelaxationsrate beträgt ebenfalls $\sigma = 60$ s $^{-1}$.

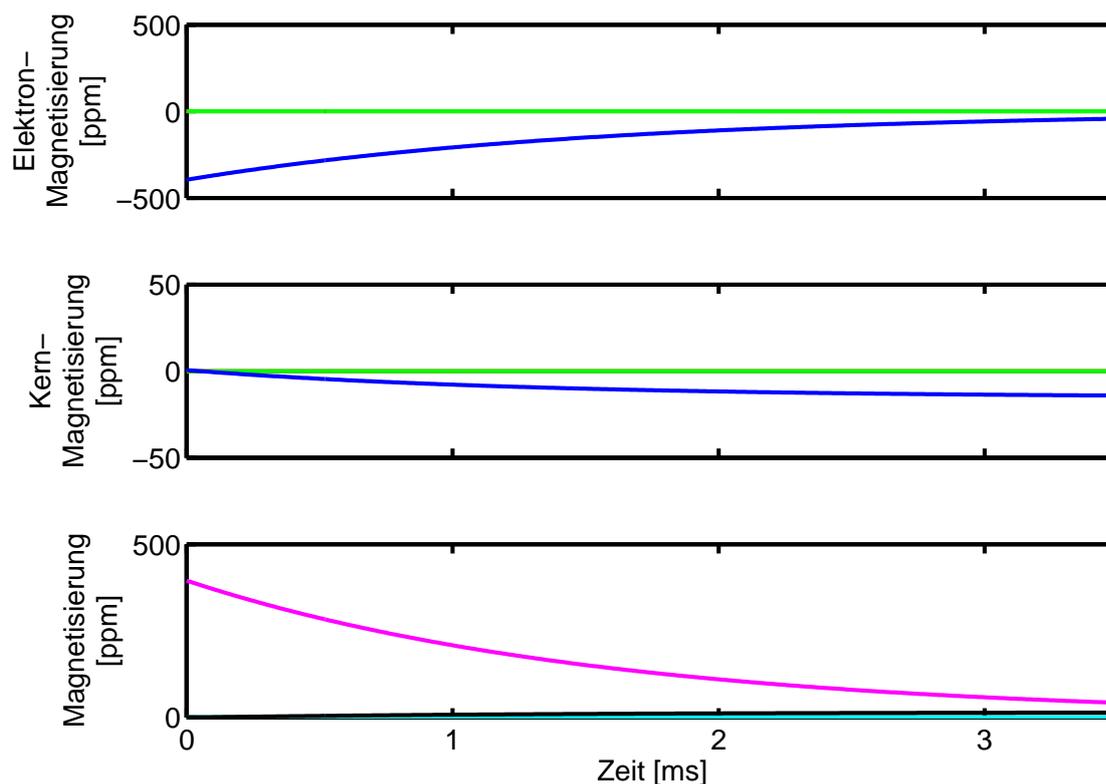


Abbildung 4.7: Trajektorien der linearen Spin-Operatoren während konstanter Mikrowellen-Einstrahlung mit einer Amplitude von 1 MHz. Gezeigt sind die z,x,y-Magnetisierungen (blau, rot, grün) der einzelnen Spins sowie die der Verlauf der Gesamtmagnetisierung von Elektronen- (schwarz) und Kernspin (lila) sowie die Summe aller bilinearen Operatoren (hellblau).

Wiederum werden eine numerisch optimierte Sequenz, ein anfänglicher 180-Grad-Puls sowie eine kontinuierliche Mikrowellen-Einstrahlung der Amplitude 1 MHz miteinander verglichen (siehe Abbildung 4.10). Das Verhalten der TOP-Kurven ähnelt zwar dem im vorigen Fall vorgestellten System, jedoch wird hier beim 180-Grad-Puls bzw. bei den optimierten Sequenzen eine maximale Kernspin-Magnetisierung von 6.36×10^{-5} und bei kontinuierlicher Einstrahlung von 5.05×10^{-5} erreicht, so daß sich das Verhältnis zwischen den beiden auf ca. 1,25 verbessert, wenn auch dieses Maximum erst bei 20 ms, also deutlich später als im ersten Fall (5 ms) erreicht wird. Damit ergibt sich eine Kernspinmagnetisierung, die um den Faktor 106 bzw. 84 höher liegt als die Ausgangsmagnetisierung. Wie aus Abbildung 4.11 hervorgeht, zeigt das System schon bei einer Hyperfein-Kopplung von 120 Hz eine erhöhte Transfereffizienz, die andeutet, daß in diesem Fall der kohärente Transfer effektiver ist.

4.3 Diskussion der Ergebnisse

Der Magnetisierungstransfer in einem durch dipolare Kopplung verbundenen 2-Spin-System erfolgt sowohl in Form von kohärentem Transfer durch Erzeugung bilinearer Operatoren als auch durch nicht-kohärenten Transfer in Form des Overhauser-Effekts. Auffallend ist dabei die Exklusivität der Transferarten bei den Optimierungen. Aus-

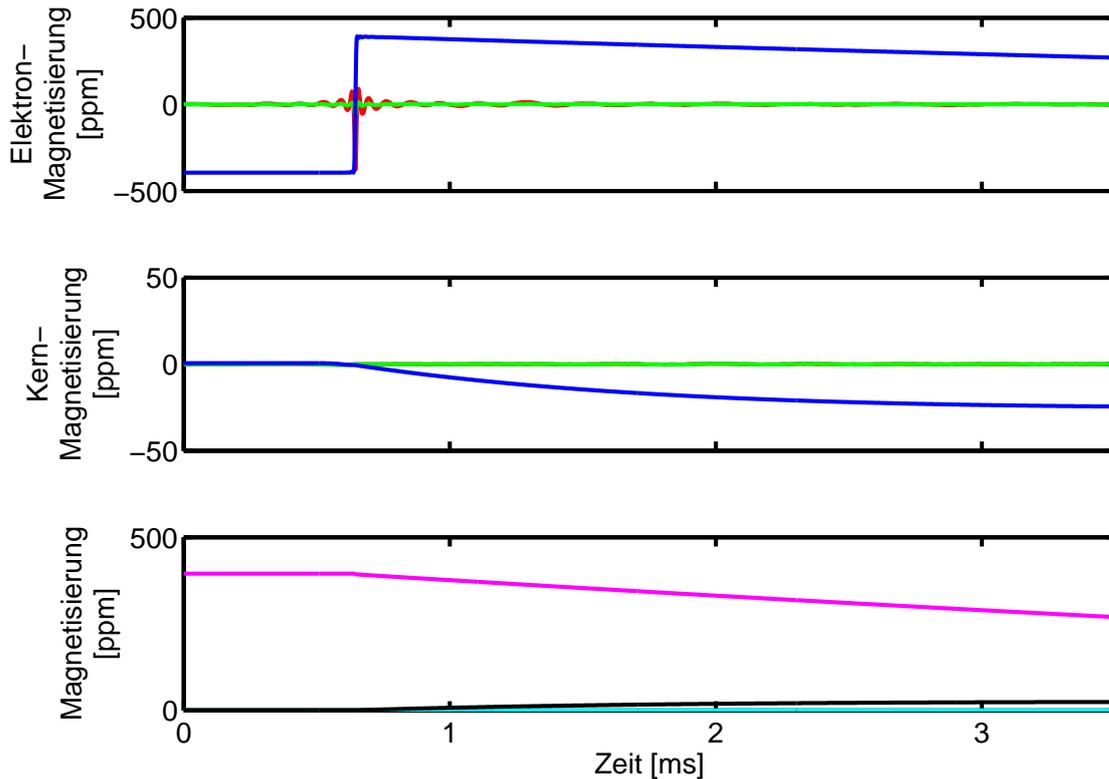


Abbildung 4.8: Trajektorien der linearen Spinoperatoren während des Transfers $S_x \rightarrow I_z$ für eine Transferdauer von 10 ms. Der Mikrowellen-Puls entspricht einem 180-Grad-Puls mit vorausgehender Pause. Gezeigt sind die z,x,y-Magnetisierungen (blau, rot, grün) der einzelnen Spins sowie die der Verlauf der Gesamtmagnetisierung von Elektronen- (schwarz) und Kernspin (lila) sowie die Summe aller bilinearen Operatoren (hellblau).

schlaggebend für die Art des Transfers ist, wie zu erwarten, die größere Rate der Hyperfein-Kopplung oder der Kreuzrelaxation. Bei gleicher Größe stellen beide Transferarten eine gleich wahrscheinliche Lösung der Optimierungen dar. Bei genauerer Betrachtung des nicht-kohärenten Transfers zeigt sich, daß ein 180-Grad-Puls zwar die gleiche Effizienz besitzt wie die numerisch optimierten Pulse jedoch effizienter ist als eine konstante Einstrahlung. Allerdings sinkt die so hervorgerufene Magnetisierung auf dem Kernspin schnell wieder ab. Bei gewünschtem stetigen Transfer liefert die konstante Einstrahlung zwar nicht die maximal erreichbare Magnetisierung, liegt aber für längere Experimentdauern über der der einmaligen Anregung, wobei das Effizienz-Verhältnis der beiden Methoden nicht nur von dem Verhältnis zwischen Hyperfein-Kopplung und Kreuzrelaxationsrate, sondern auch von den Autorelaxationsraten abhängt. Eine Kombination von beiden in Form wiederholter Anregungspulse scheint daher eine interessante Alternative zu sein, so daß der Elektronenspin dabei als Polarisationsreservoir dient, mit dem die Kernmagnetisierung bei Bedarf aufgeladen werden kann. Im nächsten Kapitel sind Transfers dieser Art zu sehen.

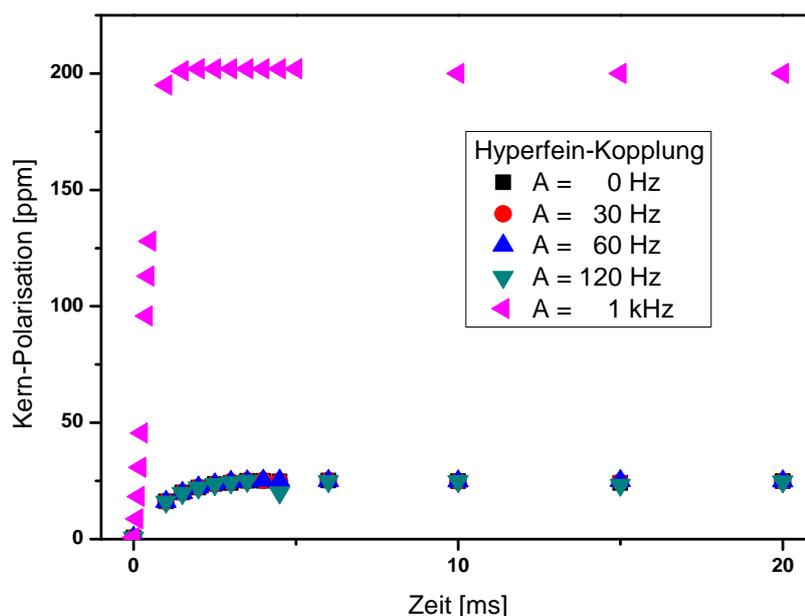


Abbildung 4.9: TOP-Kurven für numerische Optimierungen eines $S_z \rightarrow I_z$ -Transfers. Der Abstand der Spins beträgt 0,467 nm, die Korrelationszeit 0,1 ns. Die Hyperfein-Kopplung durchläuft für die einzelnen Kurven die Werte 0, 30, 60, 120 und 1000 Hz.

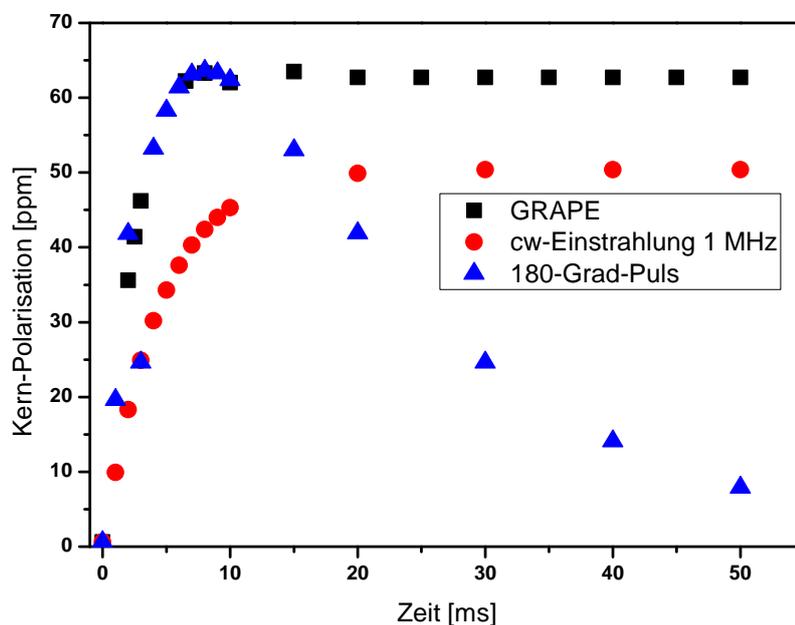


Abbildung 4.10: TOP-Kurven für numerische Optimierungen eines $S_z \rightarrow I_z$ -Transfers, für einen einmaligen 180-Grad-Puls sowie eine kontinuierliche Mikrowellen-Einstrahlung auf dem Elektronenspin mit der Amplitude 1 MHz. Der Abstand der Spins beträgt 0,519 nm, die Korrelationszeit 50 ps. Die Hyperfein-Kopplung ist auf den Wert Null gesetzt.

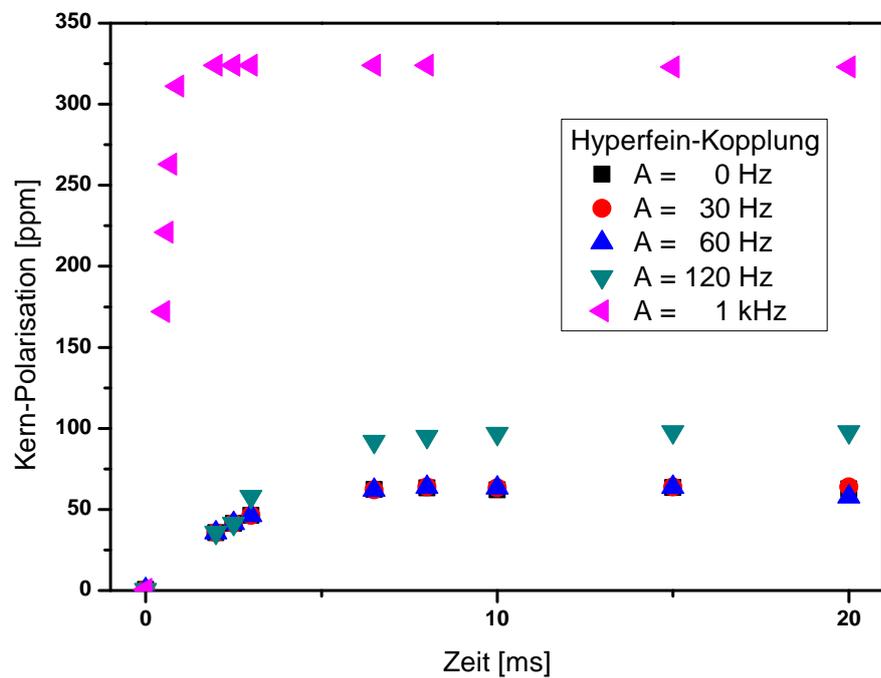


Abbildung 4.11: TOP-Kurven für numerische Optimierungen eines $S_z \rightarrow I_z$ -Transfers. Der Abstand der Spins beträgt 0,519 nm, die Korrelationszeit 50 ps. Die Hyperfein-Kopplung durchläuft für die einzelnen Kurven die Werte 0, 30, 60, 120 und 1000 Hz.

5 Polarisationstransfer bei 2- und 3-Spin-Systemen

Nachdem im letzten Kapitel verschiedene Transferwege für die Polarisation beschrieben und verschiedene Methoden zu ihrer Anregung diskutiert wurden, zeigt dieses Kapitel Ergebnisse von numerischen Optimierungen für 2- und 3-Spin-Systeme unter dem Einfluß verschiedener Relaxationsparameter. Ein realistisches Szenario für den Elektronen-Kernspin-Transfer besteht darin, daß der zu untersuchenden Probe Moleküle mit freien Radikalen zugesetzt werden. Ziel ist es letztendlich, die Polarisation des Elektrons auf einen Wasserstoffkern eines benachbarten Probenmoleküls zu übertragen, sei es direkt oder über weitere Moleküle des Lösungsmittels, so daß die auf dem Wasserstoffkern entstehende erhöhte Polarisation hier zu einer Verstärkung des Aufnahmesignals führen kann. In der Anwendung werden oft Stickstoffradikale eingesetzt, deren freies Elektron sich sehr gut als Polarisationsspender verwenden läßt [16, 35]. Die im Folgenden untersuchten Spinsysteme bestehen aus einem Elektronenspin und einem Wasserstoffspin. Bei den 3-Spin-Systemen ist ein zusätzlicher Stickstoff- oder Wasserstoffspin vorhanden, der einen dem Elektron nahe stehenden Kern bzw. einen weiteren Kern auf dem Weg zum Zielkern darstellt und dessen Einfluß auf den Transfer zu untersuchen ist. Dabei werden verschiedene Kopplungstopologien und Relaxationsparameter berücksichtigt.

5.1 Transfer für verschiedene Relaxationsmatrizen

Zunächst soll an zwei 3-Spin-Systemen der Einfluß eines dritten Kerns auf den Polarisationsübertrag betrachtet werden. Der geometrische Aufbau der drei Spins, ihre Kopplungstopologie und die Relaxationsraten der einzelnen Spins sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Auf die dort bezeichneten Systeme A und B wird im Folgenden referenziert. Im Fall A wird ein Transfer vom Elektronenspin auf den Kernspin H_2 optimiert. Diese beiden Kerne liegen relativ weit auseinander, so daß dadurch die auftretenden Kreuzrelaxationsraten zwischen diesen beiden Spins vernachlässigbar sind. Außerdem gibt es keine Hyperfein-Kopplung zwischen diesen beiden Spins. Der einzig mögliche Transferweg ist daher über den Kern H_1 gegeben, der mit den anderen Spins sowohl direkt gekoppelt als auch über Kreuzrelaxation verbunden ist. Im Vergleich zu den im vorherigen Kapitel betrachteten System weisen die numerisch erhaltenen Pulssequenzen die beste Transfereffizienz auf, eine konstante Mikrowellen-Bestrahlung des Elektronenspins kommt auch hier nicht an diese Effizienz heran (Abbildung 5.1). Auffallend ist, daß auch eine anfängliche Invertierung des Elektronenspins durch einen 180-Grad-Puls hier nicht annähernd die Effizienz der numerischen Optimierungen erreicht. Dies liegt an den größeren Raten für die Autorelaxation der Kerne, so daß die Polarisation hier schnell wieder verloren geht, bevor sie transferiert werden kann. Der numerisch optimierte Transfer zeigt deutlich, daß der einzig mögliche Transferweg hier

5 Polarisationstransfer bei 2- und 3-Spin-Systemen

	Topologie	Hyperfein-Kopplung	Auto-Relaxations-Raten	Kreuz-Relaxations-Raten
(A)			e T1: 475 Hz T2: 1,1 kHz H ₁ T1: 1,4 kHz T2: 1,8 kHz H ₂ T1: 730 Hz T2: 875 Hz	
(B)			e T1: 31 kHz T2: 56 kHz N T1: 200 Hz T2: 270 Hz H T1: 39 kHz T2: 52 kHz	

Tabelle 5.1: Übersicht über die hier besprochenen Spinsysteme. Der Schwerpunkt wurde auf die Erzeugung der Relaxationsraten gelegt, daher ergeben sich, wie im Fall A zu erkennen, unrealistische Topologien.

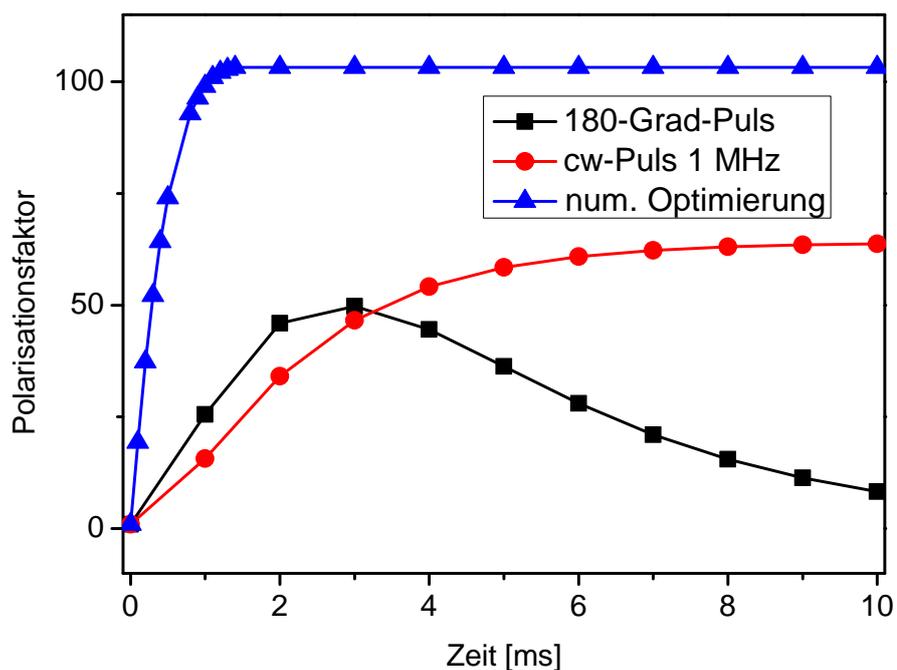


Abbildung 5.1: TOP-Kurven für einen 180-Grad-Puls, konstante Mikrowellen-Einstrahlung und optimierte Pulssequenzen für das Spinsystem A

zunächst vom Elektronenspin durch die Hyperfein-Kopplung auf den H_1 -Spin erfolgt. Anschließend wird die Polarisation durch nicht-kohärenten Transfer weiter auf den H_2 -Spin geleitet (siehe Abbildung 5.2). Dabei nimmt die Polarisation des H_1 -Kerns nach anfänglichem Maximum stetig ab. Die Trajektorien der Spinoperatoren für den Fall konstanter Einstrahlung auf dem Elektronenspin (Abbildung 5.3) zeigen, wie die aufgebaute Polarisation auf dem mittleren Kernspin zwar auf dem anfänglichen Niveau

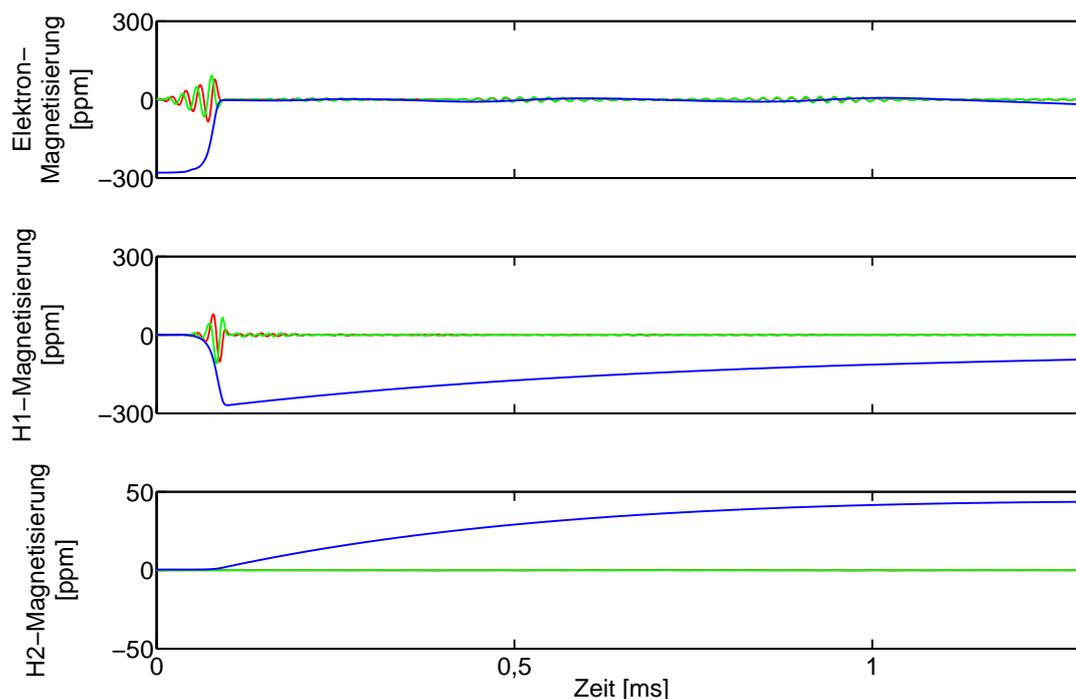


Abbildung 5.2: Operator-Trajektorien des optimierten Polarisations transfers vom Elektronen- auf den H_2 -Spin für eine optimierte Pulssequenz bei System A. Gezeigt ist der Magnetisierungsverlauf der z- (blau), x- (rot) und y- (grün) Komponente der drei Spins.

gehalten wird, dieses ist hier jedoch weitaus geringer als bei gezielter Anregung, so daß auch die den Kern H_2 erreichende Magnetisierung geringer ist als im optimierten Fall. Betrachtet man System B, so sind hier andere Voraussetzungen gegeben. Durch die Nähe von Elektronen und Wasserstoffspin ergeben sich Kreuzrelaxationsraten im Bereich einiger Kilohertz, jedoch auch Autorelaxationsraten der gleichen Größenordnung. Bei der Untersuchung dieses Systems wurde die Hyperfein-Kopplung zwischen Elektronen- und Wasserstoffspin in zwei Stufen von 0 über 1 kHz auf 100 kHz erhöht, um verschiedene Transferwege anzuregen. Abbildung 5.4 zeigt die TOP-Kurven des Systems mit den unterschiedlichen Kopplungen. Trotz großer Kreuzrelaxationsrate zeigt sich wider Erwarten kein Transfer über diesen Mechanismus, sondern die Polarisation wird jeweils durch bilineare Terme über den Stickstoffkern transferiert (Abbildung 5.5), so daß sich ein nicht-kohärenter Transfer hier als nicht effizient erweist. Zu untersuchen wäre jedoch ein vergleichbares System ohne Kreuzrelaxation, um deren Einfluß genau abschätzen zu können. Man erkennt den Auf- und Abbau von Polarisation auf dem Stickstoffkern während des Transfers. Bei den Fällen mit direkter Kopplung zwischen dem Elektronen- und dem Wasserstoffspin erfolgt der Transfer über diese Verbindung. Auf dem Stickstoffkern baut sich während des Transfers keine Magnetisierung auf. Abbildung 5.6 zeigt dies für den Fall einer 1 MHz großen Hyperfein-Kopplung.

Bei keiner Variante kann ein nicht-kohärenter Transfer über Kreuzrelaxation beobachtet werden. Trotz großer Kreuzrelaxationsrate überwiegt die Autorelaxation der Kerne, so daß eine invertierte Z-Magnetisierung zwangsläufig schneller relaxiert als es

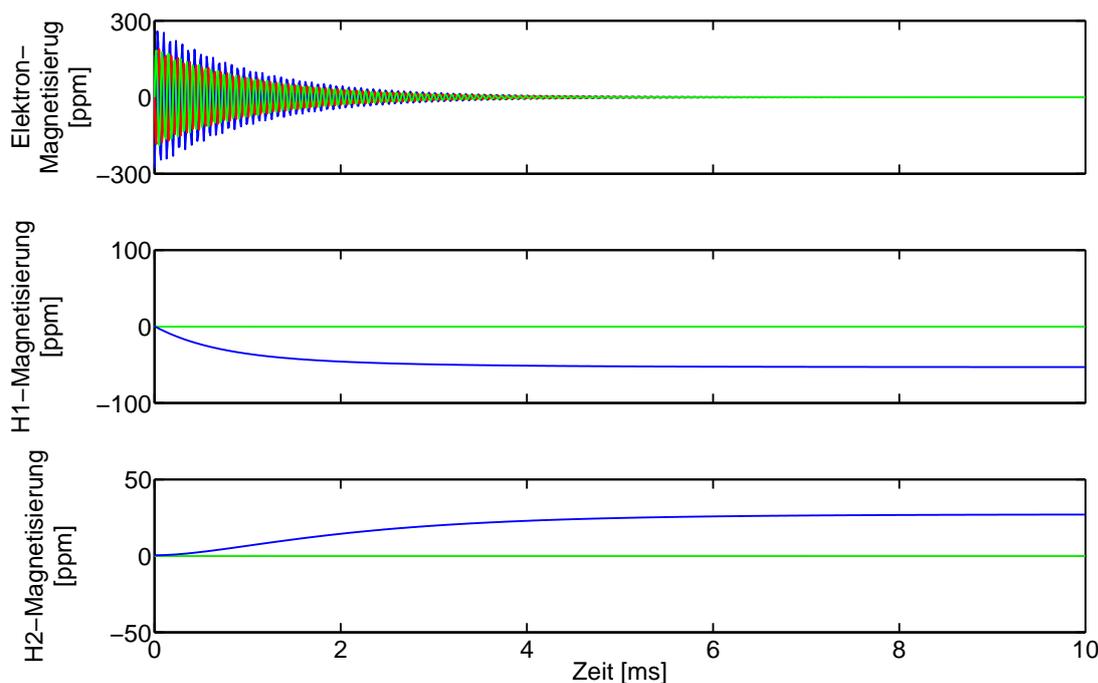


Abbildung 5.3: Operator-Trajektorien des Polarisationstransfers vom Elektronen- auf den H_2 -Spin für konstante Mikrowellen-Einstrahlung bei System A. Gezeigt ist der Magnetisierungsverlauf der z- (blau), x- (rot) und y- (grün) Komponente der drei Spins.

für einen Polarisationsübertrag nötig wäre. Daher stellt sich auch im Fall einer verschwindenden direkten Kopplung zwischen dem Elektronen- und dem Wasserstoffspin ein Transfer über Kreuzrelaxation als nicht effizient heraus. Dennoch gibt es Lösungsansätze des Optimierungsalgorithmus, der einen solchen Transfer in Betracht zieht. Abbildung 5.7 zeigt die Spinoperator-Trajektorien eines derartigen Versuches. Man erkennt die mehrfache Invertierung der Elektron-Z-Magnetisierung. Diese relaxiert jedoch wieder in den Ausgangszustand, bevor auf dem Wasserstoffspin eine nennenswerte Polarisation aufgebaut werden kann.

Somit kann festgehalten werden, daß ein weiterer Kernspin auch einen zusätzlichen Transferweg eröffnet, der durchaus effektiver sein kann als der direkte Transfer. Auch tritt bei den Systemen sowohl kohärenter als auch nicht-kohärenter Transfer auf, obwohl der genaue Transferweg im Einzelnen vom Verhältnis der Kopplungen und der Relaxationsraten abhängt, die wiederum entscheidend durch die Geometrie des Systems festgelegt sind.

5.2 Stickstoffradikale als Beispiel realistischer Systeme

Bei den in diesem Abschnitt untersuchten Spinsystemen wurde versucht, für die Relaxations- und Kopplungsparameter typische Werte für Stickstoffradikale zu benutzen. Dies soll Aufschluß über das Verhalten realistischer Systeme geben. Beispiele für Vertreter oft benutzter Radikale bei DNP-Transfers sind Malonsäure und TEMPOL. Alle diese Radikale besitzen ein freies Elektron, das eine hohe Aufenthaltswahr-

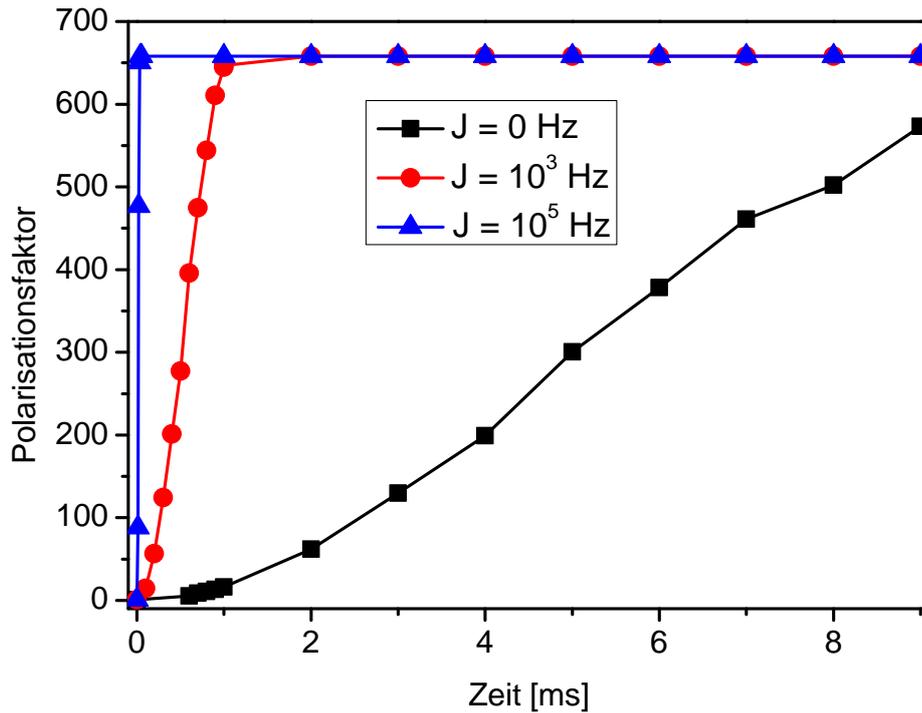


Abbildung 5.4: Vergleich der TOP-Kurven für Spinsystem B bei einer Hyperfein-Kopplung zwischen dem Elektronen- und dem H-Spin von 0, 1 und 100 kHz.

scheinlichkeit bei einem Stickstoffatom besitzt. Die Hyperfein-Kopplung zwischen dem Elektron und dem Stickstoffkern liegt im Bereich einiger Zehn MHz. Typische Korrelationszeiten eines solchen Moleküls liegen im Pikosekunden- bis Nanosekunden-Bereich. Die Relaxationszeiten des Elektronenspins variieren zwischen einigen Mikrosekunden und Millisekunden, die der Kernspins zwischen einigen Hundert Millisekunden und Sekunden [105–110]. Anhand verschiedener Geometrien und Korrelationszeiten wurde versucht, Systeme zu finden, die den angegebenen Relaxationsparametern nahe kommen.

Gegenstand der Optimierungen waren 2- und 3-Spin-Systeme, bei denen ausgehend vom thermischen Gleichgewichtszustand ein maximaler Polarisationsübertrag des Elektronenspins auf einen Wasserstoffspin gefordert war. Dabei besitzen die 3-Spin-Systeme einen zusätzlichen Stickstoffspin, der den Kern am Ort des Elektrons repräsentiert.

Eine Übersicht über die verwendeten Kopplungstopologien und -stärken gibt Abbildung 5.8, die entsprechenden Relaxationszeiten finden sich in Tabelle 5.2. Die dort betrachteten Systeme 1 bis 6 unterscheiden sich hinsichtlich der Korrelationszeit, des Abstands der Spins sowie der Stärke des äußeren Magnetfeldes und damit durch ihre Relaxationseigenschaften. Wie der Polarisationstransfer dadurch beeinflusst wird, soll im Folgenden gezeigt werden. Fast alle Systeme erreichen einen maximalen Polarisationstransfer (siehe Abbildung 5.9). Bei einigen Systemen wurde allerdings überhaupt kein Transferweg gefunden, was auf zu großen Relaxationsraten basiert. Diese Systeme sind hier nicht aufgeführt. Auch wurden alle Simulationen mit und ohne kreuzkorrelierter Relaxation ausgeführt, um deren Einfluß zu untersuchen. Es zeigten sich jedoch

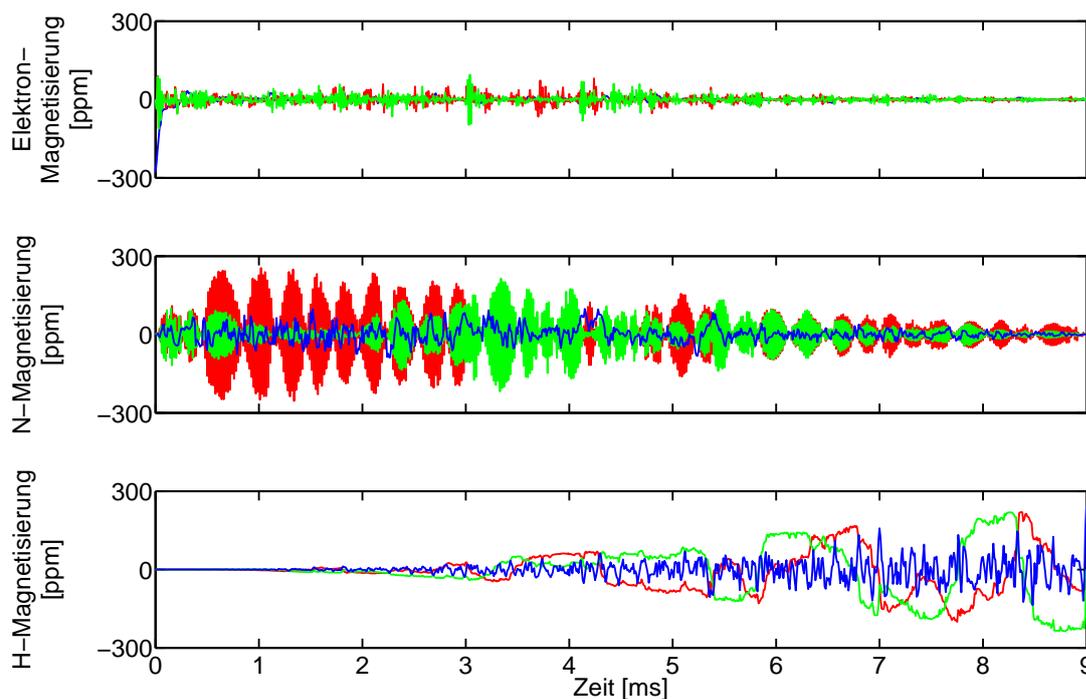


Abbildung 5.5: Operator-Trajektorien des Polarisationstransfers vom Elektronen- auf den H-Spin für eine optimierte Pulssequenz bei System B für eine Elektron-Wasserstoff-Kopplung von 0 Hz. Gezeigt ist der Magnetisierungsverlauf der z- (blau), x- (rot) und y- (grün) Komponente der drei Spins.

keine Unterschiede in den TOP-Kurven, was auf deren kleine Raten im Vergleich zu denen der Autorelaxation zurückzuführen ist.

Auf einige Besonderheiten bei den Transfers soll hier auszugsweise eingegangen werden. Bei den 2-Spin-Systemen überwiegt ein Polarisationsübertrag durch kohärenten Transfer, dies wird durch das Auftreten bilinearer Terme während des Transfers sichtbar. Allerdings gibt es Anzeichen für zusätzliches Ausnutzen der Kreuzrelaxation. Betrachtet man System 1 bei einer Transferdauer von $25 \mu\text{s}$, der Zeit, bei der maximaler Transfer erreicht wird (Abbildung 5.10), erkennt man am Anfang die Erzeugung bilinearer Terme. Zwischen 5 und $15 \mu\text{s}$ relaxiert die Z-Magnetisierung des Elektrons zurück in Richtung Ausgangszustand, wird jedoch bei ca. $15 \mu\text{s}$ invertiert. Diese könnte zu einem nicht-kohärenten Transfer beitragen, eine eindeutige Zuordnung ist allerdings nicht möglich.

Für längere Sequenzdauern, die die minimal benötigte Zeit für maximalen Transfer überschreiten, wäre nach den Ergebnissen im letzten Kapitel anzunehmen, daß hier diese effiziente Sequenz benutzt wird, der eine entsprechend lange Pause vorausgeht. Obwohl natürlich eine minimale Zeit für den Transfer angestrebt wird, zeigen sich bei System 2 mit einer Sequenzdauer von $50 \mu\text{s}$ interessante Effekte (Abbildung 5.11). Anstatt später mit der Sequenz zu beginnen, erfolgt der Transfer in zwei Schritten. Ein anfänglich erreichtes Niveau der bilinearen und der Elektron-Z-Magnetisierung wird gehalten, während sich die transversale Elektron-Magnetisierung abbaut. Bei $30 \mu\text{s}$ erfolgt eine zweite Stufe, bei der Elektronen-Magnetisierung in bilineare Terme umgewandelt wird.

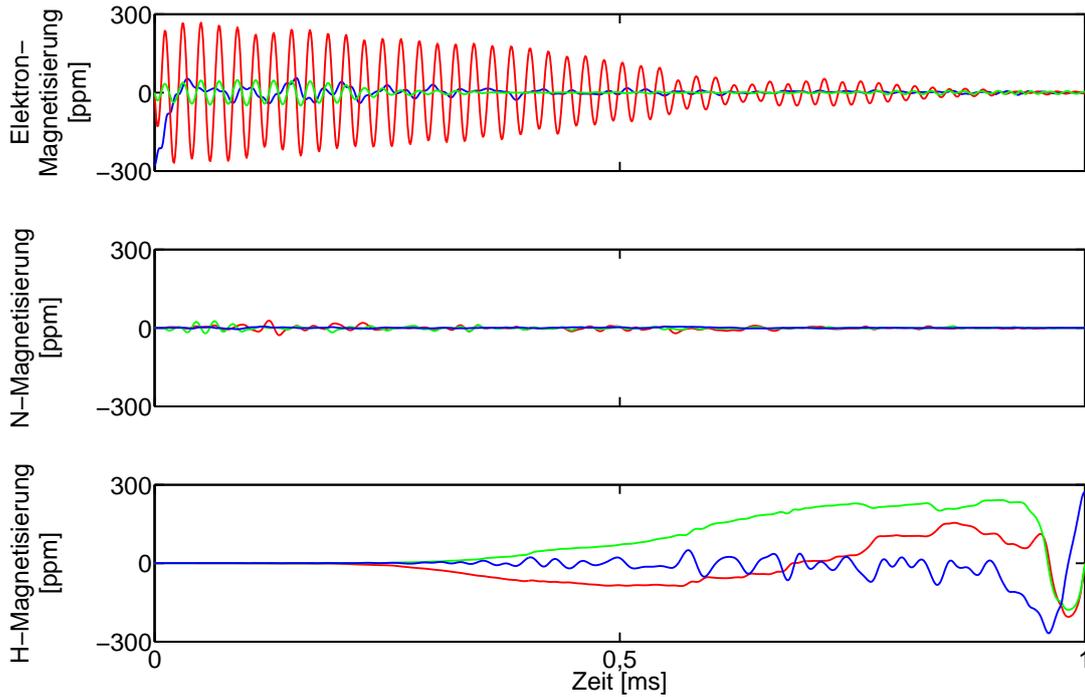


Abbildung 5.6: Operator-Trajektorien des Polarisations transfers vom Elektronen- auf den H-Spin für eine optimierte Pulssequenz bei System B für eine Elektron-Wasserstoff-Kopplung von 1 kHz. Gezeigt ist der Magnetisierungsverlauf der z- (blau), x- (rot) und y- (grün) Komponente der drei Spins.

Bei System 3 beobachtet man bei einer Sequenzdauer von $25 \mu\text{s}$ ebenfalls während des Transfers ein wiederholtes Umklappen der Elektronen-Z-Magnetisierung (Abbildung 5.12), allerdings ist die hier durch Invertierung erreichte negative Elektron-Z-Magnetisierung zu gering, als daß sie merklich zum Polarisations transfer beitragen könnte. Betrachtet man das gleiche System bei einer Sequenzdauer von $50 \mu\text{s}$ (Abbildung 5.13), sieht man erneut ein Umklappen der Elektron-Z-Magnetisierung, die anschließend zur Aufrechterhaltung der H-Polarisation genutzt wird. Eventuell läßt sich an dieser Stelle die Verwendung gekreuzkorrelierter Relaxation vermuten, da nach diesem Umklappen der Elektronen-Z-Magnetisierung ZZ-Magnetisierung aufgebaut wird. Da jedoch, wie oben beschrieben, keine Änderung der Transfereffizienz bei Simulationen ohne gekreuzkorrelierte Relaxation zu erkennen ist, ist hier der Einfluß dieses Mechanismus vernachlässigbar.

Geht man weit über die minimal benötigte Zeit für optimalen Transfer hinaus, kann man, wie bereits am Schluß des vorigen Kapitels angedeutet, erkennen, wie der Elektronenspin als Polarisationsreservoir benutzt wird (Abbildung 5.14). Nachdem er seine anfängliche Magnetisierung abgegeben hat, relaxiert er und wird anschließend wieder neu zur Erzeugung bilinearer Terme herangezogen. Erstaunlich ist hierbei, daß kein kontinuierlicher Transfer angestrebt wird, sondern daß gewartet wird, bis die Wasserstoffmagnetisierung droht abzusinken, und erst dann erneut auf die Elektronenmagnetisierung zurückgegriffen wird.

Auch bei den 3-Spin-Systemen erfolgt der Polarisations transfer hauptsächlich über bilineare Terme. Wegen der großen Kopplung von 40 MHz zum Stickstoff tritt bei der

5 Polarisationsübertragung bei 2- und 3-Spin-Systemen

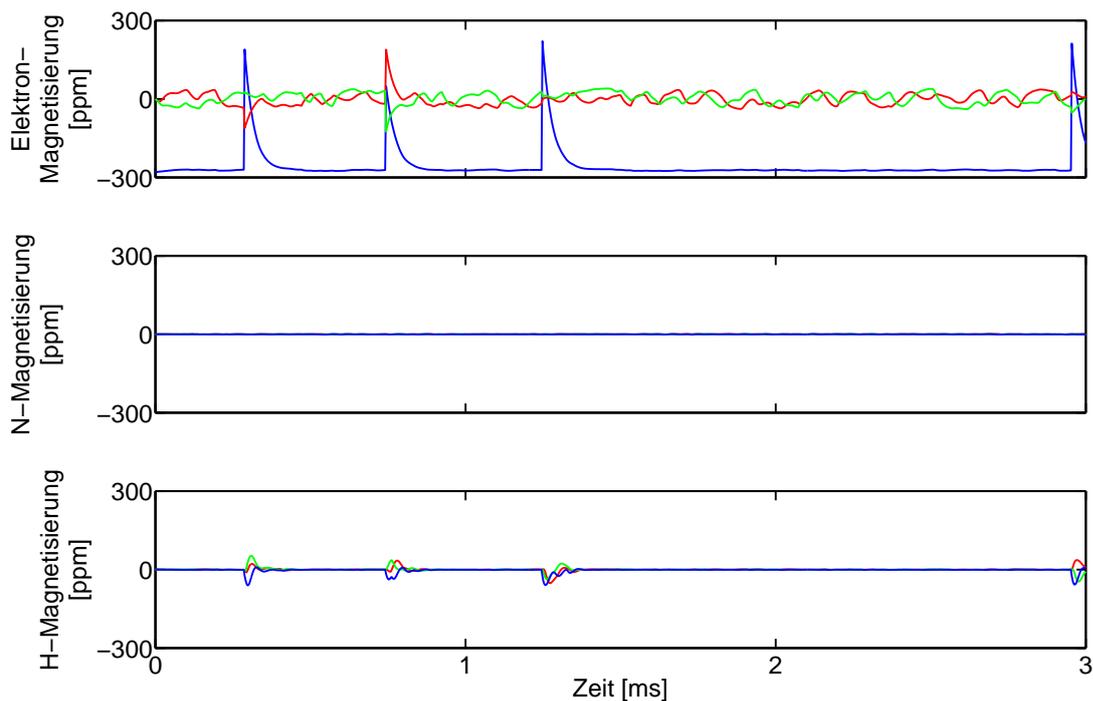


Abbildung 5.7: Operator-Trajektorien des Polarisationsübertrags vom Elektronen- auf den H-Spin für eine optimierte Pulssequenz bei System B für eine Elektron-Wasserstoff-Kopplung von 1 kHz. Gezeigt ist der Magnetisierungsverlauf der z- (blau), x- (rot) und y- (grün) Komponente der drei Spins.

Hyperfein-Kopplung	System Nr.	Topologie
<p>1 MHz e — H</p>	①	<p>1,1 nm e — H</p>
	②	<p>2,4 nm e — H</p>
	③	
<p>40 MHz 1 MHz 100 Hz e N — H</p>	④	<p>1,1 nm 2,4 nm e N — 2,2 nm H</p>
	⑤	<p>1,6 nm 3,5 nm e N — 3,2 nm H</p>
	⑥	

Abbildung 5.8: Übersicht über die Kopplungstopologie und -stärke der untersuchten Systeme

System Spin- anzahl	B-Feld [T] t_c [s] g-Faktor	Autorelaxations- zeiten T1 / T2	Kreuz- relaxations- raten [1/s]	kreuzkorr. Relaxations- raten [1/s]
Nr.1 2	0,35 10^{-13} 0.006	e: 68 / 49 μs H: 718 / 718 μs	e-H: 696	e-zz: -556
Nr.2 2	0,35 10^{-13} 0.005	e: 692 / 676 μs H: 792 / 791 μs	e-H: 630	e-zz: -504
Nr.3 2	9,39 10^{-12} 0,0006	e: 28 / 9 μs H: 1,5 / 1,4 ms	e-H: 194	e-zz: -1346
Nr.4 3	0,35 10^{-12} 0,005	e: 614 / 458 μs H: 7,3 / 7,3 ms N: 6,2 / 6,2 ms	e-H: 80 e-N: 69	e-eH: 60 e-eN: -55 e-eNH: -90
Nr.5 3	0,35 10^{-13} 0,0006	e: 2,3 / 2,0 ms H: 7,2 / 7,3 ms N: 6,2 / 6,2 ms	e-H: 80 e-N: 69	e-eH: 60 e-eN: -56 e-eNH: -90
Nr.6 3	9,39 10^{-13} 0,0006	e: 2,0 ms / 11 μs H: 73,9 / 73,8 ms N: 63,4 / 63,3 ms	e-H: 8 e-N: 7	e-eH: 158 e-eN: -147 e-eNH: -9

Tabelle 5.2: Übersicht über die charakteristischen Parameter und Relaxationsraten der in Abbildung 5.8 dargestellten Systeme

Erzeugung dieser Terme jedoch auch ein kleiner Übertrag auf den Stickstoffkern auf, der jedoch vernachlässigbar ist. Auch trilineare Terme werden erzeugt. Abbildung 5.15 zeigt einen solchen Transfer für das System 4. Das Elektronenspektrum besitzt hier durch die Stickstoff- und Wasserstoffaufspaltung eine Breite von 41 MHz. Trotz dieser Breite findet eine Anregung bei den Offset-Frequenzen $\pm 19,5$ und $\pm 20,5$ MHz statt, was genau der Lage der Linien im Elektronenspektrum entspricht, wobei die 1-MHz-Aufspaltung von der Kopplung zum Wasserstoff herrührt. Auch bei der Anregung des Wasserstoffspektrums zeigt sich, daß genau bei den Frequenzen eingestrahlt wird, die den Positionen der Peaks im Spektrum entsprechen (Abbildung 5.16). Abbildung 5.17 zeigt einen Transfer der Länge $50 \mu s$ für das System 6. Hier erfolgt, wie schon bei den 2-Spin-Systemen gesehen, ein Transfer in zwei Schritten. Im ersten werden bilineare Terme zwischen dem Elektronen- und dem H-Spin sowie zwischen dem Elektronen- und N-Spin erzeugt, im zweiten Schritt erfolgt die Vergrößerung der bilinearen Terme

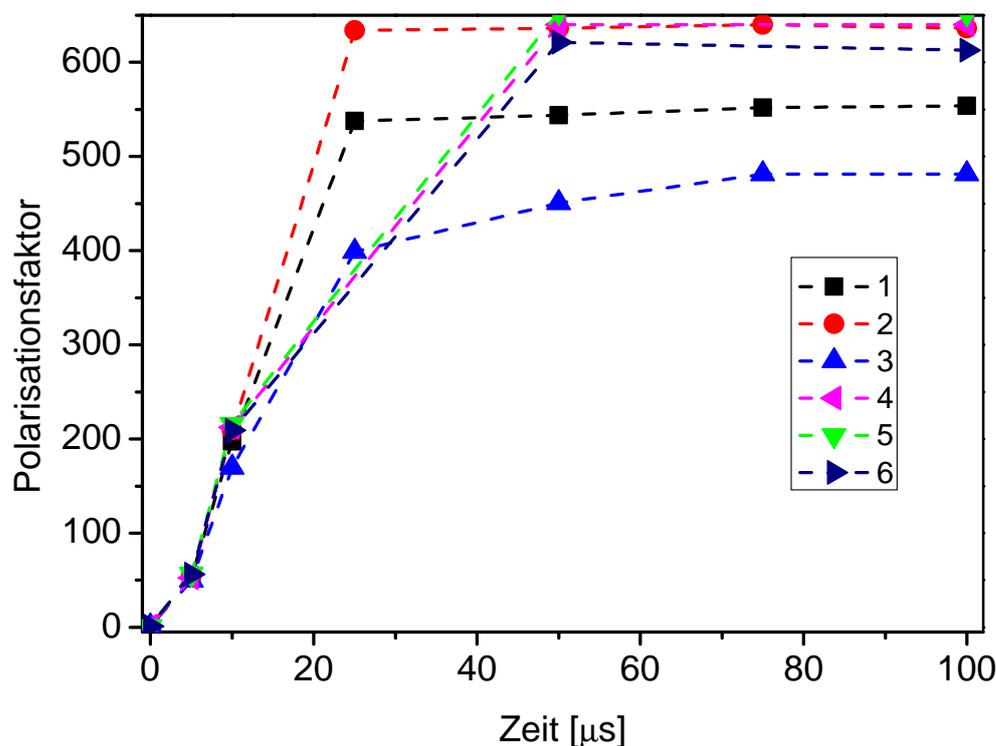


Abbildung 5.9: TOP-Kurven der betrachteten Systeme 1 bis 6. Die Systemnummerierung entspricht derjenigen in Abbildung 5.8 und Tabelle 5.2.

zwischen Elektronen- und H-Spin. Zu beachten ist hier, daß weder andere bilineare noch trilineare Terme auftreten, so daß der Transfer hier eindeutig charakterisiert werden kann.

5.3 Diskussion der Ergebnisse

Aus den Operator-Trajektorien aller hier betrachteten Systeme läßt sich hauptsächlich auf kohärenten Polarisationstransfer schließen, obwohl die Raten der Kreuzkorrelation und, bei den 2-Spin-Systemen, die der kreuzkorrelierten Relaxation während der Transferdauer durchaus Einfluß auf diesen nehmen können. Bei den betrachteten Systemen konnte allerdings kein Einfluß der kreuzkorrelierten Relaxation beobachtet werden, da deren Raten im Vergleich zu denen der Hyperfein-Kopplung sehr klein sind und sich ein kohärenter Transfer als effektiver herausstellt. Ist keine direkte Kopplung des Elektrons mit dem Zielkern vorhanden, kann bei 3-Spin-Systemen ein weiterer Kern als Polarisationsweg dienen. Zu einer ausführlicheren Untersuchung müßten entsprechend andere Systeme gewählt werden. Auch müßte das Relaxationsmodell entsprechend erweitert und stärker an die Realität angepaßt werden. Kürzlich erschienene Arbeiten [111–113] weisen auf eine sehr gute Übereinstimmung des dort benutzten Relaxationsmodells mit DNP-Experimenten hin, wobei die Korrelationszeiten und Geometrien durch numerisches Modellieren errechnet wurden.

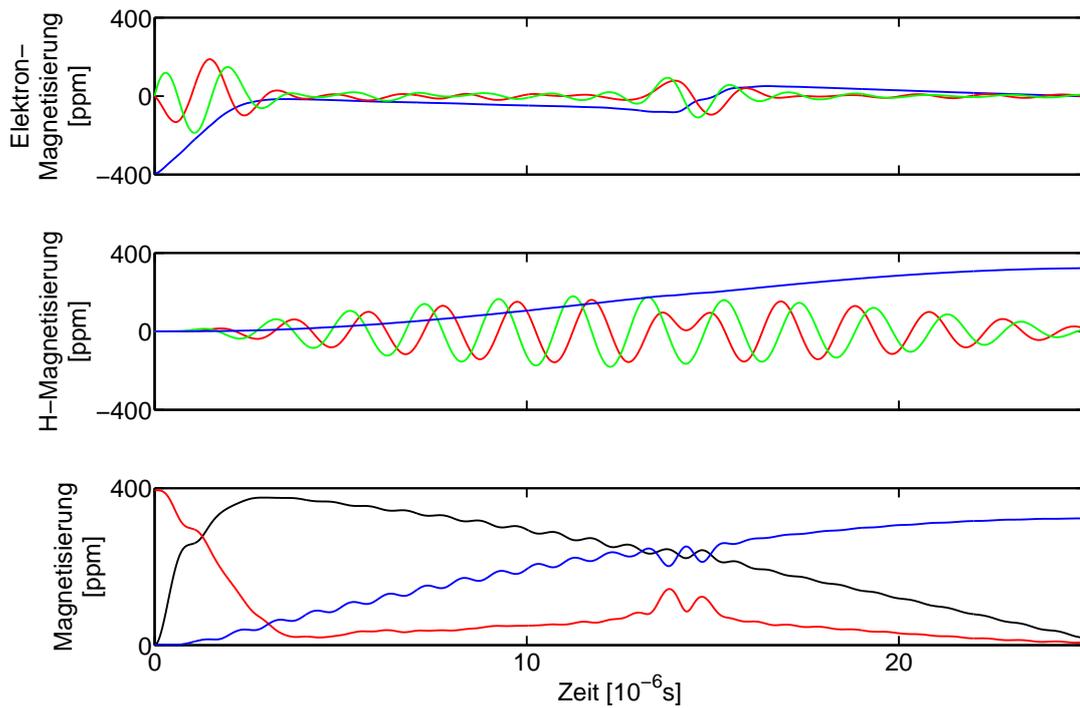


Abbildung 5.10: Operator-Trajektorien des Polarisationstransfers vom Elektronen- auf den H-Spin für eine optimierte Pulssequenz bei System 1. Gezeigt ist der Magnetisierungsverlauf der z- (blau), x- (rot) und y- (grün) Komponente der beiden Spins sowie die Gesamtmagnetisierung des Elektronen- (rot) und des Wasserstoffspins (blau) und die Summe aller bilinearen Terme (schwarz).

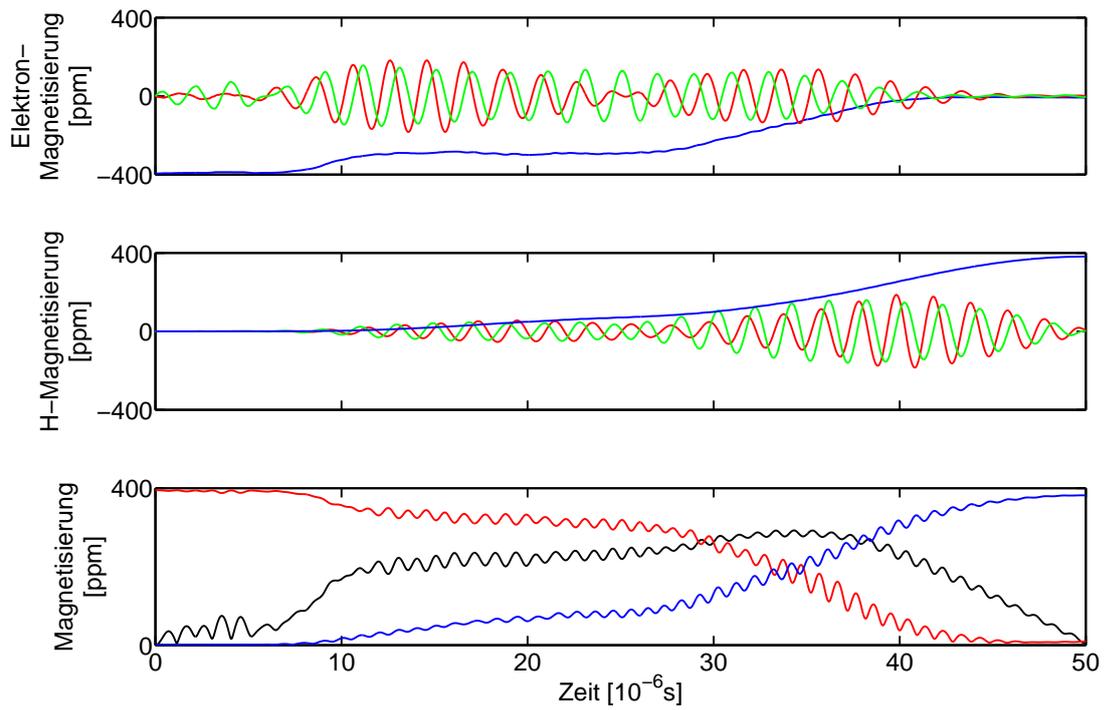


Abbildung 5.11: Operator-Trajektorien des Polarisationstransfers vom Elektronen- auf den H-Spin für eine optimierte Pulssequenz bei System 2. Gezeigt ist der Magnetisierungsverlauf der z- (blau), x- (rot) und y- (grün) Komponente der beiden Spins sowie die Gesamtmagnetisierung des Elektronen- (rot) und des Wasserstoffspins (blau) und die Summe aller bilinearen Terme (schwarz).

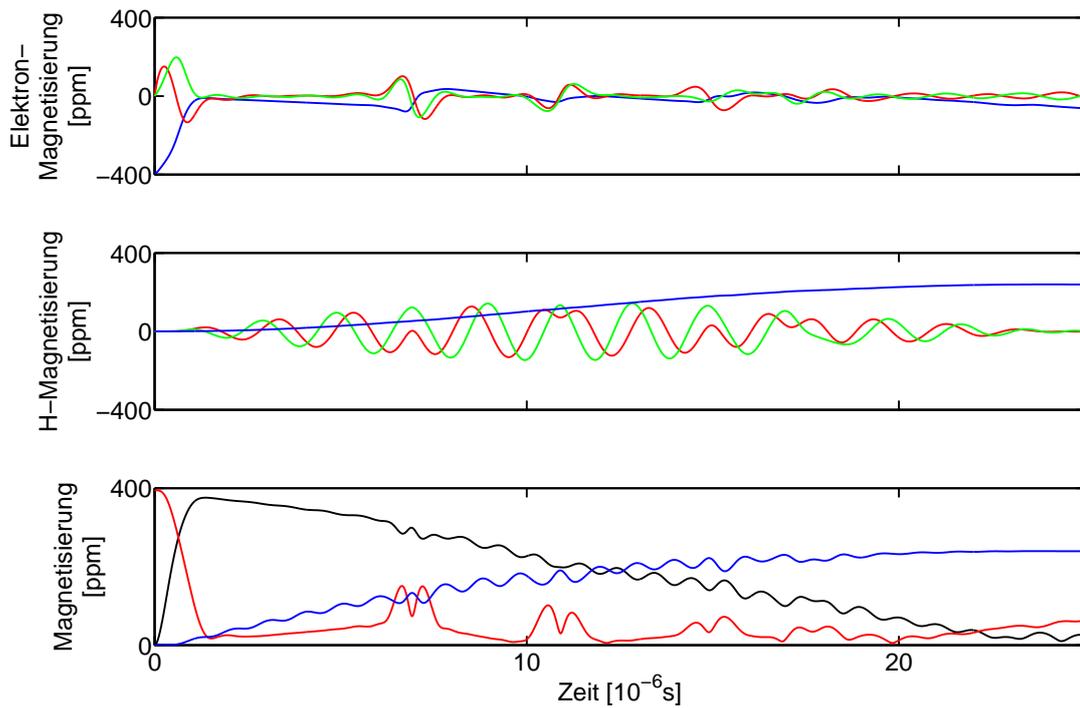


Abbildung 5.12: Operator-Trajektorien des Polarisationstransfers vom Elektronen- auf den H-Spin für eine optimierte Pulssequenz bei System 3. Gezeigt ist der Magnetisierungsverlauf der z- (blau), x- (rot) und y- (grün) Komponente der beiden Spins sowie die Gesamtmagnetisierung des Elektronen- (rot) und des Wasserstoffspins (blau) und die Summe aller bilinearen Terme (schwarz).

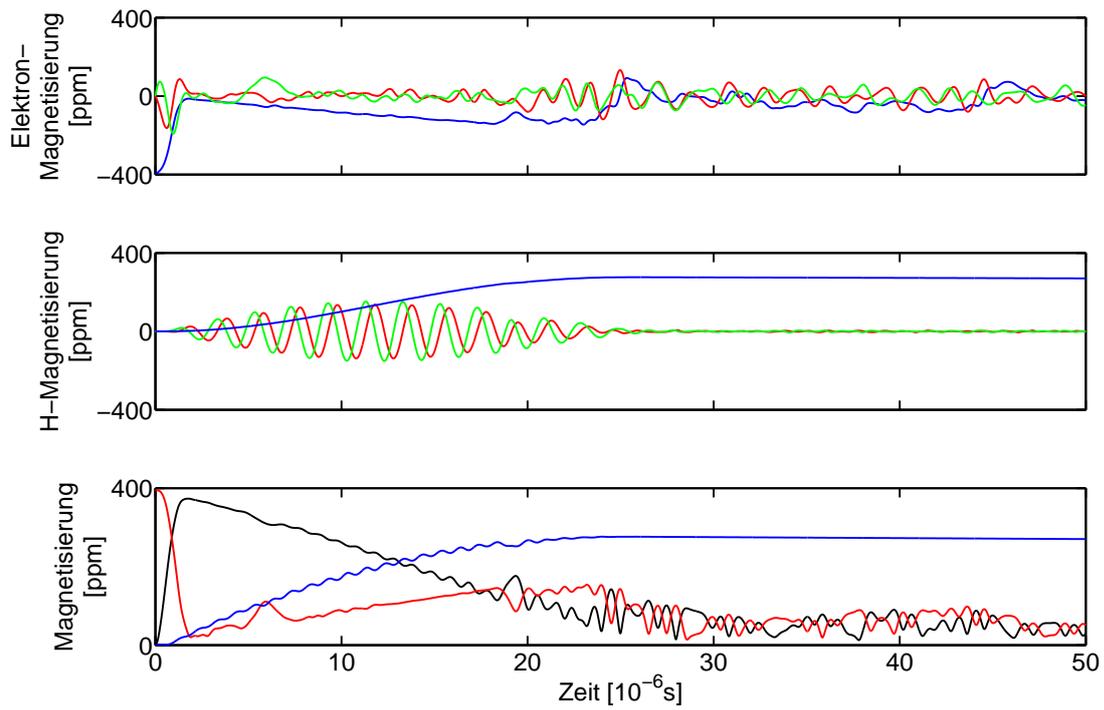


Abbildung 5.13: Operator-Trajektorien des Polarisationstransfers vom Elektronen- auf den H-Spin für eine optimierte Pulssequenz bei System 3. Gezeigt ist der Magnetisierungsverlauf der z- (blau), x- (rot) und y- (grün) Komponente der beiden Spins sowie die Gesamtmagnetisierung des Elektronen- (rot) und des Wasserstoffspins (blau) und die Summe aller bilinearen Terme (schwarz).

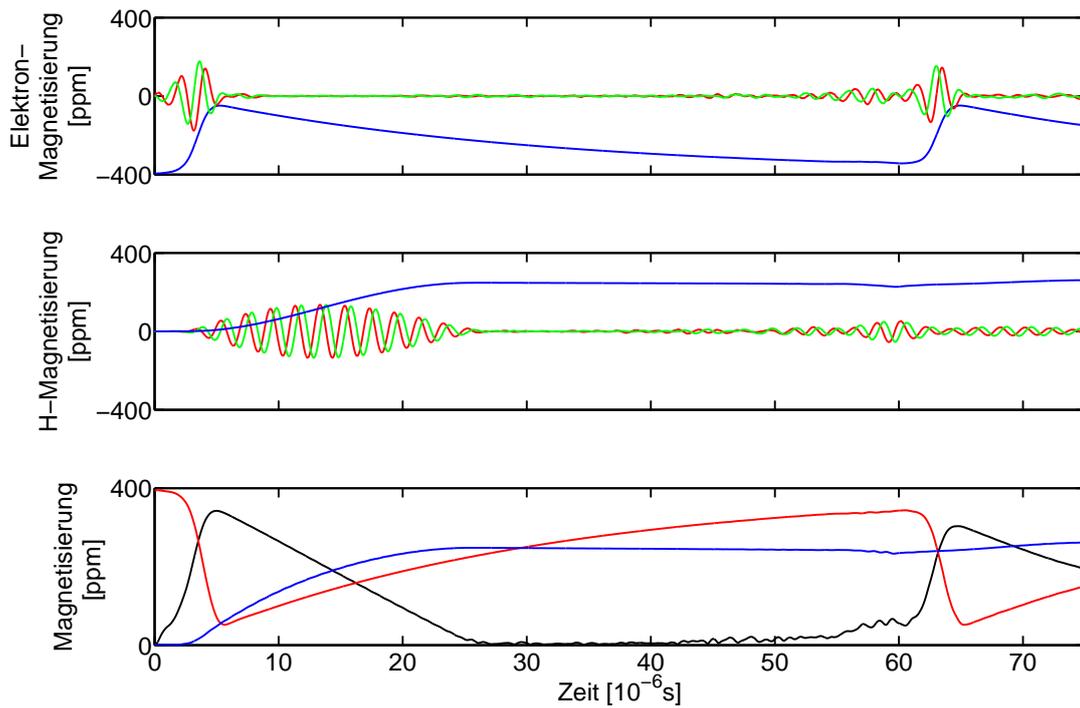


Abbildung 5.14: Operator-Trajektorien des Polarisationstransfers vom Elektronen- auf den H-Spin für eine optimierte Pulssequenz bei System 3. Gezeigt ist der Magnetisierungsverlauf der z- (blau), x- (rot) und y- (grün) Komponente der beiden Spins sowie die Gesamtmagnetisierung des Elektronen- (rot) und des Wasserstoffspins (blau) und die Summe aller bilinearen Terme (schwarz).

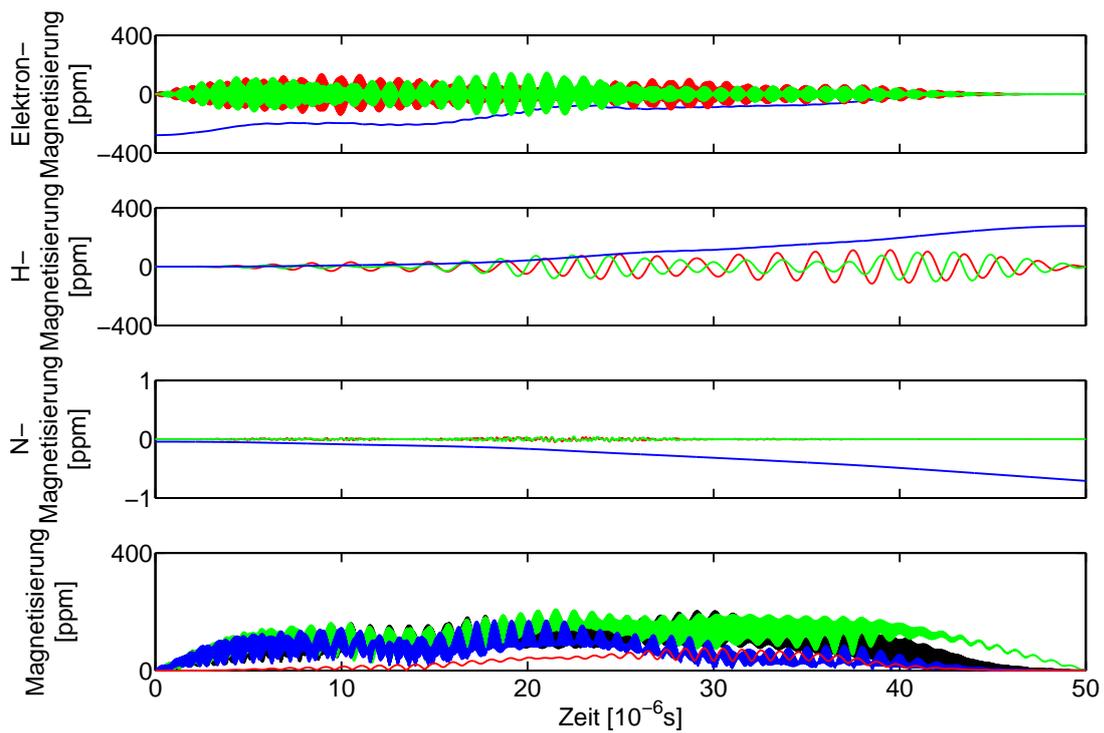


Abbildung 5.15: Operator-Trajektorien des Polarisationstransfers vom Elektronen- auf den H-Spin für eine optimierte Pulssequenz bei System 4. Gezeigt ist der Magnetisierungsverlauf der z- (blau), x- (rot) und y- (grün) Komponente der drei Spins sowie die Summe der bilinearen Terme zwischen Elektronen- und H-Spin (blau), Elektronen- und N-Spin (grün), H- und N-Spin (rot) und die Summe der trilinearen Terme (schwarz).

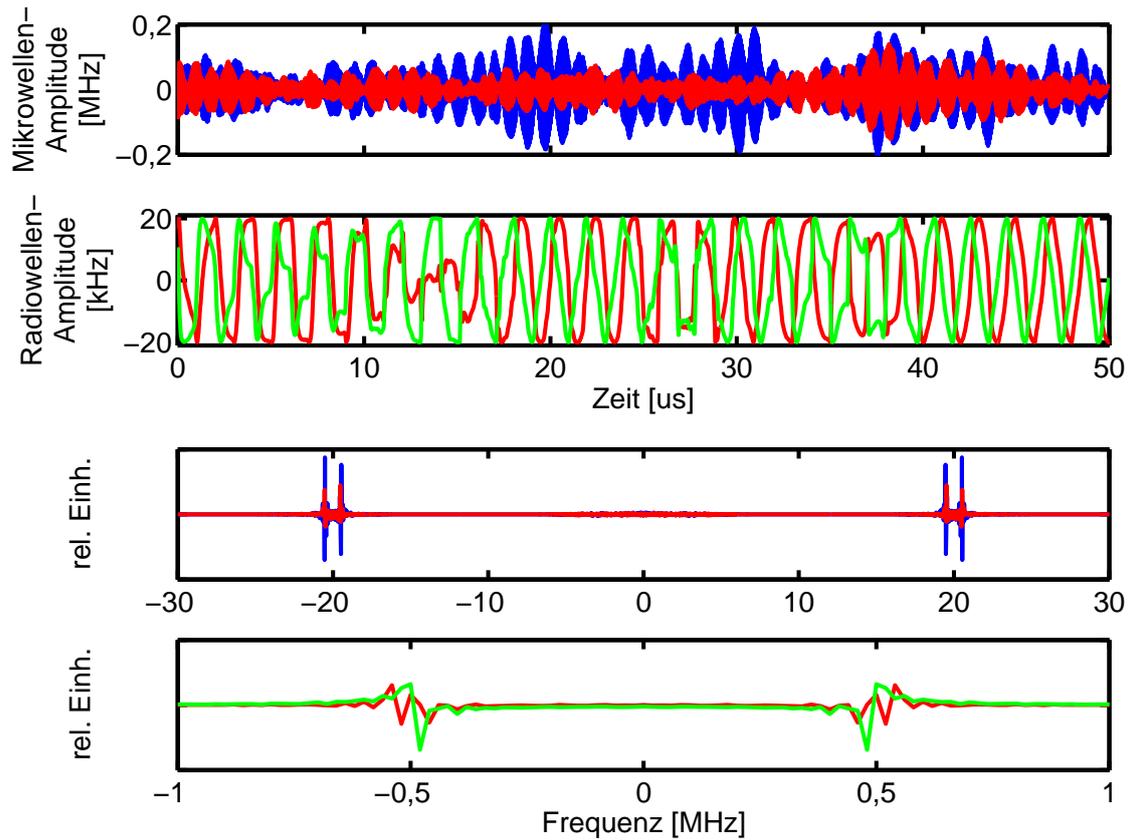


Abbildung 5.16: Pulssequenzen des Elektronenspins (x-Komponente (rot), y-Komponente (blau)) und des Wasserstoffspins (x-Komponente (rot), y-Komponente (grün)) für den in Abbildung 5.15 gezeigten Transfer sowie die Frequenzspektren der Pulse. Hier nicht gezeigt ist die Pulssequenz des Stickstoffkerns.

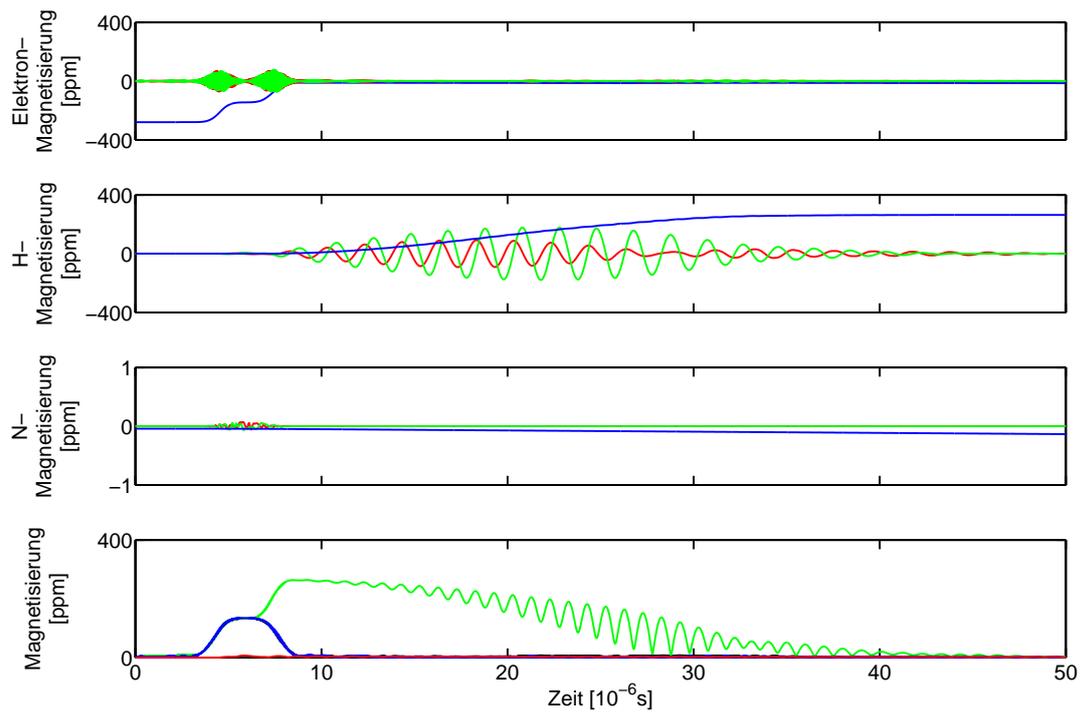


Abbildung 5.17: Operator-Trajektorien des Polarisationstransfers vom Elektronen- auf den H-Spin für eine optimierte Pulssequenz bei System 6. Gezeigt ist der Magnetisierungsverlauf der z- (blau), x- (rot) und y- (grün) Komponente der drei Spins sowie die Summe der bilinearen Terme zwischen Elektronen- und H-Spin (blau), Elektronen- und N-Spin (grün), H- und N-Spin (rot) und die Summe der trilinearen Terme (schwarz).

6 Prozeß-Tomographie an einem Spinsystem mit unterschiedlichen Zeitskalen

Die experimentelle Charakterisierung eines Quantenzustandes (*State Tomography*) sowie die darauf aufbauende Charakterisierung einer Quantenoperation (*Process Tomography*) sind unerläßliche Werkzeuge zum Verständnis physikalischer Prozesse. Neben der Bestimmung der Genauigkeit einer Quantenoperation, die für die Entwicklung fehlertoleranter Algorithmen untere Schranken setzt [46], können Relaxationsprozesse beobachtet werden, um den kompletten Lindblad-Operator eines offenen Systems zu erhalten [52, 114]. Außerdem dient die Tomographie als Hilfsmittel bei der Fehlersuche während der Implementierung eines Quantenalgorithmus. Neben der Prozeß-Tomographie in der NMR-Spektroskopie existieren auch Realisierungen für Ionenfallen-Quantencomputer [115] und optische Systeme [116].

Zur Durchführung einer Prozeß-Tomographie können verschiedene Methoden genutzt werden, die Standard-Prozeß-Tomographie (SQPT), die Hilfssystem-unterstützte (AAPT) und die direkte Charakterisierung der Quantendynamik (DCQD), die sich in der Art der Präparation der Eingangszustände, der Meßanordnung und der physikalischen Ressourcen unterscheiden [49–51, 53].

Ausgehend von der Standardmethode soll in diesem Kapitel die Charakterisierung von Quantenoperationen nach [29] auf einem gekoppelten 2-Spin-System erfolgen, deren Rabi-Frequenzen durch stark unterschiedliche Zeitskalen beschrieben werden. Die möglichst einfache Kontrolle des Systems besitzt hier Priorität, wie auch in [117] beschrieben. Voraussetzung für die Prozeß-Tomographie ist die Präparation einer vollständigen Basis B_i eines Systems sowie die Messung des Zustandes $\mathcal{E}(\rho)$ nach einer durchgeführten Operation \mathcal{E} durch die Zustandstomographie [118–122].

Der Aufwand für eine Tomographie steigt exponentiell mit der Anzahl der Spins N im System, daher ist dieses Verfahren nur für kleine Spinsysteme sinnvoll. Zur Demonstration der Tomographie wird ein 2-Spin-System, bestehend aus einem 1H - und einem ^{13}C -Kern, benutzt. Die hier vorgestellte Methode zeichnet sich durch den geringen experimentellen Aufwand in Form eines Pseudo-2D-Experiments aus, weiterhin reichen $5 \times 2^4 = 80$ Experimente zur vollständigen Charakterisierung der $16^2 - 4^2 = 240$ unabhängigen Parameter [123] einer Quantenoperation in einem 2-Spin-System aus. Da außerdem auch eine Übertragbarkeit auf Elektronen-Kernspin-Systeme gewährleistet sein soll, deren Vorgänge naturgemäß auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen, beschränken sich die Messungen auf einen Spin, von welchem auch die Präparation der Eingangszustände ausgeht, um die technische Durchführbarkeit an EPR-Spektrometern zu erlauben.

6.1 Prozeß-Tomographie

Mißt man die Projektionen eines Zustandes auf alle Basisoperatoren B_i , kann der Zustand mittels der gemessenen Amplituden a_i zu $\rho = \sum a_i B_i$ zusammengesetzt werden. Zur Bestimmung einer Operation \mathcal{E} , die den Zustand ρ in den Zustand $\rho' = \mathcal{E}(\rho)$ überführt, müssen nun in einem N-Spin-System der Dimension $n = 2^N$ alle n^2 Basisoperatoren als Eingangszustände präpariert, die Operation ausgeführt und anschließend der Zustand gemessen werden. Im Folgenden soll der Bezug zwischen den durchgeführten Messungen und den Einträgen in der Operatormatrix hergestellt werden.

Eine Quantenoperation ist ein Superoperator, eine lineare, spurerhaltende, vollständig positive Abbildung, die den Zustand ρ in den Zustand $\mathcal{E}(\rho)$ überführt. Dieser Operator läßt sich in der Summenschreibweise als

$$\mathcal{E}(\rho) = \sum_k B_k \rho B_k^\dagger \quad (6.1)$$

darstellen, wobei $\sum_k B_k^\dagger B_k = I$ gilt. Die Information der Operation kann weiterhin in eine Koeffizientenmatrix χ_{mn} extrahiert werden, so daß die B_k eine Basis des Zustandsraumes bilden.

$$\mathcal{E}(\rho) = \sum_{m,n} \chi_{mn} B_m \rho B_n^\dagger \quad (6.2)$$

χ ist dabei eine positive, hermitesche Matrix. Auf Grund der Vollständigkeitsrelation der Operatoren N_i enthält χ $n^4 - n^2$ unabhängige Einträge [123]. Die Abbildung \mathcal{E} angewendet auf eine Basis des Zustandsraumes ρ_k liefert

$$\mathcal{E}(\rho_j) = \lambda_{jk} \rho_k \quad (6.3)$$

Die Parameter λ können nun experimentell gemessen werden. Um χ und damit \mathcal{E} zu bestimmen, definiert man β durch

$$B_m \rho_j B_n^\dagger = \beta_{jk}^{mn} \rho_k \quad (6.4)$$

welches durch die Wahl von B_m und ρ_j festgelegt wird. Es gilt nach [49]

$$\beta_{jk}^{mn} \chi_{mn} = \lambda_{jk} \quad (6.5)$$

Man kann sich dabei β als $(n^4 \times n^4)$ -Matrix und λ und χ als $(n^4 \times 1)$ -Vektoren vorstellen: $\beta \vec{\chi} = \vec{\lambda}$. Durch die Moore-Penrose-Inversion von β erhält man κ , so daß sich

$$\vec{\chi} = \kappa \vec{\lambda} \quad (6.6)$$

ergibt. Dadurch ist \mathcal{E} bestimmt.

6.1.1 Aufbau der Pulssequenz

Es wird der Einfachheit halber für die Bezeichnung der Spinoperatoren folgende Notation festgelegt: Ein Basisoperator eines N-Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems hat die Form:

$$B = 2^{(q-1)} \prod_{k=1}^N (I_{k\delta})^{a_k} \quad (6.7)$$

Dabei ist $\delta \in \{X, Y, Z, 1, \alpha, \beta, -, +\}$, k der Index des Kerns, q die Anzahl der Operatoren mit $\delta \in \{x, y, z\}$, $a_k = 1$ für p Operatoren im Produkt und $a_k = 0$ ansonsten. Dieser Operator wird ab jetzt durch

$$B = \prod_{k=1}^N \delta_k \quad (6.8)$$

mit $\delta \in \{X, Y, Z, 1, \alpha, \beta, -, +\}$ dargestellt. Dabei wird die Normierung außer Acht gelassen.

Die Pulssequenz der die zu messende Operation umschließenden Tomographie besteht aus jeweils einem Block der Länge $\frac{1}{2J}$ am Anfang und am Ende. Während des ersten Blocks, des Initialisierungsblocks, werden ausgehend von der thermischen Gleichgewichtsmagnetisierung auf dem 1H -Kern durch optionale Pulse und zwei halbe INEPT-Schritte die kartesischen Basiszustände als Eingangszustand der Operation \mathcal{E} erzeugt. Dann wird die der Operation entsprechende Pulssequenz ausgeführt, und in dem anschließenden Ausleseblock werden die vorhandenen Zustände wiederum durch optionale Pulse und zwei halbe INEPT-Schritte auf die meßbaren Operatoren X1, Y1, XZ und YZ von Kern 1 übertragen und ausgelesen, so daß der Endzustand der Operation nach genügend geeignet gewählten Messungen bekannt ist. Durch Wiederholung dieser Prozedur für alle Eingangszustände und der Messung aller Operatoren ist die Operation \mathcal{E} durch die Zuordnung zwischen Eingangs- und Endzustand vollständig charakterisiert. Die zusätzlichen Bedingungen der Präparation der Eingangszustände von einem Kern aus sowie die Messung auf demselben Kern garantieren die Übertragbarkeit der Methode auf Elektronen-Kernspin-Experimente und stellen gleichzeitig die Vergleichbarkeit der Messungen her, da weiterhin alle Präparations- und Auslesesequenzen die gleiche Dauer haben und so alle Zustände für dieselbe Zeit den Relaxationsprozessen ausgesetzt sind. Dies kann in einer einzigen Pulssequenz implementiert werden, indem durch die Verwendung von Listen Pulsen verschiedene Phasen und Amplituden zugeordnet werden, so daß eine Pseudo-2D-Struktur des Experiments entsteht. Dies ermöglicht eine Prozeß-Tomographie mit nur einem Pulsprogramm und vereinfacht außerdem die Verwaltung der Daten.

In Abbildung 6.1 ist der Aufbau des Initialisierungsblocks dargestellt. Ausgehend von der Z-Magnetisierung auf Kern 1 sind mindestens zwei halbe INEPT-Schritte notwendig, um alle Basiszustände zu erzeugen. Die zwei Entwicklungsschritte der Länge $\frac{1}{2J}$ können durch geeignete Amplitudenwahl der Pulse Z_1 bis Z_8 entweder zur Implementierung eines halben INEPTs oder eines Einheitsoperators genutzt werden. Dabei ist gewährleistet, daß die chemische Verschiebung refokussiert wird. Die Präparation des Einheitsoperators kann zusätzlich als Kalibrierung der experimentellen Basislinie herangezogen werden, ist aber für die Charakterisierung nicht brauchbar, da dieser in der NMR-Spektroskopie nicht meßbar ist. Die Sequenz zum Abbilden der Operatoren auf meßbare Zustände macht sich eine Besonderheit der NMR-Spektroskopie zu Nutze. Durch die Quadratur-Detektion, bei der das Meßsignal mit zwei 90-Grad phasenversetzten Detektoren aufgenommen wird, ist es möglich, mit einer Messung die Anteile der Inphase-Operatoren X1 und Y1 als auch die der Antiphase-Operatoren XZ und YZ zu bestimmen. Das Problem, die kleinstmögliche Anzahl an Pulssequenzen zu finden, die in ihrer Kombination alle Basisoperatoren außer dem Einheitsoperator auf die Zustände X1, Y1, XZ und YZ abbilden, so daß diese meßbar auf Kern 1 werden und weiterhin eine einheitliche Struktur besitzen, die es ermöglicht, durch

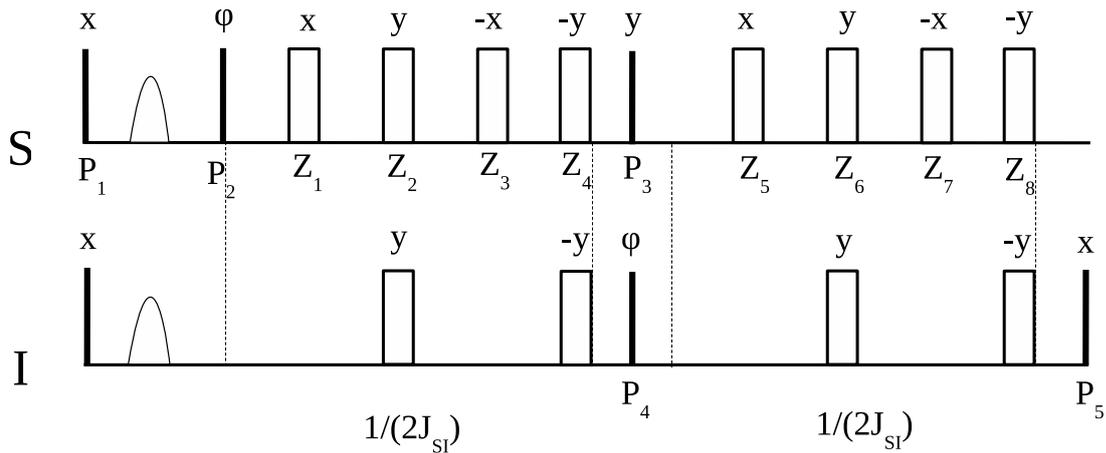


Abbildung 6.1: Pulssequenz zur Präparation der Eingangszustände. Die Amplituden- und Phasenlisten der Pulse finden sich in Anhang 11.1. Die Reihenfolge der präparierten Zustände ist 11, Z₁, X₁, Y₁, YZ, XZ, ZZ, XX, XY, YX, YY, ZX, ZY, 1Y, 1Z, 1X.

Phasen- und Pulsamplitudenlisten auf die Sequenz Einfluß zu nehmen und alles innerhalb eines Pulsprogrammes ablaufen zu lassen, wurde kombinatorisch gelöst. Da diese Lösungen sehr stark von der Form des Problems abhängen, wurden einige zusätzliche Annahmen gemacht. Zugelassen werden zwei optionale halbe INEPT-Schritte, so daß, falls nötig, ein vollständiger Polarisationstransfer von einem auf den anderen Kern gewährleistet ist. Die Länge der Auslesesequenz ist daher auch auf $\frac{1}{J}$ begrenzt. Weiterhin kann vor und nach jeder Entwicklungsperiode auf jedem Kern ein $\frac{\pi}{2}$ -Puls beliebiger Phase benutzt werden. Darüber hinaus wurden möglichst gleiche Sequenzen mit möglichst wenigen Pulsen bevorzugt. Kombinatorisch wurden so acht Möglichkeiten gefunden, die mit je vier verschiedenen Puls- und INEPT-Kombinationen jeweils 14 der 16 Basiszustände auf X₁, Y₁, XZ und YZ überführen und meßbar machen. Bei der hier gewählten Kombination kann der Operator YZ nicht auf einen meßbaren Operator abgebildet werden. Da keine Kombination existiert, die alle 15 Basisoperatoren außer dem Einheitsoperator wunschgemäß transformiert, ist eine fünfte Messung nötig, die als Einheitsoperation gewählt werden kann, da der verbleibende Operator YZ bereits auf Kern 1 meßbar ist. Diese gefundenen Pulssequenzen sind bijektiv. Abbildung 6.2 zeigt die Implementierung dieser Meßsequenz. Tabelle 6.1 verdeutlicht die Arbeitsweise des Meßpräparationsblocks.

Insgesamt müssen nun die $n^2 = 16$ Basiszustände für jede der fünf Messungen präpariert werden, dadurch sind insgesamt $5n^2 = 80$ Messungen notwendig, was im Unterschied zu einer naiven einzelnen Präparation und Messung der Operation bei dem 2-Spin-System zwar eine Reduzierung des Aufwandes um den Faktor $\frac{2}{3}$ bedeutet, mit der Größe des Systems jedoch weiterhin exponentiell wächst.

6.1.2 Auswertung der Spektren

Hier stellt sich das Problem, aus den aufgenommenen Spektren die darin vorhandenen Anteile der Operatoren X₁, Y₁, XZ und YZ herauszufiltern. Zwei Methoden

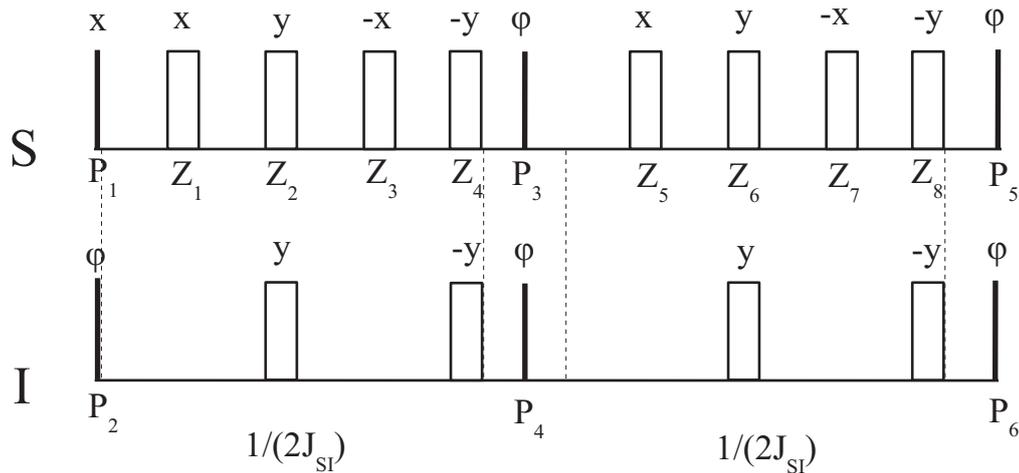


Abbildung 6.2: Pulssequenz zur Transformation der Ausgangszustände der gemessenen Quantenoperation \mathcal{E} auf meßbare Operatoren. Die Amplituden- und Phasenlisten der Pulse sind in Anhang 11.1 zu sehen. Die Codierung der gemessenen Operatoren mit den wirklichen Endzuständen der Operation ist Tabelle 6.1 zu entnehmen.

Messung	Vorhandene Zustände			
1	ZX	Z1	Y1	YX
2	ZZ	1Z	1Y	ZY
3	XZ	1Z	XX	1X
4	Y1	YY	XY	X1
5	X1	Y1	XZ	YZ
	Gemessene Zustände			
	X1	Y1	XZ	YZ

Tabelle 6.1: Dekodierung der gemessenen Zustände in die am Ende der Messung vorhandenen Zustände. Die redundante Aufnahme einiger Zustände läßt sich auf Grund der Pulssequenz nicht ausschließen. Der Einheitsoperator wird präpariert, kann jedoch nicht detektiert werden.

wurden versucht, die erste basiert auf Symmetriebetrachtungen der Spektren, insbesondere auf Betrachtungen der verschiedenen Submultiplets. Bei N vorhandenen Spins besteht das Spektrum aus 2^{N-1} Peaks und der Operatorname besteht aus N Zeichen (X, Y, Z, 1). Das Spektrum kann $(N-1)$ -mal unterteilt werden, so daß sich in jedem Bereich nur ein einziger Peak befindet. Durch eine Spiegelung eines jeden Peaks an seiner Mitte und Überlagerung mit sich selbst können nun durch Berechnung der Deckungsgleichheit in Form des Skalarproduktes die Anteile an X bzw. Y an der ersten Stelle des Operatornamens gewonnen werden. Für die zweite Stelle im Operatornamen schiebt man nun die durch Teilung des Spektrums in der Mitte gewonnenen Subspektren übereinander. Die Übereinstimmung gibt Aufschluß über die an der zweiten Stelle des Operatornamens stehenden Anteile von 1 bzw. Z. Für den

dritten bis N-ten Spin wird dieses Übereinanderschieben der immer weiter geteilten Subspektren fortgesetzt, so daß man die im Spektrum vorhandenen Operatoranteile erhält. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß die Übereinstimmung mit den getesteten Spektren sehr schlecht ist, da zur Symmetriebetrachtung über die einzelnen Submultiplets integriert werden muß, um die Übereinstimmung zu quantifizieren und so den symmetrischen sowie antisymmetrischen Anteil zu bestimmen. Bei dispersiven Peaks stellt sich das Problem, daß ein großer Integrationsbereich die Genauigkeit verbessert, bei nah aneinanderliegenden Peaks bei Spiegelungen höherer Ordnung aber nur ein geringer Integrationsbereich möglich ist, da dieser durch den halben Abstand zu dem benachbarten Submultiplet begrenzt ist. Durch diese Unsicherheit bei dispersiven Peaks, die durch die Kopplungsstärke festgelegt wird, ist dieses Verfahren zur zuverlässigen Bestimmung der Operatoranteile nicht geeignet. Weiterhin wäre keine einheitliche Skalierung mehrerer Spektren untereinander garantiert, da ein Referenzwert fehlt. Die zweite und sich als zuverlässig erwiesene Methode besteht in der Projektion der Spektren auf zuvor aufgenommene Referenzspektren der Zustände X1, Y1, XZ und YZ. Dies geschieht an Hand eines zweiten Pseudo-2D-Experiments, bei dem die Referenzzustände ähnlich wie im eigentlichen Experiment hintereinander über eine Pulssequenz der Dauer $\frac{1}{2J}$ erzeugt werden. Dieses Vorgehen sichert eine Vergleichbarkeit der Referenzspektren sowie eine absolute Referenz bezüglich der Güte und der Relaxationsverluste der ausgewerteten Spektren.

6.2 CNOT- und SWAP-Operationen bei schnellem und langsamem Qubit

Bei der Implementierung von Quantengattern ist eine schnellstmögliche Ausführung anzustreben, um Intensitätsverluste durch Relaxation und Pulsungenauigkeiten auf ein Minimum zu reduzieren, was wesentlich die Genauigkeit des Gatters beeinflusst. In der üblichen NMR-Umgebung zeigt sich, daß bei Polarisationstransfers meist die Kopplung zwischen den Spins der zeitlimitierende Faktor ist, da diese im Regelfall um Größenordnungen kleiner ist als die maximale Pulsamplitude der Spins:

$$\Omega \gg J. \quad (6.9)$$

Im Fall von Systemen, wie z.B. Elektronen-Kern-Spinsystemen, die in der EPR-Spektroskopie und neuerdings auf dem Gebiet des DNP vorkommen, findet man folgende Voraussetzungen:

$$\Omega_S \gg J \gg \Omega_I \quad (6.10)$$

Ω_S und Ω_I sind hier die Maximalwerte der Einstrahlamplitude auf dem Elektronen- und Kernspin, die im Folgenden auch als schneller und langsamer Spin bezeichnet werden. In diesem Fall ist Ω_I der limitierende Faktor für den Polarisationstransfer. In diesem Kapitel soll nun die in [29] vorgestellte Methode zur Implementierung eines CNOT- und eines SWAP-Gatters unter der Bedingung nach Gleichung (6.10) getestet werden. Da die Experimente an einem NMR-Spektrometer durchgeführt wurden, wird diese Bedingung durch die künstliche Einschränkung der maximalen Amplitude des langsamen Spins erfüllt.

6.2.1 Methode

Seien S_μ und I_ν die Spinoperatoren für den schnellen und langsamen Spin in einem gekoppelten 2-Spin- $\frac{1}{2}$ -System. Jede beliebige Operation $G \in \mathbb{SU}(4)$ kann durch eine Cartan-Zerlegung in die Form

$$G = K_1 \exp(t_1 S^\beta I_x + t_2 S^\alpha I_x) K_2 \quad (6.11)$$

gebracht werden, wobei $S^\alpha I_x$ und $S^\beta I_x$ x -Rotationen auf dem langsamen Spin bedeuten, abhängig vom Zustand des schnellen Spins. Die Elemente K_1 und K_2 können durch die Kontrollen des schnellen S-Spins zusammen mit freier Evolution des Systems erzeugt werden. Die minimale Zeit, um eine beliebige unitäre Operation G durchzuführen, ist $(|t_1| + |t_2|)/\omega_r^I$, wobei ω_r^I die maximale Rabi-Frequenz des Kernspins ist und das Paar $(t_1, t_2)^T$ Gleichung (6.11) erfüllt. Die Erzeugung der Operationen K_1 und K_2 ist auf der Zeitskala, die durch ω_r^I bestimmt wird, vernachlässigbar. Der freie Evolutions-Hamilton-Operator des Systems im Laborsystem

$$H_0^{\text{lab}} = \omega_S S_z + \omega_I I_z + J(2S_z I_z) \quad (6.12)$$

wird durch die Annahme

$$\omega_S \gg \omega_I \gg J \quad (6.13)$$

motiviert, die sicherstellt, daß die Kopplung zwischen den Spins sich wegen des Hochfeld-Limits zu $2S_z I_z$ mittelt. Die Kontrollfelder werden durch die Hamilton-Operatoren der Form $H_S^{\text{lab}} + H_I^{\text{lab}}$ dargestellt, wobei

$$H_S^{\text{lab}} = 2\Omega_S(t) \cos[\omega_S t + \phi_S(t)] S_x$$

dem Kontrollterm auf dem schnellen Spin und

$$H_I^{\text{lab}} = 2\Omega_I(t) \cos[\omega_I t + \phi_I(t)] I_x \quad (6.14)$$

dem Kontrollterm auf dem Kernspin entspricht. Die Amplituden, Frequenzen und Phasen der Kontrollterme bezüglich des schnellen und langsamen Spins sind $\Omega_S(t)$, ω_S und $\phi_S = \phi_S(t)$, sowie $\Omega_I(t)$, ω_I und $\phi_I = \phi_I(t)$. Hierbei stellen Ω_I und Ω_S die Maximalwerte von $\Omega_I(t)$ und $\Omega_S(t)$ dar. Dabei wird angenommen, daß

$$\Omega_I \ll J \ll \Omega_S \quad (6.15)$$

In diesem Spinsystem existieren zwei Kernniveau-Übergänge mit den Frequenzen $\omega_I - J$ und $\omega_I + J$. Wählt man ein doppelt rotierendes Bezugssystem mit den Frequenzen ω_S und $\omega_I' = \omega_I - J$, beschreiben die Transformationen $U_{\text{lab}}(t)$ und $U_{\text{rot}}(t)$ eine unitäre Transformation im Labor- und im rotierenden Bezugssystem, und es gilt:

$$U_{\text{lab}}(t) = \exp(-it\omega_S S_z) \exp(-it\omega_I' I_z) U_{\text{rot}}(t) \exp(it\omega_I' I_z) \exp(it\omega_S S_z) \quad (6.16)$$

In diesem Bezugssystem haben die Operatoren H_0^{lab} , H_S^{lab} und H_I^{lab} folgende Form:

$$\begin{aligned} H_0 &= JI_z + J(2S_z I_z) \\ H_S &= \Omega_S(t)[S_x \cos \phi_S(t) + S_y \sin \phi_S(t)] \\ H_I &= \Omega_I(t)[I_x \cos \phi_I(t) + I_y \sin \phi_I(t)] \end{aligned} \quad (6.17)$$

Ohne Einstrahlung von außen evolviert das System unter dem Hamilton-Operator H_0 . Operationen der Form $\exp(-itS_\mu)$ können als beliebig schnell angesehen werden verglichen mit Abläufen unter H_0 bzw. $H_0 + H_I$. Da $H_0 = 2JS^\beta I_z$, kann man schreiben

$$H_0 + H_I = 2JS^\alpha I_z + \Omega_I(t)(S^\alpha + S^\beta)(I_x \cos \phi_I + I_y \sin \phi_I) \quad (6.18)$$

Da weiterhin $J \gg \omega_r^I(t)$ und $S^\alpha I_\gamma$ nicht mit $S^\alpha I_z$ kommutiert, ist die Näherung erster Ordnung des Hamilton-Operators:

$$H^\alpha(\phi_I) = 2JS^\alpha I_z + \Omega_I(t)S^\alpha(I_x \cos \phi_I + I_y \sin \phi_I) \quad (6.19)$$

Analog dazu ergibt sich für den Hamilton-Operator

$$H^\beta(\phi_I) = 2JS^\beta I_z + \Omega_I(t)S^\beta(I_x \cos \phi_I + I_y \sin \phi_I) \quad (6.20)$$

den man durch Wahl von $\omega'_I = \omega_I + J$ erhält. Die Hamilton-Operatoren $H^\alpha(\phi_I)$ und $H^\beta(\phi_I)$ operieren auf dem langsamen Spin und induzieren die Übergänge $\alpha\alpha \leftrightarrow \alpha\beta$ und $\beta\alpha \leftrightarrow \beta\beta$ des Kernspins. Für die Implementierung des CNOT- und SWAP-Gatters ist es nur erforderlich, auf einem Übergang einzustrahlen (hier $H^\alpha(\phi_I)$), eine Einstrahlung auf beiden Übergängen kann die Zeitdauer der Operation nicht weiter reduzieren.

6.2.2 Pulssequenzen

Die in Abbildung 6.3 dargestellten Pulssequenzen zeigen die Implementierung der CNOT- und SWAP-Operationen, die die Form $\exp[c\pi/4] \exp[\pi(-i2S_z I_x + iS_z + iI_x)/2]$ und $\exp[c\pi/4] \exp[\pi(i2S_x I_x + i2S_y I_y + i2S_z I_z)/2]$ haben und bis auf eine globale Phase von $\exp(ic\pi/4)$ den Matrizen

$$\text{CNOT} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \text{SWAP} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

entsprechen. Dabei ist $c \in [1, 3, -1, -3]$, was von einem für unitäre Matrizen irrelevanten globalen Phasenfaktor herrührt. Die Länge der in den Sequenzen in Abbildung 6.3 dargestellten freien Evolutionsperioden ist durch

$$t_1 = \frac{1}{2J}, \quad t_{H^\alpha} = \frac{1}{\Omega_I}, \quad t' = \frac{(-J\pi^2)}{J\pi} \bmod 2\pi, \quad t_2 = \frac{3}{2J} \quad (6.21)$$

gegeben. Die Hyperfein-Kopplung J zwischen den beiden Spins beträgt 194,5 Hz, die Werte für Ω_i , t_1 , t' und t_2 sind der Tabelle 6.2 zu entnehmen. Abbildung 6.4 zeigt die jeweilige Dauer der einzelnen Komponenten, die Gesamtdauer der Operationen sowie die nach der Simulation maximal mögliche Qualität der Operation in Abhängigkeit von Ω_i .

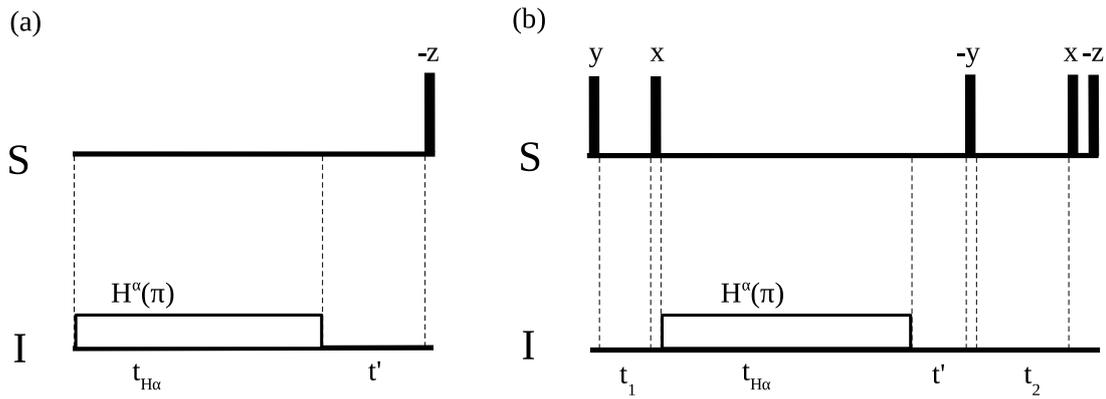


Abbildung 6.3: Pulssequenzen für die Operationen (a) CNOT und (b) SWAP

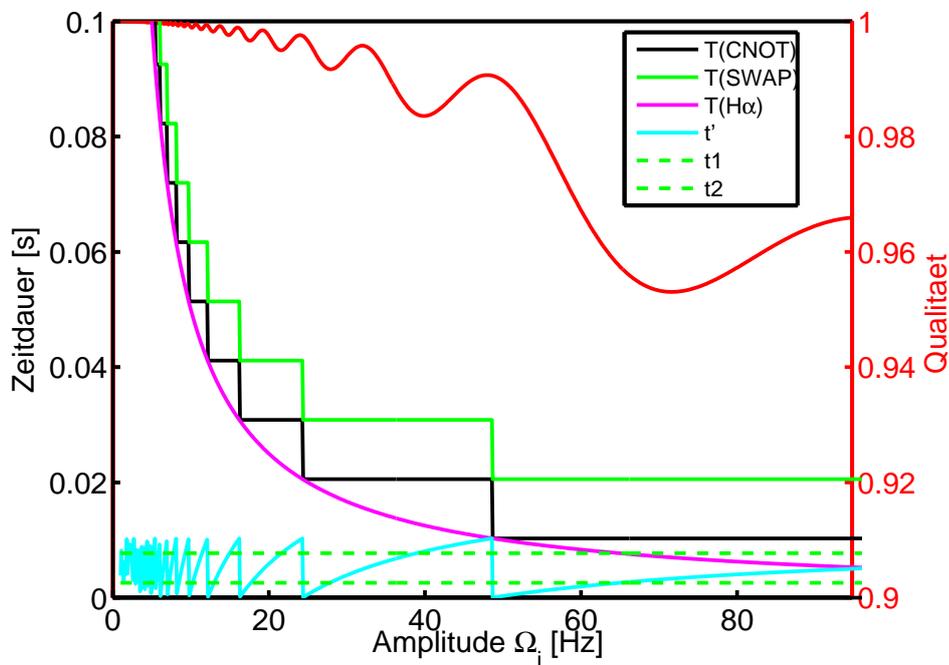


Abbildung 6.4: Dauer einzelner Evolutionsperioden der Operationen aus Abbildung 6.3. Während t_1 und t_2 nur von J abhängen und so in diesem Fall konstant sind, ist $t_{H\alpha}$, der durch Ω_I bestimmt ist, der ausschlaggebende Faktor für die Gesamtdauer. Einen weiteren Beitrag liefert t' , das jedoch durch die mod -Funktion auf Werte zwischen 0 und $\frac{2}{J}$ beschränkt ist. Die Skala am rechten Rand zeigt die idealerweise erreichte relative Qualität, die für die CNOT- und SWAP-Operation gleich groß ist.

6.2.3 Zeitoptimalität der CNOT- und SWAP-Gatter

Numerische Optimierungen liefern Pulssequenzen, durch die die CNOT-Operationen mit einer Genauigkeit von 100% bei einer Zeitdauer von $t_{H\alpha}$ implementiert werden können. Beim CNOT-Gatter bedeutet dies, daß zur zeitoptimalen Implementierung nur

Ω_I [Hz]	t_1 [ms]	t_{H^α} [ms]	t' [ms]	t_2 [ms]	Total [ms]
CNOT					
33,33	-	15,00	5,57	-	20,57
19,45 $\equiv J/10$	-	25,71	5,14	-	30,85
9,725 $\equiv J/20$	-	51,41	0,00	-	51,41
SWAP					
33,33	2,57	15,00	5,57	7,71	30,8
19,45 $\equiv J/10$	2,57	25,71	5,14	7,71	41,13
9,725 $\equiv J/20$	2,57	51,41	0,00	7,71	61,70

Tabelle 6.2: Dauer der verschiedenen Evolutionsperioden für die Pulssequenzen in Abbildung 6.3

die selektive Invertierung einer Spektrallinie nötig ist. Bei den SWAP-Operationen wird eine 100%-ige Genauigkeit bei einer Zeitdauer $t_{H^\alpha} + t_1$ erreicht. Dies entspricht der Zeit einer selektiven Invertierung einer Spektrallinie und eines halben INEPT-Schrittes. Die hier benutzte Methode ist also nur für die CNOT-Operationen zeitoptimal, für die $t' = 0$ gilt. In Abbildung 6.5 sind die Genauigkeiten für numerisch optimierte CNOT- und SWAP-Operationen mit den in Tabelle 6.2 gegebenen Limitierungen für Ω_I gezeigt.

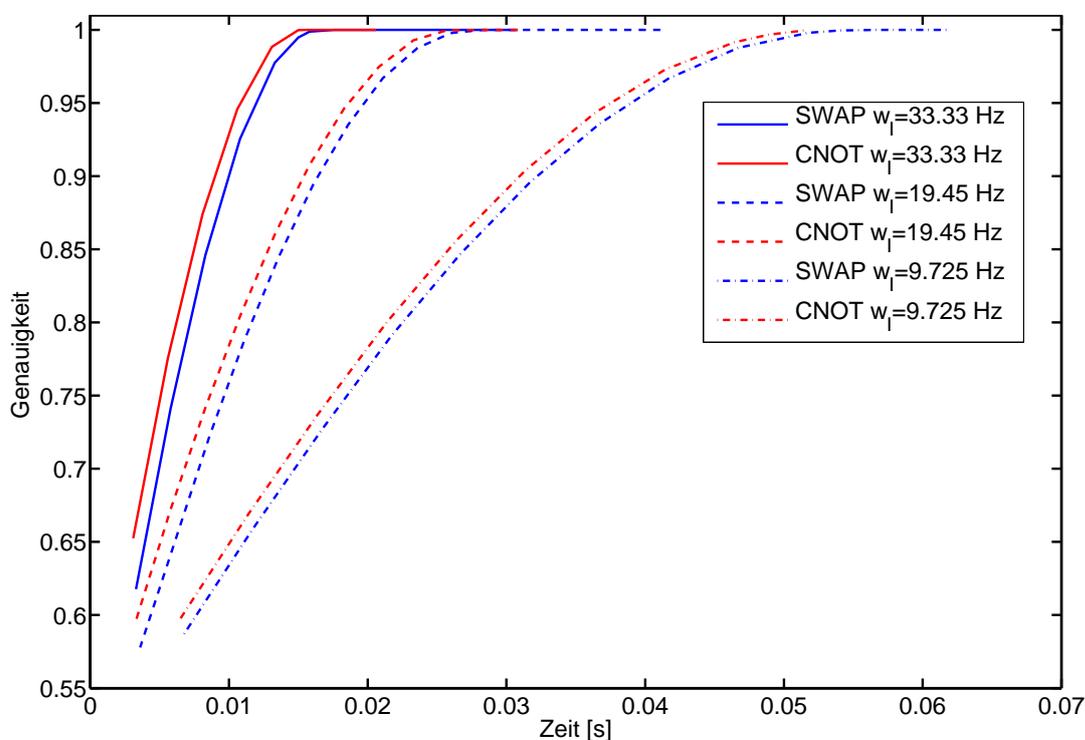


Abbildung 6.5: Qualität der numerisch optimierten CNOT- und SWAP-Operationen mit den in Tabelle 6.2 gegebenen Limitierungen für Ω_I

6.3 Experimente

6.3.1 Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden mit einem Bruker-DMX-600MHz-Spektrometer ausgeführt. Als Probe diente eine Lösung von 20 mg ^{13}C -markiertem Formiat, gelöst in 0,5 ml D_2O . Die Offset-Frequenzen und Pulslängen sind Tabelle 6.3, die gemessenen T1- und T2-Relaxationszeiten Tabelle 6.4 zu entnehmen. Das Experiment wurde bei einer Temperatur von 293 K durchgeführt. Alle Messungen wurden in einem einzigen Scan aufgenommen.

Kern	Basisfrequenz [MHz]	O1-Frequenz [Hz /ppm]	90-Grad-Puls [μs]
^1H	600,400	4996,2 / 8,32	12,85 @ 0 dB
^{13}C	150,971	25919,87 / 171,69	20,15 @ 0 dB

Tabelle 6.3: Einstrahlfrequenzen und Pulslängen

Kern	T1-Zeit [s]	T2-Zeit [s]
^1H	$7,48 \pm 0,29$	$1,42 \pm 0,01$
^{13}C	$12,00 \pm 0,07$	$0,147 \pm 0,002$

Tabelle 6.4: Die longitudinalen (T1) und transversalen (T2) Relaxationszeiten des Formiatmoleküls in D_2O -Lösung

Da in der vorliegenden Pulssequenz die chemische Verschiebung nicht refokussiert wurde, die Prozeß-Tomographie jedoch sehr sensitiv auf die Phase des gemessenen Zustandes reagiert, ist es nötig, die Receiver-Frequenz des Wasserstoffspins mit hoher Genauigkeit zu bestimmen, so daß sich während der Pulssequenz kein chemischer Shift entwickelt. Schon bei einer Fehljustierung von $\pm \frac{1}{0,061 \cdot 360} = 0,0455$ Hz beträgt der durch chemische Verschiebung induzierte Phasenshift bei einer Operationsdauer von 0,061 s ein Grad (vgl. Tabelle 6.2). Eine nachträgliche Phasenkorrektur des Spektrums ist wegen der Einbettung in die Prozeß-Tomographie nur durch Nachbearbeitung der Daten möglich.

6.3.2 Ergebnisse

Um die Funktionstüchtigkeit der Prozeß-Tomographie zu demonstrieren, wurden die Einheitsoperation sowie ein konventionelles CNOT- und SWAP-Gatter implementiert. Konventionell bedeutet hier, daß die Gatter auf schnellstmögliche generische, also nicht optimierte Art, implementiert wurden. Die Länge des CNOT-Gatters beträgt $\frac{1}{2J} = 0,0026$ s, die des SWAP-Gatters $\frac{3}{2J} = 0,0077$ s, was deutlich kürzer ist als die später implementierten Gatter (vgl. Tabelle 6.2). Abbildung 6.6 zeigt die gemessene sowie die simulierte λ -Matrix der Einheitsoperation. Bei der Simulation wurden die

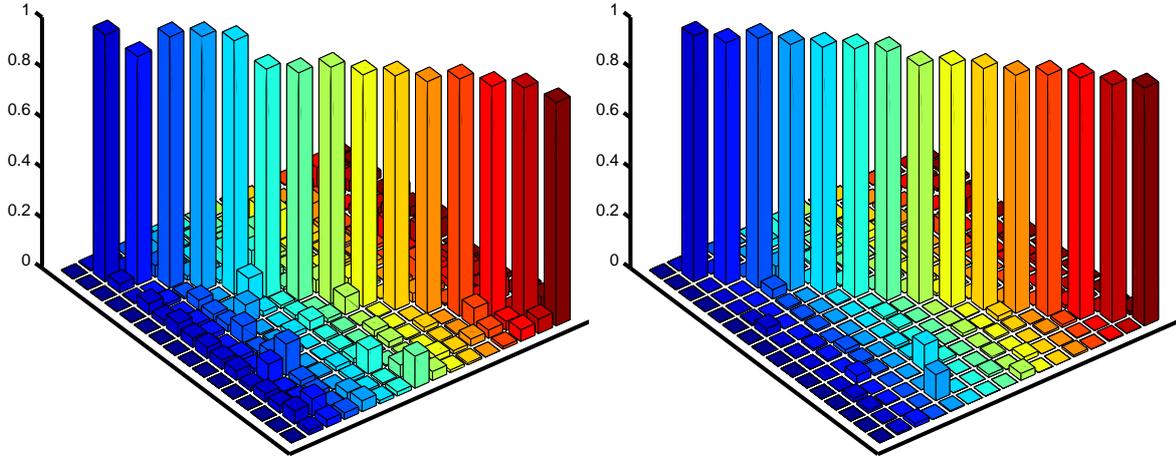


Abbildung 6.6: Gemessene (links) und simulierte (rechts) λ -Matrix der Einheitsoperation. Die Qualität beträgt 94,4% bzw. 96,9%. Die Reihenfolge der Zustände ist für die Eingangszustände von links oben nach links unten und für die Ausgangszustände von unten links nach unten rechts: II, ZI, IZ, ZZ, XI, YI, XZ, YZ, IX, IY, ZX, ZY, XX, XY, YX, YY

in Tabelle 6.4 aufgeführten Relaxationswerte benutzt, und es wurde weiterhin angenommen, daß die Pulse nicht ideal sind, sondern daß während ihrer Ausführung der Drift-Hamilton-Operator aktiv ist. Die Ergebnisse der Einheitsoperation sind zugleich ein Test für die Güte der Prozeß-Tomographie. Dadurch läßt sich der durch die Tomographie bedingte Fehler auf ca. 2,5% abschätzen. Die Qualität der Operationen wurde mittels der Formel $Q = \text{Tr}(U_{ideal}^\dagger U) / \text{Tr}(U_{ideal}^\dagger U_{ideal})$ bestimmt, wobei U_{ideal} der idealen Operation entspricht. Zur besseren Darstellung wird der absolute Realteil der Matrizen $|\text{Re}(\lambda)|$ gezeigt. Da die Koeffizienten in Gleichung (6.2) für kartesische Basisoperatoren real sind, beinhaltet der Imaginärteil keine weitere Information. Die Phasen entsprechen bei allen Ergebnissen den Simulationen. Abbildungen 6.7 und 6.8 zeigen die Ergebnisse für die konventionelle CNOT- und SWAP-Operation. Um die Operation \mathcal{E} darzustellen, wird λ mit κ multipliziert (vgl. Gleichung 6.6). Dabei ist zu beachten, daß bei der NMR-Prozeß-Tomographie der Einheitsoperator nicht gemessen werden kann, was bei der Multiplikation mit κ zu falschen Ergebnissen führt. Zur beispielhaften Darstellung der χ -Matrix der CNOT-Operation in Abbildung 6.9 wurde das (1,1)-Element der λ -Matrix auf Eins gesetzt. Da dies jedoch auf keinen gemessenen Daten basiert und die λ - wie auch die χ -Matrizen die gleichen Informationen enthalten, werden im weiteren Verlauf nur die gemessenen λ -Matrizen gezeigt. Die Elemente, die die Abbildung beliebiger Operatoren auf den Einheitsoperator beinhalten, sind meßbedingt Null. Die Abbildungen 6.10 bis 6.12 zeigen die Ergebnisse für die CNOT-Operation, die Abbildungen 6.13 bis 6.15 die Ergebnisse der SWAP-Operation nach [29]. Eine Zusammenfassung der hier erreichten experimentellen Qualitäten kann Tabelle 6.5 entnommen werden.

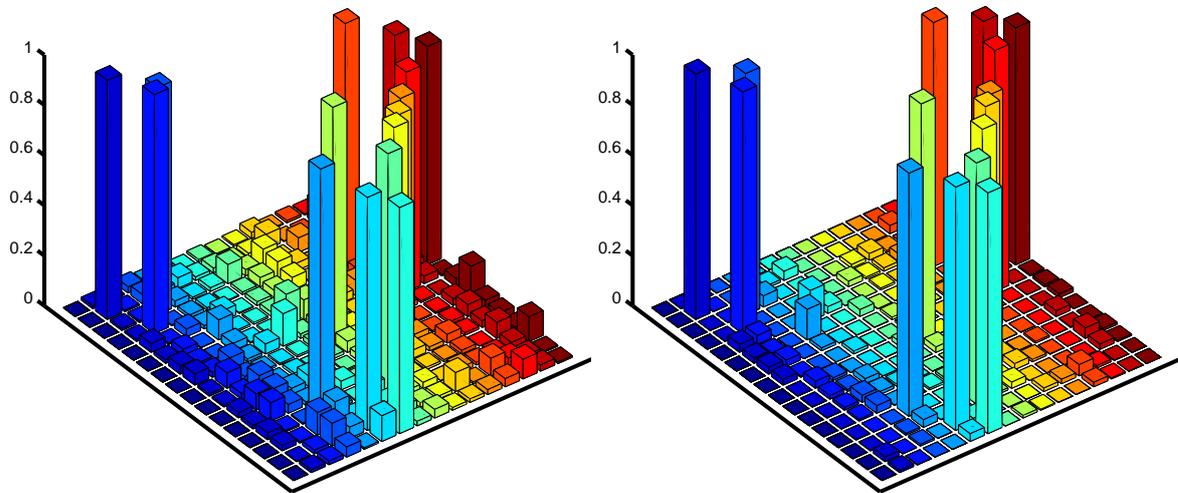


Abbildung 6.7: Gemessene (links) und simulierte (rechts) λ -Matrix der konventionellen CNOT-Operation. Die Qualität beträgt 93,1% bzw. 95,9%. (Zur Reihenfolge der Zustände siehe Abbildung 6.6.)

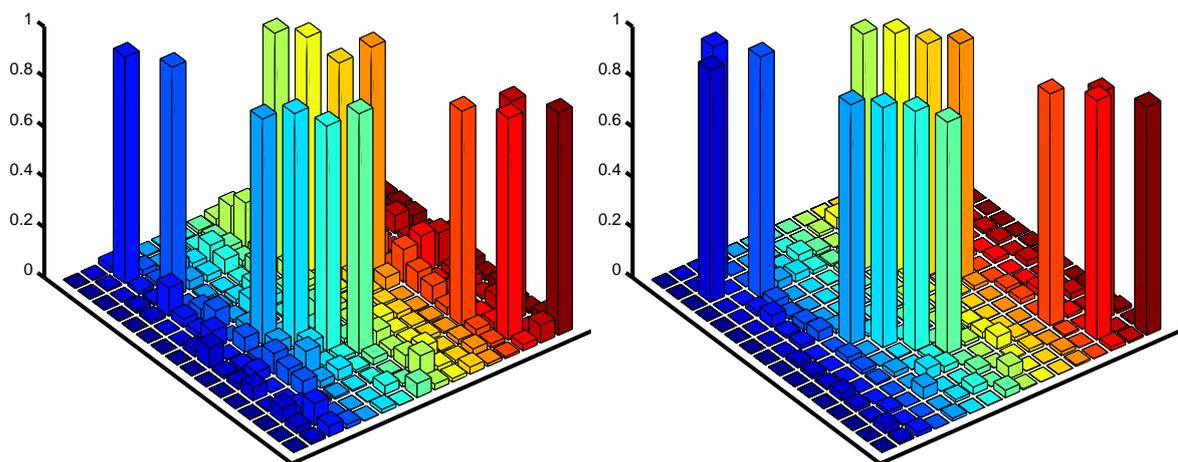


Abbildung 6.8: Gemessene (links) und simulierte (rechts) λ -Matrix der konventionellen SWAP-Operation. Die Qualität beträgt 84,3% bzw. 93,7%. (Zur Reihenfolge der Zustände siehe Abbildung 6.6.)

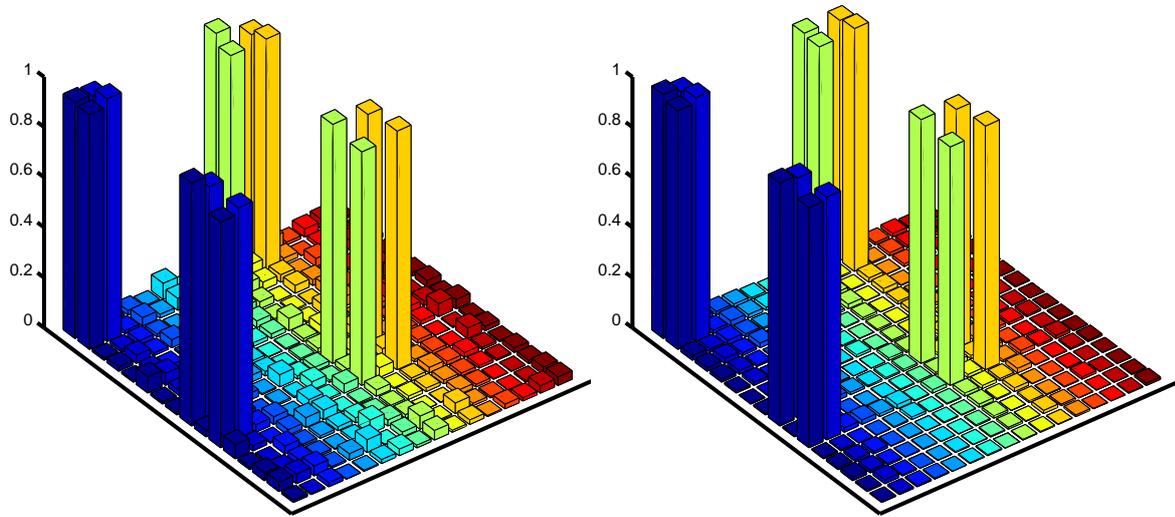


Abbildung 6.9: Gemessene (links) und simulierte (rechts) χ -Matrix der konventionellen CNOT-Operation. (Zur Reihenfolge der Zustände siehe Abbildung 6.6.)

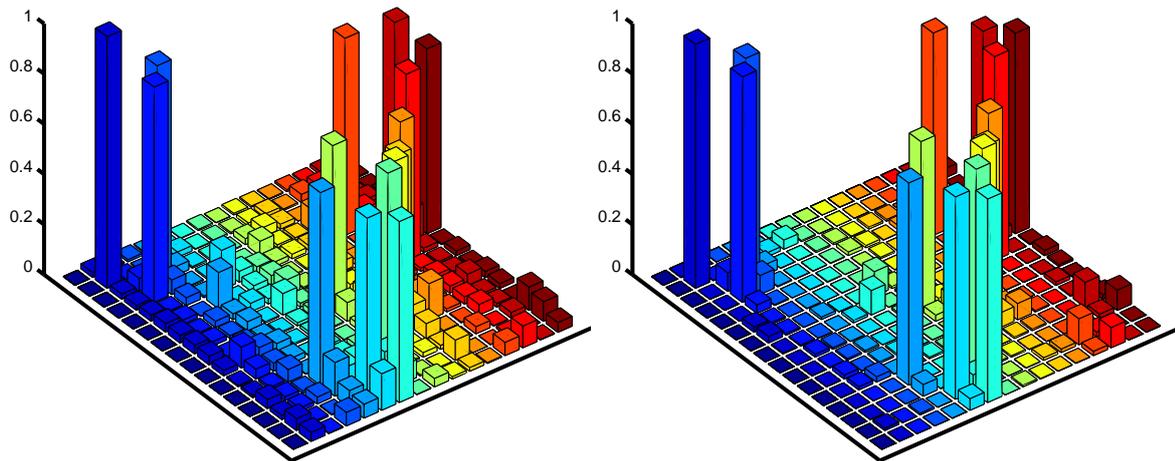


Abbildung 6.10: Gemessene (links) und simulierte (rechts) λ -Matrix der CNOT-Operation nach [29] mit $\omega_i = 9,725$ Hz. Die Qualität beträgt 76,8% bzw. 80,3%. (Zur Reihenfolge der Zustände siehe Abbildung 6.6.)

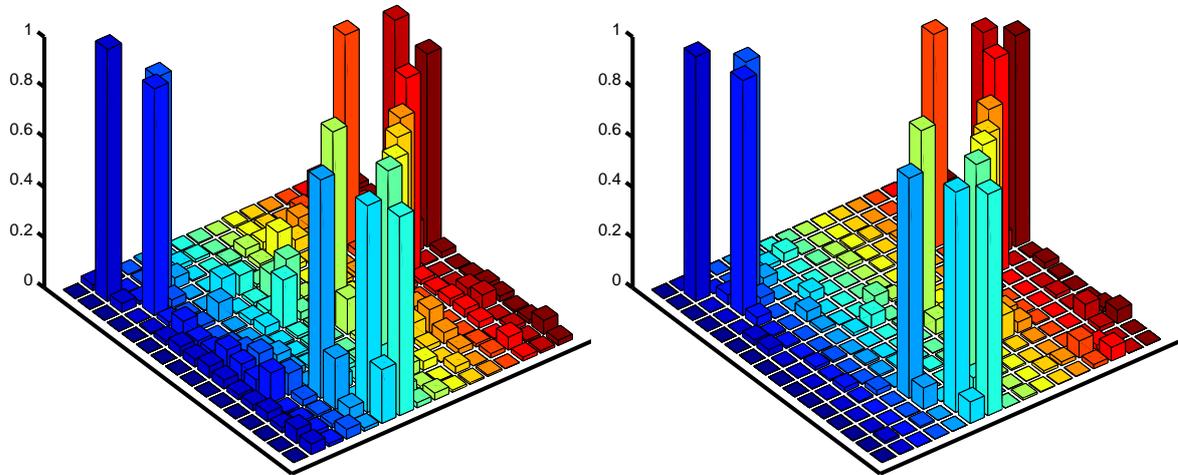


Abbildung 6.11: Gemessene (links) und simulierte (rechts) λ -Matrix der CNOT-Operation nach [29] mit $\omega_i = 2\pi \cdot 19,45$ Hz. Die Qualität beträgt 83,1% bzw. 86,1%. (Zur Reihenfolge der Zustände siehe Abbildung 6.6.)

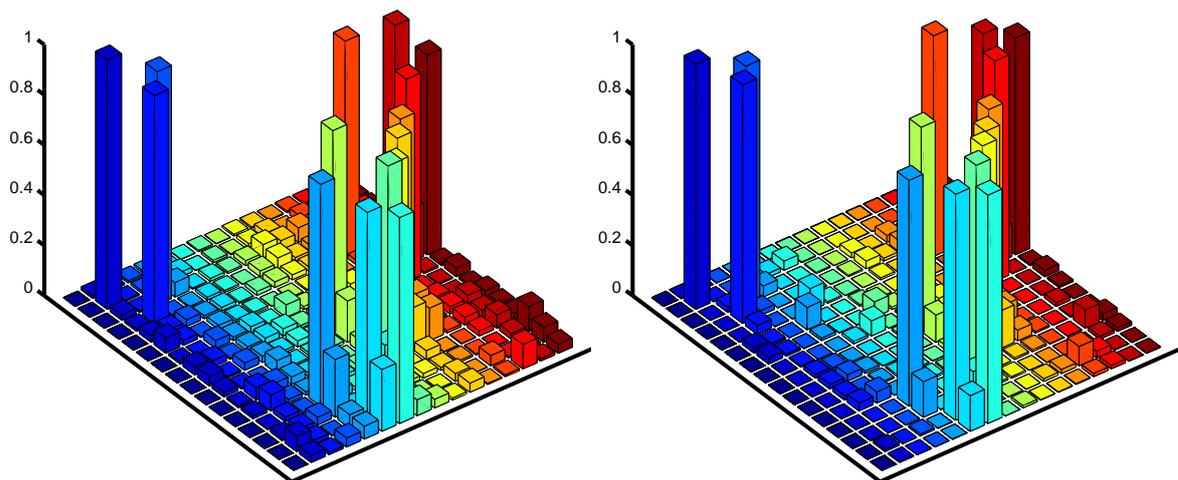


Abbildung 6.12: Gemessene (links) und simulierte (rechts) λ -Matrix der CNOT-Operation nach [29] mit $\Omega_i = 2\pi \cdot 33,33$ Hz. Die Qualität beträgt 85,3% bzw. 88,7%. (Zur Reihenfolge der Zustände siehe Abbildung 6.6.)

6 Prozeß-Tomographie an einem Spinsystem mit unterschiedlichen Zeitskalen

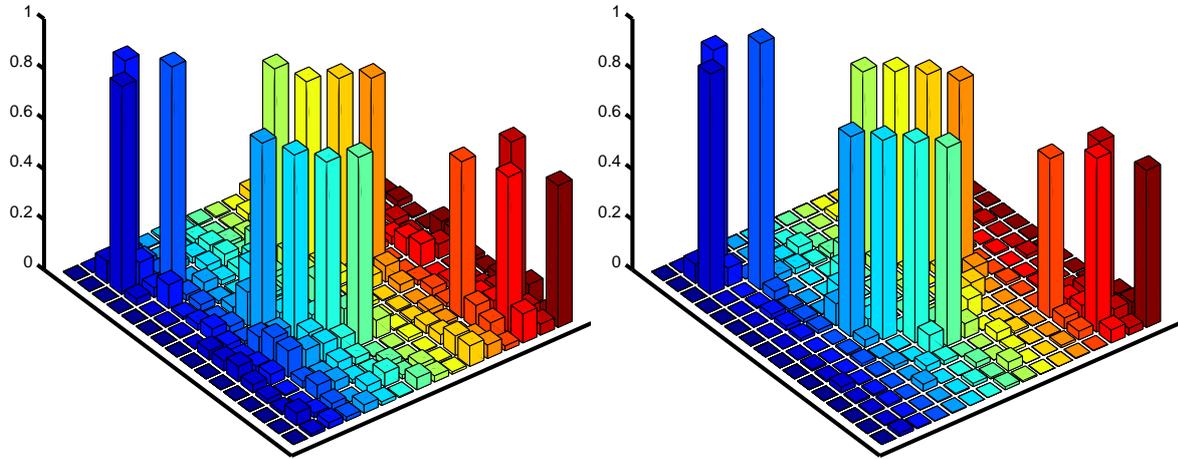


Abbildung 6.13: Gemessene (links) und simulierte (rechts) λ -Matrix der SWAP-Operation nach [29] mit $\Omega_i = 2\pi \cdot 9,725$ Hz. Die Qualität beträgt 73,7% bzw. 77,5%. (Zur Reihenfolge der Zustände siehe Abbildung 6.6.)

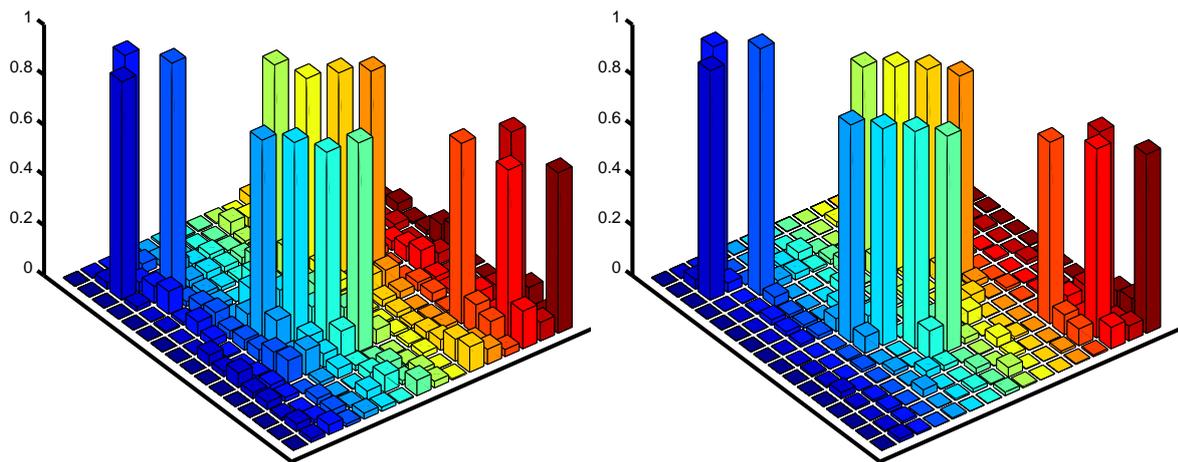


Abbildung 6.14: Gemessene (links) und simulierte (rechts) λ -Matrix der SWAP-Operation nach [29] mit $\Omega_i = 2\pi \cdot 19,45$ Hz. Die Qualität beträgt 79,3% bzw. 83,0%. (Zur Reihenfolge der Zustände siehe Abbildung 6.6.)

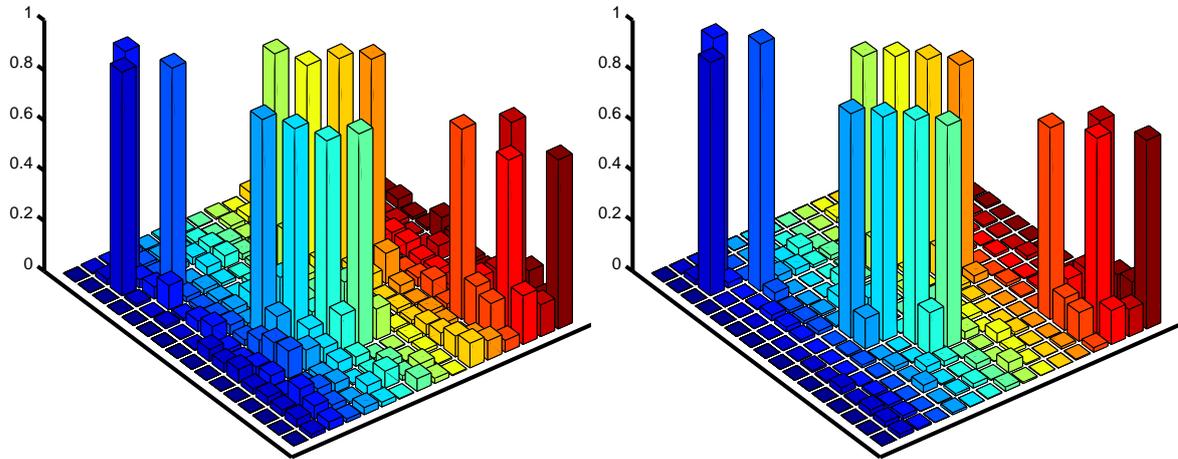


Abbildung 6.15: Gemessene (links) und simulierte (rechts) λ -Matrix der SWAP-Operation nach [29] mit $\Omega_i = 2\pi \cdot 33,33$ Hz. Die Qualität beträgt 81,8% bzw. 85,4%. (Zur Reihenfolge der Zustände siehe Abbildung 6.6.)

Operation	Ω_I [Hz]	Gemessene Qualität [%]	Simulierte Qualität [%]
1	-	94,4	96,9
konv. CNOT	-	93,1	95,9
konv. SWAP	-	84,3	93,7
CNOT	9,725	76,8	80,3
CNOT	19,45	83,1	86,1
CNOT	33,33	85,3	88,7
SWAP	9,725	73,7	77,5
SWAP	19,45	79,3	83,0
SWAP	33,33	81,8	85,4

Tabelle 6.5: Gemessene und simulierte Qualitätsfaktoren der tomographierten Operationen

6.4 Diskussion der Ergebnisse

Generell zeigt sich durchgehend eine sehr gute Übereinstimmung von gemessenen und simulierten Ergebnissen. Die Qualitätsunterschiede liegen bis auf die konventionell ausgeführte SWAP-Operation im Bereich der erwarteten Ungenauigkeit der Prozeß-Tomographie von ca. 2,5%, wie aus der Messung der Einheitsoperation hervorgeht. In den Simulationen berücksichtigt sind die Längen der Pulse sowie ein Relaxationsmodell, welches auf den gemessenen T1- und T2-Zeiten basiert. Nicht berücksichtigt sind Ungenauigkeiten, die durch die chemische Verschiebung der beiden Spins zu Stande kommen: beim Wasserstoffspin in Form eines induzierten Phasenfehlers, beim Kohlenstoffspin in Form einer nicht perfekt ausgeführten H^α -Operation. Die dadurch bedingten Fehler liegen selbst bei Offset-Ungenauigkeiten von 1 Hz in der Größenordnung von 5% der Gesamtqualität. Da sich die experimentellen Offset-Frequenzen nur bis zu einer Genauigkeit von ca. 0,1 Hz bestimmen lassen, kann davon ausgegangen werden, daß dies die Hauptfehlerquelle darstellt. Zusätzliche Fehlerquellen wie Pulsinhomogenitäten tragen zu einer weiteren Reduzierung der Genauigkeit bei, fallen bei den Simulationen jedoch nicht ins Gewicht. Weiterhin geht bei der Präparation der Eingangszustände durch die einheitliche Blockstruktur der Pulssequenzen Intensität verloren, was bei separater Präparierung der Zustände nicht der Fall wäre, da z.B. unnötige Einheitsoperationen wegfielen. Der Vorteil der einheitlichen Struktur der Pulssequenzen liegt jedoch in der einfachen Handhabbarkeit, was den Intensitätsverlust ausgleicht.

Der Unterschied zwischen den experimentellen Ergebnissen und den idealen Operationen ist natürlich auf die Relaxation des realen Systems zurückzuführen. Um diese Relaxationseffekte zu eliminieren, wäre ein Vergleich der gemessenen Spektren mit Referenzspektren nötig, die über die Dauer der Operation den dissipativen Vorgängen im System ausgesetzt sind. Da dies jedoch die absolute Vergleichbarkeit der Pulssequenzen verhindert, wurden die Relaxationseffekte in die Ergebnisse mit aufgenommen. Ein weiterer Vergleich der Pulssequenzen mit einer identischen Sequenz, in der der schwache Kohlenstoffpuls durch harte Pulse bei insgesamt gleichem Hamilton-Operator ersetzt wird, um die chemische Verschiebungsevolution zu refokussieren, ist nicht möglich, da in diesem Fall die Voraussetzung nach Gleichung (6.10) verletzt würde. Aus den gezeigten Ergebnissen geht klar hervor, daß die hier vorgestellte Methode der Prozeß-Tomographie zuverlässige Ergebnisse liefert und damit die in [29] beschriebene Methode experimentell verifiziert werden konnte.

7 Erzeugung pseudoreiner Zustände auf einem 5-Qubit-Molekül

Zur Ausführung vieler bekannter Quantenalgorithmen [54–58] ist ein reiner Zustand als Ausgangszustand notwendig. Während in anderen Quantencomputer-Realisierungen, wie bei Ionenfallen und optischen Systemen, durch das Vorhandensein von nur einem Teilchen ein reiner Zustand gegeben ist, liegt bei der NMR-Spektroskopie mit ihrem Ensemble-Quantencomputing der thermische Ausgangszustand nahe dem maximal gemischten, somit also fernab von einem reinen Zustand. Um dennoch auch hier Quantenalgorithmen nutzen zu können, gibt es zwei Möglichkeiten: zum einen die Herstellung pseudoreiner Zustände [64–72], zum anderen die Konstruktion thermischer Algorithmen, die den thermischen Zustand als Ausgangszustand benutzen [73–75].

Durch die hohe Anzahl identischer Moleküle in einer NMR-Probe, deren Meßsignale sich überlagern, spricht man von einem Erwartungswert-Quantencomputer (*EVQC - Expectation Value Quantum Computer*). NMR-Spektrometer messen die transversalen Anteile der Magnetisierung der Probe. Daher können Zustände präpariert werden, die sich von reinen Zuständen nur durch den Anteil des Einheitsoperators unterscheiden: pseudoreine Zustände.

In diesem Kapitel soll anhand eines 5-Qubit-Moleküls gezeigt werden, wie ein solcher Zustand hergestellt werden kann. Dabei ist zu beachten, daß dieser Prozeß mit einem exponentiellen Signalverlust in Bezug auf die Anzahl der Spins in dem System einhergeht. Durch einen an [71] angelehnten Benchmark-Test kann sowohl die volle Kontrollierbarkeit eines synthetisierten 5-Qubit-Moleküls als auch die Funktionalität eines 6-Kanal-Prototyp-Probenkopfes demonstriert werden.

7.1 Pseudoreine Zustände

Pseudoreine Zustände sind definiert als Zustände, deren Dichtematrix sich von der eines reinen durch ein Vielfaches der Einheitsmatrix unterscheidet. In einem N -Spin-System haben sie folgende Form ([46]):

$$\rho = 2^{-N}(1 - \epsilon)\mathbb{1} + \epsilon|\Phi\rangle\langle\Phi| \quad (7.1)$$

Φ ist dabei ein reiner Zustand der Form $\alpha^{\otimes N}$ bis $\beta^{\otimes N}$, wobei hier wieder die Notation der Zustände entsprechend Abschnitt 6.1.1 gilt. Dadurch ist gewährleistet, daß der Erwartungswert eines Ensembles in einem pseudoreinen Zustand proportional zu dem des dazugehörigen reinen Zustands ist. Da die Eigenwerte der pseudoreinen Dichtematrix sich von der des thermischen Gleichgewichtszustandes unterscheiden, beinhaltet die Erzeugungsprozedur zwangsläufig einen inkohärenten Mittelungsprozeß, der somit nicht unitär implementiert werden kann, und wie aus Gleichung (7.1) hervorgeht, in einem N -Spin-System einen exponentiellen Intensitätsverlust auf $\frac{1}{2^N}$ zur Folge hat.

Experimentell gibt es mehrere Möglichkeiten, einen pseudoreinen Zustand zu präparieren:

1. Bei relativen pseudoreinen Zuständen wird die partielle Spur über ein mit dem System verbundenen Hilfssystem gebildet, so daß das ursprüngliche System nach der Spurbildung in einem pseudoreinen Zustand vorliegt [124]. Diese partielle Spurbildung erfolgt in der NMR-Spektroskopie durch das Entkoppeln eines oder mehrerer Kerne während der Aufnahme.
2. Konditionale pseudoreine Zustände entstehen, indem man Zustände des Systems durch Filterung in Abhängigkeit des Zustandes eines Hilfssystems auswählt [123]. Experimentell wird die Selektion einzelner Submultiplets des Spektrums mittels der Kopplung zu dem Hilfssystem bewerkstelligt. Diese Zustände werden auch *logisch gelabeled* genannt.
3. Zeitlich gemittelte pseudoreine Zustände bestehen aus der Überlagerung der Spektren verschiedener Experimente; ihre Summe stellt einen pseudoreinen Zustand dar [125]. In der NMR-Spektroskopie geschieht dies durch Phasenzyklen.
4. Räumlich gemittelte Zustände lassen durch den Einsatz eines Gradienten räumlich getrennte gemischte Zustände entstehen, deren Signale sich am Ende zu einem pseudoreinen Zustand überlagern [126].
5. Aus einer Mischung der Fälle 2 und 4 kann durch einen Gradienten ein konditioneller logischer Zustand erzeugt werden [71].

7.2 Implementierung räumlich gemittelter Zustände

In dieser Arbeit wurde ein pseudoreiner Zustand auf einem 5-Qubit-Molekül durch räumliche Mittelung (*spatial averaging*) in Anlehnung an [71] präpariert. Diese Methode hat den Vorteil, daß die Präparation in nur einem Experiment erfolgen kann. Außerdem dient sie durch eine einfache Implementierbarkeit als Vergleichstest bei verschiedenen Molekülen und Kopplungstopologien. Ausgehend von einer Anordnung der N Spins in einer linearen Kette und des Anfangszustandes $Z1^{\otimes(N-1)}$ wird durch Abfolge mehrerer halber INEPT-Schritte der Zustand YYYYYX hergestellt, aus dem nun die Anteile der N -fach-Kohärenzen herausgefiltert werden. Durch eine zeitinverse Anwendung der INEPT-Schritte und Auswahlpulse auf den Spins 2 bis N werden so die Zustände $X\alpha^{\otimes(N-1)}$ bis $X\beta^{\otimes(N-1)}$ hergestellt, die auf dem ersten Spin detektiert ein Spektrum mit nur einem Peak liefern. Wird die Kohärenzselektion in der Mitte der Pulssequenz weggelassen, erhält man am Ende den Zustand X1111'. Dieser dient als Referenz zur Feststellung der Güte der präparierten pseudoreinen Zustände. Da das hier verwendete Molekül statt einer linearen eine fast sternförmige Kopplungstopologie aufweist, kann die Gesamtdauer der Pulssequenz verkürzt werden. Ausgehend von dem zentralen ^{19}F -Spin kann der Magnetisierungstransfer auf die Kerne ^1H , ^{31}P und ^{13}C gleichzeitig erfolgen, in seiner Gesamtdauer ist er durch die schwächste der drei Kopplungen J_{FP} , J_{FH} und J_{FC} bestimmt. Dieser Transferschritt verkürzt sich so um den Faktor

$$\frac{1}{\frac{1}{2J_{FP}} + \frac{1}{2J_{FH}} + \frac{1}{2J_{FC}}} = 0,59 \quad (7.2)$$

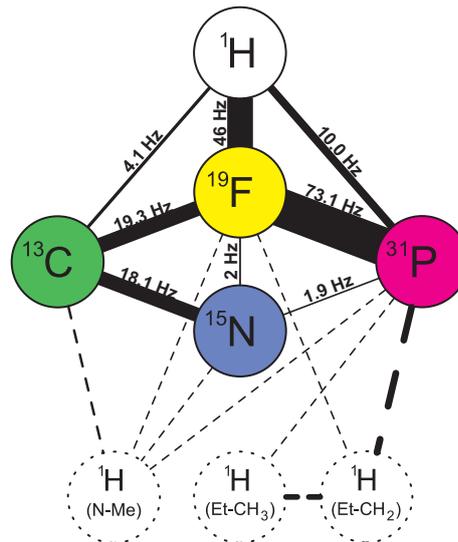


Abbildung 7.1: Topologie und Kopplungen des verwendeten $^{13}\text{C}^{\text{O}}\text{-}^{15}\text{N}$ -Diethyl-(dimethylcarbamoyl)fluormethylphosphonat-Moleküls

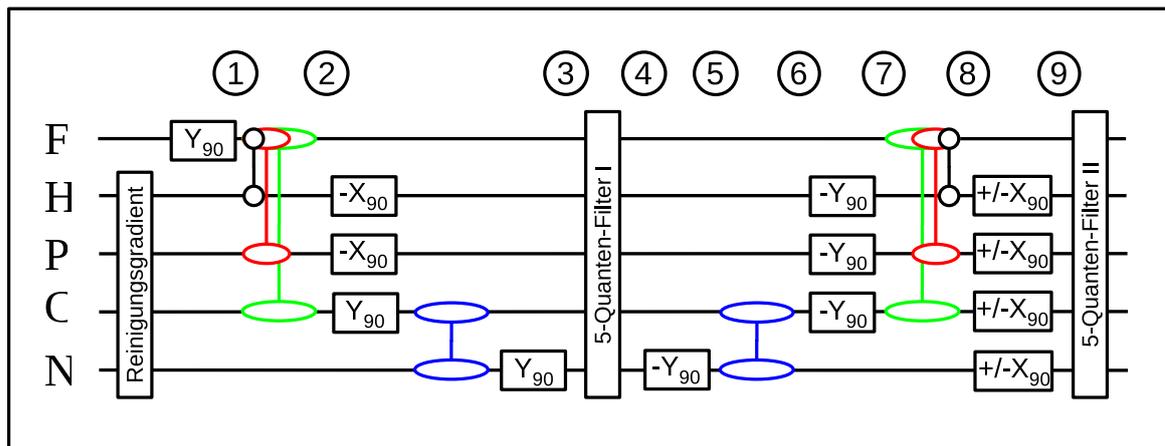


Abbildung 7.2: Schema zur Herstellung eines pseudoreinen Zustands auf dem 5-Qubit-Molekül. Die hier gezeigte Darstellung zeigt den Fall zusammengezogener INEPT-Schritte für den Magnetisierungstransfer vom F-Spin auf die H-, P- und C-Spins. Die Zahlen beziehen sich auf die im Text angegebenen Zustände zu verschiedenen Zeiten während der Pulssequenz.

und kann sowohl beim Aufbau des Operators $YYYYX$ als auch beim Rücktransfer zum Operator $X1111$ benutzt werden. Hierbei sind J_{IK} die Kopplungen zwischen den einzelnen Spins, deren Größen aus Abbildung 7.1 hervorgehen, ebenso wie die Kopplungstopologie. Um die Vergleichbarkeit der Experimente mit der Literatur zu gewährleisten, werden bei der Rückentwicklung nach dem Kohärenzfilter beide Möglichkeiten implementiert. Das Implementierungsschema für fünf Qubits ist in Abbildung 7.2 dargestellt. Das Herausfiltern der 5-fach-Kohärenz erfolgte durch einen Gradientenpuls in der Mitte sowie den Refokussierungspuls am Ende der Pulssequenz. Dabei beläuft

sich das Stärkenverhältnis der Gradientenpulse auf

$$\frac{\sum_{i=(F,H,P,C,N)} \gamma_i}{\gamma_F} = 2,6529 \quad (7.3)$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis der einzelnen Kernspins darstellt. Im Folgenden sind die Zustände des Systems an ausgewählten Stellen der Pulssequenz, wie in Abbildung 7.2 markiert, exemplarisch für die Präparation des Zustands $X \otimes \alpha^{\otimes 4}$ aufgeschrieben. Abweichungen der Vorzeichen sind dabei auf eine ungerade Anzahl von 180-Grad-Entkopplungspulsen zurückzuführen, was für das Ergebnis jedoch keine Rolle spielt.

1 X1111

2 -YZZZ1

3 YYYYYX

4 +0,062 XXXXX -0,062 XXXYY -0,062 XXYXY -0,062 XXYYX
 -0,062 XYXXY -0,062 XYXYX -0,062 XYYXX +0,062 XYYYY
 -0,062 YXXXY -0,062 YXXYX -0,062 YXYXX +0,062 YXYYY
 -0,062 YYXXX +0,062 YYXYY +0,062 YYYXY +0,062 YYYYYX

5 +0,062 XXXXZ -0,062 XXXYY -0,062 XXYXY -0,062 XXYYZ
 -0,062 XYXXY -0,062 XYXYZ -0,062 XYYXZ +0,062 XYYYY
 -0,062 YXXXY -0,062 YXXYZ -0,062 YXYXZ +0,062 YXYYY
 -0,062 YYXXZ +0,062 YYXYY +0,062 YYYXY +0,062 YYYYYZ

6 +0,062 XXXY1 -0,062 XXXYY +0,062 XXYX1 -0,062 XXYXY
 -0,062 XYXX1 +0,062 XYXXY +0,062 XYYY1 -0,062 XYYYY
 +0,062 YXXX1 -0,062 YXXXY -0,062 YXYY1 +0,062 YXYYY
 +0,062 YYXY1 -0,062 YYXYY +0,062 YYYX1 -0,062 YYYXY

7 +0,062 XYYY1 -0,062 XYYYY -0,062 XYZZ1 +0,062 XYZZY
 +0,062 XZYZ1 -0,062 XZYZY +0,062 XZZY1 -0,062 XZZYY
 +0,062 YYYZ1 -0,062 YYYZY +0,062 YYZY1 -0,062 YYZYY
 -0,062 YZYY1 +0,062 YZYYY +0,062 YZZZ1 -0,062 YZZZY

8 +0,062 X1111 -0,062 X111Y -0,062 X11Y1 +0,062 X11YY
 -0,062 X1Y11 +0,062 X1Y1Y +0,062 X1YY1 -0,062 X1YYY
 -0,062 XY111 +0,062 XY11Y +0,062 XY1Y1 -0,062 XY1YY
 +0,062 XYY11 -0,062 XYY1Y -0,062 XYYYY1 +0,062 XYYYYY

9 +0,062 X1111 -0,062 X111Z -0,062 X11Z1 +0,062 X11ZZ
 -0,062 X1Z11 +0,062 X1Z1Z +0,062 X1ZZ1 -0,062 X1ZZZ
 -0,062 XZ111 +0,062 XZ11Z +0,062 XZ1Z1 -0,062 XZ1ZZ
 +0,062 XZZ11 -0,062 XZZ1Z -0,062 XZZZ1 +0,062 XZZZZ

7.3 Experimente

7.3.1 Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden an einem DMX-600-Spektrometer ausgeführt, das mit einem 6-Kanal-Probenkopf ausgerüstet ist, so daß es möglich war, die Kerne ^{19}F , ^1H , ^{31}P , ^{13}C und ^{15}N direkt anzusteuern. Die Schwingkreise für den Fluor- und Wasserstoffspin sind gekoppelt, so daß die Tune- und Match-Einstellungen sich gegenseitig beeinflussen, was einen Kompromiß bei der Einstellung beider Spins erfordert. Die hier bestimmten 90-Grad-Pulse sind durchweg länger als bei konventionellen Probenköpfen. Wegen ihres kleinen gyromagnetischen Verhältnisses und der damit verbundenen geringen Intensität wurde die Pulskalibrierung des Kohlenstoff- und Stickstoffspins indirekt über den Fluorspin durchgeführt. Die ermittelten Pulslängen sowie die Einstrahlfrequenzen der einzelnen Spins sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Durch Shimmen der Probe konnte lediglich eine minimale Linienbreite von 4,5 Hz auf dem Fluor-Kern erreicht werden, was sich in der Nicht-Auflösbarkeit der 2-Hz-Kopplung zwischen dem Fluor- und dem Stickstoffspin äußert. Die Probe selbst besteht aus $^{13}\text{C}^{\text{O}}\text{-}^{15}\text{N}$ -Diethyl-(dimethylcarbamoyl)fluormethylphosphonat gelöst in CD_3OD . Tabelle 7.2 zeigt die gemessenen Relaxationszeiten. Die große Unsicherheit der Stickstoff-Relaxationszeiten resultiert aus dem, trotz 48 durchgeführter Scans, schwachen Signal bei der direkten Detektion dieses Spins. Die Experimente wurden bei einer Temperatur von 293 K durchgeführt und in einem einzigen Scan aufgenommen.

Kern	Basisfrequenz [MHz]	Offset [Hz /ppm]	90-Grad-Puls [μs]
^{19}F	564,940	-115882,1 / -205.12	34,0 @ 0 dB
^1H	600,400	5980,6 / 9.96	24,4 @ 0 dB
^{31}P	243,046	3823,5 / 15.73	23,2 @ 0 dB
^{13}C	150,971	25411,0 / 168.32	31,6 @ 0 dB
^{15}N	60,838	6613,0 / 108.70	59,0 @ 2 dB

Tabelle 7.1: Einstrahlfrequenzen und Pulslängen

7.3.2 Ergebnisse

Abbildung 7.3 zeigt drei Phasen in der Präparation der 5-fach-Kohärenz YYYYX : die Spektren der Operatoren X1111 , -YZZZ1 und XZZZZ . Bei den ersten beiden Operatoren kann auf Grund der Linienbreite von 4,5 Hz die 2-Hz-Kopplung zum Stickstoff nicht aufgelöst werden, daher verschmelzen die 16 Peaks zu acht sichtbaren Peaks. Das Verhältnis der durch Integration bestimmten Intensitäten der Spektren von -YZZZ1 und XZZZZ liefern nur einen ungefähren Anhaltspunkt, da wiederum auf Grund der hohen Linienbreite im Vergleich zum Abstand der Peaks positive und negative Peaks ineinander übergehen und so das Ergebnis verfälschen. Das Verhältnis und somit das Maß für den Intensitätsverlust von -YZZZ1 und XZZZZ in Bezug auf X1111 beträgt gemessen 50,4% bzw. 12,1% und simuliert 58,4% bzw. 11,6%. Abbildung 7.4 zeigt ne-

7 Erzeugung pseudoreiner Zustände auf einem 5-Qubit-Molekül

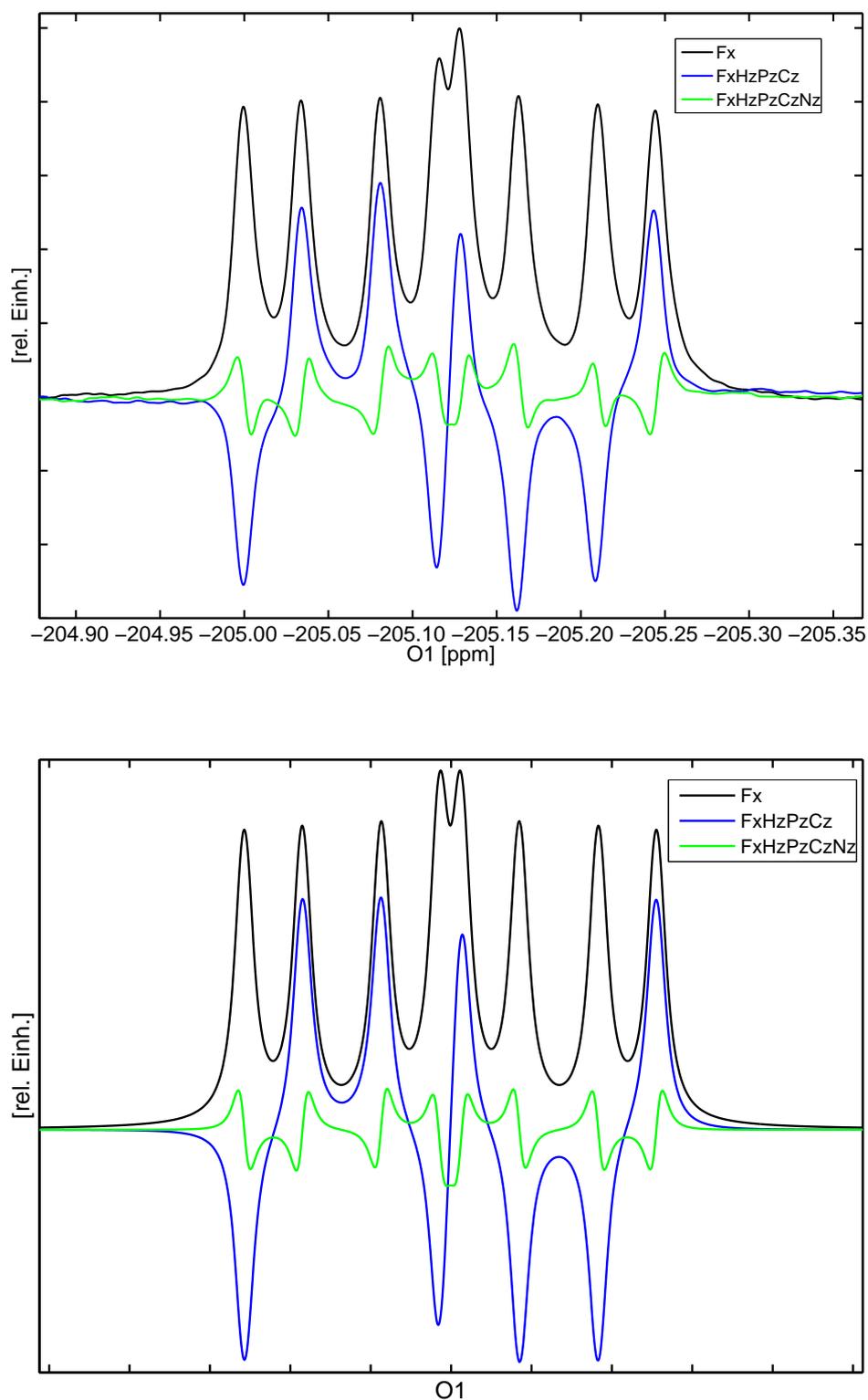


Abbildung 7.3: Die Spektren der Operatoren X_{1111} , $-Y_{ZZZ1}$ und X_{ZZZZ} während der Präparation der 5-fach-Kohärenz Y_{YYYYX} ; oben: gemessen, unten: simuliert. Das Spektrum des Operators Y_{ZZZ1} ist um 90 Grad phasenverschoben, um eine Darstellung der dispersiven Peaks zu vermeiden. Das Verhältnis ihrer Intensitäten in Bezug auf das X_{1111} -Spektrum beträgt 50,4% bzw. 12,1% (gemessen) und 58,4% bzw. 11,6% (simuliert).

Kern	T1-Zeit [s]	T2-Zeit [s]
^{19}F	$2,67 \pm 0,01$	$1,55 \pm 0,02$
^1H	$2,17 \pm 0,22$	$2,76 \pm 0,08$
^{31}P	$3,77 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,01$
^{13}C	$3,10 \pm 0,41$	$1,54 \pm 0,15$
^{15}N	$20,70 \pm 5,48$	$9,83 \pm 3,56$
5-fach Kohärenz	-	$0,016 \pm 0.003$

Tabelle 7.2: Relaxationszeiten der einzelnen Spins und der 5-fach-Kohärenz

ben dem Spektrum des Operators X1111 die 16 einzelnen Peaks der pseudoreinen Zustände $X\alpha^{\otimes 4}$ bis $X\beta^{\otimes 4}$ sowie deren Summe und das Spektrum des Referenzoperators X1111'. Letzterer entsteht durch Weglassen der Gradientenselektion und schließt somit schon Relaxationseffekte sowie Pulsungenauigkeiten während der Pulssequenz ein. Hier wurden bei der Rückentwicklung nach dem Gradienten die drei INEPT-Schritte zusammen ausgeführt, um den Operator -YZZZ1 wieder nach X1111 zu überführen (vgl. Abbildung 7.2).

Das Intensitätsverhältnis zwischen dem Anfangszustand X1111 und dem durch Rückentwicklung ohne Gradient erhaltenen Operator X1111' beträgt 41,5% (gemessen) bzw. 43,4% (simuliert). Das Intensitätsverhältnis der Summe der einzelnen Zustände $X\alpha^{\otimes 4}$ bis $X\beta^{\otimes 4}$ zum Referenzspektrum X1111' beträgt gemessen 78,6%, in der Simulation zeigt sich kein Unterschied. Insgesamt bleiben von der anfänglichen X1111-Magnetisierung so 32,6% (gemessen) bzw. 44,1% (simuliert) übrig. Analog zu Abbildung 7.4 zeigt Abbildung 7.5 die Spektren, die bei einer nacheinander erfolgten Rückentwicklung der INEPT-Schritte entstehen. Das Intensitätsverhältnis zwischen X1111 und X1111' beträgt 41,0% (gemessen) bzw. 38,1% (simuliert), zwischen X1111' und der Summe der Einzelpeaks gemessen 75,5%, bei Simulation ergibt sich kein Unterschied. Insgesamt bleiben von der Intensität des Operators X1111 am Ende 31,0% (gemessen) bzw. 38,1% (simuliert) übrig. Zur besseren Erkennbarkeit der einzelnen pseudoreinen Zustände sind diese noch einmal separat in Abbildung 7.6 dargestellt.

7.4 Diskussion der Ergebnisse

Die pseudoreinen Zustände konnten mit einer maximalen Genauigkeit von 78,6% in Bezug auf das Relaxationseffekte beinhaltende Referenzspektrum hergestellt werden, wobei eine konzentrierte Pulssequenz in Form von zusammengefaßten INEPT-Schritten eine um 3% bessere Ausbeute liefert, obwohl die Gesamtdauer der Pulssequenz sich auf ca. 75% verkürzt hat. Ein Vergleich der Intensität der pseudoreinen Zustände mit der des Anfangsspektrums zeigt, daß ein Großteil der Intensitätsverluste auf Relaxationseffekte zurückzuführen ist (ca. 60%) und nur ein kleiner Teil (ca. 10%) auf Ungenauigkeiten wie Puls- und Gradientenmißkalibrierung. Vor allem die kurze T2-Relaxationszeit des Phosphorspins trägt stark dazu bei. Daher kann als Hauptgrund für die geringe Intensität die Länge der Pulssequenz verantwortlich gemacht werden,

7 Erzeugung pseudoreiner Zustände auf einem 5-Qubit-Molekül

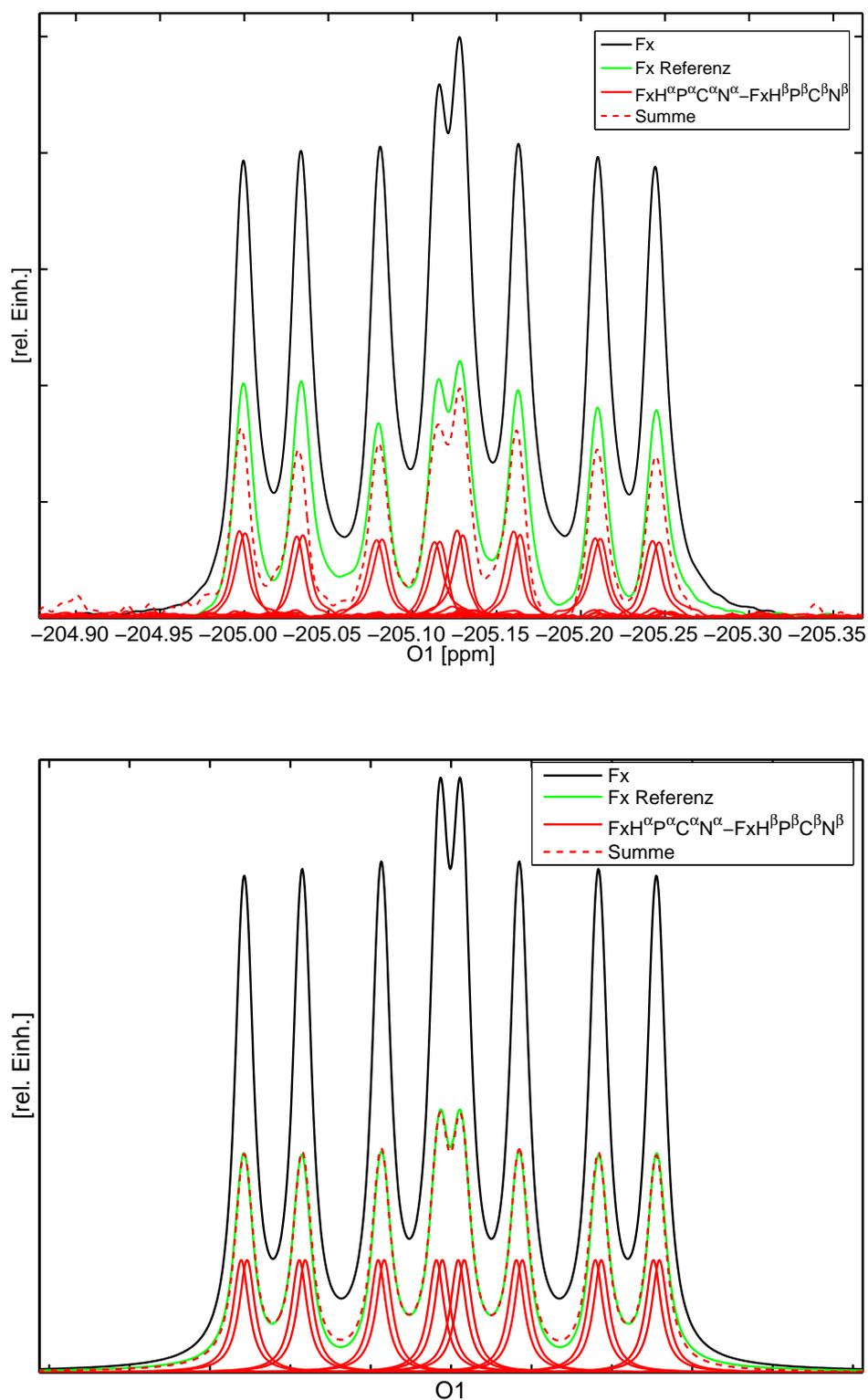


Abbildung 7.4: Spektren der Operatoren X_{1111} , X_{1111}' , der 16 Operatoren $X_{\alpha^{\otimes 4}}$ bis $X_{\beta^{\otimes 4}}$, sowie deren Summe; oben: gemessenen, unten: simuliert. Die Rückentwicklung erfolgt durch zusammengezogene INEPTs. Das Intensitätsverhältnis zwischen X_{1111}' und den einzelnen Peaks beträgt 78,6% (gemessen) bzw. 100% (simuliert), das zwischen X_{1111} und der Summe der einzelnen Peaks 32,6% (gemessen) bzw. 44,1% (simuliert).

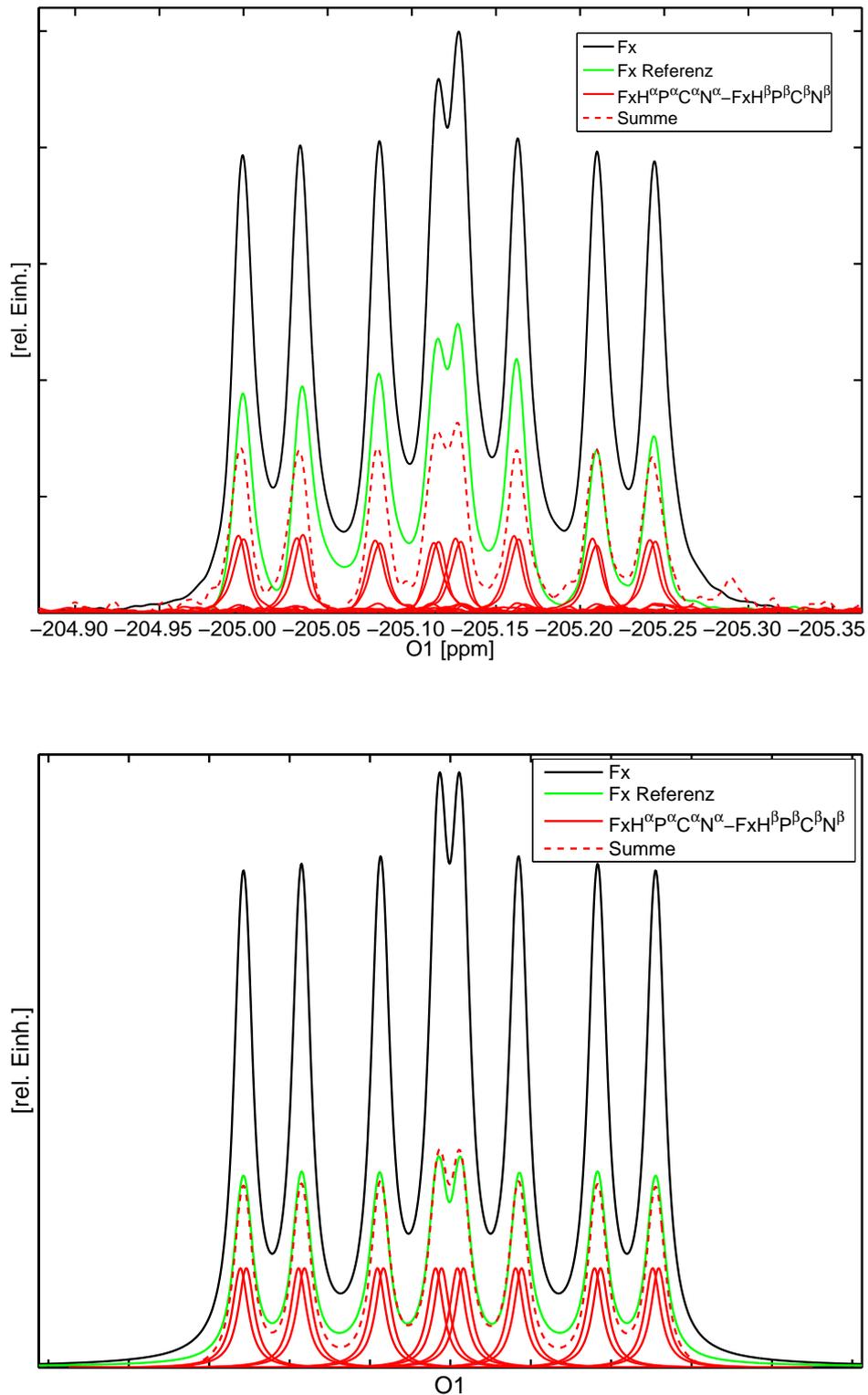


Abbildung 7.5: Spektren der Operatoren X_{1111} , X_{1111}' , der 16 Operatoren $X_{\alpha^{\otimes 4}}$ bis $X_{\beta^{\otimes 4}}$, sowie deren Summe; oben: gemessenen, unten: simuliert. Die Rückentwicklung erfolgt durch sequentiell ausgeführte INEPTs. Das Intensitätsverhältnis zwischen X_{1111}' und den einzelnen Peaks beträgt 75,5% (gemessen) bzw. 100% (simuliert), das zwischen X_{1111} und den einzelnen Peaks 31,0% (gemessen) bzw. 38,1% (simuliert).

7 Erzeugung pseudoreiner Zustände auf einem 5-Qubit-Molekül

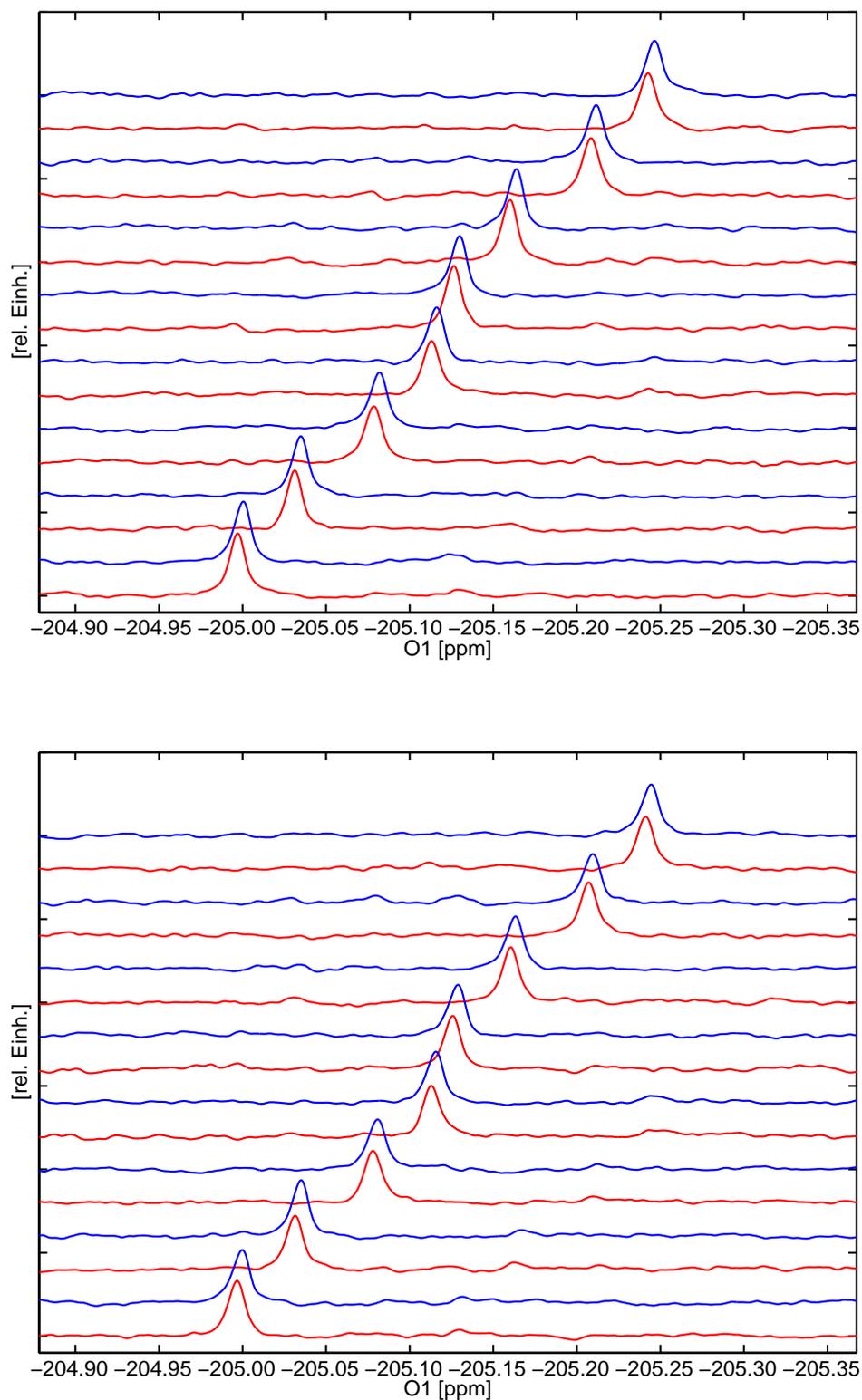


Abbildung 7.6: Die gemessenen 16 pseudoreinen Zustände $X\alpha^{\otimes 4}$ bis $X\beta^{\otimes 4}$ bei Rückentwicklung mit zusammengefaßten INEPTs (oben) und mit sequentiellen INEPTs (unten).

die wiederum durch die Kopplungstopologie und die Kopplungsstärken bestimmt und daher generisch ist. Der zu etwa 10% nicht durch Relaxation bedingte Intensitätsverlust kann teilweise durch die schlecht bestimmbareren Stickstoffpulse erklärt werden, die durch eine direkte Aufnahme kalibriert wurden und daher bis zu 10 % neben der wahren 90-Grad-Pulslänge liegen. Auch die extrem sensible Reaktion der 5-fach-Kohärenz auf das Stärkenverhältnis der beiden Filtergradientenpulse trägt dazu bei. Dieses läßt sich nur auf eine Genauigkeit von 0,01% einstellen, obwohl eine Änderung um diesen Betrag schon deutliche Auswirkungen auf das Spektrum zeigt.

Zur Abweichung der Simulationen von den gemessenen Daten ist festzustellen, daß neben der in der Simulation nicht berücksichtigten nicht idealen Ausführung der Pulse und Gradienten die 1024×1024 Einträge große Relaxationsmatrix nur spärlich durch die erfolgten Relaxationsmessungen ausgefüllt werden konnte. Die hier benutzte Relaxationsmatrix besitzt daher nur Einträge auf der Diagonalen und beinhaltet damit keine Kreuzkorrelationseffekte. Des weiteren wurde bei Mehrfach-Kohärenzen, außer bei der gemessenen 5-fach-Kohärenz, für jeden Operator die jeweils größte Relaxationsrate der in ihm vorkommenden Spinoperatoren angenommen. Da ein großer Unterschied zwischen der Relaxationszeit der 5-fach-Kohärenz und den transversalen Relaxationszeiten der einzelnen Spinoperatoren besteht, kann angenommen werden, daß die hier gewählte Methode zur Festlegung der Relaxationszeiten der 2-, 3- und 4-fach-Kohärenzen einen großen Fehler beinhaltet und die wahren Relaxationszeiten wesentlich kürzer sind, was einen stärkeren Intensitätsverlust der simulierten Spektren bedeuten würde.

8 Der Jones-Algorithmus

Die Erzeugung eines pseudoreinen Quantenzustandes auf einem System erfordert, wie im letzten Kapitel gesehen, einen Aufwand, der exponentiell von der Anzahl der Spins abhängt. Für NMR-Systeme ist es daher erstrebenswert, sogenannte thermische Algorithmen zu entwickeln, die den thermischen Zustand als Eingangszustand benutzen und so die Präparation von pseudoreinen Zuständen umgehen können [74, 127, 128]. In diesem Kapitel wird als thermischer Quantenalgorithmus der Jones-Algorithmus implementiert [77, 78, 129, 130]. Dieser dient zur Approximation des Jones-Polynoms [131], einer Knoteninvarianten, und führt in das Gebiet des topologischen Quantencomputings [132]. Demonstriert wurde die Implementierung des Jones-Algorithmus bereits in einem 2-Spin-System für einen aus drei Strängen bestehenden Knoten [133]. Hier erfolgt jetzt eine Ausdehnung auf ein komplexeres Beispiel, einen Knoten mit 4 Strängen, der zur Implementierung ein 3-Spin-System benötigt.

8.1 Knotentheorie

Ein fundamentales Problem der Knotentheorie besteht in der Frage, ob zwei Knoten zueinander äquivalent sind. Da dies nicht immer offensichtlich ist, bedient man sich der Knoteninvarianten. Diese Größen bleiben unter Reidemeister-Deformationen des Knotens unverändert (Abbildung 8.1). Neben augenscheinlichen Invarianten, wie zum Beispiel der Kreuzungszahl (minimale Anzahl an Überkreuzungen) oder der Entknotungszahl (minimale Anzahl von Kreuzungen, die geändert werden müssen, damit aus dem Knoten ein trivialer Knoten wird) gibt es die sogenannten Knotenpolynome [134]. Zwar läßt sich aus zwei identischen Polynomen nicht die Äquivalenz zweier Knoten folgern, jedoch gilt der Umkehrschluß, daß unterschiedliche Polynome auch auf verschiedene Knoten zurückzuführen sind. Trotz dieser Einschränkung sind die Knotenpolynome ein sehr hilfreiches Mittel zur Unterscheidung von Knoten. Neben dem Alexander-Polynom [135], dem Kauffman-Polynom [136] und dem Homefly-Polynom [137] existiert das Jones-Polynom [131, 132], auf das im Folgenden näher eingegangen werden soll. Dieses Polynom bietet neben seiner Bedeutung als Invariante noch weitere Verwendungsmöglichkeiten, z.B. bei der Abschätzung des Knotenvolumens [138] sowie in der topologischen Quantenfeldtheorie [139].

8.1.1 Knoten, Zopfgruppen, die Temperley-Lieb-Algebra und das Jones-Polynom

Definition 1 :

Als Knoten bezeichnet man einen geschlossenen, einfachen Polygonzug im \mathbb{R}^3 .

Ein geschlossener Polygonzug ist die Vereinigung der Verbindungen einzelner geordneter Punkte p_k im \mathbb{R}^3 . *Einfach* heißt der Polygonzug genau dann, wenn jede Verbindung

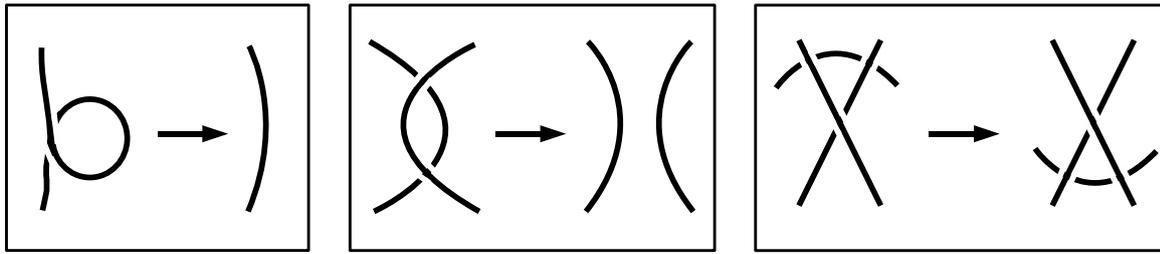


Abbildung 8.1: Die drei Reidemeister-Transformationen zur Deformation eines Knotens

zweier Punkte die Endpunkte zweier anderer Verbindungen berührt. Die triviale Form eines Knotens ist dabei ein Kreis. Sind mehrere nicht verbundene Polygonzüge miteinander verwoben, spricht man von einer Verschlingung. Zur Darstellung eines Knotens wird dieser unter Beibehaltung der Über- und Unterkreuzungen auf eine Ebene projiziert. Zwei Knoten heißen äquivalent, wenn sie durch Deformationen ineinander überführt werden können, ohne daß dabei ein Polygonzug durchtrennt wird. Alle möglichen Deformationen lassen sich in drei grundlegenden Formen zusammenfassen, den drei Reidemeister-Transformationen [140] (siehe Abbildung 8.1).

Satz 1 :

Zwei Knoten sind genau dann zueinander äquivalent, wenn und nur wenn ihre Knotenprojektionen durch endliche Abfolge von Reidemeister-Transformationen und deren Inversen ineinander überführt werden können.

Damit wird ein Weg zur Unterscheidung verschiedener Knoten eröffnet. Für eine systematischere Herangehensweise benötigt man eine eindeutige Abbildung von derselben Art von Knoten auf dasselbe mathematische Objekt. Dazu muß zunächst eine mathematische Darstellung für einen Knoten gefunden werden. Dies geschieht mittels der Zopfgruppe B_n .

Definition 2 :

Die Zopfgruppe B_n mit n Strängen ist die Gruppe, die durch die Elemente b_1, b_2, \dots, b_{n-1} generiert wird, die wiederum durch folgende Relationen definiert sind:

$$b_i b_{i+1} b_i = b_{i+1} b_i b_{i+1} \quad \text{für } 1 \leq i < n \quad (8.1)$$

$$b_i b_j = b_j b_i \quad \text{für } |i - j| \geq 2 \quad (8.2)$$

Abbildung 8.2 zeigt die Generatoren der Gruppe B_n . Ein Zopf läßt sich nun aus den Generatoren b_1, b_2, \dots, b_{n-1} und deren Inversen $b_1^{-1}, b_2^{-1}, \dots, b_{n-1}^{-1}$ zusammensetzen als

$$\beta = \prod_{i=1}^l b_{j(i)}^{\epsilon(i)} = b_{j(1)}^{\epsilon(1)} b_{j(2)}^{\epsilon(2)} \dots b_{j(l)}^{\epsilon(l)} \quad (8.3)$$

Die Summe der $\epsilon(i)$ definiert dabei die Kreuzungszahl $W(\beta)$. Um aus der Darstellung des Zopfes β einen Knoten zu erhalten, bildet man den Abschluß bzw. die Spur des Zopfes β^{tr} , indem man die Strangenden so verbindet, daß bei n Strängen $i = 1 \dots n$ jeweils das obere und untere Ende des Stranges i miteinander verbunden wird. Nach dem Theorem von Alexander ist die Umformung eines Knotens in einen Zopf universell und reversibel.

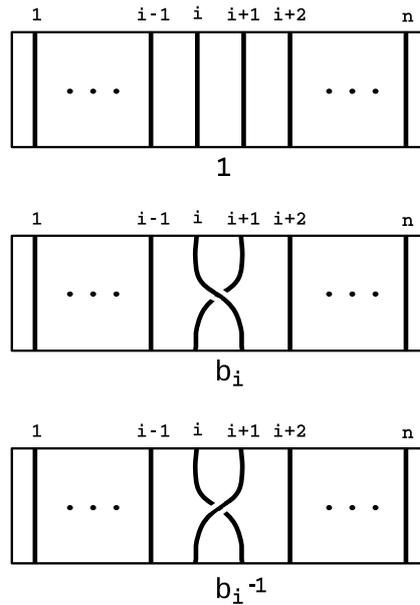


Abbildung 8.2: Generatoren der Zopfgruppe mit n Strängen. Ein Element hat die Form eines Kastens mit jeweils n Punkten an Ober- und Unterseite, die durch n kontinuierliche Linien, genannt Stränge, verbunden sind.

Satz 2 :

Jeder Knoten ist der Abschluß eines Zopfes.

Die Markov-Transformationen

$$\text{M1: } \beta \rightarrow \beta' = b_i^{\pm 1} \beta b_i^{\mp 1} \quad \text{für } 1 \leq i < n \quad (8.4)$$

$$\text{M2: } \beta \rightarrow \beta' = \beta b_{n+1}^{\pm 1} \quad \text{für } b_{n+1}^{\pm 1} \in B_{n+1} \quad (8.5)$$

liefern dabei ein Mittel zur Bestimmung der Äquivalenz zweier Knoten.

Satz 3 :

Zwei Zöpfe β_1 und β_2 erzeugen unter Abschluß denselben Knoten, wenn und nur wenn sie durch eine endliche Abfolge von Markov-Transformationen ineinander überführt werden können.

Für die Definition des Jones-Polynoms wird nun eine Algebra, die Temperley-Lieb-Algebra, und eine geeignete Funktion, die Markov-Spur, gewählt, die die Jones-Repräsentation der Generatoren der Zopfgruppe durch Elemente der Temperley-Lieb-Algebra auf den Raum der komplexen Zahlen abbildet. Abbildung 8.3 zeigt die Generatoren der Temperley-Lieb-Algebra.

Definition 3 :

Sei d eine beliebige komplexe Zahl. Dann ist für jede positive ganze Zahl n die Temperley-Lieb-Algebra $TL_n(d)$, bestehend aus der Identität und den Symbolen E_1, E_2, \dots, E_{n-1} , definiert durch die Beziehungen

$$E_i E_{i\pm 1} E_i = E_i \quad \text{für } 1 \leq i < n \quad (8.6)$$

$$E_i E_j = E_j E_i \quad \text{für } |i - j| \geq 2 \quad (8.7)$$

$$E_i^2 = d E_i \quad \text{für } 1 \leq i < n \quad (8.8)$$

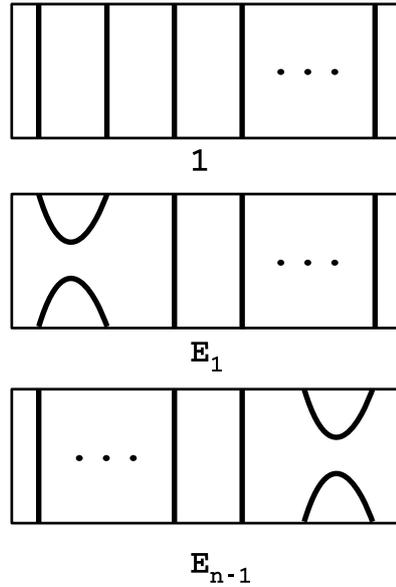


Abbildung 8.3: Die Generatoren der Temperley-Lieb-Algebra $TL_n(d)$

Definition 4 :

Die Markov-Spur ist definiert als eine Abbildung $Tr_n : TL_n(d) \rightarrow \mathbb{C}$ von der Temperley-Lieb-Algebra auf den Raum der komplexen Zahlen, die folgenden Bedingungen genügt:

$$Tr_n(1) = 1 \tag{8.9}$$

$$Tr_n(XY) = Tr_n(YX) \text{ für alle } X \text{ und } Y \text{ in } TL_n(d) \tag{8.10}$$

$$\text{Ist } X \in TL_n(d), \text{ dann gilt: } Tr_{n+1}(XE_n) = \frac{1}{d}Tr_n(X) \tag{8.11}$$

Des weiteren ist die Jones-Repräsentation der Generatoren der Zopfgruppe durch Elemente der Temperley-Lieb-Algebra zu definieren.

Definition 5 :

Seien d und A beliebige komplexe Zahlen, so daß gilt: $d = -A^2 - A^{-2}$, weiterhin sei $TL_n(d)$ die dazugehörige Temperley-Lieb-Algebra und B_n die Zopfgruppe mit n Strängen. Dann ist die Jones-Repräsentation $\rho_A : B_n \rightarrow TL_n(d)$ der Zopfgruppenelemente gegeben durch:

$$b_i \rightarrow AE_i + A^{-1}1 \tag{8.12}$$

$$b_i^{-1} \rightarrow A^{-1}E_i + A1 \tag{8.13}$$

wobei b_1, b_2, \dots, b_{n-1} die Generatoren der Zopfgruppe und E_1, E_2, \dots, E_{n-1} die Generatoren der Temperley-Lieb-Algebra darstellen.

Das Jones-Polynom $V_{\beta^{Tr}}(t)$ des Knotens β^{Tr} , ein Laurent-Polynom definiert auf dem Ring $\mathbb{Z}[t, t^{-1}]$, ist nun gegeben durch

$$V_{\beta^{Tr}}(t) = -A^{2W(\beta)}d^{n-1}Tr(\rho_A(\beta)) \tag{8.14}$$

wobei $t = A^{-4}$ ist, $W(\beta)$ die Kreuzungszahl und $Tr_n(\rho_A(\beta))$ die Markov-Spur der Jones-Repräsentation ρ_A des Zopfes β . Da sich $W(\beta)$ und d^{n-1} leicht bestimmen lassen, bleibt als Schwierigkeit die Berechnung von $Tr_n(\rho_A(\beta))$. Für einfache Knoten

kann diese Spur direkt aus dem Knotendiagramm berechnet werden [78], allerdings erfordert dies einen exponentiell ansteigenden Aufwand, da sich durch jede Überkreuzung die Anzahl der Jones-Repräsentationen verdoppelt. Wird die Berechnung der Spur allerdings durch einen Quantenalgorithmus ausgeführt [77], so skaliert dessen Komplexität nur linear mit der Anzahl der Überkreuzungen.

8.1.2 Unitäre Darstellung der Temperley-Lieb-Algebra

Zur Implementierung des Algorithmus in Form einer Pulssequenz wird zunächst eine Darstellung der Jones-Repräsentation der Elemente der Temperley-Lieb-Algebra in Form unitärer Matrizen benötigt. Diese erhält man unter Verwendung eines Pfadmodells. Dazu werden die Elemente von $TL_n(d)$ in $n + 1$ Bereiche aufgeteilt, deren Grenzen durch die n Punkte am oberen und unteren Rand der Graphen gegeben sind. Jeder dieser Bereiche entspricht nun einem Punkt auf einem linearen Graphen. Speziell für vier Stränge ergibt sich so ein Graph mit fünf Punkten. Die Dimension der unitären Darstellung ist durch die Anzahl der Möglichkeiten gegeben, ausgehend von $2^4 = 16$ Basisvektoren in binärer Darstellung $|0000\rangle$ bis $|1111\rangle$, unter der Vorschrift, daß 1 einen Schritt nach rechts und 0 einen Schritt nach links bedeutet und dabei zu jeder Zeit innerhalb des Graphs zu bleiben. So ergibt sich ein 6-dimensionaler Unterraum, bestehend aus den Basisvektoren

$$|1111\rangle, |1100\rangle, |1010\rangle, |1110\rangle, |1101\rangle, |1011\rangle$$

Die Reihenfolge der Basisvektoren ist dabei unwesentlich, zu Gunsten einer einfachen experimentellen Implementierung werden diese jedoch in oben genannter Reihenfolge angeordnet, um eine blockdiagonale Darstellung der Matrizen zu erzeugen, wie weiter unten zu sehen ist. Mittels der Abbildung

$$\begin{aligned}\Phi_i|\dots 00\dots\rangle &= 0 \\ \Phi_i|\dots 01\dots\rangle &= \frac{\lambda_{z_i-1}}{\lambda_{z_i}}|p_i|01\rangle + \frac{\sqrt{\lambda_{z_i+1}\lambda_{z_i-1}}}{\lambda_{z_i}}|p_i|10\rangle \\ \Phi_i|\dots 10\dots\rangle &= \frac{\lambda_{z_i+1}}{\lambda_{z_i}}|p_i|10\rangle + \frac{\sqrt{\lambda_{z_i+1}\lambda_{z_i-1}}}{\lambda_{z_i}}|p_i|01\rangle \\ \Phi_i|\dots 11\dots\rangle &= 0\end{aligned}$$

auf die Basisvektoren, die an den Stellen i und $i + 1$ eine Bitkombination 01 oder 10 haben, ergeben sich die Einträge der Matrix Φ_i . z_i ist dabei der Eintrag an der i -ten Stelle des Bitstrings des Basisvektors und $\lambda_l = \sin(2l\theta)$, wobei $\lambda_i = 0$ für $i \leq 0$. Nach [141] beschränkt sich der Definitionsbereich nicht auf diskrete Werte [77], sondern in Abhängigkeit der Stranganzahl existieren kontinuierliche Definitionsbereiche, auf denen die Abbildungen $U = A\Phi + A^{-1}$ unitär sind. Für den Fall von vier Strängen ist dieser $|\theta| \leq \frac{\pi}{8}$, weiterhin ist U symmetrisch um den Nullpunkt, daher kann sich die Implementierung auf den Bereich $[0 \dots \frac{\pi}{8}]$ beschränken. Wählt man nun $A = e^{i\theta}$, ist auch $d = -2 \cos(2\theta)$ festgelegt, so daß sich folgende unitäre Matrizen cU_i ergeben ($s \equiv \sin$):

$$cU_1(\theta) = \begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -e^{i\theta} \frac{s(4\theta)}{s(2\theta)} + e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-i\theta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e^{i\theta} \frac{s(4\theta)}{s(2\theta)} + e^{-i\theta} & 0 \end{pmatrix}$$

$$cU_2(\theta) = \begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -e^{i\theta} \frac{s(6\theta)}{s(4\theta)} + e^{-i\theta} & -e^{i\theta} \sqrt{\frac{s(6\theta)s(2\theta)}{s(4\theta)}} + e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -e^{i\theta} \sqrt{\frac{s(6\theta)s(2\theta)}{s(4\theta)}} + e^{-i\theta} & -e^{i\theta} \frac{s(2\theta)}{s(4\theta)} + e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -e^{i\theta} \frac{s(6\theta)}{s(4\theta)} + e^{-i\theta} & -e^{i\theta} \sqrt{\frac{s(6\theta)s(2\theta)}{s(4\theta)}} + e^{-i\theta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -e^{i\theta} \sqrt{\frac{s(6\theta)s(2\theta)}{s(4\theta)}} + e^{-i\theta} & -e^{i\theta} \frac{s(2\theta)}{s(4\theta)} + e^{-i\theta} \end{pmatrix}$$

$$cU_3(\theta) = \begin{pmatrix} e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -e^{i\theta} \frac{s(4\theta)}{s(2\theta)} + e^{-i\theta} & -e^{i\theta} \sqrt{\frac{s(8\theta)s(4\theta)}{s(6\theta)}} + e^{-i\theta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -e^{i\theta} \frac{s(8\theta)}{s(6\theta)} + e^{-i\theta} & -e^{i\theta} \sqrt{\frac{s(8\theta)s(4\theta)}{s(6\theta)}} + e^{-i\theta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -e^{i\theta} \sqrt{\frac{s(8\theta)s(4\theta)}{s(6\theta)}} + e^{-i\theta} & -e^{i\theta} \frac{s(8\theta)}{s(6\theta)} + e^{-i\theta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & e^{-i\theta} \end{pmatrix}$$

8.2 Thermischer Algorithmus

Wie in Abschnitt 8.1.1 beschrieben, besteht die Aufgabe des Quantenalgorithmus darin, die Spur einer unitären Matrix zu berechnen. Dies kann geschickt gelöst werden, indem man die in [73, 74] beschriebene Methode verwendet. Dazu ist eine kontrollierte Implementierung der gewünschten Operation nötig, was ein um einen Spin größeres System voraussetzt. Ausgehend vom thermischen Anfangszustand eines n -Spin-Systems

$$\rho_0 = I_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \mathbb{1} \quad (8.15)$$

wird durch einen 90-Grad-Puls der Zustand

$$\rho_1 = I_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \mathbb{1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \mathbb{1} \\ \mathbb{1} & 0 \end{pmatrix} \quad (8.16)$$

hergestellt. Danach wird die gewünschte Operation kontrolliert ausgeführt, die das System in den Zustand

$$\rho_f = cU_m \cdots cU_1 \rho_1 cU_1^\dagger \cdots cU_m^\dagger = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & U^\dagger \\ U & 0 \end{pmatrix} \quad (8.17)$$

überführt. Durch die Messung von I^- erhält man die gewünschte Spur $Tr(U^\dagger)$

$$\begin{aligned} \frac{1}{n} Tr\{(I^-)^\dagger \rho_f\} &= \frac{1}{n} Tr\left\{ \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ \mathbb{1} & 0 \end{pmatrix}^\dagger \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & U^\dagger \\ U & 0 \end{pmatrix} \right\} \\ &= \frac{1}{n} Tr\left\{ \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & U^\dagger \end{pmatrix} \right\} = \frac{1}{2n} Tr\{U^\dagger\} \end{aligned} \quad (8.18)$$

8.3 Implementierung des Algorithmus

Der hier implementierte Knoten (Abbildung 8.4) stellt einen einfachen, jedoch nicht trivialen Typ dar, der vier Stränge benötigt. Durch die Elemente der Zopfgruppe ausgedrückt, stellt er sich da als:

$$\beta = b_1 b_2^{-1} b_1 b_3 b_2^{-1} b_3 \quad (8.19)$$

Bei der Implementierung der unitären Matrizen macht man sich deren Blockstruktur zu Nutze, die es erlaubt, die einzelnen Blöcke separat auszuwerten und anschließend die erhaltenen Spuren zu addieren. So kann die Größe des benötigten Spinsystems hier auf drei Spins reduziert werden, was den experimentellen Aufwand deutlich verringert. Als experimentell gute Wahl stellte sich die gemeinsame Implementierung der 1- und 3-dimensionalen Blöcke sowie separat davon die Implementierung des 2-dimensionalen Blocks heraus. Im Folgenden bezeichnet der Index 13 die kontrollierten unitären Matrizen des (1+3)-dimensionalen, der Index 2 die des 2-dimensionalen Unterraums. Es

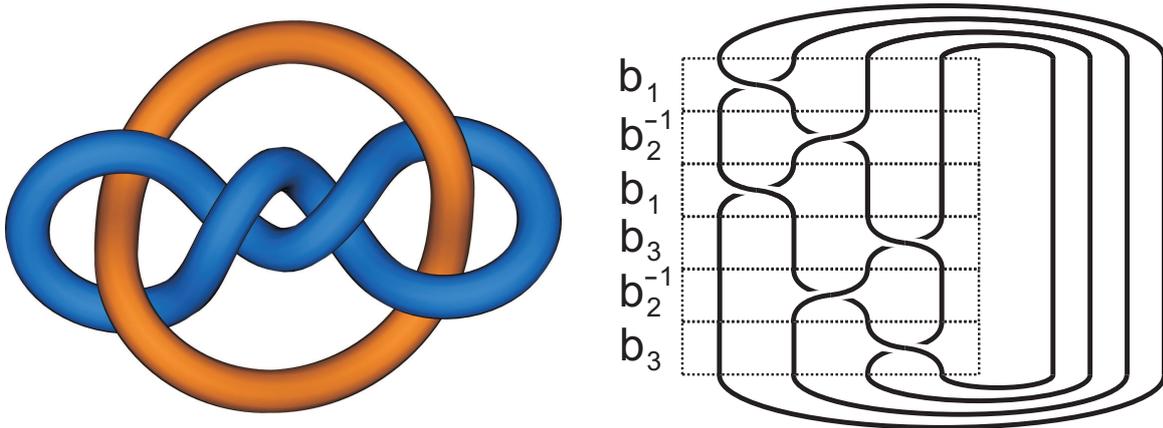


Abbildung 8.4: Der Knoten '6.2.3' (links) und die Darstellung durch Elemente der Zopfgruppe (rechts)

wird die Operatornotation aus Abschnitt 6.1.1 benutzt. Durch eine numerische Analyse der Matrizen cU für $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{8}$ ergibt sich für cU_{13}^1 folgender Hamilton-Operator:

$$\mathcal{H}_{13}^1 = \alpha(\theta)(-1Z1 - 11Z + ZZ1 + Z1Z + 1ZZ - ZZZ) - \alpha'(\theta)Z11 \quad (8.20)$$

Das bedeutet, daß neben Z-Rotationen auf den einzelnen Spins alle bilinearen ZZ-Operationen und eine ZZZ-Operation ausgeführt werden müssen. Für $cU_{13}^{2\dagger}$ ergibt sich analog:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{13}^2 = & \alpha(\theta)(1Z1 - ZZ1) + \alpha'(\theta)Z11 + a(\theta)(-11Z + Z1Z + 1ZZ - ZZZ) \quad (8.21) \\ & + b(\theta)(-11X + Z1X + 1ZX - ZZX) \end{aligned}$$

a und b sind hier durch den Winkel $\beta = \arctan(\frac{a}{b})/\pi$ verknüpft, so daß sich $cU_{13}^{2\dagger}$ aus cU_{13}^1 durch eine vor- und nachgeschaltete 11Y-Rotation um den Winkel β sowie durch die Invertierung der Terme Z11, 1Z1 und ZZ1 ergibt. Für cU_{13}^3 erhält man:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{13}^3 = & \alpha(\theta)(-1ZZ + ZZZ) - \alpha'(\theta)Z11 + c(\theta)(1Z1 - 11Z - ZZ1 + Z1Z) \quad (8.22) \\ & + d(\theta)(1XX + 1YY - ZXX - ZYY) \end{aligned}$$

wobei c und d durch den Winkel $\gamma = \arctan(\frac{c}{d})/\pi$ verknüpft sind. In diesem Fall gilt $cU_{13}^3 = V^3 cU_{13}^1 V^{3\dagger}$ mit $V^3 = \exp(-i\gamma(1XY))CNOT_{23}$.

Der Fall für den 2-dimensionalen Unterraum vereinfacht sich dadurch, daß hier $cU_2^1 = cU_2^3$ ist. Da es sich effektiv nur um ein 2-Spin-System handelt, das in ein 3-Spin-System eingebettet ist, sehen die Hamilton-Operatoren der Operationen entsprechend einfach aus:

$$\mathcal{H}_2^1 = \alpha(\theta)(-1Z1 + ZZ1) - \alpha'(\theta)Z11 \quad (8.23)$$

$$\mathcal{H}_2^2 = \alpha'(\theta)Z11 + a(\theta)(-1Z1 + ZZ1) + b(\theta)(-1X1 + 1X1) \quad (8.24)$$

Wieder gilt $\beta = \arctan(\frac{a}{b})/\pi$, so daß sich $cU_2^{2\dagger}$ auch hier durch Inversion des Z11-Terms und Anwendung eines vor- und nachgeschalteten 1Y1-Puls um den Winkel β durch

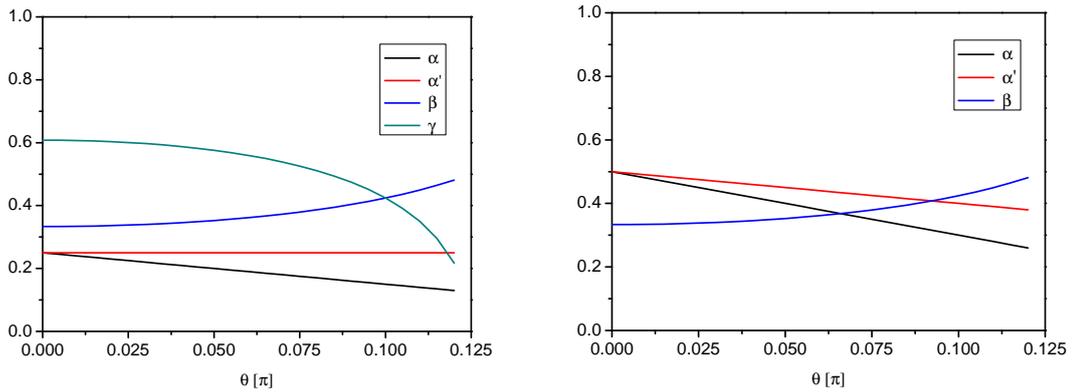


Abbildung 8.5: Die Winkel α , α' , β und γ in Abhängigkeit von Θ für den (3+1)-dimensionalen Fall (links) und den 2-dimensionalen Fall (rechts)

cU_2^1 implementieren läßt. Die Winkel α , β und γ können Abbildung 8.5 entnommen werden.

Um die Operationen möglichst zeitsparend zu implementieren, können die ZZ-Operationen des (3+1)-dimensionalen Systems zusammengefaßt werden. Somit müssen nicht alle Evolutionsperioden nacheinander ausgeführt werden, sondern durch Lösen des Gleichungssystems

$$\begin{pmatrix} J_{12} & J_{13} & J_{23} \\ -J_{12} & J_{13} & -J_{23} \\ -J_{12} & -J_{13} & J_{23} \\ J_{12} & -J_{13} & -J_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pm\alpha \\ \alpha \\ \alpha \\ \alpha \end{pmatrix} \quad (8.25)$$

werden zeitoptimale Implementierungen sowohl für $ZZ1 + Z1Z + 1ZZ$ als auch für $-ZZ1 + Z1Z + 1ZZ$ gefunden. In beiden Fällen werden drei Evolutionsperioden mit jeweils zwei invertierten Kopplungen benötigt. Im ersten Fall führt dies zu einer Zeitersparnis von 80% gegenüber der konsekutiven Ausführung, im zweiten ist die Dauer zwar genauso lang wie alle einzelnen drei ZZ-Operationen zusammen, jedoch kann hier auf diese Weise im Endeffekt nur eine einzelne Kopplung invertiert werden, was sonst in dieser Zeit nicht möglich ist.

8.4 Experimente

8.4.1 Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden an einem Bruker-DMX-600-Spektrometer durchgeführt mit dem im letzten Kapitel beschriebenen 6-Kanal-Probenkopf. Als Probe diente das auch schon zuvor benutzte Molekül, allerdings nur mit markiertem Fluor-, Wasserstoff- und Phosphorkern. Die Kopplungstopologie entspricht der in Abbildung 7.1 dargestellten. Die Frequenzen der Kerne, die 90-Grad-Pulse und die Relaxationszeiten sind den Tabellen 8.1 und 8.2 zu entnehmen. Die Messungen wurden bei 293 K in Form eines

Pseudo-2D-Experiments durchgeführt mit 25 Punkten in der T1- und 4096 Punkten in der T2-Dimension. Die Pulssequenzen der kontrollierten Operationen sind in Anhang 11.2 aufgelistet.

Kern	Basisfrequenz [MHz]	Offset [ppm]	90-Grad-Puls [μs]
^{19}F	564,940	-208,95	25,5 @0dB
1H	600,400	6,03	25,25 @0dB
^{31}P	243,046	11,85	23,0 @0dB

Tabelle 8.1: Einstrahlfrequenzen und Pulslängen

Kern	T1-Zeit [s]	T2-Zeit [s]
^{19}F	$2,01 \pm 0,01$	$1,35 \pm 0,01$
1H	$2,89 \pm 0,08$	$1,87 \pm 0,04$
^{31}P	$3,46 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,03$

Tabelle 8.2: Relaxationszeiten der Spins

8.4.2 Ergebnisse

Es wurden sowohl die einzelnen Operationen als auch die gesamte Knotenoperation aufgenommen. Alle Ergebnisse sind zur besseren Vergleichbarkeit auf Eins normiert. Die Abbildungen 8.6 bis 8.8 geben die Spur der Operationen cU_{13}^1 , $cU_{13}^{2\dagger}$ und cU_{13}^3 wieder. Dabei zeigt sich bei der Operation cU_{13}^1 eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Simulationen. Dies gilt auch für die Operationen $cU_{13}^{2\dagger}$ und cU_{13}^3 , obwohl die Meßwerte hier bei kleinen Winkeln θ etwas zu klein sind. Bei der Gesamtoperation im (3+1)-dimensionalen Fall (Abbildung 8.9) entspricht der Verlauf des Realteils in etwa dem der Simulation, obwohl die Meßwerte für die Winkel nahe 0 und $\frac{\pi}{8}$ zu klein sind. Für den Imaginärteil gibt es jedoch nahezu für den gesamten Winkelbereich keine Übereinstimmung, erst für $\theta \rightarrow \frac{\pi}{8}$ zeigen Simulation und Experiment das gleiche Verhalten. Auch bei der Implementierung des 2-dimensionalen Falles entsprechen alle Ergebnisse sehr genau den theoretischen Simulationen (Abbildungen 8.10 bis 8.12), jedoch zeigt auch hier der Realteil der Gesamtoperation eine Abweichung im mittleren Wertebereich von θ . Aus den Ergebnissen der Gesamtoperationen für den (3+1)-sowie den 2-dimensionalen Fall läßt sich nun das Jones-Polynom des gesamten Knotens zusammensetzen (Abbildung 8.13). Der Realteil stimmt bis auf eine kleine Abweichung für kleine Winkel ebenfalls sehr gut mit der Simulation überein. Der Imaginärteil entspricht auf Grund der Abweichung des (3+1)-dimensionalen Falls nur für Winkel nahe 0 und $\frac{\pi}{8}$ dem simulierten Verhalten.

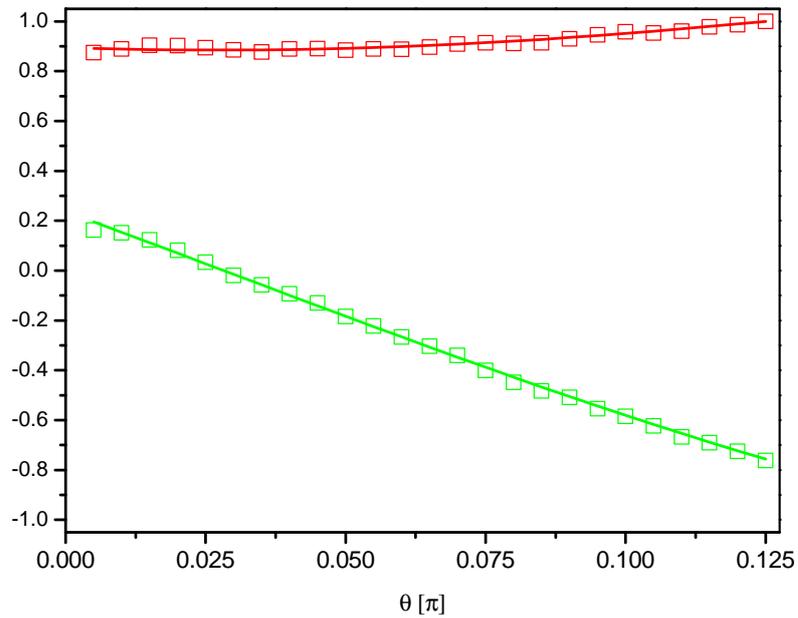


Abbildung 8.6: Real- (rot) und Imaginärteil (grün) der Spur für die Operation cU_{13}^1 . Die simulierten Ergebnisse sind als durchgezogene Linie dargestellt, die Messwerte als Quadrate.

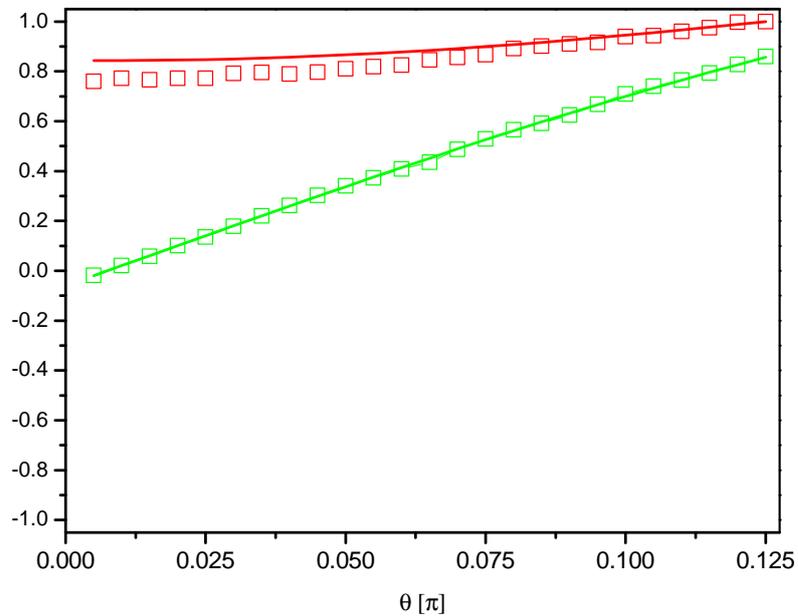


Abbildung 8.7: Real- (rot) und Imaginärteil (grün) der Spur für die Operation $cU_{13}^{2\dagger}$. Die simulierten Ergebnisse sind als durchgezogene Linie dargestellt, die Messwerte als Quadrate.

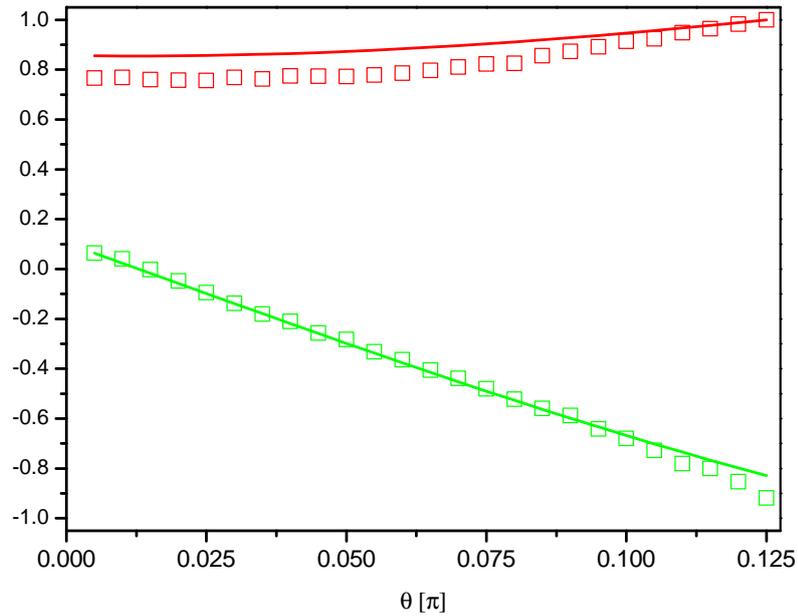


Abbildung 8.8: Real- (rot) und Imaginärteil (grün) der Spur für die Operation cU_{13}^3 . Die simulierten Ergebnisse sind als durchgezogene Linie dargestellt, die Messwerte als Quadrate.

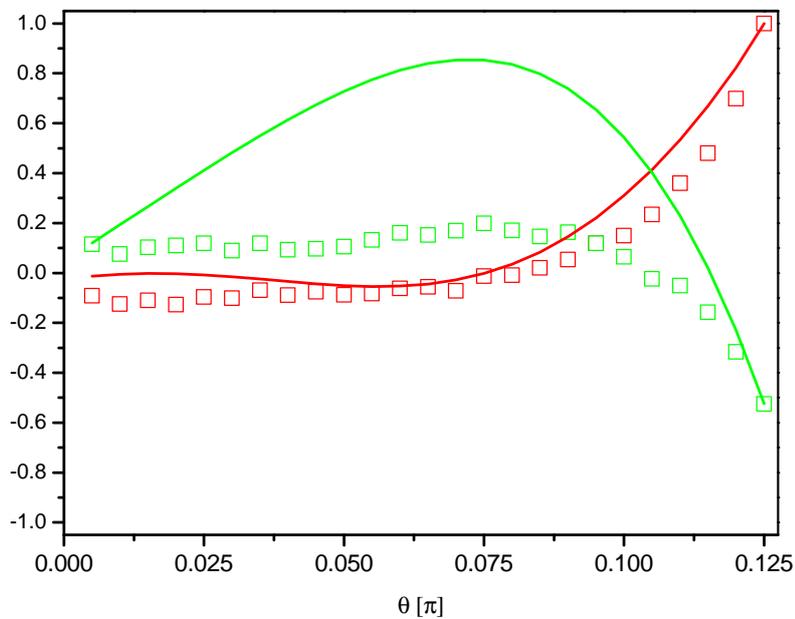


Abbildung 8.9: Real- (rot) und Imaginärteil (grün) der Spur für die Gesamtoperation $cU_{13}^3 cU_{13}^{2\dagger} cU_{13}^3 cU_{13}^1 cU_{13}^{2\dagger} cU_{13}^1$. Die simulierten Ergebnisse sind als durchgezogene Linie dargestellt, die Messwerte als Quadrate.

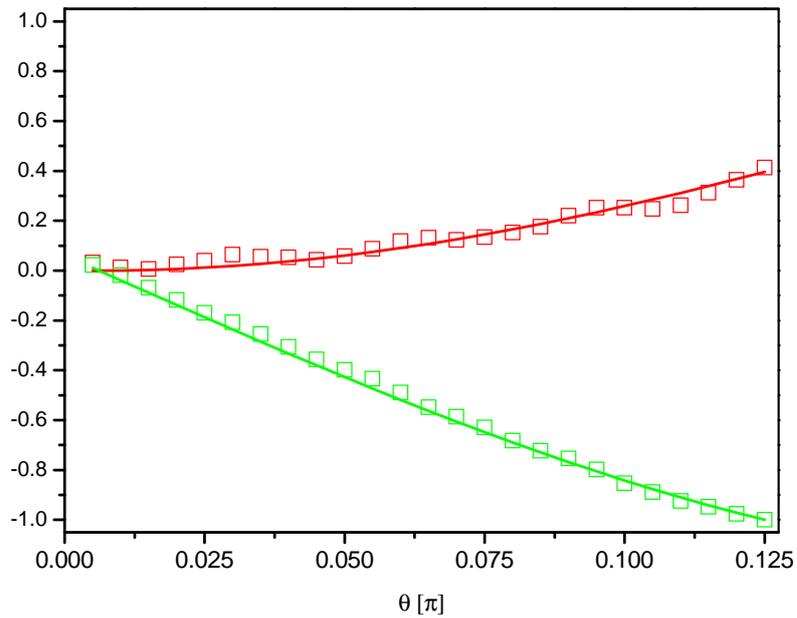


Abbildung 8.10: Real- (rot) und Imaginärteil (grün) der Spur für die Operation cU_2^1 . Die simulierten Ergebnisse sind als durchgezogene Linie dargestellt, die Messwerte als Quadrate.

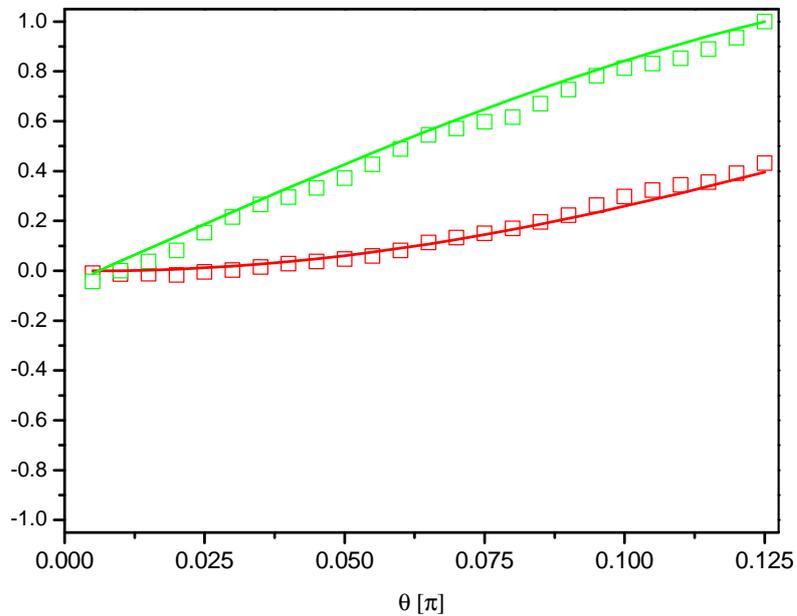


Abbildung 8.11: Real- (rot) und Imaginärteil (grün) der Spur für die Operation $cU_2^{2\dagger}$. Die simulierten Ergebnisse sind als durchgezogene Linie dargestellt, die Messwerte als Quadrate.

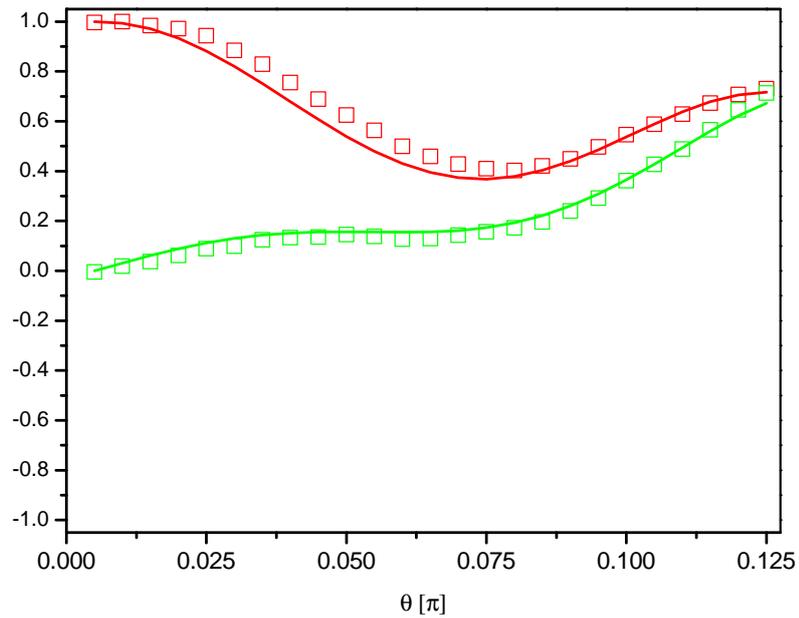


Abbildung 8.12: Real- (rot) und Imaginärteil (grün) der Spur für die Gesamtoperation $cU_2^1 cU_2^{2\dagger} cU_2^1 cU_2^1 cU_2^{2\dagger} cU_2^1$. Die simulierten Ergebnisse sind als durchgezogene Linie dargestellt, die Messwerte als Quadrate.

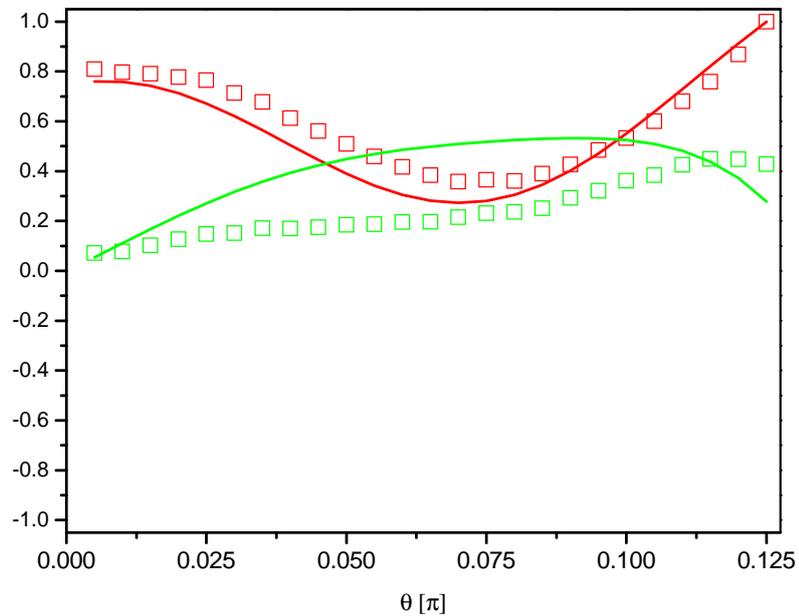


Abbildung 8.13: Real- (rot) und Imaginärteil (grün) der Spur für das zusammengesetzte Jones-Polynom. Die simulierten Ergebnisse sind als durchgezogene Linie dargestellt, die Messwerte als Quadrate.

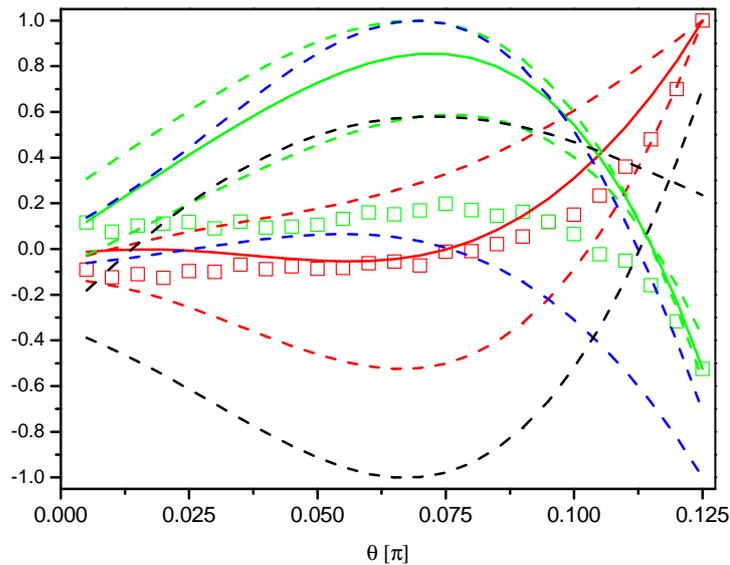


Abbildung 8.14: Real- (rot) und Imaginärteil (grün) der Spur für die gesamte Knotenoperation wie in Abbildung 8.9. Gestrichelte Linien weisen auf die simulierten maximalen Abweichungen bei jeweils 1% Pulsungenauigkeit pro Kern hin. Die schwarz (blau) gestrichelten Linien zeigen die Abweichungen des Real- (Imaginär-) teils bei einer 3%igen Pulsungenauigkeit auf jedem Kern.

8.5 Diskussion der Ergebnisse

Ein Grund für die Differenzen zwischen Experiment und Simulation bei der Gesamtoperation im (3+1)-dimensionalen Fall kann die Gesamtdauer der Pulssequenz sein. Die maximale Dauer der cU_{13}^1 - und $cU_{13}^{2\dagger}$ -Operation beträgt 79,6 ms, die maximale Dauer der cU_{13}^3 -Operation sogar 283,6 ms. Daher ist sie verstärkt Relaxationseffekten ausgesetzt, die somit Ursache der Abweichungen sein können. Diese kommen allerdings nicht als Ursache für die Differenz in Betracht, da erst bei etwa fünffach kürzeren Relaxationszeiten eine sichtbare Auswirkung auf das Ergebnis zu erkennen ist, wie die Simulation zeigt. Nichtsdestotrotz können zur weiteren Minimierung der Relaxationseffekte die Kerne bei der Implementierung neu zugeordnet werden, so daß die cU_{13}^3 -Operation nur noch 106,9 ms dauert, dies jedoch auf Kosten der Signalintensität, da dann auf dem Phosphorkern anstatt auf dem Fluorkern detektiert werden muß.

Weitaus entscheidender sind hier Pulsungenauigkeiten. Aus Abbildung 8.14 wird deutlich, wie hier schon kleine, experimentell nicht zu vermeidende Ungenauigkeiten großen Einfluß auf das Ergebnis haben. Pulsabweichungen im Rahmen von 3%, die experimentell schwer zu unterschreiten sind, führen zu Ergebnissen, die die Meßabweichung erklären können. Abhilfe kann hier ein kleineres Probenvolumen schaffen oder auch die Verwendung von zu Beginn des Experimentes ausgeführten Pulssequenzen, die die Pulsinhomogenität vermindern.

Die gute Übereinstimmung bei den Operationen für den 2-dimensionalen Fall ist verständlich auf Grund der kurzen Pulssequenzen der Einzel-Operationen, die jeweils eine maximale Dauer von nur $\frac{1}{2J_{12}} = 6,8$ ms haben und so keinen Einfluß durch Relaxationseffekte aufweisen. Auch die geringe Zahl von Pulsen in der Implementierung minimiert den Einfluß von Pulsungenauigkeiten.

Insgesamt liegen die Ergebnisse im Rahmen des experimentell Erreichbaren. Eine weitere Optimierung der Pulssequenz kann durch Kompensation einzelner Z-Operationen über die Einstellung der Receiver-Phase erwirkt werden. Die daraus folgende Abnahme der Pulsanzahl verringert den Einfluß der Pulsungenauigkeiten.

9 Zusammenfassung

Dynamic Nuclear Polarization (DNP) bezeichnet den Polarisationsübertrag von Elektronenspins auf Kernspins. Diese in den 1960er Jahren entdeckte Methode zur Signalverstärkung bei Kernspinresonanz-Experimenten erfährt seit einigen Jahren eine Wiederbelebung, nachdem in der Zwischenzeit Spektrometer entwickelt werden konnten, die die gleichzeitige Manipulation von Elektronen- und Kernspin ermöglichen. Die Details solcher Transfers, vor allem die beteiligten Mechanismen mittels optimaler Kontrolltheorie innerhalb unterschiedlicher Molekülkonfigurationen durch Computer-Simulationen zu untersuchen, war ein Schwerpunkt dieser Arbeit.

Betrachtet wurden Konfigurationen, die aus einem Elektronenspin und ein oder zwei Kernspins bestehen. Durch Untersuchungen an idealen Systemen, d.h. unter Vernachlässigung von Relaxationseffekten, konnten aus der Analyse der Pulssequenzen charakteristische Eigenschaften extrahiert und so stark vereinfachte Sequenzen bei gleicher Effizienz abgeleitet werden. Im Fall der Kreuzpolarisation gelang es, neue, bisher nicht bekannte Bedingungen für Polarisationstransfer zu finden.

Um möglichst realistische Aussagen treffen zu können, wurden anschließend die Parameter an real existierende Systeme angepaßt, insbesondere wurde Relaxation berücksichtigt. Das Vorhandensein von Kreuz- und kreuzkorrelierter Relaxation eröffnet zusätzliche Wege zum Polarisationstransfer. Aus dem Vergleich verschiedener Transferarten bei unterschiedlichen Spintopologien und Relaxationsparametern konnten detaillierte Einblicke in die Abläufe und beteiligten Mechanismen gewonnen werden. Dabei zeigte sich, daß sowohl kohärenter Transfer als auch Kreuzrelaxation wesentlich für den Transfer genutzt werden.

Ein zweiter Schwerpunkt dieser Arbeit bestand in der experimentellen Implementierung von Quantenalgorithmen. Zunächst wurden hierfür auf einem NMR-System Quantengatter realisiert, wobei künstlich Elektronen-Kern-System-ähnliche Voraussetzungen geschaffen wurden. Die Verifizierung dieser Gatter fand dabei durch eine vollständige Prozeß-Tomographie statt. Sowohl die durchgeführten Quantenoperationen als auch die Prozeß-Tomographie selbst wiesen dabei eine sehr hohe Qualität auf, so daß auch für Systeme mit stark unterschiedlichen Zeitskalen eine zeitoptimale Implementierung von Quantengattern gezeigt werden konnte.

Als Anfangszustand für Quantenalgorithmen sind pseudoreine Zustände von besonderer Bedeutung. Diese wurden auf einem fünffach markierten heteronuklearen Spinsystem erzeugt. Durch dieses Experiment, bei dem ein Prototyp-6-Kanal-Probenkopf zum Einsatz kam, der eine separate Ansteuerung aller Kerne zuläßt, wurde die Kontrollierbarkeit dieses Moleküls demonstriert. Die Ergebnisse stimmen hier sehr gut mit den Simulationen überein. Damit erweist sich dieses System als ein geeigneter heteronuklearer 5-Spin-Quantencomputer.

Darüber hinaus wurde ein vollständiger Quantenalgorithmus auf einem 3-Spin-System implementiert, der zur Berechnung einer Knoteninvarianten dient und auf das Gebiet des topologischen Quantencomputings führt. Die für die Ausführung benutz-

9 Zusammenfassung

ten Operationen wurden dabei numerisch berechnet. Die Ausführung selbst erfolgte durch Unterteilung des Systems in zwei Subsysteme. Für den hier gewählten Knoten, ein nicht triviales Beispiel mit vier Strängen, wurden ebenfalls sehr gute Übereinstimmungen mit den theoretischen Vorhersagen erzielt.

10 Summary

Dynamic Nuclear Polarization (DNP) denotes the polarization transfer from electron spins to nuclear spins. This method for signal enhancement in magnetic resonance experiments, discovered in the 1960s, is now experiencing a revival due to the development of spectrometers which allow the simultaneous manipulation of electron and nuclear spins. The details of such transfers, especially the investigation of the mechanisms involved by means of optimal control theory within different molecular configurations, was a focus of this work.

Configurations were considered to consist of one electron and one to two nuclear spins. Investigating ideal systems, i.e. neglecting relaxation effects, characteristic properties were extracted from the analysis of pulse sequences and thus greatly simplified sequences could be derived with the same efficiency. In the case of cross-polarization it was possible to find new previously unknown conditions for polarization transfer.

In order to make statements as realistic as possible system parameters have subsequently been adapted to real existing systems. In particular relaxation was taken into account. The presence of cross- and cross-correlated relaxation opened further pathways for the polarization transfer. By comparison of different transfer types at different spin-relaxation parameters and topologies, detailed insights into the processes could be gained. It was found that both coherent transfer and cross-relaxation plays a significant role in the transfer.

A second focus of this work was the experimental implementation of quantum algorithms. First, quantum gates were realized on a NMR system thereby artificially creating electron-nuclear-system-like conditions. The verification of these gates took place by means of a full process tomography. Both the quantum operations performed as well as the process tomography were of a very high quality, so that also for systems with very different time scales a time-optimized implementation of quantum gates could be shown.

As an initial state for quantum algorithms pseudo-pure states are of special significance. These have been produced on a fivefold labelled heteronuclear spin system. In this experiment, in which a prototype 6-channel probehead was used, which allows separate control of all nuclei, the controllability of this molecule has been demonstrated. Here the results agree very well with the simulations. Thus this system proves suitable as a heteronuclear 5-spin quantum computer.

In addition a complete quantum algorithm on a 3-spin system was implemented, which is used to calculate a knot invariant and leads to the field of topological quantum computing. The operations that have been used were numerically derived. The execution itself was carried out by subdividing the system into two subsystems. For the selected knot - a non-trivial example with four strands - a very good agreement with theoretical predictions was achieved.

11 Anhang

11.1 Pulssequenzen der Prozeß-Tomographie

Die Tabellen 11.1 und 11.3 listen die Amplituden und Phasen der Präparationssequenz aus Abbildung 6.1 auf, die Tabellen 11.2 und 11.4 die Amplituden und Phasen der Dekodierungssequenz aus Abbildung 6.2.

Präparierter Zustand	P_1	P_2	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	P_3	P_4	Z_5	Z_6	Z_7	Z_8	P_5
1	1	0	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0
Z1	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0
X1	0	1	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0
Y1	0	1	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0
YZ	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	0
XZ	0	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	0	0
ZZ	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	1	0	0
XX	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	0
XY	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	0
YX	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	0
YY	0	1	0	1	0	1	0	1	1	0	1	0	0
ZX	0	1	0	1	0	1	1	1	1	0	1	0	0
ZY	0	1	0	1	0	1	1	1	1	0	1	0	0
1Y	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0
1Z	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	0	1	1
1X	0	1	0	1	0	1	1	1	0	1	0	1	0

Tabelle 11.1: Pulsschema für die Präparation der Basiszustände in Zusammenhang mit der Pulssequenz aus Abbildung 6.1. Bei einer 1 wird die Pulsamplitude auf 0 dB gesetzt, also die Stärke eines 90-Grad-Pulses, bei 0 auf 120 dB.

Messung	P_1	P_2	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	P_3	P_4	Z_5	Z_6	Z_7	Z_8	P_5	P_5
1	1	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	1	1
2	1	0	0	1	0	1	1	1	0	1	0	1	1	1
3	1	0	0	1	0	1	1	1	0	1	0	1	1	1
4	1	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	1	1
5	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	1	0	0	0

Tabelle 11.2: Pulsschema zur Dekodierung der gemessenen Zustände in Zusammenhang mit der Pulssequenz aus Abbildung 6.2. Bei einer 1 wird die Pulsamplitude auf 0 dB gesetzt, also die Stärke eines 90-Grad-Pulses, bei 0 auf 120 dB.

Präparierter Zustand	P_2	P_4
1	X	X
Z1	X	X
X1	Y	X
Y1	-X	X
YZ	Y	X
XZ	X	X
ZZ	-X	X
XX	X	Y
XY	X	-X
YX	Y	Y
YY	Y	-X
ZX	X	-Y
ZY	X	X
1Y	X	-Y
1Z	X	-Y
1X	X	-X

Tabelle 11.3: Pulsphasen für die Präparation der Basiszustände in Zusammenhang mit der Pulssequenz aus Abbildung 6.1

Messung	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6
1	X	X	-Y	-X	Y
2	X	-Y	-Y	Y	-X
3	X	X	-Y	Y	-X
4	Y	X	X	Y	-X
5	X	X	X	X	X

Tabelle 11.4: Pulsphasen zur Dekodierung der gemessenen Zustände in Zusammenhang mit der Pulssequenz aus Abbildung 6.2

11.2 Pulssequenzen der kontrollierten Knotenoperationen

In diesem Abschnitt sind die Pulssequenzen der implementierten Operationen abgebildet. Die Sequenzen der cU_{13}^1 - und der $cU_{13}^{2\dagger}$ -Operation finden sich in den Abbildungen 11.1 und 11.2. Die Winkel der Pulse α und α' sind Abbildung 8.5 zu entnehmen. Für die Dauer von d_{13} und d_α gilt:

$$d_{13} = \frac{1}{8J_{FP}} \quad (11.1)$$

$$d_\alpha = \frac{\alpha}{4J_{FH}} \quad (11.2)$$

Die Längen von a , b , c ergeben sich für cU_{13}^1 entsprechend Gleichung (8.25) zu

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_4 \end{pmatrix} \quad (11.3)$$

die Längen von a' , b' , c' für $cU_{13}^{2\dagger}$ zu

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \\ c' \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad (11.4)$$

Abbildung 11.3 zeigt die Sequenzen der Operationen V^3 und $V^{3\dagger}$. Hierbei gilt

$$d_{23} = \frac{1}{8J_{HP}} \quad (11.5)$$

$$d_\gamma = \frac{\gamma}{4J_{HP}} \quad (11.6)$$

Abbildung 11.4 zeigt die Sequenzen der Operationen cU_2^1 und $cU_2^{2\dagger}$. Analog zum (3+1)-dimensionalen Fall gilt:

$$d_\alpha = \frac{\alpha}{4J_{FH}} \quad (11.7)$$

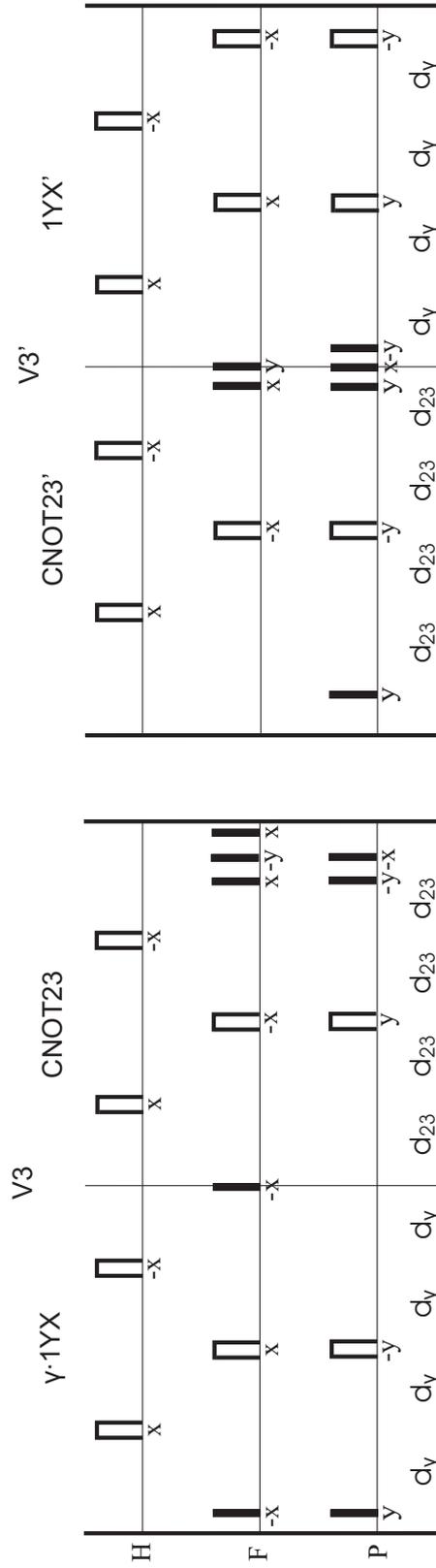


Abbildung 11.3: Pulssequenz der Operationen V^3 und $V^{3\ddagger}$, die cU_{13}^1 in cU_{13}^3 umformen. Die Dauer der Intervalle d_{23} und d_Y ergibt sich aus den Gleichungen (11.5) und (11.6). Zur besseren Übersicht ist die Sequenz in die Abschnitte $1YX$ und $CNOT_{23}$ unterteilt, die die entsprechenden Teile der Operatoren V^3 und $V^{3\ddagger}$ repräsentieren.

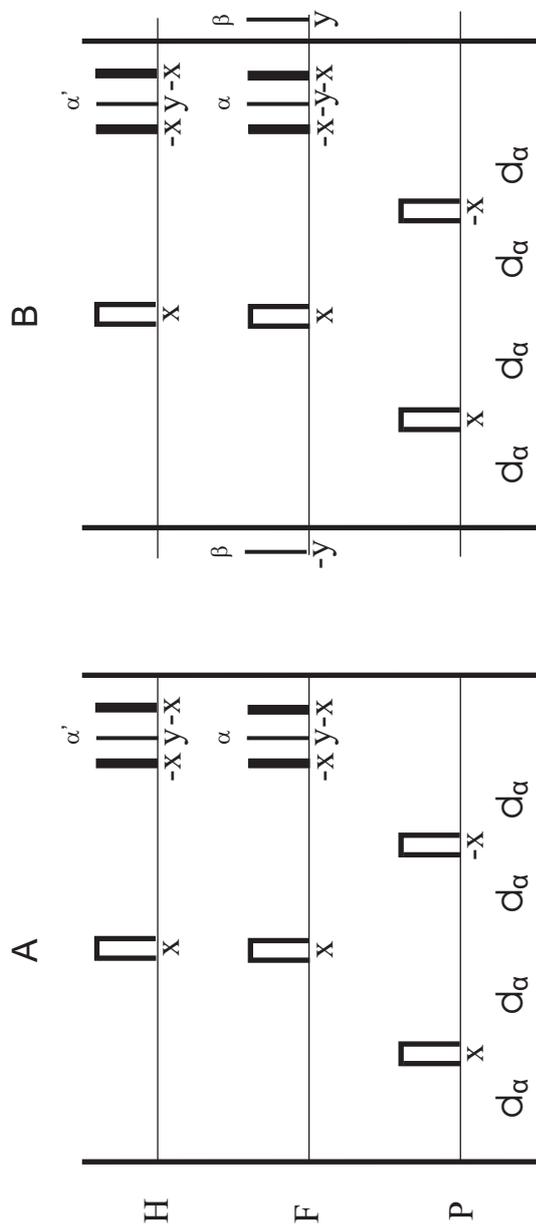


Abbildung 11.4: Pulssequenz der Operationen cU_{-2}^{-1} (A) und cU_{-2}^{+1} (B). Die Dauer des Intervalls d_α ergibt sich aus Gleichung (11.7), die Pulswinkel α und α' sind der Abbildung 8.5 zu entnehmen.

Literaturverzeichnis

- [1] PURCELL, E. ; TORREY, H. ; POUND, R.: Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. In: *Phys. Rev.* 69 (1946), S. 37 – 38
- [2] BLOCH, F. ; HANSEN, W. ; PACKARD, M.: Nuclear induction. In: *Phys. Rev.* 70 (1946), S. 460–473
- [3] GOODSON, B.: Nuclear magnetic resonance of laser-polarized noble gases in molecules, materials, and organisms. In: *J. Magn. Reson.* 155 (2002), S. 157–216
- [4] LEAWOODS, J. ; YABLONSKIY, D. ; SAAM, B. ; GIERADA, D. ; CONRADI, M.: Hyperpolarized ³He Gas Production and MR Imaging of the Lung. In: *Concepts Magn. Reson.* 13 (2001), S. 277–293
- [5] KANTER, F. de ; HOLLANDER, J. den ; HUIZER, A. ; KAPTEIN, R.: Biradical CIDNP and the dynamics of polymethylene chains. In: *Mol. Phys.* 34 (1977), S. 857–874
- [6] ZYSMILICH, M. ; MCDERMOTT, A.: Photochemically Induced Nuclear Spin Polarization in Bacterial Photosynthetic Reaction Centers: Assignments of the ¹⁵N SSNMR Spectra. In: *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), S. 5867–5873
- [7] KESTEREN, H. van ; WENCKEBACH, W. ; SCHMIDT, J.: Production of High, Long-Lasting, Dynamic Proton Polarization by Way of Photoexcited Triplet States. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), S. 1642–1644
- [8] OVERHAUSER, A.: Polarization of Nuclei in Metals. In: *Phys. Rev.* 92 (1953), S. 411–415
- [9] CARVER, T. ; SLICHTER, C.: Polarization of Nuclear Spins in Metals. In: *Phys. Rev.* 92 (1953), S. 212–213
- [10] CARVER, T. ; SLICHTER, C.: Experimental Verification of the Overhauser Nuclear Polarization Effect. In: *Phys. Rev.* 102 (1956), S. 975–980
- [11] ABRAGAM, A. ; GOLDMAN, M.: *Nuclear Magnetism: Order and Disorder*. Clarendon, Oxford, 1982
- [12] GOLDMAN, M.: *Spin Temperature and Magnetic Resonance in Solids*. Clarendon, Oxford, 1970
- [13] HAUSSER, K. ; STEHLIK, D.: Dynamic nuclear polarization in liquids. In: *Adv. Magn. Reson.* 3 (1968), S. 79–139

- [14] MÜLLER-WARMUTH, W. ; MEISE-GRESCH, K.: Molecular Motions and Interactions as Studied by Dynamic Nuclear Polarization (DNP) in Free Radical Solutions. In: *Adv. Magn. Reson.* 11 (1983), S. 1–45
- [15] WEIS, V. ; BENNATI, M. ; ROSAY, M. ; GRIFFIN, R.: Solid effect in the electron spin dressed state: A new approach for dynamic nuclear polarization. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), S. 6795
- [16] FARRAR, C. ; HALL, D. ; GERFEN, G. ; INATI, S. ; GRIFFIN, R.: Mechanism of dynamic nuclear polarization in high magnetic fields. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), S. 4922
- [17] WEIS, V. ; GRIFFIN, R.: Electron-nuclear cross polarization. In: *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 29 (2006), S. 66–78
- [18] DENYSENKOV, V. ; PRANDOLINI, M. ; KRAHN, A. ; GAFUROV, M. ; ENDEWARD, B. ; PRISNER, T.: High-Field DNP Spectrometer for Liquids. In: *Appl. Magn. Reson.* 34 (2008), S. 289–299
- [19] REESE, M. ; LENNARTZ, D. ; MARQUARDSSEN, T. ; HÖFER, P. ; TAVERNIER, A. ; CARL, P. ; SCHIPPMANN, T. ; BENNATI, M. ; CARLOMAGNO, T. ; ENGELKE, F. ; GRIESINGER, C.: Construction of a Liquid-State NMR DNP Shuttle Spectrometer: First Experimental Results and Evaluation of Optimal Performance Characteristics. In: *Appl. Magn. Reson.* 34 (2008), S. 301–311
- [20] BOLTYANSKII, V. ; GAMKRELIDZE, R. ; PONTRYAGIN, L.: Theory of optimal processes. The maximum principle. In: *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Mat.* 24 (1960), S. 3–42
- [21] PINCH, E.: *Optimal Control and the Calculus of Variations*. Oxford University Press, New York, 1997
- [22] REISS, T. ; KHANEJA, N. ; GLASER, S.: Time-Optimal Coherence-Order-Selective Transfer of In-Phase Coherence in Heteronuclear IS Spin Systems. In: *J. Magn. Reson.* 154 (2002), S. 192–195
- [23] KHANEJA, N. ; BROCKETT, R. ; GLASER, S.: Time Optimal Control in Spin Systems. In: *Phys. Rev. A* 63 (2001), S. 032308
- [24] KHANEJA, N. ; KRAMER, F. ; GLASER, S.: Optimal Experiments for Maximizing Coherence Transfer Between Coupled Spins. In: *J. Magn. Reson.* 173 (2005), S. 116–124
- [25] KHANEJA, N. ; HEITMANN, B. ; SPÖRL, A. ; YUAN, H. ; SCHULTEHERBRÜGGEN, T. ; GLASER, S.: Shortest Paths for Efficient Control of Indirectly Coupled Qubits. In: *Phys. Rev. A* 75 (2007), S. 012322
- [26] KHANEJA, N. ; REISS, T. ; LUY, B. ; GLASER, S.: Optimal Control of Spin Dynamics in the Presence of Relaxation. In: *J. Magn. Reson.* 162 (2003), S. 311–319

- [27] STEFANATOS, D. ; KHANEJA, N. ; GLASER, S.: Optimal control of coupled spins in presence of longitudinal and transverse relaxation. In: *Phys. Rev. A* 69 (2003), S. 022319
- [28] KHANEJA, N. ; LUY, B. ; GLASER, S.: Boundary of Quantum Evolution under Decoherence. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 100 (2003), S. 13162–13166
- [29] ZEIER, R. ; YUAN, H. ; KHANEJA, N.: Time-optimal synthesis of unitary transformations in a coupled fast and slow qubit system. In: *Phys. Rev. A* 77 (2008), S. 032332
- [30] KHANEJA, N.: Switched control of electron nuclear spin systems. In: *Phys. Rev. A* 76 (2007), S. 032326
- [31] YUAN, H. ; ZEIER, R. ; KHANEJA, N.: Elliptic functions and efficient control of Ising spin chains with unequal couplings. In: *Phys. Rev. A* 77 (2008), S. 032340
- [32] KHANEJA, N. ; REISS, T. ; KEHLET, C. ; SCHULTE-HERBRÜGGEN, T. ; GLASER, S.: Optimal Control of Coupled Spin Dynamics: Design of NMR Pulse Sequences by Gradient Ascent Algorithms. In: *J. Magn. Reson.* 172 (2005), S. 296–305
- [33] KHANEJA, N. ; LI, J. ; KEHLET, C. ; LUY, B. ; GLASER, S.: Broadband Relaxation-Optimized Polarisation Transfer in Magnetic Resonance. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 101 (2004), S. 14742–14747
- [34] SKINNER, T. ; REISS, T. ; LUY, B. ; KHANEJA, N. ; GLASER, S.: Tailoring the optimal control cost function to a desired output: application to minimizing phase errors in short broadband excitation pulses. In: *J. Magn. Reson.* 172 (2005), S. 17–23
- [35] GRUCKER, D. ; GUIBERTEAU, T. ; ECLANCHER, B. ; CHAMBRON, J. ; CHIARELLI, R. ; RASSAT, A. ; SUBRA, G. ; GALLET, B.: Dynamic nuclear polarization with nitroxides dissolved in biological fluids. In: *J. Magn. Reson. B* 106 (1995), S. 101–109
- [36] BENNET, C.: Logical reversibility of computation. In: *IBM J. Res. Develop.* 17 (1973), S. 525–532
- [37] TOFFOLI, T.: Reversible Computing. In: *Tech. Memo MIT/LCS/TM-151, MIT Laboratory for Computer Science, Cambridge, MA* (1980)
- [38] CHURCH, A.: An unsolvable problem of elementary number theory. In: *Am. J. Math.* 58 (1936), S. 345–363
- [39] TURING, A.: On computable numbers, with an application to the Entscheidungsproblem. In: *Proc. London Math. Soc.* 42 (1936), S. 230
- [40] DEUTSCH, D.: Quantum Theory, the Church-Turing Principle and the Universal Quantum Computer. In: *Proc. Roy. Soc. London A* 400 (1985), S. 97–117
- [41] FEYNMAN, R.: Simulating physics with computers. In: *Int. J. Theor. Phys.* 21 (1982), S. 467–488

- [42] FEYNMAN, R.: Quantum mechanical computers. In: *Found. Phys.* 16 (1986), S. 507–531
- [43] PRESKILL, J.: *Lecture Notes for Physics 219/Computer Science 219 - Quantum Computation*. CalTech, 2000
- [44] FREDKIN, E. ; TOFFOLI, T.: Conservative Logic. In: *Int. J. Theor. Phys.* 21 (1982), S. 219–253
- [45] DEUTSCH, D. ; BARENCO, A. ; EKERT, A.: Universality in Quantum Computation. In: *Proc. Roy. Soc. London A* 449 (1995), S. 669–677
- [46] NIELSEN, M. ; CHUANG, I.: *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press, Cambridge (UK), 2000
- [47] DIVINCENZO, D.: Two-Qubit gates are universal. In: *Phys. Rev. A* 51 (1995), S. 1015–1022
- [48] LLOYD, S.: Almost any quantum logic gate is universal. In: *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995), S. 346–349
- [49] CHILDS, A. ; CHUANG, I. ; LEUNG, D.: Realization of quantum process tomography in NMR. In: *Phys. Rev. A* 64 (2001), S. 012314
- [50] BENDERSKY, A. ; PASTAWSKI, F. ; PAZ, J.: Selective and efficient quantum process tomography. In: *Phys. Rev. A* 80 (2009), S. 032116
- [51] MOHSENI, M. ; REZAKHANI, A. ; LIDAR, D.: Quantum-process tomography: Resource analysis of different strategies. In: *Phys. Rev. A* 77 (2008), S. 032322
- [52] BOULANT, N. ; HAVEL, T. ; PRAVIA, M. ; CORY, D.: Robust method for estimating the Lindblad operators of a dissipative quantum process from measurements of the density operator at multiple time points. In: *Phys. Rev. A* 67 (2003), S. 042322
- [53] CHUANG, I. ; NIELSEN, M.: Prescription for experimental determination of the dynamics of a quantum black box. In: *J. Modern Optics* 44 (1997), S. 732–744
- [54] SHOR, P.: Algorithms for Quantum Computation: Discrete Logarithms and Factoring. In: *Proc. of the Symposium on the Foundations of Computer Science, 1994, Los Alamitos, California*, IEEE Computer Society Press, New York, 1994, S. 124–134
- [55] SHOR, P.: Polynomial-Time Algorithms for Prime Factorisation and Discrete Logarithm on a Quantum Computer. In: *SIAM J. Comput.* 26 (1997), S. 1484–1509
- [56] GROVER, L.: A Fast Quantum Mechanical Algorithm for Database Search. In: *Proc. of the 28th Annual Symposium on the Theory of Computing, 1996, Philadelphia, Pennsylvania*, ACM Press, New York, 1996, S. 212–219
- [57] GROVER, L.: Quantum Mechanics Helps in Searching for a Needle in a Haystack. In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), S. 325–328

- [58] JOZSA, R.: Quantum Algorithms and the Fourier Transform. In: *Proc. R. Soc. A.* 454 (1998), S. 323–337
- [59] CIRAC, J. ; ZOLLER, P.: Quantum-Computing with Cold Trapped Ions. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1995), S. 4091–4094
- [60] YAMAMOTO, T. ; PASHKIN, Y. ; ASTAFIEV, O. ; NAKAMURA, Y. ; TSAI, J.: Demonstration of Conditional Gate Operation Using Superconducting Charge Qubits. In: *Nature (London)* 425 (2003), S. 941–944
- [61] KANE, B.: A Silicon-Based Nuclear Spin Quantum Computer. In: *Nature (London)* 393 (1998), S. 133–137
- [62] IMAMOGLU, A. ; AWSCHALOM, D. ; BURKHARD, G. ; DIVINCENZO, D. ; LOSS, D. ; SHERWIN, M. ; SMALL, A.: Quantum Information Processing using Quantum Dot Spins and Cavity QED. In: *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999), S. 4204–4207
- [63] MOOIJ, J. ; ORLANDO, T. ; LEVITOV, L. ; TIAN, L. ; WAAL, C. van d. ; LLOYD, S.: Josephson Persistent-Current Qubit. In: *Science* 285 (1999), S. 1036–1039
- [64] DORAI, K. ; KUMAR, A.: Implementing quantum logic operations, pseudo-pure states and the Deutsch-Jozsa algorithm using non-commuting selective pulses in NMR. In: *Phys. Rev. A* 61 (2000), S. 042306
- [65] NEGREVERGNE, C. ; MAHESH, T. ; RYAN, C. ; DITTY, M. ; CYR-RACINE, F. ; POWER, W. ; BOULANT, N. ; HAVEL, T. ; CORY, D. ; LAFLAMME, R.: Benchmarking Quantum Control Methods on a 12-Qubit System. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), S. 170501
- [66] FUNG, B. ; ERMAKOV, V.: A simple method for the preparation of pseudopure states in nuclear magnetic resonance quantum information processing. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), S. 8410
- [67] SHARF, Y. ; HAVEL, T. ; CORY, D.: Spatially encoded pseudopure states for NMR quantum-information processing. In: *Phys. Rev. A* 62 (2000), S. 052314
- [68] PENG, X. ; ZHU, X. ; FANG, X. ; FENG, M. ; GAO, K. ; YANG, X. ; LIU, M.: Preparation of pseudo-pure states by line-selective pulses in nuclear magnetic resonance. In: *Chem. Phys. Lett.* 5-6 (2001), S. 509–516
- [69] LEE, J. ; KHITRIN, A.: Twelve-spin Schrödinger cat. In: *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), S. 204109
- [70] BAUGH, J. ; MOUSSA, O. ; RYAN, C. ; LAFLAMME, R.: Solid-state NMR three-qubit homonuclear system for quantum-information processing: Control and characterization. In: *Phys. Rev. A* 73 (2006), S. 022305
- [71] KNILL, E. ; LAFLAMME, R. ; MARTINEZ, R. ; TSENG, C.: An algorithmic benchmark for quantum information processing. In: *Nature* 404 (2000), S. 368–370

- [72] KNILL, E. ; LAFLAMME, R. ; MARTINEZ, R. ; TSENG, C.: A Cat-State Benchmark on a Seven Bit Quantum Computer. (1999). <http://arxiv.org/abs/quant-ph/9908051>
- [73] KNILL, E. ; LAFLAMME, R.: Power of One Bit of Quantum Information. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 5672–5675
- [74] FAHMY, A. ; MARX, R. ; BERMELE, W. ; GLASER, S.: Thermal Equilibrium as an Initial State for Quantum Computation by NMR. In: *Phys. Rev. A* 78 (2008), S. 022317
- [75] MARX, R. ; FAHMY, A. ; MYERS, J. ; BERMELE, W. ; GLASER, S.: Approaching Five-Bit NMR Quantum Computing. In: *Phys. Rev. A* 62 (2000), S. 012310
- [76] LOMONACO, S. ; KAUFFMAN, L.: Spin Networks and Anyonic Topological Computing II. In: *Proc. of the SPIE, Quantum Information and Computation V* Bd. 6573, 2007, S. 647301–13
- [77] AHARONOV, D. ; JONES, V. ; LANDAU, Z.: A polynomial quantum algorithm for approximating the Jones polynomial. In: *STOC*, 2006, S. 427–436
- [78] KAUFFMAN, L. ; LOMONACO, S.: A 3-Stranded Quantum Algorithm for the Jones Polynomial. In: *Proc. SPIE* 6573 (2007), S. 65730T.1
- [79] ERNST, R. ; BODENHAUSEN, G. ; WOKAUN, A.: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Clarendon Press, Oxford, 1987
- [80] ABRAGAM, A.: *Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1961
- [81] CAVANAGH, J. ; FAIRBROTHER, W. ; PALMER, A. ; RANCE, M. ; SKELTON, N.: *Protein NMR Spectroscopy. Principles and Practice*. Academic Press, 2006
- [82] SCHWEIGER, A. ; JESCHKE, G.: *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*. Oxford University Press, New York, 2001
- [83] GELFAND, I.: *Calculus of Variations*. Prentice Hall, London, 1963
- [84] WANGNESS, R. ; BLOCH, F.: The Dynamical Theory of Nuclear Induction. In: *Phys. Rev.* 89 (1953), S. 728–739
- [85] REDFIELD, A.: The Theory of Relaxation Processes. In: *Adv. Magn. Res.* 9 (1965), S. 1–32
- [86] LEVITT, M. ; BARI, L. D.: The homogeneous master equation and the manipulation of relaxation networks. In: *Bull. Magn. Reson.* 16 (1994), S. 94–114
- [87] LEVANTE, T. ; ERNST, R.: Homogeneous versus inhomogeneous quantum-mechanical master equations. In: *Chem. Phys. Lett.* 241 (1995), S. 73–78
- [88] STOUSTRUP, J. ; SCHEDLETZKY, O. ; GLASER, S. ; GRIESINGER, C. ; NIELSEN, N. ; SØRENSEN, O.: Generalized Bound on Quantum Dynamics: Efficiency of Unitary Transformations between Non-Hermitian States. In: *Phys. Rev. Lett.* 74 (1994), S. 2921–2924

- [89] KHANEJA, N. ; REISS, T. ; LUY, B. ; GLASER, S.: Optimal control of spin dynamics in the presence of relaxation. In: *J. Magn. Reson.* 162 (2002), S. 311–319
- [90] GLASER, S. ; SCHULTE-HERBRÜGGEN, T. ; SIEVEKING, M. ; SCHEDLETZKY, O. ; NIELSEN, N. ; SØRENSEN, O. ; GRIESINGER, C.: Unitary Control in Quantum Ensembles: Maximising Signal Intensity in Coherent Spectroscopy. In: *Science* 280 (1998), S. 421–424
- [91] MAXIMOV, I. ; TOSNER, Z. ; NIELSON, N.: Optimal control design of NMR and dynamic nuclear polarization experiments using monotonically convergent algorithms. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), S. 184505
- [92] BAJAJ, V. ; FARRAR, C. ; HORNSTEIN, M. ; MASTOVSKY, I. ; VIEREGG, J. ; BRYANT, J. ; ELENA, B. ; KREISCHER, K. ; TEMKIN, R. ; GRIFFIN, R.: Dynamic nuclear polarization at 9 T using a novel 250 GHz gyrotron microwave source. In: *J. Magn. Reson.* 160 (2003), S. 85–90
- [93] MORLEY, G. ; PORFYRAKIS, K. ; ARDAVAN, A. ; TOL, J. van: Dynamic Nuclear Polarization with Simultaneous Excitation of Electronic and Nuclear Transitions. In: *Appl. Magn. Reson.* 34 (2008), S. 347–353
- [94] MORTON, J. ; TYRYSHKIN, A. ; ARDAVAN, A. ; PORFYRAKIS, K. ; LYON, S. ; BRIGGS, G.: Environmental effects on electron spin relaxation in N@C₆₀. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), S. 085418
- [95] HÖFER, P. ; CARL, P. ; GUTHAUSEN, G. ; PRISNER, T. ; REESE, M. ; CARLOMAGNO, T. ; GRIESINGER, C. ; BENNATI, M.: Studies of Dynamic Nuclear Polarization with Nitroxides in Aqueous Solution. In: *Appl. Magn. Reson.* 34 (2008), S. 393–398
- [96] MEHRING, M. ; MENDE, J. ; SCHERER, W.: Entanglement between an Electron and a Nuclear Spin 1/2. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), S. 153001
- [97] MEHRING, M. ; SCHERER, W. ; WEIDINGER, A.: Pseudoentanglement of Spin States in the Multilevel ¹⁵N@C₆₀ System. In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), S. 206603
- [98] SATO, K. ; RAHIMI, R. ; MORI, N. ; NISHIDA, S. ; TOYOTA, K. ; SHIOMI, D. ; MORITA, Y. ; UEDA, A. ; SUZUKI, S. ; FURUKAWA, K. ; NAKAMURA, T. ; KITAGAWA, M. ; NAKASUJI, K. ; NAKAHARA, M. ; HARA, H. ; CARL, P. ; HÖFER, P. ; TAKUI, T.: Implementation of molecular spin quantum computing by pulsed ENDOR technique: Direct observation of quantum entanglement and spinor. In: *Physica E* 40 (2007), S. 363–366
- [99] POMPLUN, N. ; HEITMANN, B. ; KHANEJA, N. ; GLASER, S.: Optimization of Electron-Nuclear Polarization Transfer. In: *Appl. Magn. Reson.* 34 (2008), S. 331–346
- [100] SØRENSEN, O.: Polarization Transfer Experiments in High-Resolution NMR Spectroscopy. In: *Prog. NMR Spectrosc.* 21 (1989), S. 503–569

- [101] HARTMANN, S. ; HAHN, E.: Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. In: *Phys. Rev.* 128 (1962), S. 2042–2053
- [102] GLASER, S. ; QUANT, J.: Homonuclear and Heteronuclear Hartmann-Hahn Transfer in Isotropic Liquids. In: *Advances in Magnetic and Optical Resonance* Bd. 19, Academic Press, 1996, S. 59–252
- [103] KHANEJA, N. ; GLASER, S.: Efficient transfer of coherence through Ising spin chains. In: *Phys. Rev. A* 66 (2002), Nr. 6, S. 060301
- [104] MORRIS, G. ; FREEMAN, R.: Enhancement of nuclear magnetic resonance signals by polarization transfer. In: *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979), S. 760–762
- [105] ROBINSON, B. ; REESE, A. ; GIBBONS, E. ; MAILER, C.: A unified description of the spin-spin and spin-lattice relaxation rates applied to nitroxide spin labels in viscous liquids. In: *J. Phys. Chem.* 103 (1999), S. 5881–5894
- [106] MAILER, C. ; NIELSON, R. ; ROBINSON, B.: Explanation of spin-lattice relaxation rates of spin labels obtained with Multi-frequency Saturation Recovery EPR. In: *J. Phys. Chem. A* 109 (2005), S. 4049–4061
- [107] OWENIUS, R. ; TERRY, G. ; WILLIAMS, J. ; EATON, S. ; EATON, G.: Frequency dependence of electron spin relaxation of nitroxyl radicals in fluid solution. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), S. 9475–9481
- [108] SATO, H. ; BOTTLE, S. ; BLINCO, J. ; MICALLEF, A. ; EATON, G. ; EATON, S.: Electron spin-lattice relaxation of nitroxyl radicals in temperature ranges that span glassy solutions to low-viscosity liquids. In: *J. Magn. Reson.* 191 (2008), S. 66–77
- [109] DALTON, L. ; KWIRAM, A. ; COWEN, J.: Frequency dependence of electron spin relaxation of nitroxyl radicals in fluid solution. In: *Chem. Phys. Lett.* 14 (1972), S. 77–81
- [110] POLNASZEK, C. ; BRYANT, R.: Nitroxide radical induced solvent proton relaxation: Measurement of localized translational diffusion. In: *J. Chem. Phys.* 81 (1984), S. 4038–4045
- [111] SEZER, D. ; FREED, J. ; ROUX, B.: Simulating electron spin resonance spectra of nitroxide spin labels from molecular dynamics and stochastic trajectories. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), S. 165106
- [112] SEZER, D. ; GAFUROV, M. ; PRANDOLINI, M. ; DENYSENKOV, V. ; PRISNER, T.: Dynamic nuclear polarization of water by a nitroxide radical: rigorous treatment of the electron spin saturation and comparison with experiments at 9.2 Tesla. In: *PCCP* 11 (2009), S. 6638–6653
- [113] SEZER, D. ; PRANDOLINI, M. ; PRISNER, T.: Dynamic nuclear polarization coupling factors calculated from molecular dynamics simulations of a nitroxide radical in water. In: *PCCP* 11 (2009), S. 6626–6637

- [114] WEINSTEIN, Y. ; HAVEL, T. ; EMERSON, J. ; BOULANT, N.: Quantum process tomography of the quantum Fourier transform. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), S. 6117–6133
- [115] POYATOS, J. ; CIRAC, J.: Complete Characterization of a Quantum Process: The Two-Bit Quantum Gate. In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), S. 390–393
- [116] D’ARIANO, G. ; PRESTI, P.: Quantum Tomography for Measuring Experimentally the Matrix Elements of an Arbitrary Quantum Operation. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 4195
- [117] HODGES, J. ; YANG, J. ; RAMANATHAN, C. ; CORY, D.: Universal Control of Nuclear Spins Via Anisotropic Hyperfine Interactions. In: *Phys. Rev. A* 78 (2008), S. 010303
- [118] AMIET, J. ; WEIGERT, S.: Reconstructing the density matrix of a spin through Stern-Gerlach measurements. In: *J. Phys. A: Math. Gen.* 31 (1998), S. 543–548
- [119] AMIET, J. ; WEIGERT, S.: Reconstructing a pure state of a spin s through three Stern-Gerlach measurements. In: *J. Phys. A: Math. Gen.* 32 (1999), S. 2777–2784
- [120] AMIET, J. ; WEIGERT, S.: Reconstructing the density matrix of a spin through Stern-Gerlach measurements: II. In: *J. Phys. A: Math. Gen.* 32 (1999), S. 269–274
- [121] LONG, G. ; YAN, H. ; SUN, Y.: Analysis of density matrix reconstruction in NMR quantum computing. In: *J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt.* 3 (2001), S. 376–381
- [122] DAS, R. ; MAHESH, T. ; KUMAR, A.: Efficient quantum-state tomography for quantum-information processing using a two-dimensional Fourier-transform technique. In: *Phys. Rev. A* 67 (2003), S. 062304
- [123] CHUANG, I. ; GERSHENFELD, N. ; KUBINEC, M. ; LEUNG, D.: Bulk quantum computation with nuclear magnetic resonance: theory and experiment. In: *Proc. Roy. Soc. London A* 454 (1998), S. 1447–467
- [124] CORY, D. ; MAAS, W. ; PRICE, M. ; KNILL, E. ; LAFLAMME, R. ; ZUREK, W. ; HAVEL, T. ; SOMARO, S.: Experimental Quantum Error Correction. In: *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998), S. 2152–2155
- [125] KNILL, E. ; CHUANG, I. ; LAFLAMME, R.: Effective pure states for bulk quantum computation. In: *Phys. Rev. A* 57 (1998), S. 3348–3363
- [126] CORY, D. ; PRICE, M. ; HAVEL, T.: Nuclear magnetic resonance spectroscopy: An experimentally accessible paradigm for quantum computing. In: *Physica D* 120 (1998), S. 82–101
- [127] SHOR, P. ; JORDAN, S.: *Estimating Jones polynomials is a complete problem for one clean qubit.* 2007. – e-print: <http://arXiv.org/pdf/quant-ph/0707.2831>

- [128] JORDAN, S. P. ; WOJCAN, P.: *Estimating Jones and HOMFLY polynomials with one Clean Qubit*. 2008. – e-print: <http://arXiv.org/pdf/quant-ph/0807.4688>
- [129] WOCJAN, P. ; YARD, J.: The Jones polynomial: quantum algorithms and applications in quantum complexity theory. In: *Quant. Inf. Comp.* 8(1& 2) (2008), S. 0147–0180. – e-print: <http://arXiv.org/pdf/quant-ph/0603069>
- [130] SHEPHERD, D.: *Computation with Unitaries and One Pure Qubit*. 2006. – e-print: <http://arXiv.org/pdf/quant-ph/0608132>
- [131] JONES, V. F. R.: A new knot polynomial and von Neumann algebras. In: *Bull. Amer. Math. Soc* 33 (1986), S. 219–225
- [132] LOMONACO, S. ; KAUFFMAN, L.: Topological quantum computing and the Jones polynomial. In: *Proc. of the SPIE, Quantum Information and Computation*, 2006, S. 62440Z
- [133] MARX, R. ; FAHMY, A. ; KAUFFMAN, L. ; LOMONACO, S. ; SPÖRL, A. ; POMPLUN, N. ; MYERS, J. ; GLASER, S.: *NMR Quantum Calculations of the Jones Polynomial*. 2009. – e-print: <http://arXiv.org/pdf/quant-ph/0909.1080>
- [134] PRASOLOV, V.: *Knots, links, braids and 3-manifolds: an introduction to the new invariants in low-dimensional topology*. American Mathematical Society, 1997
- [135] ALEXANDER, J.: Topological invariants of knots and links. In: *Trans. Amer. Math. Soc.* 30(2) (1928), S. 275–306
- [136] KAUFFMAN, L.: *Knots and Physics*. Singapore: World Scientific, 1991
- [137] FREYD, P. ; YETTER, D. ; HOSTE, J. ; LICKORISH, W. ; MILLETT, K. ; OCEANU, A.: A New Polynomial Invariant of Knots and Links. In: *Bull. Amer. Math. Soc.* 12 (1985), S. 239–246
- [138] FUTER, D. ; KALFAGIANNI, E. ; PURCELL, J.: Dehn filling, volume, and the Jones polynomial. In: *J. Diff. Geom.* 78 (2008), S. 429–464. – [math/0612138](http://arXiv.org/pdf/math/0612138)
- [139] WITTEN, E.: Edward Quantum field theory and the Jones polynomial. In: *Comm. Math. Phys.* 121 (1989), S. 351–399
- [140] REIDEMEISTER, K.: Knoten und Gruppen. In: *Abh. Math. Sem. Univ. Hamburg* 5 (1927), S. 7–23
- [141] SPÖRL, A.: *Numerische und Analytische Lösungen für Quanteninformatisch-relevante Probleme*. TU München, 2008. – Dissertation

Danksagung

Nachdem die Arbeit nun hinter mir liegt, möchte ich allen, die mich bei ihrer Entstehung unterstützt haben, herzlich danken.

Herrn Professor Dr. Steffen J. Glaser gilt mein besonderer Dank für die Stellung des Themas und die Ermöglichung der Arbeit in seinem Arbeitskreis. Seine stete Gesprächsbereitschaft sowie seine Unterstützung bei allen Fragen rund um diese Arbeit haben in großem Maße zum Gelingen beigetragen.

Herrn Professor Dr. Wolfgang Domcke danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Des weiteren danke ich allen Kooperationspartnern der beteiligten Projekte, dem AK Prisner der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main für die Zusammenarbeit auf dem Gebiet des DNP, Louis Kauffman und Andreas Spörl für den regen Austausch auf dem Gebiet der Knotentheorie.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des AK Glaser und des AK Luy danke ich für die gute Zusammenarbeit, das herzliche Arbeitsklima und die vielen Diskussionen über unterschiedliche Aspekte dieser Arbeit, insbesondere Björn Heitmann und Jorge Neves für den Wissenstransfer bei numerischen Optimierungen und beim Umgang mit den Spektrometern sowie Burkhard Luy und Raimund Marx für die vielen Anregungen auf dem Gebiet der NMR.

Besonderes bedanken möchte ich mich bei meiner Freundin für die mentale Unterstützung sowie bei meinen Eltern, die mich immer in jeder Hinsicht gefördert und zu Neuem ermuntert haben.