

Dissertation zur Erlangung eines Doktorgrades der Naturwissenschaften des
Fachbereiches Physik der Universität Dortmund

Messung der Dekohärenz in hoch korrelierten Kernspinsystemen

Hans Georg Krojanski

Dezember 2006

Universität Dortmund

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
2	Theorie	15
2.1	Quanteninformationsverarbeitung	15
2.1.1	Einführung	15
2.1.2	Grundlagen	16
2.1.3	Dekohärenz	18
2.1.4	Implementationen	19
2.2	Magnetische Kernspinresonanz	20
2.2.1	Drehimpulsoperatoren und Spin	20
2.2.2	Dichteoperatorformalismus in der NMR	21
2.2.3	Thermisches Gleichgewicht	22
2.2.4	Free Induction Decay (FID)	23
2.2.4.1	Rotierendes Koordinatensystem	23
2.2.4.2	NMR-Signal	24
2.2.5	Spin-Hamiltonoperatoren	25
2.2.5.1	Externe Wechselwirkungen	26
2.2.5.2	Interne Wechselwirkungen	26
2.2.6	Relaxation	28
2.3	Multipuls-Experimente	29
2.3.1	Ensemble von Spins $1/2$	29
2.3.2	Reihenentwicklung des Dichteoperators	31
2.3.3	Operatorbasis für K Spins $1/2$	31
2.3.3.1	Ein Spin	32
2.3.3.2	Zwei Spins	32
2.3.3.3	Drei Spins	33
2.3.3.4	K Spins	34
2.3.4	Multiquanten-Experimente	34
2.3.4.1	Zeitinvertierende Multiquanten-Experimente	35
2.3.4.2	Erzeugung der korrelierten Zustände	35
2.3.4.3	Auswahlregeln	38
2.3.4.4	Zerfall der korrelierten Zustände	39
2.3.4.5	Rekonversion und Detektion	39
2.3.4.6	Bestimmung der Anzahl der korrelierten Spins	40
2.3.5	Average Hamiltonian Theory	41
2.3.6	Multipuls-Entkopplung	43

3	Experimentelles	47
3.1	Experimenteller Aufbau	47
3.1.1	Übersicht	47
3.1.2	Duplexer und Diodenboxen	49
3.1.3	DDS und Interpreter	50
3.1.3.1	DDS	51
3.1.3.2	Interpreter	52
3.1.4	Phasenfehler in Multiquanten-Experimenten	52
3.1.4.1	Synthesizer	52
3.1.4.2	DDS	53
3.1.4.3	Mischen zweier Frequenzen	54
3.1.4.4	Master-Clock	54
3.1.4.5	Abschätzungen der Phasenfehler	54
3.1.4.6	Beispielmessung	55
3.2	Einstellen des Spektrometers für Multipuls-Experimente	55
3.2.1	Magnetfeldinhomogenitäten	55
3.2.2	Pulsfehler	56
3.2.2.1	Entstehung von Phasentransienten	56
3.2.2.2	Einbeziehung von Pulsfehlern in die Average Hamiltonian Theory	57
3.2.2.3	Multipuls-Entkopplung	59
3.2.2.4	Tune-up des Spektrometers	59
3.2.3	Messmethoden für das Tune-Up	59
3.3	Durchführung der Dekohärenz-Messungen	61
3.3.1	PI-Messungen	64
3.3.2	TPPI-Messungen	65
3.3.3	Entkopplungsmessungen	69
3.4	Verwendete Pulssequenzen	70
3.4.1	Effektive Hamiltonoperatoren	70
3.4.2	Entkopplungssequenzen MREV-8 und MREV-16	71
3.5	Verwendete Proben	72
3.5.1	Wasserprobe für Tune-Up	72
3.5.2	Adamantan	72
4	Ergebnisse	77
4.1	Tune-Up	77
4.2	TPPI-Messungen	80
4.2.1	Mittlere Dekohärenzraten	81
4.2.2	Individuelle Dekohärenzraten	83
4.2.3	Vergleich mit einem einfachen Modell	84
4.3	PI-Messungen	85
4.3.1	Mittlere Dekohärenzraten	86
4.3.2	Dreidimensionale Experimente	86
4.4	Entkopplungsmessungen	89
4.4.1	MQ-Experimente mit MREV-8	89
4.4.2	Multiquantenexperimente mit MREV-16	93
5	Zusammenfassung und Ausblick	99

6 Anhänge	101
6.1 Exponentialoperatoren	101
6.2 Irreduzible Tensoroperatoren	101
6.2.1 Definition über Kommutatorrelationen	101
6.2.2 Drehungen und Euler-Winkel	102
6.2.3 Definition über das Transformationsverhalten unter Rotationen	102
6.2.4 Kombinationen von sphärischen Tensoroperatoren	103
6.3 Nützliche Formeln für Spinoperatoren	104
6.4 Die Gaußfunktion	105
6.5 Wechselwirkungsdarstellung	106
6.5.1 Darstellungen von Quantensystemen	106
6.5.2 Zeitentwicklungsoperator und Magnus-Entwicklung	107
6.6 Die Interpreter-Sprache	108
 Literaturverzeichnis	 113

Verzeichnis der häufig verwendeten Symbole

(2.3)	Verweis auf die Formel 2.3
(→ 2.3)	Verweis auf das Kapitel 2.3
[23]	Verweis zum Literaturverzeichnis
\vec{M}	Magnetisierung ($\vec{M}_{x,y}$: transversale Magnetisierung, \vec{M}_z : longitudinale Magnetisierung)
M_0	Betrag der Gleichgewichtsmagnetisierung
M	Multiquanten-Ordnung
\vec{B}_0	Zeeman-Magnetfeld; ω_0 : Betrag der zugehörigen Larmorfrequenz
\vec{B}_1	transversales Magnetfeld; ω_1 : Betrag der zugehörigen Kreisfrequenz
α	Drehwinkel der Magnetisierung bei RF-Einstrahlung
t_p	Dauer eines RF-Pulses
$(\Delta\nu)_{1/2}$	Volle Breite einer (Resonanz-) Linie auf halber maximaler Höhe ($(\Delta\nu)_{1/e}$: volle Breite bei 1/e-Amplitude)
\hat{T}_{LM}	Irreduzible Tensoroperatoren
$\hat{\mathcal{A}}_{LMK}$	Basisoperatoren für die Reihenentwicklung des Dichteoperators (irreduzible Tensoroperatoren)
a_{LMK}	Zugehörige Koeffizienten der Reihenentwicklung (Kohärenzamplituden)
$f_{LMK}(t)$	Zerfallsfunktion (Korrelationsfunktion)
K	Anzahl von miteinander korrelierten Spins (\bar{K} : mittlere Anzahl bei N Spins in der Probe)
$S(t)$	NMR-Signal ($s_M(t)$: Anteil der Kohärenzordnung M an dem Signal)
\hat{I}, \hat{S}	Drehimpulsoperatoren (I, S : Drehimpulsquantenzahl, M : magnetische oder Projektions-Quantenzahl)
\hat{I}_{\pm}	Auf- und Absteigeoperatoren (Leiteroperatoren)
\hat{E}	Einheitsoperator
$\hat{\rho}$	Dichteoperator
$\hat{\rho}_0$	Gleichgewichts-Dichteoperator
\hat{U}, \hat{V}	Zeitentwicklungsoperatoren

\hat{H}	Hamiltonoperator
\tilde{H}	Hamiltonoperator im <i> toggling frame </i> (Wechselwirkungsdarstellung)
\bar{H}	Mittlerer Hamiltonoperator ($\bar{H}^{(i)}$: i -ter Term der Reihenentwicklung von \tilde{H} , $i = 0, 1, 2, \dots$)
\hat{H}_{int}	Hamiltonoperator der internen Wechselwirkungen eines Kernspins
\hat{H}_{ext}	Hamiltonoperator der externen Wechselwirkungen eines Kernspins
\hat{H}_Z	Zeeman-Hamiltonoperator
\hat{H}_{RF}	Hamiltonoperator der RF-Pulse
$\hat{H}_D^{(ij)}$	Hamiltonoperator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Spins i und j (D_{ij} , d_{ij} : zugehörige Kopplungskonstanten (\rightarrow 2.2.5.2))
\hat{H}_D	Hamiltonoperator der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (N Spins)
\hat{H}_O	Hamiltonoperator der Resonanz-Verschiebung (enthält chemische Verschiebung, B_0 -Inhomogenität und Nichtresonante Anregung)
$\hat{H}_{2,2}$	2-Spin, Doppelquanten-Hamiltonoperator
\hat{H}_{korr}	Korrelations-Hamiltonoperator
\hat{H}_{konv}	Konversions-Hamiltonoperator
$(\alpha)_\beta$	RF-Puls mit einem Drehwinkel von α um die $\beta = x, y, -x, -y$ Achsen des rotierenden Koordinatensystems
N	Anzahl der verwendeten Basiszyklen der Multiquanten(MQ)-Pulssequenz
N_P	Anzahl der Phaseninkremente für den Bereich $0 \leq \Delta\phi < 2\pi$
N_E	Gesamtzahl der Experimente eines zweidimensionalen NMR-Experiments
t_c	Zykluszeit einer Multipuls-Sequenz
$t_c(\text{dec.})$	Zykluszeit einer Entkopplungs-Sequenz
$\tau = N \cdot t_c$	Gesamte Pumpdauer eines MQ-Experiments
τ, δ, Δ	Wartezeiten zwischen den Pulsen von Multipuls-Sequenzen
dr	Dekohärenzrate (dr_M : Dekohärenzrate der M -Quantenkohärenz)
$\Delta\phi$	Phaseninkrement
Δt_1	Zeitinkrement
sw	<i>spectral width</i> , spektrale Breite eines Frequenzspektrums
sr	<i>spectral resolution</i> , spektrale Auflösung eines Frequenzspektrums

1 Einleitung

"Here is a brief list of some interesting open issues touched on earlier in this paper:

[...]

- (14) formulate a concrete program applying NMR and ion-trap computing to the study of multi-qubit decoherence;
- (15) find new ways to organize and interpret experimental data pertaining to multi-qubit decoherence;
- (16) think of good questions that are not on this list."

John Preskill [1]

Quantencomputer sind in der Lage Probleme zu lösen, die auf klassischen Computern nicht effizient gelöst werden können [2, 3]. Dazu werden Quantensysteme benötigt, die sehr gut kontrolliert werden können und die aus Hunderten oder gar Tausenden von Quantenbits (Qubits) bestehen, die zusammen ein Quantenregister bilden. Ein Qubit ist ein quantenmechanisches 2-Niveau-System wie zum Beispiel ein Teilchen mit Spin $I = 1/2$.

Ein Quantensystem kann nie vollständig von seiner Umgebung isoliert werden, daher geht die in den Zuständen des Quantenregisters gespeicherte Information im Laufe einer Quantenrechnung verloren. Alle Prozesse, die für das Verschwinden der Quanteninformation durch die Kopplung des Quantenregisters an die Umgebung verantwortlich sind, werden unter dem Begriff Dekohärenz zusammengefasst. Ein nützlicher Quantencomputer muß in der Lage sein, mehrere Tausend Quantengatter auszuführen, bevor die Dekohärenz die Quanteninformation zerstört hat [4]. Dekohärenzzeiten geben charakteristische Zeitskalen für diese Prozesse an.

Die erfolgreichste experimentelle Demonstration des Quantenrechnens war die Implementation von Shors Algorithmus [5] auf einem 7-Qubit-Quantencomputer [6]. Es wurden eine Reihe von potentiellen Kandidaten vorgeschlagen um einen Quantencomputer zu bauen, dessen Quantenregistergröße skalierbar ist [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. Für diese Systeme wurden Schätzwerte für die Dekohärenzzeiten auf Grund von Messungen an individuellen Qubits durchgeführt (siehe zum Beispiel [14]). Während der Ausführung eines Quantenalgorithmus wird die Quanteninformation allerdings nicht in einzelnen Qubits gespeichert, sondern im gesamten Quantenregister. Die meisten dieser Zustände enthalten Korrelationen und Verschränkungen von vielen (manchmal allen) Qubits des Systems. Es wurde vermutet, dass diese hoch korrelierten Zustände schneller zerfallen als unkorrelierte, aber es gibt keine detaillierten theoretischen Vorhersagen über die Skalierung der Dekohärenzzeiten mit zunehmender Quantenregistergröße. Es wäre beispielsweise möglich, daß die Dekohärenzraten exponentiell ansteigen (rote Kurve in Abbildung 1.1). In diesem Fall wäre kein skalierbarer Quantencomputer, der dieses physikalische System benutzt, herstellbar, denn die Dekohärenzzeiten würden schon für relativ kleine Quantenregistergrößen zu

kurz werden. Ein linearer Anstieg der Dekohärenzraten mit der Registergröße (grüne Kurve in Abbildung 1.1) wird dagegen in Systemen erwartet, wo die Störungen der unterschiedlichen Qubits auf Grund des externen Bades völlig unkorreliert sind [15, 16].

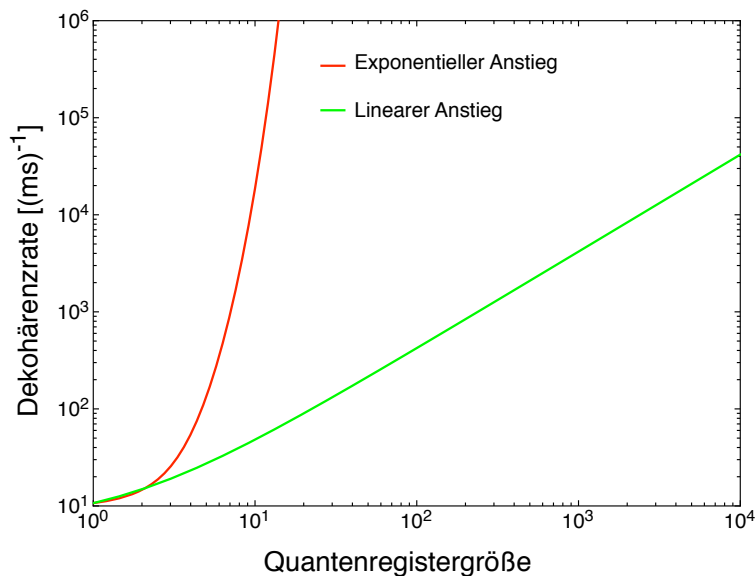


Abbildung 1.1: Mögliche Skalierungen der Dekohärenzrate mit steigender Quantenregistergröße

Die ausführlichsten experimentellen Daten stammen aus der magnetischen Kernspinresonanz (NMR), wo Relaxationsraten (Dekohärenzraten) routinemäßig gemessen werden und wo die Relaxationsraten für viele Systeme mit hoher Präzision berechnet werden können. Aber auch in der NMR sind die theoretischen und experimentellen Untersuchungen beschränkt auf unkorrelierte Kernspins; nur in wenigen Ausnahmen wurden korrelierte 2-Spin-Systeme für die Messungen benutzt [17, 18].

Da die vorgeschlagenen skalierbaren Quantencomputer noch nicht genügend weit entwickelt sind, um Dekohärenzmessungen in großen Quantenregistern durchführen zu können, wird in dem ersten Teil dieser Arbeit die Skalierung der Dekohärenzraten in hoch korrelierten Kernspinsystemen mit Hilfe von Multiquanten(MQ)-NMR-Experimenten in einem Festkörper-Spinsystem gemessen. Die Qubits sind Protonen-Kernspins. Diese können allerdings nicht einzeln adressiert werden, deshalb ist die Ausführung von Quantenalgorithmen in diesem System nicht ohne weiteres möglich. Für Dekohärenzmessungen ist dieses System aber ideal geeignet, da hoch korrelierte Zustände experimentell erzeugt werden können und die Größe des Modell-Quantenregisters durch Änderung eines Parameters verändert werden kann.

Um eine zuverlässige Ausführung eines Quantenalgorithmus zu gewährleisten, wurden verschiedene Techniken entwickelt. Durch die Verwendung von dekohärenzfreien Unterräumen (*DFS - decoherence free subspaces*) des gesamten zur Verfügung stehenden Hilbertraums werden Fehler vermieden bzw. reduziert, die aus der Wechselwirkung zwischen Quantenregister und Umgebung entstehen [16, 19, 20, 21, 22]. Außer diesem passiven Zugang gibt es auch aktive Einflussnahmen durch die Anwendung von Quantenfehlerkorrekturen und die Benutzung von fehlertoleranten Quantengattern [23, 24, 4]. Eine dritte Strategie um die Dekohärenz zu reduzieren, basiert auf der aktiven Aufprägung einer zusätzlichen Zeitabhängigkeit, so dass die Dekohärenzprozesse weniger wirksam werden [25, 26]. Diese Techniken wurden erfolgreich eingesetzt bei kleinen Quantenregistern [27, 28], aber bisher ist es noch nicht möglich gewesen, ihre Anwendbarkeit und Leistungsstärke in großen Quantensystemen zu testen. In dem

zweiten Teil dieser Arbeit wird daher verglichen, wie sich die Skalierung der Dekohärenzraten unter freier Evolution (mit voller Kopplung zwischen Quantenregister und Umgebung) von der unter aktiver Entkopplung des Quantenregisters von der Umgebung unterscheidet (siehe Abbildung 1.2).

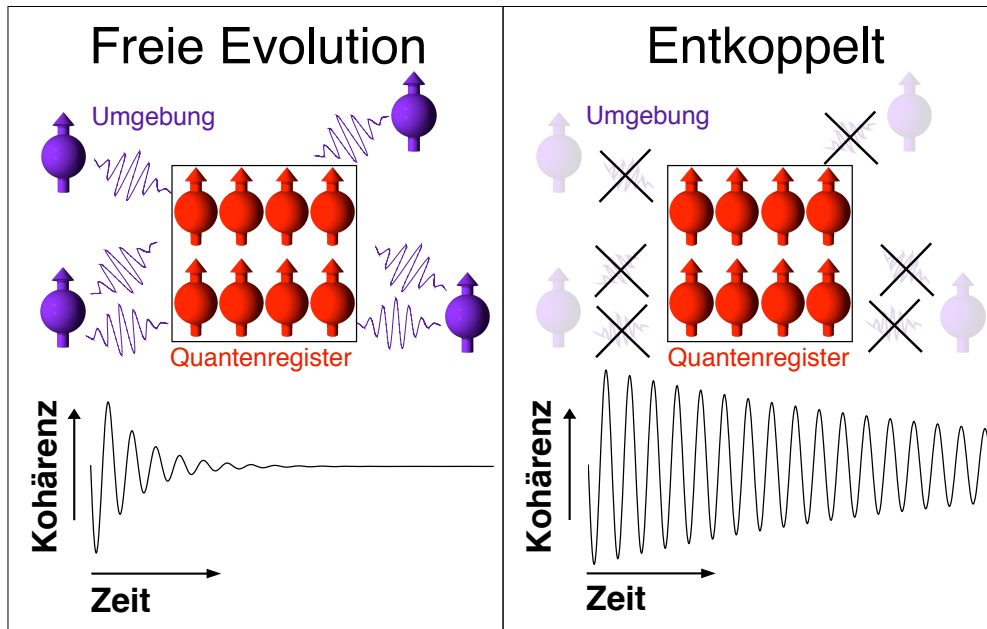


Abbildung 1.2: Verlängerung der Kohärenzzeiten eines Quantenregisters durch aktive Entkopplung

Im Kapitel 2 werden zunächst kurz die Grundlagen der Quanteninformationsverarbeitung und der NMR behandelt und im Anschluss daran die Theorie von Multipuls-NMR-Techniken, die für die Dekohärenzmessungen verwendet wurden. Der experimentelle Aufbau wird zusammen mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und implementierten Hard- und Software im Kapitel 3 beschrieben und diskutiert. Dort finden sich auch weitere experimentelle Details wie die Vorbereitung (Tune-Up) des NMR-Spektrometers vor den eigentlichen Dekohärenzmessungen, die Durchführung der Experimente und Details über die verwendeten Proben. Die Ergebnisse der Tune-Up- und Dekohärenzmessungen werden im Kapitel 4 gezeigt und diskutiert. Im abschließenden Kapitel 5 werden die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst und es wird ein Ausblick über weiterführende Experimente gegeben. In den Anhängen befinden sich Ergänzungen sowie eine Kurzzusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit entworfenen und implementierten Interpreter-Sprache, mit der die Experimente programmiert werden können (→ 6).

2 Theorie

”There was a time when the newspapers said that only twelve people understood the theory of relativity. I do not believe that there ever was such a time. There might have been a time when only one person did, because he was the only guy who caught on, before he wrote his paper. But after people read the paper a lot of people understand the theory of relativity in some way or other, certainly more than twelve. On the other hand, I think I can safely say that nobody understands quantum mechanics.”
Richard P. Feynman [29]

2.1 Quanteninformationsverarbeitung

2.1.1 Einführung

Richard Feynman erkannte 1982, dass ein quantenmechanisches System wegen der exponentiell ansteigenden Größe des zugehörigen Hilbertraums nicht effizient auf klassischen Computern simuliert werden kann [30]. Er beschrieb weiterhin, dass Quantencomputer als ”universelle Quantensimulatoren” für diese Aufgabe nützlich wären. Im selben Jahr zeigte Paul Benioff, dass die Zeitabhängigkeit eines Quantensystems ausgenutzt werden kann, um klassische Computer effizient zu simulieren [31]. David Deutsch beschrieb 1985 die erste Quanten-Turing-Maschine und stellte den ersten Quantenalgorithmus vor, in dem die Methode des Quantenparallelismus verwendet wird [32].

Der erste Quantenalgorithmus, der auch außerhalb des Gebietes der Quanteninformationsverarbeitung breite Aufmerksamkeit hervorrief, war der von Peter Shor 1994 veröffentlichte Algorithmus zur Faktorisierung großer Zahlen [5]. Das Zerlegen einer Zahl in ihre Primfaktoren ist aus Anwendungssicht interessant, weil die heutigen *public-key*-Verschlüsselungsmethoden auf der Existenz von sogenannten Einweg-Funktionen basieren. Diese werden praktisch dadurch realisiert, dass es bei einem klassischen Computer zu lange dauert um die Multiplikation zweier großer Primzahlen umzukehren. Der beste klassische Algorithmus um eine L -stellige Zahl in Primfaktoren zu zerlegen (das *number field sieve*) benötigt eine Zeit, die exponentiell mit der Anzahl der Stellen steigt und ist daher nicht effizient. Die Ausführungszeit von Shors Algorithmus steigt demgegenüber nur polynomisch mit L und bietet daher eine effiziente Methode um die Faktorisierung großer Zahlen durchzuführen [33].

Shors Algorithmus benutzt die Quanten-Fourier-Transformation um die Zerlegung durchzuführen [3, 33]. Er ist ein probabilistischer Algorithmus, da während seiner Ausführung zufällige Entscheidungen getroffen werden. Die daraus resultierende Wahrscheinlichkeit, nicht die gesuchte Antwort zu finden, liegt in dem Algorithmus begründet und sie kann im Prinzip bei einem idealen Quantencomputer beliebig klein gemacht werden. Schon kurz nach der Veröffentlichung des Algorithmus wurde der Einfluss der Wechselwirkung zwischen dem Quantencomputer und dessen Umgebung, die unweigerlich zu Dekohärenz führt, untersucht. Zunächst wurde eine obere Grenze für die Anzahl der Stellen L der zu faktorisierenden Zahl berechnet, unter der Shors Algorithmus trotz Dekohärenz noch besser ist als der beste

nicht als direktes Produkt geschrieben werden können und Korrelationen zwischen den Qubits anzeigen. Ein Beispiel dafür ist in einem 2-Qubit-Register der sogenannte Bell-Zustand

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \{|00\rangle + |11\rangle\}; \quad (2.2)$$

der allgemeinste Zustand eines 2-Qubit-Registers ist

$$|\psi\rangle = \alpha_{00}|00\rangle + \alpha_{01}|01\rangle + \alpha_{10}|10\rangle + \alpha_{11}|11\rangle. \quad (2.3)$$

Initialisierung: Zu Beginn der Quantenrechnung muss sich das Quantenregister in einem definierten Zustand befinden. Das wäre zum Beispiel der Zustand

$$|\psi\rangle = |000\dots\rangle.$$

Eine Initialisierung ist auch für die Quanten-Fehlerkorrektur wichtig, denn es werden für die Durchführung ständig Hilfs-Qubits in dem Zustand $|0\rangle$ benötigt. Thermische Relaxation eignet sich nicht für diese Initialisierung der Hilfs-Qubits, da im Allgemeinen die Dephasierungsrate größer ist als die Spin-Gitter-Relaxation und die Hilfs-Qubits somit nicht schnell genug bereitgestellt werden können.

Quantengatter: Um einen universellen Quantencomputer realisieren zu können, ist ein universeller Satz von Quantengattern notwendig. Die Anwendung eines Quantengatters auf das Quantenregister $|\psi\rangle$ kann durch eine unitäre Operation beschrieben werden:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U} |\psi(0)\rangle.$$

Die 1-Qubit-Gatter müssen selektiv angewendet werden können. Den 1-Qubit-Zustand (2.1) kann man durch eine geeignete Kombination von Hadamard-Gatter,

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

und Phasenverschiebungsgatter,

$$\Phi = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\phi} \end{pmatrix},$$

erzeugen.

Für die Anwendung eines 2-Qubit-Gatters muss eine Wechselwirkung zwischen den Qubits bestehen. Im Idealfall sollte diese nur für die Anwendung dieser Gatter eingeschaltet werden können. Wenn dies nicht möglich ist, dann kann die zeitliche Evolution auf Grund dieser statischen Wechselwirkung in einigen Fällen durch Refokussierung umgekehrt werden.

Eines der wichtigsten 2-Qubit-Gatter ist das Control-NOT (CNOT); es spielt eine zentrale Rolle nicht nur bei der Ausführung von Quantenalgorithmen, sondern auch bei der Quantenfehlerkorrektur [36]. Die

Matrixdarstellung des CNOT-Gatters lautet:

$$C = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Zusammen mit einem universellen 1-Qubit-Quantengatter bildet das CNOT-Gatter einen möglichen universellen Satz von Quantengattern. Das bedeutet, dass eine beliebige n -Qubit Operation durch Anwendung von $\mathcal{O}(4^n n)$ dieser Gatter exakt ausgeführt werden kann [37]. Es gibt viele weitere universelle Sätze von Quantengattern und in der Praxis wird meistens mit einem größeren Satz von Quantengattern gearbeitet, die an die experimentellen Umstände angepasst sind (Beispiel für die NMR: [38]).

Detektion: Am Ende eines Quantenalgorithmus wird das Ergebnis ausgelesen. Dazu muss es möglich sein, den Zustand bestimmter Qubits des Quantenregisters messen zu können. Was genau gemessen werden muss, hängt von dem benutzten Quantenalgorithmus ab. Im Allgemeinen ist die Konvertierung der Quanteninformation in klassische Information nicht zu 100% möglich. Damit eine erfolglose Messung nicht den Zustand der Qubits verändert, wurden sogenannte *quantum nondemolition* Messungen vorgeschlagen [39], mit denen die Messung mehrfach hintereinander ausgeführt werden kann. Alternative Möglichkeiten sind, eine Art Kopie des zu messenden Qubits herzustellen und an dieser die Messung durchzuführen, oder eine Messung an vielen gleichartigen Qubits durchzuführen.

Dekohärenz: Die während einer Quantenrechnung erzeugten und manipulierten Zustände müssen lange genug erhalten bleiben, bis die Rechnung zu Ende ausgeführt wurde. Letztendlich kommt es darauf an, dass genügend Quantengatter in der Kohärenzzeit des Quantenregisters ausgeführt werden können. Als grobes Maß für die Anzahl von möglichen Operationen innerhalb der Kohärenzzeit des Quantenregisters wird häufig das Verhältnis von Schaltzeit, $t_s := \hbar/\Delta E$ ¹, und der Dekohärenzzeit t_d genommen [40].

Durch die Anwendung eines Hadamard-Gatters (2.4) auf das Kontroll-Qubit eines 2-Qubit-Registers mit nachfolgender Anwendung des CNOT-Gatters (2.5) wird aus dem anfänglichen Zustand $|00\rangle$ der Bell-Zustand (2.2). Als Dichtematrix in der Einteilchenbasis $\{|0\rangle, |1\rangle\}$ geschrieben erkennt man, dass auf diese Weise Außendiagonalelemente, auch Kohärenzen genannt, angeregt worden sind:

$$\left(\frac{1}{\sqrt{2}} \{|00\rangle + |11\rangle\} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Durch die Dekohärenz zerfallen die Kohärenzen, und als Folge geht der verschränkte Zustand verloren.

2.1.3 Dekohärenz

In der Quantenmechanik wird der Zerfall der Außendiagonalelemente der Dichtematrix ρ als Dekohärenz bezeichnet, während der Begriff in der Quanteninformationsverarbeitung auch häufig den Zerfall der Populationen mit einschließt.

¹Wobei ΔE die typische Energieaufspaltung des Qubit-Systems ist.

Ein einzelnes Qubit (2.1), das von der Umgebung (dem "Bad" $|B\rangle$) zur Zeit $t = 0$ entkoppelt war, verschränkt sich auf Grund der Wechselwirkung mit dem Bad im Laufe der Zeit [41]:

$$|\Psi\rangle = |\psi\rangle \otimes |B\rangle \rightarrow \alpha |0\rangle |B_0\rangle + \beta |1\rangle |B_1\rangle .$$

Dies ist auch der erste Teil des quantenmechanischen Messprozesses nach von Neumann, wenn $|B\rangle$ ein Messapparat wäre. Daher wird diese Verschränkung auch als *pre-measurement* bezeichnet und davon gesprochen, dass die Umgebung eine Art Messung an dem Quantensystem durchführe [42].

Der Zustand des Qubits alleine kann durch die partielle Spurbildung über die Badfreiheitsgrade aus dem Gesamtzustand Qubit+Bad ($|\Psi\rangle$) gewonnen werden. In der Einteilchen-Basis erhält man dadurch:

$$\rho_{\text{Qubit}}(t) = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & \alpha\beta^* \langle B_1|B_0\rangle \\ \alpha^*\beta \langle B_0|B_1\rangle & |\beta|^2 \end{pmatrix} .$$

Da die beiden Badzustände $|B_0\rangle$ und $|B_1\rangle$ sich immer weiter unterscheiden, je länger die Zeit voranschreitet, verschwinden die Kohärenzen. Das wird üblicherweise ausgedrückt durch einen zeitabhängigen Faktor $e^{-\Gamma(t)}$ [16]:

$$\rho_{\text{Qubit}}(t) = \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & \alpha\beta^* e^{-\Gamma(t)} \\ \alpha^*\beta e^{-\Gamma^*(t)} & |\beta|^2 \end{pmatrix} ,$$

und letztendlich wird die Dichtematrix diagonal:

$$\rho_{\text{Qubit}}(t) \xrightarrow{t \gg t_d} \begin{pmatrix} |\alpha|^2 & 0 \\ 0 & |\beta|^2 \end{pmatrix} .$$

Diese Dichtematrix beschreibt nun in dieser Basis eine klassische Situation, wo der Zustand $|0\rangle$ mit der Wahrscheinlichkeit $|\alpha|^2$ und der Zustand $|1\rangle$ mit $|\beta|^2 = 1 - |\alpha|^2$ realisiert ist und alle Quantenkorrelationen verschwunden sind. Die Zeitskala, auf der die Dekohärenz erfolgt, kann extrem kurz sein. Das gilt insbesondere für sehr große Objekte und erklärt damit, warum quantenmechanische Superpositionen in der makroskopischen Welt im Allgemeinen nicht beobachtet werden [43]. In der NMR ist die Dekohärenz unter dem Begriff Relaxation bekannt (\rightarrow 2.2.6).

Wenn es möglich ist, mit einem Quantencomputer ohne Fehlerkorrektur etwa $\mathcal{O}(10^4)$ Operationen durchzuführen, dann kann gezeigt werden, dass mit einem solchen System eine Quantenrechnung beliebig lang durchgeführt werden kann, indem zusätzlich eine Quantenfehlerkorrektur benutzt wird [4].

2.1.4 Implementierungen

Die einzigen Quantencomputer, auf denen heutzutage nichttriviale Quantenalgorithmen getestet werden können, sind NMR-Spektrometer mit geeigneten (flüssigen) Proben [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. Dort gelang unter anderem die Implementation von Shors Algorithmus auf einem 7-Qubit-Quantencomputer [6]. Die erreichbare Größe des Quantenregisters scheint bei dieser Technik allerdings auf eine Größenordnung von $\mathcal{O}(10)$ begrenzt zu sein [52, 38].

Es gibt eine Vielzahl von Vorschlägen, wie ein skalierbarer Quantencomputer gebaut werden kann. Eines der ersten Systeme überhaupt, die für die Realisierung vorgeschlagen wurden, waren gekühlte Ionen in einer linearen Falle [7]. In diesem System gibt es mehrere Möglichkeiten, Qubits und Quantengatter zu realisieren. Weiterhin wurden auch Festkörper-Systeme vorgeschlagen, um einen Quantencomputer

mit großen Quantenregistern zu bauen. Zu diesen gehören Einzelelektronen in Quantenpunkten [9], Flussquanten in einem Josephson-Übergang [10], Elektronenspins in Halbleiter-Heterostrukturen [11], endohedrale Fullerene [53, 12] sowie eine Vielzahl anderer Möglichkeiten, Spins in einem Festkörper zu benutzen [8, 49, 13, 51, 54, 55].

All diese vorgeschlagenen Implementationen besitzen Vor- und Nachteile [3, 33]. Abgesehen von technologischen Herausforderungen bei der Umsetzung dieser Ideen wird die Dekohärenz als eine der Hauptschwierigkeiten bei dem Bau eines skalierbaren Quantencomputers angesehen. Es wird erwartet, dass die Dekohärenz eines Quantenregisters aus einer größeren Anzahl von Qubits schneller stattfindet als bei einzelnen Qubits. Dekohärenzmessungen in Systemen mit einer großen Anzahl von korrelierten Qubits geben wichtige Hinweise darauf, wie sich die Dekohärenzzeiten mit der Registergröße verändern. Um solche Dekohärenzmessungen durchzuführen, müssen nicht alle Anforderungen, die an "nützliche" Quantencomputer (\rightarrow 2.1.2) gestellt werden, realisiert sein. Wenn man die individuelle Adressierung der Qubits weglässt, dann können Kernspins in Festkörper-Systemen für Dekohärenzmessungen in Quantenregistern unterschiedlicher Größe benutzt werden. Die experimentelle Methode für die Erzeugung der Modell-Quantenregister und die Bestimmung der Kohärenzzeiten, die in dieser Arbeit verwendet wird, ist die magnetische Kernspinresonanz.

2.2 Magnetische Kernspinresonanz

In der magnetischen Kernspinresonanz (*nuclear magnetic resonance, NMR*) wird der Kern-Zeeman-Effekt, die Aufspaltung der Kernspin-Energieniveaus in einem statischen Magnetfeld B_0 , ausgenutzt. Durch die zusätzliche Einstrahlung eines magnetischen Wechselfeldes $B_1(t)$ können die Kernspins angeregt werden, wenn die Frequenz des Wechselfeldes ν der Resonanzbedingung genügt: $\nu = \gamma B_0 / 2\pi$. Das gyromagnetische Verhältnis γ von Wasserstoffkernen (Protonen) beträgt $\gamma = 26,7510 \cdot 10^7 \text{ (Ts)}^{-1}$, daher liegt die Resonanzfrequenz bei den in dieser Arbeit verwendeten Magneten im Radiofrequenz(RF)-Bereich:

Magnetfeld B_0 [T]	Resonanzfrequenz [MHz]
8,456	360,02
7,048	300,07

2.2.1 Drehimpulsoperatoren und Spin

Besitzt ein Atomkern einen Spin mit der zugehörigen Quantenzahl $I \neq 0$, dann ist mit diesem Spin ein magnetisches Moment $\hat{\mu} = \gamma \hat{I}$ verbunden. Der Drehimpuls \hat{I} besitzt die Einheit einer Wirkung: $[I] = [\hbar] = \text{J} \cdot \text{s}$.

Drehimpulsoperatoren können über ihre Kommutatorrelationen definiert werden. Für die drei kartesischen Komponenten eines Drehimpulsoperators gilt in Vektorschreibweise:

$$\hat{I} \times \hat{I} = i\hbar \hat{I} \tag{2.6}$$

Weiterhin kommutieren \hat{I}^2 und eine beliebige Komponente des Drehimpulsoperators, so dass ein gemeinsamer Satz von Eigenfunktionen existiert. Als ausgezeichnete Komponente wird üblicherweise \hat{I}_z benutzt. Die gemeinsamen Eigenfunktionen $|Im\rangle$ sind orthonormiert und vollständig, daher bilden sie

eine Basis des $(2I + 1)$ -dimensionalen Hilbertraums des Spinoperators. Die Drehimpuls-Quantenzahl I kann entweder ganzzahlige $(0, 1, 2, 3, \dots)$ oder halbzahlige Werte $(1/2, 3/2, 5/2, \dots)$ annehmen und die möglichen Werte der Quantenzahl m sind $m = I, I - 1, \dots, -(I - 1), -I$. Die Eigenwertgleichungen für die beiden gewählten Operatoren, die einen Drehimpuls (I, m) charakterisieren, lauten:

$$\hat{I}^2 |Im\rangle = \hbar^2 I(I + 1) |Im\rangle \quad (2.7)$$

$$\hat{I}_z |Im\rangle = \hbar m |Im\rangle. \quad (2.8)$$

Außer den Spinoperatoren in der kartesischen Basis $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ werden diese häufig in einer sphärischen Basis $\hat{I}_+ := \hat{I}_x + i\hat{I}_y, \hat{I}_- := \hat{I}_x - i\hat{I}_y, \hat{I}_z$ verwendet. Die Operatoren \hat{I}_\pm erhöhen bzw. erniedrigen die Quantenzahl m um 1 und werden daher auch Leiteroperatoren genannt:

$$\hat{I}_\pm |Im\rangle = \sqrt{I(I + 1) - m(m \pm 1)} |I(m \pm 1)\rangle. \quad (2.9)$$

2.2.2 Dichteoperatorformalismus in der NMR

In der NMR werden Messungen an sehr vielen gleichartigen Kernspins durchgeführt. Da es nicht möglich ist, den quantenmechanischen Zustand des Spinsystems vollständig zu messen, kann diesem auch kein Vektor im Hilbert-Raum mehr zugeordnet werden. Statt dessen kann der Zustand des Ensembles durch einen Dichteoperator $\hat{\rho}$ beschrieben werden, dessen Zeitentwicklung durch die Liouville-von-Neumann-Gleichung gegeben ist, die an die Stelle der Schrödinger-Gleichung für Hilbert-Vektoren tritt:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (2.10)$$

Dabei ist \hat{H} der Hamiltonoperator des Systems, der im Allgemeinen explizit zeitabhängig ist. Die formale Lösung der Liouville-von-Neumann-Gleichung kann mit Hilfe des Zeitentwicklungsoperators (Propagators) des Systems²

$$\hat{U}(t) = \hat{T} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \hat{H}(\tau)} \quad (2.11)$$

geschrieben werden als

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t) \hat{\rho}(0) \hat{U}^{-1}(t). \quad (2.12)$$

Häufig kann der Hamiltonoperator durch eine geeignete Wahl des Koordinatensystems zeitunabhängig gemacht werden und der Zeitentwicklungsoperator reduziert sich auf

$$\hat{U}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}. \quad (2.13)$$

Wenn der Hamiltonoperator stückweise zeitlich konstant ist, wie es bei NMR-Experimenten in guter Näherung der Fall ist, dann berechnet sich der Dichteoperator aus einer Abfolge von unitären Transformationen der Form (2.13). Die Gleichungen (2.11) bzw. (2.13) sind häufig die Ausgangsbasis für Näherungsverfahren um komplizierte Zeitentwicklungen einfacher rechnen zu können (\rightarrow 2.3.5, 6.5.2).

Der Erwartungswert einer Observablen \hat{A} kann mit dem Dichteoperator berechnet werden, womit eine

² \hat{T} ist der Dysonsche Zeitordnungsoperator [56, 57].

Ensemblemittelung automatisch durchgeführt wird:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Sp}(\hat{A} \hat{\rho}). \quad (2.14)$$

Der Dichteoperator eines reinen Zustandes, der durch $|\Psi\rangle$ beschrieben wird, ist definiert durch

$$\hat{\rho}_\Psi(t) := |\Psi\rangle \langle \Psi|. \quad (2.15)$$

Bei einem Ensemble sind nur die Wahrscheinlichkeiten p_k , mit der sich das System im Zustand $|\Psi_k(t)\rangle$ aufhält, bekannt oder durch ein Modell vorgegeben. Der Dichteoperator ist in diesem Fall die gewichtete Mittelung aller Dichteoperatoren für die jeweiligen möglichen Zustände des Systems:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_k p_k \hat{\rho}_k(t) = \sum_k p_k |\Psi_k(t)\rangle \langle \Psi_k(t)|. \quad (2.16)$$

Oft wird statt des Operators auch die Matrixdarstellung benutzt. Wenn das vollständige Orthonormal-System (VONS) $\{|a_n\rangle\}$ benutzt wird, dann ergibt sich

$$\hat{\rho} = \sum_{n,m} |a_n\rangle \underbrace{\langle a_n | \hat{\rho} | a_m \rangle}_{\rho_{nm}} \langle a_m|. \quad (2.17)$$

Die Diagonalelemente der Dichtematrix (ρ_{nn}) werden Populationen genannt, da $\rho_{nn} = \sum_k p_k |\langle a_n | \Psi_k \rangle|^2$ die statistisch gemittelte Wahrscheinlichkeit angibt, den Eigenwert a_n zu messen, und dies ist bei ausreichend großem Ensemble gleich der Anzahl von Teilsystemen im Zustand $|a_n\rangle$, dividiert durch die Gesamtzahl der Teilsysteme.

Die Nichtdiagonalelemente $\rho_{nm} = \sum_k p_k \langle a_n | \Psi_k \rangle \langle \Psi_k | a_m \rangle$ ($n \neq m$) werden Kohärenzen genannt. Sie zeigen eine kohärente Superposition der Zustände $|a_n\rangle$ und $|a_m\rangle$ an. Das bedeutet, die Zeitabhängigkeit und die Phase der beiden Zustände sind korreliert.

2.2.3 Thermisches Gleichgewicht

Im thermischen Gleichgewicht gibt es keine Kohärenzen, daher ist die Gleichgewichts-Dichtematrix diagonal. Für eine kanonische Gesamtheit im thermischen Gleichgewicht lautet der Dichteoperator

$$\hat{\rho}_0 = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z_k}, \quad (2.18)$$

wobei $\beta = \frac{1}{kT}$ und $Z_k = \text{Sp}(e^{-\beta \hat{H}})$ die kanonische Zustandssumme ist [58]. Für N Kernspins I im homogenen Magnetfeld $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$ ist

$$\hat{H} = \hat{H}_Z := -\gamma B_0 \hat{I}_z \quad (2.19)$$

der Zeeman-Hamiltonoperator. Zusammen mit der Hochtemperaturnäherung $e^{-\beta \hat{H}_Z} \approx \hat{E} + \beta \omega_0 \hat{I}_z$, wobei $\omega_0 := \gamma B_0$ die Resonanzfrequenz ist, erhält man für den Gleichgewichts-Dichteoperator

$$\hat{\rho}_0 = \frac{\hat{E} + \beta \omega_0 \hat{I}_z}{(2I + 1)^N}. \quad (2.20)$$

Die Magnetisierung der Probe ist proportional zum Erwartungswert des magnetischen Momentes,

$$\vec{M} = n \cdot \langle \hat{\vec{\mu}} \rangle.$$

n ist die Anzahl der Spins pro Volumen. Der Erwartungswert kann mit $\hat{\vec{\mu}} = \gamma \hat{I}$, (2.14) und (2.20) berechnet werden. Die transversalen Komponenten der Magnetisierung (senkrecht zum äußeren Magnetfeld) verschwinden im Gleichgewicht, $M_{0x} = 0 = M_{0y}$ und die longitudinale Komponente gehorcht dem Curie-Gesetz:

$$M_{0z} = M_0 = \frac{n\gamma^2 \hbar^2 I(I+1)}{3kT} \cdot B_0. \quad (2.21)$$

2.2.4 Free Induction Decay (FID)

Bei der folgenden Beschreibung des einfachsten NMR-Pulsexperimentes wird angenommen, dass das RF-Wechselfeld mit der Frequenz $\nu = \omega / (2\pi)$ parallel zur x-Achse des Laborsystems eingestrahlt wird (mit einer Phase φ):

$$\vec{B}_1(t) = 2B_1 \cos(\omega t + \varphi) \vec{e}_x. \quad (2.22)$$

Der zugehörige Hamiltonoperator lautet mit der Definiton $\omega_1 = \gamma B_1$:

$$\hat{H}_{\text{RF}} = -\omega_1 \cdot 2 \cos(\omega t + \varphi) \cdot \hat{I}_x. \quad (2.23)$$

Die Einstrahlung muß transversal zu dem Zeeman-Magnetfeld \vec{B}_0 erfolgen, da longitudinale Komponenten eines RF-Magnetfeldes keine Übergänge zwischen den Zeeman-Übergängen induzieren können ([59]).

2.2.4.1 Rotierendes Koordinatensystem

In der Regel werden NMR-Experimente nicht im Laborsystem, sondern im sogenannten rotierenden Koordinatensystem diskutiert. In diesem Koordinatensystem sind die Hamiltonoperatoren der RF-Pulse zeitunabhängig, da es mit der Frequenz ω der RF-Pulse gegenüber dem Laborsystem rotiert. Die unitäre Transformation in das rotierende Koordinatensystem (Index r) lautet

$$\begin{aligned} |\Psi_r\rangle &= \hat{R} |\Psi\rangle \\ \hat{A}_r &= \hat{R} \hat{A} \hat{R}^{-1} \\ \hat{H}_r &= e^{-\frac{i}{\hbar} \omega t \hat{I}_z}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

Mit Hilfe von (6.1) bekommt man mit der Forderung, dass die Liouville-von-Neumann-Gleichung form-invariant bleiben soll:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\rho}_r}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_r, \hat{\rho}_r] \\ \hat{\rho}_r &= \hat{R} \hat{\rho} \hat{R}^{-1} \\ \hat{H}_r &= \hat{R} \hat{H} \hat{R}^{-1} + \omega \hat{I}_z. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Der zusätzliche Term des Hamiltonoperators wird auch als Coriolis-Term bezeichnet, da er durch die Transformation in ein bewegtes Koordinatensystem zustande kommt. Der Zeeman-Hamiltonoperator bleibt forminvariant bei der Transformation ins rotierende Koordinatensystem,

$$\hat{H}_{Z,r} = -\Delta\omega \hat{I}_z, \quad (2.26)$$

mit $\Delta\omega_0 := \omega_0 - \omega$. Bei resonanter Einstrahlung $\Delta\omega_0 = 0$ verschwindet der Zeeman-Hamiltonoperator. Die Spinevolution zwischen den RF-Pulsen wird in diesem Fall nur noch von den internen Wechselwirkungen (Abschnitt 2.2.5) bestimmt.

Der Hamiltonoperator der RF-Pulse bleibt bei der Transformation ins rotierende Koordinatensystem nicht forminvariant und wird zeitunabhängig:

$$\hat{H}_{\text{RF},r} \simeq -\omega_1 \{ \cos(\phi) \hat{I}_x - \sin(\phi) \hat{I}_y \}. \quad (2.27)$$

Hier wurde die *rotating wave approximation* benutzt, bei der Terme, die mit der doppelten Resonanzfrequenz rotieren, vernachlässigt werden. Wie aus (2.27) ersichtlich ist, bestimmt die Phase ϕ der RF-Pulse im Laborsystem die Lage des Magnetfeldes \vec{B}_1 im rotierenden Koordinatensystem.

Im Weiteren erfolgt die Beschreibung der Spindynamik nur noch im rotierenden Koordinatensystem (sofern nicht anders erwähnt), und daher wird der Index r im Folgenden weggelassen.

2.2.4.2 NMR-Signal

Wenn ein RF-Puls der Dauer t_p und der Phase $\phi = \pi/2$ ($\Rightarrow \hat{H}_{\text{RF}} = +\omega_1 \hat{I}_y$) resonant ($\Delta\omega_0 = 0$) auf das Spinsystem mit $I = 1/2$ im thermischen Gleichgewicht eingestrahlt wird, dann berechnet sich der Dichteoperator direkt nach dem Puls (zur Zeit $t = 0$) mit Hilfe von (2.12), (2.13), (2.20) und (2.27) zu

$$\hat{\rho}(0) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{RF}} t_p} \hat{\rho}_0 e^{+\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{RF}} t_p} = \frac{\hat{E}}{2^N} + \frac{\beta\omega_0}{2^N} \{ \cos(\alpha) \hat{I}_z + \sin(\alpha) \hat{I}_x \}, \quad (2.28)$$

wobei

$$\alpha := \omega_1 t_p = \gamma B_1 t_p \quad (2.29)$$

der Drehwinkel ist, da die Magnetisierung der Probe direkt nach dem Puls um diesen Winkel aus der Gleichgewichtsposition $\vec{M}_0 = M_0 \vec{e}_z$ gekippt wurde:

$$\begin{aligned} M_x(0) &= M_0 \cdot \sin(\alpha), \\ M_y(0) &= 0, \\ M_z(0) &= M_0 \cdot \cos(\alpha). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Für einen Drehwinkel von $\alpha = \pi/2$ ist nach dem RF-Puls nur noch transversale Magnetisierung vorhanden. Erfolgt die Anregung nicht genau resonant ($\Delta\omega \neq 0$), dann präzediert die Magnetisierung im

rotierenden Koordinatensystem nach dem $(\alpha)_x$ -Puls mit dieser Frequenzdifferenz³:

$$\begin{aligned} M_x(t) &= M_0 \sin \alpha \cdot \cos(\Delta \omega t) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}, \\ M_y(t) &= M_0 \sin \alpha \cdot \sin(\Delta \omega t) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}}, \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$M_z(t) = M_0 + [M_0 \cos \alpha - M_0] \cdot e^{-\frac{t}{T_1}}. \quad (2.32)$$

Das Zeitsignal der beiden beobachtbaren, transversalen Komponenten M_x und M_y wird *free induction decay* (FID) genannt. Bei den obigen Ausdrücken für den FID ist die transversale Relaxationszeit T_2 , mit der das NMR-Signal auf Grund von Dephasierung der einzelnen Spins in der Probe verschwindet, berücksichtigt worden. Die Rückkehr des Spinsystems in den Gleichgewichtszustand wird durch die longitudinale Relaxationszeit T_1 charakterisiert. Beide Relaxationszeiten beschreiben phänomenologisch die Zeitentwicklung des FIDs nach der Anregung.

Fasst man das NMR-Signal komplex zusammen, $s(t) := M_x(t) + i M_y(t) = M_0 \sin \alpha \cdot e^{i \Delta \omega t - t/T_2}$, dann erhält man nach der Fourier-Transformation ein komplexes Spektrum $S(\omega) = \int_0^\infty dt s(t) e^{-i \omega t} = a(\Delta \omega) + i d(\Delta \omega)$ mit dem Realteil als absorptives Signal und dem Imaginärteil als dispersives Signal:

$$a(\Delta \omega) = M_0 \sin \alpha \cdot \frac{1/T_2}{(1/T_2)^2 + (\Delta \omega)^2} \quad (2.33)$$

$$d(\Delta \omega) = -M_0 \sin \alpha \cdot \frac{\Delta \omega}{(1/T_2)^2 + (\Delta \omega)^2}. \quad (2.34)$$

Die Halbwertsbreite (*full width at half maximum* FWHM) des Realteils ist umgekehrt proportional zur transversalen Relaxationszeit: $(\Delta \nu)_{1/2} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{2}{T_2}$.

2.2.5 Spin-Hamiltonoperatoren

Der Gesamt-Hamiltonoperator eines molekularen Systems ist im Allgemeinen sehr komplex und die Lösung der Bewegungsgleichung für das gesamte quantenmechanische System ist nicht ohne vereinfachende Annahmen möglich. Die Basisfunktionen des gesamten Hilbertraums eines Kernspinsystems hängen von den Raum- und Spinfreiheitsgraden aller Elektronen und Kerne ab. In der NMR werden Observablen gemessen, die ausschließlich von den Elektronen- und Kernspins abhängen. Die anderen Freiheitsgrade werden als die Umgebung oder das Gitter bezeichnet. Um den Dichteoperator für das Spinsystem zu bekommen wird die partielle Spur über die Gitterfreiheitsgrade gebildet, und die Bewegungsgleichung hat nun die Form [60]:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] - \hat{\Gamma} \{ \hat{\rho} - \hat{\rho}_0 \}. \quad (2.35)$$

In dieser quantenmechanischen Hauptgleichung (*master equation*) ist \hat{H} der Spin-Hamiltonoperator, der ebenfalls über die partielle Spurbildung gewonnen wird. $\hat{\Gamma}$ ist der Relaxations-Superoperator, der die dissipativen Wechselwirkungen zwischen dem Kernspinsystem und dem Gitter beschreibt und durch den der Dichteoperator $\hat{\rho}$ zurück in seinen Gleichgewichtszustand $\hat{\rho}_0$ getrieben wird. Die quantenmechanische Hauptgleichung ist häufig der Ausgangspunkt für Relaxations- und Dekohärenzberechnungen (\rightarrow 2.2.6). Die Beschreibung des Kernspinsystems durch den Spin-Hamiltonoperator alleine ist in der

³Hier wurde angenommen, dass die Amplitude des RF-Pulses sehr groß gegen die Resonanz-Verschiebung ist: $\omega_1 \gg \Delta \omega_0$.

NMR eine sehr gute Näherung. Durch die endliche Dimension des reduzierten Hilbertraums der Kernspins sind geschlossene Lösungen für die Analyse von komplexen NMR-Experimenten vorhanden. Da die internen Wechselwirkungen sehr klein sind gegenüber den externen "Störungen" durch RF-Felder, bietet sich die Möglichkeit, den Spin-Hamiltonoperator (oder auch Teile dessen) nahezu beliebig manipulieren und verändern zu können (\rightarrow 2.3).

2.2.5.1 Externe Wechselwirkungen

Der Spin-Hamiltonoperator im rotierenden Koordinatensystem kann aufgeteilt werden in Kernspin-Wechselwirkungen mit externen Magnetfeldern, \hat{H}_{ext} , und in interne Wechselwirkungen der Kernspins, \hat{H}_{int} . Die externen Wechselwirkungen kommen durch die eingestrahlten RF-Pulse, die die zugehörigen RF-Felder B_1 erzeugen, zustande (siehe (2.27)):

$$\hat{H}_{\text{RF}} = -\omega_1 \{ \cos(\phi) \hat{I}_x - \sin(\phi) \hat{I}_y \}. \quad (2.36)$$

2.2.5.2 Interne Wechselwirkungen

Der interne Hamiltonoperator enthält Terme, die z.B. die chemischen Verschiebungen, die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die J-Kopplungen sowie mögliche Quadrupol-Wechselwirkungen (für $I > 1/2$) beschreiben. Für die vorgenommenen Messungen sind nur die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen homonuklearen Spins, beschrieben durch \hat{H}_D , sowie eventuell vorhandene Resonanz-Offsets (\hat{H}_O) wichtig.

Alle Hamiltonoperatoren können in der Form von irreduziblen Tensoroperatoren \hat{T}_{LM} (\rightarrow 6.2) ausgedrückt werden [61]:

$$\hat{H} = \sum_{L=0}^2 \sum_{M=-L}^{+L} (-1)^M \hat{A}_{LM} \hat{T}_{L-M}. \quad (2.37)$$

Hierbei sind \hat{A}_{LM} sphärische Tensorkomponenten abhängig von den Gittervariablen, und \hat{T}_{L-M} sind die sphärischen Tensorkomponenten der Spinoperatoren. Da bei NMR-Experimenten immer Rotationen beteiligt sind, sei es im Spinraum durch RF-Pulse oder im realen Raum durch Drehung der Probe, ist es naheliegend, die Hamiltonoperatoren durch sphärische Tensoren auszudrücken. Dies vereinfacht ebenfalls die Anwendung einer unitären Transformation beim Wechsel des Koordinatensystems.

In der verwendeten Probe (\rightarrow 3.5.2) wird die interne Wechselwirkung durch die (direkte) Dipol-Dipol-Wechselwirkung dominiert. Der Hamiltonoperator dieser Wechselwirkung zwischen zwei Spins \hat{I}_1 und \hat{I}_2 im Abstand $r_{12} := |\vec{r}_{12}|$ ist [60]

$$\hat{H}_D^{(12)} = D_{12}(r_{12}) \left\{ \hat{I}_1 \cdot \hat{I}_2 - \frac{3(\hat{I}_1 \cdot \vec{r}_{12})(\hat{I}_2 \cdot \vec{r}_{12})}{r_{12}^2} \right\}, \quad (2.38)$$

mit der Dipol-Dipol-Kopplungskonstanten

$$D_{12}(r_{12}) := \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\gamma_1 \gamma_2}{r_{12}^3}. \quad (2.39)$$

In der Hochfeldnäherung, wenn $\|\hat{H}_Z\| \gg \|\hat{H}_{\text{int}}\|$ gilt, tragen in erster Näherung nur die Terme zum Spektrum bei, die mit dem Zeeman-Hamiltonoperator kommutieren. Dieser sekuläre Teil des Dipol-Dipol-

Hamiltonoperator enthält nur den ($M = 0$)-Term (siehe auch (2.63)) bei der Entwicklung in sphärische Tensoroperatoren:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_D^{(12)} &= \hat{A}_{20} \hat{T}_{20} \\
 &= D_{12}(r_{12}) \frac{1}{2} (1 - 3 \cos^2 \vartheta_{12}) \left\{ 3 \hat{I}_z^1 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^1 \cdot \hat{I}^2 \right\} \\
 &= d_{12}(r_{12}, \vartheta_{12}) \left\{ 2 \hat{I}_z^1 \hat{I}_z^2 - \frac{\hat{I}_+^1 \hat{I}_-^2 + \hat{I}_-^1 \hat{I}_+^2}{2} \right\}.
 \end{aligned} \tag{2.40}$$

ϑ_{12} ist der Winkel zwischen der Quantisierungsachse \vec{e}_z und dem Verbindungsvektor \vec{r}_{12} der beiden Kernspins.

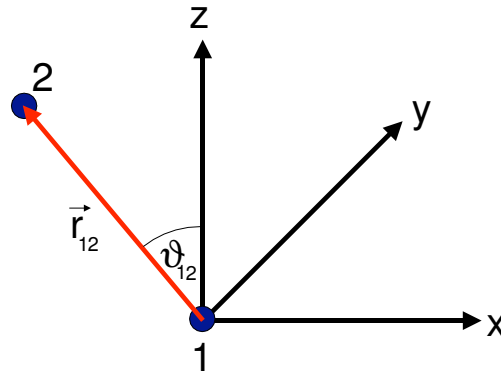


Abbildung 2.2: Koordinatensystem und Variablen der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier Spins, hier mit 1 und 2 numeriert

Sowohl der statische Anteil $\sim \hat{I}_z^1 \hat{I}_z^2$ als auch der Flip-Flop-Term $\sim \hat{I}_+^1 \hat{I}_-^2 + \hat{I}_-^1 \hat{I}_+^2$ führen zu einer Feinstruktur der Zeeman-Energieniveaus.

Bei N miteinander dipolar wechselwirkenden Spins $I = 1/2$ muß über alle paarweisen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen summiert werden⁴:

$$\hat{H}_D = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{H}_D^{(ij)} = \sum_{i,j} \frac{d_{ij}}{2} \left\{ 2 \hat{I}_z^i \hat{I}_z^j - \frac{\hat{I}_+^i \hat{I}_-^j + \hat{I}_-^i \hat{I}_+^j}{2} \right\}. \tag{2.41}$$

Der zweite Teil des internen Hamiltonoperators besteht aus dem reduzierten Zeeman-Hamiltonoperator (2.26) im rotierenden Koordinatensystem und individuellen Resonanz-Verschiebungen $\delta\omega_i$ der einzelnen Spins. Diese Resonanz-Verschiebungen können durch eine örtlich variierende chemische Abschirmung hervorgerufen sein, oder durch ein ungleichförmiges B_0 -Feld über die gesamte Probe hinweg. Alle diese Terme, die linear in den Spin-Operatoren sind, werden in einem Verschiebungs-Hamiltonoperator zusammengefasst:

$$\hat{H}_O = - \sum_i (\Delta\omega + \delta\omega_i) \hat{I}_z^i. \tag{2.42}$$

⁴Da die Doppelsumme $\sum_{i,j}$ über alle Paare i, j läuft, muß ein Faktor $1/2$ benutzt werden, da sonst jede Wechselwirkung doppelt gezählt wird. Eine alternative Schreibweise ist $\sum_{i < j} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}$.

Insgesamt lautet der interne Hamiltonoperator also

$$\hat{H}_{int} = \hat{H}_O + \hat{H}_D. \quad (2.43)$$

2.2.6 Relaxation

Das thermische Gleichgewicht eines Spinsystems in dem Zeeman-Magnetfeld \vec{B}_0 (\rightarrow 2.2.3) ist dadurch gekennzeichnet, dass es keine Kohärenzen gibt und die Besetzung der Populationen durch die Boltzmann-Verteilung bei der Temperatur der Umgebung gegeben ist. Werden die Kernspins durch RF-Pulse gestört, dann ist danach im Allgemeinen ein Nichtgleichgewichts-Zustand vorhanden, in dem auch Kohärenzen angeregt sein können. Der Prozess, durch den das Gleichgewicht nach einer Störung wieder erreicht wird, wird Relaxation genannt. Die longitudinale Relaxation⁵ sorgt dafür, dass die Gleichgewichts-Populationen wieder hergestellt werden und die transversale Relaxation⁶ bewirkt das Verschwinden der Kohärenzen.

Die Dichtematrix eines Ensembles aus isolierten Spins 1/2 besitzt die Dimension $2 * 2$ und es gibt genau zwei Zeitkonstanten für die Relaxationsprozesse: die longitudinale Relaxationszeit T_1 für die Wiederherstellung der Gleichgewichts-Populationen und die transversale Relaxationszeit T_2 für den Zerfall der Kohärenzen (\rightarrow 2.2.4.2). In gekoppelten Kernspin-Systemen benötigt man sehr viel mehr Zeitkonstanten um die Relaxation zu beschreiben.

Der Ausgangspunkt für eine quantenmechanische Relaxations-Theorie ist die Gleichung (2.35), bei der sowohl das Kernspinsystem als auch die Umgebung quantenmechanisch behandelt werden [58]. Um die im Allgemeinen komplizierte Integration dieser quantenmechanischen Hauptgleichung zu umgehen, kann in der NMR eine halbklassische Relaxationstheorie benutzt werden. In dieser wird das Spinsystem weiterhin quantenmechanisch behandelt, aber der Einfluss der Umgebung macht sich durch fluktuierende zufällige Prozesse bemerkbar.

In dem halbklassischen Modell wird die Relaxation von Spins 1/2 verursacht durch fluktuierende Magnetfelder an den Orten der Kernspins. Es gibt verschiedene Relaxationsmechanismen für verschiedene Arten der Kopplung zwischen den Kernspins, aber für Spins 1/2 ist die fluktuierende Dipol-Dipol-Wechselwirkung auf Grund von thermischer Molekülbewegung normalerweise am wichtigsten.

In der Redfield-Theorie wird die ungestörte Bewegungsgleichung der Dichtematrix in zweiter Ordnung Störungstheorie ergänzt durch einen Term, der die Redfield Relaxationsmatrix R enthält [62, 63, 60]:

$$\frac{d}{dt} \rho_{\alpha\alpha'} = -i \omega_{\alpha\alpha'} \rho_{\alpha\alpha'} + \sum_{\beta, \beta'} R_{\alpha\alpha'\beta\beta'} \rho_{\beta\beta'}, \quad (2.44)$$

mit $\omega_{\alpha\alpha'} = (E_\alpha - E_{\alpha'})/\hbar$ als Differenz der Eigenwerte E_α des ungestörten Hamiltonoperators \hat{H}_0 . Bei der Herleitung von (2.44) sind alle nicht-sekulären Anteile $R_{\alpha\alpha'\beta\beta'}$ mit $\omega_{\beta\beta'} - \omega_{\alpha\alpha'} \neq 0$ vernachlässigt worden und es ergibt sich daher eine charakteristische Blockstruktur der Redfield-Matrix [60]. Als Folge gibt es in dieser Näherung keine Kreuz-Relaxation zwischen Elementen mit einer unterschiedlichen Kohärenzordnung M . Einige Elemente der Redfield-Matrix besitzen eine direkte physikalische Bedeutung: $R_{\alpha\alpha\beta\beta}$ ist die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit für einen Übergang vom Zustand β zum Zustand α auf Grund der Wechselwirkung der Spins mit der Umgebung und $-R_{\alpha\alpha\alpha\alpha} = \sum_\beta R_{\beta\beta\alpha\alpha}$ ist somit die Gesamtrate mit

⁵Auch Spin-Gitter Relaxation genannt

⁶Auch Spin-Spin Relaxation genannt

der der Zustand α durch Übergänge in andere Zustände geleert wird. Ein Element $R_{\alpha\alpha'\alpha\alpha'}$ spielt üblicherweise eine ähnliche Rolle wie $1/T_2$ im Fall ungekoppelter Spins $1/2$, aber hier für den Übergang $\alpha \rightarrow \alpha'$.

Durch Multiquanten-Experimente ist es im Prinzip möglich, die komplette Redfield-Matrix experimentell zu bestimmen und somit zusätzliche Informationen über korrelierte Relaxation zu erhalten, die konventionelle NMR-Relaxations-Messungen nicht liefern können [17]. Dieses Vorgehen ist wegen der Größe der Redfield-Matrix von $n^2 * n^2$ ⁷ nur bei einer relativ kleinen Anzahl N von gekoppelten Kernspins praktikabel. So liegt auch die Beschreibung des FIDs eines Spinsystems mit einem starren Gitter und dipolar gekoppelten Kernspins außerhalb des Anwendungsbereiches der Redfield-Theorie [62]. In diesem Fall kann zum Beispiel die Momenten-Methode angewandt werden, um die Form der Resonanzlinie zu beschreiben (\rightarrow 3.5.2; (3.12)).

2.3 Multipuls-Experimente

2.3.1 Ensemble von Spins $1/2$

Der Hamiltonoperator eines homonuklearen Systems aus N Kernspins mit $I = 1/2$ besteht aus drei Termen: dem Zeeman-, Dipol-Dipol- und RF-Hamiltonoperator (\rightarrow 2.2.5). Die Resonanz-Verschiebung $\Delta\omega = \omega_0 - \omega$ ist durch die Wahl der Anregungsfrequenz ω wählbar. Das ist bei den individuellen Resonanz-Verschiebungen $\delta\omega_i$ nicht der Fall. Allerdings sind diese bei dem hier verwendeten Spinsystem sehr klein gegen die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, so dass sie vernachlässigt werden können. Der Hamiltonoperator im rotierenden Koordinatensystem lautet in diesem Fall

$$\hat{H}_{int} = -\Delta\omega \sum_i \hat{I}_z^i + \sum_{i,j} \frac{d_{ij}}{2} \left\{ 2\hat{I}_z^i \hat{I}_z^j - \frac{\hat{I}_+^i \hat{I}_-^j + \hat{I}_-^i \hat{I}_+^j}{2} \right\}.$$

Die 2^N stationären Zustände des Zeeman-Hamiltonoperators können bezüglich der magnetischen Gesamtquantenzahl

$$m_g := \sum_{i=1}^N m^i \tag{2.45}$$

klassifiziert werden, wobei m^i der Eigenwert des i -ten Kernspins ist:

$$\hat{I}_z^i |m^i\rangle = \hbar m^i |m^i\rangle.$$

Da \hat{H}_Z (2.19) und \hat{H}_D (2.41) kommutieren, existiert ein gemeinsamer Satz von Eigenzuständen. In stark gekoppelten dipolaren Spinsystemen sind die Eigenzustände Linearkombinationen der direkten Produkte der Eigenfunktionen $|m^i\rangle$ von \hat{H}_Z . Diese werden im Folgenden mit $|r\rangle$ bezeichnet:

$$(\hat{H}_Z + \hat{H}_D) |r\rangle = \hbar\omega^r |r\rangle. \tag{2.46}$$

Die Eigenwerte sind gegeben durch: $\hbar\omega^r = \hbar\omega_0 \cdot m_g^r + E_D^r$, wobei E_D^r der Eigenwert von \hat{H}_D alleine ist.

⁷ $n = (2I+1)^N$ ist die Dimension des Spinraumes und die Dichtematrix besitzt die Größe $n * n$.

Das System entwickelt sich ohne Einstrahlung von RF-Pulsen unter dem Einfluss des Hamiltonoperators \hat{H}_{int} gemäß

$$\hat{\rho}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{int}t} \hat{\rho}_0 e^{+\frac{i}{\hbar}\hat{H}_{int}t}.$$

In der Eigenbasis $\{ |r\rangle \}$ berechnet sich der Dichteoperator zu

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{r,s} \langle r | \hat{\rho}(0) | s \rangle e^{-i(\omega^r - \omega^s)t} |r\rangle \langle s|.$$

Multiquantenkohärenzen der Ordnung M sind in dieser Basis Außerdiagonalelemente, für die $M := m_g^r - m_g^s$ gilt.

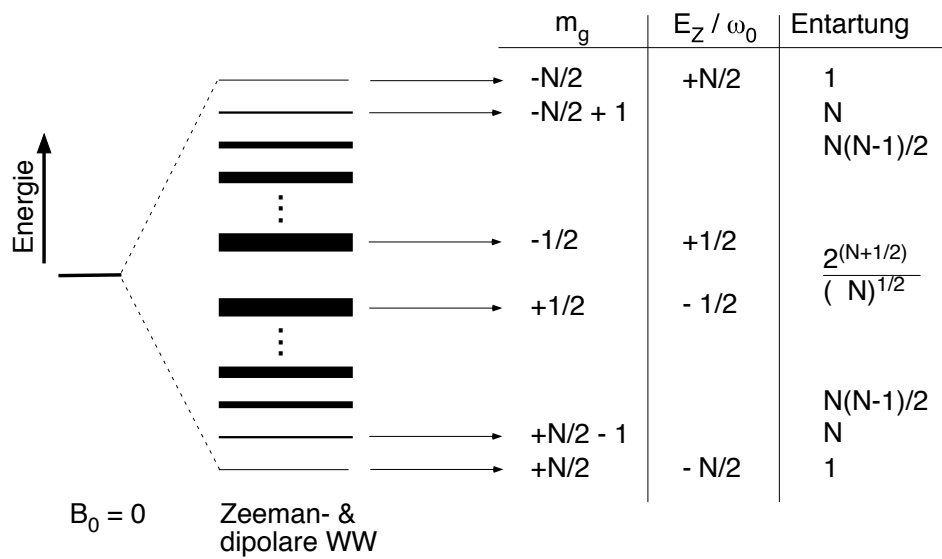


Abbildung 2.3: Energieniveau-Schema für eine ungerade Anzahl N dipolar gekoppelter Spins $I = 1/2$. Die Vielzahl von Energieniveaus in einer Zeeman-Mannigfaltigkeit ist durch horizontale Striche unterschiedlicher Stärke angedeutet. Der jeweilige Entartungsgrad von Niveaus mit der Energie E_Z und der magnetischen Gesamtquantenzahl m_g ist in der Tabelle angegeben.

Im Fall von N dipolar gekoppelten Spins ist jedes der Energieniveaus mit der gleichen Quantenzahl m_g nahezu entartet und die Energieniveaus werden zu sogenannten Zeeman-Mannigfaltigkeiten. Deren Entartungsgrad Ω beträgt

$$\Omega = \frac{N!}{(N/2 + m_g)! \cdot (N/2 - m_g)!}.$$

Das Energieniveau-Schema im Laborsystem ist für N (ungerade) gekoppelte Spins in der Abbildung 2.3 dargestellt.

Es gibt eine große Anzahl N_T von Übergängen zwischen den Zeeman-Energieniveaus: $N_T = \binom{2^N}{2} = 2^N(2^N - 1)/2$. Unterscheidet man zwischen Übergängen mit unterschiedlicher Richtung, also zwischen

$m_g^r - m_g^s$ und $-(m_g^r - m_g^s)$, dann ergibt sich ein zusätzlicher Faktor 2. Die $2^N(2^N - 1)$ Kohärenzen ergeben zusammen mit den 2^N Populationen insgesamt 4^N Matrixelemente. Die Anzahl der Kohärenzen Z_M einer Kohärenzordnung M ist gegeben durch eine Binomialverteilung [17]:

$$Z_M = \binom{2N}{N-M}. \quad (2.47)$$

Z_0 beinhaltet Kohärenzen mit $M = 0$ und die 2^N Populationen der Energieniveaus. Die Anzahl der 0-Quanten-Kohärenzen alleine beträgt demnach $Z_{0-QK} = Z_0 - 2^N$.

2.3.2 Reihenentwicklung des Dichteoperators

Für Multiquanten-Experimente ist es sinnvoll, die Dichtematrix in eine Reihe zu entwickeln, wobei als Basis irreduzible Tensoroperatoren $\hat{\mathcal{A}}_{LMK}$ benutzt werden:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{LMK} a_{LMK}(t) \hat{\mathcal{A}}_{LMK}. \quad (2.48)$$

L ist der Rang und M die (Kohärenz-) Ordnung des Tensoroperators. Mit dem zusätzlichen Index K wird explizit unterschieden zwischen der unterschiedlichen Anzahl von korrelierten Spins, also der Clustergröße. Alle zusätzlichen Quantenzahlen, die für eine vollständige Beschreibung eines Zustandes nötig wären, werden im Folgenden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Die Dichtematrix nach dem Erzeugen der Spincluster besteht aus einer Summe über alle möglichen Clustergrößen bis zu einem Maximum K_m

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{K=1}^{K_m} \hat{\rho}_K(t), \quad (2.49)$$

wobei für jede Clustergröße, also für jeden Dichteoperator $\hat{\rho}_K$, eine geeignete Operatorbasis benutzt werden muss. So besteht die Basis für unkorrelierte Spins ($K = 1$) aus $2^{2 \cdot K} = 4$ Operatoren, für Zwei-Spin-Cluster aus $2^{2 \cdot 2} = 16$ und für Drei-Spin-Cluster aus 64 Basisoperatoren usw.

Im folgenden Abschnitt werden die irreduziblen Tensor-Basisoperatoren für $K = 1, 2$ Spins ausgedrückt mit Hilfe des Einheitsoperators \hat{E} und den 3 Ein-Spin Drehimpulsoperatoren $\hat{I}_z, \hat{I}_+, \hat{I}_-$. Außerdem wird die Anzahl der Operatoren mit gleichem Rang L und auch die mit gleicher Ordnung M für den allgemeinen Fall hergeleitet.

2.3.3 Operatorbasis für K Spins 1/2

Ausgehend von der Operatorbasis für einzelne Spins 1/2, ausgedrückt durch irreduzible Tensoroperatoren, können die Tensoroperatoren für K gekoppelte Spins mit Hilfe der Erkenntnisse der vorigen Abschnitte hergeleitet werden.

2.3.3.1 Ein Spin

Die vollständige Basis, bestehend aus vier Tensoroperatoren, ist:

$$\hat{T}_{00} = \hat{E} \quad (2.50)$$

$$\hat{T}_{10} = \hat{I}_z \quad (2.51)$$

$$\hat{T}_{1\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{I}_{\pm} \quad (2.52)$$

Die symbolische Darstellung für diese Basis ist $[\mathcal{D}_0, \mathcal{D}_1]$.

2.3.3.2 Zwei Spins

Die Basis für dieses zusammengesetzte System muss aus 16 Operatoren bestehen. Symbolisch bekommt man mit (6.20)

$$\begin{aligned} [\mathcal{D}_0, \mathcal{D}_1] \times [\mathcal{D}_0, \mathcal{D}_1] &= [\mathcal{D}_0 \times \mathcal{D}_0] + [\mathcal{D}_0 \times \mathcal{D}_1] + [\mathcal{D}_1 \times \mathcal{D}_0] + [\mathcal{D}_1 \times \mathcal{D}_1] \\ &= [\mathcal{D}_0] + [\mathcal{D}_1] + [\mathcal{D}_1] + [\mathcal{D}_0 + \mathcal{D}_1 + \mathcal{D}_2] \\ &= 2\mathcal{D}_0 + 3\mathcal{D}_1 + 1\mathcal{D}_2, \end{aligned} \quad (2.53)$$

also insgesamt $2 \cdot (2 \cdot 0 + 1) + 3 \cdot (2 \cdot 1 + 1) + 1 \cdot (2 \cdot 2 + 1) = 16$ Tensorkomponenten als Basis.

Explizit erhält man den Einheitsoperator des zusammengesetzten Systems (4x4-Einheitsmatrix)

$$\hat{\mathbf{T}}_0^{(1)} = \hat{E}^1 \otimes \hat{E}^2 = \hat{E}^1 \hat{E}^2, \quad (2.54)$$

wobei die oberen Indizes bei Ein-Spin-Operatoren den Spin angeben, bei Zwei-Spin-Operatoren in Klammern gesetzt eine Numerierung von Tensoren gleichen Ranges darstellen. Es gibt weiterhin jeweils eine Kombination von Einheitsmatrix mit dem Tensoroperator vom Rang 1:

$$\hat{\mathbf{T}}_1^{(1)} = \hat{E}^1 \otimes \hat{\mathbf{T}}_1^2 \quad (2.55)$$

und

$$\hat{\mathbf{T}}_1^{(2)} = \hat{\mathbf{T}}_1^1 \otimes \hat{E}^2, \quad (2.56)$$

also weitere $2 \cdot 3 = 6$ Komponenten der Basis.

Aus der Kombination der zwei Tensoren ersten Ranges bekommt man zunächst einen Tensor nullten Ranges $\hat{\mathbf{T}}_0^{(2)}$ mit (6.18)

$$\begin{aligned} \hat{T}_{00}^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [\hat{T}_{1-1}(A_1) \hat{T}_{1+1}(A_2) + \hat{T}_{1+1}(A_1) \hat{T}_{1-1}(A_2) - \hat{T}_{10}(A_1) \hat{T}_{10}(A_2)] \\ &= \frac{1}{2\sqrt{3}} [-\hat{I}_-^1 \hat{I}_+^2 - \hat{I}_+^1 \hat{I}_-^2 - 2\hat{I}_z^1 \hat{I}_z^2] \\ &= \frac{1}{\sqrt{3}} \hat{I}^1 \cdot \hat{I}^2, \end{aligned} \quad (2.57)$$

und die Tensorkomponenten des Tensors erster Stufe $\hat{\mathbf{T}}_1^{(3)}$ ergeben sich zu:

$$\begin{aligned}\hat{T}_{1-1}^{(3)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{T}_{10}(A_1)\hat{T}_{1-1}(A_2) - \hat{T}_{1-1}(A_1)\hat{T}_{10}(A_2)] \\ &= \frac{1}{2} [\hat{I}_z^1 \hat{I}_-^2 - \hat{I}_-^1 \hat{I}_z^2],\end{aligned}\quad (2.58)$$

$$\begin{aligned}\hat{T}_{10}^{(3)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [-\hat{T}_{11}(A_1)\hat{T}_{1-1}(A_2) + \hat{T}_{1-1}(A_1)\hat{T}_{11}(A_2)] \\ &= \frac{1}{2\sqrt{2}} [-\hat{I}_+^1 \hat{I}_-^2 + \hat{I}_-^1 \hat{I}_+^2],\end{aligned}\quad (2.59)$$

$$\begin{aligned}\hat{T}_{1+1}^{(3)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{T}_{11}(A_1)\hat{T}_{10}(A_2) - \hat{T}_{10}(A_1)\hat{T}_{11}(A_2)] \\ &= \frac{1}{2} [\hat{I}_+^1 \hat{I}_z^2 - \hat{I}_z^1 \hat{I}_+^2].\end{aligned}\quad (2.60)$$

Außerdem gibt es eine Kombination zu einem Tensoroperator zweiter Stufe $\hat{\mathbf{T}}_2$ mit den $(2 \cdot 1/2 + 1) = 5$ Komponenten:

$$\begin{aligned}\hat{T}_{2\pm 2}^{(1)} &= \hat{T}_{1\pm 1}(A_1)\hat{T}_{1\pm 1}(A_2) \\ &= \frac{1}{2} \hat{I}_\pm^1 \hat{I}_\pm^2,\end{aligned}\quad (2.61)$$

$$\begin{aligned}\hat{T}_{2\pm 1}^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\hat{T}_{1\pm 1}(A_1)\hat{T}_{10}(A_2) + \hat{T}_{10}(A_1)\hat{T}_{1\pm 1}(A_2)] \\ &= \mp \frac{1}{2} [\hat{I}_\pm^1 \hat{I}_z^2 + \hat{I}_z^1 \hat{I}_\pm^2],\end{aligned}\quad (2.62)$$

$$\begin{aligned}\hat{T}_{20}^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [\hat{T}_{11}(A_1)\hat{T}_{1-1}(A_2) + 2\hat{T}_{10}(A_1)\hat{T}_{10}(A_2) + \hat{T}_{1-1}(A_1)\hat{T}_{11}(A_2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} [2\hat{I}_z^1 \hat{I}_z^2 - \frac{\hat{I}_+^1 \hat{I}_-^2 + \hat{I}_-^1 \hat{I}_+^2}{2}]\end{aligned}\quad (2.63)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} [3\hat{I}_z^1 \hat{I}_z^2 - \hat{I}^1 \cdot \hat{I}^2].\quad (2.64)$$

2.3.3.3 Drei Spins

Hier bekommt man aus der Kombination der drei Spins $I = 1/2$ folgende Anzahl von Tensoroperatoren mit einem Rang $L = 0, 1, 2, 3$:

Rang	0	1	2	3
$\mathcal{D}_0 \times \mathcal{D}_0 \times \mathcal{D}_0$	1			
$3 * (\mathcal{D}_0 \times \mathcal{D}_1)$		3		
$3 * \mathcal{D}_1 \times \mathcal{D}_1$	3	3	3	
$\mathcal{D}_1 \times (\mathcal{D}_1 \times \mathcal{D}_1)$	1	3	2	1
Σ	5	9	5	1

Insgesamt beträgt die Anzahl der Tensorkomponenten daher

$$5 \cdot (2 \cdot 0 + 1) + 9 \cdot (2 \cdot 1 + 1) + 5 \cdot (2 \cdot 2 + 1) + 1 \cdot (2 \cdot 3 + 1) = 64, \tag{2.65}$$

das entspricht genau der Anzahl von benötigten Tensoren für eine vollständige Basis des Drei-Spin-Systems: $2^{2 \cdot 3} = 64$.

2.3.3.4 K Spins

Mit der symbolischen Schreibweise der Repräsentation des zusammengesetzten Systems aus K gekoppelten Spins (6.20) läßt sich die Anzahl von Basisoperatoren mit gegebenem Rang L oder gegebener Kohärenzordnung M abzählen. Die Anzahl von Tensoroperatoren mit vorgegebener Ordnung M in einem K -Spinsystem ist gleich der Anzahl möglicher Übergänge mit dieser Kohärenzordnung. Daher ist die Anzahl der Tensoroperatoren ebenfalls gegeben durch eine Binomialverteilung (2.47). Aus der Gleichung (6.15) kann man die Komponenten der irreduziblen Tensoroperatoren $\hat{\mathbf{T}}_L$ sukzessive aufbauen, wie in den drei Beispielen oben gezeigt wurde.

2.3.4 Multiquanten-Experimente

Ein Multiquanten-(MQ-)Experiment ist ein Spezialfall eines zweidimensionalen NMR-Experiments [60] (Abbildung 2.4).

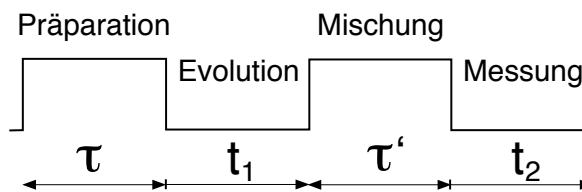


Abbildung 2.4: Schema eines zweidimensionalen NMR-Experiments

Ein zweidimensionales NMR-Experiment besitzt vier verschiedene Zeitabschnitte. Im ersten Abschnitt der Dauer τ wird das System in einem bestimmten Zustand präpariert. Dieser Zustand kann sich für eine variable Zeitdauer t_1 entwickeln, die in einer Serie von Experimenten inkrementiert wird und so die erste Zeitkoordinate des zweidimensionalen Experiments ist. Während dieser Evolution wird der wirkende Spin-Hamiltonoperator häufig modifiziert um zum Beispiel bestimmte Wechselwirkungen zu unterdrücken (\rightarrow 2.3.6). In der anschließenden Mischperiode werden die für das Experiment wichtigen, meist unbeobachtbaren, Kohärenzen in detektierbare 1-Spin-, 1-Quanten-Kohärenzen umgewandelt. Diese

werden in dem letzten Teil des Experiments detektiert. Der zeitliche Verlauf des Messsignals bildet die zweite Zeitkoordinate des gesamten zweidimensionalen Experiments. Im Folgenden wird eine Übersicht über den Ablauf von Multiquanten-Experimenten in Festkörper-Spinsystemen gegeben.

2.3.4.1 Zeitinvertierende Multiquanten-Experimente

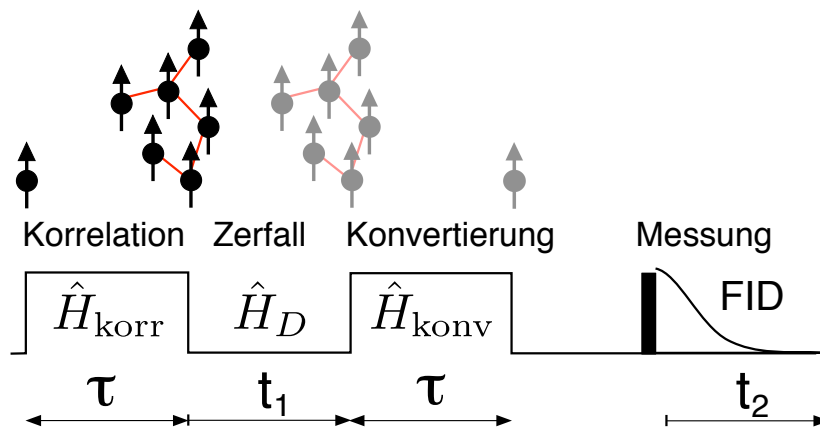


Abbildung 2.5: Zeitlicher Ablauf eines Multiquanten-Experiments. Die Pfeile im oberen Teil der Abbildung symbolisieren Kernspins und die roten Verbindungen zwischen ihnen eine im Sinne des Experiments wirksam gewordene Dipol-Dipol-Kopplung. [64]

In der Abbildung 2.5 ist der Ablauf eines Multiquanten-Experiments für ein Festkörper-Spinsystem skizziert [65, 66]. In einem Festkörper-Spinsystem mit einer makroskopischen Anzahl von dipolar gekoppelten Spins und der daraus resultierenden hohen Dichte der Spinzustände (siehe Abbildung 2.3) gibt es ein Kontinuum von möglichen Multiquanten-Übergängen zwischen den einzelnen Zeeman-Energieniveaus. In einem solchen Spinsystem muss dafür gesorgt werden, dass sich die einzelnen Signalbeiträge zu einer Multiquanten-Ordnung M phasengleich überlagern, sonst führt destruktive Interferenz zu einem zu geringen Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Das geschieht experimentell dadurch, dass die zeitliche Evolution der Kernspins während der Korrelationsphase vor der Messung des Signals in einer Konversionsphase wieder rückgängig gemacht wird. Ein solches Experiment wird als zeitinvertierendes Multiquanten-Experiment bezeichnet [66].

Das Experiment wird üblicherweise aus dem thermischen Gleichgewicht begonnen. Es ist allerdings auch möglich, andere Ausgangszustände zu präparieren [67, 68]. Der Anfangszustand des Spinsystems im thermischen Gleichgewicht wird beschrieben durch $\hat{\rho}(0) = \alpha \sum_i \hat{I}_z^i$ (siehe (2.20)), wobei der Teil, der proportional zu dem Einheitsoperator ist, weggelassen wurde, da dieser nicht zur Dynamik des Systems beiträgt. Die Spins sind zu Beginn des MQ-Experiments unkorreliert und deren Relaxation erfolgt unabhängig voneinander.

2.3.4.2 Erzeugung der korrelierten Zustände

Die Korrelationen werden durch die Evolution des Spinsystems unter einem geeigneten Hamiltonoperator \hat{H}_{korr} erzeugt. Über die Dauer τ dieser Präparation kann das Ausmaß der Korrelationen gesteuert

werden, denn nur wenn genug Zeit $\tau \gtrsim \frac{1}{d_{ij}}$ verstrichen ist, kann die Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit der Kopplungskonstanten d_{ij} zwischen zwei Spins i, j wirksam werden und zu Korrelationen führen [69].

Unter der Wirkung des Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{kor}}^{\hat{H}}$ entwickelt sich der Gleichgewichtszustand (2.20) gemäß

$$\hat{\rho}(\tau) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{kor}} \tau} \rho(0) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{\text{kor}} \tau}. \quad (2.66)$$

Um mehr Einblick in die Entstehung der korrelierten Zustände mit den unterschiedlichen Multiquanten-Ordnungen zu bekommen, kann eine Reihenentwicklung des Dichteoperators für kurze Pumpzeiten τ benutzt werden:

$$\hat{\rho}(\tau) = \hat{\rho}(0) + \frac{i}{\hbar} \tau [\hat{\rho}(0), \hat{H}_{\text{kor}}] + \left(\frac{i}{\hbar} \tau\right)^2 [[\hat{\rho}(0), \hat{H}_{\text{kor}}], \hat{H}_{\text{kor}}] + \dots \quad (2.67)$$

Mit längerer Pumpzeit τ entstehen immer höhere Ordnungen von Spinkorrelationen. Um die einzelnen Terme dieser Reihenentwicklung zu berechnen, muss der Korrelations-Hamiltonoperator bekannt sein. Der Korrelations-Hamiltonoperator bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Multiquanten-Experimenten ist der Doppelquanten-Hamiltonoperator $\hat{H}_{2,2}$:

$$\hat{H}_{2,2} = \frac{1}{3} (\hat{H}_{yy} - \hat{H}_{xx}) = - \sum_{i,j} \frac{d_{ij}}{4} [\hat{I}_+^i \hat{I}_+^j + \hat{I}_-^i \hat{I}_-^j] \quad (2.68)$$

wobei

$$\hat{H}_{\gamma\gamma} := - \sum_{i,j} \frac{d_{ij}}{2} [3 \hat{I}_\gamma^i \hat{I}_\gamma^j - \hat{I}^i \cdot \hat{I}^j], \quad \text{mit } \gamma = x, y, z$$

ist. Die ersten Terme der Reihenentwicklung können bis zur 3. Ordnung berechnet werden zu⁸:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(\tau) = & \alpha \sum_i \hat{I}_z^i + \\ & + \left(\frac{i}{\hbar} \tau\right) \cdot \frac{\alpha}{2} \sum_{i,j} d_{ij} (\hat{I}_+^i \hat{I}_+^j - \hat{I}_-^i \hat{I}_-^j) + \\ & + \left(\frac{i}{\hbar} \tau\right)^2 \cdot \alpha \left(\sum_{i,j} d_{ij}^2 \hat{I}_z^i + \sum_{i,j,k} d_{ij} d_{ik} \cdot \hat{I}_z^i \hat{I}_+^j \hat{I}_-^k \right) + \\ & + \left(\frac{i}{\hbar} \tau\right)^3 \cdot \alpha \left(2 \sum_{i,j} d_{ij}^3 (\hat{I}_+^i \hat{I}_+^j - \hat{I}_-^i \hat{I}_-^j) + \right. \\ & \quad + 4 \sum_{i,j,k} d_{ij}^2 d_{ik} (\hat{I}_+^i \hat{I}_+^k - \hat{I}_-^i \hat{I}_-^k) + \\ & \quad + \sum_{i,j,k,l} d_{ij} d_{ik} d_{il} \cdot \hat{I}_+^j \hat{I}_-^k \cdot (\hat{I}_+^i \hat{I}_+^l - \hat{I}_-^i \hat{I}_-^l) + \\ & \quad \left. + \sum_{i,j,k,l} d_{ij} d_{ik} d_{lk} \cdot \hat{I}_z^i \hat{I}_z^k \cdot (\hat{I}_-^j \hat{I}_-^l - \hat{I}_+^j \hat{I}_+^l) \right) + \dots \\ & + \left(\frac{i}{\hbar} \tau\right)^4 \dots + \dots \end{aligned} \quad (2.69)$$

⁸Bei dieser Rechnung wurden die im Anhang 6.3 angegebenen Gleichungen benutzt.

Bei der Entwicklung eines Spin-Clusters ist es nicht nur möglich, dass dieser größer wird, indem ein weiterer Spin korreliert wird, sondern es ist auch möglich, dass ein Spin-Cluster kleiner wird. Die zu Beginn des Experiments unkorrelierten Spins können sich nur zu 2-Spin-Clustern entwickeln und die Amplitude eines solchen Terms in der Reihenentwicklung enthält die zugehörige Dipol-Dipol-Kopplungskonstante d_{ij} (2. Zeile von 2.69). Ein solcher 2-Spin-Cluster kann sich zu einem 3-Spin-Cluster weiterentwickeln und die Amplitude dieses Terms ist dann proportional zum Produkt der beteiligten Kopplungskonstanten $d_{ij}d_{ik}$. Entwickelt er sich allerdings zurück zu unkorrelierten Spins, dann ist der Summand der Reihenentwicklung zwar proportional zu \hat{I}_z^i , aber dessen Amplitude ist proportional zu d_{ij}^2 und zeigt so an, dass er aus einem 2-Spin-Cluster entstanden ist (3. Zeile von 2.69). Ähnliches gilt für alle anderen Terme der Reihenentwicklung. Die erlaubten Kohärenzordnungen bei den unterschiedlichen Cluster-Größen K sind für die ersten drei Terme der Reihenentwicklung (2.69) in der Abbildung 2.6 dargestellt. Die Auswahlregeln des Doppelquanten-Hamiltonoperators (2.68) werden im nächsten Abschnitt ausführlicher betrachtet.

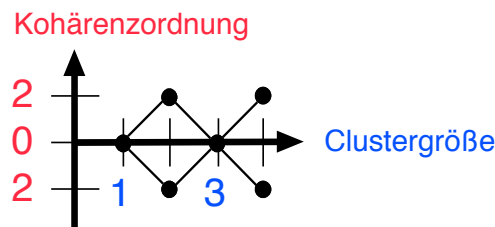


Abbildung 2.6: Mögliche Kombinationen von Kohärenzordnung und Spin-Cluster-Größe bei Verwendung des Doppelquanten-Hamiltonoperators (2.68) wenn das Experiment aus dem thermischen Gleichgewicht gestartet wird

Die Spin-Cluster können grafisch repräsentiert werden, wobei ein Spin durch einen Knoten dargestellt wird, und eine im Sinne der Korrelation wirksame Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird durch eine Verbindungslinie angezeigt (Abbildung 2.7).

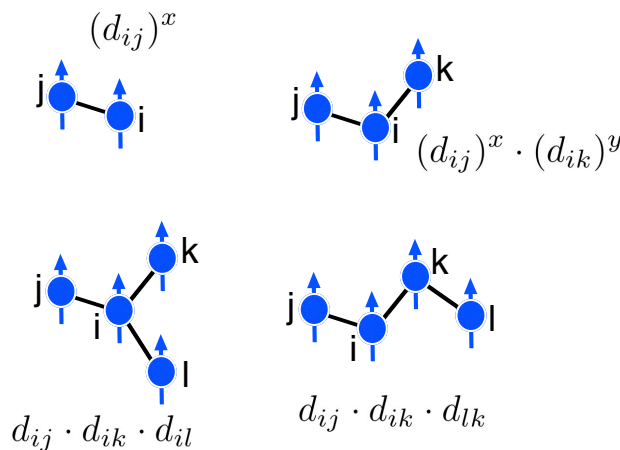


Abbildung 2.7: Spin-Cluster-Konfigurationen bei 2 bis 4 Spins 1/2 mit zugehörigem Produkt der beteiligten Dipol-Dipol-Konstanten in der Reihenentwicklung der Dichtematrix. x und y stehen für mögliche ganzzahlige Exponenten.

In der Abbildung sind die Wechselwirkungen der nächsten Nachbarn durch eine Verbindungslinie angedeutet. Die Wechselwirkungen zwischen Kernspins, die weiter voneinander entfernt sind, werden wegen $d_{ij} \sim r_{ij}^{-3}$ und der Bedingung $\tau \simeq 1/d_{ij}$ erst für längere Pumpdauern τ wirksam.

2.3.4.3 Auswahlregeln

Die Entwicklung von Spin-Clustern unterliegt gewissen Auswahlregeln, die von dem benutzten Korrelations-Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{kor}}^{\text{r}}$ abhängen. Die Auswahlregeln beschreiben, welche Multiquanten-Ordnungen angeregt und detektiert werden können und welche Spin-Korrelationen möglich sind. Eine Möglichkeit die Auswahlregeln zu erhalten, ist, den Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{kor}}^{\text{r}}$ in die Reihenentwicklung (2.67) einzusetzen [70, 71] wie es im vorigen Abschnitt gemacht wurde. In der Abbildung 2.6 sind die Auswahlregeln für die ersten drei Terme der Reihenentwicklung grafisch dargestellt.

Eine andere Möglichkeit ist, die Invarianz des Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{kor}}^{\text{r}}$ gegenüber Zeitumkehr zu benutzen, $\hat{K} \hat{H}_{\text{kor}}^{\text{r}} \hat{K}^{-1} = \hat{H}_{\text{kor}}^{\text{r}}$ ⁹, zusammen mit der Eigenschaft, dass sich das Vorzeichen des Hamiltonoperators $\hat{H}_{\text{kor}}^{\text{r}}$ bei einer Phasenverschiebung um einen bestimmten Wert ϕ_0 umkehrt:

$$\hat{R}_z(\phi_0) \hat{H}_{\text{kor}}^{\text{r}} \hat{R}_z^{-1}(\phi_0) = -\hat{H}_{\text{kor}}^{\text{r}}.$$

Die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, die M -Quantenkohärenz in einem K -Spinsystem mit L korrelierten Spins anzuregen, ist proportional zu

$$\begin{aligned} A_{LMK} &= \text{Tr} \left(\hat{\mathcal{A}}_{LMK}^{\dagger} \hat{\rho}(\tau) \right) \\ &= \text{Tr} \left(\hat{\mathcal{A}}_{LMK}^{\dagger} e^{-i\hat{H}_{\text{kor}}^{\text{r}}\tau} \hat{\rho}(0) e^{+i\hat{H}_{\text{kor}}^{\text{r}}\tau} \right). \end{aligned}$$

Unter den oben erwähnten Annahmen (Zeitumkehrinvarianz und Vorzeichenumkehr von $\hat{H}_{\text{kor}}^{\text{r}}$) kann gezeigt werden, dass der Ausdruck für die Anfangsbedingung $\hat{\rho}(0) = \alpha \hat{I}_z$ nur dann ungleich Null ist, wenn

$$(-1)^{L+1} e^{iM\phi_0} = 1$$

gilt [72]. Für den Zwei-Spin, Doppelquanten-Hamiltonoperator (2.68) ist $\phi_0 = \frac{\pi}{2}$, daher folgen die Auswahlregeln:

- M muß eine gerade Zahl sein,
- $L + \frac{M}{2}$ muß eine ungerade Zahl sein.

Die höchstmögliche Quantenkohärenz $M_{\text{max}} = N$ kann in einem N -Spinsystem nur dann angeregt werden, wenn N ein ungerades Vielfaches von 2 ist.

Bei einem Zeitumkehr-Multiquanten-Experiment sind die Auswahlregeln für die Detektion mit denen für die Anregung identisch. In der Abbildung 2.8 sind die erlaubten Kombinationen von Kohärenzordnung M und Clustergröße L für den Zwei-Spin, Doppelquanten-Hamiltonoperator (2.68) graphisch dargestellt.

⁹ \hat{K} ist der antilineare, antiunitäre Zeitumkehroperator [72].

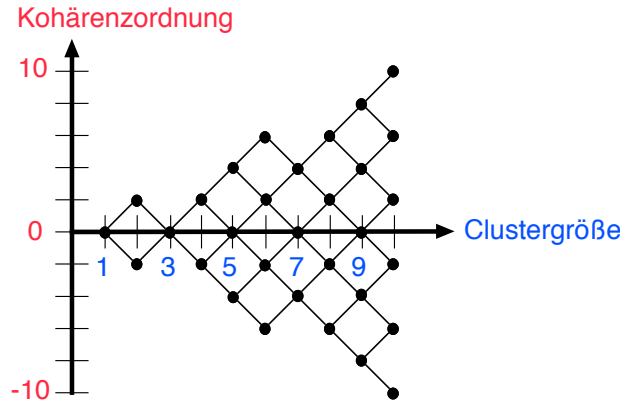


Abbildung 2.8: Graphische Darstellung der Auswahlregeln für den Zwei-Spin, Doppelquanten-Hamiltonoperator (2.68). Die schwarzen Punkte zeigen eine erlaubte Kombination von Kohärenzordnung M und Clustergröße L an.

2.3.4.4 Zerfall der korrelierten Zustände

Die Betrachtungen im vorletzten Abschnitt legen nahe, den Dichteoperator nach dem Pumpprozess in eine Reihe zu entwickeln. Eine mögliche Operatorbasis sind die direkten Produktzustände der Art $\hat{I}_+^i \hat{I}_-^j \hat{I}_z^k \hat{I}_+^l$, oder auch irreduzible Tensoroperatoren (\rightarrow 2.3.2):

$$\hat{\rho}(\tau) = \sum_{LMK} a_{LMK}(\tau) \hat{\mathcal{A}}_{LMK}. \quad (2.70)$$

Der Zerfall der korrelierten Zustände findet in der anschließenden Evolutionsphase der Dauer t_1 statt. Der Zerfall der Kohärenzen kann geschrieben werden als

$$a_{LMK}(\tau + t_1) = a_{LMK}(\tau) \cdot f_{LMK}(t_1), \quad (2.71)$$

wobei $f_{LMK}(t_1)$ die Zerfallsfunktionen sind, die in den Dekohärenzexperimenten gemessen werden sollen. Der Dichteoperator am Ende der Evolutionsphase lautet damit

$$\hat{\rho}(\tau + t_1) = \sum_{LMK} f_{LMK}(t_1) a_{LMK}(\tau) \hat{\mathcal{A}}_{LMK}. \quad (2.72)$$

2.3.4.5 Rekonversion und Detektion

In der Mischphase werden die noch vorhandenen Korrelationen zurück in beobachtbare 1-Spin-, 1-Quanten-Kohärenzen konvertiert. Ein Multiquanten-Experiment mit einem Festkörper-Spinsystem wird als Zeitinversions-Experiment durchgeführt, damit sich die zahlreichen Übergänge in einem N -Spin-System (\rightarrow 2.3.1) konstruktiv addieren [65, 66]. Zeitinversion bedeutet, dass der Propagator der Mischzeit invers zum Propagator der Präparationszeit ist, $\hat{V} = \hat{U}^{-1}$. Experimentell wird diese Bedingung dadurch realisiert, dass durch eine Phasenverschiebung des Korrelations-Hamiltonoperators \hat{H}_{kor} dessen Vorzeichen umgekehrt werden kann (\rightarrow 2.3.4.3). Werden zusätzlich noch die beiden Zeitdauern identisch

gemacht, $\tau' = \tau$, dann ist die Bedingung $\hat{V} = \hat{U}^{-1}$ erfüllt. Der Zustand nach dieser Konversionsperiode ist

$$\hat{\rho}(2\tau + t_1) = e^{-\frac{i}{\hbar}(-\hat{H}_{\text{kor}})\tau} \rho(\tau + t_1) e^{+\frac{i}{\hbar}(-\hat{H}_{\text{kor}})\tau}.$$

Die sich daraus ergebende longitudinale Magnetisierung ist proportional zu

$$\begin{aligned} S(2\tau + t_1) &= \text{Tr} \left\{ \hat{I}_z \hat{\rho}(2\tau + t_1) \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \hat{I}_z e^{-\frac{i}{\hbar}(-\hat{H}_{\text{kor}})\tau} \rho(\tau + t_1) e^{+\frac{i}{\hbar}(-\hat{H}_{\text{kor}})\tau} \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ e^{+\frac{i}{\hbar}(-\hat{H}_{\text{kor}})\tau} \hat{I}_z e^{-\frac{i}{\hbar}(-\hat{H}_{\text{kor}})\tau} \hat{\rho}(\tau + t_1) \right\} \\ &= \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}(\tau) \hat{\rho}(\tau + t_1) \right\}. \end{aligned}$$

Dabei wurde die zyklische Invarianz der Spur ausgenutzt sowie die Gleichung (2.66). Mit (2.70) und (2.72) wird daraus

$$\begin{aligned} S(2\tau + t_1) &= \text{Tr} \left\{ \sum_{L'M'K'} a_{L'M'K'}(\tau) \hat{\mathcal{A}}_{L'M'K'} \cdot \sum_{LMK} f_{LMK}(t_1) a_{LMK}(\tau) \hat{\mathcal{A}}_{LMK} \right\} \\ &= \sum_{LMK} \sum_{L'M'K'} a_{L'M'K'}(\tau) a_{LMK}(\tau) f_{LMK}(t_1) \cdot \text{Tr} \left\{ \hat{\mathcal{A}}_{L'M'K'} \hat{\mathcal{A}}_{LMK} \right\}. \end{aligned}$$

Mit $\text{Tr} \left\{ \hat{\mathcal{A}}_{L'M'K'} \hat{\mathcal{A}}_{LMK} \right\} = (-1)^M \delta_{LL'} \delta_{M-M'} \delta_{KK'}$ und $a_{LMK} = (-1)^M a_{L-MK}^*$ [73] ergibt sich letztendlich:

$$S(2\tau + t_1) = \sum_{LMK} |a_{LMK}(\tau)|^2 f_{LMK}(t_1). \quad (2.73)$$

Dieses Signal ist proportional zu der longitudinalen Magnetisierung, die nach der Rekonversion durch den Zerfall der korrelierten Zustände während der Evolution t_1 noch vorhanden ist. Um es in der NMR zu detektieren, muss es durch Anwendung eines $\pi/2$ -Pulses in transversale Magnetisierung umgewandelt werden (siehe Abbildung 2.5). Die Amplitude des FIDs nach diesem Auslesepuls ist somit ebenfalls proportional zu (2.73). Wird diese Messung für gleiche Pumpzeiten τ und eine Serie von Evolutionszeiten t_1 wiederholt, so kann der zeitliche Verlauf des Zerfalls der Kohärenzen verfolgt werden (\rightarrow 3.3).

2.3.4.6 Bestimmung der Anzahl der korrelierten Spins

Um die Anzahl der korrelierten Spins zu bestimmen, die während der Pumpphase τ des Experiments angeregt wurden, dient eine Methode von Baum *et. al* [69]. Die zugrunde liegende Idee ist, das Signal in Beiträge von unterschiedlichen Kohärenzordnungen M zu trennen,

$$\hat{\rho}(\tau) = \sum_M \hat{\rho}_M(\tau),$$

um dann von der gemessenen Verteilung der zu $\hat{\rho}_M$ gehörenden Signalamplituden s_M auf die mittlere Clustergröße des Spinsystems zu schließen.

Um dies zu erreichen, wird das Verhalten des Dichteoperators $\hat{\rho}(\tau)$ auf Rotationen um eine Achse parallel zum äußeren Magnetfeld \vec{B}_0 gemessen. Eine solche Rotation um den Winkel $\Delta\phi$ ändert den Zustand

gemäß

$$\hat{\rho}(\tau, \Delta\phi) = e^{\frac{i}{\hbar} \Delta\phi \hat{I}_z} \hat{\rho}(\tau) e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta\phi \hat{I}_z} = \sum_M e^{iM\Delta\phi} \hat{\rho}_M(\tau). \quad (2.74)$$

Wiederholt man die Rechnung aus dem vorigen Abschnitt 2.3.4.5 mit diesem veränderten Dichteoperator, der das System direkt nach dem Pumpen beschreibt, so erhält man für $t_1 = 0$:

$$S(2\tau, \Delta\phi) = \sum_M e^{iM\Delta\phi} \sum_{LK} |a_{LMK}(\tau)|^2. \quad (2.75)$$

Die Zerfallsfunktion $f_{LMK}(t_1)$ ist für diesen Fall von verschwindender Evolution definitionsgemäß gleich 1 (2.71).

Wiederholt man dieses Experiment mit einer festen Pumpzeit τ (und $t_1 = 0$) für eine Folge von Werten $\Delta\phi$, dann erhält man nach einer Fourier-Transformation bezüglich $\Delta\phi$ die Verteilung der Kohärenzamplituden als Funktion der Kohärenzordnung (*Multiquanten-Spektrum*):

$$s_M(\tau) \sim \sum_{LK} |a_{LMK}(\tau)|^2.$$

Unter der Annahme des *statistischen Modells* [69], nach der alle erlaubten Kohärenzen während der Pumpzeit mit gleicher Wahrscheinlichkeit angeregt werden, spiegelt das gemessene Multiquanten-Spektrum die Verteilung der Kohärenzen direkt nach dem Ende des Pumpprozesses wieder. Die Amplitude s_M ist gegeben durch die Anzahl der Kohärenzen $Z_K(M)$ einer Kohärenzordnung M in einem Cluster aus K Spins. Daraus folgt, dass die Amplitudenverteilung des Multiquanten-Spektrums im Rahmen des statistischen Modells eine Binomialverteilung ist (\rightarrow 2.3.1). Für große Spincluster aus K Spins kann diese Verteilung durch eine Gauß-Funktion genähert werden [69]:

$$Z_K(M) \rightarrow \frac{4^K}{\sqrt{K\pi}} e^{-\frac{M^2}{K}}.$$

Passt man das gemessene Multiquanten-Spektrum an diese Funktion an, dann erhält man die effektive Clustergröße \bar{K} aus der Halbwertsbreite FWHM der Verteilung (siehe Anhang 6.4):

$$\text{FWHM} = 2\sqrt{\ln(2)\bar{K}}.$$

2.3.5 Average Hamiltonian Theory

Die Idee, die Zeitentwicklung des Spin-Systems unter einer zeitabhängigen Störung mit einem gemittelten Hamiltonoperator (*average Hamiltonian*) zu beschreiben, stammt ursprünglich aus der Erklärung der Effekte von Multipuls-Sequenzen in Festkörper-NMR-Experimenten [74].

Im rotierenden Koordinatensystem besteht der Hamiltonoperator aus einem internen Teil \hat{H}_{int} und der Wechselwirkung mit den RF-Pulsen, \hat{H}_{RF} (\rightarrow (2.2.5)):

$$\hat{H} = \hat{H}_{int} + \hat{H}_{RF}.$$

\hat{H}_{int} beinhaltet einen möglichen Resonanz-Verschiebungs-Term \hat{H}_O und die Dipol-Dipol-Wechselwir-

kungen \hat{H}_D :

$$\hat{H}_{int} = \hat{H}_O + \hat{H}_D .$$

Die Idee ist, die Effekte der beiden Hamiltonoperatoren \hat{H}_{int} und \hat{H}_{RF} zu separieren, so dass für den Zeitentwicklungsoperator der Spins im rotierenden Koordinatensystem

$$\hat{U}(t) = \hat{U}_{RF}(t) \cdot \hat{U}_{int}(t) \quad (2.76)$$

gilt. Das wird durch die Transformation in das mit den RF-Pulsen mitkippende Koordinatensystem (*toggling frame*) erreicht. Diese wird mit dem unitären Operator

$$\hat{U}_{RF}(t) = \hat{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \hat{H}_{RF}(t')} \quad (2.77)$$

bewerkstelligt (\rightarrow 6.5.2), der die direkten Effekte der Störung (RF-Pulse) beinhaltet. In diesem neuen Koordinatensystem ist die Zeitentwicklung der Spins, jetzt beschrieben durch

$$\tilde{\rho}(t) = \hat{U}_{RF}^+(t) \hat{\rho}(t) \hat{U}_{RF}(t) ,$$

gegeben durch

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{H}_{int}, \tilde{\rho}] ,$$

wobei

$$\tilde{H}_{int}(t) = \hat{U}_{RF}^+(t) \hat{H}_{int} \hat{U}_{RF}(t) .$$

Der Propagator des neuen Koordinatensystems (*toggling frame*) $\hat{U}_{int}(t)$ besitzt die gleiche Form wie (2.77), allerdings mit dem Hamiltonoperator dieses Koordinatensystems:

$$\hat{U}_{int}(t) = \hat{T} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' \tilde{H}_{int}(t')} . \quad (2.78)$$

Es ist möglich, die Beschreibung der Zeitentwicklung des Systems zu vereinfachen, wenn die RF-Pulsfolge bestimmte Symmetrien aufweist. Dies ist der Fall, wenn die gesamte Folge von RF-Pulsen aus der periodischen Wiederholung einer zyklischen Basispulssequenz besteht.

Eine zyklische Basis-Pulssequenz ist definiert durch die Forderung, dass

$$\hat{U}_{RF}(t_c) = \hat{E}$$

gilt [74]. t_c ist die Zykluszeit, also die Dauer der Basispulssequenz.

Für eine periodische Pulssequenz muß zusätzlich

$$\hat{H}_1(t + N t_c) = \hat{H}_1(t) \quad \text{mit } N = 0, 1, 2, \dots ,$$

sein [74]. Wenn eine RF-Sequenz zyklisch und periodisch ist, dann folgt daraus

$$\hat{U}_{RF}(N t_c) = \hat{E} .$$

Unter diesen Bedingungen wird der Hamiltonoperator $\tilde{H}_{int}(t)$ im Wechselwirkungs-Koordinatensystem auch periodisch, und es gilt allgemein

$$\hat{U}_{int}(Nt_c) = (\hat{U}_{int}(t_c))^N .$$

Benutzt man die Magnus-Entwicklung, so erhält man

$$\hat{U}_{int}(t_c) = e^{-\frac{i}{\hbar} \tilde{H}_{int} t_c} = e^{-\frac{i}{\hbar} (\tilde{H}_{int}^{(0)} + \tilde{H}_{int}^{(1)} + \tilde{H}_{int}^{(2)} + \dots) t_c} , \quad (2.79)$$

wobei die einzelnen Terme in der Reihenentwicklung von \tilde{H}_{int} durch die Gleichungen (6.25) gegeben sind. Der obere Index (i) gibt die Ordnung der Reihenentwicklung an. Diese ist nur dann stark konvergent, wenn die Bedingung

$$t_c \cdot \frac{\|\tilde{H}_{int}\|}{\hbar} \approx t_c \cdot \omega_{int} \ll 1 \quad (2.80)$$

erfüllt ist.

In erster Ordnung erhält man für den Dichteoperator des Spinsystems im rotierenden Koordinatensystem

$$\hat{\rho}(Nt_c) \approx e^{-\frac{i}{\hbar} \tilde{H}_{int}^{(0)} Nt_c} \hat{\rho}(0) e^{+\frac{i}{\hbar} \tilde{H}_{int}^{(0)} Nt_c} .$$

Beobachtet man also das Spinsystem stroboskopisch in Zeitfenstern, die durch $t = Nt_c$ gegeben sind, dann scheint es sich unter einem zeitlich konstanten Hamiltonoperator $\tilde{H}_{int}^{(0)}$ zu entwickeln. Die Tatsache, dass dieser führende Term der Magnus-Entwicklung (2.79) aus der Mittelung eines zeitabhängigen Operators $\tilde{H}_{int}(\tau)$ über einen Basis-Pulszyklus entsteht,

$$\tilde{H}_{int}^{(0)} = \frac{1}{t_c} \int_0^{t_c} d\tau \tilde{H}_{int}(\tau) ,$$

verleiht dieser Beschreibung den Namen *Average Hamiltonian Theory (AHT)*.

2.3.6 Multipuls-Entkopplung

Multipuls-Entkopplungssequenzen sind im Zusammenhang mit hochauflösender NMR in Festkörpern entwickelt worden, um unerwünschte Linienverbreiterungen zu eliminieren [74, 75]. Dazu werden Multipuls-Sequenzen eingesetzt, bei denen der Beitrag der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu \tilde{H}_{int} bis in möglichst hoher Ordnung verschwindet.

Alle homonuklearen Entkopplungssequenzen haben ihren Ursprung in der *solid echo* (oder dipolaren Echo) Sequenz

$$\left[\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y - \tau \right] ,$$

die in der Festkörper-NMR dazu benutzt wird, den Zerfall der 1-Spin-, 1-Quanten-Kohärenz (FID) auf Grund der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen homonuklearen Spins zu refokussieren. $\left(\frac{\pi}{2}\right)_\alpha$ ist ein RF-Puls, der Drehungen von Spinoperatoren um $\vartheta = \pi/2$ um die α -Achse des rotierenden Koordinatensystems bewirkt. Wie aus dieser einfachen Sequenz durch Symmetriebetrachtungen komplexere, effektivere Pulssequenzen aufgebaut werden können, ist in den Anfangsjahren der hochauflösenden Festkörper-

NMR ausführlich untersucht worden [76, 77, 61]. Es gibt eine Vielzahl von homonuklearen Multipuls-Entkopplungs-Sequenzen. Zu den ersten gehörten WAHUHA [75],

$$\left[\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-y} - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x} - \tau \right],$$

und MREV-8 [78, 79, 80],

$$\left[\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x} - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-y} - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-y} - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x} - \tau \right].$$

Es wurden weitere Sequenzen entwickelt, die besonders gut bei kleinen RF-Leistungen funktionieren [77] und welche bei denen sogar die zeitliche Entwicklung auf Grund von Resonanz-Verschiebungen \hat{H}_O mit refokussiert werden (*Time-Suspension Sequences*) [81].

Bisher wurden Entkopplungssequenzen nur in Systemen mit unkorrelierten Spins angewandt. Der Zerfall der Kohärenzen während der Dauer t_1 der Evolutionsphase kann aber auch mit einer Multipuls-Entkopplung, die während der Evolution des Spinsystems angewendet wird, verlängert werden. Dies ist möglich, weil die in der Evolutionszeit dominierende Dipol-Dipol-Wechselwirkung durch die Anwendung von homonuklearen Entkopplungssequenzen durch die Mittelung zum Verschwinden gebracht wird (\rightarrow 4).

Für die Entkopplung der korrelierten Spins wurden verschiedene Multipuls-Sequenzen getestet. Ausführliche Messungen wurden mit MREV-8 und einer Weiterentwicklung, MREV-16

$$\left[\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x} - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-y} - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-y} - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x} - \tau - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x} - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-y} - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_x - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-y} - 2\tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_y - \tau - \left(\frac{\pi}{2}\right)_{-x} - \tau \right],$$

durchgeführt.

Um die Wirkung dieser Multipuls-Sequenzen zu berechnen, kann man die Average Hamiltonian Theory (\rightarrow 2.3.5) benutzen. Das hat unter anderem den Vorteil, dass man für die einzelnen Terme der Reihenentwicklung (2.79) analytische Ausdrücke gewinnen kann. Sind diese linear in den Spin-Drehimpulsoperatoren, dann kann man ihnen ein fiktives Magnetfeld zuordnen und damit eine anschauliche Vektordarstellung der Vorgänge bekommen [80, 82]. Außerdem kann mit diesem Formalismus auch der Einfluss von Pulsfehlern auf die Multipuls-Sequenzen analysiert werden (\rightarrow 3.2). Im Folgenden werden bei der Berechnung der ersten Terme der Reihenentwicklung von \tilde{H}_{int} ideale RF-Pulse mit vernachlässigbaren Pulsdauern zu Grunde gelegt.

Man kann zeigen, dass für spiegelsymmetrische Basis-Pulszyklen im toggling frame, bei denen

$$\tilde{H}(t) = \tilde{H}(t_c - t)$$

gilt, alle ungeraden Ordnungen der Reihenentwicklung verschwinden (unabhängig von der verwendeten Multipuls-Sequenz) [79].

In der nullten Ordnung findet man für den dipolaren Teil des Hamiltonoperators bei der Multipulssequenz MREV-8

$$\tilde{H}_D^{(0)} = 0,$$

während der Hamiltonoperator für die Resonanz-Verschiebung (2.42) einen Skalierungsfaktor von $S = \frac{\sqrt{2}}{3}$ besitzt:

$$\tilde{H}_O^{(0)} = \frac{\sqrt{2}}{3} \cdot \sum_i (\delta\omega_i + \Delta\omega) \frac{\hat{I}_x^k + \hat{I}_z^k}{\sqrt{2}}. \quad (2.81)$$

Für die dipolare Wechselwirkung ist der Zyklus symmetrisch, daher verschwinden alle ungeraden Korrekturterme, insbesondere ist

$$\tilde{H}_D^{(1)} = 0.$$

Das gilt nicht für \hat{H}_O , da dort diese Symmetrie gebrochen ist. Der erste Korrekturterm lautet hier [61]:

$$\tilde{H}_O^{(1)} = \frac{\tau}{3} \sum_i (\delta\omega_i + \Delta\omega)^2 \left[\hat{I}_z^i - \hat{I}_x^i \right].$$

Für MREV-16 erhält man für die ersten Terme der Reihenentwicklung [28]:

$$\begin{aligned} \tilde{H}_O^{(0)} &= -\frac{1}{3} \sum_i (\delta\omega_i + \Delta\omega) \hat{I}_z^i \\ \tilde{H}_O^{(1)} &= +\frac{\tau}{3} \sum_i (\delta\omega_i + \Delta\omega)^2 \left[\hat{I}_x^i - 2\hat{I}_y^i \right] \\ \tilde{H}_D^{(0)} &= 0 \\ \tilde{H}_D^{(1)} &= 0. \end{aligned} \quad (2.82)$$

Der führende Term $\tilde{H}_O^{(0)}$ entspricht hier wegen $\tilde{H}_O^{(0)} \sim \hat{I}_z$ einem Magnetfeld parallel zu \vec{B}_0 . Das ist für die Multiquanten-Experimente von Vorteil gegenüber MREV-8, wo dieser Term einem Magnetfeld in (1,0,1)-Richtung entspricht (siehe (2.81)). Denn bei den Multiquantenexperimenten werden Phaseninkremente eingesetzt (\rightarrow 2.3.4.6); es gibt also eine schrittweise Drehung um die z -Achse von einem Einzelexperiment eines zweidimensionalen Experiments zum anderen. Die kleinere Auflösung bei MREV-16 durch den Skalierungsfaktor $S_{MREV-16} = 1/3$ im Vergleich zu MREV-8 ($S_{MREV-8} = 1/2$) fällt hier nicht ins Gewicht, da bei den Dekohärenzmessungen keine Spektroskopie betrieben wird.

Im Kapitel 3.4 werden die in den Experimenten verwendeten Multipuls-Sequenzen sowohl für die Multiquanten-Experimente als auch für die Entkopplung vorgestellt und deren experimentelle Realisierung beschrieben.

3 Experimentelles

”One of the aspects of multiple-pulse NMR that has made its use something to be avoided by some and a delight to others is the fact that results are dependent upon spectrometer tuning.”

B. C. Gerstein, C. R. Dybowski [82]

3.1 Experimenteller Aufbau

Die Experimente wurden an zwei selbstgebauten NMR-Spektrometern durchgeführt, deren zugehörige Magneten ein Feld von $B_0 = 8,456$ T, das entspricht einer Protonen-Resonanzfrequenz von $\nu_0 = 360$ MHz, bzw. $B_0 = 7,05$ T ($\nu_0 = 300$ MHz) besitzen. Letzteres Spektrometer wurde für die Durchführung der Multiquanten-NMR-Experimente geplant und zusammengebaut. Beide Spektrometer sind zweikanalig¹ und sehr ähnlich aufgebaut. Sie werden ausführlicher beschrieben in diversen Diplomarbeiten [83, 84, 85].

In diesem Kapitel wird eine Übersicht über den Protonen-Kanal gegeben, mit dem die Multipuls-Experimente durchgeführt wurden, und es wird detaillierter auf die Komponenten eingegangen, die für die Messungen unverzichtbar sind.

3.1.1 Übersicht

Die Abbildung 3.1 zeigt schematisch den Protonen-Kanal des 300 MHz-Spektrometers.

Der Computer dient zur Steuerung des gesamten Spektrometers, der Datenspeicherung und -verarbeitung. Die Steuerung erfolgt durch die Programmierung des Wortgenerators über den GPIB(*general purpose interface bus*)-Anschluss. Der Wortgenerator übernimmt danach die gesamte Zeitsteuerung des gespeicherten Experiments. Durch seine interne Taktfrequenz von 250 MHz betragen die minimalen programmierbaren Zeitschritte 4 ns. Da alle 16 bit der Ausgänge des Wortgenerators benutzt wurden, ist die minimale Zeitdauer allerdings 16 ns. Zu den weiteren Aufgaben des Wortgenerators gehört die Programmierung des digitalen Synthesizers (im Folgenden DDS genannt), um Frequenz, Amplitude und Phase der Radiofrequenz(RF)-Pulse während des Experiments einstellen zu können. Dies geschieht über einen 16 bit breiten Parallelbus zum DDS, der die Zwischenfrequenz (ZF) generiert. Über ein weiteres Bit schaltet der Wortgenerator den TTL(Transistor Transistor Logik)-Eingang des RF-Schalters im Modulator, mit dem die RF-Pulse erzeugt werden. Außerdem sind noch drei Bit nötig, um den Leistungsverstärker aktiv zu schalten, die Signalaufnahme im Demodulator zu beginnen und das digitale Oszilloskop zu triggern.

Da der DDS nur Frequenzen bis etwa 120 MHz generieren kann [86], müssen die beiden ZF-Ausgänge, die 90° gegeneinander phasenverschoben sind (I und Q), mit einem weiteren Synthesizer (RF) auf die gewünschte Resonanzfrequenz von 300 MHz bzw. 360 MHz hoch gemischt werden. Das geschieht in dem

¹Der gesamte Sende- und Empfangsteil für eine Resonanzfrequenz wird als Kanal bezeichnet. Bei einem zweikanaligen Spektrometer können daher zur gleichen Zeit zwei unterschiedliche Kernspins angeregt und detektiert werden.

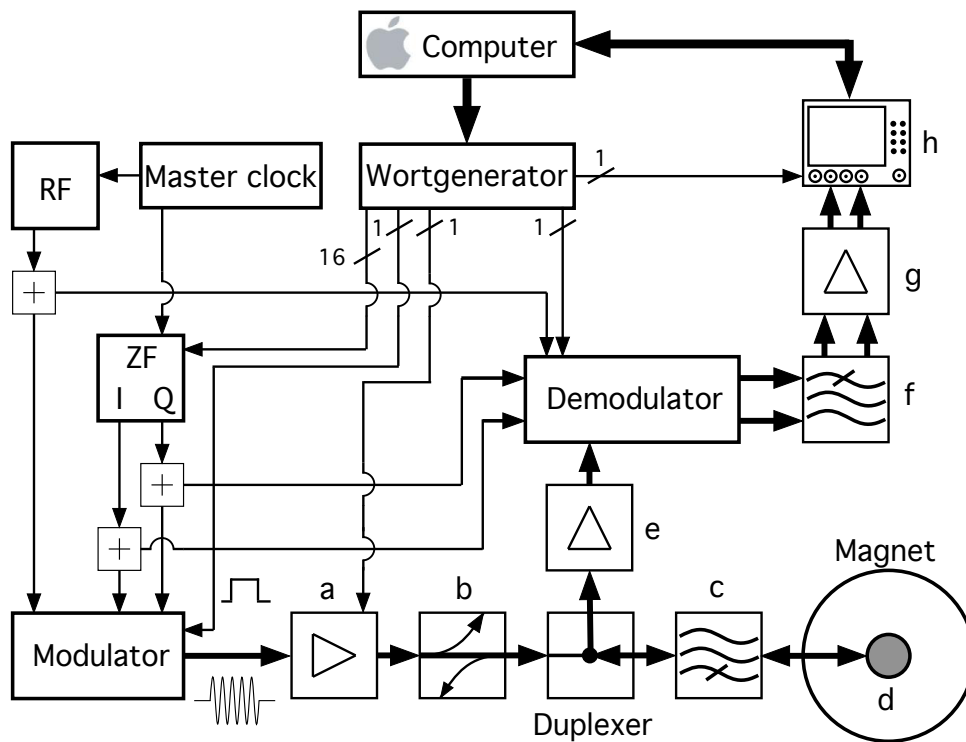


Abbildung 3.1: Der ^1H -Kanal des 300 MHz-Spektrometers. a: Leistungsverstärker, b: Richtkoppler, c: Hochpaßfilter, d: Probenstab, e: Signalvorverstärker, f: Tiefpaß, g: Niederfrequenzverstärker, h: Digitales Oszilloskop.

Modulator, der auch aus diesem kontinuierlichen, sinusförmigen Signal die RF-Pulse erzeugt. Diese werden danach mit einem Leistungsverstärker (Abbildung 3.1: a) verstärkt und über den Duplexer in den Probenstab (Abbildung 3.1: d) eingekoppelt. Der Duplexer sorgt dafür, dass automatisch zwischen Senden und Empfangen umgeschaltet wird. Sein Aufbau wird im Abschnitt 3.1.2 näher erläutert. Der Richtkoppler (Abbildung 3.1: b) dient zur Kontrolle der vom nachfolgenden Aufbau reflektierten Leistung. Im Probenstab werden die RF-Pulse über eine Spule, die zum Senden und zum Empfangen dient, in transversale Magnetfelder umgewandelt, die zur Anregung der Kernspins notwendig sind (\rightarrow 2.2.4). Details zum Aufbau der benutzten Probenstäbe finden sich in [83, 85].

Nach der Anregung der Kernspins wird das von der Spule im Probenstab eingefangene und umgewandelte Signal über den Duplexer in Richtung Empfänger geleitet. Zum Empfänger zählen der Signalvorverstärker (Abbildung 3.1: e), der Demodulator, Tiefpaßfilter (Abbildung 3.1: f), Niederfrequenz(NF)-Verstärker (Abbildung 3.1: g) und das digitale Oszilloskop (Abbildung 3.1: h). Der Demodulator ist durch einen schnellen und im offenen Zustand etwa +100 dB dämpfenden Schalter geschützt. Dieser Schalter kann durch ein TTL-Signal vom Wortgenerator vor der Datenaufnahme geschlossen werden, so dass der Empfänger aktiv wird. Im Demodulator wird das Signal zunächst mit der RF auf die Zwischenfrequenz demoduliert. Danach wird es schmalbandig gefiltert, bevor es mit der ZF vom DDS in den NF-Bereich

(etwa 0 – 1 MHz) heruntergemischt wird. Dies geschieht mit beiden Ausgängen I und Q des DDS, so dass beide Quadraturkomponenten des NMR-Signals detektiert werden. Diese werden noch einmal gefiltert und verstärkt, bevor sie durch das Oszilloskop digitalisiert werden. Der Computer kann sowohl die Einstellungen des Oszilloskops vornehmen (via GPIB), als auch die digitalisierten Daten auslesen.

3.1.2 Duplexer und Diodenboxen

Die Entkopplungsschaltung, mit der das automatische Umschalten zwischen Senden der RF-Pulse in den Probenstab und dem Weiterleiten des NMR-Signals vom Probenstab zum Empfänger realisiert wird, ist in der Abbildung 3.2 zu sehen [87, 88, 89].

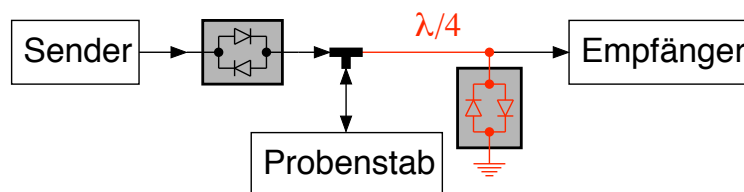


Abbildung 3.2: Entkopplungsschaltung und Duplexeraufbau mit gekreuzten Dioden und $\lambda/4$ -Kabel

Für die Entkopplung des Senders beim Empfang sorgen die gekreuzten Dioden direkt nach dem Sender, während die gekreuzten Dioden des Duplexers (rot) beim Empfang keinen Einfluss haben. Das liegt daran, dass die Diodenboxen bei den kleinen Spannungen des NMR-Signals wie ein offenes Kabel wirken und das NMR-Signal daher von dem Probenstab in den Empfänger gelangt. Während des Sendens der RF-Pulse wirken die Diodenboxen dagegen wie eine Kabelverbindung. Die rot eingezeichnete Masse transformiert sich wegen der Wegstrecke von $\lambda/4$ (ebenfalls rot) auf eine hohe Impedanz und der Empfänger bleibt während der RF-Pulse geschützt. Außerdem geht fast keine Leistung auf dem Weg vom Sender zum Probenstab verloren. Messungen haben ergeben, dass diese Duplexer die RF-Pulse in Richtung des Empfängers bei 300 MHz bzw. 360 MHz um typischerweise -45 dB abschwächen (je nach RF-Pulsleistung).

Die Diodenbox direkt nach dem Sender wird in der Regel mit Hilfe einer parallel zu den gekreuzten Dioden geschalteten Spule auf die NMR-Resonanzfrequenz abgestimmt (siehe zum Beispiel [87, 89]). Ein besseres Sperrverhalten lässt sich durch ein neues Design erreichen [90]. In der Abbildung 3.3 ist ein typischer Aufbau dieser neuen "gekreuzten Dioden" und das zugehörige Sperrverhalten zu sehen.

Abgesehen von der verbesserten Dämpfung bei der Resonanzfrequenz von über -60 dB besitzt dieser Aufbau auch eine sehr gute Dämpfung der niedrigen Frequenzen. Die gekreuzten Dioden mit der zusätzlichen Spule (altes Design) dämpfen um etwa -40 dB bis -50 dB und besitzen ein Resonanzverhalten, da die Sperrkapazitäten der Dioden mit der Spule einen Resonanzschwingkreis bilden. Als Folge des Resonanzverhaltens wird das niederfrequente Rauschen nur sehr schlecht unterdrückt. Wie man aus dem rechten Teil der Abbildung 3.3 erkennen kann, ist die Rauschunterdrückung auch für niedrigere Frequenzen als der NMR-Resonanzfrequenz sehr gut.

In der Abbildung 3.4 ist die tatsächliche Realisierung der gekreuzten Dioden sowie der Duplexer-Schaltung zu sehen.

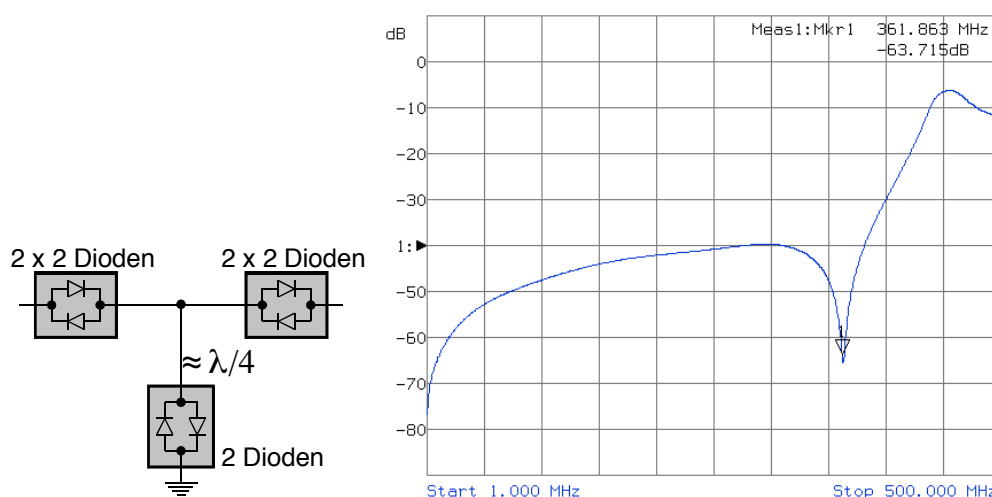


Abbildung 3.3: Links: Prinzip der neuen "gekreuzten Dioden"; Rechts: Zugehöriges Transmissionsspektrum, gemessen mit einem Netzwerkanalysator.

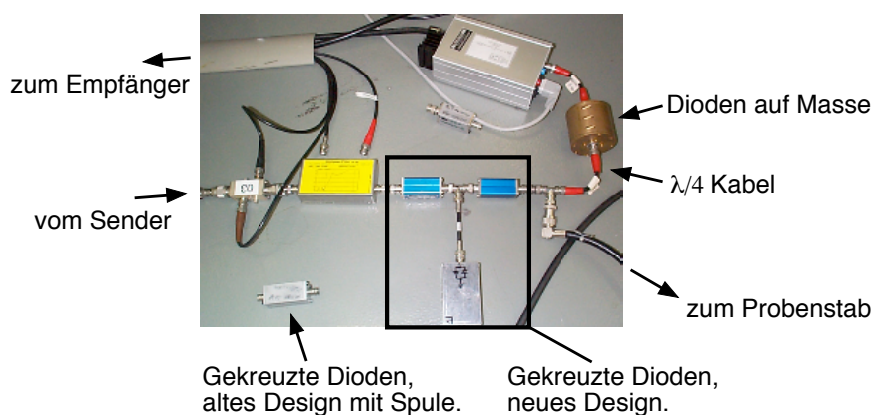


Abbildung 3.4: Duplexer- und Diodenbox-Aufbau am Beispiel des 360 MHz-Spektrometers

3.1.3 DDS und Interpreter

Um MQ-NMR-Experimente durchführen zu können, müssen verschiedene RF-Puls-Parameter, insbesondere die Phase der RF-Pulse, während des Experiments sehr genau und sehr schnell einstellbar sein. Das gelingt mit dem DDS, der die Zwischenfrequenz generiert, denn jede relative Phasenänderung der ZF überträgt sich durch das Mischen mit einem zweiten Signal (RF) auf die NMR-Resonanzfrequenz.

Die Programmierung des Zeitablaufs eines NMR-Experiments kann sehr aufwendig sein. Bei zweidimensionalen NMR-Experimenten kommt hinzu, dass bestimmte Parameter der Pulssequenz systematisch verändert werden müssen. Um die Programmierung des Experiments zu erleichtern bzw. überhaupt erst möglich zu machen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Interpreter programmiert und in die schon vorhandene Laborsoftware *MacExp* integriert.



Abbildung 3.5: DDS von vorne

3.1.3.1 DDS

Der DDS-Chip AD9854 sitzt auf einem Evaluationsboard von Analog Devices. Das Evaluationsboard ist in ein 19-Zoll-Gehäuse eingebaut worden (siehe Abbildung 3.5 und 3.6). Zusätzlich ist eine Interface-Karte entwickelt worden, so dass der DDS über einen GPIB-Anschluss oder einen 16 bit breiten Wortgenerator-Anschluss programmiert werden kann. Der DDS besitzt unter anderem zwei Quadraturausgänge I und Q , die zwar unterschiedliche (einstellbare) Amplituden besitzen können, aber immer um 90° gegeneinander phasenverschoben sind. Außerdem gibt es einen 10 MHz-Eingang für eine externe Synchronisationsquelle. Die Synchronisation des gesamten NMR-Spektrometers wird in Abschnitt 3.1.4 genauer beschrieben.

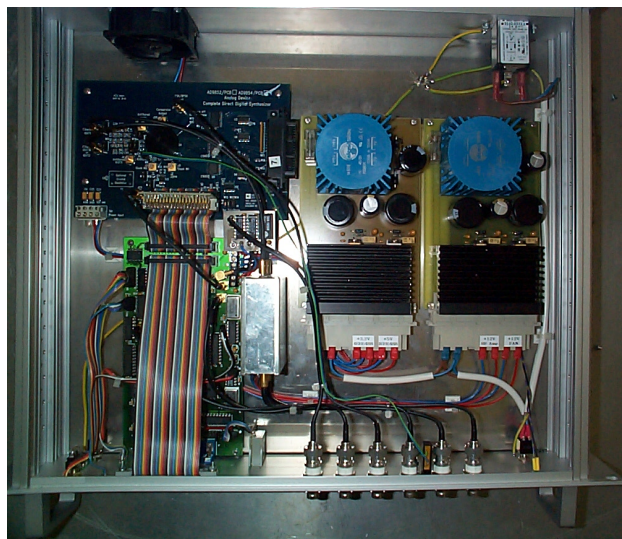


Abbildung 3.6: DDS von oben. Zu erkennen sind hier links oben das Evaluation-Board mit dem DDS-Chip, darunter die Interface-Karte, direkt daneben in einem silbernen RF-Gehäuse die Verstärker. Auf der rechten Seite befindet sich die Spannungsversorgung.

Der DDS-Chip kann eine sinusförmige Ausgangsspannung bis zu etwa 120 MHz generieren, wenn die interne Systemuhr des Chips mit der maximalen Frequenz von 300 MHz getaktet wird. Die maximale Ausgangsleistung beträgt durch die ebenfalls im Gerät eingebauten Verstärker etwa +16 dBm. Die Auflösung des Digital-Analog-Konverters (DAC) ist 12 bit, die Phase kann mit 14 bit geschaltet werden und die Frequenz kann mit einer Auflösung von 48 bit eingestellt werden. Neben dem normalen *single-tone* Modus gibt es noch weitere Modi, etwa um Frequenzrampen fahren zu können. Details dazu gibt es in dem *DDS-Manual* von M. Eickhoff und H. G. Krojanski [91]. Dieses beinhaltet auch die ausführliche

Beschreibung der Interpreter-Sprache.

3.1.3.2 Interpreter

Die Programmierung des DDS während eines NMR-Experiments erfolgt durch den Wortgenerator, an den der 16 bit Eingang des DDS angeschlossen ist. Vom Computer aus wird der gesamte Ablauf eines Experiments als Bitmuster in den Wortgenerator geladen. Dieser wiederholt das Experiment, bis er gestoppt oder ein anderes Experiment geladen wird.

Um den Wortgenerator programmieren zu können, wurde eine Interpreter-Sprache entwickelt und in die Labor-Software integriert. Mit ihr kann das gesamte Experiment² in einer Textdatei beschrieben werden. Diese Textdatei wird eingelesen, interpretiert, und dann als Bitmuster dem Wortgenerator übergeben. Dieser erzeugt daraus die logischen Signale um die am Experiment beteiligten Geräte (DDS, Modulator, Verstärker, Demodulator, Digitaloszilloskop) zu steuern. Wenn nötig, werden mehrere Parameter systematisch nach einer in der Textdatei vorgegebenen Weise geändert, um danach das nächste Einzel-Experiment eines mehrdimensionalen Experiments mit diesen Parameter-Werten automatisch neu zu laden.

Eine Kurzübersicht über den Befehlssatz der Interpreter-Sprache findet sich in Anhang 6.6, eine ausführliche Beschreibung in [91].

3.1.4 Phasenfehler in Multiquanten-Experimenten

Bei MQ-NMR-Experimenten müssen elektronische Phasenfehler besonders beachtet werden, da eine MQ-Kohärenz der Ordnung M um den Faktor M sensitiver auf Phasenfehler reagiert als der einfache FID [92].

An den NMR-Spektrometern wird für die Frequenz des ^1H -Kanals ein DDS, mit dem auch die Phasen geschaltet werden, und die Frequenz eines Synthesizers miteinander gemischt (\rightarrow 3.1.1). In der Abbildung 3.7 ist das Synchronisations-Schema und die hier relevanten Parameter der beteiligten Synthesizer für das 300 MHz-Spektrometer dargestellt. Die Abbildung zeigt auch die *Master-Clock*, die für die Synchronisation der unterschiedlichen Frequenzen benutzt wird.

Die Abschätzung des durch die Elektronik bedingten Phasenfehlers wird im Folgenden für dieses Spektrometer durchgeführt, da dort die Messungen mit den längsten Experimentdauern durchgeführt wurden.

3.1.4.1 Synthesizer

Die Synthesizer werden mit Hilfe einer internen PLL (*phase-locked loop*) mit der *Master-Clock* synchronisiert. Da die Bit-Auflösung der PLL ausreichend groß ist für den Vergleich von Ausgangs- und Referenzphase, ist der Jitter des Ausgangssignals gleich dem der Referenz [93]. Gleiches gilt für das Phasenausweichen.

²Mit Experiment ist hier ein gesamtes zwei- oder mehrdimensionales Experiment gemeint, wo ein oder mehrere Parameter systematisch verändert werden von einem Einzel-Experiment zum anderen.

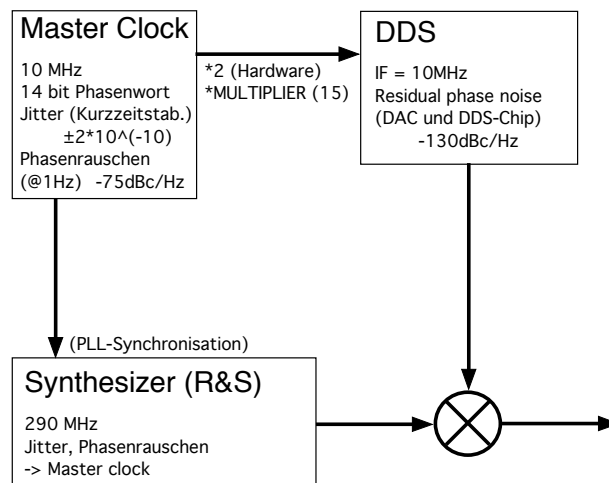


Abbildung 3.7: Synchronisation von DDS und dem Synthesizer (R&S: Rhode & Schwarz) am 300 MHz-Spektrometer

3.1.4.2 DDS

Bei dem DDS ist die Situation anders, da dessen Ausgangssignal digital erzeugt wird und der Stabilität der intern benutzten Referenz für die Taktfrequenz des Prozessors entscheidende Bedeutung zukommt [93]. Die interne Referenz läuft üblicherweise auf 300 MHz und wird von der *Master-Clock* abgeleitet. Da die 10 MHz-Referenz dabei zunächst frequenzverdoppelt und danach mit einem Multiplier von 15 intern im DDS auf diese Frequenz hochmultipliziert wird, ist das Phasenrauschen um

$$20 \log \left(\frac{v_{\text{out}}}{v_{\text{clock}}} \right) = 20 \log \left(\frac{300 \text{ MHz}}{10 \text{ MHz}} \right) = +29,5 \text{ dB} \quad (3.1)$$

größer. Die Erzeugung der 10 MHz-Ausgangsfrequenz aus der 300 MHz internen clock entspricht im Wesentlichen einer Frequenzdivision, durch die das Phasenrauschen um den selben Betrag wieder reduziert wird:

$$20 \log \left(\frac{v_{\text{clock}}}{v_{\text{out}}} \right) = 20 \log \left(\frac{300 \text{ MHz}}{10 \text{ MHz}} \right) = -29,5 \text{ dB}. \quad (3.2)$$

Wenn also die Ausgangsfrequenz gleich der Referenzfrequenz ist, dann bleibt das Phasenrauschen unverändert. Bei dem DDS kann das Phasenrauschen des Ausgangssignals allerdings nicht kleiner sein als das sogenannte Rest-Phasenrauschen (*residual phase noise*), das die Beiträge des Digital-Analog-Konverters (DAC) und des DDS-Chips zu dem gesamten Phasenrauschen des DDS enthält. Das Rest-Phasenrauschen beträgt bei unserem DDS etwa -130 dBc/Hz . Dieser Wert liegt weit unter dem Phasenrauschen der *Master-Clock* und ist daher in der folgenden Abschätzung vernachlässigt worden.

Der (absolute) Jitter bleibt unverändert, egal ob eine Frequenzdivision oder -multiplikation stattfindet [93]. Bei den MQ-NMR-Experimenten werden ausschließlich Phasenschritte benutzt, die mit dem 14bit-Phasenwort exakt, also ohne Abschneiden von Stellen, dargestellt werden können. Daher resultiert hieraus kein zusätzlicher Phasenfehler, wie er durch die endliche Bit-Auflösung des DDS möglich wäre.

3.1.4.3 Mischen zweier Frequenzen

Bei dem Mischen der beiden Ausgangsfrequenzen von DDS und Synthesizer wird in erster Näherung der Phasenfehler der beiden Signale addiert. Wenn einer der Beiträge viel größer als der Rest ist, dann kann dieser alleine als Schätzwert für die Ungenauigkeit (bzw. Stabilität) der Phase genommen werden.

3.1.4.4 Master-Clock

Die *Master-Clock* ist ein GPS-Empfänger der Firma Meinberg Funkuhren [94] und wurde extra für die Synchronisierung der unterschiedlichen Synthesizer ausgesucht und gebaut³. Das Herzstück ist ein OC-XO(*oven controlled crystal oscillator*)-Schwingquarz zweitbesten Qualität. Der Jitter wird von dem Hersteller als Kurzzeitstabilität, über 1 s aufakkumuliert, angegeben als $\pm 2 \cdot 10^{-10}$ mal der Ausgangsfrequenz. Mit GPS-Synchronisation bleibt dieser Jitter sogar bis 10 s bei etwa $\pm 5 \cdot 10^{-10}$.

Das Phasenrauschen wird wie folgt angegeben:

1 Hz offresonant	-75 dBc/Hz
10 Hz	-110 dBc/Hz
100 Hz	-130 dBc/Hz
1 kHz	-140 dBc/Hz

3.1.4.5 Abschätzungen der Phasenfehler

Der aufakkumulierte Jitter über 1 s kann unter der Annahme, dass es sich um eine Art *random walk* handelt, von dem angegebenen Wert für 1 s heruntergerechnet werden [92]. Für die relevante Zeitdauer des Experimentes von *maximal* 5,6 ms erhält man:

$$\Delta v_J(3ms) = \sqrt{5,6 \cdot 10^{-3}} \Delta v_J(1s) = \pm 1,5 \cdot 10^{-11}. \quad (3.3)$$

Der resultierende Phasenfehler beträgt dann über die Experimentdauer t_{exp} für die Ausgangsfrequenz der *Master-Clock* v_c :

$$\Delta \phi_J = 2\pi v_c \Delta v t_{\text{exp}} = 2\pi * 10^7 * 1,5 \cdot 10^{-11} * 5,6 \cdot 10^{-3} = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{rad} = 3,0 \cdot 10^{-4}^\circ. \quad (3.4)$$

Da der Jitter unabhängig von der Frequenz ist (er wurde nur relativ zur Ausgangsfrequenz der *Master-Clock* vom Hersteller angegeben), gilt dieser auch für den Ausgang des DDS und des Synthesizers. Für die 100-Quantenkohärenz ist der resultierende Phasenfehler daher etwa $0,01^\circ$ und ist sehr klein verglichen mit dem Phaseninkrement von $0,7^\circ$, das notwendig ist um diese hohen Ordnungen ohne *aliasing* detektieren zu können.

Das Phasenrauschen der *Master-Clock* ist der größte sonstige Beitrag: -75 dBc/Hz. Der rms Phasenfehler, der daraus resultiert, beträgt aufakkumuliert über 1 s [92]:

$$10^{-75/20} = 1,78 \cdot 10^{-4} \text{rad} = 0,010^\circ. \quad (3.5)$$

³Zusätzlich zu dem Schwingquarz und dem GPS-Empfänger ist eine Karte eingebaut worden, damit insgesamt 16 TTL-Ausgänge (50Ω) für die unterschiedlichen Spektrometer zur Verfügung stehen.

Wenn man einen *random walk* annimmt, dann bekommt man für den Phasenfehler der 100-Quantenkohärenz bei der maximalen Experimentdauer von 5,6 ms

$$\Delta\phi_t(M = 100) = 100 * \sqrt{5,6 \cdot 10^{-3}} * 0,01^\circ = 0,07^\circ, \quad (3.6)$$

dieser ist also der insgesamt größte Beitrag zum Gesamtphasenfehler. Selbst dieser Phasenfehler ist aber vernachlässigbar im Vergleich zu dem zur Detektion der 100-Quantenkohärenz benötigten Phaseninkrement von $\Delta\phi = 100 \cdot 0,7^\circ$.

3.1.4.6 Beispielmessung

Bei den in Kapitel 4 gezeigten Messungen wurden der Synthesizer und der DDS des ^1H -Kanals mit der *Master-Clock* synchronisiert. Schaltet man die Synchronisation des DDS ab und benutzt statt dessen die interne Referenz für die Signalerzeugung, so ist diese Zeitbasis immer noch gut genug um MQ-Experimente durchzuführen, obwohl die beiden an dem Experiment beteiligten Synthesizer jetzt nicht synchron laufen.

Eine Beispielmessung mit einer Pumpzeit von $\tau = 15 * 55,584 \mu\text{s}$, und einer maximalen Experimentdauer von 1,7 ms ergab für die normale Messung eine mittlere Dekohärenzrate von $r = 442,8 \pm 8,7 \text{ (ms)}^{-1}$, während die Vergleichsmessung ohne gegenseitige Synchronisation von Synthesizer und DDS eine mittlere Dekohärenzrate von $r = 436,4 \pm 8,2 \text{ (ms)}^{-1}$ ergab. Beide Ergebnisse stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit überein, dies zeigt die ausreichende Stabilität der internen Referenz des DDS.

Wenn aber die Synchronisation des Synthesizers abgeschaltet wird, dann ist das MQ-Experiment nicht mehr durchführbar, wie Beispielmessungen gezeigt haben. Das ist ein Hinweis darauf, dass die interne Referenz des Synthesizers ohne Synchronisation nicht stabil genug für MQ-Experimente ist. Daher ist die *Master-Clock* ein wesentliches Element im Spektrometer, das diese phasensensitiven Messungen erst ermöglicht.

3.2 Einstellen des Spektrometers für Multipuls-Experimente

Schon in den Anfängen der Entwicklung von Multipuls-Sequenzen für die Unterdrückung der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen homonuklearen Kernspins wurde der Einfluss von Pulsfehlern und Magnetfeld-Inhomogenitäten auf die Effizienz dieser Pulssequenzen untersucht [74, 95, 78, 79, 80]. Eine wichtige Methode um diese Einflüsse zu berechnen ist die *Average Hamiltonian Theory* (\rightarrow 2.3.5), die insbesondere für die Einbeziehung der nicht-idealen Pulse geeignet ist [80].

3.2.1 Magnetfeldinhomogenitäten

Die Inhomogenität des Zeeman-Magnetfeldes \vec{B}_0 über das Probenvolumen V führt dazu, dass die Resonanzfrequenz der Kernspins sich leicht mit dem Ort ändert. Dieses Phänomen ist in dem Resonanz-Verschiebungs-Hamiltonoperator $\hat{H}_O = -\sum_i (\Delta\omega + \delta\omega_i) \hat{I}_z^i$ berücksichtigt.

Die Homogenität des RF-Magnetfeldes \vec{B}_1 ist bei Multipuls-Experimenten wichtiger als die \vec{B}_0 -Homogenität. Es ist möglich, dass eine theoretisch⁴ zyklische Multipuls-Sequenz durch die \vec{B}_1 -Inhomogenität

⁴Bei der Annahme von idealen, deltafunktionsförmigen RF-Pulsen.

während des Experiments nicht länger zyklisch ist [79]. Es gibt jedoch Pulssequenzen, die auch bei Anwesenheit einer \vec{B}_1 -Inhomogenität zyklisch und periodisch bleiben (Phasen-alternierende Zyklen) [79, 80]. Außer diesem direkten Effekt gibt es noch einen indirekten Effekt durch die Transformation und Messung des NMR-Signals in dem mitkippenden Koordinatensystem (\rightarrow 2.3.5). Wenn die Verletzung der zyklischen Bedingung nur schwach ist, kann man auch in diesem Fall der RF-Inhomogenität einen Hamiltonoperator zuordnen um die Auswirkungen auf Multipuls-Experimente theoretisch zu untersuchen.

Experimentell kann man im Vergleich zum Spulenvolumen kleine Probenvolumina benutzen, was aber zu einem schlechterem Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt. Eine andere Möglichkeit ist, eine RF-Spule speziell anzufertigen, so dass sie ein möglichst homogenes \vec{B}_1 -Feld über das Spulenvolumen erzeugt [96, 97]. Bei den Multiquanten-Messungen wurden Probenköpfe benutzt, bei denen eine Kombination aus beiden Verfahren angewendet wurde⁵.

3.2.2 Pulsfehler

Zu den RF-Pulsfehlern, also den Abweichungen vom idealen Rechteckpuls gehören Pulslängenfehler, Phasenfehler, Phasentransienten und RF-Inhomogenitäten. Außerdem kann es während einer mehrere Millisekunden langen RF-Pulssequenz (mit Einzelpulsen im Mikrosekunden-Bereich) zu einem Absinken der RF-Leistung der Leistungsverstärker (*pulse droop*) kommen.

3.2.2.1 Entstehung von Phasentransienten

Phasentransienten entstehen, weil die Sende- und Empfangsspule Teil eines Schwingkreises ist. Bei der Anregung des Schwingkreises mit einem RF-Puls kann er nicht instantan reagieren, sondern es gibt Anstiegs- und Abklingzeiten. Die Abklingzeit T_A , die als Zeitdauer zwischen der 90%igen und 10%igen Pulsamplitude definiert ist, ist bei einem Serienschwingkreis $T_A = \frac{\ln 9}{\pi} \cdot \frac{Q}{\nu_0}$ [83]. Dabei ist ν_0 die Resonanzfrequenz des Schwingkreises in Hertz, und Q dessen Güte. Sie hängt über $Q \approx \nu_0 / \Delta\nu_0$ mit der vollen Halbwertsbreite der Resonanz $\Delta\nu_0$ zusammen. Die Anstiegszeit ist praktisch genauso groß, daher wird üblicherweise für beide die Näherung

$$T_A \approx \frac{2}{3} \cdot \frac{Q}{\nu_0}$$

verwendet [98, 88]. Bei dem verwendeten Probenkopf des 360 MHz-Spektrometers betragen diese demnach $T_A \approx 0,4 \mu s$ [83] und bei dem 300 MHz-Spektrometer-Probenkopf $T_A \approx 0,5 \mu s$. Der Effekt von Anstiegs- und Abklingzeiten auf den Verlauf der RF des Schwingkreises bei gepulster Anregung ist in der Abbildung 3.8 skizziert.

Im oberen Teil der Abbildung 3.8 ist der zeitliche Verlauf des RF-Schalters im Modulator, der für die Pulsformung zuständig ist, zu sehen. Darunter ist der daraus entstandene RF-Puls eingezeichnet (durchgezogene schwarze Linie) sowie die Antwort des abgestimmten Probenschwingkreises (gestrichelte Linie). Die rote Linie zeigt die Einhüllende des tatsächlichen RF-Pulses des Schwingkreises. Sie besitzt exponentielle Anstiegs- und Abfallzeiten mit der gleichen Zeitkonstanten T_A . Verglichen mit dem idealen Verlauf werden Phasenfehler zu Beginn und am Ende des realen RF-Pulses sichtbar. Diese führen dazu, dass es in diesen Regionen des Pulses eine Komponente des Magnetfeldes \vec{B}_1 senkrecht zu der eigentlich beabsichtigten Richtung gibt. Wenn man die Gleichgewichtsmagnetisierung $\vec{M}_0 = (0, 0, M_0)$ mit einem y-Puls

⁵Die Spulenabstände wurden angepasst, um ein im Vergleich zu äquidistanten Windungsabständen homogeneres \vec{B}_1 -Feld im Innern der Spule zu erzeugen. Die Spulengeometrie wurde allerdings nicht vorher durch Simulationen berechnet [85].

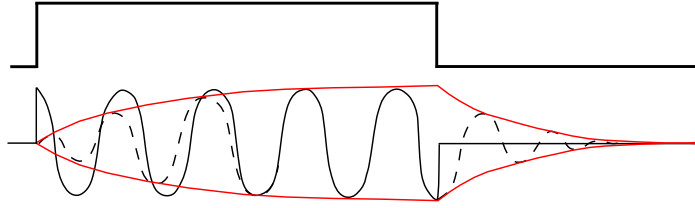


Abbildung 3.8: Antwort eines abgestimmten Schwingkreises auf gepulste RF-Einstrahlung. Man erkennt die Phasentransienten zu Beginn des Pulses und das Nachschwingen am Ende. Der Rechteck-Puls oben zeigt den zeitlichen Verlauf des RF-Schalters, durch den die RF-Pulse geformt werden.

der Länge t_p um die y -Achse des rotierenden Koordinatensystems um den Drehwinkel $\alpha = \gamma B_1 t_p$ dreht, dann würde die Magnetisierung idealerweise zu keinem Zeitpunkt eine Komponente in y -Richtung besitzen (siehe Abschnitt 2.2.4): $\vec{M}(t_p) = (M_0 \sin \alpha, 0, M_0 \cos \alpha)$. Zu Beginn und am Ende eines realen RF-Pulses gibt es jedoch Magnetisierungskomponenten in y -Richtung.

Die Verzerrung der Pulsform mit Anstiegs- und Abfallzeiten hat einen vergleichsweise geringen Einfluß. Denn wenn die Richtung des \vec{B}_1 -Feldes über den gesamten Puls konstant bleiben würde, dann hängt der Drehwinkel nur von der Fläche des Pulses ab,

$$\alpha = \gamma \int_0^{t_p} d\tau B_1(\tau),$$

und nicht von dessen Form [87]. Lediglich bei der Berücksichtigung von Effekten auf Grund von endlichen Pulslängen spielt die Pulsform eine Rolle.

Diese Phasentransienten zu Beginn und am Ende des RF-Pulses können in einen symmetrischen und antisymmetrischen Teil bezüglich der Mitte des (gedachten idealen) RF-Pulses zerlegt werden [87, 99]. Eine analytische Rechnung zeigt, dass im allgemeinen Fall für Probenstäbe mit einer hohen Güte Q die antisymmetrischen Phasentransienten dominieren, da die symmetrischen Anteile etwa um den Faktor $\frac{1}{4Q}$ kleiner sind [99]⁶. Diese Schlussfolgerung deckt sich mit den Erfahrungen, die an beiden Selbstbau-Spektrometern gewonnen wurden (\rightarrow 4).

3.2.2.2 Einbeziehung von Pulsfehlern in die Average Hamiltonian Theory

Mit Hilfe der Average Hamiltonian Theory kann man den Einfluss von RF-Pulsfehlern auf die Multipuls-Sequenzen untersuchen, sofern den Pulsfehlern ein Hamiltonoperator zugeordnet werden kann [80]. Dies ist möglich für Pulslängenfehler, Phasenfehler, Phasentransienten und RF-Inhomogenitäten. Außerdem ist es noch möglich, den Einfluss des Absinkens der RF-Leistung der Leistungsverstärker (*pulse droop*) mit Hilfe von Modellannahmen zu berücksichtigen [80]. Bei den Selbstbau-Spektrometern konnte dieses Phänomen bei der Beobachtung der RF-Pulse während der Multipuls-Experimente mit einem Richtkoppler (siehe Abbildung 3.1: b) nicht beobachtet werden. Daher wird es im Folgenden nicht mehr betrachtet.

⁶Wie in [100] hingewiesen wird, sind die relevanten Koeffizienten in den Gleichungen (13) und (15) von [99] falsch gedruckt worden: statt dem richtigen $1/(4Q)$ steht dort $(1/4)Q$.

Der Hamiltonoperator der RF-Pulse wird in zwei Teile zerlegt: $\hat{H}_{RF}(t) = \hat{H}_{RF}^0 + \hat{H}_{RF}^1$ [80]. Der erste Teil beschreibt den idealen RF-Puls⁷:

$$\hat{H}_{RF}^0 = -\hbar\omega_1 \hat{I}_x.$$

Der andere Teil beschreibt die Nichtidealitäten:

$$\hat{H}_{RF}^1 = \sum_k \hat{H}_k = \hat{H}_P + \hat{H}_\delta + \hat{H}_\epsilon + \hat{H}_I + \hat{H}_T.$$

Die einzelnen Terme bedeuten:

$$\hat{H}_P = -\omega_1 \sin \phi_x \hat{I}_y \quad : \quad \text{Fehleinstellung der Phase}$$

$$\hat{H}_\delta = -\frac{\delta_x}{t_p} \hat{I}_x \quad : \quad \text{Pulslängenfehler}$$

$$\hat{H}_\epsilon = -\sum_i \frac{\epsilon_i}{t_p} \hat{I}_x^i \quad : \quad \text{RF-Inhomogenität}$$

$$\hat{H}_I = -\omega_I(t) \hat{I}_x \quad : \quad \text{Pulsformabweichung}$$

$$\hat{H}_T = -\omega_T(t) \hat{I}_y \quad : \quad \text{Phasentransienten}$$

Für die weitere Diskussion ist es sinnvoll, die Phasentransienten weiter in einen symmetrischen (Index *TS*) und antisymmetrischen (Index *TA*) Anteil aufzuteilen [101]:

$$\omega_{TS}(t) = \frac{\omega_T(t) + \omega_T(t_p - t)}{2}$$

$$\omega_{TA}(t) = \frac{\omega_T(t) - \omega_T(t_p - t)}{2}.$$

Rechnet man die Nichtidealitäten dem internen Hamiltonoperator zu, $\hat{H}_{int} = \hat{H}_O + \hat{H}_D + \hat{H}_{RF}^1$, dann kann die normale Average Hamiltonian Theory angewendet werden (\rightarrow 2.3.5). Ab der ersten Ordnung ergeben sich wegen den Kommutatoren in den entsprechenden Summanden von \hat{H}_{int} (siehe (2.79) und (6.25)) Kreuzterme zwischen dem Resonanz-Verschiebungs-Hamiltonoperator \hat{H}_O , dem dipolaren Hamiltonoperator \hat{H}_D und den einzelnen Nichtidealitäten \hat{H}_k . Da die Nichtidealitäten sehr klein sind, können die Kreuzterme zwischen ihnen vernachlässigt werden. Man bekommt insgesamt für die führenden Ordnungen der Entwicklung von \hat{H}_{int} [80]:

$$\begin{aligned} \bar{H}_{int}^{(0)} &= \bar{H}_O^{(0)} + \bar{H}_D^{(0)} + \sum_k \bar{H}_k^{(0)} \\ \bar{H}_{int}^{(1)} &= \bar{H}_O^{(1)} + \bar{H}_D^{(1)} + \bar{H}_{OD}^{(1)} + \sum_k \left(\bar{H}_{Ok}^{(1)} + \bar{H}_{Dk}^{(1)} \right) \\ \bar{H}_{int}^{(2)} &= \bar{H}_O^{(2)} + \bar{H}_D^{(2)} + \bar{H}_{OD}^{(2)} + \sum_k \left(\bar{H}_{Ok}^{(2)} + \bar{H}_{Dk}^{(2)} \right), \end{aligned}$$

wobei doppelte Indizes einen Kreuzterm andeuten. So beschreibt $\bar{H}_{OD}^{(1)}$ die Kopplung zwischen der Resonanz-Verschiebung (\hat{H}_O) und dem Dipol-Dipol-Hamiltonoperator \hat{H}_D , die in erster Ordnung auftritt und $\sum_k \bar{H}_{Dk}^{(2)}$ die Kopplung der Nichtidealitäten an den Dipol-Hamiltonoperator in zweiter Ordnung.

⁷Im Folgenden wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit ein *x*-Puls angenommen.

3.2.2.3 Multipuls-Entkopplung

Die Terme, die die dipolare Verbreiterung von Resonanzlinien verursachen, sind

$$\tilde{H}_D^{(0)}, \tilde{H}_D^{(1)}, \tilde{H}_{DO}^{(1)}, \tilde{H}_{Dk}^{(1)}, \tilde{H}_D^{(2)}, \tilde{H}_{DO}^{(2)},$$

in der Ordnung ihrer Wichtigkeit [77]. Die einzelnen (Kreuz-) Terme der Reihenentwicklung für \tilde{H}_{int} bei den Multipuls-Entkopplungssequenzen WAHUA und MREV-8 finden sich in [80]. Anhand dieser wurde gezeigt, dass MREV-8 unter Berücksichtigung der nichtidealen RF-Pulse wesentlich bessere Resultate bei der Entkopplung des dipolar gekoppelten Kernspinsystems bietet als WAHUA. Trotz der großen Anzahl von entwickelten Multipuls-Entkopplungssequenzen ist MREV-8 immer noch eine der effektivsten Entkopplungssequenzen [81] und dabei weniger anspruchsvoll in Bezug auf die Spektrometer-Einstellung als komplizierte Sequenzen [77]. Zusammen mit der vergleichsweise kurzen Zykluszeit war dies das Hauptkriterium für die Verwendung von MREV-8 (und MREV-16) im Zusammenhang mit den durchgeführten Multiquanten-Experimenten.

3.2.2.4 Tune-up des Spektrometers

Durch das Verstellen der Kondensatoren des Probenschwingkreises ist es möglich, die Phasentransienten zu minimieren. Die Tatsache, dass sowohl symmetrische als auch antisymmetrische Phasentransienten gleichzeitig minimiert werden können, ist ein Hinweis auf den gemeinsamen Ursprung der Transienten durch lineare Bauteile in dem Probenschwingkreis [100]. Im Laufe der Jahre wurde eine Vielzahl von Multipuls-Sequenzen gefunden, die besonders empfindlich auf spezielle Pulsfehler reagieren. Im folgenden Abschnitt werden diejenigen vorgestellt, die vor den eigentlichen Multiquanten-Experimenten dazu verwendet wurden, um das Spektrometer für diese Messungen zu optimieren.

3.2.3 Messmethoden für das Tune-Up

Um das Spektrometer für Multipuls-Experimente richtig einzustellen, benutzt man Multipuls-Sequenzen, die sehr sensitiv auf Pulsfehler und Magnetfeld-Inhomogenitäten reagieren. Das periodisch ausgelesene Signal wird auf dem Oszilloskop beurteilt, da sich Nichtidealitäten als Oszillationen oder Dämpfung manifestieren. Für diese Beurteilung muss die Magnetisierung innerhalb der Multipuls-Sequenz periodisch ausgelesen werden. Dies kann durch einen speziellen *sample-and-hold* Verstärker geschehen, der an Stelle der Niederfrequenz-Verstärker (Abbildung 3.1: g) eingesetzt wird oder auch mit Hilfe des Schutzschalters im Demodulator.

Um zu testen, ob die relativen Phasen der RF-Pulse richtig eingestellt sind, kann man zwei unterschiedliche Pulssequenzen benutzen, die in der Abbildung 3.9 zu sehen sind [102].

Sequenz b) ist der Sequenz a) vorzuziehen, da sie unempfindlicher ist gegenüber Inhomogenitäten des von der Spule erzeugten \vec{B}_1 -Feldes. Das Einstellen der relativen Phasen war besonders wichtig bei Selbstbau-NMR-Spektrometern, die für jede der vier Pulsphasen einen eigenen Kanal besaßen (siehe zum Beispiel [87]). Bei den beiden 300 MHz und 360 MHz Selbstbau-Spektrometern werden die Pulsphasen digital geschaltet (\rightarrow 3.1.1). Daher sind in der Praxis Tune-Up Pulssequenzen wichtiger, mit denen die Phasentransienten oder Pulslängenfehler minimiert werden können.

Um die $\pi/2$ -Pulslänge sehr genau einstellen zu können, wird die *Flip-Flip*-Pulssequenz benutzt (Abbildung 3.10 unten) [79, 80, 101].

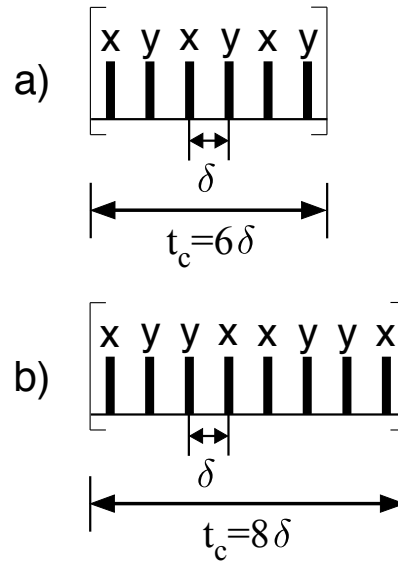


Abbildung 3.9: Mögliche Pulssequenzen zur Einstellung der Quadratur-Pulsphasen $x, y, -x, -y$

Diese wird auch verwendet um die π -Pulslänge zu messen, die man in den Pulssequenzen für die Bestimmung der Phasentransienten benötigt. Insbesondere für sehr kurze Pulse ist diese wegen der Auf- und Abstiegszeiten nicht identisch mit der doppelten $\pi/2$ -Pulslänge.

Ändert man die Phase des zweiten Pulses der *Flip-Flip*-Sequenz um 180° , dann bekommt man die sogenannte *Flip-Flop*-Pulssequenz, mit der überprüft werden kann, ob Phasentransienten vorhanden sind (Abbildung 3.10 oben). Das Vorhandensein von Phasenfehlern wird dadurch angezeigt, dass sich die Spuren des stroboskopisch ausgelesenen Signals kreuzen. Sind keine Phasenfehler vorhanden (oder vernachlässigbar), dann zeigt die parallele Oszillation der beiden Spuren den Einfluss von Phasentransienten an.

Eine bessere Einstellung des Spektrometers bezüglich Phasentransienten der RF-Pulse kann erreicht werden, indem man symmetrische und antisymmetrische Phasentransienten einzeln detektiert. Dies geschieht mit der *Flip-Flip-Flop*-Pulssequenz (Abbildung 3.11).

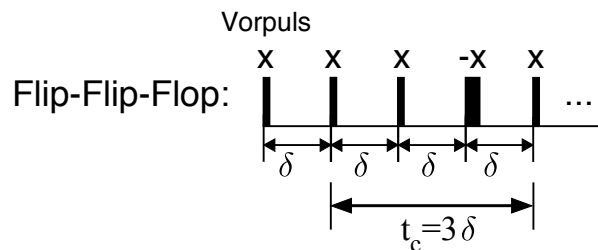
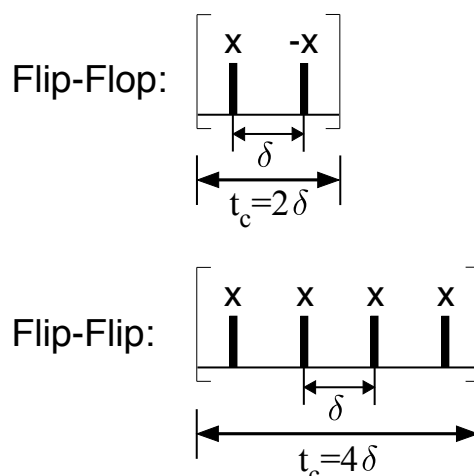


Abbildung 3.11: Beginn einer *Flip-Flip-Flop*-Pulssequenz um Phasentransienten sichtbar zu machen. Der Vorpuls ist optional; mit Vorpuls haben nur die symmetrischen Phasentransienten einen Einfluß auf die ausgelesenen Signalspuren und ohne nur die antisymmetrischen.

Abbildung 3.10: Zeitlicher Ablauf der *Flip-Flop*- und *Flip-Flip*-Pulssequenz

Mit dem Vorpuls haben die antisymmetrischen Phasentransienten keinen Einfluß auf die Signalspur, die auf dem Oszilloskop zu sehen ist. In diesem Falle erwartet man drei parallele Spuren. Eine Oszillation zeigt hingegen den Einfluss von symmetrischen Phasentransienten an.

Wenn der Vorpuls weggelassen wird, dann haben die symmetrischen Phasentransienten keinen Einfluss auf die Signalspuren und die antisymmetrischen Phasentransienten werden als Oszillationen sichtbar. Bei einem eingestellten Spektrometer ohne antisymmetrische Phasentransienten sind keine Oszillationen vorhanden, nur zwei Signalspuren, die im Idealfall parallel verlaufen.

Beide Versionen der *Flip-Flip-Flop*-Sequenz haben noch einen weiteren Vorteil gegenüber der einfachen *Flip-Flop*-Sequenz: das Muster der Signalspuren ist relativ unempfindlich gegenüber Pulslängenfehlern, die beim Verstimmen des Probenkopfes zur Kompensation der Phasentransienten zunächst unvermeidbar sind. Im Anschluss an die Phasentransienten-Messungen werden die Pulslängen mit einer *Flip-Flip*-Sequenz erneut gemessen. Mit diesen neuen Werten werden die Phasentransienten wieder überprüft und gegebenenfalls nochmal korrigiert. Die gesamte Tune-Up Prozedur wird iterativ durchgeführt bis die Phasentransienten für möglichst viele aufeinanderfolgende RF-Pulse⁸ minimiert sind.

3.3 Durchführung der Dekohärenz-Messungen

Die theoretische Beschreibung eines MQ-Experiments wurde in dem Kapitel 2.3.4 vorgenommen. In diesem Kapitel geht es um die Details der experimentellen Versuchsdurchführung und der Datenauswertung. Der grundlegende Ablauf von Multiquanten-Experimenten ist in der Abbildung 3.12 zu sehen.

Um die Dekohärenz-Messungen durchführen zu können, müssen zunächst die korrelierten Kernspin-Zustände erzeugt werden. Dies geschieht während der Pumpzeit τ , wo auf Grund der Korrelations-Multipuls-Sequenz der effektive Hamiltonoperator \hat{H}_{kor} wirkt. In der Abbildung 3.12 ist unten links die bei allen MQ-Experimenten verwendete 8-Puls-Folge zu sehen (\rightarrow 3.4.1), die den Korrelations-Hamiltonoperator \hat{H}_{kor} in Systemen mit dominierender homonuklearer Dipol-Dipol-Wechselwirkung generiert. Diese wird N -mal wiederholt, um die Pumpzeit $\tau = N \cdot t_c$ einzustellen. Während der anschließenden

⁸Idealerweise in der Größenordnung der im späteren Multipuls-Experiment verwendeten Anzahl von RF-Pulsen.

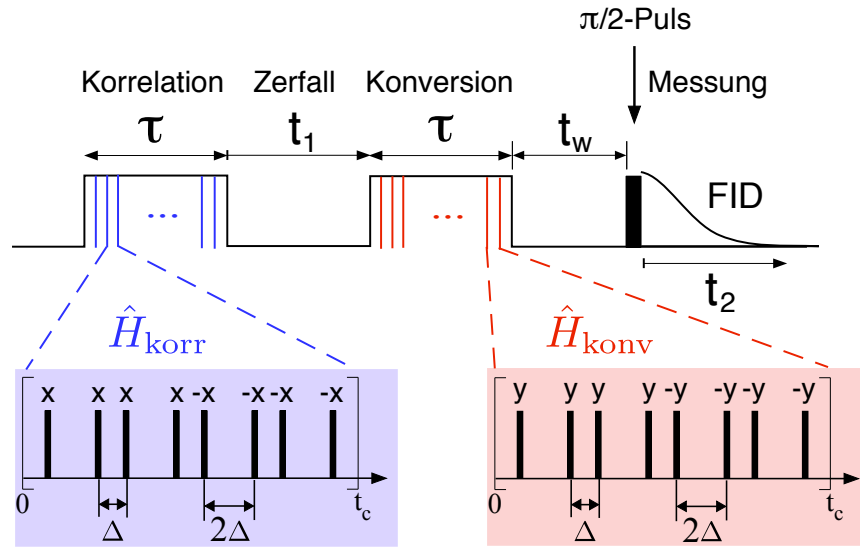


Abbildung 3.12: Schema von Multiquanten-Experimenten in Festkörper-Spinsystemen. Die Anregungssequenz (blau hinterlegt) und die Konversionssequenz (rot hinterlegt) werden jeweils N mal wiederholt, um die gewünschte Pumpzeit $\tau = N \cdot t_c$ zu erhalten. $x, y, -x, -y$ bezeichnen die Phasen der RF-Pulse.

Evolutionszeit (oder Zerfallszeit) der Dauer t_1 zerfallen die erzeugten Multiquanten-Kohärenzen durch die Wechselwirkung der Kernspins in einem Cluster (Modell-Quantenregister) mit allen Kernspins in der Probe (Umgebung). Um die zu diesem Zeitpunkt $\tau + t_1$ noch vorhandenen Kohärenz-Amplituden messen zu können, wird eine zweite Multipuls-Sequenz benutzt, die den effektiven Hamiltonoperator $\hat{H}_{\text{konv}} = -\hat{H}_{\text{korr}}$ generiert. Sie ist in der Abbildung 3.12 unten rechts skizziert. Durch dieses zeitinvertierende Experiment (\rightarrow 2.3.4.1) werden nur die durch das Pumpen erzeugten Kohärenzen gemessen. Bei Phaseninkrementierenden (PI) (\rightarrow 3.3.1) und zeitproportional Phaseninkrementierenden (TPPI) Experimenten (\rightarrow 3.3.2) werden die Phasen aller RF-Pulse der Korrelationssequenz schrittweise um $\Delta\phi$ inkrementiert, während die Pulsphasen der Konversionssequenz immer gleich bleiben. Sie dienen als Referenz für die schrittweise Drehung des Dichteoperators um die Signalanteile s_M der angeregten Multiquantenordnungen M zu trennen (\rightarrow 2.3.4.6). Weitere Details der Multipuls-Sequenzen, die die beiden effektiven Hamiltonoperatoren \hat{H}_{korr} und \hat{H}_{konv} erzeugen, werden im Kapitel 3.4 beschrieben.

Wenn das Experiment aus dem thermischen Gleichgewicht begonnen wurde, dann ist die Probe zu Beginn des Experiments longitudinal magnetisiert, $\vec{M}(0) = M_0 \cdot \vec{e}_z$. Bei dieser Anfangsbedingung des Experiments ist die gesuchte Information, wie weit die Kohärenzen nach der festen Zeitdauer t_1 zerfallen sind, nach der Konversionsphase ebenfalls als longitudinale Magnetisierung vorhanden. Da in der NMR nur transversale Magnetisierungskomponenten \vec{M}_{xy} detektiert werden können, muss die z -Magnetisierung nach erfolgter Konversion durch die Anwendung eines $\pi/2$ -Pulses in transversale Magnetisierung umgewandelt werden (Abbildung 3.12).

Zwischen dem Ende der Konversion und dem Beginn der Signalaufnahme wird eine Wartezeit t_w eingebaut (Abbildung 3.12), um eventuell vorhandene transversale Magnetisierungskomponenten zerfallen zu lassen, die bei Werten $\Delta\phi \neq 0, \pi/2, \pi, \dots$ entstehen können [69]. Diese Wartezeit muss dafür groß gegen T_2 sein und gleichzeitig sehr klein gegen T_1 , damit nicht zuviel der Magnetisierung $\vec{M}_z(2\tau + t_1)$ auf Grund von longitudinaler Relaxation (\rightarrow 2.2.4.2, 2.2.6) verloren geht. Bei den MQ-Experimenten wurde

$t_w = 3$ ms gewählt, da bei Adamantan $T_2 \approx 25,5 \mu\text{s}$ und $T_1 \approx 1,2$ s ist. Der Signalverlust auf Grund dieser Wartezeit beträgt etwa 0,25% und hat somit vernachlässigbaren Einfluss auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Um den Zerfall der Korrelationen (bei konstanter Pumpzeit τ) mit zunehmender Evolutionszeit t_1 messen zu können, wird t_1 von Experiment zu Experiment schrittweise inkrementiert und jedesmal das Signal $S(2\tau + t_1)$ ausgelesen (2.73). Aus diesen Zerfällen kann dann die mittlere Zerfallszeit aller in der Probe angeregten Spin-Cluster bestimmt werden. Quantifiziert wird der Zerfall durch die Dekohärenzrate dr . Sie ist als das Inverse der Zerfallszeit $t_{1/e}$, bei der das Signal auf $1/e$ der Anfangsamplitude abgefallen ist, definiert worden:

$$dr = \frac{1}{t_{1/e}} . \quad (3.7)$$

Damit die Skalierung der Dekohärenzrate mit steigender Quantenregistergröße bestimmt werden kann, muss die mittlere Spin-Cluster-Größe \bar{K} verändert werden. Das geschieht über die Pumpzeit τ , denn mit zunehmender Pumpzeit wächst die Anzahl der korrelierten Spins an (\rightarrow 2.3.4.1). Eine Ausnahme können Kernspin-Systeme sein, wo auf Grund der physikalischen Gegebenheiten, wie zum Beispiel sehr schwache intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die maximale Anzahl der korrelierten Spins begrenzt ist [69, 103, 104, 105]. Daher wurde für diese Arbeit Adamantan als Probe verwendet (\rightarrow 3.5.2), da es ein Netzwerk aus einer makroskopischen Anzahl dipolar gekoppelter Spins bildet und somit sehr große Cluster aus Tausenden von Kernspins angeregt werden können.

Um eine Aussage über die Cluster-Größe bei einer festen Pumpzeit τ machen zu können, muss die Verteilung der Amplituden der einzelnen Quantenkohärenzen M direkt nach Ende der Pumpzeit τ bekannt sein (\rightarrow 2.3.4.6). Die Aufteilung des Signals in Anteile s_M mit unterschiedlicher Multiquantenordnung M geschieht durch eine sukzessive Rotation des Dichteoperators $\hat{\rho}(\tau)$ um die z -Achse um den Winkel $\Delta\phi$ (2.74):

$$\hat{\rho}(\tau, \Delta\phi) = \sum_M e^{iM\Delta\phi} \hat{\rho}_M(\tau) .$$

Durch nachfolgende Fourier-Transformation des NMR-Signals bezüglich des Phaseninkrements $\Delta\phi$,

$$S(2\tau, \Delta\phi) \sim \sum_M e^{iM\Delta\phi} s_M(\tau) ,$$

bekommt man das Multiquanten-Spektrum, das die Verteilung der Kohärenzamplituden in Abhängigkeit von M direkt nach der Pumpdauer τ widerspiegelt.

Das Multiquanten-Spektrum zur Bestimmung der Cluster-Größen kann aus einem MQ-Experiment gewonnen werden, wo $t_1 = 0$ gewählt wird⁹, und in aufeinanderfolgenden Experimenten ausschließlich die Phase der Pumpsequenz um $\Delta\phi$ inkrementiert wird (PI-Messungen; \rightarrow 3.3.1). Es ist aber auch möglich, die Phase zusammen mit der Evolutionszeit t_1 zu erhöhen, um das MQ-Spektrum und die Zerfallsinformationen gemeinsam aus einem einzigen zweidimensionalen Experiment zu erhalten (TPPI-Messungen; \rightarrow 3.3.2). Beide Varianten werden im Folgenden vorgestellt und deren Vor- und Nachteile in Bezug auf die Dekohärenzmessungen diskutiert.

⁹Der kleinste mögliche Wert beträgt $t_1 = 16$ ns und ist gegeben durch die Taktfrequenz des Wortgenerators (\rightarrow 3.1).

3.3.1 PI-Messungen

Um ein Multiquanten-Spektrum zu messen, wird das Multiquanten-Experiment nicht nur mit einer festen Pumpdauer τ , sondern auch einer festen Evolutionszeit t_1 durchgeführt, so dass in den einzelnen Schritten des zweidimensionalen Experiments ausschließlich die Phasen aller RF-Pulse während der Pumpsequenz um $\Delta\phi$ inkrementiert werden. Daher hat diese Technik den Namen Phasen-Inkrementierende (PI) MQ-NMR [105].

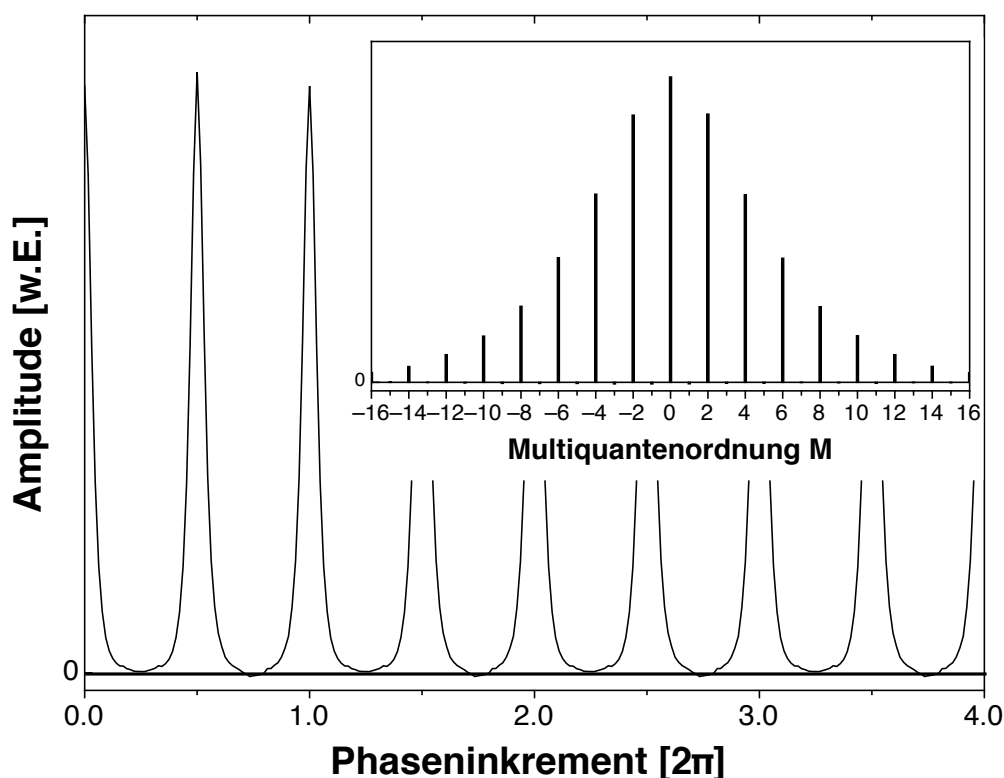


Abbildung 3.13: Zeitlicher Verlauf der Amplitude des FID eines PI-MQ-Experiments mit einem 2-Spin, Doppelquanten-Hamiltonoperator $\hat{H}_{2,2}$ (2.68). Die einzelnen Messpunkte im Messbereich $0 \leq \Delta\phi < 2\pi$ sind verbunden und in der großen Abbildung periodisch fortgesetzt worden. In der darüber liegenden kleinen Abbildung ist das zugehörige MQ-Spektrum eingezeichnet.

Das so erhaltene Signal in Abhängigkeit des Phaseninkrements ist durch die Art der Versuchsdurchführung in jedem Fall 2π -periodisch. Durch eine Fourier-Transformation bezüglich $\Delta\phi$ erhält man das Multiquanten-Spektrum (siehe Abbildung 3.13), das wegen der Periodizität aus einer Reihe von deltafunktionsförmigen Amplituden bei den angeregten MQ-Ordnungen M besteht (kleiner Teil der Abbildung 3.13).

Bei den durchgeführten Multiquanten-Experimenten wurde der 2-Spin, Doppelquanten-Hamiltonoperator $\hat{H}_{2,2}$ (2.68) verwendet, wodurch das Signal sogar π -periodisch wird. Das Ergebnis einer PI-MQ-NMR Messung ist in der Abbildung 3.13 zu sehen. Es ist Teil einer Reihe von Dekohärenz-Messungen, deren Ergebnisse in Kapitel 4.3 vorgestellt werden. Die Basis-Pumpsequenz hatte eine Zykluszeit von $t_c = 55,584 \mu\text{s}$ bei einer $\pi/2$ -Pulslänge von $t_p = 2,448 \mu\text{s}$. Diese wurde $N = 6$ mal wiederholt für eine

Pumpdauer von $\tau = N \cdot t_c = 333,504 \mu\text{s}$. Die Phase wurde in $N_P = 64$ Schritten inkrementiert und das Phaseninkrement betrug daher $\Delta\phi = \frac{2\pi}{N_P} = 5,625^\circ$.

Obwohl das Signal π -periodisch sein sollte, wurden die Messungen immer bis mindestens $\Delta\phi = 2\pi$ durchgeführt (das heißt $N_E = 64$ Einzelexperimente), da so auch die ungeraden Quantenordnungen M gemessen wurden, die bei einem idealen Hamiltonoperator $\hat{H}_{2,2}$ verschwinden. Auf diese Weise konnte durch die Ab- oder Anwesenheit der ungeraden Quantenordnungen auf die Leistungsfähigkeit der Pumpsequenz geschlossen werden. Es zeigte sich, dass nur bei sehr großen Pumpzeiten mit der Verwendung von vielen Hundert RF-Pulsen Verzerrungen des Multiquanten-Spektrums um $M = 0$ herum auftraten, so dass Datenpunkte mit $M = 0, \pm 2$ (sehr selten auch $M = \pm 4$) in einigen Fällen nicht weiter verwendet werden konnten.

Allgemein gilt, dass bei N_P Phasenschritten für eine vollständige 2π -Drehung des Dichteoperators die maximale detektierbare Kohärenzordnung durch

$$|M_{\max}| = \frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{\Delta\phi} = \frac{N_P}{2} \quad (3.8)$$

gegeben ist. Es muss daher bei der Durchführung darauf aufgepasst werden, dass keine der angeregten und detektierten Kohärenzordnungen M außerhalb dieses Bereiches liegen. Ansonsten werden diese Kohärenzamplituden in den Messbereich von $-M_{\max}$ bis $M_{\max} - 1$ hineingefaltet und die Kohärenzamplituden werden verzerrt. Bei der Messung, die in der Abbildung 3.13 zu sehen ist, haben nur die Kohärenzen im Bereich von $M = -16$ bis $M = +16$ eine detektierbare Amplitude, daher ist $N_P = 64$ wegen des daraus folgenden $|M_{\max}| = 32$ für diese Messung ausreichend.

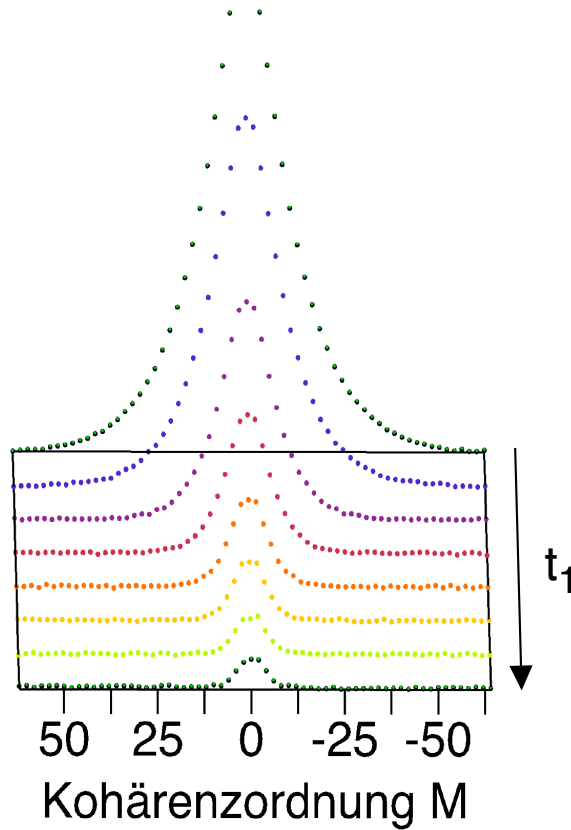
Durch eine Folge von PI-Experimenten für unterschiedliche Evolutionszeiten t_1 kann der Zerfall der individuellen Kohärenzen für unterschiedliche Multiquantenordnungen M direkt anhand der zeitlichen Änderung der Kohärenzamplituden in den MQ-Spektren beobachtet werden (siehe Abbildung 3.14).

Da allerdings sehr unterschiedliche Zeitskalen der Zerfälle des Signals $s_M(t)$ für die verschiedenen Ordnungen M auftreten können, insbesondere bei sehr hohen Pumpzeiten mit sehr breiten MQ-Spektren, ist eine Auswahl der t_1 -Schritte für die Beobachtung der individuellen Zerfälle mit Kompromissen verbunden. Es hat sich gezeigt, dass eine gleichzeitige Optimierung der t_1 -Schritte für alle angeregten Quantenordnungen durch die Vielzahl der dafür benötigten zweidimensionalen Experimente nicht praktikabel ist, denn die benötigte Messzeit würde dadurch sehr stark anwachsen. Das gilt umso mehr, als diese dreidimensionalen Messungen ($t_1, t_2, \Delta\phi$) für die verschiedenen Quantenregistergrößen \vec{K} durchgeführt werden müssen, um die Skalierung der individuellen Dekohärenzraten zu bestimmen. Eine alternative Methode ist die gleichzeitige Messung der individuellen Zerfälle und des Multiquanten-Spektrums für $t_1 = 0$ um die Anzahl der korrelierten Spins zu bestimmen. Diese Messmethode wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

3.3.2 TPPI-Messungen

TPPI steht für *Time Proportional Phase Incrementation*. Bei der Verwendung dieser Technik wird die Phase aller RF-Pulse der Pumpsequenz um den Betrag $\Delta\phi$ gleichzeitig mit der Evolutionszeit t_1 erhöht [66].

Das Ergebnis eines solchen Experiments ist in der Abbildung 3.15 zu sehen. Die Ergebnisse der kompletten Messreihe werden in Kapitel 4.2 gezeigt.

Abbildung 3.14: Typische MQ-Spektren für unterschiedliche Evolutionszeiten t_1

Die Amplitude des Signals verändert sich nicht mehr nur periodisch mit dem Phaseninkrement $\Delta\phi = \frac{2\pi}{N_p}$ wie bei PI-Experimenten, sondern sie fällt auch mit längerer Evolutionszeit t_1 ab (Abbildung 3.15). Das zugehörige Multiquanten-Spektrum besteht deshalb nicht mehr aus deltafunktionsförmigen Amplituden bei den jeweils angeregten Ordnungen M , sondern aus Linien mit endlicher Breite. Bei TPPI-Messungen muss daher nicht nur dafür gesorgt werden, dass für die höchste angeregte Multiquanten-Kohärenz $|M| \leq M_{\max}$ gilt; es muss auch darauf geachtet werden, dass die einzelnen Linien im MQ-Spektrum nicht überlappen. Außerdem benötigt man für die Anpassung der individuellen Kohärenzlinien an eine Gaußfunktion ausreichend Messpunkte, die diese Linienform beschreiben (siehe auch Abbildung 3.16).

Bei dem in Abbildung 3.15 gezeigten Beispiel wurden $N = 5$ Pump-Basiszyklen mit $t_c = 60 \mu\text{s}$ benutzt ($\tau = 300 \mu\text{s}$) und die Anzahl der Phaseninkremente war $N_p = 64$, so dass die maximal detektierbare Kohärenzordnung $|M_{\max}| = 32$ betrug (3.8). Diese Phaseninkrementierung von $\Delta\phi_{\min} = 0$ bis $\Delta\phi_{\max} = \frac{N_p-1}{N_p} \cdot 2\pi$ wurde $n = 16$ mal wiederholt, wobei die Evolutionszeit schrittweise um Δt_1 erhöht wurde. Insgesamt wurden so $N_E = n \cdot N_p = 1024$ Einzelexperimente durchgeführt. Als Zeitinkrement wurde $\Delta t_1 = 52 \text{ ns}$ gewählt. Daraus ergibt sich für die Frequenzachse des MQ-Spektrums gemäß

$$\text{sw} = \frac{1}{\Delta t_1} \quad (3.9)$$

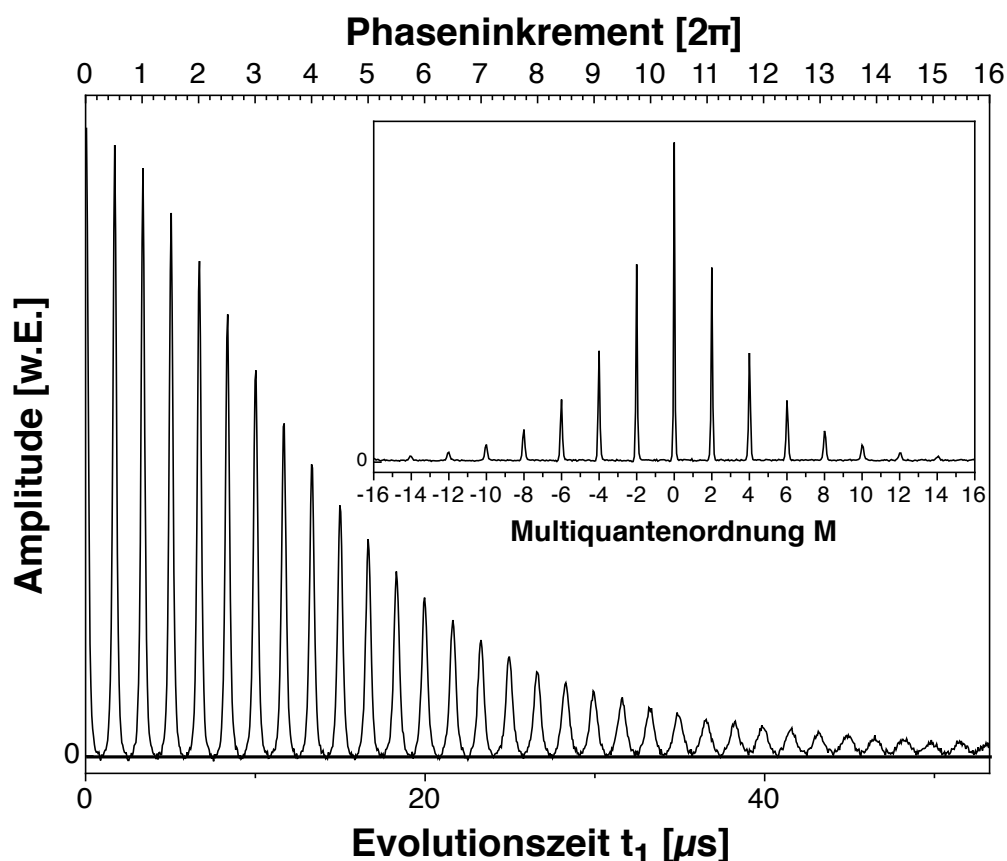


Abbildung 3.15: Zeitlicher Verlauf der Amplitude des FID eines TPPI-MQ-Experiments mit einem 2-Spin, Doppelquanten-Hamiltonoperator $\hat{H}_{2,2}$ (2.68). In der kleinen Abbildung ist das zugehörige MQ-Spektrum abgebildet.

eine gesamte Breite von $sw = 19,23$ MHz und zwei benachbarte MQ-Ordnungen sind wegen

$$\Delta\nu_1 = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Delta\phi}{\Delta t_1} = \frac{1}{N_P \cdot \Delta t_1} \quad (3.10)$$

um $\Delta\nu_1 = 300,48$ kHz voneinander getrennt. Durch die n -malige Wiederholung der Phaseninkrementierung ist die spektrale Auflösung sr des MQ-Spektrums durch

$$sr = \frac{\Delta\nu_1}{n} = \frac{1}{n N_P \Delta t_1} = \frac{sw}{N_E} \quad (3.11)$$

gegeben, so dass in den Bereich einer Kohärenz $n = 16$ Datenpunkte fallen, wie in dem kleinen Teil der Abbildung 3.16 zu sehen ist. In dem Beispiel beträgt der Abstand zweier Messpunkte im MQ-Spektrum $sr = 18,78$ kHz.

In der Abbildung 3.16 ist das MQ-Spektrum für die obige Messung (Abbildung 3.15) noch einmal groß zu sehen. Zusätzlich abgebildet sind die Fourier-transformierten Meßwerte als schwarze Punkte. Die individuellen Dekohärenzraten dr_M können aus den Linienbreiten der einzelnen Kohärenzordnungen berechnet werden. Durch das Anpassen von Gauss-Funktionen an jede einzelne Linie folgt die zugehörige

volle Breite der Linie auf der $1/e$ -Höhe $(\Delta\nu)_{1/e}$. Somit ergibt sich die Dekohärenzrate zu (\rightarrow 6.4)

$$dr_M = \frac{1}{t_{1/e}} = \frac{2}{(\Delta t)_{1/e}} = \frac{\pi}{2} \cdot (\Delta\nu)_{1/e} \approx 1,57 \cdot (\Delta\nu)_{1/e}.$$

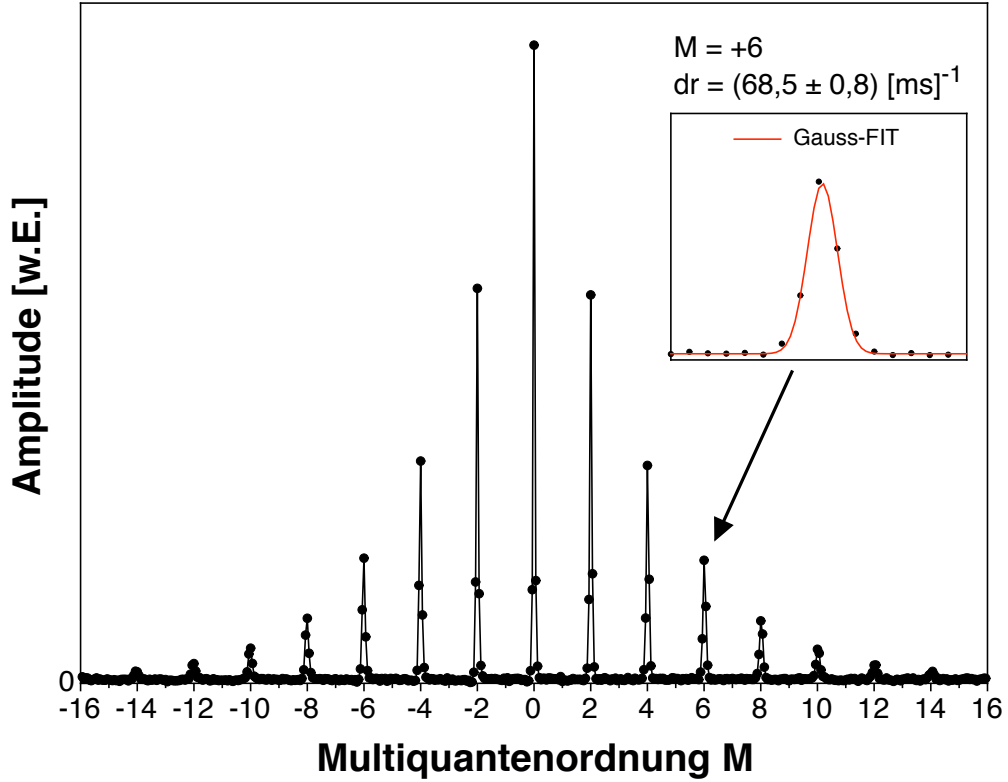


Abbildung 3.16: MQ-Spektrum aus der Abbildung 3.15 mit den Messwerten (schwarze Punkte)

Der vergrößerte Ausschnitt um die +6-Quantenkohärenz herum besitzt eine Breite von $\Delta\nu_1 = 300,48$ kHz und die Linienbreite beträgt $(\Delta\nu)_{1/e} = 43,6$ kHz. Damit bekommt man eine individuelle Dekohärenzrate von $dr_M = 68,5 (ms)^{-1}$.

Die mittleren Dekohärenzraten können aus dem Zerfall des Signals für die Phaseninkrement-Werte $\Delta\phi = 0, \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$ gewonnen werden wie in der Abbildung 3.17 eingezeichnet. Bei der Durchführung von PI-MQ-Experimenten kann man sich auf diese Phaseninkrement-Werte bei der Messung der mittleren Dekohärenzraten beschränken. In der Praxis wird die Phase der RF-Pulse während der Anregungsphase konstant gelassen ($\Delta\phi = 0$ für alle N_E Schritte), während t_1 von Experiment zu Experiment erhöht wird, um den mittleren Zerfall der angeregten Kohärenzen messen zu können.

Um die mittlere Größe der angeregten Spin-Cluster bestimmen zu können, muss über die individuellen Linien des TPPI-MQ-Spektrums integriert werden [66]. Dadurch erhält man wegen (6.24) die Intensität der Kohärenzen bei $t_1 = 0$. Das so erhaltene MQ-Spektrum entspricht dem der PI-Messungen und die mittlere Anzahl von korrelierten Spins \bar{K} kann dann wie in dem Kapitel 3.3.1 beschrieben erhalten werden. Da die einzelnen Kohärenzlinien für die Bestimmung der individuellen Dekohärenzraten angepasst wurden, kann aus den Anpassungs-Parametern (Breite und Höhe der Gauss-Linien) die Fläche berechnet werden (\rightarrow 6.4).

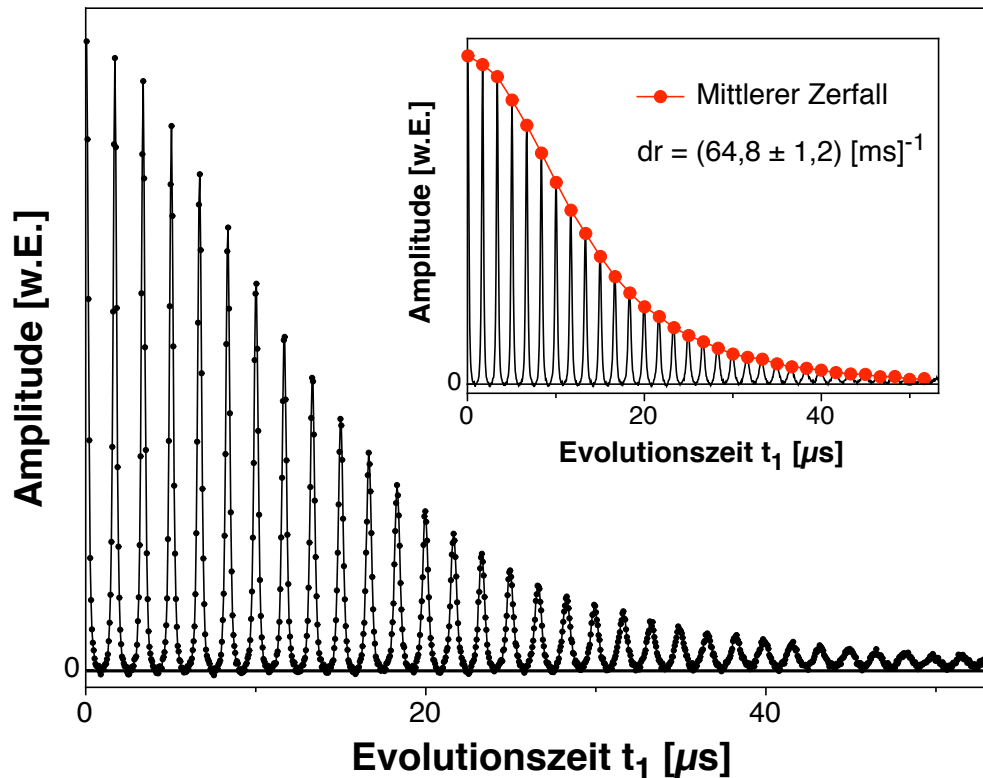


Abbildung 3.17: Bestimmung der mittleren Dekohärenzrate aus einer TPPI-Messung. Im Vergleich zu Abbildung 3.15 werden hier die gemessenen Amplituden des gemessenen Signals als schwarze Punkte gezeigt. In der kleinen Abbildung sind nur die Messwerte als rote Punkte eingezeichnet, die den Zerfall anzeigen und aus deren zeitlichen Verlauf die mittleren Dekohärenzraten bestimmt wurden.

Während die TPPI-Messungen Vorteile gegenüber der PI-Technik bei der Bestimmung der individuellen Dekohärenzraten besitzen, ist durch die Abhängigkeit von Phasen- und Zeitinkrement gemäß $\Delta\phi = 2\pi \Delta\nu_1 \cdot \Delta t_1$ keine Entkopplung der Spins durch eine Multipuls-Folge während der Evolutionsphase möglich, da die benötigten Zeitinkremente von der Größenordnung $\mathcal{O}(10 \text{ ns})$ sind ($\rightarrow 4$). Um diese Entkopplungsmessungen durchführen zu können, ist man auf PI-Experimente angewiesen, denn bei diesen ist die Evolutionszeit beliebig variierbar.

3.3.3 Entkopplungsmessungen

Für MQ-Experimente, bei denen in der Evolution der korrelierten Zustände das Quantenregister von der Umgebung entkoppelt werden soll, muss die PI-Technik verwendet werden. Der zeitliche Ablauf eines MQ-Experiments mit Multipuls-Entkopplung ist in der Abbildung 3.18 gezeigt.

Die Pumpdauer τ und damit auch die mittlere Anzahl von korrelierten Spins wird durch unterschiedlich häufige Wiederholung der Basispumpsequenz (in der Abbildung 3.18 blau hinterlegt) variiert. Bei den Entkopplungs-MQ-Messungen wird die freie Evolution durch eine Multipuls-Entkopplungssequenz ersetzt ($\rightarrow 2.3.6$). Die Evolutionszeit ist daher bei diesem zweidimensionalen Experiment ein ganzzahliges

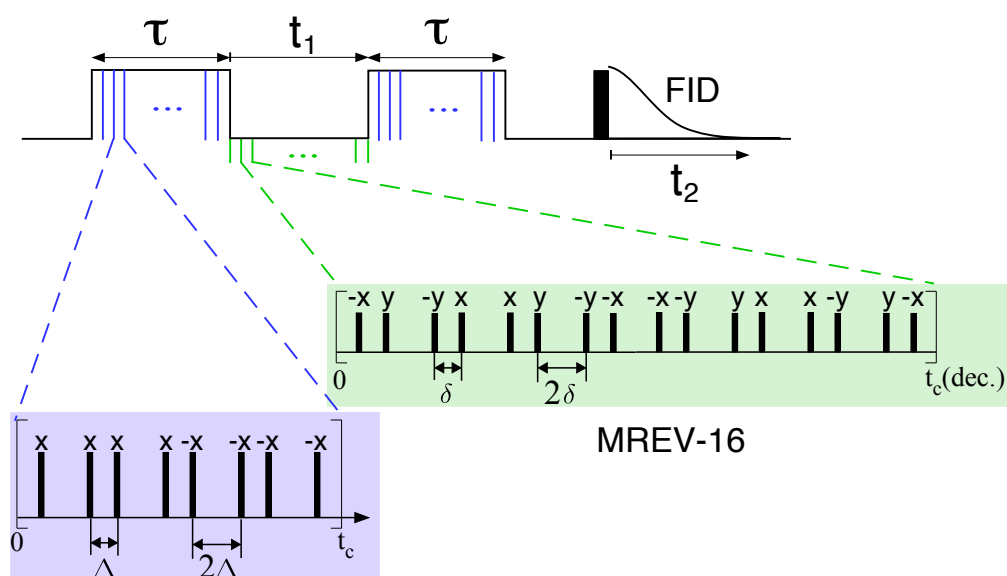


Abbildung 3.18: Schema der MQ-Entkopplungsexperimente (hier mit MREV-16 als Beispiel)

Vielfaches der Zykluszeit $t_c(\text{dec.})$ der Entkopplungssequenz (siehe Abbildung 3.18). Ansonsten bleibt der Ablauf des MQ-Experiments gleich.

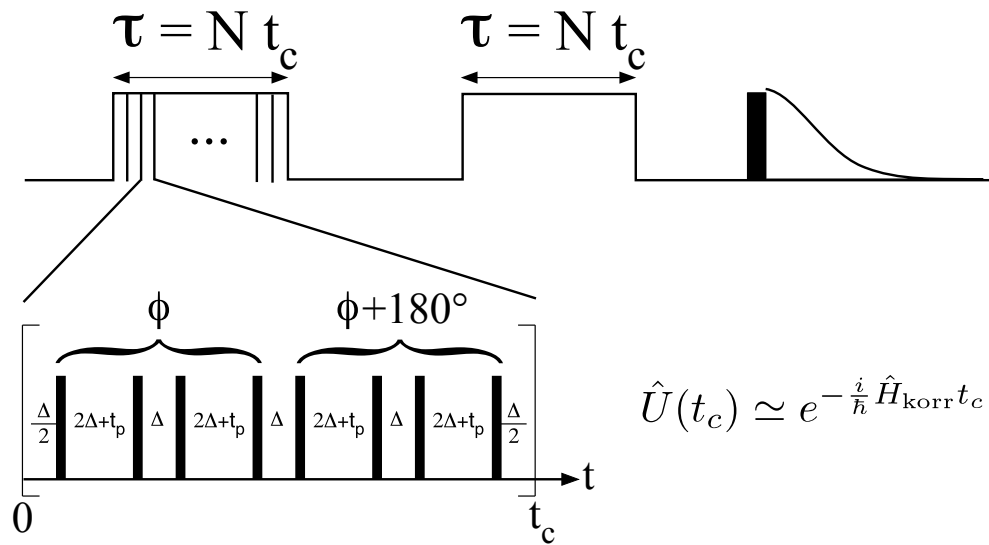
3.4 Verwendete Pulssequenzen

Im Abschnitt 3.2 wurden Pulssequenzen für die Einstellung des Spektrometers vorgestellt. Die experimentellen Details der Multipuls-Sequenzen, die in den MQ-Experimenten verwendet wurden, werden in diesem Kapitel diskutiert.

3.4.1 Effektive Hamiltonoperatoren

Sowohl \hat{H}_{korr} als auch \hat{H}_{konv} werden durch Multipuls-Sequenzen erzeugt. Es gibt im Wesentlichen zwei Klassen von Multiquanten-Sequenzen: die einen regen aus dem thermodynamischen Gleichgewicht heraus nur gerade Multiquanten-Kohärenzen an [65, 66, 69] und die anderen regen zusätzlich die ungeraden Quantenkohärenzen an [71]. Es hat sich herausgestellt, dass mit den erstgenannten Sequenzen, die einen 2-Spin-Doppelquanten-Hamiltonoperator (2.68) generieren, bei gleicher Pumpzeit τ höhere Kohärenzen angeregt werden können. Daher wurde bei allen Dekohärenz-Messungen eine Doppelquanten-Sequenz benutzt, wie sie in der Abbildung 3.19 skizziert ist.

Die ersten 4 RF-Pulse der Sequenz besitzen die Phase ϕ und die letzten 4 die Phase $\phi + 180^\circ$. Ohne Phaseninkrement ist $\phi = 0^\circ$ und die Pulssequenz besteht dann aus 4 x -Pulsen und nachfolgenden 4 $(-x)$ -Pulsen, kurz als $x x x x \bar{x} \bar{x} \bar{x} \bar{x}$ geschrieben [69]. Es gibt noch eine alternative Pulssequenz mit der Abfolge $x x \bar{x} \bar{x} \bar{x} \bar{x} x x$ [65, 69], die in nullter Ordnung der Average Hamiltonian Theory (\rightarrow 2.3.5) den gleichen effektiven Hamiltonoperator \hat{H}_{korr} (2.68) erzeugt. Sie ist gegenüber RF-Pulsfehlern wie RF-Feldinhomogenität bis zur zweiten Ordnung kompensiert [107], während die von uns verwendete dies nur bis zur


 Abbildung 3.19: Multipulssequenz zur Erzeugung des effektiven Hamiltonoperators \hat{H}_{korr} [106]

ersten Ordnung gewährleistet. Allerdings ist die $x x x x \bar{x} \bar{x} \bar{x} \bar{x}$ MQ-Pulsfolge resistenter gegenüber Resonanzverschiebungen, z.B. durch \vec{B}_0 -Feldinhomogenitäten. Außerdem hat sich in der Praxis herausgestellt, daß sie ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis liefert. Daher wird sie auch in der Literatur weitaus häufiger verwendet [108, 109, 110].

Die Zykluszeit beträgt bei allen Messungen etwa 50 – 60 μs (je nach RF-Pulslänge t_p); die genauen Werte werden bei der Vorstellung der Ergebnisse angegeben ($\rightarrow 4$).

Bei RF-Pulsen mit verschwindender Dauer $t_p \rightarrow 0$ muß der Abstand zwischen den Pulsen alternierend einen gewählten Abstand Δ' und $2 \cdot \Delta'$ besitzen. Bei endlichen Pulsängen müssen diese Abstände korrigiert werden, damit die Mitte der RF-Pulse der realen Pulssequenzen mit denen der theoretischen Sequenz übereinstimmt. Wie in der Abbildung 3.19 für die Korrelationssequenz zu sehen, müssen diese unterschiedlichen Pausen zwischen den Pulsen Δ und $2\Delta + t_p$ betragen, denn dann ist der Abstand zwischen zwei RF-Pulsen, gemessen von der jeweiligen Mitte der Pulse, bei einer langen Pause genau doppelt so lang ($2\Delta + 2t_p$) wie der Abstand bei kurzen Pausen ($\Delta + t_p$). Diese Kompensation für die endliche Pulslänge wird bei allen Multipuls-Sequenzen angewendet, z.B. auch für die Entkopplungssequenzen.

3.4.2 Entkopplungssequenzen MREV-8 und MREV-16

Bei den PI-MQ-Experimenten können während der Evolutionszeit t_1 homonukleare Entkopplungssequenzen eingesetzt werden um die Wechselwirkung zwischen den korrelierten Spins (Quantenregister) von den anderen Spins in der Probe (Umgebung) zu verringern ($\rightarrow 3.3.3$). Die bei den Dekohärenzmesungen eingesetzten Multipulsfolgen sind in der Abbildung 3.20 gezeigt.

In dieser Abbildung ist der benötigte Abstand zwischen den RF-Pulsen von deren jeweiliger Mitte aus gemessen alternierend δ und 2δ um eine optimale Entkopplung zu erzielen bei endlichen Pulsängen. Die Zykluszeiten t_c (dec.) lagen bei allen Experimenten in der Größenordnung der MQ-Basis-Pulssequenzen (etwa 50 – 60 μs).

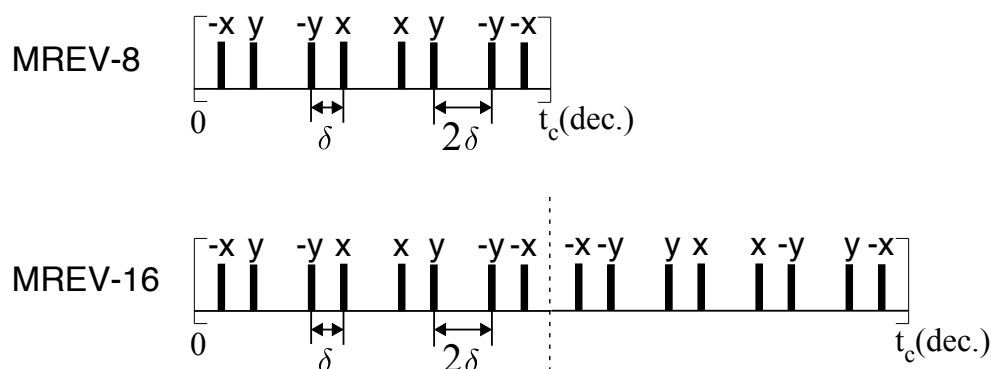


Abbildung 3.20: Die verwendeten homonuklearen Multipuls-Entkopplungssequenzen MREV-8 und MREV-16. Der Abstand zwischen zwei Pulsen, δ bzw. 2δ , wird jeweils von der Mitte der Pulse aus gemessen.

3.5 Verwendete Proben

3.5.1 Wasserprobe für Tune-Up

Für das Einstellen des Spektrometers wurden spezielle kugelförmige Glasgefäße angefertigt. Darin wurde bidestilliertes Wasser, das mit Kupfersulfat versetzt wurde, eingefüllt und danach kurzzeitig eingefroren, damit das Glasgefäß mit einem Brenner versiegelt werden konnte. Durch das Kupfersulfat sind paramagnetische Zentren in die Wasserprobe gebracht worden und als Folge davon sinkt die longitudinale Relaxationszeit, die normalerweise einige Sekunden lang ist, um etwa eine Größenordnung. Daher konnten die Tune-Up Experimente mit einer Wiederholungszeit von 1 s durchgeführt werden. Das ist in der Praxis von Vorteil, da mitunter viele Messungen nötig sind, bis das Spektrometer optimal für Multipuls-Experimente eingestellt ist.

Bei der Tune-Up Prozedur werden die Kondensatoren des Probenkopfes so verstellt, dass die Phasentransienten minimiert werden (\rightarrow 3.2). Die Probe in der Spule des Schwingkreises hat aber über ihre magnetische Suszeptibilität selbst einen Einfluss auf die Resonanzfrequenz, Güte und Anpassung des Probenschwingkreises und damit auch auf die Phasentransienten. Mit Hilfe eines Netzwerk-Analysators wurde daher überprüft, dass die Adamantan-Probe, mit der die Dekohärenzmessungen durchgeführt werden, in etwa den gleichen Einfluss auf die Resonanz des Schwingkreises besitzt wie die Wasser-Probe, die zuvor für die Einstellung des Spektrometers benutzt wurde (siehe Abbildung 3.21).

3.5.2 Adamantan

Adamantan ($C_{10}H_{16}$) formt einen Molekülkristall mit tetraedrischer Struktur, in der die CH -Gruppen an jeder Ecke und die CH_2 -Gruppen entlang der Kanten sitzen. Adamantan besitzt eine Molmasse von $136,23 \frac{g}{mol}$, eine Dichte von 1070 kg/m^3 (bei 20°C) und einen Schmelzpunkt von etwa 270°C . Ein Adamantan-Molekül besteht aus 6 CH_2 und 4 CH Gruppen (Abbildung 3.22). In Lösung beträgt der Unterschied der chemischen Verschiebungen der Protonen der beiden Gruppen nur $0,12 \text{ ppm}^{10}$, also bei

¹⁰Die chemischen Verschiebungen sind: $\delta(^1H, CH) = 1,87 \text{ ppm}$, $\delta(^1H, CH_2) = 1,75 \text{ ppm}$; relativ zu Tetramethylsilan (TMS) [111].

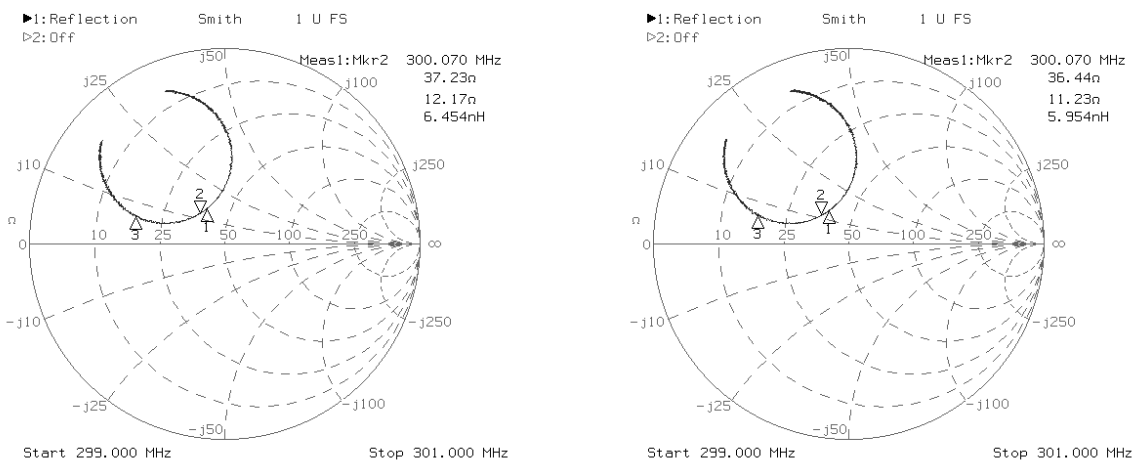


Abbildung 3.21: Smith-Diagramme des Probenschwingkreises des 300 MHz-Spektrometers nach erfolgreichem Tune-Up. Links: mit Wasser-Probe; Rechts: mit Adamantan-Probe.

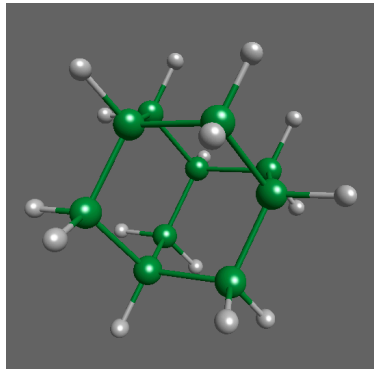


Abbildung 3.22: Dreidimensionale Ansicht eines Adamantan-Moleküls

300 MHz etwa 36 Hz, und bei 360 MHz ungefähr 43 Hz.

In seiner plastischen Phase ist die Einheitszelle kubisch flächenzentriert (*fcc* - *face centered cubic*) mit $a = 0,945$ nm [112], so dass jedes Molekül 12 nächste Nachbarn besitzt, die $d \approx 0,66$ nm entfernt sind (von der Mitte der Moleküle aus gemessen). 6 weitere Moleküle sind $d \approx 0,93$ nm entfernt und nochmals 16 in einem Abstand von $d \approx 1,1$ nm [69].

Adamantan formt in der festen Phase einen plastischen Kristall, in dem die annähernd kugelförmigen Moleküle ($r \approx 0,26$ nm [112]) auf ihren Gitterplätzen oberhalb von etwa $T = -130$ °C frei rotieren [113, 114]. Diese sehr schnelle und isotrope Bewegung führt dazu, dass alle intramolekularen Wechselwirkungen zu ihren isotropen Werten gemittelt werden, da $\nu_0 \cdot \tau_r \approx 5 \cdot 10^{-3} \ll 1$ ist bei $T = 300$ K (τ_r ist Sprungzeit für die Rotationsbewegung; $\nu_0 = 300$ MHz) [115]. Bei Molekülkristallen ist der wahrscheinlichste Prozess für die zufällige translatorische Bewegung von Molekülen eine Leerstellen-Diffusion. Bei Raumtemperatur ($T = 300$ K) ist die Diffusions-Sprungzeit τ_d sehr groß, und es gilt $\nu_0 \cdot \tau_d \approx 3 \cdot 10^{14} \gg 1$ bei $\nu_0 = 300$ MHz [115]. Die intermolekularen Wechselwirkungen bleiben also erhalten und das Adamantan-Molekül kann daher als sphärisches Molekül aufgefasst werden, das aus einem Netzwerk von 10 Kohlenstoffatomen besteht und auf dessen Oberfläche 16 Protonen sitzen.

Bei einer makroskopischen Anzahl N von dipolar gekoppelten Spins sind die NMR-Resonanzlinien symmetrisch um die Resonanzfrequenz herum verbreitert, da jeder Kernspin mit jedem anderen in der Probe wechselwirkt (\rightarrow 2.3.1). Eine exakte Berechnung der Eigenzustände von $\hat{H}_{int} = \hat{H}_Z + \hat{H}_D$ ist nicht möglich, da die beiden Terme von \hat{H}_D , die proportional zu $\hat{I}_z^i \hat{I}_z^j$ und $\hat{I}^i \cdot \hat{I}^j$ sind, nicht kommutieren und daher nicht separiert werden können. In der Praxis wird die spektrale Linienform, die aus dem FID gewonnen wird und die die Verteilung der Energieniveaus widerspiegelt, durch eine phänomenologische Momentenanalyse beschrieben [116, 58]. Das n -te Moment einer Resonanzlinie $f(\omega)$ mit einer Zentralfrequenz ω_0 ist definiert durch

$$M_n := \int d\omega f(\omega) (\omega - \omega_0)^n .$$

Die spektrale Verteilungsfunktion $f(\omega)$ ist proportional zu der Fouriertransformierten des Zeitsignals $S(t)$:

$$S(t) \sim \int d\omega f(\omega) e^{i\omega t} .$$

Wenn die Verteilung $f(\omega)$ symmetrisch ist, dann reicht eine Cosinus-Fouriertransformation aus. Die ungeraden Momente verschwinden und für die geraden Momente gilt:

$$M_{2n} = \frac{(-1)^n}{S(0)} \left(\frac{\partial^{2n} S(t)}{\partial t^{2n}} \right)_{t=0} .$$

Die Momentenanalyse entspricht der Reihenentwicklung des Signals (\rightarrow 2.3.2):

$$S(t) \sim 1 - \frac{t^2}{2!} M_2 + \frac{t^4}{4!} M_4 \mp \dots \quad (3.12)$$

Das zweite Moment läßt sich berechnen zu

$$M_2 = \left(\frac{3}{2} \right)^2 \sum_{i < j} (d_{ij}(r_{ij}, \vartheta_{ij}))^2 \stackrel{\text{Pulver}}{=} \frac{1}{5} \left(\frac{3}{2} \right)^2 \sum_{i < j} (D_{ij}(r_{ij}))^2 =: \frac{1}{5} \left(\frac{3}{2} \right)^2 (D_{\text{eff}})^2 , \quad (3.13)$$

wobei im zweiten Schritt die Dipol-Dipol-Kopplungskonstanten $d_{ij}(r_{ij}, \vartheta_{ij}) \sim (3 \cos^2 \vartheta_{ij} - 1)$ über alle Orientierungen einer Pulverprobe gemittelt wurden [58]. D_{eff} ist die effektive Dipolare Kopplungskonstante.

Für eine gaußförmige Verteilung

$$f(\omega) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma^2}}$$

erfüllen die Momente die Relation

$$M_{2n} = (2n - 1) \cdot \sigma^{2n} . \quad (3.14)$$

Die beiden führenden Terme der Reihenentwicklung (3.12) hängen bei einem gaußförmigen Spektrum auf eine einfache Weise zusammen: $M_4/(M_2)^2 = 3$. In einem Multispinsystem einer Festkörperprobe wird man nie eine exakte Gaußverteilung beobachten. Die Abweichung von dieser einfachen Form kann als $M_4/(M_2)^2 = 3 + \varepsilon$ geschrieben werden.

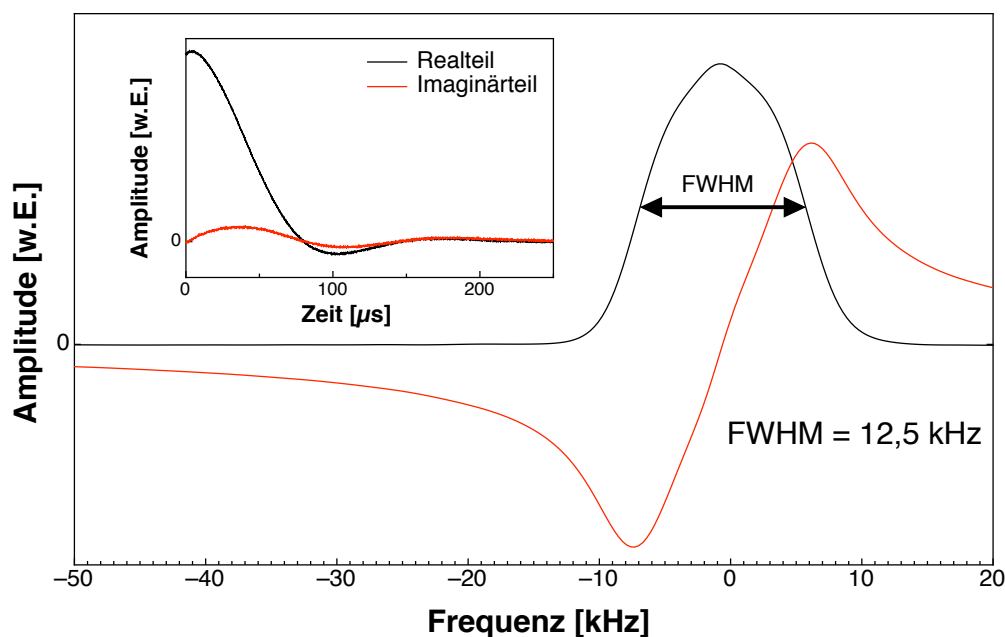


Abbildung 3.23: FID von Adamantan und zugehöriges Spektrum

In der Abbildung 3.23 ist das ^1H -Spektrum der Adamantan-Probe zu sehen, die für die Multiquanten-Messungen verwendet wurde. Die Linienbreite beträgt etwa $\text{FWHM} \approx 12,5 \text{ kHz}$. Wenn man das Spektrum als gaußförmig approximiert, dann entspricht dies nach (3.13), (3.14) und $\text{FWHM} = 2\sqrt{2 \ln 2} \cdot \sigma$ (\rightarrow 6.4) einer effektiven Kopplungskonstante von¹¹

$$D_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{5}{18 \ln 2}} \cdot \sigma \approx 2\pi \cdot 7,9 \text{ kHz}. \quad (3.15)$$

Die longitudinale Relaxationszeit wurde zu $T_1 = 1,2 \text{ s}$ bestimmt und daher wurde eine Pause zwischen den einzelnen Experimenten eines zweidimensionalen Experiments (oder bei Akkumulation des Signals durch Wiederholung eines Experiments) von mindestens 8 s gewählt. Nach dieser Wartezeit sind mehr als 99,8% der Gleichgewichtsmagnetisierung wieder aufgebaut.

Die heteronukleare dipolare Kopplung zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Kernen $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ ist gegenüber der homonuklearen $^1\text{H} - ^1\text{H}$ Wechselwirkung vernachlässigbar, da sie zum einen eine kleinere Kopplungskonstante besitzt und zum anderen kommt das einzige Kohlenstoff-Isotop mit $I \neq 0$, ^{13}C , nur mit einer natürlichen Häufigkeit von etwa 1% in der Probe vor.

¹¹Der Faktor 2π in Gleichung (3.15) stammt von der Umrechnung von Frequenzen (FWHM) in Kreisfrequenzen (D_{eff}).

4 Ergebnisse

”The simple and obvious truth is that quantum phenomena *do not* occur in a Hilbert space. They occur in a laboratory.”

Asher Peres [117]

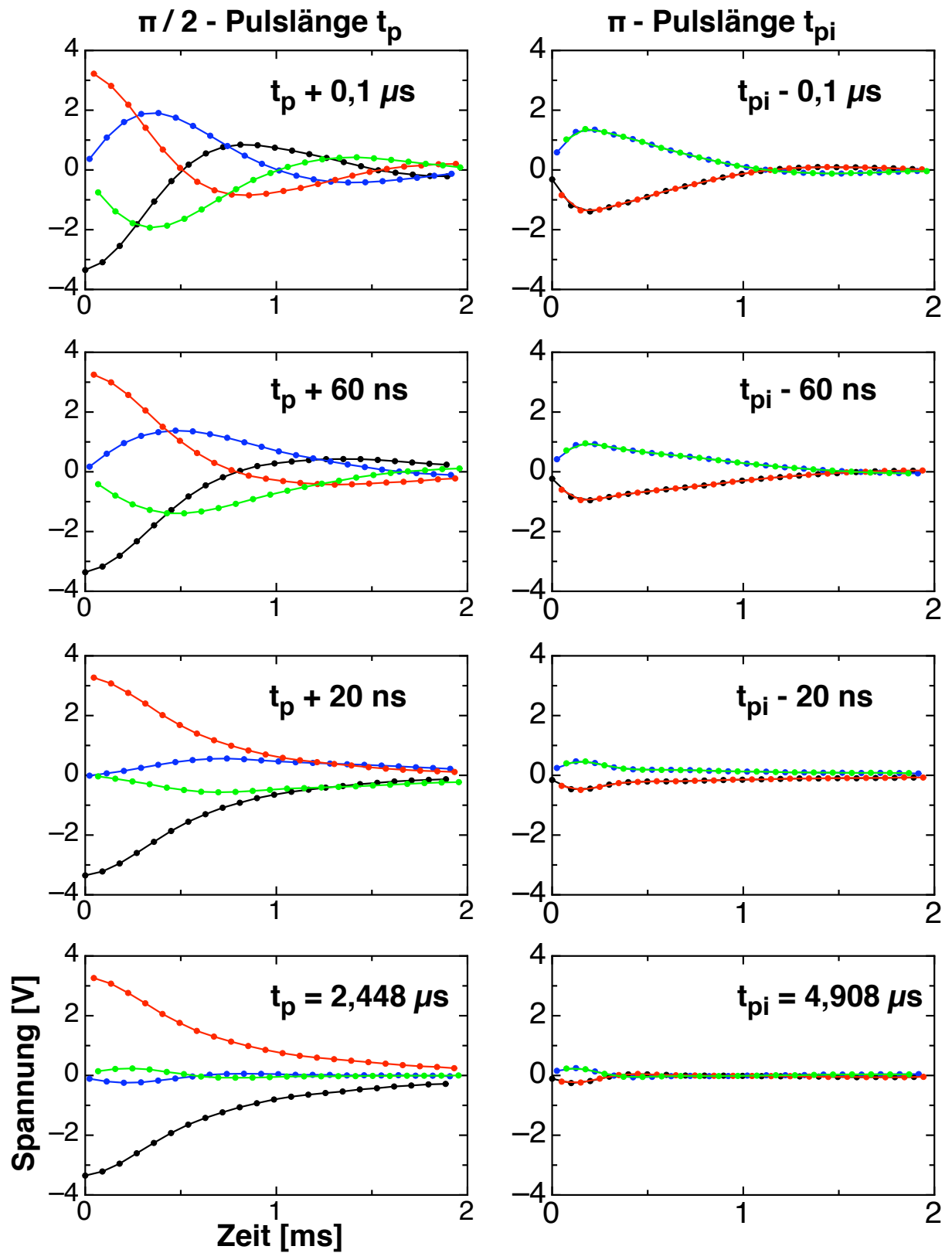
4.1 Tune-Up

In der Abbildung 4.1 sind jeweils vier typische Ergebnisse der *Flip-Flip*-Pulssequenz zu sehen: auf der linken Seite für die Einstellung der $\pi/2$ -Pulslänge t_p und auf der rechten Seite für die Einstellung der π -Pulslänge t_{pi} . Die Spuren der einzelnen Abtastungen innerhalb eines Zyklusses der Multipulssequenzen sind farbkodiert. Der erste Abtastzeitpunkt ist schwarz dargestellt, der zweite blau, die eventuell noch vorhandenen dritten und vierten Abtastungen sind rot und grün. Die in diesem Kapitel gezeigten Messungen sind am 300 MHz-Spektrometer durchgeführt worden, unmittelbar vor Beginn der Messreihe, bei der die größten Modell-Quantenregister erzeugt werden konnten.

Für einen idealen Rechteckpuls würde man $t_{pi} = 2 t_p$ erwarten. Die beiden unteren Teile der Abbildung 4.1 zeigen die Ergebnisse für die beiden Pulsängen $t_p = 2,448 \mu\text{s}$ und $t_{pi} = 4,908 \mu\text{s}$, wo eine sehr geringe Abweichung von dem idealen Verhältnis $t_{pi}/t_p = 2$ beobachtet wird. Für Pulsängen im Bereich von etwa $2 - 4 \mu\text{s}$ ist diese Relation recht gut erfüllt, da die Abweichungen von der Rechteckform durch Anstiegs- und Abklingzeiten von typischerweise $0,5 \mu\text{s}$ (\rightarrow 3.2.2.1) in Bezug auf die Pulsänge nicht so stark ins Gewicht fallen. Nähern sich die Pulsängen aber dem Bereich von unter $1 \mu\text{s}$, dann sind starke Abweichungen von $t_{pi}/t_p = 2$ zu beobachten. Die oberen Messungen der Abbildung 4.1 zeigen die Veränderung der Spuren für Pulsängen, die um 20 ns , 60 ns und 100 ns von den $\pi/2$ - und π -Pulsängen abweichen. Durch eine Beurteilung des Signalmusters ist in der Praxis eine Genauigkeit der Pulsängeneinstellung von 4 ns^1 durchaus möglich.

Typische Messergebnisse für die Tune-Up-Pulssequenzen sind in der Abbildung 4.2 gezeigt. Auf der linken Seite sind die Signalspuren vor dem Tune-Up abgebildet, und rechts daneben die entsprechenden Messungen nach der besten Einstellung des Spektrometers. Im Allgemeinen zeigen Oszillationen in den Signalspuren das Vorhandensein von Phasenfehlern und/oder Phasentransienten an (\rightarrow 3.2). Diese sind auf der rechten Seite der Abbildung nicht mehr zu sehen, während sie vor dem Tune-Up (linke Seite der Abbildung) andeutungsweise erkennbar sind. Wenn das Spektrometer sehr schlecht eingestellt ist, dann zeigen sich viel deutlichere Oszillationen, insbesondere bei Tune-Up-Messungen mit Hunderten von RF-Pulsen. In der Abbildung 4.2 wurden für die *Flip-Flop*-Sequenz 200 Pulse, und für die *Flip-Flip-Flop*-Pulssequenzen mit und ohne Vorpuls 421 beziehungsweise 420 Pulse benutzt.

¹ 4 ns ist die zeitliche Auflösung des bei beiden Selbstbau-NMR-Spektrometern verwendeten Wortgenerators.

Abbildung 4.1: Typische Ergebnisse der *Flip-Flip*-Multipuls-Sequenz

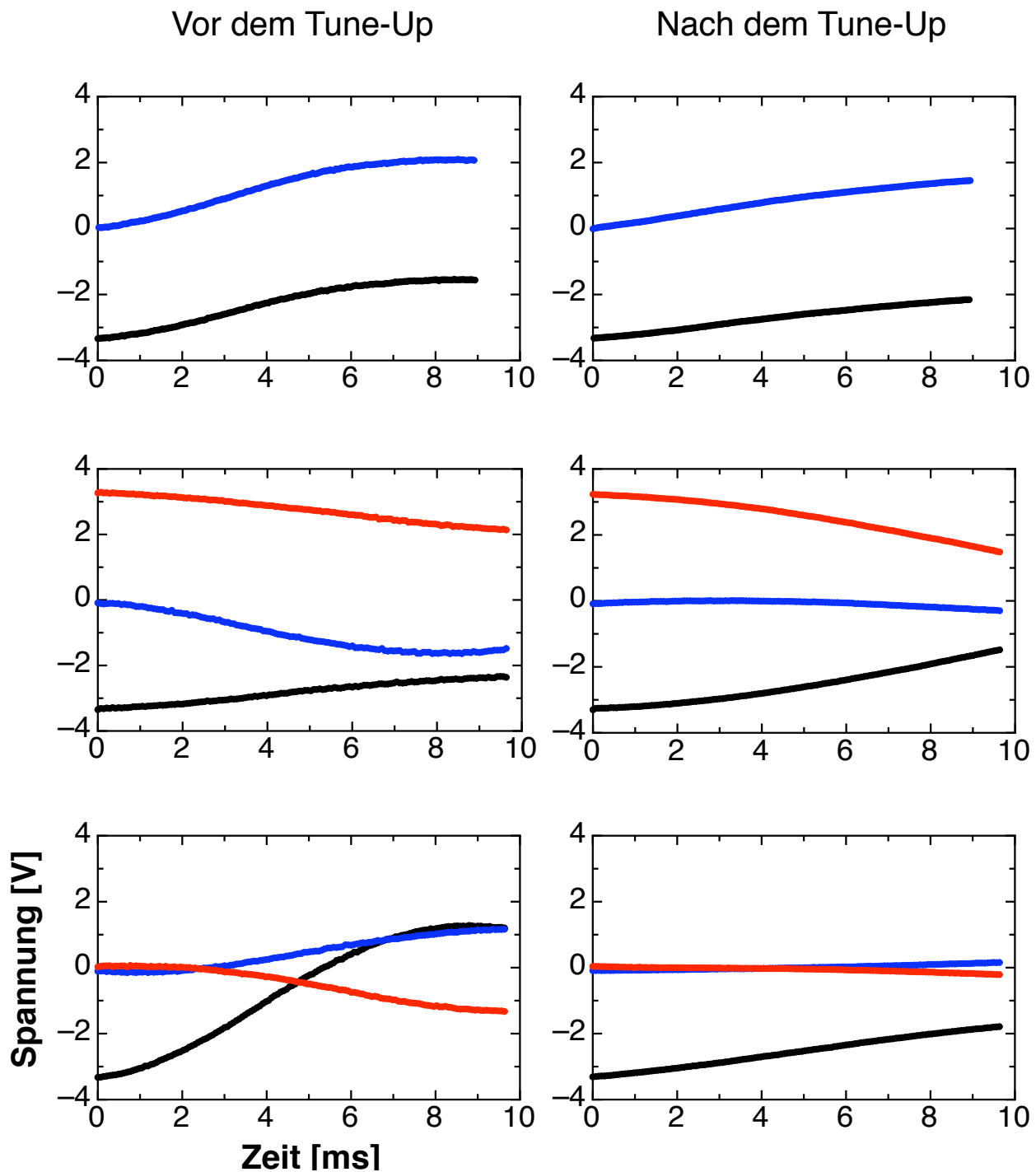


Abbildung 4.2: Typische Messergebnisse der Tune-Up Multipuls-Sequenzen. Oben: *Flip-Flop*-Sequenz (200 Pulse); Mitte: *Flip-Flip-Flop* mit Vorpuls (421 Pulse); Unten: *Flip-Flip-Flop* ohne Vorpuls (420 Pulse).

4.2 TPPI-Messungen

Die ersten Dekohärenzmessungen wurden an dem 360 MHz-Spektrometer durchgeführt. Die $\pi/2$ -Pulslänge betrug $t_p = 4 \mu\text{s}$ und die Zykluszeit der Pump-Basissequenz $t_c = 60 \mu\text{s}$. Die anderen verwendeten Parameter,

N Anzahl der Basispumpzyklen,

$\tau = N \cdot t_c$ die sich daraus ergebende Pumpzeit,

N_p Anzahl der verwendeten Phaseninkremente,

N_E Gesamtzahl der Einzelexperimente im 2D-Experiment,

$\Delta\phi$ Phaseninkrement,

Δt_1 Zeitinkrement,

$acc.$ Anzahl der Akkumulationen,

sind in der Tabelle 4.1 für jedes 2D-Experiment aufgeführt, zusammen mit den sich ergebenden spektralen Breiten sw und Auflösungen sr der Frequenzspektren.

Tabelle 4.1: Experimentelle Parameter der TPPI-Messungen

N	$\tau[\mu\text{s}]$	N_p	N_E	$\Delta\phi$ [rad]	$\Delta\phi$ [grad]	Δt_1 [ns]	$acc.$	sw [MHz]	sr [kHz]
4	240	32	512	$2\pi/32$	11,25	200	1	5,000	9,766
5	300	64	1024	$2\pi/64$	5,63	52	1	19,231	18,780
6	360	64	1024	$2\pi/64$	5,63	52	2	19,231	18,780
7	420	64	1024	$2\pi/64$	5,63	52	2	19,231	18,780
8	480	64	1024	$2\pi/64$	5,63	52	2	19,231	18,780
9	540	64	1024	$2\pi/64$	5,63	52	4	19,231	18,780
10	600	128	2048	$2\pi/128$	2,81	28	4	35,714	17,439
11	660	256	2048	$2\pi/256$	1,41	16	8	62,500	30,518

Die gemessenen Quantenregistergrößen \bar{K} sind für die unterschiedlichen Pumpzeiten τ in der Abbildung 4.3 als Punkte dargestellt.

Die durchgezogene Linie, die diese Messwerte verbindet, dient der Veranschaulichung. Man erkennt deutlich, dass die mittlere Anzahl von korrelierten Spins \bar{K} ab etwa $\tau = 400 \mu\text{s}$ sehr stark mit längerer Pumpzeit τ ansteigt. Daher eignet sich die verwendete Probe Adamantan besonders gut für Dekohärenzmessungen in großen Modell-Quantenregistern.

Die einzelnen Messwerte wurden nach der in Abschnitt (→ 3.3.2) beschriebenen Methode durch Anpassung einer Gaußfunktion an die Verteilungen der Kohärenzamplituden bestimmt. Zwei dieser Verteilungen sind in der Abbildung 4.3 eingezeichnet für $\tau = 240 \mu\text{s}$ und $\tau = 600 \mu\text{s}$. Die dort abgebildeten Kohärenzamplituden sind durch Integration der einzelnen Resonanzen des gemessenen Multiquantenspektrums für $t_1 = 16 \text{ ns}^2$ gewonnen worden, wie im Abschnitt (→ 3.3.2) beschrieben. Der direkte Vergleich

²16 ns ist die kleinste verfügbare Zeitdauer des verwendeten Wortgenerators (→3.1.1).

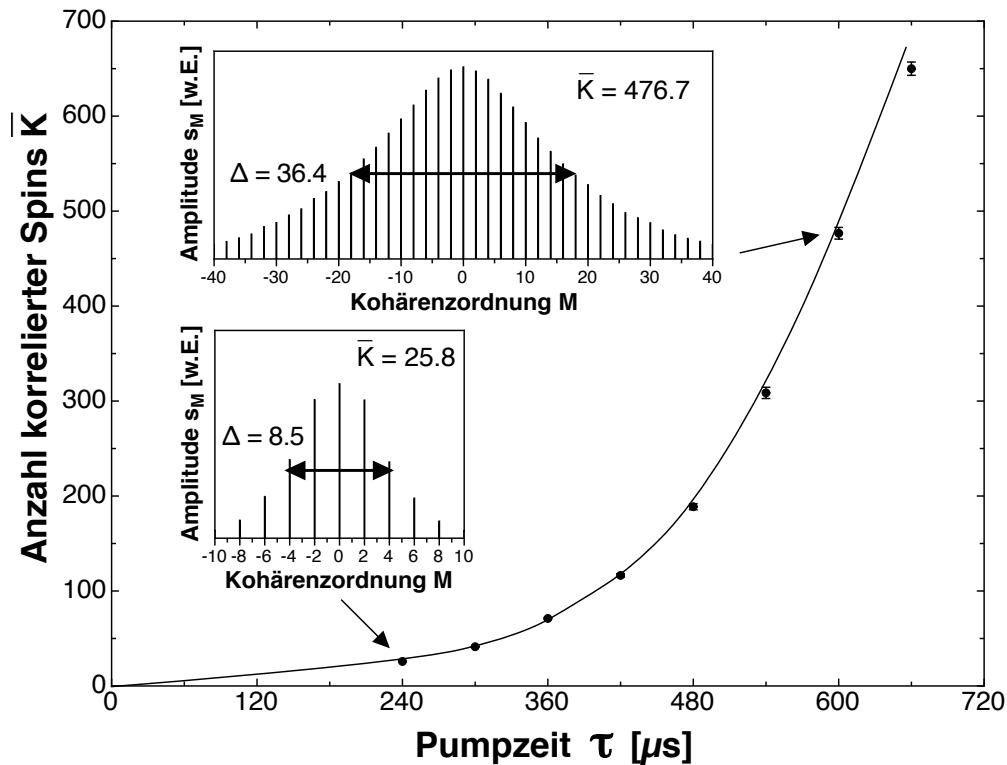


Abbildung 4.3: Zunahme der effektiven Quantenregistergröße \bar{K} mit steigender Pumpzeit τ [64]. Δ bezeichnet hier die Halbwertsbreite.

der beiden Multiquantenspektren zeigt, dass bei der längeren Pumpdauer deutlich höhere Kohärenzordnungen angeregt werden.

4.2.1 Mittlere Dekohärenzraten

In der Abbildung 4.4 sind die Zerfälle der korrelierten Zustände mit zunehmender Evolutionszeit t_1 für 8 unterschiedliche Clustergrößen dargestellt.

Die unterschiedlichen Datensätze sind mit Linien verbunden worden und entsprechen unterschiedlichen Pumpzeiten τ . Zusätzlich sind in der Legende die zugehörigen Quantenregistergrößen \bar{K} angegeben gemäß des Zusammenhangs zwischen τ und \bar{K} , wie er in Abbildung 4.3 zu sehen ist. Die Daten zeigen deutlich, dass die Kohärenzzeiten kürzer werden, je länger gepumpt wird, und daher die Anzahl der miteinander korrelierten Spins zunimmt. Als Vergleich ist der Zerfall der unkorrelierten Spins, der FID, als durchgezogene Linie eingezeichnet worden. Dadurch erkennt man, dass alle hoch korrelierten Zustände fragiler sind als die unkorrelierten Qubits, die üblicherweise als Referenz dienen.

Für eine genauere Auswertung wurden aus den Zerfällen die Dekohärenzraten (3.7) bestimmt, wie in Abbildung 3.17 gezeigt. Der Anstieg der Dekohärenzraten mit der Anzahl korrelierter Spins \bar{K} ist in der Abbildung 4.5 zu sehen. Wie erwartet steigen die Dekohärenzraten mit steigender Quantenregistergröße an. Zur Verdeutlichung dieses Anstiegs ist in der Abbildung 4.5 das Ergebnis einer Anpassung der Daten an eine Wurzelfunktion als durchgezogene Linie eingezeichnet. In späteren Messreihen wurden die Daten an Potenzfunktionen angepasst.

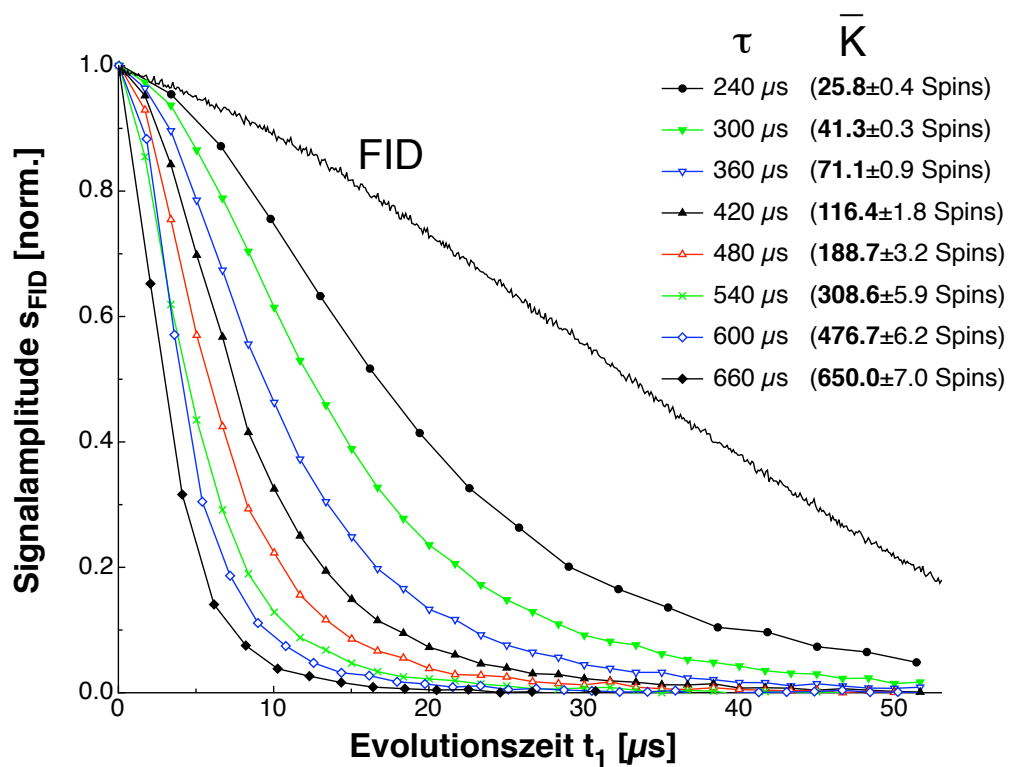
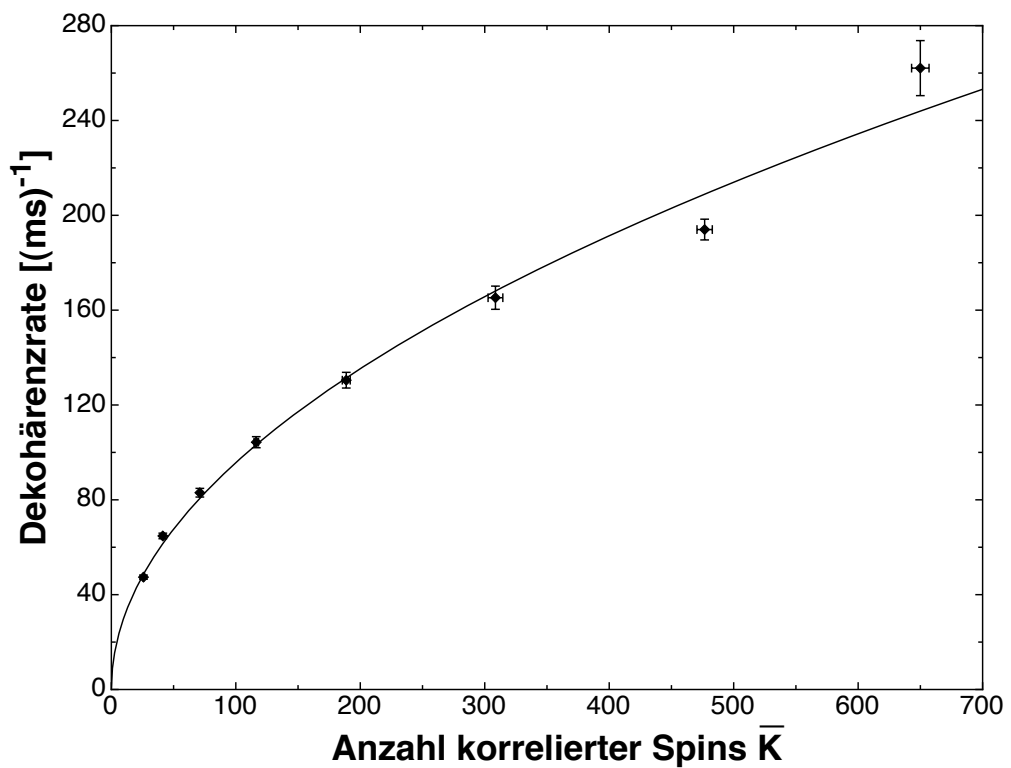
Abbildung 4.4: Zerfall der Kohärenzen für unterschiedliche Clustergrößen \bar{K} [64]

Abbildung 4.5: Skalierung der Dekohärenzraten mit steigenden Clustergrößen [64]

4.2.2 Individuelle Dekohärenzraten

Die Separation der Signalanteile, die zu unterschiedlichen Kohärenzordnungen M gehören, kann nicht nur zur Bestimmung der Quantenregistergrößen, sondern auch zur Separation der mittleren Dekohärenzraten benutzt werden (Abbildung 4.5). In der Abbildung 4.6 werden die individuellen Dekohärenzraten für jede Kohärenzordnung für unterschiedliche Clustergrößen \bar{K} verglichen.

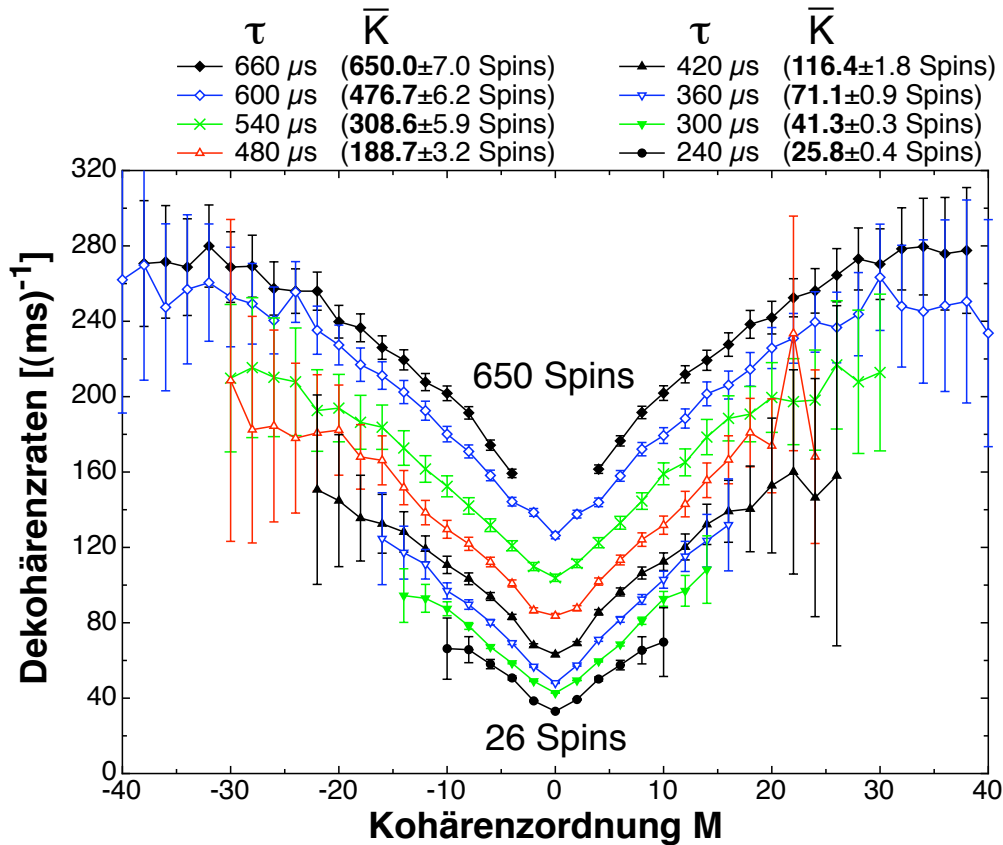


Abbildung 4.6: Dekohärenzraten der jeweils angeregten Kohärenzordnungen für unterschiedliche Clustergrößen [64]

Da der 2-Spin-, Doppelquanten-Hamiltonoperator (2.68) für die Erzeugung der Spincluster benutzt wurde und die Experimente aus dem thermischen Gleichgewicht begonnen wurden, sind ausschließlich gerade Kohärenzordnungen angeregt und detektiert worden. Für jede dieser Kohärenzen wurde aus der zugehörigen Resonanz in dem Multiquantenspektrum die Halbwertsbreite und daraus die individuelle Dekohärenzrate bestimmt (siehe Abbildung 3.16).

Die Abbildung 4.6 zeigt, dass die Zerfälle für $\bar{K} = \text{const.}$ mit steigender Multiquantenordnung M schneller werden. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass ein K -Spin-Cluster nur zu Kohärenzraten der Ordnungen $M \leq K$ beitragen kann. Höhere Quantenordnungen M enthalten daher Beiträge von größeren Clustern, welche schneller zerfallen.

Es ist möglich, mehr Details über die Verteilung der individuellen Dekohärenzraten zu bekommen, indem das System nicht nur sukzessive um die z -Achse gedreht wird, sondern um eine weitere orthogonale

Achse, wie bei der y -Basis-Kodierung [73] oder der x -Basis-Kodierung [118, 68, 119]. Es ist sogar möglich, alle Komponenten der Zerlegung des NMR-Signals mit sphärischer Tensoranalyse zu messen [120], allerdings wäre der Aufwand für Tensorcomponenten mit Rängen jenseits von 10 unhandhabbar groß. Außerdem ist der wichtige Parameter aus der Sicht der Quanteninformationsverarbeitung die mittlere Dekohärenzrate (Abbildung 4.5), denn die Quanteninformation wird in hoch korrelierten Zuständen gespeichert, die im Allgemeinen alle Qubits eines Quantenregisters umfassen [121].

4.2.3 Vergleich mit einem einfachen Modell

A. Fedorov und L. Fedichkin haben eine Theorie entwickelt, um die in den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 vorgestellten Ergebnisse zu erklären [122]. Im Rahmen dieser Theorie wird gezeigt, dass der Zerfall der hoch korrelierten Spin-Cluster beschrieben werden kann durch die Dekohärenz aufgrund eines Bades, das voll korrelierte und unkorrelierte Teile enthält. Der Grad der Korrelation wird in der Theorie durch einen Parameter angegeben und kann durch die Anpassung der Messdaten gewonnen werden. Es ergab sich für alle Quantenregistergrößen, die gemessen wurden, ein konsistenter Wert für diesen Parameter [122]. Außerdem ergibt sich im Rahmen der verwendeten Näherungen der Theorie eine Skalierung der mittleren Dekohärenzrate mit der Wurzel der Clustergröße, wie sie auch in der Abbildung 4.5 zu erkennen ist.

4.3 PI-Messungen

Um die mittleren Dekohärenzraten, die unter freiem Zerfall gemessen werden, mit denen vergleichen zu können, die unter Entkopplung des Quantenregisters von der Umgebung gewonnen werden, müssen phaseninkrementierte Messungen durchgeführt werden (\rightarrow 3.3.1). Diese Experimente wurden am 300 MHz-Spektrometer durchgeführt. Um aussagekräftige Vergleiche anstellen zu können, wurde für jede Pumpzeit der freie Zerfall, der Zerfall unter Entkopplung und das Multiquantenspektrum für die Bestimmung der Quantenregistergröße gemessen.

Es zeigte sich, dass durch sorgfältige Einstellung des 300 MHz-Spektrometers auch wesentlich länger (bis zu $\tau = 1$ ms) gepumpt werden konnte, so dass die Messungen aus dem Kapitel 4.2 nicht nur wiederholt, sondern bis zu $\bar{K} = 4899$ weitergeführt werden konnten. Die bei diesen Messungen verwendete $\pi/2$ -Pulslänge war $t_p = 2,448 \mu\text{s}$ und die Zykluszeit $t_c = 55,584 \mu\text{s}$. Da bei allen Experimenten ein CYCLOPS-Phasenzyklus benutzt wurde [123], ist die Anzahl der Akkumulationen $acc.$ ein ganzzahliges Vielfaches von 4.

Die für die Bestimmung der Quantenregistergrößen gewählten experimentellen Parameter sind in der Tabelle 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Experimentelle Parameter der Messungen zur Bestimmung der Quantenregistergrößen

N	$\tau [\mu\text{s}]$	N_p	N_E	$\Delta\phi$ [rad]	$\Delta\phi$ [grad]	$acc.$
2	111	64	128	$2\pi/64$	5,63	4
3	167	64	128	$2\pi/64$	5,63	4
4	222	64	128	$2\pi/64$	5,63	4
5	278	64	128	$2\pi/64$	5,63	4
6	334	64	64	$2\pi/64$	5,63	4
7	389	128	128	$2\pi/128$	2,81	4
8	445	128	128	$2\pi/128$	2,81	4
9	500	128	128	$2\pi/128$	2,81	4
10	556	128	128	$2\pi/128$	2,81	4
11	611	256	256	$2\pi/256$	1,41	4
12	667	256	256	$2\pi/256$	1,41	4
13	723	256	256	$2\pi/256$	1,41	4
14	778	256	256	$2\pi/256$	1,41	4
15	834	512	512	$2\pi/512$	0,70	12
16	889	512	512	$2\pi/512$	0,70	12
17	945	512	512	$2\pi/512$	0,70	12
18	1001	512	512	$2\pi/512$	0,70	12

In der Abbildung 4.7 sind die Ergebnisse dieser Messungen gezeigt. Im Rahmen der Mess- und Auswertungsgenauigkeit wurden die Clustergrößen der vorhergehenden (TPPI-) Messungen, die im Bereich von Null bis zu $\tau = 700 \mu\text{s}$ stattfanden (siehe Abbildung 4.3), in dieser Messreihe reproduziert. Darüber hinaus setzt sich der steile Anstieg der mittleren Clustergröße für längere Pumpzeiten fort und es konnten so Modell-Quantenregistergrößen von bis zu 4899 Qubits erreicht werden. Das zu der höchsten Pumpdauer gehörende Multiquantenspektrum ist ebenfalls in der Abbildung 4.7 gezeigt. Anders als bei den

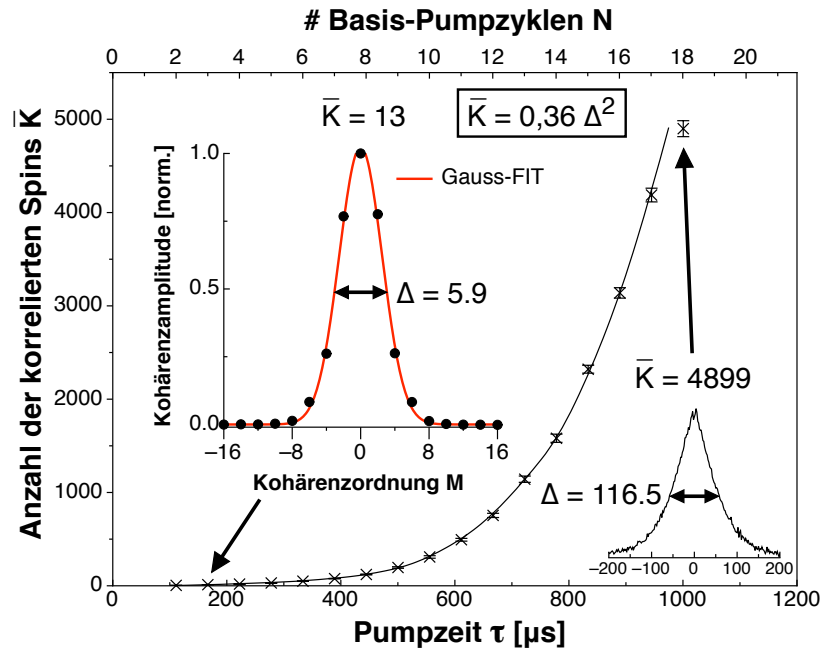


Abbildung 4.7: Durchschnittliche Anzahl der korrelierten Spins \bar{K} als Funktion der Pumpzeit τ . Die Kreuze repräsentieren gemessene Werte und die durchgezogene Linie dient der Veranschaulichung. Die beiden kleinen Abbildungen zeigen beispielhaft die zu Grunde liegenden Verteilungen der Kohärenzamplituden in Abhängigkeit der Kohärenzordnung M (Δ ist die Halbwertsbreite) [124].

TPPI-Experimenten (\rightarrow 4.2) sind die Datenpunkte des Multiquantenspektrums direkt gemessen worden und nicht etwa Ergebnis einer Datenanpassung.

4.3.1 Mittlere Dekohärenzraten

Die in der PI-Messreihe ermittelten Dekohärenzraten werden in der Abbildung 4.8 mit den Ergebnissen der TPPI-Messungen aus der Abbildung 4.5 verglichen.

Zusätzlich zu den Messdaten ist die Anpassung einer Potenzenfunktion $dr \sim \bar{K}^p$ der PI-Messergebnisse als blaue Linie eingezeichnet. Der Exponent ergibt sich zu $p = 0,481 \pm 0,004$; damit ist das bei der TPPI-Messreihe zuerst beobachtete Resultat der wurzelförmigen Skalierung der Dekohärenzraten mit der Quantenregistergröße (Abbildung 4.5) auch für um eine Größenordnung größere Quantenregister bestätigt worden.

4.3.2 Dreidimensionale Experimente

Wenn bei PI-Experimenten Multiquantenspektren für unterschiedliche Zerfallszeiten t_1 aufgenommen werden, dann ist es möglich, den Zerfall der Kohärenzen unterschiedlicher Ordnungen M direkt zu beobachten (siehe auch Abbildung 3.14 im Kapitel 3.3.1). Das Ergebnis eines solchen dreidimensionalen MQ-Experiments ist in der Abbildung 4.9 als dreidimensionale Darstellung und als Konturplot gezeigt.

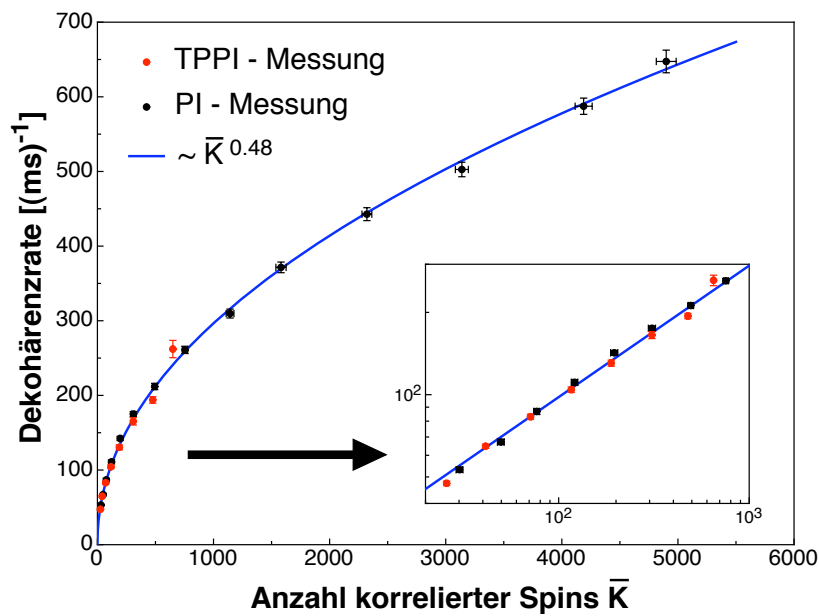


Abbildung 4.8: Vergleich der mittleren Dekohärenzraten aus den TPPI- und PI-Messreihen. Die blaue Linie ist das Ergebnis einer Anpassung der PI-Messdaten an eine Potenzfunktion. In dem kleinen Teil der Abbildung ist der Messbereich der TPPI-Experimente vergrößert worden und die beiden Ergebnisse und die angepasste Funktion doppellogarithmisch dargestellt.

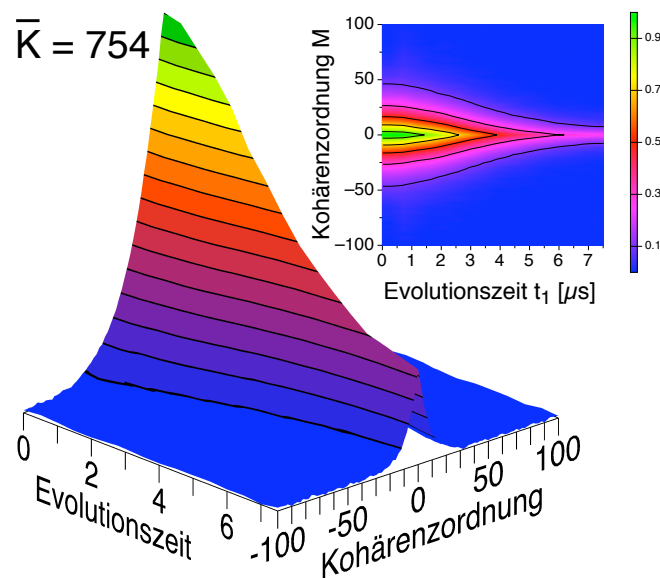


Abbildung 4.9: Zerfall aller angeregten Kohärenzordnungen eines PI-Experiments als dreidimensionale Darstellung und als Konturplot. Die Pumpzeit betrug $\tau = 12 \cdot t_c = 667 \mu\text{s}$ und es wurden 16 MQ-Spektren gemessen. Die Anzahl der korrelierten Spins ist $\bar{K} = 754 \pm 23$.

Weitere Konturplots sind auf der linken Seite der Abbildung 4.12 und 4.17 zu sehen. Wenn die Daten entlang einer bestimmten Kohärenzordnung M extrahiert werden, dann bekommt man die zugehörigen Zerfallskurven. Einige dieser Zerfälle sind in den Abbildungen 4.13 und 4.16 links abgebildet für zwei unterschiedliche Quantenregistergrößen \tilde{K} .

4.4 Entkopplungsmessungen

Um die freien Zerfälle mit denen unter homonuklearer Entkopplung vergleichen zu können, wurden zusätzliche Messreihen am 300 MHz-Spektrometer durchgeführt. Um einen Einfluss der unterschiedlichen Tune-Ups o.ä. auf die Dekohärenzmessungen ausschließen zu können, wurde für jede Pumpzeit nicht nur der Zerfall unter Entkopplung gemessen, sondern auch noch einmal die Quantenregistergröße \bar{K} (durch ein Multiquantenspektrum für $t_1 = 16$ ns) und als Referenz der freie Kohärenzzerfall. Zusätzlich wurden einige repräsentative dreidimensionale Experimente mit und ohne Entkopplung gemessen und die Ergebnisse verglichen.

4.4.1 MQ-Experimente mit MREV-8

Bei dieser Messreihe betrug die $\pi/2$ -Pulslänge $t_p = 3,628$ μs und die Zykluszeit der Basis-Pumpsequenz $t_c = 55,536$ μs . Die Zykluszeit für die MREV-8 Entkopplungssequenz (\rightarrow 2.3.6) betrug ebenfalls $t_c(\text{dec.}) = 55,536$ μs .

Für die Bestimmung der Quantenregistergrößen wurden die in der Tabelle 4.3 aufgeführten experimentellen Parameter gewählt, wobei die Anzahl der Einzelexperimente N_E in einem 2D-Experiment immer gleich der Anzahl der verwendeten Phaseninkremente N_p war.

Tabelle 4.3: Experimentelle Parameter der MQ-Messungen mit MREV-8

N	τ [μs]	N_p	$\Delta\phi$ [rad]	$\Delta\phi$ [grad]	$acc.$
2	111	16	$2\pi/16$	22,50	1
3	167	32	$2\pi/32$	11,25	2
4	222	32	$2\pi/32$	11,25	4
5	278	64	$2\pi/64$	5,63	4
6	333	64	$2\pi/64$	5,63	4
7	389	64	$2\pi/64$	5,63	4
8	444	128	$2\pi/128$	2,81	4
9	500	128	$2\pi/128$	2,81	4
10	555	128	$2\pi/128$	2,81	4
11	611	128	$2\pi/128$	2,81	6
12	666	256	$2\pi/256$	1,41	6
13	722	256	$2\pi/256$	1,41	4
14	778	256	$2\pi/256$	1,41	4
15	833	256	$2\pi/256$	1,41	4
16	889	256	$2\pi/256$	1,41	4
17	944	512	$2\pi/512$	0,70	4
18	1000	512	$2\pi/512$	0,70	4

In einigen Fällen wurde N_p für die 3D-Experimente zur Bestimmung der individuellen Dekohärenzraten heruntergesetzt, wenn durch die Messung der Multiquantenspektren bei $t_1 = 16$ ns bekannt war, dass dadurch trotzdem alle angeregten Multiquanten-Ordnungen detektiert werden konnten. Dies geschah um

Messzeit zu sparen. Außerdem wurde die Anzahl der Akkumulationen den jeweiligen Signal-zu-Rausch-Verhältnissen angepasst.

Obwohl die Information über die mittleren Dekohärenzraten in den 3D-Messungen enthalten sind, wurden dennoch zusätzliche Zerfallsmessungen durchgeführt und dabei die Anzahl der Schritte in t_1 -Richtung variiert, so dass die Anpassung der Messdaten an eine Gaußfunktion in jedem Fall gut durchführbar war.

In der Abbildung 4.10 werden die sich aus den Messungen ergebenden Zerfälle der Quanteninformation für den Fall der vollen Kopplung des Quantenregisters an die Umgebung (freie Evolution) und unter Entkopplung mit MREV-8 für einige repräsentative Quantenregistergrößen \bar{K} verglichen.

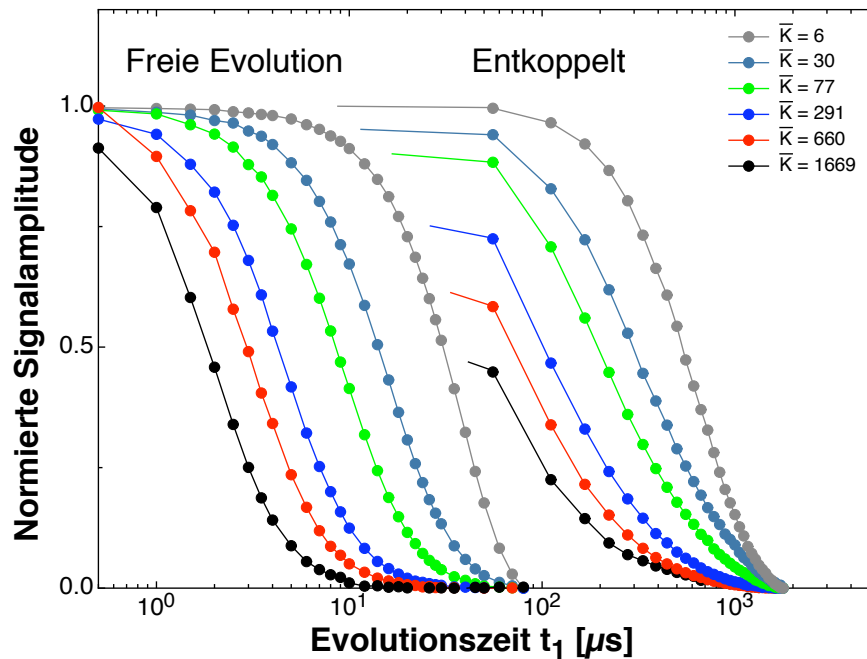


Abbildung 4.10: Der Effekt der Entkopplung auf die Zerfälle der korrelierten Zustände ist in dieser Abbildung für einige ausgewählte Quantenregistergrößen \bar{K} halblogarithmisch dargestellt. Die Signalamplituden sind in allen Fällen auf die Werte bei $t_1 \approx 0 \mu\text{s}$ normiert worden. Der anfängliche Verlauf der Zerfälle unter Entkopplung mit MREV-8 ist hier nur angedeutet worden.

In dieser halblogarithmischen Darstellung erkennt man gut, dass die Quanteninformation länger erhalten bleibt, wenn die Kopplung der Quantenregister an die Umgebung reduziert wird und dies unabhängig von der Quantenregistergröße. Eine genauere Auswertung der Zerfallskurven für alle gemessenen Registergrößen zeigt dennoch einen Unterschied in der Skalierung der mittleren Dekohärenzraten, wie in der Abbildung 4.11 zu erkennen ist.

Es sieht danach aus, als ob die Entkopplung bei großen Quantenregistern besser funktionieren würde als bei kleinen. Das ist zum einen an dem direkten Vergleich der Dekohärenzraten für feste Clustergrößen in der Abbildung 4.11 zu erkennen und zum anderen an dem kleineren Exponenten p , der bei der Anpassung des Anstiegs der Dekohärenzraten mit größerer Anzahl von korrelierten Spins an eine Potenzfunktion gewonnen wurde.

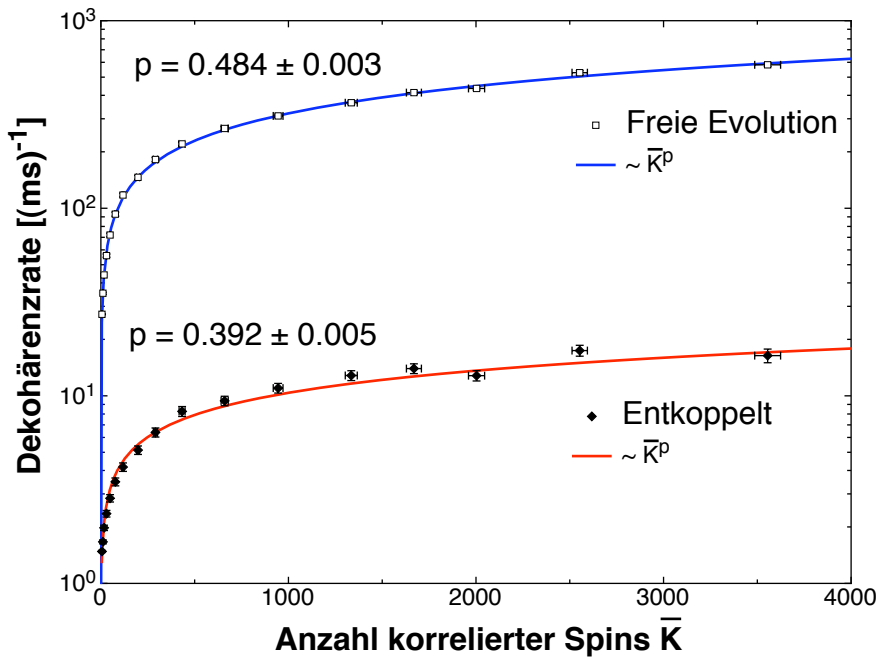


Abbildung 4.11: Vergleich der mittleren Dekohärenzraten unter freier Evolution und unter Entkopplung mit MREV-8

Obwohl bei dieser Messreihe bei sehr langen Pumpzeiten die mittlere Anzahl korrelierter Spins kleiner ist als bei vergleichbaren Pumpzeiten der Messreihe, die in Kapitel 4.2.1 vorgestellt wurde, liefert die Anpassung der Dekohärenzraten an eine Potenzfunktion für den Fall der freien Evolution einen im Rahmen der Messgenauigkeit gleichen Wert für den Exponenten. Auch die absoluten Werte der Dekohärenzraten haben vergleichbare Werte.

Der schnellere Zerfall der größeren Spincluster ist auch bei den einzelnen Kohärenzordnungen M zu beobachten, sowohl für den Fall der freien Evolution als auch bei Entkopplung. Das ist in der Abbildung 4.12 dem jeweiligen (vertikalen) Vergleich der Konturplots für unterschiedliche Clustergrößen \bar{K} entnehmbar. Die Konturplots stellen die Ergebnisse der 3D-Experimente dar. Entlang der Abszisse (Zerfallszeit t_1) eines Konturplots zeigt eine schmalere Verteilung einen schnelleren Zerfall der Kohärenzen an und entlang der Ordinate (Kohärenzordnung M) deutet eine breitere Verteilung auf größere Spincluster hin. Die mittlere Anzahl der korrelierten Spins \bar{K} ist auch in diesen gezeigten Fällen jeweils aus dem Multiquantenspektrum für $t_1 = 16$ ns bestimmt worden.

Die Zerfälle der einzelnen Kohärenzordnungen M werden ebenfalls durch die Entkopplung verlangsamt, wie aus dem (horizontalen) Vergleich der Konturplots auf der jeweils linken und rechten Seite der Abbildung 4.12 für eine bestimmte mittlere Clustergröße \bar{K} hervorgeht.

Durch einen Schnitt entlang einer bestimmten Kohärenzordnung M können die individuellen Zerfallskurven für freie Evolution und Entkopplung aus den 3D-Daten extrahiert werden. Das ist in der Abbildung 4.13 für 5 unterschiedliche Kohärenzordnungen geschehen bei 2 Quantenregistergrößen $\bar{K} = 17$ und $\bar{K} = 433$. In dieser Darstellung ist ebenfalls ersichtlich, dass der Zerfall schneller verläuft, je höher die Kohärenzordnung M ist (bei konstanter Clustergröße \bar{K}), und dass die Entkopplung den Zerfall für alle Kohärenzordnungen beträchtlich verlangsamt.

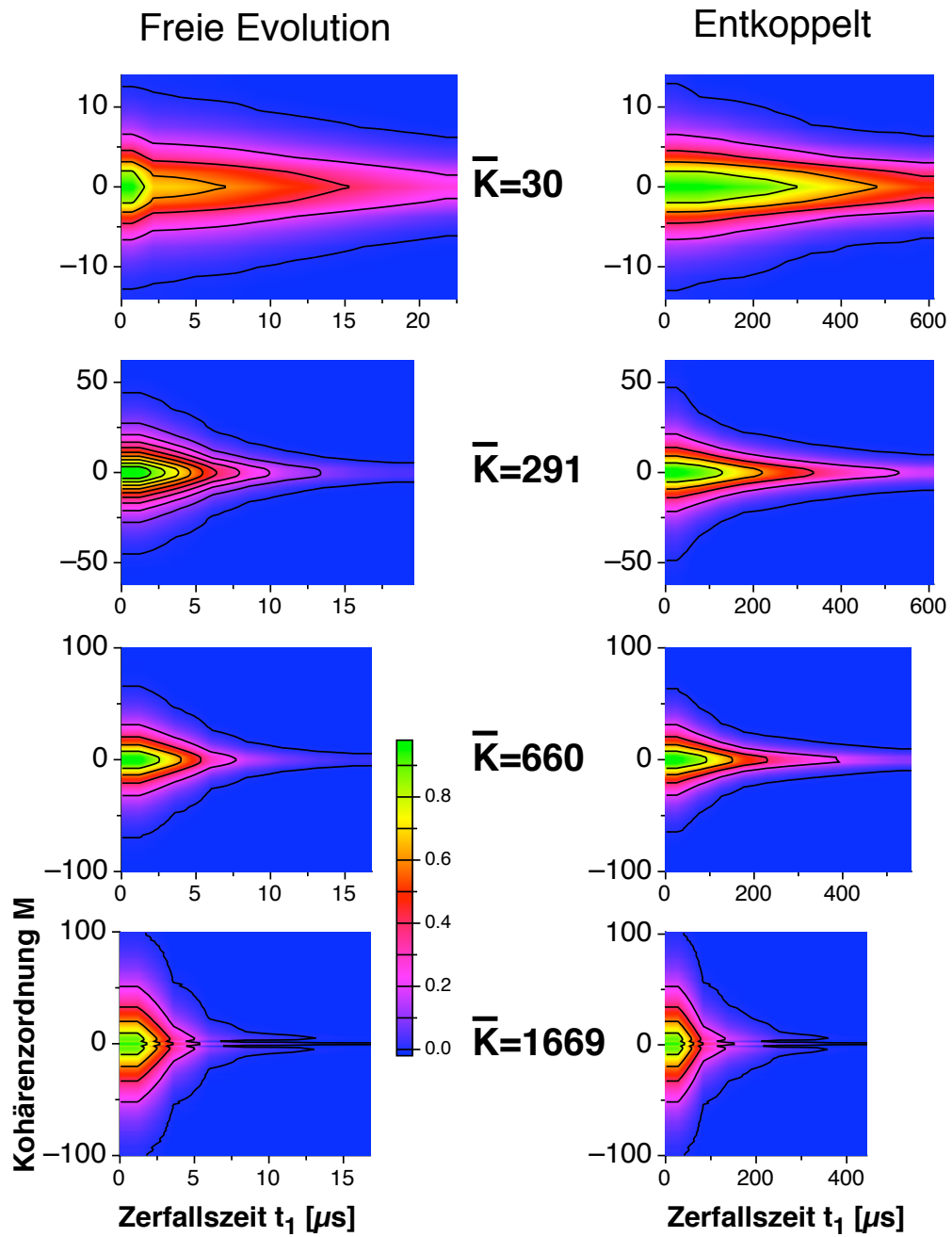


Abbildung 4.12: Vergleich der Zerfälle der einzelnen Kohärenzordnungen M mit steigender Evolutionszeit t_1 für 4 unterschiedliche mittlere Clustergrößen \bar{K} . Die Konturplots der Ergebnisse der 3D-Experimente sind auf die Signalintensität für $M = 0$ und $t_1 \approx 0 \mu\text{s}$ normiert worden.

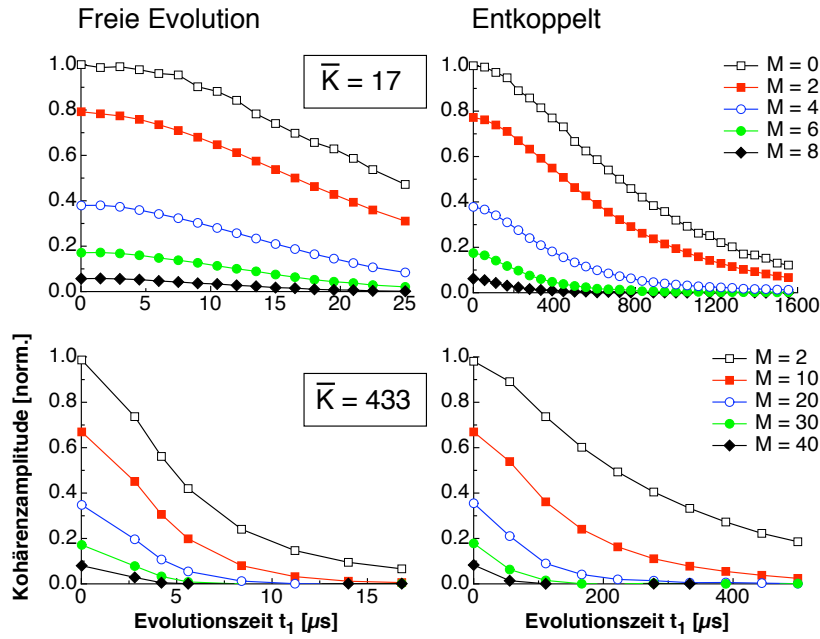


Abbildung 4.13: Zerfall der individuellen Kohärenzen der Ordnungen M mit längerer Evolutionszeit t_1 . Die beiden oberen Datensätze stammen von einem kleinen Quantenregister ($\bar{K} = 17$) und die beiden unteren von einem größeren ($\bar{K} = 433$). Daher wurden für die Abbildung unterschiedliche Kohärenzordnungen M ausgewählt. Wie in den zugehörigen Konturplots (Abbildung 4.12) wurden die Kohärenzamplituden für jeden Graphen auf den Wert der Amplitude bei $t_1 \approx 0 \mu\text{s}$ und $M = 0$ normiert. Anhand der unterschiedlichen Zeitskalen auf der linken und rechten Seite der Abbildung ist erkennbar, dass die Entkopplung mit MREV-8 den Zerfall verlangsamt.

4.4.2 Multiquantenexperimente mit MREV-16

Um den Einfluss der verwendeten homonuklearen Entkopplungssequenz auf die Skalierung der Dekohärenzraten zu untersuchen, wurde eine weitere Messreihe mit einer anderen Entkopplungssequenz durchgeführt. Auch hier wurden die freien Zerfälle und Multiquantenspektren für $t_1 = 16 \text{ ns}$ zu Referenzzwecken erneut aufgenommen für jede durchgeführte Dekohärenzmessung unter Entkopplung mit MREV-16 (\rightarrow 2.3.6).

Mit der $\pi/2$ -Pulslänge von $t_p = 2,448 \mu\text{s}$ und dem durchgeführten Tune-Up konnten die größten Spincluster angeregt werden, bis zu $\bar{K} = 4899$ (siehe Abbildung 4.7). Die Zykluszeit der Pumpsequenz war fast identisch mit der der MREV-8 Messreihe, $t_c = 55,584 \mu\text{s}$, aber die Zykluszeit der MREV-16 Entkopplungssequenz war wegen der doppelten Anzahl von RF-Pulsen und Pulsabständen in der Basissequenz doppelt so lang: $t_c(\text{dec.}) = 111,072 \mu\text{s}$.

Die Abbildung 4.14 zeigt den Zerfall von 6 Modell-Quantenregistern unterschiedlicher Größe als Funktion der Evolutionszeit für den freien Zerfall (linke 6 Kurven) und unter Entkopplung mit MREV-16 (rechte 6 Kurven). Im Vergleich mit der Abbildung 4.10 erkennt man, dass die Entkopplung mit MREV-16 für alle Registergrößen besser funktioniert als unter Verwendung von MREV-8. Das zeigt sich auch anhand des Vergleichs der mittleren Dekohärenzraten, wie in der Abbildung 4.15 zu sehen.

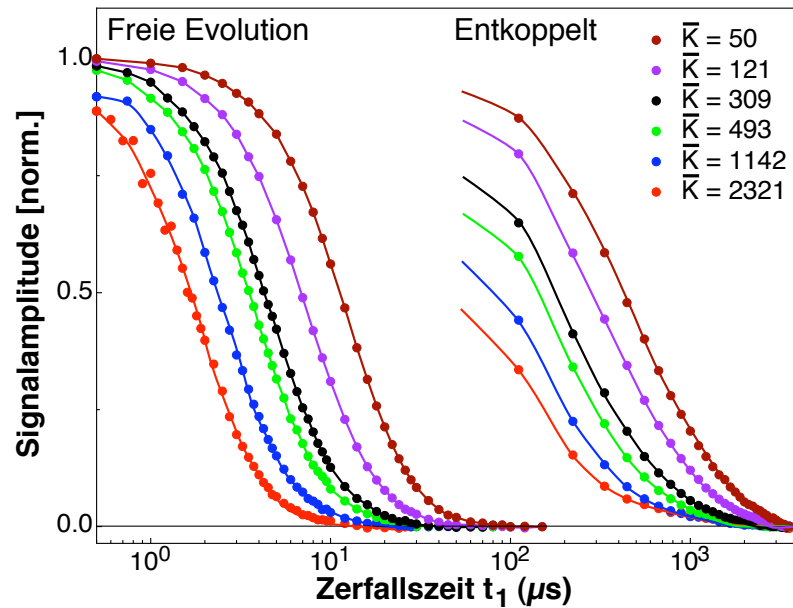


Abbildung 4.14: Effekt der Entkopplung für 6 Quantenregistergrößen \bar{K} [124]. Die linken 6 Kurven zeigen den Zerfall für den Fall freier Evolution und die rechten Kurven den Zerfall unter der Entkopplung mit MREV-16. Wie in Abbildung 4.10 sind auch hier die Zerfälle auf den jeweiligen Wert bei $t_1 \approx 0 \mu\text{s}$ normiert worden.

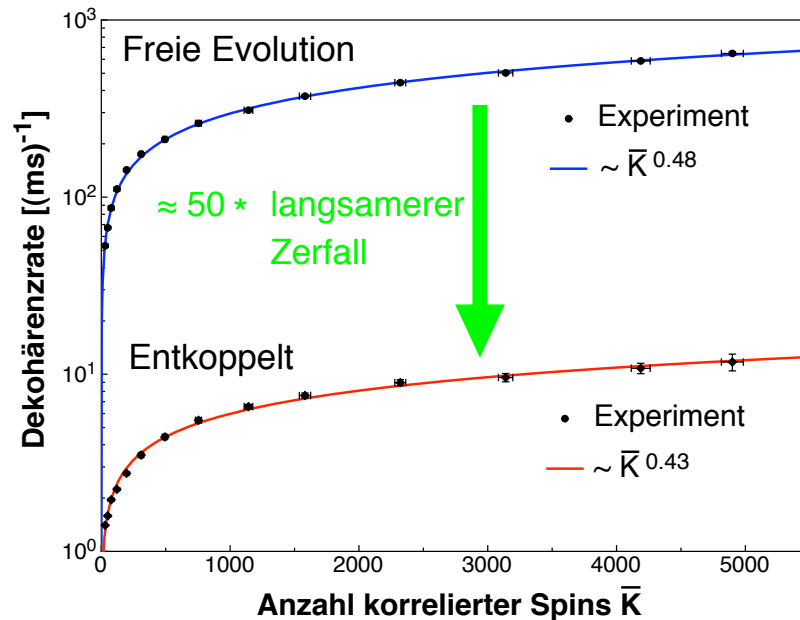


Abbildung 4.15: Skalierung der mittleren Dekohärenzraten für die freie Evolution und unter Entkopplung mit MREV-16 [124]. Die rote und blaue Linie ist jeweils das Ergebnis einer Anpassung der Messdaten an eine Potenzfunktion.

Insgesamt ergibt sich hier eine Verkürzung der Dekohärenzraten um einen Faktor von etwa 50, wenn die Modell-Quantenregister mittels MREV-16 von ihrer Umgebung entkoppelt werden. Der Vergleich der einzelnen Dekohärenzraten für eine feste Quantenregistergröße zeigt, dass auch hier die Entkopplung leicht besser funktioniert für große Quantenregister im Vergleich zu kleinen. Das ist wiederum sichtbar an den Exponenten der angepassten Potenzfunktionen: bei den Messungen mit voller Kopplung der Register an die Umgebung (freie Evolution) beträgt der Exponent $p = 0,481 \pm 0,004$ (siehe auch Abbildung 4.8) und unter Entkopplung mit MREV-16 $p = 0,433 \pm 0,005$.

Auch in dieser Messreihe wurden 3D-Messungen durchgeführt, um die individuellen Zerfälle der angeregten Kohärenzordnungen zu beobachten. Die Ergebnisse von Messungen mit 4 unterschiedlichen Clustergrößen sind in der Abbildung 4.17 zu sehen.

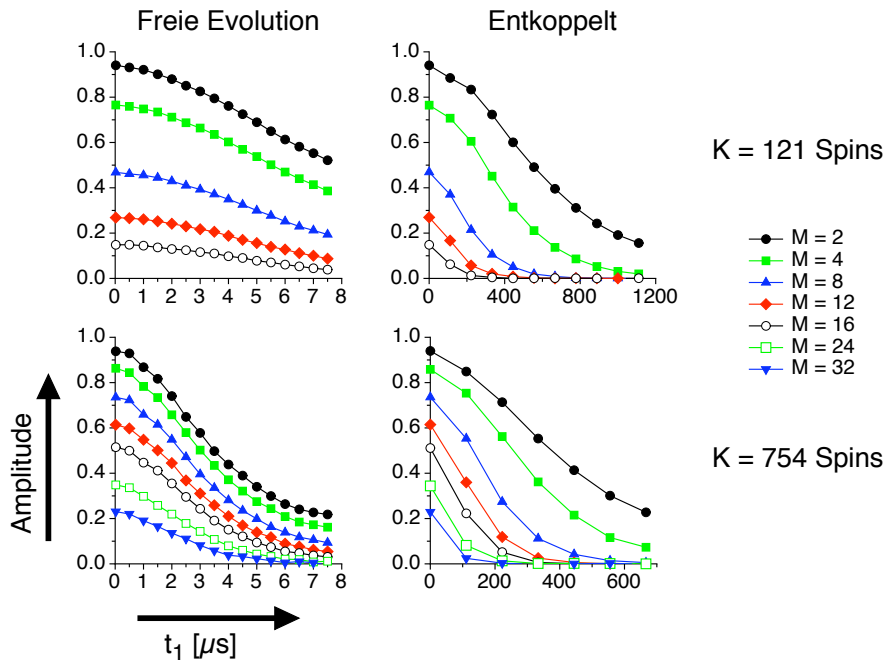


Abbildung 4.16: Individuelle Zerfälle einiger angeregter Kohärenzen verschiedener Ordnungen unter freier Evolution (links) und unter Entkopplung mit MREV-16 (rechts) [106]

Die zugehörigen individuellen Zerfälle für einige Kohärenzordnungen M sind diesen Daten entnommen worden durch entsprechende Schnitte parallel zur t_1 -Achse. Das Ergebnis dieser Auswertung ist für zwei Clustergrößen in der Abbildung 4.16 dargestellt.

Eine andere Möglichkeit um den schnelleren Zerfall der größeren Spincluster zu verdeutlichen ist in der Abbildung 4.18 sowohl für den Fall der freien Evolution (oben) als auch unter Entkopplung mit MREV-16 (unten) gezeigt. In beiden Fällen ist die mittlere Anzahl von korrelierten Spins \bar{K} gegen die Evolutionszeit t_1 für jeweils vier unterschiedliche Pumpzeiten τ dargestellt. Zu jeder dieser Pumpzeiten gehört eine unterschiedliche Clustergröße direkt nach der Erzeugung der korrelierten Zustände (d. h. für $t_1 = 0 \mu\text{s}$), die in den bisherigen Abbildungen als Wert für \bar{K} benutzt wurde. Unter der Annahme, dass das statistische Modell (\rightarrow 2.3.4.6) auch für $t_1 > 0 \mu\text{s}$ noch näherungsweise gilt, erhält man die Clustergrößen $\bar{K}(t_1)$ in der Abbildung 4.18. Sowohl für die freie Evolution als auch unter Entkopplung mit MREV-16 erkennt man deutlich, dass die Breite der Verteilung und damit auch die mittlere Anzahl von korrelierten Spins mit längerer Evolutionszeit t_1 abnimmt. Der Grund dafür ist, dass die kleineren Cluster langsamer

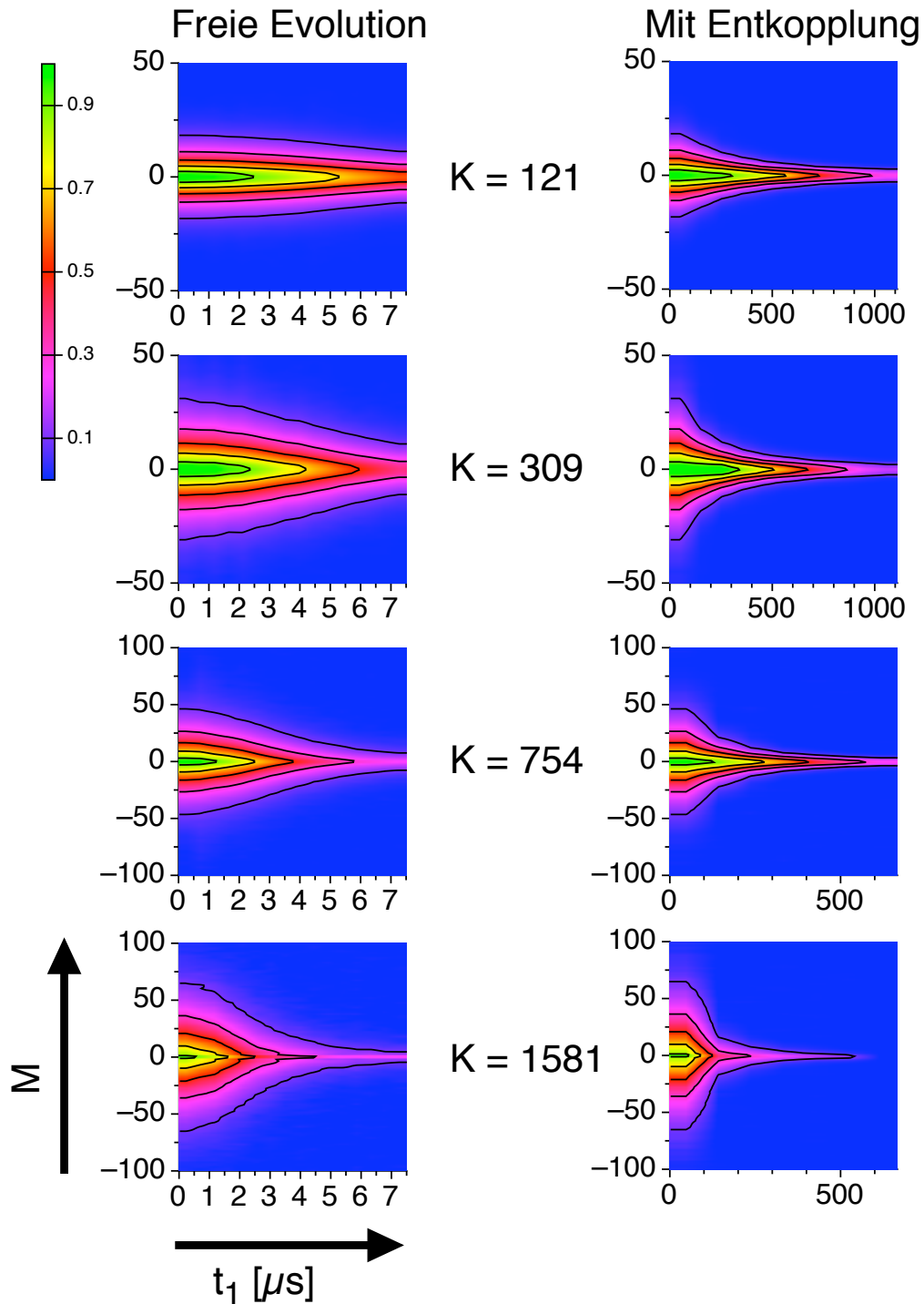


Abbildung 4.17: Ergebnisse der 3D-Messungen für 4 unterschiedliche Modell-Quantenregistergrößen (siehe auch 4.12) [106]. Links ist wieder der Zerfall unter freier Evolution abgebildet und rechts der Zerfall während der Entkopplung (hier mit MREV-16).

zerfallen als die größeren, welche zu den höheren Kohärenzordnungen M beitragen (siehe auch Kapitel 4.2.2).

Der Anstieg der Dekohärenzraten mit dem Anwachsen der Anzahl von korrelierten Spins stimmt qualitativ mit dem erwarteten Verhalten für immer größer werdende Quantenregister überein. Die Skalierung der Dekohärenzraten ist in dem verwendeten Festkörper-Spinsystem deutlich schwächer als linear. Ein solcher linearer Anstieg würde erwartet werden, wenn die Dekohärenz der einzelnen Qubits unkorreliert wäre. Das Ergebnis der Messungen zeigt daher deutlich an, dass Korrelationen zwischen verschiedenen Beiträgen zum Dekohärenzprozess wichtig sind. Ein gewisser Grad solcher Korrelationen wird in allen physikalischen Systemen vorhanden sein, die für die Quanteninformation vorgeschlagen wurden, und muss für das Design und die Implementation von Quantencomputern mit sehr großen Quantenregistern berücksichtigt werden. Eine erste theoretische Arbeit zu diesen Messungen zeigt an, dass es möglich ist, diese Korrelationen zu quantifizieren [122]. Außerdem ist es möglich sie zu benutzen, um die Dekohärenzzeiten von großen Quantenregistern zu verlängern, indem die verwendeten Qubits in Clustern gruppiert werden, die den physikalischen Verhältnissen des verwendeten Festkörper-Systems angepasst sind [121].

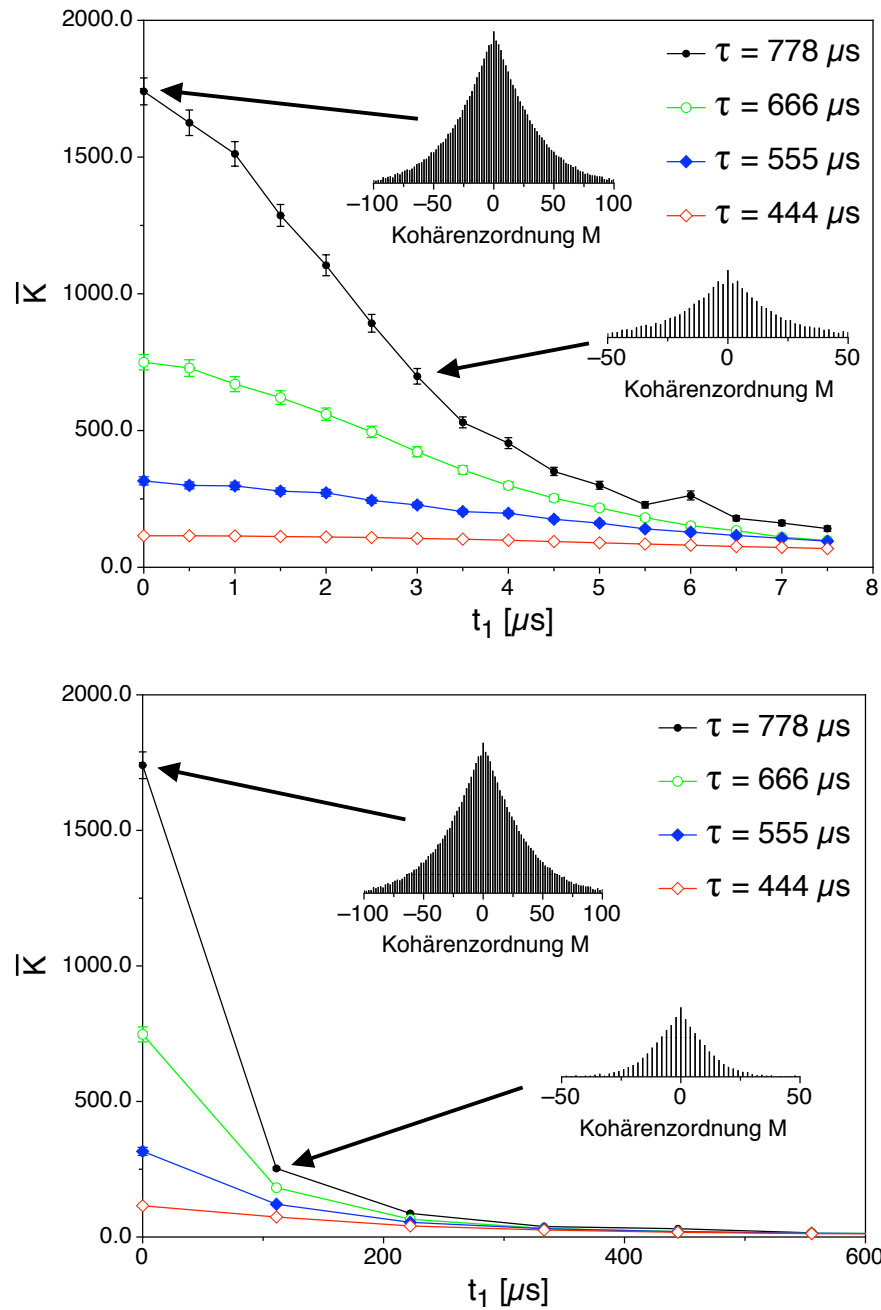


Abbildung 4.18: Veränderung der mittleren Anzahl von korrelierten Spins \bar{K} mit längerer Evolutionszeit t_1 für vier unterschiedliche Pumpzeiten τ . Oben sind die Ergebnisse für freie Evolution abgebildet, unten für Entkopplung mit MREV-16.

5 Zusammenfassung und Ausblick

"In the short run, it is at least possible to design and perform experiments which measure the decoherence times and other relevant properties (such as the correlation of decoherence of neighbouring qubits) of candidate implementations of qubits."

David P. DiVincenzo [35]

In der vorliegenden Arbeit wurden zum ersten Mal die Dekohärenzraten von Zuständen aus korrelierten Kernspins bestimmt und deren Skalierung mit steigender Spin-Clustergröße gemessen [64]. In dem für die Experimente verwendeten Modellsystem bestehen sowohl die Quantenregister als auch die Umgebung aus Kernspins (Protonenspins einer pulverförmigen Adamantan-Probe). Die Unterscheidung zwischen dem Quantenregister und der Umgebung wird durch den Detektionsprozess erreicht. Dieser ist selektiv für die gleichen Cluster aus korrelierten Kernspins, die durch den Pumpprozess erzeugt wurden. Die rund 10^{20} Kernspins der verwendeten Probe bilden die Dekohärenz verursachende Umgebung.

Darüber hinaus wurde in zusätzlichen Messreihen gezeigt, dass sich die Quanteninformation, die in den hoch korrelierten Zuständen gespeichert ist, durch die Anwendung geeigneter Entkopplungssequenzen wesentlich länger erhalten lässt als bei voller Kopplung zwischen Quantenregister und Umgebung, und zwar weitgehend unabhängig von der Quantenregistergröße [124, 106]. In dem für die Messungen benutzten System sind die dominanten Wechselwirkungen die magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen homonuklearen Kernspins. Diese Wechselwirkung wird unter Rotationen wie ein Tensor 2. Stufe transformiert. Daher ist es möglich, durch eine geeignete Abfolge von Rotationen der einzelnen Qubits die Kopplung zwischen den korrelierten Qubits und deren Umgebung zu reduzieren. Während die Anwendung von homonuklearen Entkopplungssequenzen in der (Festkörper-) NMR bei unkorrelierten Kernspins eine Standardmethode ist, wurde deren Wirkung auf korrelierte Zustände bislang nur für 2-Spin Systeme untersucht [17, 18]. Für die Quanteninformationsverarbeitung ist der Test der Wirksamkeit bei hoch korrelierten Zuständen, wie sie in den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten erzeugt wurden, besonders wichtig.

Die gemessenen Dekohärenzraten sind über eine sehr große Anzahl von Dekohärenzraten einzelner Komponenten der Dichtematrix gemittelt. Diese mittleren Dekohärenzraten sind allerdings auch der entscheidende Parameter für Quantencomputer, da zum einen während der Ausführung eines Quantenalgorithmus die Information im Allgemeinen über den gesamten Hilbert-Raum des Quantenregisters verteilt wird. Darüber hinaus muss bei einigen Quantenalgorithmen eine Rechnung mehrfach wiederholt werden, oder es kommt sogar ein Ensemble-Quantencomputer zum Einsatz.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit wurden im Grenzfall hoher Temperaturen gewonnen, während viele der vorgeschlagenen Implementationen von Quantencomputern im Tieftemperatur-Regime arbeiten oder sogar mit reinen Zuständen. Da die Relaxations- oder Dekohärenzraten nicht von der Besetzung der beteiligten Zustände abhängen, bleiben die Resultate für die Skalierung der Dekohärenzraten und der Wirksamkeit der Entkopplungssequenzen vermutlich auch für beliebige hohe Polarisierungen gültig.

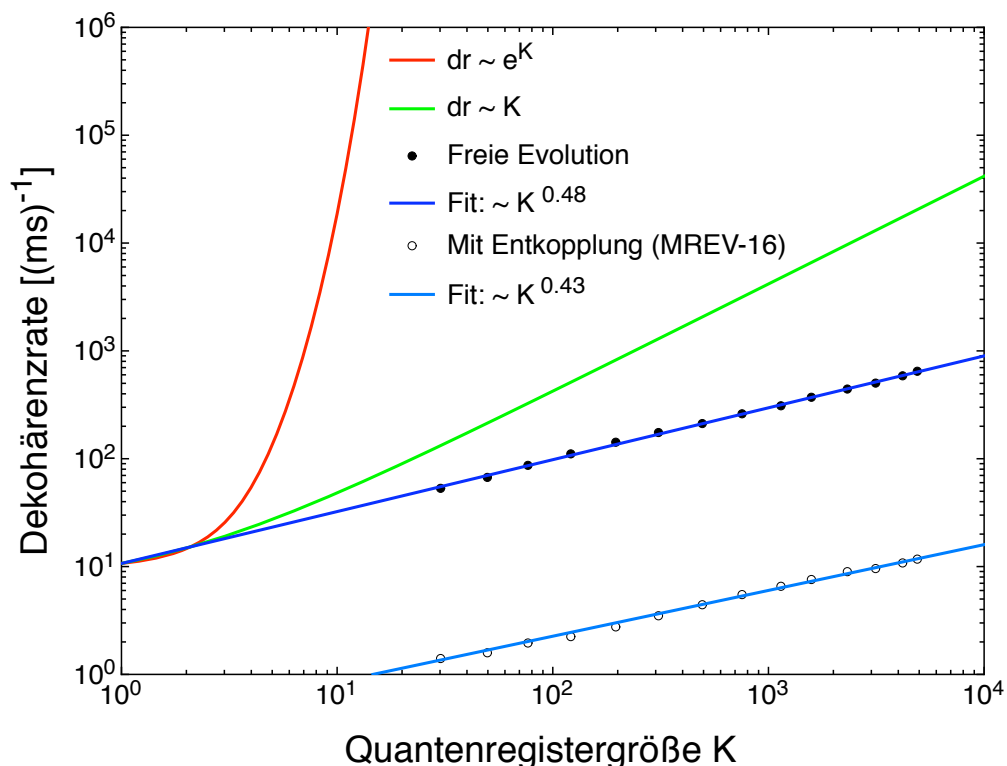


Abbildung 5.1: Graphische Zusammenfassung der zentralen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. Zusätzlich zu den in der Einleitung schon diskutierten möglichen exponentiellen (rote Kurve) und linearen (grüne Kurve) Skalierungen der Dekohärenzraten mit steigender Quantenregistergröße sind hier die Ergebnisse für den Fall der freien Evolution (schwarze Punkte; dunkelblaue Kurve) und für Entkopplung der Quantenregister mit MREV-16 (Kreise; hellblaue Kurve) eingezeichnet.

Wenn die in dieser vorliegenden Arbeit gemessenen Resultate bezüglich der Skalierung der Dekohärenzraten mit steigender Quantenregistergröße und der Effizienz der Entkopplung von hoch korrelierten Zuständen und Umgebung in anderen Systemen verifiziert werden können, dann steigt die Aussicht auf eine erfolgreiche experimentelle Implementation eines skalierbaren Quantencomputers. Denn trotz der mittlerweile sehr guten Quantenfehlerkorrektur-Methoden muss eine gewisse Schwelle von Quantengattern ohne Fehlerkorrektur durchgeführt werden können, um mit Hilfe der Fehlerkorrektur beliebig lange Quantenalgorithmen zuverlässig und effizient durchführen zu können [4].

Im Moment werden über die hier vorgestellten Messungen hinaus Experimente durchgeführt, bei denen die Qubits des Quantenregisters und die Umgebung getrennt voneinander manipuliert werden können. Die ersten Resultate in heteronuklearen Kernspinsystemen bestätigen die Ergebnisse, die in dieser vorliegenden Arbeit vorgestellt wurden.

6 Anhänge

Wenn nicht anders angegeben, dann werden in diesen Anhängen dimensionslose Spin-Drehimpulsoperatoren $\hat{T} = \hat{S}/\hbar$ verwendet.

6.1 Exponentialoperatoren

Unitäre Transformationen von Drehimpulsoperatoren können wie folgt berechnet werden [125]:

$$e^{-i\phi\hat{I}_j} \hat{I}_k e^{+i\phi\hat{I}_j} = \hat{I}_k \cos\phi + i [\hat{I}_k, \hat{I}_j] \sin\phi \quad (\text{für } j \neq k). \quad (6.1)$$

Dabei stehen i, j für die Komponentenbezeichnungen x, y, z .

6.2 Irreduzible Tensoroperatoren

Die Formeln, Definitionen und Zusammenhänge über Tensoroperatoren wurden aus zwei Monographien über Drehimpulse [126, 127] entnommen.

Es gibt zwei hauptsächliche Möglichkeiten für die Definition von irreduziblen sphärischen Tensoroperatoren (oft kurz als Tensoroperator bezeichnet). Allen gemein ist die Aussage, dass ein Tensor L -ter Stufe oder L -ten Ranges $\hat{\mathbf{T}}_L$ aus $(2L+1)$ Elementen \hat{T}_{LM} mit $M = -L, -L+1, \dots, L-1, L$ besteht, die bestimmte Eigenschaften haben. Wie diese Eigenschaften ausgedrückt werden, ist Gegenstand der äquivalenten Definitionen über Kommutatorrelationen (\rightarrow 6.2.1) oder über das Transformationsverhalten bei Rotationen (\rightarrow 6.2.3).

6.2.1 Definition über Kommutatorrelationen

Die Elemente \hat{T}_{LM} eines sphärischen Tensoroperators $\hat{\mathbf{T}}_L$ müssen demnach die folgenden Forderungen für $M = -L, -L+1, \dots, L-1, L$ erfüllen:

$$[\hat{I}_0, \hat{T}_{LM}] = M \cdot \hat{T}_{LM} \quad (6.2)$$

$$[\hat{I}_{\pm 1}, \hat{T}_{LM}] = \sqrt{(L \mp M)(L \pm M + 1)} \cdot \hat{T}_{LM \pm 1}, \quad (6.3)$$

wobei die Drehimpulsoperatorkomponenten in der sphärischen Basis benutzt werden:

$$\hat{I}_0 := \hat{I}_z \quad (6.4)$$

$$\hat{I}_{\pm 1} := \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y. \quad (6.5)$$

6.2.2 Drehungen und Euler-Winkel

Um Rotationen zu beschreiben, werden häufig die *Euler-Winkel* $(\alpha\beta\gamma)$ verwendet. Dabei wird eine beliebige dreidimensionale Rotation in drei aufeinanderfolgende Rotationen um zwei kartesische Achsen zerlegt. Da hierbei das Objekt (bzw. der Operator) rotiert wird und das Koordinatensystem konstant bleibt, nennt man dies eine *aktive Rotation* $\mathbf{A}(\alpha\beta\gamma)$. Eine andere Vorgehensweise, die *passive Rotation* $\mathbf{P}(\alpha\beta\gamma)$, dreht ausschließlich das Koordinatensystem und lässt das Objekt unverändert. Die passive und aktive Rotation sind invers zueinander: $\mathbf{P}(\alpha\beta\gamma) = \mathbf{A}^{-1}(\alpha\beta\gamma)$. Im Folgenden werden nur noch aktive Rotationen benutzt.

Eine aktive Rotation eines Vektors \vec{r} in drei Dimensionen kann algebraisch geschrieben werden als

$$\vec{r}'_A = \mathbf{A}(\alpha\beta\gamma)\vec{r}, \quad (6.6)$$

wobei \vec{r} und \vec{r}'_A Zeilenvektoren und \mathbf{A} das Produkt dreier Matrizen darstellen:

$$\mathbf{A}(\alpha\beta\gamma) = \mathbf{A}_z(\alpha)\mathbf{A}_y(\beta)\mathbf{A}_z(\gamma). \quad (6.7)$$

Die Indizes geben die Rotationsachse an und die drei hierbei auftretenden Rotationswinkel sind die drei Euler-Winkel $(\alpha\beta\gamma)$. Die beiden Rotationsmatrizen lauten explizit (für ein kartesisches Koordinatensystem):

$$\mathbf{A}_z(\varphi) = \begin{pmatrix} \cos(\varphi) & -\sin(\varphi) & 0 \\ \sin(\varphi) & \cos(\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.8)$$

und

$$\mathbf{A}_y(\beta) = \begin{pmatrix} \cos(\beta) & 0 & \sin(\beta) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\beta) & 0 & \cos(\beta) \end{pmatrix}. \quad (6.9)$$

6.2.3 Definition über das Transformationsverhalten unter Rotationen

Hier wird das Verhalten von sphärischen Tensoroperatoren \hat{T}_L bei Rotationen als Definition von Tensoroperatoren benutzt. Unter einer Rotation, beschrieben durch die Euler-Winkel $(\alpha\beta\gamma)$, transformieren die Komponenten \hat{T}_{LM} in eine Überlagerung dieser Komponenten:

$$\hat{T}_{LM}(\alpha\beta\gamma) = \sum_{m=-L}^L \hat{T}_{Lm}(0) D_{mM}^L(\alpha\beta\gamma). \quad (6.10)$$

Die *Irreduzibilität* erkennt man daran, dass der Rang L unter der Rotation erhalten bleibt.

Die Elemente der kompletten Rotationsmatrix, $D_{mM}^L(\alpha\beta\gamma)$, können durch die reduzierten Rotationsmatrixelemente $d_{mM}^L(\beta)$ ausgedrückt werden:

$$D_{mM}^L(\alpha\beta\gamma) = e^{-im\alpha} d_{mM}^L(\beta) e^{+iM\gamma}, \quad (6.11)$$

und die Elemente der reduzierten Rotationsmatrix sind ganz allgemein gegeben durch

$$d_{mM}^L(\beta) = \sqrt{(L+m)!(L-m)!(L+M)!(L-M)!} \sum_x \frac{(-1)^x [\cos(\beta/2)]^{2L+m-M-2x} [\sin(\beta/2)]^{2x+M-m}}{(L+m-x)!(L-M-x)!x!(x+M-m)!}. \quad (6.12)$$

Die Summe läuft über alle Werte von x , bei denen die Fakultäten im Nenner nicht negativ werden. Die Bedingungen sind: der kleinste mögliche Wert ist $x = 0$, $x \geq m - M$ und $x \leq \min(L - M, L + m)$.

Einige Elemente der reduzierten Rotationsmatrix sind verbunden mit Legendre-Polynomen $P_L(\cos(\beta))$:

$$d_{00}^L(\beta) = P_L(\cos(\beta)), \quad (6.13)$$

beziehungsweise mit den assoziierten Legendre-Polynomen P_L^m :

$$d_{m0}^L(\beta) = (-1)^m \sqrt{\frac{(L-m)!}{L+m}} \cdot P_L^m(\cos(\beta)). \quad (6.14)$$

Bei der letzten Gleichung gilt $m \geq 0$, für negative Werte muss man zunächst die Symmetrien für d_{mM}^L bemühen.

6.2.4 Kombinationen von sphärischen Tensoroperatoren

Werden zwei Systeme A_1 und A_2 miteinander gekoppelt, dann erhält man für das zusammengesetzte System (A_1, A_2) die Komponenten des irreduziblen Tensoroperators $\hat{\mathbf{T}}_L(A_1, A_2)$ aus den Elementen $\hat{T}_{L_1 M_1}(A_1)$ und $\hat{T}_{L_2 M_2}(A_2)$ der Einzelsysteme mit Hilfe von

$$\hat{T}_{LM}(A_1, A_2) = \sum_{M_1 M_2} \hat{T}_{L_1 M_1}(A_1) \hat{T}_{L_2 M_2}(A_2) (-1)^{L_1 - L_2 + M} \sqrt{2L+1} \begin{pmatrix} L_1 & L_2 & L \\ M_1 & M_2 & -M \end{pmatrix}, \quad (6.15)$$

wobei die Summe beschränkt ist auf die Werte $M_1 + M_2 = M$ und ganz rechts das sogenannte $3j$ -Symbol verwendet wird. Dieses wird unter anderem benutzt bei der Transformation zwischen der gekoppelten Darstellung $|j_1 j_2 JM\rangle$ von zwei gekoppelten Spins $(j_1 m_1)$ und $(j_2 m_2)$ und der Darstellung von Zuständen dieses Zwei-Spin-Systems (JM) als direktes Produkt:

$$|j_1 j_2 JM\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \delta_{m_1+m_2, M} (-1)^{j_1-j_2+M} \sqrt{2J+1} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix}. \quad (6.16)$$

Es gibt im Allgemeinen keinen einfachen Zusammenhang zwischen $\hat{T}_{LM}(A_1, A_2)$ und $\hat{T}_{LM}(A_2, A_1)$, außer wenn die Komponentenoperatoren kommutieren. Dann gilt:

$$\hat{T}_{LM}(A_2, A_1) = (-1)^{L_1+L_2+L-2M} \hat{T}_{LM}(A_1, A_2). \quad (6.17)$$

Von besonderer Bedeutung ist die Zusammensetzung zweier Tensoren zu einem Skalar, also $L = 0$. Das geht nur für $L_1 = L_2 =: l$. Mit den Eigenschaften der $3j$ -Koeffizienten erhält man einen vereinfachten Ausdruck für den skalaren Tensor \hat{T}_{00} :

$$\hat{T}_{00}(A_1, A_2) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}} \sum_m (-1)^{l-m} \hat{T}_{lm}(A_1) \hat{T}_{l-m}(A_2). \quad (6.18)$$

Sowohl bei der Kopplung zweier Spins als auch bei der Kopplung zweier Tensoroperatoren gemäß (6.15) gilt die *Dreiecksungleichung*:

$$|L_1 - L_2| \leq L \leq L_1 + L_2. \quad (6.19)$$

Für die Repräsentation des zusammengesetzten Systems kann man daher symbolisch schreiben:

$$\mathcal{D}_{L_1} \times \mathcal{D}_{L_2} = \sum_{L=|L_1-L_2|}^{L_1+L_2} \mathcal{D}_L. \quad (6.20)$$

Die Dimension des zusammengesetzten Systems und damit der Repräsentation $\mathcal{D}_{L_1} \times \mathcal{D}_{L_2}$ ist $(2L_1 + 1) \cdot (2L_2 + 1)$.

6.3 Nützliche Formeln für Spinoperatoren

Allgemein gilt für Kommutatoren

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= \hat{B} [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{B}] \hat{C}, \\ [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A} [\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}] \hat{B}. \end{aligned}$$

Für Spin-1/2-Operatoren \hat{I} und \hat{S} gilt mit $\Gamma = x, y, z, +, -$ sowie i, j als Kennzeichnung unterschiedlicher Spins:

$$\begin{aligned} [\hat{I}_\Gamma^i, \hat{I}_\Gamma^i] &= 0, \\ [\hat{I}_z^i, \hat{I}_\pm^j] &= \pm \hat{I}_\pm^j \delta_{ij}, \\ [\hat{I}_+^i, \hat{I}_-^j] &= 2\hat{I}_z^i \delta_{ij}. \end{aligned}$$

Weiterhin gilt für einen Spin i :

$$\begin{aligned} \hat{I}_+^i \hat{I}_-^i + \hat{I}_-^i \hat{I}_+^i &= \hat{E}, \\ \left(\hat{I}_{x,y}^i\right)^2 &= \frac{\hat{E}}{4}, \\ \left(\hat{I}_\pm^i\right)^2 &= 0, \\ \hat{I}_z^i \hat{I}_+^i &= +\frac{\hat{I}_+^i}{2}, \\ \hat{I}_z^i \hat{I}_-^i &= -\frac{\hat{I}_-^i}{2}, \\ \hat{I}_+^i \hat{I}_-^i &= \frac{\hat{E}}{2} + \hat{I}_z^i =: \hat{I}_\alpha^i, \\ \hat{I}_-^i \hat{I}_+^i &= \frac{\hat{E}}{2} - \hat{I}_z^i =: \hat{I}_\beta^i, \end{aligned}$$

wobei die letzten beiden Gleichungen die Polarisationsoperatoren \hat{I}_α^i und \hat{I}_β^i definieren. Die Bezeichnung rührt daher, dass

$$\hat{I}_z^i = \frac{\hat{I}_\alpha^i - \hat{I}_\beta^i}{2}$$

gilt.

6.4 Die Gaußfunktion

Im Folgenden betrachten wir eine Gaußfunktion der Form

$$f(t) = A \cdot e^{-k t^2}. \quad (6.21)$$

Die Gesamtfläche F der Funktion ist

$$F = A \sqrt{\frac{\pi}{k}}.$$

Wenn sowohl A als auch k fehlerbehaftete Größen sind, dann berechnet man den Fehler der Fläche mit Gauß'scher Fehlerfortpflanzung zu:

$$\sigma_F = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial A} \sigma_A\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial k} \sigma_k\right)^2} = \sqrt{\frac{\pi}{k} \cdot \sigma_A^2 + \frac{\pi A^2}{4k^3} \cdot \sigma_k^2},$$

wobei σ_β den Fehler der Größe β bezeichnet. Die $1/e$ -Breite der Funktion ist

$$(\Delta t)_{1/e} = \frac{2}{\sqrt{k}},$$

der zugehörige Fehler ist

$$\sigma_{(\Delta t)_{1/e}} = \frac{1}{k^{3/2}} \sigma_k.$$

Die (volle) Halbwertsbreite FWHM (*full width at half maximum*) ist

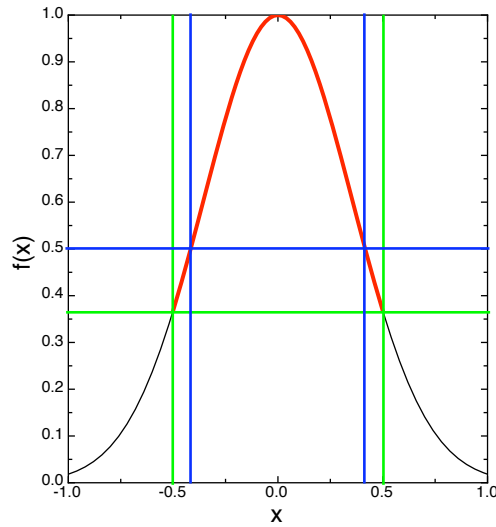
$$\text{FWHM} = (\Delta t)_{1/2} = 2 \sqrt{\frac{\ln(2)}{k}} \pm \frac{\sqrt{\ln(2)}}{k^{3/2}} \sigma_k.$$

Der Zusammenhang zwischen der Halbwertsbreite und der $1/e$ -Breite ist

$$\begin{aligned} (\Delta t)_{1/2} &= \sqrt{\ln(2)} \cdot (\Delta t)_{1/e} \\ &\approx 0,833 \cdot (\Delta t)_{1/e}. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Die Fourier-Transformation einer Gaußfunktion ergibt wieder eine Gaußfunktion:

$$\mathcal{F}\mathcal{F}[f(t)] := F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt f(t) e^{-i\omega t} = A \cdot \sqrt{\frac{\pi}{k}} \cdot e^{-\frac{\omega^2}{4k}}$$

Abbildung 6.1: Gaußfunktion (6.21) mit $A = 1$ und der $1/e$ -Breite $(\Delta t)_{1/e} = 1$

mit der $1/e$ -Breite

$$(\Delta \nu)_{1/e} = \frac{(\Delta \omega)_{1/e}}{2\pi} = \frac{2}{\pi} \sqrt{k}.$$

Die Umrechnung zwischen den Breiten der Gaußfunktion im Zeit- und Frequenzbereich kann mit Hilfe von

$$(\Delta t)_{1/e} \cdot (\Delta \nu)_{1/e} = \frac{4}{\pi} \approx 1,273 \quad (6.23)$$

vorgenommen werden.

Integriert man im Frequenzraum über die gesamte Funktion $F(\omega)$, dann ist diese Fläche proportional zu der Anfangsamplitude $f(t = 0)$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega F(\omega) e^{-i\omega \cdot 0} \sim f(t = 0). \quad (6.24)$$

6.5 Wechselwirkungsdarstellung

6.5.1 Darstellungen von Quantensystemen

Die dynamische Entwicklung von Quantensystemen kann durch unterschiedliche Darstellungen beschrieben werden. Diese werden durch unitäre Transformationen ineinander überführt, die physikalisch relevanten Größen wie zum Beispiel Erwartungswerte, Eigenwerte und Skalarprodukte bleiben daher unverändert. Bei dem *Schrödinger-Bild* wird die zeitliche Entwicklung des Systems durch zeitabhängige Zustände $|\psi(t)\rangle$ getragen. Operatoren sind zeitunabhängig, sofern sie nicht durch zum Beispiel zeitabhängige äußere Felder explizit zeitabhängig werden. Bei dem *Heisenberg-Bild* sind die Zustände zeitlich konstant und die im Allgemeinen zeitabhängigen Operatoren bestimmen die Zeitentwicklung des Systems.

Die *Wechselwirkungsdarstellung (Dirac-Bild)* nimmt eine Zwischenstellung ein, da die Zeitabhängigkeit sowohl auf Zustände als auch auf Operatoren verteilt wird. Eine typische Situation für die Anwendung der Wechselwirkungsdarstellung ist, wenn sich der Hamiltonoperator des Systems in einen freien (nicht wechselwirkenden) Teil \hat{H}_0 und eine Störung $\hat{V}(t)$ zerlegen lässt: $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(t)$. Die Idee ist, die dynamische Zeitentwicklung aus freier Bewegung auf die Operatoren und die Beschreibung des Einflusses der Störung auf die Zustände zu übertragen. Das bedeutet, statt des vollen Hamiltonoperators tritt nur die Störung $\hat{V}(t)$ in der Schrödinger-Gleichung für die Zustände oder die Liouville-von-Neumann-Gleichung für den Dichteoperator auf. Es ist also möglich, langsame und möglicherweise komplizierte Abläufe in der Gegenwart von gut verstandenen, schnellen Bewegungen zu untersuchen.

In der NMR ist man in der Regel nicht an der schnellen Präzessionsbewegung der Spins auf Grund der Zeeman-Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld interessiert, sondern an der Zeitentwicklung des Systems auf Grund von internen Wechselwirkungen (Transformation ins rotierende Koordinatensystem, siehe Abschnitt 2.2.4.1). In der Multipuls-NMR wird häufig in ein Koordinatensystem transformiert, das mit den RF-Pulsen "hin- und herkippt" (*toggling frame*).

6.5.2 Zeitentwicklungsoperator und Magnus-Entwicklung

Die Zeitentwicklung des Spinsystems soll unter dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \dots$$

erfolgen, wobei die einzelnen Hamiltonoperatoren der Größe nach geordnet sein sollen: $\hat{H}_i > \hat{H}_{i+1}$. Die Zeitentwicklung des Systems ist gegeben durch die Lösung der Gleichung (siehe (2.10)):

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \dots, \hat{\rho}] .$$

Die Transformation von Operatoren \hat{A} in das Wechselwirkungs-Koordinatensystem von \hat{H}_0 wird mit dem unitären Transformationsoperator \hat{U}_0 durchgeführt,

$$\tilde{A} = \hat{U}_0^{-1} \hat{A} \hat{U}_0 .$$

Nach der Transformation hängt die Zeitentwicklung des Systems, jetzt beschrieben durch $\tilde{\rho}(t)$, nicht mehr von \hat{H}_0 ab:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\tilde{H}_1 + \tilde{H}_2 + \dots, \tilde{\rho}] .$$

\hat{U}_0 ist die Lösung der Gleichung

$$\frac{d\hat{U}_0(t)}{dt} = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 \hat{U}_0(t) ; \text{ mit } \hat{U}_0(0) = \hat{E} ,$$

und kann formal mit Hilfe des *Dyson'schen Zeitordnungsoperators*

$$\hat{T} \{ \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \} = \begin{cases} \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) & \text{für } t_1 > t_2 \\ \hat{H}(t_2) \hat{H}(t_1) & \text{für } t_1 < t_2 \end{cases}$$

geschrieben werden als

$$\hat{U}_0 = \hat{T} \cdot e^{-\frac{i}{\hbar} \int d\tau \hat{H}_0(\tau)}.$$

Eine alternative Darstellung benutzt die *Baker-Campbell-Hausdorff (BCH)*-Formel für Exponentialoperatoren und wird als *Magnus-Entwicklung* bezeichnet [128]:

$$\hat{U}_0 = e^{-\frac{i}{\hbar} \tilde{H}_0 t} = e^{-\frac{i}{\hbar} \{ \tilde{H}_0^{(0)} + \tilde{H}_0^{(1)} + \tilde{H}_0^{(2)} + \dots \} t}$$

mit

$$\begin{aligned} \tilde{H}_0^{(0)} &= \frac{1}{t} \int_0^t dt' \hat{H}_0(t') & (6.25) \\ \tilde{H}_0^{(1)} &= -\frac{i}{2t} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' [\hat{H}_0(t'), \hat{H}_0(t'')] \\ \tilde{H}_0^{(2)} &= \frac{1}{6t} \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \int_0^{t''} dt''' \{ [[\hat{H}_0(t'), \hat{H}_0(t'')], \hat{H}_0(t''')] + [[\hat{H}_0(t'''), \hat{H}_0(t'')], \hat{H}_0(t') \}. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen sind die Ausgangsbasis für die *Average Hamiltonian Theory (AHT)* in Abschnitt 2.3.5.

Wenn \hat{H}_0 zeitunabhängig ist, dann gilt

$$\hat{U}_0 = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H}_0 t} \quad (6.26)$$

exakt. Das ist zum Beispiel für den Zeeman-Hamiltonoperator (2.19) der Fall und beschreibt die Transformation in das rotierende Koordinatensystem (\rightarrow 2.2.4.1).

6.6 Die Interpreter-Sprache

Der Interpreter der Spektrometer-Software interpretiert die eingelesene Textdatei zeilenweise. In jeder Zeile steht mindestens ein Befehl und am Ende der Zeile wird die Zeitdauer (in Mikrosekunden) angegeben, für die diese Befehle gültig sein sollen. Mögliche Befehle sind:

delay Wartezeit in Mikrosekunden,

recycledelay Wartezeit in Sekunden,

trigger Startet die Datenaufnahme des digitalen Oszilloskops,

sampleHold Gibt einem *sample-and-hold* Verstärker das *hold* Signal,¹

bit0 ... bit63 Schaltet das Bit mit der entsprechenden Nummer bei dem Wortgenerator-Ausgang auf **1**,

blankH Schaltet den Leitungsverstärker des H-Kanals aktiv,

pulseH Erzeugt einen RF-Puls im H-Kanal-Modulator,

bpskH Setzt den TTL-Eingang des *bpsk/fsk/hold*-Eingangs des DDS des H-Kanals auf **1**,

¹Wird unter anderem für Multipuls-NMR-Experimente benötigt.

acquireH Schaltet den Empfänger des H-Kanals aktiv.

Von den letzten 4 Befehlen gibt es auch die entsprechende Version für den X-Kanal². Dazu muss nur der Buchstabe **H** am Ende gegen **X** ausgetauscht werden. Die Syntax für den gleichzeitigen Einsatz mehrerer Befehle ist:

Befehl1 , Befehl2 , Befehl3 , ... ; Zeitdauer in Mikrosekunden

Außerdem können Teile des Experiments in einer Schleife bis zu eine Million Mal wiederholt werden. Die Syntax lautet:

(#

Teile des Experiments, die zusammen # mal wiederholt werden sollen

)

Zusätzlich zu diesen Befehlen gibt es noch spezielle Kommandos, durch die der DDS programmiert wird. Die Frequenz des H-Kanal DDS wird durch das Kommando

- **ddsH : frequency1 = Frequenz in Megahertz**

gesetzt.³ Die Amplitude des I-Ausgangs⁴ kann durch das Kommando

- **ddsH : amplitude1 = Amplitudenwert von 0 (Ausgang aus) bis 1 (maximale Ausgangsleistung)**

geändert werden. Ersetzt man hier **amplitude1** gegen **amplitude2**, dann wird der andere Ausgang (Q) des DDS neu gesetzt. Um die Anforderungen der Multiquanten-NMR-Experimente an die Phasenprogrammierung der RF-Pulse während des Experiments erfüllen zu können, wurde die Phasenprogrammierung des DDS wie folgt gelöst:

- **ddsH : phase1 = Phase**

Wobei **Phase** durch einen Ausdruck **Ganze Zahl / Ganze Zahl** ersetzt werden kann. Der Wert dieses Bruchs multipliziert mit 360° , oder 2π , ergibt den Wert der Phase in Grad oder Radian. Zusätzlich dazu kann man vorher Phasentabellen definieren, die in aufeinanderfolgenden Experimenten automatisch der Reihe nach benutzt werden. Für alle DDS-Kommandos gibt es ebenfalls ein entsprechendes Kommando für den DDS des X-Kanals.

Die DDS-Programmierung erfolgt in den obigen Fällen alleine, ohne dass andere Befehle zu der Zeit aktiv sind. Wenn man einen DDS parallel zu einem Befehl wie **blankH** programmieren möchte, dann muss man am Anfang der DDS-Kommandos das - gegen ein + austauschen und einen Zeitpunkt angeben, wann die DDS-Programmierung während des Befehls beendet sein soll. Details hierzu und zu weiteren Möglichkeiten der Programmierung des DDS mit dem Interpreter finden sich in [91].

Zusätzlich zu den hier kurz erläuterten Befehlen und DDS-Kommandos gibt es noch viele Möglichkeiten, z.B. allgemeine Parameter vor Beginn eines Experiments zu definieren. Dazu gehören das Setzen aller DDS-Register (Amplituden, Frequenzen, Phasen, aber auch das Setzen des DDS-Modus, etc.), das Generieren von Dateien mit den gewählten Parametern in 2D-Experimenten, das Definieren von Abkürzungen, Phasentabellen, Variablen, sowie Wertetabellen für die Variablen. Der gesamte Befehlsumfang sowie die genaue Syntax ist in den entsprechenden Kapiteln des *DDS-Manual* beschrieben [91].

²Ein dritter Y-Kanal ist im Quellcode vorgesehen, aber noch nicht aktiviert worden.

³Wenn der DDS in dem FSK (*frequency shift keying*) Modus arbeitet, dann kann man auch das zweite Frequenzregister setzen, indem man die **1** in dem Befehl gegen **2** ersetzt.

⁴Der DDS besitzt zwei Ausgänge I und Q, die immer um 90° gegeneinander phasenverschoben sind (\rightarrow 3.1).

Mit der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und implementierten Interpreter-Sprache kann jedes 2D-Experiment und sogar eine Abfolge von mehreren 2D-Experimenten programmiert werden.

Danksagung

Und ich muss dran denken, was Heisenberg gesagt hat, kurz bevor er gestorben ist. Er hat gesagt: Ich hab mich mein ganzes Leben lang mit Physik beschäftigt und komisch, jetzt wo's zu Ende geht, erscheint mir nur noch eins wirklich wichtig. Und das sind die Leute, die ich getroffen hab.

Tilman Rossmly [Auf die Berge, durch die Wüste]

Ich möchte hiermit allen danken, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Vor allem möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Suter für seine Unterstützung und sein Interesse an der Arbeit bedanken. Die Diskussionen, zahlreiche Anregungen und Hilfestellungen auf experimentellem und theoretischem Gebiet haben einen maßgeblichen Beitrag zum Erfolg dieser Arbeit geleistet.

Für die Bereitstellung der Mittel möchte ich ebenfalls Herrn Prof. Dr. D. Suter und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung durch das Graduiertenkolleg GK 726 *Materialeigenschaften und Konzepte für die Quanteninformationsverarbeitung* danken. In diesem Zusammenhang möchte ich allen danken, das Zustandekommen des Graduiertenkollegs ermöglicht haben.

Aufgrund der experimentellen Ausrichtung des Themas und der Notwendigkeit, geeignete Hardware für die Messungen zu bauen, bin ich den Mitarbeitern der mechanischen und elektronischen Werkstätten, der Elektronik-Entwicklung, des Konstruktionsbüros und des Präparationslabors für ihre Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Experimentelle Physik III bedanken. Herausheben möchte ich Marcus Eickhoff und Marko Lovric, die mir in vielen Dingen sehr geholfen haben, sowie meinen langjährigen Zimmergenossen Herve Momo Jeufack.

Für die Verwaltungsarbeit und technische Unterstützung bedanke ich mich bei Angelika Sommer, Horst Rombeck und Walerian Goralczyk.

Meinen Freunden und meiner Familie danke ich für die notwendige "Erdung" und Ablenkung.

Meinen Eltern möchte ich danken, dass sie mich immer unterstützt haben und mir mein Studium ermöglichten.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Nicola für die Liebe und Unterstützung und natürlich für die Geburt unserer Tochter Emma Sofie.

Literaturverzeichnis

- [1] John Preskill. Quantum computing: pro and con. *Proc. Roy. Soc. A*, 454:469–486, 1998.
- [2] David P. Di Vincenzo. Quantum Computation. *Science*, 270:255, 1995.
- [3] Michael A. Nielsen and Isaac L. Chuang. *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press, 2000.
- [4] John Preskill. Reliable quantum computers. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 454:385–410, 1998.
- [5] P. W. Shor. Algorithms for Quantum Computation: Discrete Log and Factoring. In S. Goldwasser, editor, *Proceedings of the 35th Annual Symposium on the Foundations of Computer Science*, page 124. IEEE Computer Society Press, Los Alamitos, CA, 1994.
- [6] Lieven M. K. Vandersypen, Matthias Steffen, Gregory Breyta, Costantino S. Yannoni, Mark H. Sherwood, and Isaac L. Chuang. Experimental realization of Shor’s quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance. *Nature*, 414:883–887, 2001.
- [7] J. I. Cirac and P. Zoller. Quantum Computations with Cold Trapped Ions. *Phys. Rev. Lett.*, 74:4091, 1995.
- [8] B.E. Kane. A silicon-based nuclear spin quantum computer. *Nature*, 393:133–137, 1998.
- [9] Daniel Loss and David P. DiVincenzo. Quantum computation with quantum dots. *Phys. Rev. A*, 57:120, 1998.
- [10] J. E. Mooij, T. P. Orlando, L. Levitov, Lin Tian, Caspar H. van der Waal, and Seth Lloyd. Josephson Persistent-Current Qubit. *Science*, 285:1036, 1999.
- [11] Rutger Vrijen, Eli Yablonovitch, Kang Wang, Hong Wen Jiang, Alex Balandin, Vwani Roychowdhury, Tal Mor, and David DiVincenzo. Electron-spin-resonance transistors for quantum computing in silicon-germanium heterostructures. *Phys. Rev. A*, 62:012306, 2000.
- [12] Dieter Suter and Kyungwon Lim. Scalable architecture for spin-based quantum computers with a single type of gate. *Phys. Rev. A*, 65:052309, 2002.
- [13] T. D. Ladd, J. R. Goldman, F. Yamaguchi, Y. Yamamoto, E. Abe, and K. M. Itoh. All-Silicon Quantum Computer. *Phys. Rev. Lett.*, 89:017901, 2002.
- [14] Quantum Information Science and Technology Roadmapping Project. <http://qist.lanl.gov/>.
- [15] W. G. Unruh. Maintaining coherence in quantum computers. *Phys. Rev. A*, 51:992, 1995.
- [16] G. Massimo Palma, Kalle-Antti Suominen, and Artur K. Ekert. Quantum Computers and Dissipation. *Proc. Roy. Soc. A*, 452:567–584, 1996.

- [17] A. Wokaun and R. R. Ernst. The Use of Multiple Quantum Transitions for Relaxation Studies in Coupled Spin Systems. *Mol. Phys.*, 36:317–341, 1978.
- [18] Konstantin Pervushin, Roland Riek, Gerhard Wider, and Kurt Wüthrich. Attenuated T2 relaxation by mutual cancellation of dipole-dipole coupling and chemical shift anisotropy indicates an avenue to NMR structures of very large biological macromolecules in solution. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 94:12366–12371, 1997.
- [19] D. A. Lidar, I. L. Chuang, and K. B. Whaley. Decoherence Free Subspaces for Quantum Computation. *Phys. Rev. Lett.*, 81:2594–2597, 1998.
- [20] Daniel A. Lidar, Dave Bacon, Julia Kempe, and K. B. Whaley. Decoherence-free subspaces for multiple-qubit errors: (I) Characterization. *Phys. Rev. A*, 63:022306, 2001.
- [21] J. Kempe D. A. Lidar, D. Bacon and K. B. Whaley. Decoherence-free subspaces for multiple-qubit errors: (II) Universal, fault-tolerant quantum computation. *Phys. Rev. A*, 63:022307, 2001.
- [22] J. Kempe, D. Bacon, D. A. Lidar, and K. B. Whaley. Theory of Decoherence-Free Fault-Tolerant Universal Quantum Computation. *Phys. Rev. A*, 63:042307, 2001.
- [23] Peter W. Shor. Scheme for reducing decoherence in quantum computer memory. *Phy. Rev. A*, 52:R2493, 1995.
- [24] A. M. Steane. Error Correcting Codes in Quantum Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 77:793–797, 1996.
- [25] Lorenza Viola and Seth Lloyd. Dynamical suppression of decoherence in two-state quantum systems. *Phys. Rev. A*, 58:2733–2744, 1998.
- [26] P. Facchi, S. Tasaki, S. Pascazio, H. Nakazato, A. Tokuse, and D. A. Lidar. Control of decoherence: Analysis and comparison of three different strategies. *Phys. Rev. A*, 71:022302, 2005.
- [27] E. Fraval, M. J. Sellars, and J. J. Longdell. Dynamic Decoherence Control of a Solid-State Nuclear-Quadrupole Qubit. *Phys. Rev. Lett.*, 95:030506, 2005.
- [28] T. D. Ladd, D. Maryenko, Y. Yamamoto, E. Abe, and K. M. Itoh. Coherence time of decoupled nuclear spins in silicon. *Phys. Rev. B*, 71:014401, 2005.
- [29] Richard P. Feynman. *The character of physical law*. Penguin Books, 1992.
- [30] Richard P. Feynman. Simulating Physics with Computers. *Int. J. Theor. Phys.*, 21:467–488, 1982.
- [31] Paul Benioff. Quantum Mechanical Models of Turing Machines That Dissipate No Energy. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1581, 1982.
- [32] D. Deutsch. Quantum theory, the Church-Turing principle and the universal quantum computer. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 400:97, 1985.
- [33] Joachim Stolze and Dieter Suter. *Quantum Computing*. Wiley-VCH, 2004.
- [34] D. Deutsch. Quantum computational networks. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 425:73, 1989.
- [35] David P. Di Vincenzo. The physical implementation of quantum computation. *Fortschr. Phys.*, 48:771–783, 2000.

-
- [36] David P. Di Vincenzo. Quantum gates and circuits. *Proc. Roy. Soc. A*, 454:261–276, 1998.
- [37] Adriano Barenco, Charles H. Bennett, Richard Cleve, David P. DiVincenzo, Norman Margolus, Peter Shor, Tycho Sleator, John A. Smolin, and Harald Weinfurter. Elementary gates for quantum computation. *Phys. Rev. A*, 52:3457–3467, 1995.
- [38] J. A. Jones. NMR Quantum Computation. *Fortsch. Phys.*, 48:909, 2000.
- [39] D. V. Averin. Quantum nondemolition measurements of a qubit. *Phys. Rev. Lett.*, 88:207901, 2002.
- [40] David P. Di Vincenzo. Two-bit gates are universal for quantum computation. *Phys. Rev. A*, 51:1015, 1995.
- [41] H. D. Zeh. 2. Basic Concepts and Their Interpretation. In *Decoherence and the Appearance of a Classical World in Quantum Theory*. Springer-Verlag, 2003.
- [42] Juan Pablo Paz and Wojciech Hubert Zurek. Environment-induced Decoherence and the Transition From Quantum to Classical. *arXiv:quant-ph/0010011v1*, 2000.
- [43] E. Schrödinger. Die gegenwärtige Situation in der Quantenmechanik. *Die Naturwissenschaften*, 23:807–812; 823–828; 844–849, 1935.
- [44] N. A. Gershenfeld and I. L. Chuang. Bulk Spin-Resonance Quantum Computation. *Science*, 275:350, 1997.
- [45] David G. Cory, Amr F. Fahmy, and Timothy F. Havel. Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 94:1634–1639, 1997.
- [46] I. L. Chuang, N. Gershenfeld, M. G. Kubinec, and D. W. Leung. Bulk quantum computation with nuclear magnetic resonance: theory and experiment. *Proc. Roy. Soc. A*, 454:447–467, 1998.
- [47] N. Gershenfeld and I. L. Chuang. Quantum Computing with Molecules. *Sci. Am.*, page 50, June 1998.
- [48] M. Mehring. Concepts of Spin Quantum Computing. *Appl. Magn. Reson.*, 170:141–172, 1999.
- [49] D. G. Cory, R. Laflamme, E. Knill, L. Viola, T. F. Havel, N. Boulant, G. Boutis, E. Fortunato, S. Lloyd, R. Martinez, C. Negrevergne, M. Pravia, G. Sharf, G. Teklemariam, Y. S. Weinstein, and W. H. Zurek. NMR Based Quantum Information Processing: Achievements and Prospects. *Fortsch. Phys.*, 48:875, 2000.
- [50] R. Laflamme, E. Knill, D. G. Cory, E. M. Fortunato, T. Havel, C. Miquel, R. Martinez, C. Negrevergne, G. Ortiz, M. A. Pravia, Y. Sharf, S. Sinha, R. Somma, and L. Viola. Introduction to NMR Quantum Information Processing. *arXiv:quant-ph/0207172v1*, 2002.
- [51] Chandrasekhar Ramanathan, Nicolas Boulant, Zhiying Chen, David G. Cory, Isaac Chuang, and Matthias Steffen. NMR Quantum Information Processing. *QIP*, 3:15–44, 2004.
- [52] Warren S. Warren. The Usefulness of NMR Quantum Computing. *Science*, 277:1688–1690, 1997.
- [53] W. Harneit, C. Meyer, A. Weidinger, D. Suter, and J. Twamley. Architectures for a spin quantum computer based on endohedral fullerenes. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 233:453, 2002.

- [54] C. Negrevergne, T. S. Mahesh, C. A. Ryan, M. Ditty, F. Cyr-Racine, W. Power, N. Boulant, T. Havel, D. G. Cory, and R. Laflamme. Benchmarking quantum control methods on a 12-qubit system. *Phys. Rev. Lett.*, 96:170501, 2006.
- [55] Michael Mehring and Jens Mende. Spin-bus concept of spin quantum computing. *Phys. Rev. A*, 73:052303, 2006.
- [56] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Frank Laloë. *Quantum Mechanics Volume One*. John Wiley & Sons, 1977.
- [57] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Frank Laloë. *Quantum Mechanics Volume Two*. John Wiley & Sons, 1977.
- [58] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford, 1961.
- [59] C. P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Verlag, 1992.
- [60] Richard R. Ernst, Geoffrey Bodenhausen, and Alexander Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University Press Inc., New York, 1989.
- [61] Michael Mehring. *Principles of High Resolution NMR in Solids*. Springer-Verlag, 1983.
- [62] A. G. Redfield. The Theorie of Relaxation Process. *Adv. Magn. Reson.*, 1:1, 1965.
- [63] Charles P. Poole Jr. and Horacio A. Farach. *Relaxation in Magnetic Resonance*. Academic Press, Inc., 1971.
- [64] Hans Georg Krojanski and Dieter Suter. Scaling of Decoherence in Wide NMR Quantum Registers. *Phys. Rev. Lett.*, 93:090501, 2004.
- [65] W. S. Warren, S. Sinton, D. P. Weitekamp, and A. Pines. Selective Excitation of Multiple-Quantum Coherence in Nuclear Magnetic Resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1791–1794, 1979.
- [66] Yu-Sze Yen and A. Pines. Multiple-Quantum NMR in Solids. *J. Chem. Phys.*, 78:3579–3582, 1983.
- [67] Daniel P. Weitekamp. Time-Domain Multiple-Quantum NMR. *Adv. Magn. Res.*, 11:111–274, 1983.
- [68] H. Cho, D. G. Cory, and C. Ramanathan. Spin counting experiments in the dipolar-ordered state. *J. Chem. Phys.*, 118:3686–3691, 2003.
- [69] J. Baum, M. Munowitz, A. N. Garroway, and A. Pines. Multiple-Quantum Dynamics in Solid State NMR. *J. Chem. Phys.*, 83:2015–2025, 1985.
- [70] M. Munowitz, A. Pines, and M. Mehring. Multiple-Quantum Dynamics in NMR: A Direct Walk Through Liouville Space. *J. Chem. Phys.*, 86:3172–3182, 1987.
- [71] D. Suter, S. B. Liu, J. Baum, and A. Pines. Multiple Quantum NMR Excitation with a One-Quantum Hamiltonian. *Chem. Phys.*, 1987:103–109, 1987.
- [72] Robert Tycko. Selection Rules for Multiple Quantum NMR Excitation in Solids: Derivation from Time-Reversal Symmetry and Comparison with Simulations and ^{13}C NMR Experiments. *J. Magn. Res.*, 139:302–307, 1999.

-
- [73] D. Suter and J. G. Pearson. Experimental Classification of Multiple-Spin Coherence Under the Full Rotation Group. *Chem. Phys. Lett.*, 144:328–332, 1988.
- [74] U. Haeberlen and J. S. Waugh. Coherent Averaging Effects in Magnetic Resonance. *Phys. Rev.*, 175: 453–467, 1968.
- [75] J. S. Waugh, L. M. Huber, and U. Haeberlen. Approach to High-Resolution NMR in Solids. *Phys. Rev. Lett.*, 20:180–183, 1968.
- [76] D. P. Burum and W. K. Rhim. Analysis of multiple pulse NMR in solids III. *J. Chem. Phys.*, 71: 944–956, 1979.
- [77] D. P. Burum, M. Linder, and R. R. Ernst. Low-Power Multipulse Line Narrowing in Solid-State NMR. *J. Magn. Reson.*, 44:173, 1981.
- [78] P. Mansfield, M. J. Orchard, D. C. Stalker, and K. H. B. Richards. Symmetrized Multipulse Nuclear-Magnetic-Resonance Experiments in Solids: Measurement of the Chemical-Shift Shielding Tensor in Some Compounds. *Phys. Rev. B*, 7:90–105, 1973.
- [79] W.-K. Rhim, D. D. Elleman, and R. W. Vaughan. Analysis of multiple pulse NMR in solids. *J. Chem. Phys.*, 59:3740–3749, 1973.
- [80] W.-K. Rhim, D. D. Elleman, L. B. Schreiber, and R. W. Vaughan. Analysis of multiple pulse NMR in solids II. *J. Chem. Phys.*, 60:4595, 1974.
- [81] D. G. Cory, J. B. Miller, and A. N. Garroway. Time-Suspension Multiple-Pulse Sequences: Applications to Solid-State Imaging. *J. Magn. Res.*, 90:205–213, 1990.
- [82] B. C. Gerstein and C. R. Dybowski. *Transient techniques in N.M.R. of solids*. Academic Press, Inc., 1985.
- [83] Hans Georg Krojanski. Aufbau und Charakterisierung eines NMR-Spektrometers für Dekohärenzuntersuchungen in Kernspinsystemen, 2001.
- [84] Christian Steffen. Multipulstechniken beim Magic-Angle-Spinning unter dem Aspekt Quantencomputing, 2005.
- [85] Marko Lovrić. Dekohärenz in dipolar gekoppelten Spinsystemen, 2005.
- [86] Analog Devices. *CMOS 300 MSPS Quadrature Complete-DDS*, 2002.
- [87] J. D. Ellet Jr., M. G. Gibby, U. Haeberlen, L. M. Huber, M. Mehring, A. Pines, and J. S. Waugh. Spectrometers for Multiple-Pulse NMR. *Adv. Magn. Res.*, 5:117–176, 1971.
- [88] E. Fukushima and S. B. W. Roeder. *Experimental pulse NMR: a nuts and bolts approach*. Addison-Wesley, 1981.
- [89] Gary E. Maciel, Charles E. Bronnimann, and Bruce L. Hawkins. High-Resolution ^1H Nuclear Magnetic Resonance in Solids via CRAMPS. *Adv. Magn. Reson.*, 14:125, 1990.
- [90] Daniel W. Sinkovits and Mark S. Conradi. Improved rejection of transmitter noise: a convenient scheme with resonant crossed diodes. *J. Magn. Res.*, 171:11–14, 2004.
-

- [91] Marcus Eickhoff and Hans Georg Krojanski. *DDS Manual*. <http://e3.physik.uni-dortmund.de/~hansg/DDS-Manual.pdf>.
- [92] A. N. Garroway. Phase Enhancement for Precise Determination of Small Radiofrequency Phase Angles. *J. Magn. Reson.*, 63:504–511, 1985.
- [93] Analog Devices. *A Technical Tutorial on Digital Signal Synthesis*, 1999.
- [94] Meinberg Funkuhren. *Technische Daten GPS167BGT MQ-OCXO*, 2002.
- [95] P. Mansfield. Symmetrized Pulse Sequences in High-Resolution NMR in Solids. *J. Phy. C*, 4:1444–1452, 1971.
- [96] S. Idziak and U. Haeberlen. Design and Construction of a High Homogeneity RF Coil for Solid-State Multiple-Pulse NMR. *J. Magn. Resonan.*, 50:281–288, 1982.
- [97] A. F. Privalov, S. V. Dvinskikh, and H.-M. Vieth. Coil Design for Large-Volume High-B1 Homogeneity for Solid-State NMR Applications. *J. Magn. Res. A*, 123:157–160, 1996.
- [98] D. I. Hoult. The NMR Receiver: A Description and Analysis of Design. *Progr. NMR Spectr.*, 12:41–77, 1978.
- [99] M. Mehring and J. S. Waugh. Phase Transients in Pulsed NMR Spectrometers. *Rev. Sci. Instrum.*, 43:649–653, 1972.
- [100] Alexander J. Vega. Controlling the effects of pulse transients and RF inhomogeneity in phase-modulated multiple-pulse sequences for homonuclear decoupling in solid-state proton NMR. *J. Magn. Res.*, 170:22–41, 2004.
- [101] D. P. Burum, M. Linder, and R. R. Ernst. A New Tune-Up NMR Pulse Cycle for Minimizing and Characterizing Phase Transients. *J. Magn. Res.*, 43:463–471, 1981.
- [102] U. Haubenreisser and B. Schnabel. Accurate Phase Adjustment for Multiple Pulse NMR of Solids. *J. Magn. Res.*, 35:175–184, 1979.
- [103] J. Baum and A. Pines. NMR Studies of Clustering in Solids. *J. Am. Chem. soc.*, 108:7447–7454, 1986.
- [104] J. Baum, K. K. Gleason, A. Pines, A. N. Garroway, and J. A. Reimer. Multiple-Quantum NMR Study of Clustering in Hydrogenated Amorphous Silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 56:1377–1380, 1986.
- [105] D. N. Shykind, J. Baum, S.-B. Liu, and A. Pines. Phase-Incremented Multiple-Quantum NMR Experiments. *J. Magn. Res.*, 76:149–154, 1988.
- [106] Hans Georg Krojanski and Dieter Suter. Reducing Decoherence in Large NMR Quantum Registers. *Phys. Rev. A*, submitted.
- [107] Edward B. Fel'dman and Serge Lacelle. Multiple quantum nuclear magnetic resonance in one-dimensional quantum spin chains. *J. Chem. Phys.*, 107 (18):7067–7084, 1997.
- [108] M. Munowitz and A. Pines. Multiple-Quantum NMR. *Adv. Chem. Phys.*, 66:1, 1987.
- [109] Serge Lacelle. On the Growth of Multiple Spin Coherences in NMR of Solids. *Adv. Magn. Res.*, 16: 173–263, 1991.

-
- [110] Colan E. Hughes. Spin counting. *Progr. NMR Spectrosc.*, 454:301, 2004.
- [111] Raymond J. Abraham, Mark A. Warne, and Lee Griffiths. Proton chemical shifts in NMR spectroscopy. Part 7. C-C anisotropy and the methyl effect. *J. Chem. Soc. Perk. II*, page 31, 1997.
- [112] J. P. Amoureux, M. Bee, and J. C. Damien. Structure of Adamantane, $C_{10}H_{16}$, in the Disordered Phase. *Acta Cryst. B*, 36:2633, 1980.
- [113] David W. McCall and Dean C. Douglass. Nuclear Magnetic Resonance in Solid Adamantane. *J. Chem. Phys.*, 33:777, 1960.
- [114] George W. Smith. (Comments and Errata) On the Calculation of Second Moments of Nuclear Magnetic Resonance Lines for Large Molecules. Adamantane Molecule. *J. Chem. Phys.*, 35:1134, 1961.
- [115] H. A. Resing. NMR Relaxation in Adamantane and Hexamethylenetetramine: Diffusion and Rotation. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 9:101, 1969.
- [116] J. H. Van Vleck. The Dipolar Broadening of Magnetic Resonance Lines in Crystals. *Phys. Rev.*, 74:1168, 1948.
- [117] Asher Peres. What's Wrong with these Observables? *arXiv:quant-ph/0207020*, 2002.
- [118] C. Ramanathan, H. Cho, P. Cappellaro, G. S. Boutis, and D. G. Cory. Encoding multiple quantum coherences in non-commuting bases. *Chem. Phys. Lett.*, 369:311–317, 2003.
- [119] H. Cho, T. D. Ladd, J. Baugh, D. G. Cory, and C. Ramanathan. Multi-spin dynamics of the NMR free induction decay. *Phys. Rev. B*, 72:054427, 2005.
- [120] Jacco D. van Beek, Marina Carravetta, Gian Carlo Antonioli, and Malcolm H. Levitt. Spherical tensor analysis of nuclear magnetic resonance signals. *J. Chem. Phys.*, 122:244510, 2005.
- [121] C. S. Maierle and D. Suter. Size scaling of decoherence rates. In Gerd Leuchs and Thomas Beth, editors, *Quantum Information Processing*, pages 121–130. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [122] A. Fedorov and L. Fedichkin. Collective decoherence of nuclear spin clusters. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18:3217–3228, 2006.
- [123] Detlef Reichert and Günter Hempel. Receiver Imperfections and CYCLOPS: An Alternative Description. *Concepts in Magn. Resonan.*, 14(2):130–139, 2002.
- [124] Hans Georg Krojanski and Dieter Suter. Reduced Decoherence in Large Quantum Registers. *Phys. Rev. Lett.*, 97:150503, 2006.
- [125] R. Kimmich. *NMR Tomography Diffusometry Relaxometry*. Springer-Verlag, 1997.
- [126] D. M. Brink and G. R. Satchler. *Angular Momentum*. Oxford University Press Inc., New York, 1993.
- [127] William J. Thompson. *Angular Momentum*. Wiley-VCH, 2004.
- [128] R. M. Wilcox. Exponential Operators and Parameter Differentiation in Quantum Physics. *J. Math. Phys.*, 8:962, 1966.