

**Anwendungen der NMR-Spektroskopie:
Von der Strukturaufklärung
bis zum Quantencomputer**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich
Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Raimund Marx
aus Hanau

Frankfurt am Main
November 2001

D F 1

vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der
Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Walter Müller

Gutachter: Prof. Dr. Christian Griesinger und Prof. Dr. Steffen Glaser

Datum der Disputation: 18.02.2002

Für meine Eltern

„imagination is more important than knowledge“

Albert Einstein

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Prof. Dr. Steffen Glaser am Institut für Organische Chemie und Biochemie II der Technischen Universität München und Prof. Dr. Christian Griesinger^a der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Steffen Glaser für die Überlassung des Themas und die hervorragende Betreuung.

Für die Bereitstellung der exzellenten Ausstattung im Arbeitskreis und sein Interesse am Fortgang der Arbeit möchte ich mich bei Prof. Dr. Christian Griesinger bedanken.

Ich möchte auch Prof. Dr. Norbert Auner dafür danken, daß er mir nach dem Umzug des Arbeitskreises Griesinger nach Göttingen einen Laborplatz zur Verfügung gestellt hat, damit ich meine synthetischen Arbeiten in Frankfurt beenden konnte.

Mein Dank gilt auch der Firma Bruker Analytik GmbH sowie den Mitarbeitern Dr. Wolfgang Bermel und Dr. Rainer Kerssebaum für die Bereitstellung des DRX 400 und die Hilfe bei jeglichen Problemen mit der Spektrometer-Hard- und Software.

Weiterhin möchte ich mich bedanken bei:

- Amr F. Fahmy und John M. Myers von der Harvard-Universität für die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Quantenrechnens, insbesondere für die theoretische Ausarbeitung von konventionellen und thermischen Quantenalgorithmen [1–4].
- Marc Grundl für die vielen konstruktiven Diskussionen bezüglich der Synthese.
- Dr. Torsten Stein für die Präparation des Subtilosin A, die Aufnahme der Massenspektren und die gute Zusammenarbeit bei der Strukturaufklärung von Subtilosin A [5].

Den Mitgliedern der Arbeitskreise Glaser und Griesinger gilt mein Dank für das gute Arbeitsklima und die vielen konstruktiven Diskussionen.

^ajetzt Direktor des Max-Planck-Instituts für Biophysikalische Chemie in Göttingen

Ganz besonders danke ich meinen Eltern für ihre Unterstützung in jeder Hinsicht, die mir dieses Studium erst ermöglicht hat.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Strukturaufklärung des Peptid-Antibiotikums Subtilosin A	3
1.1 Einleitung	3
1.2 Isolierung und Analytik	4
1.2.1 Gewinnung von Subtilosin A	4
1.2.2 Massenspektren	4
1.2.3 Mercaptoethanol-Additionen	5
1.2.4 NMR-Spektren	7
1.3 Strukturrechnung	7
1.4 Entstehung der interresidualen Brücken	13
1.5 Zusammenfassung und Ergebnisse	13
2 Mechanik und Quantenmechanik	15
2.1 Vergleich verschiedener gekoppelter Systeme	15
2.2 Das neue Pendelsystem	19
2.3 Das System aus drei Spins	20
2.4 TOCSY-Experimente	21
2.5 Pendel-Experimente	22
2.6 Vergleich der Pendel- und TOCSY-Experimente mit der Theorie	23
2.7 Relevanz dieses Vergleiches	28
2.8 Zusammenfassung und Ergebnisse	31
3 Der Quantencomputer	33
3.1 Einführung	33
3.1.1 Eine „relativ anschauliche“ Beschreibung von Quan- tencomputern	33

3.1.2	Eine „wissenschaftlichere“ Beschreibung von Quantencomputern	36
3.2	Die molekulare „Hardware“ des Quantencomputers	45
3.2.1	Design des Moleküls	45
3.2.2	Synthese der molekularen „Hardware“	48
3.2.3	Kopplungstopologie	51
3.3	Quantenrechnen mit dem pseudo-reinen Zustand	52
3.3.1	Aufgabenstellung: Lösung des Deutsch-Problems	52
3.3.2	Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus	53
3.3.3	Erwartungswert-Quantencomputer und der pseudo-reine Zustand	57
3.3.4	NMR-Implementierung	58
3.3.5	Zusammenfassung und Ergebnisse	66
3.4	Quantenrechnen mit dem thermischen Zustand	67
3.4.1	Nachteile des pseudo-reinen Zustands	67
3.4.2	Ein neuer Quantenalgorithmus für Quantencomputer im thermischen Zustand	69
3.4.3	Deutsch-Jozsa-Algorithmus für Quantencomputer im thermischen Zustand	78
3.4.4	Experimentelle NMR-Implementierung des neuen Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus	80
3.4.5	Zusammenfassung und Ergebnisse	96
Literatur		97
Anhang		103
A Vergleich verschiedener gekoppelter Systeme		103
A.1	Experimentelle Details der Bestimmung des TOCSY-Transfers	103
A.2	Herleitung einer neuen Erhaltungsgröße für ein System von drei gekoppelten Pendeln	105
B Experimentelle Details des 5-Qubit-NMR-Quantencomputers		109
B.1	Mehrfach rotierendes Koordinatensystem	109
B.2	Quantenrechnen mit dem pseudo-reinen Zustand	110
B.2.1	Puls-Parameter	110
B.2.2	Erzeugung der Operatoren für den pseudo-reinen Zustand	111

B.2.3	Vereinfachung der Pulssequenz für f_b	112
B.3	Quantenrechnen mit dem thermischen Zustand	113
B.3.1	Puls-Parameter	113
B.3.2	Ablauf des Quantenalgorithmus zur Unterscheidung von f'_0 und $f'_{1:3}$	113
B.3.3	Zerlegung von $H'_{f'_{1:3}}$ in Produktoperatoren	123
Lebenslauf		131

Abbildungsverzeichnis

1.1	Präpropeptid-Aminosäuresequenz	3
1.2	Massenspektrum von Subtilosin A	5
1.3	Massenspektrum der Mercaptoethanol-Addukte	6
1.4	Ergebnis der Strukturrechnung ohne interresiduale Brücken . .	9
1.5	Strukturhypothese für Subtilosin A	10
1.6	Die dreidimensionale Faltung von Subtilosin A	10
1.7	Vergleich der Strukturen mit und ohne interresiduale Brücken	12
2.1	Schema eines Systems aus drei gekoppelten Federpendeln . . .	15
2.2	Photo des neuen Pendelsystems	20
2.3	Strukturformel von Vinyl-Magnesiumbromid	21
2.4	Vergleich des TOCSY-Transfers mit dem Energietransfer im Pendelsystem Teil 1	25
2.5	Vergleich des TOCSY-Transfers mit dem Energietransfer im Pendelsystem Teil 2	26
2.6	Vergleich des TOCSY-Transfers mit dem Energietransfer im Pendelsystem Teil 3	27
2.7	Die Erhaltungsgröße K im Grenzfall großer Eigenfrequenzen und im realen Pendelsystem	30
3.1	Graphische Darstellung des Grover-Algorithmus	40
3.2	Schritt 1 des Molekül-Designs	45
3.3	Schritt 2 des Molekül-Designs	45
3.4	Schritt 3 des Molekül-Designs	46
3.5	Schritt 4 des Molekül-Designs	46
3.6	Schritt 5 des Molekül-Designs	46
3.7	Schritt 6 des Molekül-Designs	47
3.8	Synthese von BOC-Gly-F	51
3.9	Kopplungstopologie von BOC-Gly-F	52

3.10	NMR-Pulssequenz für das CNOT ₁₂ -Gatter	60
3.11	Schematische Darstellung der Pulssequenz für $\tilde{U}(f_b)$	61
3.12	Pulssequenz für $\tilde{U}(f_b)$	62
3.13	Experimentelle Ergebnisse des Deutsch-Jozsa-Algorithmus	66
3.14	Schritt 1 der Herleitung einer Pulssequenz für $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$	86
3.15	Schritt 2 der Herleitung einer Pulssequenz für $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$	87
3.16	Schritt 3 der Herleitung einer Pulssequenz für $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$	87
3.17	Schritt 4 der Herleitung einer Pulssequenz für $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$	88
3.18	Schritt 5 der Herleitung einer Pulssequenz für $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$	89
3.19	Schritt 6 der Herleitung einer Pulssequenz für $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$	90
3.20	Pulssequenz für die Implementierung des Hamiltonoperators $H'_{f_{1:3}}$	91
3.21	Experimentelle Ergebnisse des mit dem thermischen Zustand beginnenden Deutsch-Jozsa-Algorithmus	92
3.22	Pulssequenz für die Umwandlung der nicht detektierbaren Pro- duktoperatoren (nach Anwendung von $H'_{f_{1:3}}$) in detektierbare	93
3.23	Spektren von zusätzlichen Experimenten, die zeigen, daß die Pulssequenz für $H'_{f_{1:3}}$ wirklich diesen Operator implementiert	94

Tabellenverzeichnis

1.1	Strukturrechnungen mit und ohne interresiduale Brücken	11
2.1	Vergleich des Pendel- und des Spinsystems	17
2.2	Die Übertragung der Zuordnungstabelle auf Systeme von vier Pendeln bzw. Spins verursacht Probleme	18
2.3	Skalierung der Kopplungen im Spinsystem auf Werte, die im Pendelsystem implementiert werden konnten	22
3.1	Physikalische Realisierungen von Quantencomputern	36
3.2	Einige Funktionswerte von $f(x) = 11^x \bmod 15$	42
3.3	Larmor-Präzessionsfrequenzen und chemische Verschiebungen von BOC-Gly-F	52
3.4	Liste der Operatoren des pseudo-reinen Zustandes, die bei An- wendung der Funktionen f_0 oder f_b zu detektierbarem Signal führen.	64
3.5	Beispiel einer <i>speziellen (1:3)</i> -Funktion	71
3.6	Definition der Funktionen f_k und $f_{1:3}$	71
3.7	Wiederholung des Beispiels einer <i>speziellen (1:3)</i> -Funktion	79
3.8	Eine <i>ausgeglichene</i> Funktion als Teil der Definition einer <i>spe- ziellen (1:3)</i> -Funktion	79
3.9	Wahrheitstabelle der <i>konstanten</i> Funktion f_0 und der <i>ausge- glichenen Funktion</i> f_a	81
3.10	Wahrheitstabelle der <i>konstanten</i> Funktion f'_0 und der <i>speziel- len (1:3)</i> -Funktion $f'_{1:3}$	81
3.11	Zuordnungstabelle für die experimentelle Implementierung von $H'_{f'_{1:3}}$ auf einem 5-Qubit-NMR-Quantencomputer	85
3.12	Alle im Rahmen des Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus mit dem thermischen Zustand durchgeführten Experimente	95

Einleitung

Die NMR-Spektroskopie hat viele verschiedene Anwendungsgebiete. Meistens wird sie für die Analyse chemischer Verbindungen und dabei insbesondere für die Strukturbestimmung von Makromolekülen genutzt. Diese Dissertation beschäftigt sich im 1. Teil mit der Strukturanalyse eines Peptid-Antibiotikums: Es handelt sich dabei um Subtilosin A, ein zyklisches Peptid, das vom Bodenbakterium *Bacillus subtilis* erzeugt wird. Der erste Schritt bei solch einer Strukturbestimmung ist die Aufnahme von mehrdimensionalen NMR-Spektren, die eine Zuordnung der Larmor-Präzessionsfrequenzen zu den entsprechenden Kernspins ermöglicht. Im homonuklearen Fall kommen dabei meist COSY- und TOCSY-Experimente^b zum Einsatz. Bei letzteren hängt die Information, die man aus diesen Spektren gewinnen kann, entscheidend von der gewählten Mischzeit ab. Um keine wertvolle Spektrometer-Meßzeit zu verschwenden, ist es deshalb ratsam, sich vor der Aufnahme des Spektums zu überlegen, welche gekoppelten Spinsysteme zu erwarten sind und wie lange dementsprechend die Mischzeit sein muß, damit die gewünschten Informationen ermittelt werden können. Liegen komplexe Spinsysteme vor, können Computersimulationen bei dieser Entscheidung helfen. Bei den recht häufig vorkommenden 3-Spin-Systemen gibt es sogar analytische Lösungen, die den TOCSY-Transfer in Abhängigkeit von der Mischzeit beschreiben [6, 7]. Für das noch einfachere 2-Spin-System wurde berichtet [8], daß der TOCSY-Transfer im Spinsystem analog dem Energietransfer in einem System von zwei gekoppelten Pendeln ist. Im Rahmen dieser Dissertation (2. Teil) sollte deshalb untersucht werden, ob diese Analogie auch auf ein 3-Spin-/Pendel-System erweiterbar ist und inwieweit sie in der Lage ist, die quantitativen Eigenschaften der verschiedenen Systeme zu beschreiben. Da die NMR-Spektroskopie eine quantenmechanische Methode ist, kann man sie nicht nur in der Analytik, sondern auch im Bereich des Quantenrech-

^bDetails hierzu finden sich im Abschnitt 1.2.4 ab Seite 7.

nens (*Quantum Computing*) verwenden. Die Idee eines Quantencomputers ist schon fast 20 Jahre alt^c. Aber es dauerte über 10 Jahre, bis die ersten Quantencomputer realisiert wurden. Es gibt viele verschiedene Möglichkeiten, Quantencomputer physikalisch zu realisieren. Die NMR-Spektroskopie ist dabei diejenige Methode, die derzeit die größten Erfolge vorweisen kann. Trotzdem sind alle derzeit verfügbaren NMR-Quantencomputer noch weit von einer praktischen Anwendung entfernt. Die hier vorliegende Dissertation beschreibt im 3. Teil neue Forschungsergebnisse, die einige Hürden auf dem Weg zu größeren Quantencomputern überwinden.

^cRichard Feynman erkannte, daß man Quantensysteme mit „klassischen“ Computern nur sehr ineffizient simulieren konnte. Deshalb entwickelte er 1982 die Idee eines Computers, der auf den Prinzipien der Quantenmechanik beruht und damit Quantensysteme effektiv simulieren kann [9].

Teil 1

Strukturaufklärung des Peptid-Antibiotikums Subtilosin A

1.1 Einleitung

Subtilosin A wird vom Bodenbakterium *Bacillus subtilis* erzeugt. Seine erste Beschreibung erfolgte 1985 durch Babasaki *et al.* [10], die bereits erkannten, daß es sich bei Subtilosin A um einen Makrozyklus aus 35 Aminosäuren handelt, der mehrere unbekannte posttranslationale Modifikationen enthält. Heute ist die Gensequenz von *Bacillus subtilis* bekannt: Das *sbo*-Gen kodiert ein Präpropeptid aus 43 Aminosäuren:

-8 -1 +1 5 10 15 20 25 30 35
MKKAVIVE NKGCATCSIGAACLVDGPIPDFEIAGATGLFGLWG

Abbildung 1.1: Präpropeptid-Aminosäuresequenz: Das Propeptid ist in Fettdruck dargestellt und seine Aminosäuren sind durchnummeriert.

Wie bereits Babasaki *et al.* [10] vermuteten, wird die ungewöhnlich kurze und aus nur acht Aminosäuren bestehende Führungssequenz abgespalten, so daß das *sbo*-Propeptid aus 35 Aminosäuren übrigbleibt. Dieses Propeptid wird anschließend posttranslational modifiziert. Da in der Aminosäureanalytik die Phenylalanine und Thr28 fehlen und die Mercaptoethanol-Additionen (siehe Abschnitt 1.2.3 auf Seite 5) drei Thioether-Brücken nachweisen, kann man

insgesamt von einer Modifikation folgender Aminosäuren ausgehen: Cys4, Cys7, Cys13, Phe22, Thr28 und Phe31.

1.2 Isolierung und Analytik

1.2.1 Gewinnung von Subtilosin A

Das Rohprodukt wurde aus einer Kultur von *Bacillus subtilis* ATCC 6633 gewonnen. Das Peptid-Antibiotikum wurde anschließend mittels einer mehrstufigen *Reversed Phase*-Chromatographie und HPLC aufgereinigt. Insgesamt konnten 12 mg Subtilosin A aus einer Kultur von 1,2 Litern isoliert werden. Die Reinheit des so gewonnenen Peptids konnte mittels Rechromatographie ermittelt werden und war größer als 95%.

1.2.2 Massenspektren

Für die Aufnahme der DE-MALDI-TOF-Massenspektren^a wurde ein Voyager-RP-DE-Massenspektrometer der Firma Per Septive Biosystems, Framingham, MA, U.S.A. verwendet. Dabei kam ein 337 nm Stickstoff-Laser für die Verdampfung und Ionisation zum Einsatz. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV, und die Wartezeit wurde auf 250 ns eingestellt. Die gefriergetrockneten Peptid-Fractionen wurden in einer Mischung aus 70% Acetonitril, 0,1% Trifluoressigsäure und 29,9% Wasser gelöst. Diese Lösung wurde dann 1:1 mit der Matrix-Flüssigkeit verdünnt. Diese besteht aus einer 20 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ konzentrierten Lösung von α -Cyano- β -hydroxy-Zimtsäure in der schon oben erwähnten Mischung aus Acetonitril, Trifluoressigsäure und Wasser. Um das Signal-zu-Rauschen der Massenspektren zu erhöhen, wurden jeweils 100 bis 200 Einzelspektren addiert.

Aus den drei starken Signalen bei $m/z = 3400,7 \text{ Da} \pm 0,4 \text{ Da}$ für das protonierte Subtilosin A, $m/z = 3422,7 \text{ Da} \pm 0,4 \text{ Da}$ für das Natrium-Addukt und $m/z = 3438,6 \text{ Da} \pm 0,4 \text{ Da}$ für das Kalium-Addukt konnte eine Masse von 3399,7 Da für das ungeladene Subtilosin A ermittelt werden.

^aDE: delayed extraction; MALDI: matrix-assisted laser desorption and ionization; TOF: time-of-flight

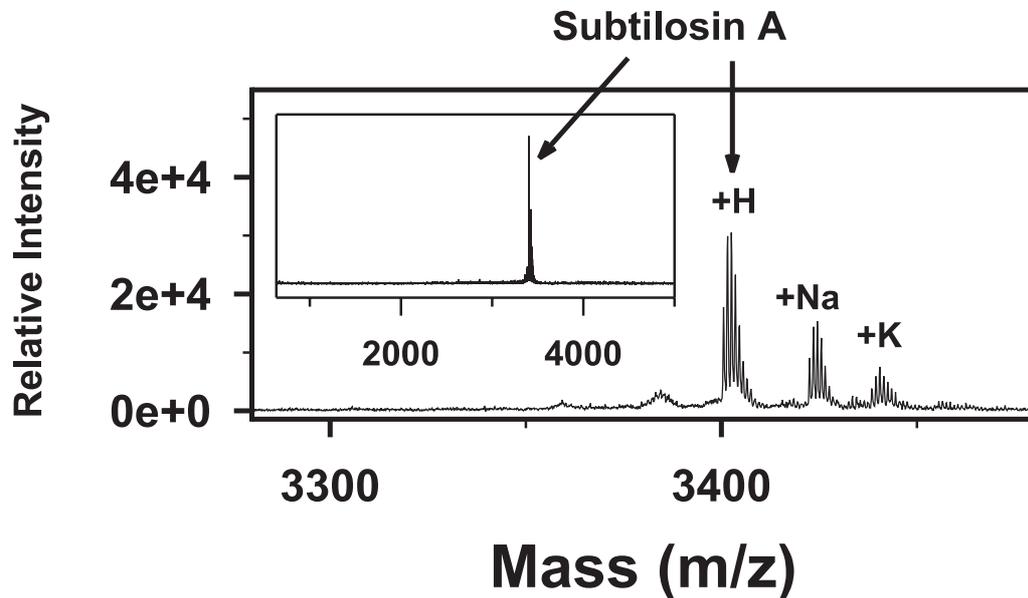


Abbildung 1.2: Ausschnitt aus dem Massenspektrum von Subtilosin A.

1.2.3 Mercaptoethanol-Additionen

Analog der Vorschrift von Meyer *et al.* [11] wurden 30 μg Subtilosin A mit 80 μl Ethanol, 65 μl 5 M Natronlauge, 60 μl 2-Mercaptoethanol und 400 μl Wasser eine Stunde lang auf 110°C erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 10 μl Essigsäure gequencht. Butanolische Extrakte wurden getrocknet und mittels MALDI-TOFMS analysiert.

Im resultierenden Massenspektrum, das in Abbildung 1.3 auf Seite 6 gezeigt ist, erkennt man vier Serien, die jeweils ein bis sechs Mercaptoethanol-Addukte aufweisen: Diese Serien kann man nur durch die Anwesenheit von drei Thioether-Bindungen erklären. Wenn Mercaptoethanol eine Thioether-Bindung angreift, wird diese aufgebrochen, und es bilden sich ein Ethyl-Thioether und ein Thiol [11, 12]. Das neu entstandene Thiol kann dann mit einem weiteren Molekül Mercaptoethanol unter Ausbildung einer Disulfid-Bindung reagieren:

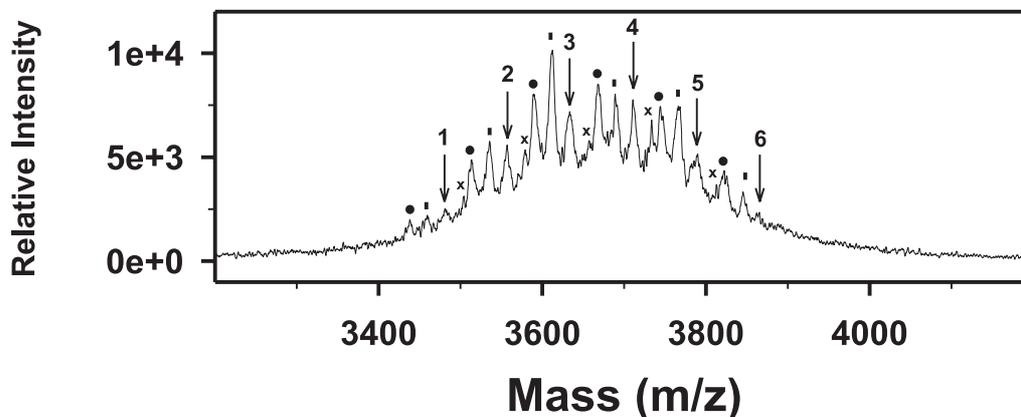


Abbildung 1.3: Massenspektrum der Mercaptoethanol-Addukte von Subtilosin A: Die Pfeile zeigen die protonierten Spezies der unterschiedlichen Addukte an, wobei die Zahl die jeweilige Anzahl der Mercaptoethanol-Additionen angibt. Diese Serie wiederholt sich in den mit „x“ gekennzeichneten Natrium-Addukten. Beide Serien treten auch noch zusätzlich in einer decarboxylierten Form auf. Die protonierten Spezies sind dabei mit einem ausgefüllten Kreis, die Natrium-Addukte mit dicken senkrechten Strichen markiert.

Um die Relevanz dieser Ergebnisse zu überprüfen, wurden zwei Blindproben durchgeführt:

- Erhitzt man Subtilosin A in Wasser eine Stunde lang auf 100°C und trocknet es anschließend, so erhält man das gleiche Massenspektrum wie für unbehandeltes Subtilosin A.
- Ersetzt man bei der oben beschriebenen Reaktion das Mercaptoethanol durch Ethanol, so erhält man zusätzlich Signale für decarboxylierte und dehydratisierte Spezies von Subtilosin A: So finden sich Signale bei 3356,7 Da (protoniert und decarboxyliert), 3378,7 Da (das entsprechende Natrium-Addukt), 3396,6 Da (das entsprechende Kalium-Addukt) und bei 3338,7 Da (protoniert, decarboxyliert und dehydratisiert). Es finden sich aber keine Signale von hydrolysiertem Subtilosin A, d.h. die Annahme von Babasaki *et al.* [10], daß Subtilosin A einen Thioester enthalten würde, ist somit sehr unwahrscheinlich, da dieser in alkalischen Medien hydrolysieren und sich somit im Massenspektrum durch eine Verschiebung um +18 Masseneinheiten verraten würde.

1.2.4 NMR-Spektren

Subtilosin A ist ein hydrophobes Peptid, dessen Löslichkeit in Wasser dementsprechend sehr gering ist. Es ist aber sehr gut in Dimethylsulfoxid (DMSO) löslich. Solche Lösungen behalten auch nach mehrwöchiger Lagerung bei 27°C ihre antibiotische Wirkung. Somit eignen sich solche Lösungen für die Strukturanalyse mittels der NMR-Spektroskopie: 12 mg Subtilosin A wurden in 300 μ l DMSO- d_6^b gelöst. Die resultierende 11,8 mM Lösung wurde in ein Shigemi-NMR-Röhrchen abgefüllt und NMR-spektroskopisch untersucht. Dazu verwendeten wir ein Bruker *Avance* DRX600 Spektrometer mit einem 5 mm (^1H , ^{13}C , ^{15}N) *triple resonance* Probenkopf mit Gradienten. Bei 300 K wurden folgende Spektren aufgenommen: DQF-COSY (double quantum filtered correlation spectroscopy [13]), TOCSY (total correlation spectroscopy [14]), und NOESY (nuclear Overhauser enhancement spectroscopy [15]). Die Mischzeiten variierten von 60 - 100 ms für die TOCSY- und von 100 - 200 ms für die NOESY-Experimente.

Die Anzahl der $\text{H}^N\text{H}^\alpha$ -Kreuzsignale war konsistent mit einem Peptid, das aus 35 Aminosäuren besteht. Es konnte jedoch keine vollständige Zuordnung aller Kreuzsignale erreicht werden, da Subtilosin A aus zwei spektroskopisch unterschiedlichen Teilen besteht: Der erste Teil beinhaltet die Aminosäuren 13 bis 24. In ihm konnte eine sequenzielle Zuordnung mittels interresidualen NOE-Kreuzsignalen erreicht werden. Dieser Teil scheint also bezüglich des Rückgrates und der Seitenketten gut strukturiert zu sein. Der zweite Teil von Subtilosin A besteht aus allen anderen Aminosäuren. Dieser Teil scheint — zumindest bezüglich der genauen Position der Wasserstoffatome — schwächer strukturiert bzw. dynamisch zu sein, denn seine Protonen zeigen sehr wenig interresiduale NOE-Kreuzsignale. Somit konnte dieser Teil des Peptids auch nur teilweise zugeordnet werden. Trotzdem konnte insgesamt eine für die Bestimmung der Faltung von Subtilosin A ausreichende Anzahl von Signalen zugeordnet und ausgewertet werden.

1.3 Strukturrechnung

Proton-Proton-Abstände wurden aus den Integralen der zugeordneten NOE-Kreuzsignale ermittelt, wobei das NOESY-Spektrum mit einer Mischzeit von 150 ms zugrundegelegt wurde, da hier Spindiffusionseffekte vernachlässigbar

^bHexadeutero-Dimethylsulfoxid, Merck, 99,95% D

waren. Insgesamt wurden 291 eindeutige und 57 mehrdeutige Distanzen ermittelt.

Für die erste Strukturrechnung wurde zunächst eine zufällige Struktur des Subtilosin-Makrozyklus erzeugt, wobei keine Seitenketten-Modifikationen berücksichtigt wurden. Ausgehend von dieser Startstruktur und den ermittelten Interproton-Distanzen wurden nun mit Hilfe des Programms X-PLOR [16] 100 Strukturen berechnet. Die Rückgratstruktur konvergierte dabei sehr gut, und der Rückgrat-RMSD-Wert^c der 10 energieärmsten Strukturen betrug lediglich 0,67 Å. Im Gegensatz dazu waren die Seitenketten deutlich variabler. Subtilosin A beinhaltet viele kleine Aminosäuren (7 Mal Glycin und 5 Mal Alanin), die über das ganze Molekül verteilt sind und damit eine hohe Flexibilität des Peptids ermöglichen. Die makrozyklische Struktur dagegen schränkt den Konformationsraum des Rückgrates stark ein. Dies könnte die gute Konvergenz der Rückgratstruktur bei gleichzeitiger Varianz der Seitenketten erklären. Eine Überlagerung der 10 besten Strukturen aus dieser ersten Strukturrechnung ist in der Abbildung 1.4 auf Seite 9 zu sehen.

Eine Analyse der Strukturen zeigt, daß sich gerade diejenigen Aminosäuren räumlich nahe kommen, von denen man annimmt, daß sie modifiziert sind. Dabei bilden immer genau zwei Aminosäuren ein räumlich benachbartes Paar: Cys4—Phe31, Cys7—Thr28 und Cys13—Phe22. Dies legt die Vermutung nahe, daß diese Paare bei formaler Abspaltung von je einem Wasserstoffatom pro Aminosäure interresiduale Brücken bilden. Dies wäre auch konsistent mit der ermittelten Masse von 3399,7 Da \pm 0,4 Da^d. Dies führt zu der in Abbildung 1.5 auf Seite 10 gezeigten Darstellung der Konstitution von Subtilosin A.

^croot mean square deviation

^dDie theoretische Masse für ein derartig verbrücktes Subtilosin A beträgt 3399,6 Da.

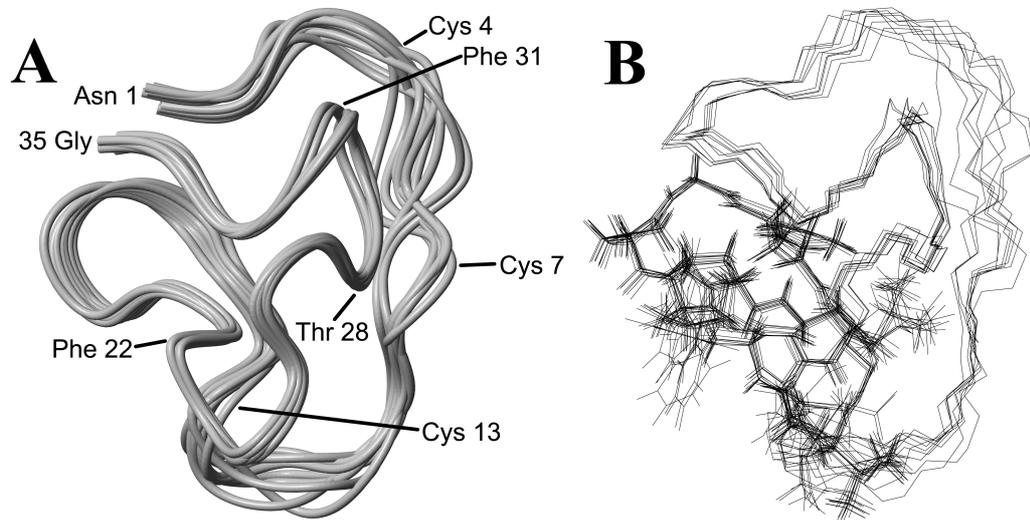


Abbildung 1.4: Ergebnis der Strukturrechnung ohne interresiduale Brücken: (A) *Ribbon*-Darstellung der 10 energieärmsten Strukturen. Die Strukturen wurden so überlagert, daß die Rückgrat-Atome einen minimalen RMSD-Wert (0,67 Å) ergaben. (B) Es werden die gleichen 10 energieärmsten Strukturen wie in (A) gezeigt. Alle Rückgrat-Atome sind zu sehen. Bezüglich der Seitenketten sind jedoch lediglich die Aminosäuren 13 bis 24 sichtbar.

Um diese Strukturhypothese zu testen, führten wir weitere Strukturrechnungen durch, wobei wir verschiedene interresiduale Brücken festlegten: Die Schwefelatome von Cys4 und Cys13 wurden direkt mit den C²-, C³- oder C⁴-Atomen von Phe31 und Phe22 verbunden (Nomenklatur der aromatischen Kohlenstoffatome entspricht der aus [17]). Das Schwefelatom von Cys7 wurde mit dem C^β- oder dem Sauerstoffatom von Thr28 verbunden. In allen sechs^e Strukturrechnungen erhielten wir gut konvergierende Rückgratstrukturen. Als Beispiel sei in Abbildung 1.6 auf Seite 10 das Strukturensamble gezeigt, dessen beste Struktur die niedrigste Energie hat.

^eWenn das Schwefelatom von Cys4 mit dem Cⁱ-Atom von Phe31 verbunden ist, geht man davon aus, daß auch das Schwefelatom von Cys13 mit dem Cⁱ-Atom von Phe22 verbunden ist.

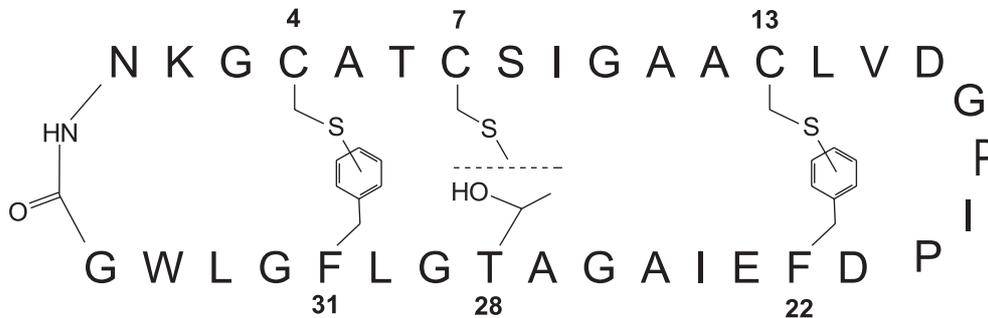


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Strukturhypothese für Subtilosin A, basierend auf der ermittelten Masse, den chemischen Eigenschaften und der ersten Strukturrechnung.

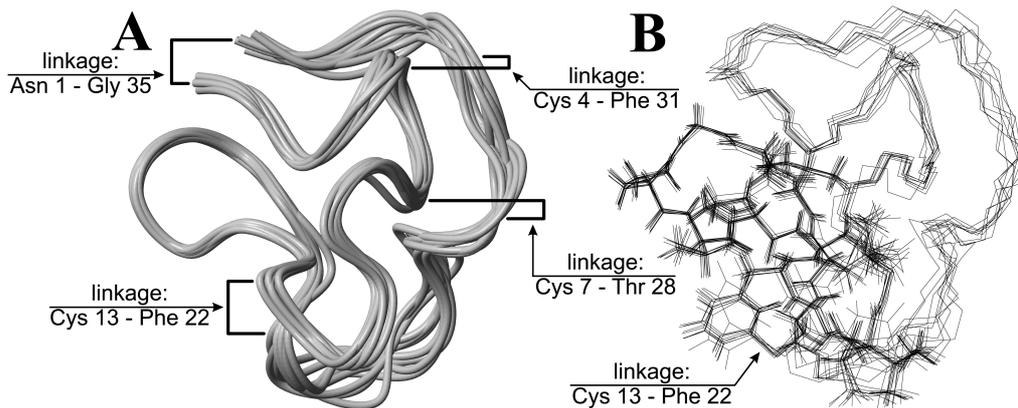


Abbildung 1.6: Die dreidimensionale Faltung von Subtilosin A: Als repräsentatives Beispiel werden hier die Strukturen gezeigt, bei denen die C²-Atome (meta) der Phenylalanine mit den entsprechenden Schwefelatomen der Cysteine und das Sauerstoffatom des Threonins mit dem Schwefelatom des entsprechenden Cysteins verbunden sind. **(A)** *Ribbon*-Darstellung der 10 energieärmsten Strukturen. Die Klammern symbolisieren die interresiduellen Brücken. Die Strukturen wurden so überlagert, daß die Rückgrat-Atome einen minimalen RMSD-Wert (0,56 Å) ergaben. **(B)** Es werden die gleichen 10 energieärmsten Strukturen wie in **(A)** gezeigt. Die Thioether-Bindung zwischen Cys13 und Phe22 ist hervorgehoben. Alle Rückgrat-Atome sind zu sehen. Bezüglich der Seitenketten sind jedoch wieder lediglich die Aminosäuren 13 bis 24 sichtbar.

Die interresidual verbrückten Strukturen weisen vergleichbare RMSD-Werte und Energien auf wie die unverbrückten Strukturen. Außerdem bleibt die Struktur bei Einführung der Brücken fast vollständig erhalten. Dies ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 1.1: Strukturrechnungen mit und ohne interresiduale Brücken

Cys7—Thr28	Cys4—Phe31 und Cys13—Phe22	Rückgrat RMSD ^a [Å]	Rückgrat RMSD für gemischte Superpositionen ^b [Å]	Energie der besten Struktur ^c
no bond	no bond	0,67	—/—	823
S—O	S—C ³	0,56	0,89	907
S—C ^β	C—C ³	0,53	0,90	928
S—O	S—C ⁴	0,56	0,77	930
S—O	S—C ²	0,52	0,86	953
S—C ^β	S—C ⁴	0,61	0,83	968
S—C ^β	S—C ²	0,73	0,92	1008

^aBerechnet für eine Überlagerung der 10 energieärmsten Strukturen.

^bBerechnet für eine Überlagerung der 5 energieärmsten Strukturen von Subtilosin A ohne interresiduale Brücken und der 5 energieärmsten Strukturen mit den entsprechenden Brücken.

^cDie Energie ist in beliebigen Einheiten angegeben.

Man sieht sehr schön, daß sich der RMSD-Wert nur geringfügig erhöht, wenn man von einer reinen Überlagerung von Strukturen ohne interresiduale Brücken zu einer gemischten Überlagerung von Strukturen mit und ohne Brücken geht. Die Strukturen sind somit fast identisch. Um dies noch anschaulicher darzustellen, sind in der Abbildung 1.7 auf Seite 12 die energieärmsten Strukturen aus vier verschiedenen Strukturrechnungen mit und ohne Brücken gezeigt.

Um die Aussagekräftigkeit dieser Strukturrechnungen zu überprüfen, führten wir auch eine weitere Serie von Rechnungen durch, die andere prinzipiell mögliche interresiduale Brücken beinhalten. Wenn man das an der Brücke beteiligte Atom ändert und z.B. das Schwefelatom des Cysteins an das C^α- oder C^β-Atom des Phenylalanins bindet oder wenn man das Cys7-Schwefelatom mit dem C^α- oder C^γ-Atom von Thr28 verbindet, so erhält man weiterhin konvergierende Rückgratstrukturen. Die Energien dieser Strukturen sind

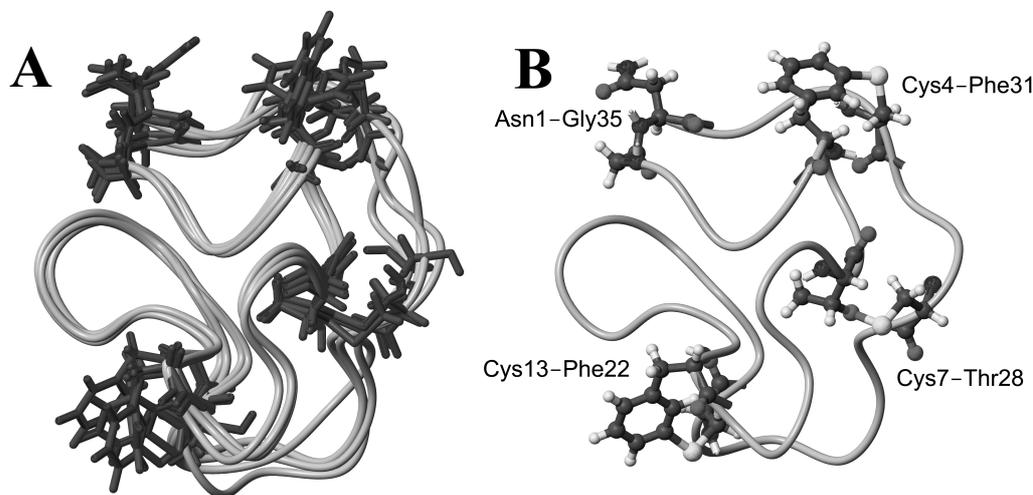


Abbildung 1.7: Vergleich der Strukturen mit und ohne interresiduale Brücken: (A) Aus vier verschiedenen Strukturrechnungen (a-d) wurde jeweils die energieärmste Struktur ausgewählt. Diese vier Strukturen sind überlagert dargestellt. Lediglich die Aminosäuren 1, 4, 7, 13, 22, 28, 31 und 35, die an den interresidualen Brücken beteiligt sind, sind vollständig gezeigt. Der Rest des Peptids ist in der *Ribbon*-Darstellung zu sehen: a) keine Thioether-Brücken; b) Thioether-Brücke zwischen Cys4-S und Phe31-C² (ortho) und Cys13-S und Phe22-C² (ortho), Thioperoxo-Brücke (-S-O-) zwischen Cys7 und Thr28; c und d) Brücken analog zu Derivat b, wobei die Thioether-Bindungen hier C³ (meta) bzw. C⁴ (para) an Stelle von C² beinhalten. (B) Als Beispiel ist die Struktur c der links gezeigten Überlagerung einzeln als kombinierte *Ribbon*-/ Kugel-Stab-Darstellung gezeigt.

aber deutlich größer als diejenigen der in der Tabelle aufgeführten Derivate. Wenn man Brücken zwischen anderen Paaren als den oben beschriebenen (Cys4—Phe31, Cys7—Thr28 und Cys13—Phe22) bildet, so führt die entsprechende Strukturrechnung nicht mehr zu einer konvergierenden Rückgratstruktur.

Es wurden auch HMBC-Spektren (heteronuclear multiple bond correlation spectroscopy [18]) mit verschiedenen Mischzeiten bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Leider war aber in allen Fällen das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis nicht ausreichend, um klare Aussagen über die interresidualen Brücken treffen zu können.

1.4 Entstehung der interresidualen Brücken

Innerhalb des Operons, welches das Gen für Subtilosin A enthält, findet sich auch das Gen *ywiA*. Dieses ist stark homolog zu Sulfatasen und Proteinen, die in der Biosynthese des Häms oder von „Pyrrol-Chinolin-Chinon“ beteiligt sind [19, 20]. Somit wäre das Produkt von *ywiA* ein guter Kandidat für die Erzeugung der intermolekularen Thioether-Brücken. Im allgemeinen sind Thioether-Brücken ein Merkmal der Lantibiotika, einer großen Klasse von Peptid-Antibiotika, in denen Cysteine mit zuvor dehydratisierten Serinen oder Threoninen verbunden sind [21]. Die im Subtilosin A postulierten Cys-Phe-Brücken stellen eine neue Art von Thioether-Brücken in posttranslational modifizierten Peptiden dar. Es ist jedoch bemerkenswert, daß man bereits *in vitro* analoge Schwefel-Phenylalanin-Bindungen in Peptiden enzymkatalysiert hergestellt hat. Dabei katalysierte Glutathion-S-Transferase die nucleophile Substitution von aryl-aktivierten Phenylalanin-Derivaten mit Glutathion [22]. Weiterhin sollte erwähnt werden, daß auch Schwefel-Sauerstoff-Bindungen (in Form von Cys-S-OH-Derivaten) in biologisch aktiven Naturstoffen entdeckt worden sind: Man findet sie in Enzymen, die Redoxreaktionen regulieren [23].

1.5 Zusammenfassung und Ergebnisse

Mit Hilfe von Massenspektroskopie, ^1H -NMR-Spektroskopie und chemischen Reaktionen konnte die dreidimensionale Faltung von Subtilosin A bestimmt werden [5]. Sie ist in Abbildung 1.6 auf Seite 10 dargestellt. Eine schematische Darstellung der Struktur findet sich in Abbildung 1.5 auf Seite 10. Die Faltung beinhaltet drei neue interresiduale Brücken, die sowohl mit der ermittelten Masse als auch mit der chemischen Reaktivität und Aminosäureanalyse in Einklang sind: Cys—Phe-Brücken würden bei einer säurebedingten Spaltung zu einer Thiol-Gruppe am Phenylalanin führen. Analoge Reaktionen sind vielfach in der Literatur zu finden (z.B. [24, 25]). Dies würde erklären, warum man in der Aminosäureanalytik [10] keine Phenylalanine findet. Ebenso würde die Spaltung einer Cys-Thr-Brücke nicht zu freiem Threonin führen, denn der Spaltung würde eine Eliminierung folgen, wodurch ein ungesättigtes Derivat von Threonin entstehen würde. Auch dies wäre konsistent mit der Aminosäureanalytik [10], die ein Threonin zu wenig findet.

Teil 2

Mechanik und Quantenmechanik

2.1 Vergleich verschiedener gekoppelter Systeme

Wir betrachten im folgenden ein System von drei gekoppelten Federpendeln:

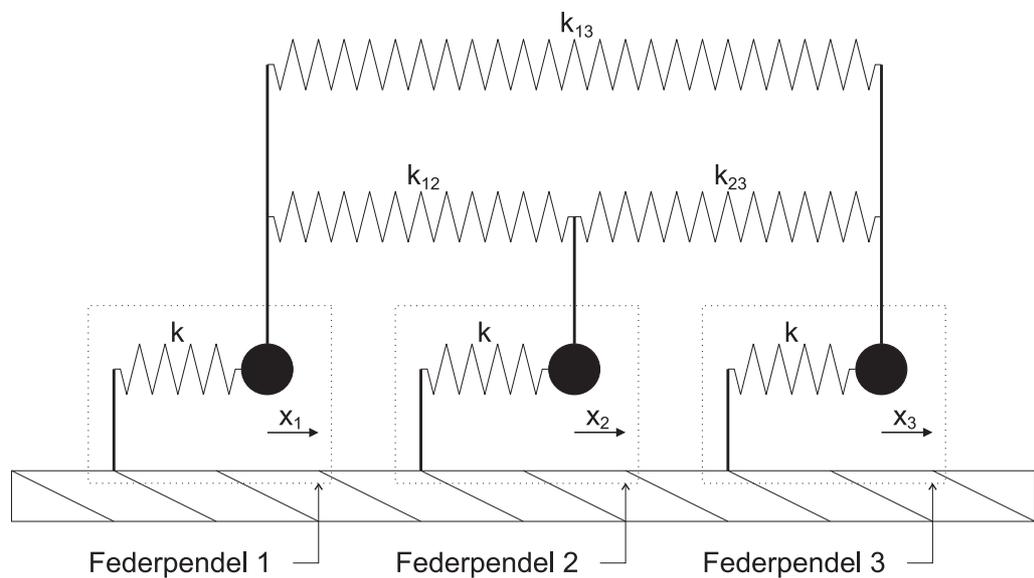


Abbildung 2.1: Schema eines Systems aus drei gekoppelten Federpendeln

In meiner Diplomarbeit [1] verglich ich dieses gekoppelte Pendelsystem mit einem System aus drei isotrop gekoppelten Spins^a. Als Randbedingung wurde dabei festgelegt, daß zu Beginn lediglich ein Pendel potentielle Energie und kein Pendel kinetische Energie besitzt. Analog dazu startet das TOCSY-Experiment in einem Zustand, in dem nur ein Spin eine Polarisierung (I_{iz}) trägt. Dabei konnten folgende Ergebnisse hergeleitet werden:

- Man kann die entsprechenden Differentialgleichungssysteme in beiden Fällen lösen.
- Nach Einführung von Skalierungsfaktoren findet man für den Grenzfall großer Eigenfrequenzen ($\nu \gg k_{ij}$) eine quantitative Übereinstimmung aller Aspekte des Energietransfers im Pendelsystem mit dem Polarisationstransfer im Spinsystem.
- In der NMR-Spektroskopie ist dieser Grenzfall im allgemeinen erfüllt ($\omega \gg J_{ij}$). Im Pendelsystem reicht ein Unterschied von ein bis zwei Größenordnungen zwischen den Kopplungskonstanten und den Eigenfrequenzen aus, um eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Grenzfall zu bekommen.
- Bei Systemen mit mehr als drei gekoppelten Pendeln bzw. Spins ist die Übereinstimmung nicht mehr gegeben. Der Grund liegt darin, daß die Korrespondenz der einzelnen Größen in den zwei unterschiedlichen Systemen, die in Tabelle 2.1 gezeigt ist, teilweise mehrdeutig wird. Außerdem gibt es im System gekoppelter Spins einige Operatoren, die keinen Größen im Pendelsystem zugeordnet werden konnten. Dies ist in der Tabelle 2.2 auf Seite 18 gezeigt.

Die folgende Tabelle zeigt die Korrespondenzen beim Vergleich des mechanischen und des quantenmechanischen Systems:

^aEine isotrope Kopplung tritt bei den in der NMR-Spektroskopie sehr wichtigen TOCSY-Experimenten [14] auf.

Tabelle 2.1: Vergleich des Pendel- und des Spinsystems

System aus drei gekoppelten Pendeln		System aus drei gekoppelten Spins	
Federkonstante des Federpendels	k		ω^2
Federkonstante der Kopplungsfeder, die die Pendel i und j koppelt	k_{ij}		$2\pi\omega J_{ij}$
Oszillationsfrequenz eines ungekoppelten Pendels	ν		$\frac{\omega}{2\pi}$
	$2\pi\nu$	Larmor-Präzessionsfrequenz jedes Spins	ω
	$\frac{k_{ij}}{4\pi^2\nu}$	Kopplungskonstante der skalaren Kopplung zwischen Spin i und j	J_{ij}
Energie des Pendels i	$\frac{1}{\nu^2} \left(2\pi^2\nu^2 x_i^2 + \frac{1}{2}y_i^2 \right)$	z-Magnetisierung des Spins i	I_{iz}
	$\frac{\pi}{\nu}(y_i x_j - x_i y_j)$	Nullquanten-kohärenz zwischen Spin i und j	$I_{iy}I_{jx} - I_{ix}I_{jy}$
	$\frac{-1}{2\nu^2} \left(2\pi^2\nu^2 x_i x_j + \frac{1}{2}y_i y_j \right)$	Nullquanten-kohärenz zwischen Spin i und j in Antiphase zu Spin k	$I_{ix}I_{jx}I_{kx} + I_{iy}I_{jy}I_{ky}$

Versucht man, diese Zuordnungen auf ein System von vier Pendeln bzw. vier Spins zu übertragen, so stößt man auf Mehrdeutigkeiten und kann einige Operatoren nicht zuordnen:

Tabelle 2.2: Die Übertragung der Zuordnungstabelle auf Systeme von vier Pendeln bzw. Spins verursacht Probleme

System aus vier gekoppelten Pendeln (i, j, k, l)	System aus vier gekoppelten Spins (i, j, k, l)
$\frac{-1}{2\nu^2} \left(2\pi^2 \nu^2 x_i x_j + \frac{1}{2} y_i y_j \right)$	$I_{ix} I_{jx} I_{kx} + I_{iy} I_{jy} I_{ky}$ oder $I_{ix} I_{jx} I_{lx} + I_{iy} I_{jy} I_{ly}$
-/-	$I_{iz} I_{jz} I_{kz}$
-/-	$I_{ix} I_{jx} I_{kx} I_{ly}$
-/-	$I_{ix} I_{jy} I_{ky} I_{ly}$
-/-	$I_{ix} I_{jy} I_{kz} I_{lz}$

Wie bereits erwähnt, scheint dies der Grund dafür zu sein, daß die quantitative Übereinstimmung zwischen dem mechanischen Pendel- und dem quantenmechanischen Spinsystem bei mehr als drei Pendeln bzw. Spins nicht mehr gegeben ist [1].

Neben dem theoretischen Vergleich des mechanischen Pendel- und des quantenmechanischen Spinsystems wurden in der Diplomarbeit auch Experimente durchgeführt, um diese quantitative Übereinstimmung anschaulich zu demonstrieren. Dabei wurden die Bewegungen eines einfachen gekoppelten Pendelsystems photographisch festgehalten und mit den theoretischen Transferkurven eines entsprechenden TOCSY-Experimentes verglichen. Die Übereinstimmung war bereits bei diesem einfachen mechanischen Modell erkennbar. Eine Simulation des Pendelsystems zeigte aber, daß bei Verringerung der experimentellen Imperfektionen diese Übereinstimmung noch deutlich gesteigert werden kann. Dies motivierte uns, sowohl ein besseres Pendelsystem zu entwickeln als auch die TOCSY-Transferkurven zusätzlich experimentell zu bestimmen, damit ein umfassender Vergleich zusammengestellt werden kann.

2.2 Das neue Pendelsystem

Um die experimentellen Imperfektionen zu minimieren, wurden bei der Entwicklung des neuen Pendelsystems folgende Details berücksichtigt:

- Die einzelnen Pendel sind massiv (Stangen statt Fäden) und haben ein Gewicht von über 6 kg. Dadurch wird das Pendelsystem robust gegen äußere Störungen.
- Die Höhe der Gewichte ist justierbar, wodurch die Frequenz der einzelnen Pendel exakt gleich eingestellt werden kann.
- Die Pendel liegen nur mit der Spitze eines schmalen Keiles auf der Lagerung auf. Somit wird die Reibung minimiert.
- Die Kopplungsfedern sind U-förmig gebogene Drähte aus Federstahl. Tests der einzelnen Federn ergaben, daß sie das Gesetz von Hooke ($F = k \cdot x$ „Die Kraft ist proportional der Auslenkung.“) sehr gut erfüllen.
- Die Halterungen für die Kopplungsfedern sind in der Höhe verstellbar und drehbar gelagert. Dies verhindert, daß die Wirkung der Kopplungsfedern durch die Halterung beeinflusst wird. Würde man die Kopplungsfedern starr mit den Pendeln verbinden, so wäre die Kraft der Federn nicht mehr linear, d.h. das Gesetz von Hooke würde nicht mehr anwendbar sein.

Das Photo in Abbildung 2.2 auf Seite 20 zeigt das entwickelte Pendelsystem, das alle beschriebenen Details beinhaltet. Anhand dieses Photos sieht man noch eine Besonderheit des Pendelsystems: Man kann die Pendel in unterschiedlichen Höhen anbringen, und die Kopplungsfedern können ober- oder unterhalb der Lagerung der Pendel befestigt werden. Somit kann man auch negative Kopplungen implementieren. Da aber in diesem Fall die experimentellen Imperfektionen im Vergleich zu numerischen Simulationen des Pendelsystems größer werden, entschieden wir uns dafür, gekoppelte Systeme mit ausschließlich positiven Kopplungen zu vergleichen.

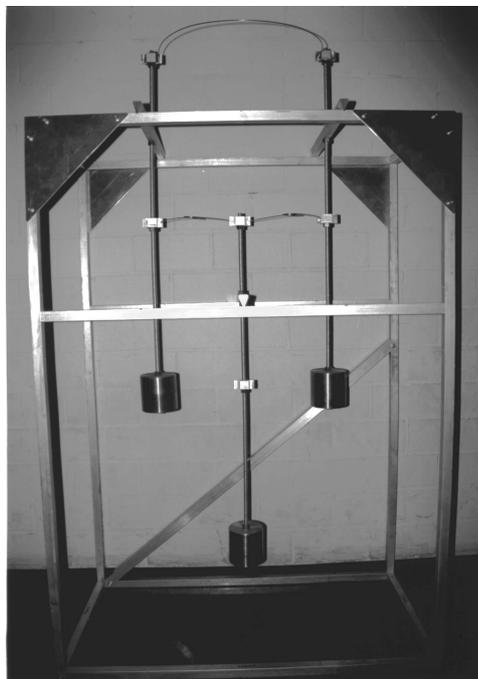


Abbildung 2.2: Photo des neuen Pendelsystems

2.3 Das System aus drei Spins

Moleküle mit dem Strukturelement $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ sind beliebte Systeme mit drei Spins, wobei jedes Proton mit jedem koppelt und die Kopplungskonstanten nicht zu klein sind. Leider ist die geminale Kopplung im allgemeinen negativ. Aber hierzu gibt es Ausnahmen wie z.B. Vinyl-Grignard-Reagenzien und Vinyl-Lithium-Verbindungen [26]. Da man Vinyl-Magnesiumbromid als 1-molare Lösung in Tetrahydrofuran (THF) kaufen kann, wählten wir diese Verbindung für unsere Experimente aus. Die Strukturformel von Vinyl-Magnesiumbromid ist im folgenden gezeigt:

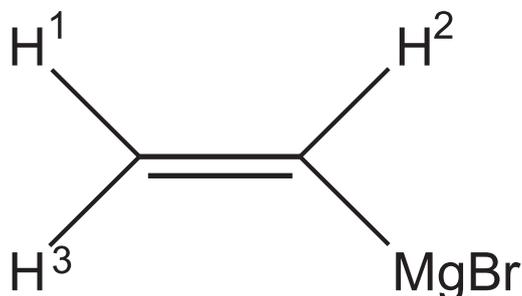


Abbildung 2.3: Strukturformel von Vinyl-Magnesiumbromid

2.4 TOCSY-Experimente

Für die NMR-Experimente wurde 1 ml der gekauften 1-molaren Lösung von Vinyl-Magnesiumbromid in THF im Vakuum getrocknet und in 1 ml deuteriertem THF gelöst. Diese Prozedur wurde mehrfach wiederholt, um das protonierte THF möglichst vollständig zu entfernen. Die resultierende Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen gegeben, welches abgeschmolzen wurde. Die NMR-Experimente erfolgten bei 298K.

Zunächst wurde ein P. E. COSY-Spektrum (primitive exclusive correlation spectroscopy [27–29]) aufgenommen, um die Kopplungskonstanten und ihre Vorzeichen zu bestimmen. Alle drei Kopplungen waren wie erwartet positiv: $J_{12} = 17,6$ Hz; $J_{13} = 7,7$ Hz; $J_{23} = 22,8$ Hz (Numerierung der Protonen wie in Abbildung 2.3).

Anschließend wurden die TOCSY-Transferkurven mittels dreier Pseudo-2D-Experimente ermittelt (Die Pulssequenz und die experimentellen Details finden sich in Anhang A.1 ab Seite 103): Die einzelnen Experimente erzeugten zunächst eine Startpolarisierung auf einem einzigen Spin (I_{1z} , I_{2z} oder I_{3z}) und regten diesen dann mit einem 90° -Puls an. Anschließend erfolgte der TOCSY-Transfer während der Mischzeit τ , wobei dessen Länge in Schritten von 2 ms inkrementiert wurde. Nach dem TOCSY-Transfer wurden alle drei Spins detektiert und deren Intensitäten^b ermittelt.

^bIm Anhang A.1 auf Seite 105 wird beschrieben, warum dies der Messung der Integrale entspricht.

2.5 Pendel-Experimente

Das Pendelsystem sollte nun so justiert werden, daß es dem Kopplungsschema des Vinyl-Magnesiumbromids entspricht. Dies war nur durch Einführung eines Skalierungsfaktors von 570 möglich. Die folgende Tabelle zeigt diese Übertragung des Kopplungsschemas:

Tabelle 2.3: Skalierung der Kopplungen im Spinsystem auf Werte, die im Pendelsystem implementiert werden konnten

J_{ij} im Spinsystem	$\frac{1}{J_{ij}}$ im Spinsystem	Skalierung	$\frac{1}{J_{ij}}$ im Pendelsystem
$J_{12} = 17,6 \text{ Hz}$	$\approx 0,06 \text{ s}$	$\xrightarrow{\cdot 570}$	$\approx 32 \text{ s}$
$J_{13} = 7,7 \text{ Hz}$	$\approx 0,13 \text{ s}$	$\xrightarrow{\cdot 570}$	$\approx 74 \text{ s}$
$J_{23} = 22,8 \text{ Hz}$	$\approx 0,04 \text{ s}$	$\xrightarrow{\cdot 570}$	$\approx 25 \text{ s}$

Die Werte für $1/J_{ij}$ im Pendelsystem konnten dadurch gemessen werden, daß man lediglich diese zwei Pendel koppelte und die Zeit maß, die für den vollen Energietransfer von einem Pendel zum anderen und wieder zurück benötigt wurde. Nach einem längeren iterativen Prozeß gelang es, Federn zu erzeugen, die genau die gewünschten Werte für $1/J_{ij}$ lieferten. Die Frequenz eines ungekoppelten Pendels betrug $\approx 0,56 \text{ Hz}$. Sie ist somit 14 Mal größer als die größte Kopplung ($J_{23} = 22,8 \text{ Hz} \xrightarrow{\cdot 570} \approx 0,04 \text{ Hz}$) und 41 Mal größer als die kleinste Kopplung ($J_{13} = 7,7 \text{ Hz} \xrightarrow{\cdot 570} \approx 0,01 \text{ Hz}$) im System. Wie bereits auf Seite 16 festgestellt wurde, reicht ein Unterschied von ein bis zwei Größenordnungen zwischen den Kopplungskonstanten und der Eigenfrequenz des Pendels aus, um eine sehr gute Übereinstimmung mit dem TOCSY-Transfer im Spinsystem zu bekommen. Diese Bedingung ist im eben beschriebenen Pendelsystem erfüllt.

2.6 Vergleich der Pendel- und TOCSY-Experimente mit der Theorie

Es lagen nun sowohl die photographischen Aufnahmen der Pendelbewegungen als auch die experimentellen TOCSY-Transferkurven vor. Diese beiden Ergebnisse waren in der Form, wie sie vorlagen, schlecht zu vergleichen. Denn die im NMR-Experiment gemessenen Signalamplituden entsprechen im Pendelsystem den Energien der einzelnen Pendel (siehe Tabelle 2.1 auf Seite 17). Die photographischen Aufnahmen der Pendelbewegungen zeigen aber die Auslenkungen der Pendel und nicht deren Energie. Im Moment der maximalen Auslenkung eines Pendels liegt seine gesamte Energie in Form von potentieller Energie vor. Somit ist in diesem Moment die Auslenkung des Pendels proportional der Wurzel seiner Energie. Wenn man also die Wurzel aus den im NMR-Experiment ermittelten Signalamplituden zieht, so kann man diese direkt mit der Einhüllenden der photographisch aufgenommenen Pendelspuren vergleichen.

Ein vollständiger Vergleich sollte aber noch mehr Details beinhalten. Im folgenden sind nun alle Datenreihen beschrieben, die in den Abbildungen 2.4 bis 2.6 gezeigt werden:

- gepunktete Linie:
Die Wurzel aus den theoretischen idealen Transferkurven im TOCSY-Experiment. Dies ist identisch mit der Wurzel aus den Pendelenergien für den Grenzfall, daß die Eigenfrequenz der Pendel gegen Unendlich strebt. Die Kurven wurden anhand der Formeln in [1, 6, 7] berechnet.
- durchgezogene Linie (2 Versionen):
Die Wurzel aus den Pendelenergien für ein simuliertes System mit folgenden Frequenzen: $\nu = 320$ Hz; $J_{12} = 17,6$ Hz; $J_{13} = 7,7$ Hz; $J_{23} = 22,8$ Hz. Die Kopplungen entsprechen somit denen im Vinyl-Magnesiumbromid. Die Eigenfrequenz der Pendel ist wie im realen Pendelsystem 14 Mal größer als die größte Kopplung.
Zusätzlich ist die gleiche Kurve noch einmal in einer gedämpften Version gezeigt (Multiplikation mit $e^{-t/0,09}$), wobei die Fläche unter dieser gedämpften Kurve grau eingefärbt ist. Um die Analogie mit den photographisch aufgenommenen Pendelbewegungen zu erhöhen, wurde die graue Fläche noch an der Grundlinie gespiegelt.

- Kreuze:
Die Wurzel aus den experimentell ermittelten TOCSY-Transferkurven. Es sind 76 Datenpunkte gezeigt, die einer Inkrementierung der Mischzeit in Schritten von 2 ms entsprechen.
- photographische Aufnahmen der Pendelbewegungen:
Während die Kamera langsam geneigt wurde, erfolgte eine Langzeitbelichtung von ca. 85 Sekunden. Die Aufnahmen zeigen die Bewegungen der Pendelmitten, an denen eine Leuchtdiode angebracht wurde.
- Einzelvergleiche (**A** bis **I**):
Zu Beginn des TOCSY- bzw. Energietransfers hat lediglich ein Spin bzw. Pendel eine von Null verschiedene Polarisierung bzw. Energie. Abbildung 2.4 zeigt den Fall, wo zu Beginn I_{1z} bzw. $E_1(0) \neq 0$ vorliegt. In Teil (**A**) ist Spin bzw. Pendel Nr. 1 zu sehen. (**B**) Spin bzw. Pendel Nr. 2. (**C**) Spin bzw. Pendel Nr. 3.
Für Abbildung 2.5 ergibt sich analog: I_{2z} bzw. $E_2(0) \neq 0$ (**D**) Spin/Pendel Nr. 1. (**E**) Spin/Pendel Nr. 2. (**F**) Spin/Pendel Nr. 3.
Und für Abbildung 2.6 gilt: I_{3z} bzw. $E_3(0) \neq 0$ (**G**) Spin/Pendel Nr. 1. (**H**) Spin/Pendel Nr. 2. (**I**) Spin/Pendel Nr. 3.

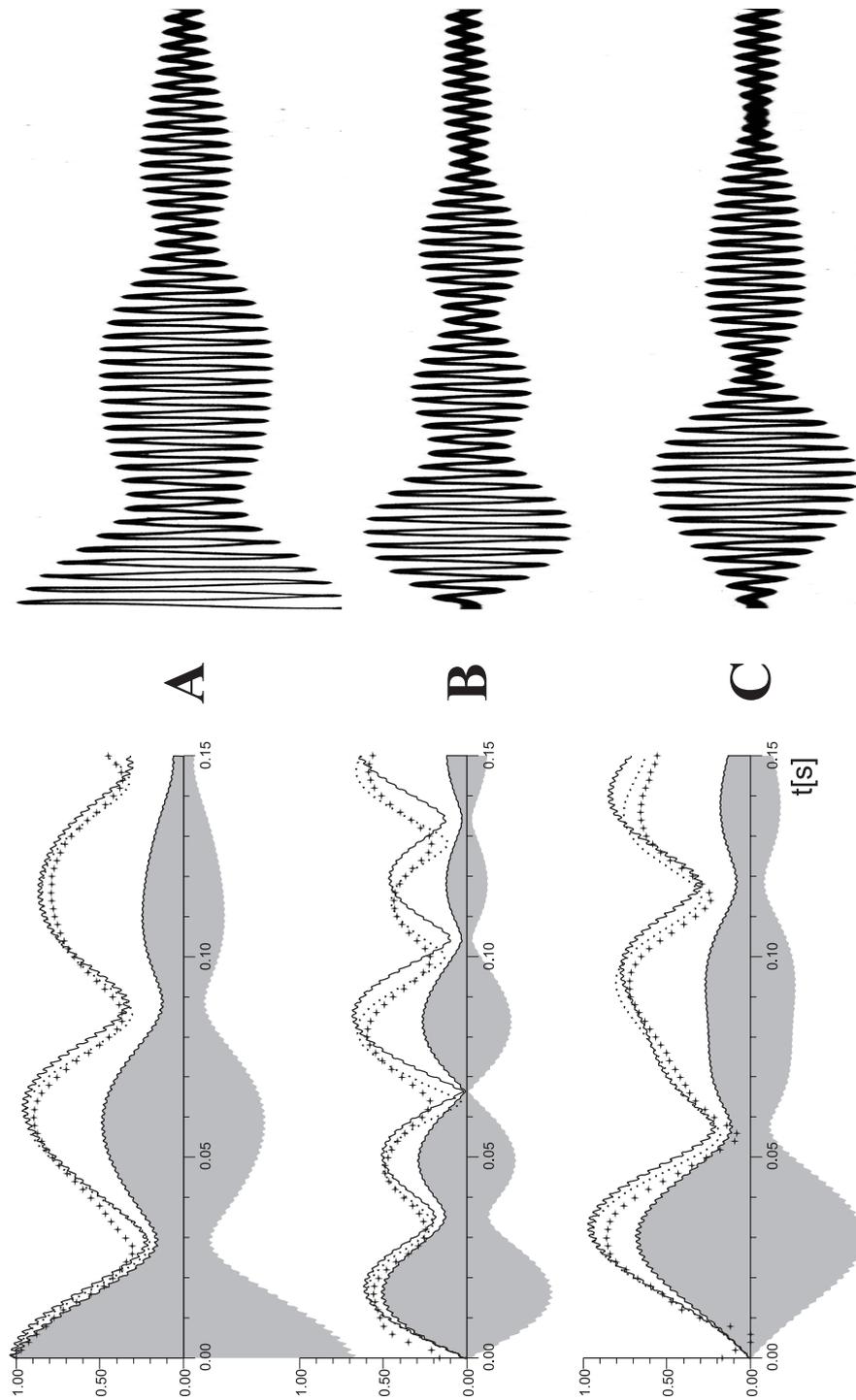


Abbildung 2.4: Vergleich des TOCSY-Transfers mit dem Energietransfer im Pendelsystem Teil 1 (Die Legende findet sich auf Seite 23)

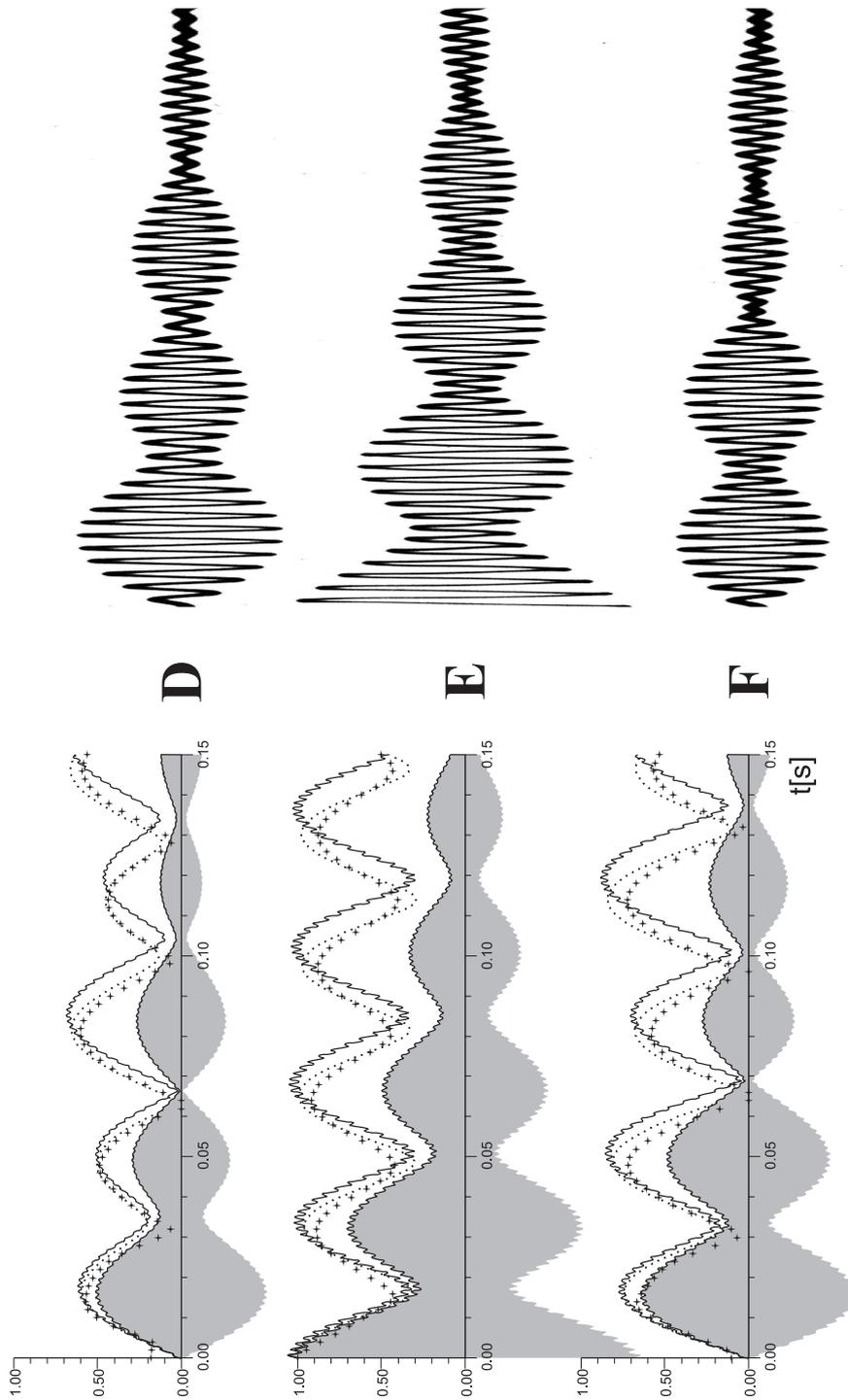


Abbildung 2.5: Vergleich des TOCSY-Transfers mit dem Energietransfer im Pendelsystem Teil 2 (Die Legende findet sich auf Seite 23)

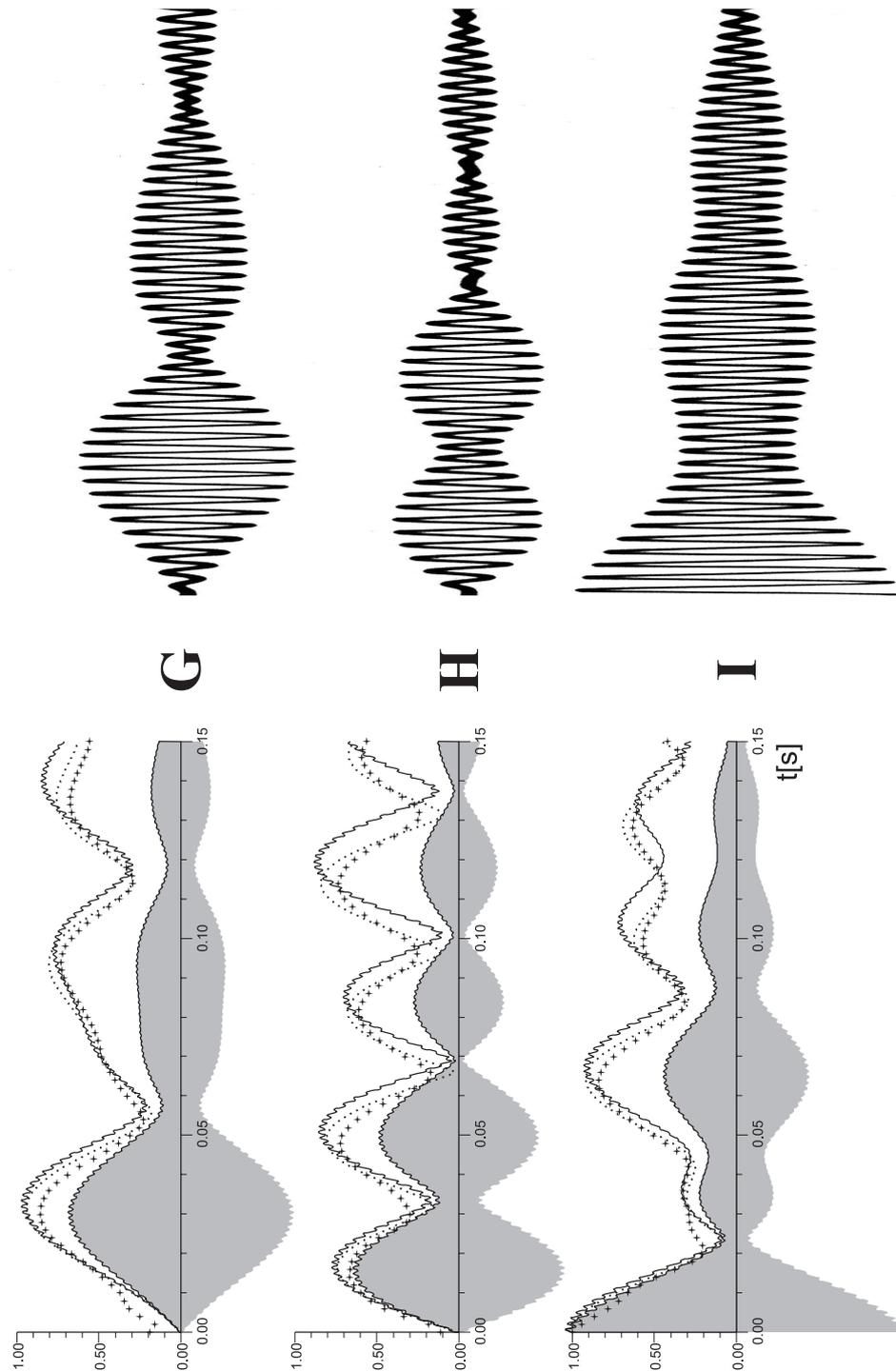


Abbildung 2.6: Vergleich des TOCSY-Transfers mit dem Energietransfer im Pendelsystem Teil 3 (Die Legende findet sich auf Seite 23)

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung sowohl von Theorie und Praxis als auch vom mechanischen Pendelsystem und dem quantenmechanischen Spinsystem in allen Fällen sehr gut.

2.7 Relevanz dieses Vergleiches

Die Quantenmechanik ist zwar mathematisch sehr gut verstanden, sie liefert aber oft kontraintuitive Ergebnisse. So wird z.B. John Bell diesbezüglich mit folgendem Satz zitiert [30]: „The reasonable thing just doesn't work.“ Selbst ein solch brillanter Wissenschaftler wie Albert Einstein wehrte sich sehr energisch gegen die Vorhersagen der Quantenmechanik und versuchte immer wieder, mit Gedankenexperimenten zumindest die Unvollständigkeit dieser Theorie zu beweisen. Das bekannteste Beispiel hierfür ist wohl das EPR^c-Gedankenexperiment [31].

Die Quantenmechanik hat aber in der heutigen Forschung und Technik eine enorme Vielzahl von Anwendungen. Deshalb ist die Vermittlung der Quantenmechanik ein wichtiger Teil der naturwissenschaftlichen Studiengänge. Gerade in der Lehre werden oft Modelle und Vergleiche dargestellt, damit die zu lernenden Inhalte besser verstanden und länger behalten werden. Bei der Betrachtung quantenmechanischer Fragestellungen werden Modelle und Analogien jedoch sehr rar, und die wenigen, die es gibt, beschreiben besonders einfache Vorgänge, die für die Praxis selten Relevanz haben.

Als Beispiel hierfür soll die NMR-Spektroskopie dienen. Sie beschäftigt sich mit der Dynamik quantenmechanischer Zustände, und analog zu dem, was oben erläutert wurde, gibt es nur Modelle für besonders einfache Fragestellungen: So verhält sich z.B. ein isoliertes Spin- $1/2$ -Teilchen in einem äußeren Magnetfeld (ein Beispiel für ein quantenmechanisches 2-Niveau-System) analog einem Kreisel, der einem Schwerkraftfeld ausgesetzt ist [32]. Dieses Modell gilt auch für ein Ensemble isolierter Spins, die keine Kopplungen zu anderen Spins aufweisen. In der Praxis kommt dies z.B. bei den NMR-Imaging-Experimenten [33] vor, da hier nur die Wasser-Protonen detektiert werden. In der analytischen NMR-Spektroskopie tritt dieser Fall jedoch höchstens bei den Signalen der Lösungsmittelverunreinigungen (CHCl_3 oder HOD) auf. Für das etwas komplexere System aus zwei Spins, die miteinander koppeln, ist zumindest eine Analogie (aber noch kein Modell) mit einem Pendelsystem beschrieben worden [8].

^cEPR steht hierbei für die Nachnamen der Autoren: Einstein, Podolsky und Rosen.

Der in diesem Kapitel präsentierte Vergleich zwischen dem System aus drei Spins und dem aus drei Pendeln ist somit deutlich komplexer als die bisher in der NMR-Spektroskopie bekannten Vergleiche zwischen Mechanik und Quantenmechanik. Hinzu kommt, daß das Pendelsystem nicht nur ein Modell für das Spinsystem darstellt, sondern daß es alle Aspekte des TOCSY-Transfers im gekoppelten Spinsystem repräsentiert. Somit kann man mit dem Pendelsystem etwas präsentieren, das ohne Einschränkung der Vollständigkeit ein anschauliches Verstehen des quantenmechanischen TOCSY-Transfers ermöglichen kann.

Aber die Relevanz des Vergleiches beschränkt sich nicht nur auf das Verstehen quantenmechanischer Vorgänge mittels einfacher mechanischer Modelle. Man kann nun versuchen, bekanntes Wissen der NMR-Spektroskopie auf das Pendelsystem zu übertragen: In der NMR-Spektroskopie ist z.B. bekannt, daß beim isotropen Mischen (TOCSY-Experiment) die Norm des Dichteoperators eine Erhaltungsgröße ist. Daraus folgt, daß auch die folgende Summe konstant sein muß (Im Anhang A.2 auf Seite 105 wird dies explizit hergeleitet.):

$$\sum_i \langle I_{iz} \rangle^2 + 2 \sum_{i<j} \langle I_{iy}I_{jx} - I_{ix}I_{jy} \rangle^2 + 8 \sum_{i<j} \langle I_{iy}I_{jx}I_{kz} + I_{ix}I_{jy}I_{kz} \rangle^2 \quad (2.1)$$

mit $i, j, k \in \{1, 2, 3\}$, $i \neq j \neq k$ und $i \neq k$

Übersetzt man dies anhand Tabelle 2.1 auf Seite 17 in Größen, die im Pendelsystem zu finden sind, so ergibt sich folgende Erhaltungsgröße K für das System aus drei gekoppelten Pendeln im Grenzfall großer Eigenfrequenzen^d:

$$\begin{aligned} K &= \sum_i \left[\lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{1}{\nu^2} \left(2\pi^2 \nu^2 x_i^2 + \frac{1}{2} y_i^2 \right) \right]^2 \\ &\quad + 2 \sum_{i<j} \left[\lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{\pi}{\nu} (y_i x_j - x_i y_j) \right]^2 \\ &\quad + 8 \sum_{i<j} \left[\lim_{\nu \rightarrow \infty} \frac{-1}{2\nu^2} \left(2\pi^2 \nu^2 x_i x_j + \frac{1}{2} y_i y_j \right) \right]^2 \\ &= \text{konstant} \end{aligned} \quad (2.2)$$

mit $i, j, k \in \{1, 2, 3\}$, $i \neq j \neq k$ und $i \neq k$

^dHier muß nun der theoretische Grenzfall $\nu \rightarrow \infty$ betrachtet werden.

Die folgende Graphik zeigt diese (skalierte) Erhaltungsgröße K im Grenzfall großer Eigenfrequenzen und vergleicht sie mit dem Verlauf von K in einem realen Pendelsystem:

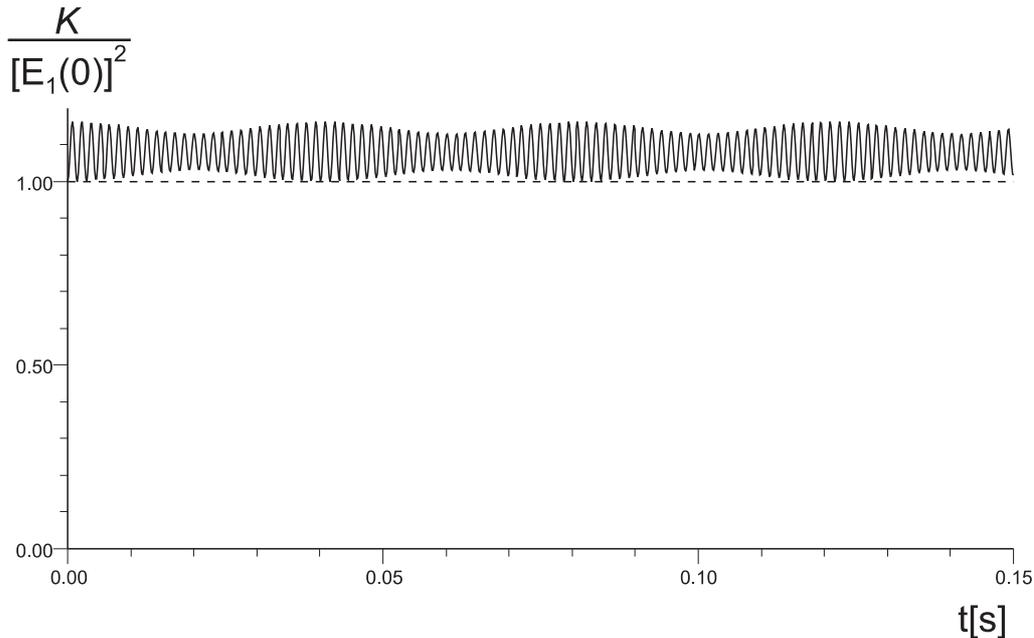


Abbildung 2.7: Die (skalierte) Erhaltungsgröße K im Grenzfall großer Eigenfrequenzen und im realen Pendelsystem, wobei zu Beginn lediglich das Pendel Nummer 1 eine von Null verschiedene Energie $E_1(0)$ besitzt: Die gestrichelte Linie stellt den idealen (konstanten) Verlauf der Erhaltungsgröße $K/[E_1(0)]^2$ im Grenzfall großer Eigenfrequenzen dar. Im Gegensatz dazu zeigt die durchgezogene Linie einen simulierten Verlauf von $K/[E_1(0)]^2$ im bekannten (skalierten) Pendelsystem mit $J_{12} = 17,6$ Hz; $J_{13} = 7,7$ Hz; $J_{23} = 22,8$ Hz; $\nu = 320$ Hz.

Auf Seite 16 wurde festgestellt, daß ein Unterschied von ein bis zwei Größenordnungen zwischen den Kopplungskonstanten und der Eigenfrequenz des Pendels ausreicht, um eine sehr gute Übereinstimmung des Pendelsystems mit dem TOCSY-Transfer im Spinsystem zu bekommen. Die Abbildung 2.7 zeigt, daß dies auch für die Erhaltungsgröße K zutrifft.

2.8 Zusammenfassung und Ergebnisse

Durch die Lösung der entsprechenden Differentialgleichungen konnte gezeigt werden, daß im Grenzfall großer Eigenfrequenzen ein mechanisches System von drei gekoppelten Pendeln alle Aspekte eines quantenmechanischen Systems von drei isotrop gekoppelten Spins repräsentiert. Dies ist einer der komplexesten bekannten Fälle, in denen sich ein mechanisches und ein quantenmechanisches System exakt gleich verhalten. Selbst wenn der theoretische Grenzfall $\nu \rightarrow \infty$ nicht erfüllt ist, ergibt sich für $\nu > 10 k_{ij}$ dennoch eine gute Übereinstimmung im Verhalten beider Systeme.

Diese Ergebnisse wurden durch entsprechende Experimente belegt: So wurde der TOCSY-Transfer der drei isotrop gekoppelten Wasserstoff-Kernspins in Vinyl-Magnesiumbromid gemessen. Des weiteren wurde ein Pendelsystem konstruiert, das das gleiche Kopplungsschema wie Vinyl-Magnesiumbromid aufweist. Der Energietransfer zwischen den drei gekoppelten Pendeln wurde photographisch festgehalten. Der Vergleich dieser experimentellen Ergebnisse bestätigt die sehr gute Übereinstimmung des mechanischen und des quantenmechanischen Systems im Falle großer Eigenfrequenzen.

Die bewiesene Übereinstimmung im Verhalten dieser mechanischen und quantenmechanischen Systeme eröffnet die Möglichkeit, Wissen aus der NMR-Spektroskopie auf die Mechanik gekoppelter Systeme zu übertragen: So konnte eine Erhaltungsgröße für ein System von drei gekoppelten Pendeln hergeleitet werden.

Nehmen wir an, ein Computer soll die gleiche Rechenoperation mit einer großen Anzahl von Daten durchführen. Ein „klassischer“ Computer würde dazu diese Rechenoperation *nacheinander* mit jedem einzelnen Datensatz durchführen und benötigte somit ebensoviele Rechenoperationen wie es Datensätze gibt. Der Quantencomputer dagegen erzeugt eine Überlagerung aller möglichen Datensätze und braucht dann die Rechenoperation nur *ein einziges Mal* auf diese Überlagerung anwenden. Mit dieser einen Rechenoperation hat er dann alle Datensätze gleichzeitig verarbeitet. Der Vorteil eines n -Qubit-Quantencomputers liegt also darin, daß er sich ähnlich wie ein 2^n -facher Parallelrechner verhält. Im Gegensatz zu diesem gibt es aber eine Einschränkung: Jede Messung eines quantenmechanischen Zustandes zerstört die Superposition der Zustände. Somit kann man zwar mit den 2^n Zuständen der n -Qubits gleichzeitig rechnen; man kann aber nach der Rechnung nur einen Zustand auslesen. Welcher Zustand das ist, wird durch die Superposition und den Quantenalgorithmus bestimmt. Um also die enorme Rechengeschwindigkeit der Quantencomputer ausnutzen zu können, muß man einen speziellen Quantenalgorithmus entwickeln, der das Ergebnis der 2^n gleichzeitig ablaufenden Rechenoperationen in dem einen auslesbaren Zustand manifestiert. Zur Zeit sind vier unterschiedliche Quantenalgorithmen bekannt^a, von denen aber lediglich zwei eine praktische Anwendung haben:

- Lov Grover entwickelte 1996 einen Quantenalgorithmus [37] für die effiziente Suche in Datenbanken: Wenn man einen einzelnen Datensatz in einer unsortierten Datenbank mit N Einträgen sucht, so benötigt man mit einem „klassischen“ Algorithmus durchschnittlich $N/2$ Operationen. Anschaulich dargestellt: Wenn man eine Telefonnummer (ohne daß man den dazugehörigen Namen kennt) in einem Telefonbuch mit 1 Million Einträgen sucht, so muß man durchschnittlich 500.000 Einträge durchsuchen (also 500.000 Operationen der Art „man lese eine Telefonnummer und vergleiche sie mit der gesuchten Nummer“ ausführen), bis man die gewünschte Nummer gefunden hat. Mit dem Grover-Quantenalgorithmus benötigt man nur ca. \sqrt{N} Operationen. Im eben beschriebenen Beispiel müßte man also nur 1000 statt 500.000 Operationen ausführen, um die gewünschte Telefonnummer zu finden.

^aDeutsch [34], Simon [35], Shor [36] und Grover [37]

- Peter Shor präsentierte 1994 einen Quantenalgorithmus [36] für die effiziente Zerlegung einer Zahl in ihre Primfaktoren: Wenn man einen Primfaktor der Zahl N sucht, so kann man z.B. den sehr einfachen „klassischen“ Algorithmus verwenden, der diese Zahl N nacheinander durch 2 und dann durch alle ungeraden Zahlen teilt. Dies tut man so lange, bis die Division „aufgeht“. Wenn die Zahl N keine Primzahl ist, so hat man spätestens dann einen Primfaktor gefunden, wenn man alle ungeraden Zahlen bis $\frac{N}{2} - 1$ durchprobiert hat. Im ungünstigsten Fall hat man dann $N/4$ Divisionen ausgeführt. Es gibt auch effizientere „klassische“ Algorithmen, wobei der zur Zeit effektivste Algorithmus, das sogenannte Zahlensieb, immer noch eine Rechenzeit benötigt, die als Polynom von N wächst (d.h. die Rechenzeit ist in der Größenordnung von N^a , wobei a eine Konstante ist). Das hört sich im ersten Moment nicht besonders aufwendig an. Man muß jedoch bedenken, daß Computer im Binärsystem rechnen. Somit benötigt man zum Speichern und zum Rechnen mit Zahlen der Größe N mindestens n Bits, wenn $N \approx 2^n$ gilt. Somit wächst die Rechenzeit für das Faktorisieren (also der Zerlegung einer Zahl in ihre Primfaktoren) *exponentiell* mit der Anzahl der Bits, die für die Darstellung der zu zerlegenden Zahl nötig sind. Aus diesem Grund verwendet man für die Verschlüsselung geheimer Daten Codierungsalgorithmen, die auf der Primfaktorzerlegung von großen Zahlen beruhen, da diese mit „klassischen“ Computern nicht zu brechen sind. Shors Quantenalgorithmus für die Faktorisierung ist bedeutend effektiver als alle bekannten „klassischen“ Algorithmen: Die Rechenzeit wächst hierbei lediglich als Polynom von der Anzahl der Bits, die für die Darstellung der zu zerlegenden Zahl nötig sind. D.h. Shors Algorithmus ist exponentiell schneller als alle bisher bekannten Algorithmen. Ein funktionierender großer Quantencomputer könnte deshalb die meisten Geheimcodes brechen. Diese Erkenntnis hat daher sowohl bei Forschern als auch in der Öffentlichkeit ein enormes Interesse an Quantencomputern ausgelöst. Es sollte hier aber erwähnt werden, daß die Angst vor einem Quantencomputer, der alle Codes bricht, gegenwärtig unbegründet ist, da es noch viele Jahre oder Jahrzehnte dauern wird, bis ein großer funktionierender Quantencomputer verfügbar sein wird. Und in dieser Zeit wird man hoffentlich alle Codierungssysteme derartig modifizieren, daß auch ein Quantencomputer sie nicht mehr brechen kann.

Wenn man einen Quantencomputer bauen möchte, so muß man sich überlegen, wie man die einzelnen Bestandteile des Computers sowie des Algorithmus physikalisch realisieren kann. Dies ist in der folgenden Tabelle für einige der bisher gebauten Quantencomputer^b dargestellt:

Tabelle 3.1: Physikalische Realisierungen von Quantencomputern

„Schlagwort“	Realisierung der Qubits	Steuerung einzelner Qubits	Wechselwirkung der Qubits
NMR	Kernspins	Radiofrequenzpulse	Kopplung durch die chemische Bindung
Ionenfalle	Ionen	Laserpulse	elektrische Abstoßung der Ionen
Beamsplitter	Licht (Photonen)	Strahlteiler, Filter	Wechselwirkung in speziellen Medien möglich
Cavity-QED	1) Photon 2) Atom	1) Filter 2) Laserpulse	Absorption und Emission

3.1.2 Eine „wissenschaftlichere“ Beschreibung von Quantencomputern

Ein Qubit:

Ein „klassisches“ Bit liegt in einem von zwei möglichen Zuständen vor:

$$\begin{aligned}
 Z &= 0 \\
 &\text{oder} \\
 Z &= 1
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

Ein Qubit liegt in einer von unendlich vielen möglichen Überlagerungen zweier Zustände vor:

$$|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \quad \{\alpha, \beta\} \in \mathbf{C} \tag{3.2}$$

^bDabei sei es dem Leser überlassen, ob er alle diese Systeme schon als Quantencomputer bezeichnen möchte, da es bisher fast ausschließlich bei NMR-Quantencomputern möglich war, Quantenalgorithmen zu implementieren.

Dies gibt dem Qubit drei wichtige Eigenschaften, von denen das Bit lediglich eine besitzt:

- Das Qubit arbeitet wie das Bit in einem digitalen System, was sowohl die Fehlerwahrscheinlichkeit reduziert als auch die extrem wichtige Möglichkeit der Fehlerkorrektur beinhaltet.
- Wenn eine Operation auf ein Qubit angewendet wird, so wirkt sie gleichzeitig auf alle Komponenten der Überlagerung. Bei einem Bit müßte man die Operation nacheinander auf die verschiedenen möglichen Zustände anwenden.
- Das Qubit übernimmt die Vorteile eines Analogcomputers ohne seine Nachteile. Denn wie beim Analogcomputer ist eine kontinuierlich skalierbare Größe vorhanden. Aber im Gegensatz zu diesem liegt trotzdem ein digitales System vor.

Mehrere Qubits:

Ein Register aus zwei „klassischen“ Bits liegt in genau einem von vier möglichen Zuständen vor:

$$\begin{aligned} R &= 00 \\ &\text{oder} \\ R &= 01 \\ &\text{oder} \\ R &= 10 \\ &\text{oder} \\ R &= 11 \end{aligned} \tag{3.3}$$

Ein Register aus zwei Qubits liegt in folgendem Zustand vor:

$$|\psi\rangle = \alpha|00\rangle + \beta|01\rangle + \gamma|10\rangle + \delta|11\rangle \quad \{\alpha, \beta, \gamma, \delta\} \in \mathbf{C} \tag{3.4}$$

Es liegt also eine Überlagerung von vier Zuständen vor. Allgemein kann ein Register aus n Qubits in einer Überlagerung von 2^n Zuständen vorliegen. Ein Quantencomputer, der auf einem n -Qubit-Register beruht, kann somit mit 2^n Zuständen gleichzeitig rechnen.

Verschränkte Qubits:

Die Qubits müssen aber nicht immer in einer Überlagerung aller möglichen Zustände vorliegen. Wenn z.B. in Gleichung 3.4 die Koeffizienten β und γ gleich Null sind und zusätzlich $\alpha = \delta = \sqrt{(1/2)}$ gilt, so erhält man den sogenannten *Bell-Zustand*, auch *EPR-Paar* genannt:

$$|\psi_{EPR}\rangle = \frac{|00\rangle + |11\rangle}{\sqrt{2}} \quad (3.5)$$

Wenn man nun eines der beiden Qubits mißt, so erhält man mit jeweils 50% Wahrscheinlichkeit die Ergebnisse „0“ und „1“. Dabei ist es egal, welches der beiden Qubits man mißt.

Die Messung eines Qubits legt aber den Zustand des anderen definitiv fest: Nehmen wir an, wir hätten das erste Qubit gemessen und das Ergebnis „0“ erhalten. Dann bedeutet dies, daß die Wellenfunktion in den einzigen Zustand kollabiert ist, der dieses Ergebnis liefern kann ($|00\rangle$). Somit liegt das zweite Qubit nun im Zustand $|0\rangle$ vor. D.h. eine anschließende Messung des zweiten Qubits ergibt mit 100% Wahrscheinlichkeit das Ergebnis „0“. Die Messung eines Qubits verändert also den Zustand des zweiten Qubits. Zustände von mehreren Qubits, die solche Eigenschaften aufweisen, bei denen also die Messung eines Qubits die Messung der anderen beeinflusst, nennt man *verschränkt*.

Quantenalgorithmen:

Wie wir eben gesehen haben, besitzen Qubits viele Eigenschaften, die „klassische“ Bits nicht haben können. Quantenalgorithmen nutzen nun diese besonderen Eigenschaften der Qubits zum effektiven Rechnen. Die wichtigsten Effekte, die dabei auftreten, sind Überlagerungen, Interferenz und der Kollaps der Wellenfunktion. Im folgenden wird am Beispiel dreier Quantenalgorithmen gezeigt, wie diese Effekte ein effektives Quantenrechnen ermöglichen:

- Überlagerungen bei der Datenbanksuche (Grover):
Alle bekannten Quantenalgorithmen nutzen aus, daß Qubits in einer Überlagerung mehrerer Zustände vorliegen können. Der Algorithmus kann somit parallel mit allen Zuständen einer einzigen Überlagerung rechnen. Während der Quantenrechnung werden die Variablen (siehe $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ in Gleichung 3.4 auf Seite 37) verändert, die die Beiträge der einzelnen Zustände zur Überlagerung bestimmen.

Ziel des Quantenalgorithmus ist es, diese Variablen so zu verändern, daß bei der Messung am Ende des Algorithmus die gewünschte Information erhalten wird.

Nehmen wir an, eine Datenbank mit $N = 9$ Einträgen soll durchsucht werden. Lediglich der Datensatz Nummer 7 erfüllt die Suchkriterien. Dies ist der zu findende Datensatz. Bringen wir dies nun in eine mathematische Form:

$$\begin{aligned} f(x_i) &= 1 && \text{wenn } i = 7 \\ f(x_i) &= 0 && \text{wenn } i \neq 7 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Der Quantenalgorithmus läuft folgendermaßen ab:

1. Es wird eine gleichverteilte Überlagerung aller x_i erzeugt.
2. Man wende eine unitäre Transformation U an, die folgende Wirkung auf die Überlagerung hat:

$$\begin{aligned} U|x_i\rangle &= -|x_i\rangle && \text{wenn } i = 7 \\ U|x_i\rangle &= |x_i\rangle && \text{wenn } i \neq 7 \end{aligned} \quad (3.7)$$

3. Anschließend wende man eine zweite unitäre Transformation an, die — anschaulich dargestellt — einer Spiegelung am Durchschnitt entspricht.
4. Man wiederhole die Schritte 2 und 3. Insgesamt muß man diese Schritte $\frac{\pi}{4}\sqrt{N} = \frac{\pi}{4}\sqrt{9} \approx 2$ Mal ausführen.

Dieser Ablauf wird verständlicher, wenn man die Beiträge der einzelnen Zustände zur Überlagerung graphisch darstellt:

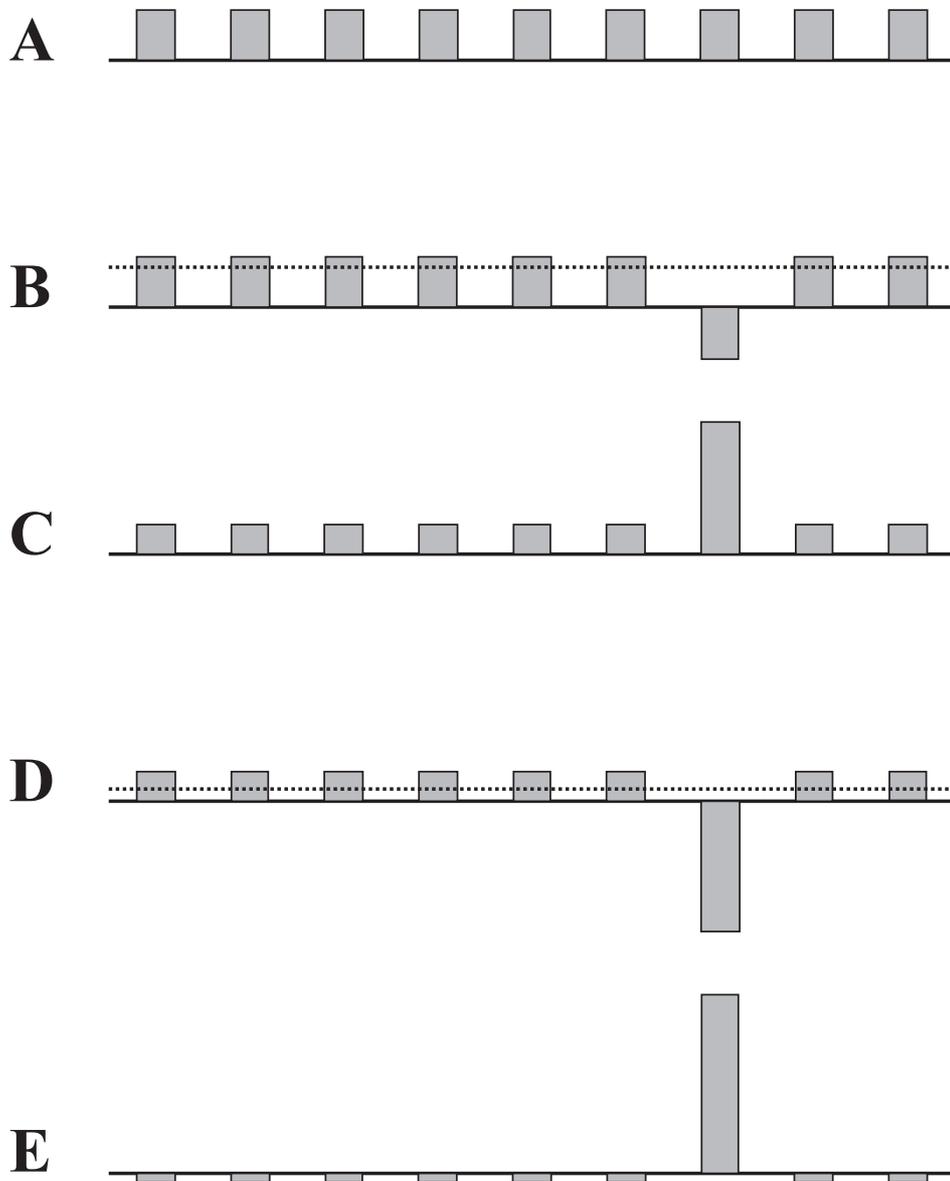


Abbildung 3.1: Graphische Darstellung der Suche in einer Datenbank mit 9 Einträgen mittels des Grover-Quantenalgorithmus: (A) Es wird eine gleichverteilte Überlagerung aller 9 Einträge erzeugt. (A \rightarrow B) Es wird die Transformation U ausgeführt, die den 7. Datensatz (dies ist der gesuchte Datensatz) invertiert. (B \rightarrow C) Spiegelung am Durchschnitt (gepunktete Linie). (C \rightarrow D) Erneute Invertierung des 7. Datensatzes. (D \rightarrow E) Erneute Spiegelung am Durchschnitt.

Wie gewünscht, wurde die ursprüngliche Gleichverteilung der Überlagerung in der Art geändert, daß am Ende der gesuchte Datensatz den mit Abstand größten Beitrag zur Überlagerung liefert. Wenn man nun eine Messung durchführt, so erhält man mit hoher Wahrscheinlichkeit den gesuchten Datensatz als Meßergebnis.

- Interferenz bei der Funktionsanalyse (Deutsch):

Der Ablauf dieses Quantenalgorithmus wird sehr detailliert im Abschnitt 3.3.2 ab Seite 53 beschrieben. Deshalb soll hier nur kurz auf die Interferenz eingegangen werden. Der Algorithmus ist in der Lage, *konstante* Funktionen von *ausgeglichenen* zu unterscheiden. *Konstante* Funktionen liefern immer den Funktionswert 0 oder immer 1. *Ausgeglichene* Funktionen liefern in der Hälfte aller Fälle den Funktionswert 0 und in der anderen Hälfte der Fälle eine 1. Auch der Deutsch-Quantenalgorithmus^c startet mit einer Überlagerung aller möglichen Zustände. Der Quantenalgorithmus überführt dies anschließend in eine finale Überlagerung, wobei der Beitrag des Zustandes $|0\dots 0\rangle|1\rangle$ durch folgenden Ausdruck beschrieben wird (siehe Seite 56):

$$\sum_x \frac{(-1)^{f(x)}}{2^n} \quad (3.8)$$

Wenn $f(x)$ eine *konstante* Funktion ist, ergibt diese Summe den Wert 1 (für $f(x) = 0$) oder -1 (für $f(x) = 1$).

Wenn $f(x)$ eine *ausgeglichene* Funktion ist, ergibt diese Summe den Wert 0.

Im Falle der *konstanten* Funktion $f(x) = 0$ werden also alle ursprünglich unterschiedlichen Beiträge zur Überlagerung in den Zustand $|0\dots 0\rangle|1\rangle$ umgewandelt. Ihre konstruktive Interferenz ergibt schließlich diesen einen Zustand.

Analog dazu werden im Falle der *konstanten* Funktion $f(x) = 1$ alle ursprünglichen Beiträge zur Überlagerung in den Zustand $-|0\dots 0\rangle|1\rangle$ umgewandelt. Ihre konstruktive Interferenz ergibt dann $-|0\dots 0\rangle|1\rangle$.

Im Gegensatz dazu enthält die finale Überlagerung im Falle einer *ausgeglichenen* Funktion genauso oft den Zustand $-|0\dots 0\rangle|1\rangle$ wie $+|0\dots 0\rangle|1\rangle$. Die destruktive Interferenz dieser Beiträge führt dazu, daß bei einer Messung ein anderes Ergebnis als „0 ... 0 1“ erhalten werden muß.

^cGenauer: Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus — der ursprüngliche Deutsch-Algorithmus wurde in Zusammenarbeit mit Jozsa verbessert.

- Kollaps der Wellenfunktion bei der Faktorisierung (Shor):
Nehmen wir an, die Zahl 15 soll in ihre Primfaktoren zerlegt werden. Der wichtigste Schritt des Quantenalgorithmus besteht darin, die Periode folgender Funktion zu ermitteln^d. Es sollte dabei erwähnt werden, daß die Zahl 11 in dieser Formel auch durch andere Zahlen ersetzt werden kann, die kleiner als 15 sind und keinen gemeinsamen Teiler mit 15 haben:

$$f(x) = 11^x \bmod 15 \quad \text{mit } x = 0, 1, 2, \dots \quad (3.9)$$

Die Funktionswerte für $x = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 3.2: Einige Funktionswerte von $f(x)$:

x	11^x	Division durch 15	$f(x)$
0	1	0 Rest 1	1
1	11	0 Rest 11	11
2	121	8 Rest 1	1
3	1331	88 Rest 11	11
4	14641	976 Rest 1	1
5	161051	10736 Rest 11	11

Im Rahmen des Quantenalgorithmus erzeugt man auf einem Qubit-Register eine Überlagerung der natürlichen Zahlen. Dann berechnet man auf einem zweiten Qubit-Register die Funktion, wobei das erste Qubit-Register als Argument der Funktion dient. Dies ist im folgenden schematisch dargestellt ($|x\rangle$ stellt hierbei ein Qubit-Register dar, das beliebige Zahlen im Binärsystem speichern kann. $|5\rangle$ steht also für das Qubit-Register $|101\rangle$):

^dDies ist der Schritt, der den exponentiellen Geschwindigkeitsvorteil gegenüber „klassischen“ Algorithmen bringt. Die Begründung, warum dieser Schritt die Faktorisierung ermöglicht, würde den Rahmen dieser Dissertation sprengen — es sei hier auf die Originalarbeit [36] verwiesen.

$$[|0\rangle|0\rangle + |0\rangle|0\rangle + |0\rangle|0\rangle + |0\rangle|0\rangle + |0\rangle|0\rangle + |0\rangle|0\rangle + \dots] \quad (3.10)$$

↓ erstes Qubit-Register: Überlagerung der natürlichen Zahlen ↓

$$[|0\rangle|0\rangle + |1\rangle|0\rangle + |2\rangle|0\rangle + |3\rangle|0\rangle + |4\rangle|0\rangle + |5\rangle|0\rangle + \dots] \quad (3.11)$$

↓ zweites Qubit-Register: Berechnung von $11^x \bmod 15$ ↓

$$[|0\rangle|1\rangle + |1\rangle|11\rangle + |2\rangle|1\rangle + |3\rangle|11\rangle + |4\rangle|1\rangle + |5\rangle|11\rangle + \dots] \quad (3.12)$$

Nun wird das zweite Qubit-Register gemessen und die Wellenfunktion kollabiert. Wir erhalten mit einer Wahrscheinlichkeit von je 50% die Meßergebnisse „1“ und „11“. Je nach Meßergebnis bleibt folgender Zustand zurück:

Meßergebnis: 1

$$[|0\rangle|1\rangle + |2\rangle|1\rangle + |4\rangle|1\rangle + \dots] \quad (3.13)$$

Meßergebnis: 11

$$[|1\rangle|11\rangle + |3\rangle|11\rangle + |5\rangle|11\rangle + \dots] \quad (3.14)$$

Nach dem Kollaps der Wellenfunktion liegt im ersten Qubit-Register eine besondere Überlagerung vor. Ihre einzelnen Zustände bilden nämlich eine arithmetische Folge^e, wobei die Differenz $a_n - a_{n-1}$ gleich der gesuchten Periode ist. Somit kann man durch Anwendung einer diskreten Fourier-Transformation die gesuchte Periode ($r = 2$) der Funktion $11^x \bmod 15$ ermitteln.

Der Kollaps der Wellenfunktion liefert beim Quantenalgorithmus von Shor also die wichtige Transformation von einer periodischen Funktion in eine arithmetische Folge und erlaubt so die Bestimmung der Periode.

^eEine arithmetische Folge ist eine Folge, die konstant anwächst, d.h. die eine konstante Differenzenfolge besitzt: $a_n = a_{n-1} + d$

Physikalische Realisierungen der Qubits:

In diesem Abschnitt haben wir bisher lediglich die Eigenschaften von Qubits betrachtet. Aber wie sieht die physikalische Realität eines Qubits aus? Die beschriebenen Eigenschaften, wie Überlagerung und Verschränkung, können nur durch die Quantenmechanik beschrieben werden. Und da man diese Effekte bei den Qubits auch intensiv ausnutzen möchte, sollte man „typische Objekte der Quantenmechanik“ für die Realisierung von Qubits auswählen. Die Qubits können — von Überlagerungen abgesehen — zwei verschiedene Zustände einnehmen, die wir als $|0\rangle$ und $|1\rangle$ bezeichnet haben. Somit benötigen wir nicht entartete 2-Niveau-Quantensysteme, wenn wir Qubits physikalisch realisieren möchten.

Der NMR-Quantencomputer:

Der NMR-Quantencomputer ist eine mögliche Form der physikalischen Realisierung eines Quantencomputers, wobei einige Einschränkungen zu beachten sind (siehe Abschnitt 3.3.3 auf Seite 57). Spin- $1/2$ -Teilchen, die einem äußeren Magnetfeld ausgesetzt sind, bilden dabei die nicht entarteten quantenmechanischen 2-Niveau-Systeme und damit auch die Qubits. Diese Qubits müssen nun im Rahmen des Quantenalgorithmus einzeln manipuliert werden. Dies ist im Fall des NMR-Quantencomputers mit Hilfe von Radiofrequenzpulsen möglich, die jedes NMR-Spektrometer senden kann. Aber die Implementierung eines Quantenalgorithmus verlangt auch zwingend die Fähigkeit, ein Qubit in Abhängigkeit vom Zustand eines anderen Qubits zu manipulieren. Dazu ist eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Qubits notwendig. Liegen die Spin- $1/2$ -Teilchen in einem Molekül vor, so kann eine Wechselwirkung der Spins durch die chemische Bindung erfolgen. Diese Wechselwirkung wird als skalare Kopplung bezeichnet. Ihre Größe ist dabei von der Art der Spin- $1/2$ -Teilchen und der Anzahl der Bindungen, die zwischen ihnen liegen, abhängig^f.

Bei der Entwicklung von NMR-Quantencomputern kommt somit der Wahl des geeigneten Moleküls mit seinen Qubits eine besondere Bedeutung zu. Dies ist im folgenden Abschnitt ausführlich beschrieben.

^fWeitere Faktoren, wie z.B. die räumliche Anordnung oder die chemische Umgebung der Spins, beeinflussen auch, aber meist in geringerem Maße, die Größe der skalaren Kopplung.

3.2 Die molekulare „Hardware“ des Quantencomputers

3.2.1 Design des Moleküls

Ziel war es, ein Molekül zu designen, das möglichst optimal für die Verwendung als „Hardware“ eines 5-Qubit-NMR-Quantencomputers geeignet ist. Die Überlegungen, die zum letztendlich verwendeten Molekül führten, sind im folgenden zusammengefaßt:

- Das Molekül soll fünf Spin- $1/2$ -Teilchen enthalten.

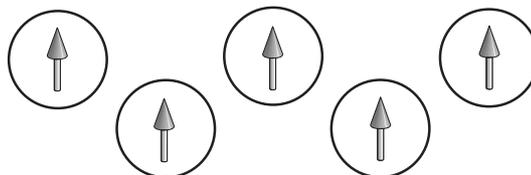


Abbildung 3.2: Schritt 1 des Molekül-Designs

- Diese fünf Spin- $1/2$ -Teilchen müssen individuell kontrolliert werden können. Dementsprechend sollten die Differenzen ihrer Larmor-Präzessionsfrequenzen möglichst groß sein. Dies ist bei einem heteronuklearen Spinsystem besonders gut gewährleistet. Nun muß entschieden werden, welche Spinsorten verwendet werden, wobei aus praktischen Gründen stabile Isotope bevorzugt werden, die zusätzlich chemisch leicht in ein Molekül eingeführt werden können. Die am häufigsten verwendeten Isotope mit diesen Eigenschaften sind: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F und ^{31}P . Doch leider gab es zur Zeit dieses Designs kein NMR-Spektrometer, das in einem Experiment Pulse auf alle fünf Spinsorten senden konnte. Es standen lediglich H,C,N,F- oder H,C,N,P-Probenköpfe zur Verfügung. Wir entschieden uns für die H,C,N,F-Variante.

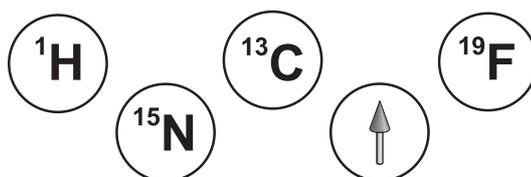


Abbildung 3.3: Schritt 2 des Molekül-Designs

- Eine lineare Kopplungstopologie ist ausreichend, um jeden beliebigen Quantenalgorithmus zu implementieren [38].

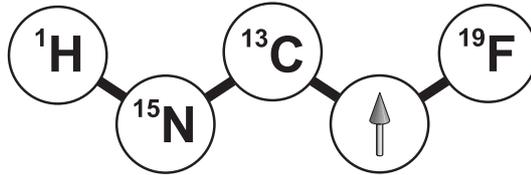


Abbildung 3.4: Schritt 3 des Molekül-Designs

- Die Kopplungen entlang der linearen Kette sollten möglichst groß sein. Gute Kandidaten hierfür sind ^1J -Kopplungen.

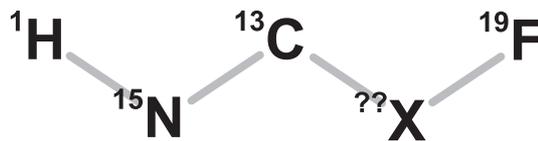


Abbildung 3.5: Schritt 4 des Molekül-Designs

- Die Substanz sollte in hinreichender Menge leicht erwerbbar sein. D.h. entweder sollte man sie kaufen können oder — falls dies nicht möglich ist — so sollte wenigstens das Ausgangsmaterial der entsprechenden Synthese günstig zu kaufen sein. Wenn man die Suche nach der Ausgangsverbindung auf ^{13}C - und ^{15}N -markierte Substanzen beschränkt, die zudem noch der oben beschriebenen Substruktur ähnlich sein sollen, so wird man schnell auf die Gruppe der Aminosäuren stoßen.

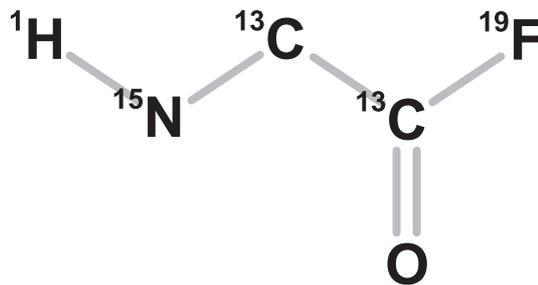


Abbildung 3.6: Schritt 5 des Molekül-Designs

- Die fünf Spin- $1/2$ -Teilchen, die später als Qubits genutzt werden, dürfen keine weiteren Kopplungen zu anderen NMR-aktiven Kernen aufweisen. Die chemisch einfachste Variante, dies zu gewährleisten, ist die Einführung von Deuterium am C $^{\alpha}$ der Aminosäure und das Schützen des Stickstoffatoms mittels einer in der Peptidchemie üblichen Schutzgruppe.

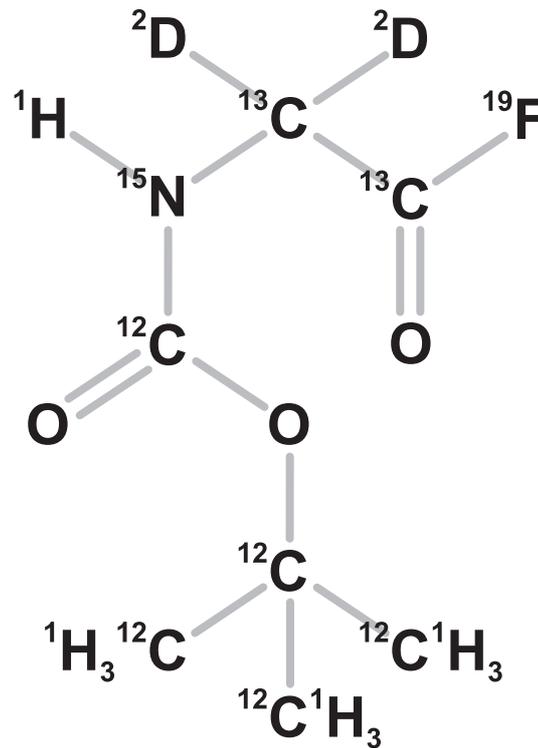


Abbildung 3.7: Schritt 6 des Molekül-Designs

- Das Molekül ist nun vollständig — trotzdem ist zu diesem Zeitpunkt die Möglichkeit der Verwendung für das Quantenrechnen noch nicht gesichert. Es muß noch überprüft werden, ob das gegebene Molekül zusätzlich noch weitere Eigenschaften erfüllt: So sollte die Substanz löslich und als Lösung stabil sein. Außerdem sollten die Relaxationszeiten der Kerne möglichst lang sein. Die Mindestvoraussetzung hierbei ist, daß sie länger sind als die Zeit, die für die Implementierung des Quantenalgorithmus benötigt wird. Das oben entworfene Molekül besitzt diese Eigenschaften: Die Substanz ist in deuteriertem Dimethylsulfoxid löslich, die Lösung ist stabil^g und die experimentell bestimmten T_2 -Relaxationszeiten sind mit 250 ms (^1H), 490 ms (^{15}N), 450 ms ($^{13}\text{C}^\alpha$), 590 ms ($^{13}\text{C}^O$) und 260 ms (^{19}F) ca. dreimal länger als die Dauer des längsten von uns implementierten Quantenalgorithmus. Zusammenfassend kann man sagen, daß eine Substanz gefunden wurde, die sehr gut für die Verwendung als „Hardware“ eines 5-Qubit-NMR-Quantencomputers geeignet ist: $\text{BOC}-(^{13}\text{C}_2-^{15}\text{N}-\text{D}_2^\alpha-\text{Gly})-\text{F}$. Diese Substanz ist in Abbildung 3.7 auf Seite 47 gezeigt und wird in Zukunft mit BOC-Gly-F abgekürzt.

3.2.2 Synthese der molekularen „Hardware“

Die Synthese von BOC-Gly-F unterteilt sich in drei Schritte:

1. α -Deuterierung von $^{13}\text{C}_2-^{15}\text{N}$ -Glycin:

250 mg $^{13}\text{C}_2-^{15}\text{N}$ -Glycin^h werden in 10 ml D_2O gelöst, und die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 3 Stunden lang gerührt. Danach wird das Glycin gefriergetrocknet. Das nun vordeuterierte Glycin wird mit 4 g NaOD in 6 ml D_2O gelöst und 12 Stunden bei 140°C refluxiert. Anschließend wird mit D_2SO_4 neutralisiert. Auch hiernach wird das Glycin-Salz-Gemisch gefriergetrocknet.

^gDie Lösung ist in geringem Maße instabil: Bei Raumtemperatur zersetzt sie sich langsam, wobei ein Verlust von ca. 5% pro Tag ermittelt wurde. Die Stabilität der Lösung ist aber ausreichend, um alle notwendigen NMR-Experimente durchführen zu können.

^hDas isotopenmarkierte Glycin wurde bei Martek Biosciences Corporation, 6480 Dobbin Road, Columbia, Maryland 21045 gekauft.

Für die Reprotonierung außer in α -Position wird das getrocknete Glycin-Salz-Gemisch in 100 ml H₂O gelöst, bei Raumtemperatur gerührt und anschließend gefriergetrocknet.

Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt, da das Glycin nicht rein, sondern als Salzgemisch vorlag.

2. Schützen von $^{13}\text{C}_2-^{15}\text{N}-\text{D}_2^\alpha$ -Glycin mit der BOC-Gruppe¹:

Das gesamte Salzgemisch wird in 65 ml Wasser und 44 ml *tert.*-Butanol gelöst. Nun gibt man langsam unter Rühren so viel Natriumhydroxid hinzu, bis die Lösung einen pH-Wert von 12 - 12,5 hat. Daraufhin gibt man langsam unter Rühren 727 mg Di-*tert.*-Butyl-Dicarbonat (BOC₂O) zu der Reaktionslösung. Diese läßt man nun über Nacht mit hoher Geschwindigkeit rühren, um die Reaktion zu vervollständigen. Dabei darf das Reaktionsgefäß nicht geschlossen bzw. nur mit einem Ballon geschlossen werden, da bei der Reaktion Kohlendioxid entsteht. Zur Aufarbeitung extrahiert man die Reaktionslösung zweimal mit je 15 ml Pentan und anschließend die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 6 ml einer gesättigten Natriumcarbonatlösung. Die vereinigten wäßrigen Phasen werden im Eisbad langsam und unter starker Kohlendioxidentwicklung mit einer Kaliumhydrogensulfatlösung (75 g KHSO₄ in 500 ml Wasser) auf pH 1 - 1,5 gebracht. Zur weiteren Aufarbeitung extrahiert man die wäßrige Phase viermal mit je 50 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend zweimal mit je 25 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und bei einer Wasserbadtemperatur von maximal 30°C einrotiert. Zur Entfernung von *tert.*-Butanol wird die erhaltene Substanz im Vakuum getrocknet. Es wurden 324,8 mg BOC-($^{13}\text{C}_2-^{15}\text{N}-\text{D}_2^\alpha$ -Glycin) erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 56,3% für die Gesamtreaktion (Deuterieren und Schützen) vom $^{13}\text{C}_2-^{15}\text{N}$ -Glycin zum BOC-($^{13}\text{C}_2-^{15}\text{N}-\text{D}_2^\alpha$ -Glycin).

¹Diese Schutzgruppenreaktion beruht auf der Vorschrift nach [39], die jedoch in den Mengenangaben (absolut wie relativ) und der Aufarbeitung verändert wurde.

3. Fluorierung des BOC-($^{13}\text{C}_2$ - ^{15}N - D_2^α -Glycin)^j:

Das gesamte BOC-($^{13}\text{C}_2$ - ^{15}N - D_2^α -Glycin) wird in einem Kolben unter Schutzgas in 5 ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf -25°C abgekühlt. Man gibt nun unter Rühren 162 μl trockenes Pyridin und anschließend langsam 900 μl Cyanurfluorid zu der Reaktionslösung hinzu. Nun rührt man zwei Stunden bei -25°C bis -20°C , eine Stunde bei -15°C bis -10°C und eine Stunde bei -10°C bis -5°C . Der weiße Niederschlag wird unter Schutzgas abgeschlenkt, und die klare Lösung wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Anschließend wird bei einer Temperatur von 0°C ein Vakuum angelegt, wodurch das Lösungsmittel entfernt und das übrigbleibende Öl getrocknet wird. Es wurden 559 mg eines Feststoffes erhalten. Eine Aufreinigung des Produktes ist schwierig und nicht notwendig für die Verwendung als „Hardware“ eines NMR-Quantencomputers, auch wenn sie vielleicht die Stabilität und Relaxationseigenschaften der Substanz verbessern könnte.

Letztendlich wird das BOC-Gly-F in $\text{DMSO-}d_6^{\text{k}}$ gelöst und in einem NMR-Röhrchen unter Schutzgas abgeschmolzen.

Die gesamte Synthese ist schematisch in der folgenden Abbildung wiedergeben:

^jDiese Fluorierung ist analog zu [40], wobei die Reaktionsbedingungen teilweise und die Aufarbeitung vollständig geändert wurden.

^kHexadeutero-Dimethylsulfoxid, Merck, 99,95% D

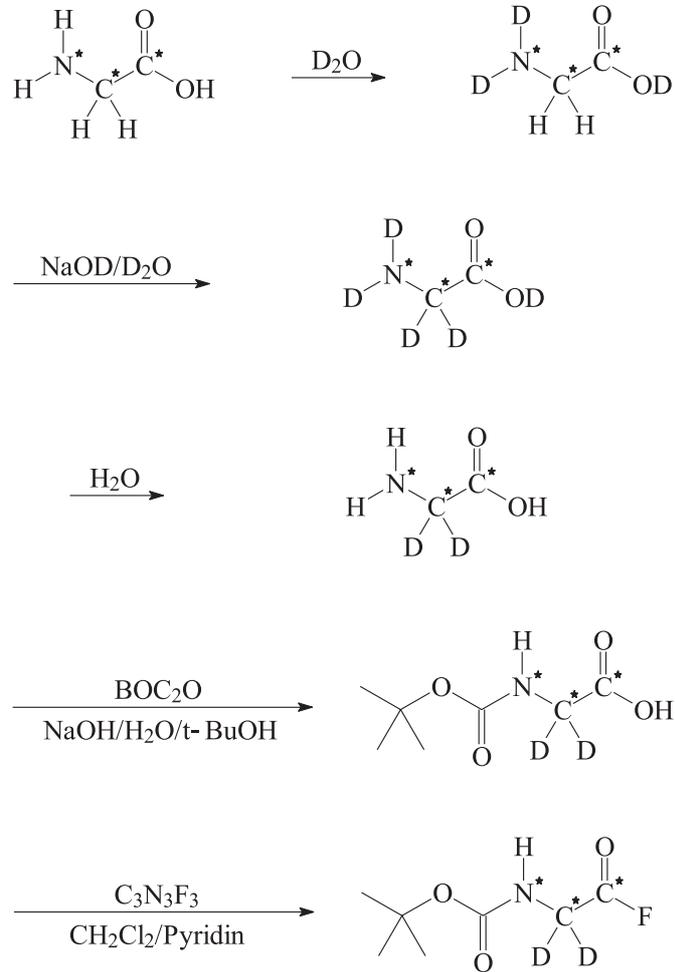


Abbildung 3.8: Synthese von BOC-Gly-F

3.2.3 Kopplungstopologie

Die folgenden Spin- $1/2$ -Teilchen des BOC-Gly-F repräsentieren die 5 Qubits des Quantencomputers: ^1H , ^{15}N , $^{13}\text{C}^\alpha$, $^{13}\text{C}^\text{O}$ und ^{19}F . Sie bilden ein überwiegend lineares Spinsystem mit folgender Kopplungstopologie:

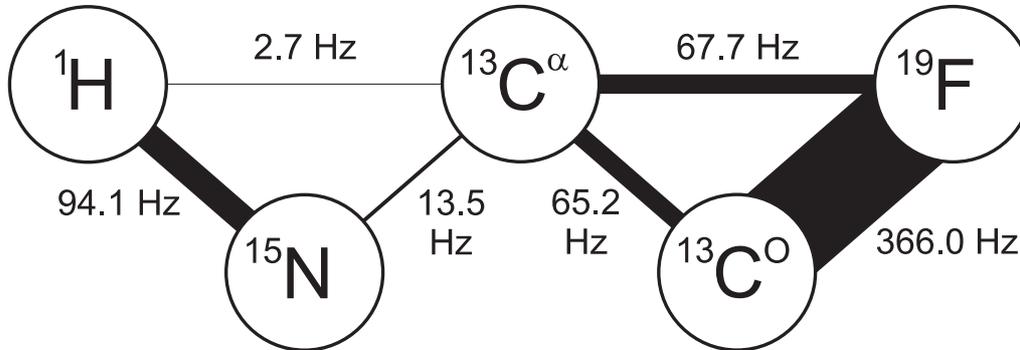


Abbildung 3.9: Kopplungstopologie von BOC-Gly-F

Tabelle 3.3: Larmor-Präzessionsfrequenzen und chemische Verschiebungen von BOC-Gly-F

Spin- $1/2$ -Kern	Larmor-Präzessionsfrequenz	chemische Verschiebung
^1H	400.133.001,6 Hz	7,51 ppm
^{15}N	40.547.895,3 Hz	75,54 ppm
$^{13}\text{C}^\alpha$	100.616.858,0 Hz	41,05 ppm
$^{13}\text{C}^\beta$	100.629.089,1 Hz	162,61 ppm
^{19}F	376.510.545,5 Hz	31,92 ppm

3.3 Quantenrechnen mit dem pseudo-reinen Zustand

3.3.1 Aufgabenstellung: Lösung des Deutsch-Problems

Als Test soll der Quantencomputer das Deutsch-Problem lösen. Dies besteht darin, definitiv eine Funktion als *konstant* oder *ausgeglichen* zu identifizieren. Dies soll im folgenden anhand eines Spieles zwischen Alice und Bob erläutert werden. Als Beispiel werden dabei Funktionen betrachtet, die einen Input von vier Bit und einen Output von einem Bit haben ($f : \{0, 1\}^4 \rightarrow \{0, 1\}$): Alice aus Augsburg wählt eine Folge von vier Bits aus, z.B. (0,1,1,0). Sie

schickt diese Bitfolge in einem Brief an Bob aus Berlin. Bob sucht eine Funktion aus, wobei er Alice verspricht, daß diese Funktion entweder *konstant* ist (also immer den Funktionswert 0 oder immer den Funktionswert 1 ergibt) oder *ausgeglichen* ist (also für die Hälfte der möglichen Input-Bit-Folgen den Funktionswert 0 und für die andere Hälfte den Funktionswert 1 ergibt). Nun wendet er die Funktion auf die Bitfolge, die Alice ihm geschickt hat, an und erhält z.B. (0). Dieses Ergebnis schickt er an Alice zurück. Alice kann anhand dieses Ergebnisses noch nicht entscheiden, ob Bobs Funktion *konstant* oder *ausgeglichen* ist. Deshalb wählt sie eine neue Bitfolge, z.B. (0,1,1,1) aus, die sie wieder an Bob schickt. Er errechnet erneut den Funktionswert, z.B. (1), wobei er natürlich die gleiche Funktion anwendet. Das Ergebnis schickt er wieder an Alice. Nun weiß Alice, daß die Funktion nicht *konstant* sein kann, da sie einmal (0) und einmal (1) von der gleichen Funktion erhalten hat. Aufgrund von Bobs Versprechen, nur *konstante* oder *ausgeglichene* Funktionen zu verwenden, weiß sie somit, daß Bob eine *ausgeglichene* Funktion verwendet hat.

Die Frage ist nun, wie oft Alice einen Brief an Bob schicken muß, bevor sie mit absoluter Sicherheit weiß, ob Bob eine *konstante* oder *ausgeglichene* Funktion anwendet. Im günstigsten Fall (siehe obiges Beispiel) muß sie zwei Briefe schicken — im ungünstigsten Fall muß sie neun Briefe¹ schicken, denn wenn sie achtmal das gleiche Ergebnis erhalten hat, so gibt es immer noch eine *konstante* und eine *ausgeglichene* Funktion, die in Frage kommen. Nun soll betrachtet werden, ob Alice das Deutsch-Problem schneller lösen kann, wenn sie nicht Briefe, sondern 2-Niveau-Quantensysteme an Bob verschickt.

3.3.2 Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus [41]

Da die Formeln nun etwas komplexer werden, soll zunächst der einfachste Fall betrachtet werden, bei dem die Funktion nur von einem Bit abhängt: $f : \{0, 1\} \rightarrow \{0, 1\}$

Alice initialisiert zwei 2-Niveau-Quantensysteme im Zustand:

$$|\psi_0\rangle = |01\rangle \tag{3.15}$$

¹Allgemein: $2^{n-1} + 1$ Briefe bei einer Funktion $f : \{0, 1\}^n \rightarrow \{0, 1\}$

Nun wendet Alice auf diesen Zustand die Hadamard-Transformation an. Diese Transformation hat folgenden Effekt auf einen Zustand $|x\rangle$:

$$H|x\rangle = \sum_z (-1)^{xz} \frac{|z\rangle}{\sqrt{2}} \quad (3.16)$$

Somit erhält Alice folgenden Zustand:

$$|\psi_1\rangle = \left[\frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \left[\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] = \frac{|00\rangle + |10\rangle - |01\rangle - |11\rangle}{2} \quad (3.17)$$

Anschließend sendet Alice diese Quantensysteme an Bob. Dieser wendet nun seine Funktion auf einem Quantencomputer an, indem er folgende Transformation U_f durchführt:^m

$$|x\rangle|y\rangle \xrightarrow{U_f} |x\rangle|y \oplus f(x)\rangle \quad (3.18)$$

Hier die Ergebnisse dieser Transformation für die vier möglichen Funktionen:

- Funktion I: $f(0) = f(1) = 0$:

$$|\psi_2\rangle = \frac{|00\rangle + |10\rangle - |01\rangle - |11\rangle}{2} = \left[\frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \left[\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \quad (3.19)$$

- Funktion II: $f(0) = f(1) = 1$:

$$|\psi_2\rangle = \frac{|01\rangle + |11\rangle - |00\rangle - |10\rangle}{2} = - \left[\frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \left[\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \quad (3.20)$$

- Funktion III: $f(0) = 0 \quad f(1) = 1$:

$$|\psi_2\rangle = \frac{|00\rangle + |11\rangle - |01\rangle - |10\rangle}{2} = \left[\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \left[\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \quad (3.21)$$

- Funktion IV: $f(0) = 1 \quad f(1) = 0$:

$$|\psi_2\rangle = \frac{|01\rangle + |10\rangle - |00\rangle - |11\rangle}{2} = - \left[\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \left[\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \quad (3.22)$$

^m \oplus entspricht einer Addition modulo 2

Dies kann man für die Funktionsklassen *konstant* und *ausgeglichen* zusammenfassen:

- *konstante* Funktionen (also bei 1-Bit-Funktionen $f(0) = f(1)$):

$$|\psi_2\rangle = \pm \left[\frac{|0\rangle + |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \left[\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \quad (3.23)$$

- *ausgeglichene* Funktionen (also bei 1-Bit-Funktionen $f(0) \neq f(1)$):

$$|\psi_2\rangle = \pm \left[\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \left[\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \quad (3.24)$$

Eine Analyse dieser Ergebnisse zeigt, daß der Effekt der Transformation U_f auf einen Zustand $\sum_x |x\rangle(|0\rangle - |1\rangle)/\sqrt{2}$ folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\sum_x |x\rangle \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \xrightarrow{U_f} \sum_x (-1)^{f(x)} |x\rangle \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \quad (3.25)$$

Nun schickt Bob die Quantensysteme wieder an Alice zurück. Diese wendet nun erneut die Hadamard-Transformation auf das Quantensystem an und erhält:

- für *konstante* Funktionen:

$$|\psi_3\rangle = \pm |01\rangle \quad (3.26)$$

- für *ausgeglichene* Funktionen:

$$|\psi_3\rangle = \pm |11\rangle \quad (3.27)$$

Somit kann Alice durch eine Messung des ersten Quantensystems eindeutig entscheiden, ob Bob eine *konstante* oder *ausgeglichene* Funktion angewendet hat. Und dabei hat sie nur ein Mal einen Brief an Bob geschickt.

Dieser Quantenalgorithmus läßt sich auch für Funktionen, die von n Bits abhängen, verallgemeinern:

Alice initialisiert also $n+1$ Quantensysteme im Zustand:

$$|\psi_0\rangle = |0\rangle^{\otimes n} |1\rangle \quad (3.28)$$

Nach Anwendung der Hadamard-Transformation erhält Alice:

$$|\psi_1\rangle = \sum_{x \in \{0,1\}^n} \frac{|x\rangle}{\sqrt{2^n}} \left[\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \quad (3.29)$$

Nun sendet Alice diese Quantensysteme an Bob, der wie gehabt die Operation $|x\rangle|y\rangle \rightarrow |x\rangle|y \oplus f(x)\rangle$ durchführt und analog zu Gleichung (3.25) folgendes erhält:

$$|\psi_2\rangle = \sum_x \frac{(-1)^{f(x)}|x\rangle}{\sqrt{2^n}} \left[\frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right] \quad (3.30)$$

Nach dem Zurücksenden der Quantensysteme an Alice wendet diese die Hadamard-Transformation (siehe Gleichung 3.16 auf Seite 54) an und erhält:

$$|\psi_3\rangle = \sum_z \sum_x \frac{(-1)^{x \cdot z + f(x)}|z\rangle}{2^n} |1\rangle \quad (3.31)$$

wobei $x \cdot z$ dem Bit für Bit gerechneten inneren Produkt von x und z modulo 2 entspricht.

Analysieren wir nun den Zustand $|\psi_3\rangle$ und überlegen, mit welcher Amplitude $|z\rangle = |0\rangle^{\otimes n}|1\rangle$ zu diesem Zustand beiträgt. Die Amplitude dieses Zustandes $|z\rangle$ beträgt $\sum_x (-1)^{f(x)}/2^n$. Welchen Wert nimmt diese Amplitude an, wenn f eine *konstante* oder *ausgegliche* Funktion ist?

- Wenn f eine *konstante* Funktion ist, dann hat $|z\rangle$ eine Amplitude von (1) oder (-1) je nachdem, ob die Funktion immer den Funktionswert (0) oder immer (1) ergibt. Da $|\psi_3\rangle$ auf die Länge (1) normiert ist, müssen alle anderen Amplituden Null sein. Somit ergibt eine Messung von $|\psi_3\rangle$ den Wert (0) für die ersten n Quantensysteme ($|\psi_3\rangle = |z\rangle$).
- Wenn f eine *ausgegliche* Funktion ist, dann wird die Amplitude gleich Null, da sich die positiven und negativen Beiträge gegenseitig aufheben. Somit muß die Messung von $|\psi_3\rangle$ mindestens bei einem der ersten n Quantensysteme ein anderes Ergebnis als (0) ergeben ($|\psi_3\rangle \neq |z\rangle$).

Also muß Alice lediglich den Zustand $|\psi_3\rangle$ messen. Wenn sie das Ergebnis $\{0\}^n\{1\}$ erhält, hat Bob eine *konstante* Funktion angewendet. Wenn Alice ein anderes Ergebnis erhält, hat Bob eine *ausgegliche* Funktion angewendet.

3.3.3 Erwartungswert-Quantencomputer und der pseudo-reine Zustand

Für die Implementierung eines Quantenalgorithmus benötigt man ein Quantensystem, das man in einem reinen Zustand initialisieren kann. Bezogen auf Kernspins wäre dies ein einzelnes Molekül, das ein oder mehrere gekoppelte NMR-aktive Atome besitzt. Um dieses System zu initialisieren, müßte man es so stark abkühlen, daß nur noch der Grundzustand besetzt ist. Leider gibt es noch kein Meßgerät, das die Kernspins einzelner Moleküle bestimmen kann. Man kann aber auch die NMR-Spektroskopie von Flüssigkeiten für das Quantenrechnen verwenden, wenn man zwei Punkte berücksichtigt:

- Es liegt eine besondere Variante des Quantencomputers vor, nämlich der Erwartungswert-Quantencomputer:

Ein Quantencomputer muß folgende Eigenschaften erfüllen:

1. Es muß eine Möglichkeit geben, den Quantencomputer zu initialisieren.
2. Es muß möglich sein, Quantengatter bzw. davon abgeleitete unitäre Transformationen zu implementieren.
3. Man muß den Endzustand messen und ein Ergebnis bekommen können.

Die NMR-Spektroskopie ist zur Erfüllung dieser Punkte in der Lage, wobei sie bei der Messung des Endzustandes einen Erwartungswert liefert. Quantencomputer, die bezüglich des 3. Punktes Erwartungswerte liefern, nennt man Erwartungswert-Quantencomputer.

- Der Erwartungswert-Quantencomputer wird in einem pseudo-reinen Zustand initialisiert:

Durch die schnelle zufällige Bewegung der Moleküle in Lösung werden diese voneinander entkoppelt. Deshalb kann die gesamte Probe durch die Dichtematrix der Kernspins eines einzelnen Moleküls beschrieben werden [42]. In der NMR-Spektroskopie kann man nur den Teil der Dichtematrix detektieren, dessen Spur gleich Null ist. Deshalb ist es für eine NMR-spektroskopische Messung (bis auf einen Skalierungsfaktor) gleichgültig, ob ein reiner Zustand ρ_{rein} oder eine Dichtematrix

der Form $\rho_{pps} \sim \mathbf{1} + \epsilon \cdot \rho_{rein}$ vorliegt. Solch eine Dichtematrix wird als pseudo-reiner Zustand (ρ_{pps} für *pseudopure state*) bezeichnet.

3.3.4 NMR-Implementierung

Auswahl der Testfunktionen:

Um den NMR-Quantencomputer testen zu können, wählen wir eine *konstante* und eine *ausgeglichene* Funktion für die Implementierung aus:

- Als *konstante* Funktion wählen wir:

$$f_0(x) = 0 \quad (3.32)$$

- Als *ausgeglichene* Funktion wählen wir:

$$f_b(x) = x_1 \oplus x_2 \oplus x_3 \oplus x_4 \quad (3.33)$$

mit $x = (x_1, x_2, x_3, x_4)$

\oplus entspricht hierbei einer Addition modulo 2

Diese Funktionen müssen zunächst in die entsprechenden unitären Transformationen $U(f)$ übersetzt werden. Analog zu Gleichung (3.18) auf Seite 54 gilt hier:

$$U(f)|x, x_5\rangle = |x, x_5 \oplus f(x)\rangle \quad (3.34)$$

Für die zwei Funktionen ergibt sich somit:

- Bezüglich der *konstanten* Funktion ergibt sich für $U(f)$:

$$U(f_0)|x, x_5\rangle = |x, x_5\rangle \implies U(f_0) = \mathbf{1} \quad (3.35)$$

- Bezüglich der *ausgeglichene* Funktion ergibt sich für $U(f)$:

$$U(f_b)|x, x_5\rangle = |x, x_1 \oplus x_2 \oplus x_3 \oplus x_4 \oplus x_5\rangle \quad (3.36)$$

Es gibt aber einen Operator, der einfacher zu implementieren ist, der den gleichen Effekt auf das fünfte Bit (das Output-Bit) hat und der ebenso die Unterscheidung zwischen *konstanten* und *ausgeglichene* Funktionen ermöglicht:

$$\tilde{U}(f_b)|x, x_5\rangle = |x_1, x_1 \oplus x_2, x_1 \oplus x_2 \oplus x_3, x_1 \oplus x_2 \oplus x_3 \oplus x_4, x_1 \oplus x_2 \oplus x_3 \oplus x_4 \oplus x_5\rangle \quad (3.37)$$

Natürlich wurden die NMR-Experimente vollständig von mir durchgeführt; um jedoch die Parallele zum oben beschriebenen Quantenalgorithmus klarer darzustellen, wird im Folgenden weiterhin von Alice und Bob die Rede sein.

1. Schritt: Alice

Zunächst initialisiert Alice den Quantencomputer, indem sie ihn in einen pseudo-reinen Zustand bringt. Sie wählt für den 5-Qubit-NMR-Quantencomputer den Zustand $|00001\rangle\langle 00001|$ aus. Diesen kann man in folgende Produktoperatoren zerlegen:

$$\begin{aligned} & I_{1z} + I_{2z} + I_{3z} + I_{4z} - I_{5z} + 2I_{1z}I_{2z} + 2I_{1z}I_{3z} + 2I_{1z}I_{4z} - 2I_{1z}I_{5z} + 2I_{2z}I_{3z} + 2I_{2z}I_{4z} \\ & - 2I_{2z}I_{5z} + 2I_{3z}I_{4z} - 2I_{3z}I_{5z} - 2I_{4z}I_{5z} + 4I_{1z}I_{2z}I_{3z} + 4I_{1z}I_{2z}I_{4z} - 4I_{1z}I_{2z}I_{5z} \\ & + 4I_{1z}I_{3z}I_{4z} - 4I_{1z}I_{3z}I_{5z} - 4I_{1z}I_{4z}I_{5z} + 4I_{2z}I_{3z}I_{4z} - 4I_{2z}I_{3z}I_{5z} - 4I_{2z}I_{4z}I_{5z} \\ & - 4I_{3z}I_{4z}I_{5z} + 8I_{1z}I_{2z}I_{3z}I_{4z} - 8I_{1z}I_{2z}I_{3z}I_{5z} - 8I_{1z}I_{2z}I_{4z}I_{5z} - 8I_{1z}I_{3z}I_{4z}I_{5z} \\ & - 8I_{2z}I_{3z}I_{4z}I_{5z} - 16I_{1z}I_{2z}I_{3z}I_{4z}I_{5z} \end{aligned}$$

Dies läßt sich in folgender Gleichung zusammenfassen:

$$\begin{aligned} |00001\rangle\langle 00001| &= \sum_{n=1}^5 s_n I_{nz} + \sum_{m<n} s_n 2I_{mz}I_{nz} + \sum_{l<m<n} s_n 4I_{lz}I_{mz}I_{nz} \\ &+ \sum_{k<l<m<n} s_n 8I_{kz}I_{lz}I_{mz}I_{nz} - 16I_{1z}I_{2z}I_{3z}I_{4z}I_{5z} \quad (3.38) \end{aligned}$$

mit $s_n = -1$ für $n = 5$ und $s_n = 1$ für $n \neq 5$

Im Prinzip ist es möglich, die gewünschten Operatoren in einem einzigen NMR-Experiment zu erzeugen. Das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis wäre dann aber so gering, daß eine große Anzahl von Experimenten addiert werden müßten. Deshalb ist es einfacher, diese Operatoren einzeln zu erzeugen und die entsprechenden Spektren zu addieren. Dies hat zusätzlich den Vorteil, daß man die Funktionsweise des Quantencomputers sehr detailliert untersuchen und überprüfen kann.

Zur Erzeugung der einzelnen Operatoren geht Alice jeweils vom thermischen Zustand des Protons ($H_z \hat{=} I_{1z}$) aus. Somit haben die unterschiedlichen gyromagnetischen Verhältnisse der verschiedenen Kerne keinen Einfluß auf die Präparation des pseudo-reinen Zustandes. Wird letztendlich I_{1z} benötigt, so kommt ein X-Filter-Experiment [43] zum Einsatz. Ansonsten werden die Operatoren mittels INEPT-Schritten [44] aus I_{1z} erzeugt. Da BOC-Gly-F, das hier zum Einsatz kommt, ein überwiegend lineares Kopplungssystem hat, bieten sich die folgenden Entsprechungen an:

$$H_z \hat{=} I_{1z}, N_z \hat{=} I_{2z}, C_z^\alpha \hat{=} I_{3z}, C_z^O \hat{=} I_{4z}, F_z \hat{=} I_{5z}$$

Als nächstes wendet Alice die Hadamard-Transformation auf alle 5 Spins an. Dies entspricht je einem 90° -Puls auf alle Spins.

2. Schritt: Bob

Nun setzt sich Bob an das NMR-Spektrometer und implementiert eine Funktion in Form einer Pulssequenz (d.h. er führt $U(f)$ aus). Wenn er die *konstante* Funktion f_0 implementieren möchte, tut er einfach nichts, denn $U(f_0) = \mathbf{1}$. Wenn er die ausgeglichene Funktion f_b implementieren möchte, dann muß er dazu $\tilde{U}(f_b)$ in eine Pulssequenz übersetzen. Für einen 2-Spin-Fall ist die Pulssequenz für das CNOT_{12} -Gatter, das einer Addition modulo 2 entspricht, bekannt [45]. Wenn ein heteronukleares 2-Spin-System vorliegt und die Radiofrequenzpulse jeweils *on-resonance*ⁿ eingestrahlt werden, kann diese Pulssequenz vereinfacht werden, so daß sich folgendes ergibt:

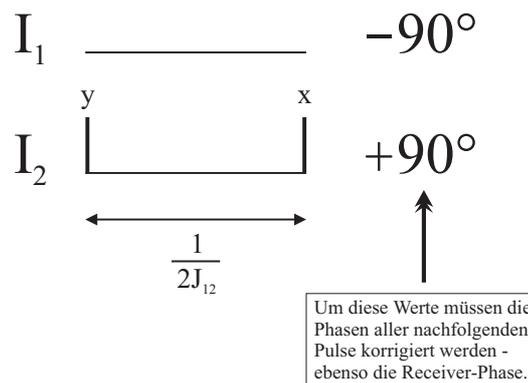


Abbildung 3.10: NMR-Pulssequenz für das CNOT_{12} -Gatter

Wenn man ein CNOT -Gatter zwischen zwei Spins in einem 5-Spin-System ausführen möchte, so muß man sicherstellen, daß während des Gatters mit den anderen drei Spins nichts geschieht, d.h. man muß diese Spins vollständig entkoppeln. Dabei ist aber zu beachten, daß die Pulse, die für die Entkopplung notwendig sind, in der Summe das Koordinatensystem^o des entsprechenden Spins nicht verändern dürfen.

ⁿsiehe Anhang B.1 auf Seite 109

^oHierbei ist das Koordinatensystem im *toggling frame* [46] gemeint.

Beachtet man all dies^P, kommt man zu folgender schematischen Darstellung der Pulssequenz für $\tilde{U}(f_b)$:

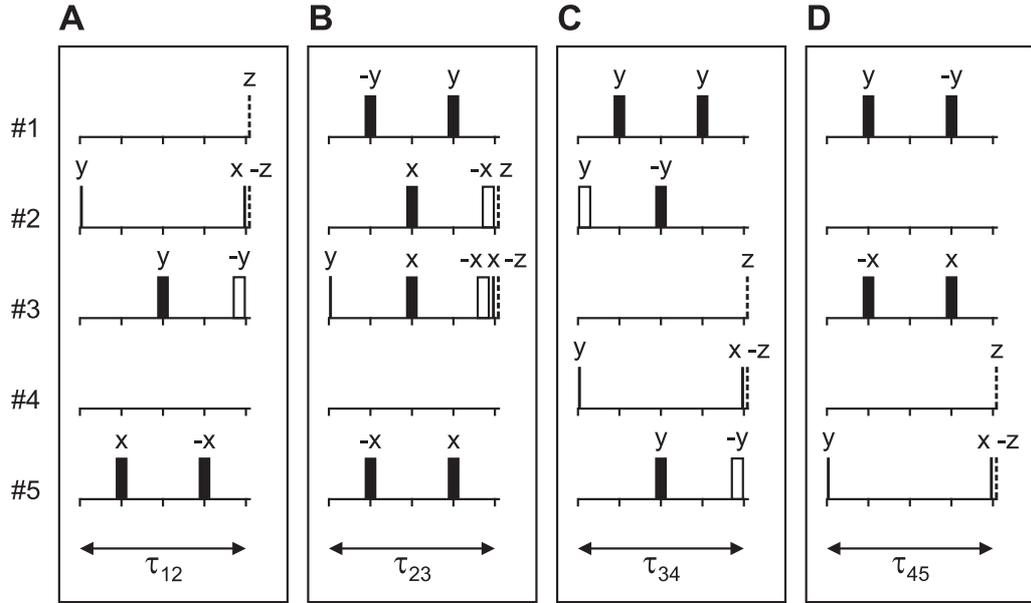


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Pulssequenz für $\tilde{U}(f_b)$: (A) CNOT₁₂, (B) CNOT₂₃, (C) CNOT₃₄, (D) CNOT₄₅. Dünne Linien entsprechen 90°- und Rechtecke 180°-Pulsen. 90°-Rotationen um die z-Achse sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Wie im Anhang B.2.3 auf Seite 112 ausgeführt wird, können einige der 180°-Pulse eliminiert werden. Solche Pulse sind durch weiße Rechtecke dargestellt. Während der gesamten Pulssequenz wird Deuterium entkoppelt. Die Gatterzeiten τ_{kl} betragen: (A) $\tau_{12} = 1/(2J_{12}) = 5,31$ ms, (B) $\tau_{23} = 1/(2J_{23}) = 37,04$ ms, (C) $\tau_{34} = 1/(2J_{34}) = 7,69$ ms, (D) $\tau_{45} = 1/(2J_{45}) = 1,39$ ms.

Da das 5-Spin-System nicht vollständig heteronuklear ist, kommen selektive Pulse bei den beiden Kohlenstoff-Atomen zum Einsatz. Außerdem kann die schematische Pulssequenz deutlich vereinfacht werden (siehe Anhang B.2.3 auf Seite 112).

^PWährend des CNOT-Gatters zwischen den Spins Nummer 4 und 5 wurde hier die J_{13} -Kopplung nicht entkoppelt. Da J_{13} mit 2,7 Hz sehr klein und die Dauer dieses CNOT-Gatters mit 1,39 ms sehr kurz ist, hat in diesem Fall die J_{13} -Kopplung nur einen vernachlässigbaren Effekt. Die Implementierung einer Entkopplung wäre aber auch leicht möglich.

Letztendlich kann Bob folgende Pulssequenz ausführen, wenn er die *ausgeglichene* Funktion f_b implementieren möchte:

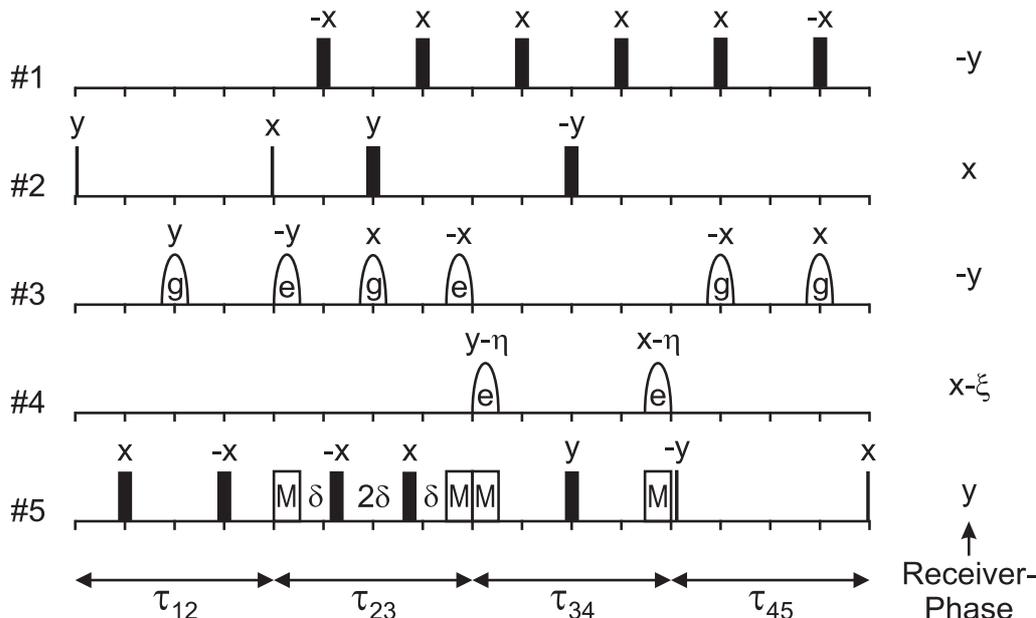


Abbildung 3.12: Pulssequenz für $\tilde{U}(f_b)$: Die Gatterzeiten wurden so gewählt, daß sie ganzzahlige Vielfache von $\Delta = 1/|\nu_3 - \nu_4| = 81,75 \mu\text{s}$ sind: $\tau_{12} = 65\Delta$, $\tau_{23} = 453\Delta$, $\tau_{34} = 94\Delta$, $\tau_{45} = 17\Delta$ (siehe Anhang B.1 auf Seite 109). Die Ellipsenhälften, die mit „e“ und „g“ gekennzeichnet sind, stellen selektive e-SNOB-90°-Pulse [47] und Gauß-180°-Pulse [48] dar. Die mit einem „M“ gekennzeichneten Rechtecke stellen eine MLEV-4-Entkopplungssequenz (eine MLEV-4 expandierte Sequenz [49, 50] von 180°-Pulsen) dar. Die Phasen $\eta = 2\phi_g + 2\phi_e$, $\mu = -2\phi_e$ und $\xi = 4\phi_g + 2\phi_e$ mit $\phi_e = -4^\circ$ und $\phi_g = -18^\circ$ korrigieren die Bloch-Siegert-Shifts [51, 52], die durch die selektiven Kohlenstoff-Pulse eingeführt werden. Die kleinen senkrechten Striche markieren Zeitbereiche von $\tau_{kl}/4$. Der Delay δ ist $\tau_{12}/4 - \tau_e/2$ lang, wobei τ_e die Dauer eines e-SNOB 90°-Pulses ist. (Weitere experimentelle Details finden sich in Anhang B.2.1 auf Seite 110.)

3. Schritt: Alice

Alice müßte nun erneut die Hadamard-Transformation anwenden. Die daraus resultierende Dichtematrix wäre aber nicht direkt detektierbar, da sie nur longitudinale Operatoren enthält.

Alice müßte also noch einmal die Hadamard-Transformation anwenden, um detektierbare transversale Operatoren zu erhalten. Die zweimalige Anwendung der Hadamard-Transformation hat aber insgesamt keinen Effekt, da sie zu sich selbst invers ist. Somit kann Alice beide Transformationen weglassen. Nun nimmt Alice die entsprechenden NMR-Spektren auf und addiert sie. Bei der experimentellen Implementierung dieses Schrittes haben wir einige Vereinfachungen vorgenommen:

- Bei der Detektion werden die Signalstärken von mehreren Faktoren beeinflusst: Neben dem gewünschten Einfluß durch die Pulssequenz wirken sich sowohl das gyromagnetische Verhältnis des zu detektierenden Heterokerns als auch die Charakteristik der entsprechenden Spule des Probenkopfes auf die Signalstärke aus. Diese Einflüsse kann man experimentell bestimmen, indem man die Magnetisierung des Protons auf den Heterokern überträgt und das Signal mißt. Diese Signalstärke kann man dann als Referenz für die Experimente nehmen, in denen der gleiche Spin detektiert wird. Zusätzlich muß man noch den Polarisationsverlust während der Übertragung vom Proton auf den zu detektierenden Kern bestimmen. Dies ist möglich, indem man die Magnetisierung des Protons zum Heterokern und wieder zurück transferiert und dann das Proton mißt. Ein Vergleich mit der ursprünglichen Magnetisierung läßt die Berechnung des Polarisationsverlustes zu.

Dies ist aber nicht nötig, wenn man sich die Spektren, die aus den unterschiedlichen Operatoren des pseudo-reinen Zustandes entstanden sind, einzeln ansieht, ohne sie zu addieren. Die Unterscheidung zwischen *konstanten* und *ausgeglichenen* Funktionen ist auch auf diese Weise leicht möglich. Außerdem behält man in diesem Fall den bereits oben beschriebenen Vorteil, daß man genau analysieren und kontrollieren kann, was mit jedem Operator des pseudo-reinen Zustandes während der Quantenrechnung passiert.

- Eine theoretische Analyse der NMR-Experimente zeigt, daß von den 31 Produktoperatoren, aus denen der pseudo-reine-Zustand besteht, lediglich die fünf linearen Terme I_{kz} und die vier bilinearen Terme $2 I_{kz}I_{(k+1)z}$ in detektierbare Operatoren überführt werden. Dies ist in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 3.4: Liste der Operatoren des pseudo-reinen Zustandes, die bei Anwendung der Funktionen f_0 oder f_b zu detektierbarem Signal führen. Lediglich die unterstrichenen Produktoperatoren sind in einem NMR-Spektrum direkt detektierbar.

Produktoperator des pseudo-reinen Zustandes	nach Anwendung von $U(f_0)$	nach Anwendung von $\tilde{U}(f_b)$
I_{1z}	<u>I_{1x}</u>	16 $I_{1x}I_{2x}I_{3x}I_{4x}I_{5x}$
2 $I_{1z}I_{2z}$	2 $I_{1x}I_{2x}$	<u>I_{1x}</u>
I_{2z}	<u>I_{2x}</u>	8 $I_{2x}I_{3x}I_{4x}I_{5x}$
2 $I_{2z}I_{3z}$	2 $I_{2x}I_{3x}$	<u>I_{2x}</u>
I_{3z}	<u>I_{3x}</u>	4 $I_{3x}I_{4x}I_{5x}$
2 $I_{3z}I_{4z}$	2 $I_{3x}I_{4x}$	<u>I_{3x}</u>
I_{4z}	<u>I_{4x}</u>	2 $I_{4x}I_{5x}$
-2 $I_{4z}I_{5z}$	-2 $I_{4x}I_{5x}$	<u>$-I_{4x}$</u>
$-I_{5z}$	<u>$-I_{5x}$</u>	<u>$-I_{5x}$</u>

Wie man anhand dieser Tabelle sieht, reichen bereits die linearen Terme des pseudo-reinen Zustandes für eine Unterscheidung von *konstanten* und *ausgeglichenen* Funktionen aus. In diesem Fall wird die Unterscheidung zwischen den beiden Funktionsklassen aber anhand von verschwindenden Signalen getroffen. Da aber auch experimentelle Imperfektionen eine drastische Reduktion von Signalstärken (bis hin zum „Verschwinden“ des Signals im Rauschen) bewirken können, kann es hier leicht zu einer falschen Klassifizierung einer Funktion kommen.

Dies wird vermieden, wenn die Unterscheidung von *konstanten* und *ausgeglichenen* Funktionen mittels der *Vorzeichen* von Signalen geschieht. Die obige Tabelle zeigt, daß solch eine Unterscheidung bei der für das Experiment gewählten Funktion f_b anhand der linearen und bilinearen Terme möglich ist. Aus diesem Grund haben wir lediglich diejenigen Experimente durchgeführt, die mit den linearen oder bilinearen Operatoren des pseudo-reinen Zustandes beginnen. Da man bei heutigen NMR-Spektrometern im allgemeinen nur eine Isotopensorte pro Experiment detektieren kann, führten wir aus analogen Gründen nur jeweils die Experimente durch, bei denen die Spins detektiert wurden, die auch im Operator des pseudo-reinen Zustandes beteiligt waren.

Somit erhält Alice die in Abbildung 3.13 auf Seite 66 gezeigten Spektren. Wenn Bob die Funktion f_0 angewendet hat, so identifiziert Alice sie anhand der vier positiven Signale der Spins #1 bis #4 als *konstante* Funktion.

Wenn Bob dagegen die Funktion f_b angewendet hat, so kann Alice sie mittels des mindestens einen negativen Signales (hier von Spin #4) der Spins #1 bis #4 als *ausgeglichene* Funktion identifizieren.

Die experimentellen NMR-Spektren entsprechen den theoretischen Vorhersagen (siehe Tabelle 3.4 auf Seite 64). Eine Unterscheidung zwischen *konstanten* und *ausgeglichenen* Funktionen ist eindeutig und fehlerfrei möglich. Bei Anwendung von f_b betragen die Signalamplituden nur noch 55% bis 70% der Amplituden der f_0 -Experimente. Diese Signalverminderung beruht auf Relaxation und experimentellen Imperfektionen während der immerhin 51,4 ms langen Pulssequenz für $\tilde{U}(f_b)$. Bei den Experimenten, bei denen kein Signal erwartet wird, detektierten wir geringste Signalreste, die mit ca. 4% vom ursprünglichen Signal tolerierbar sind.

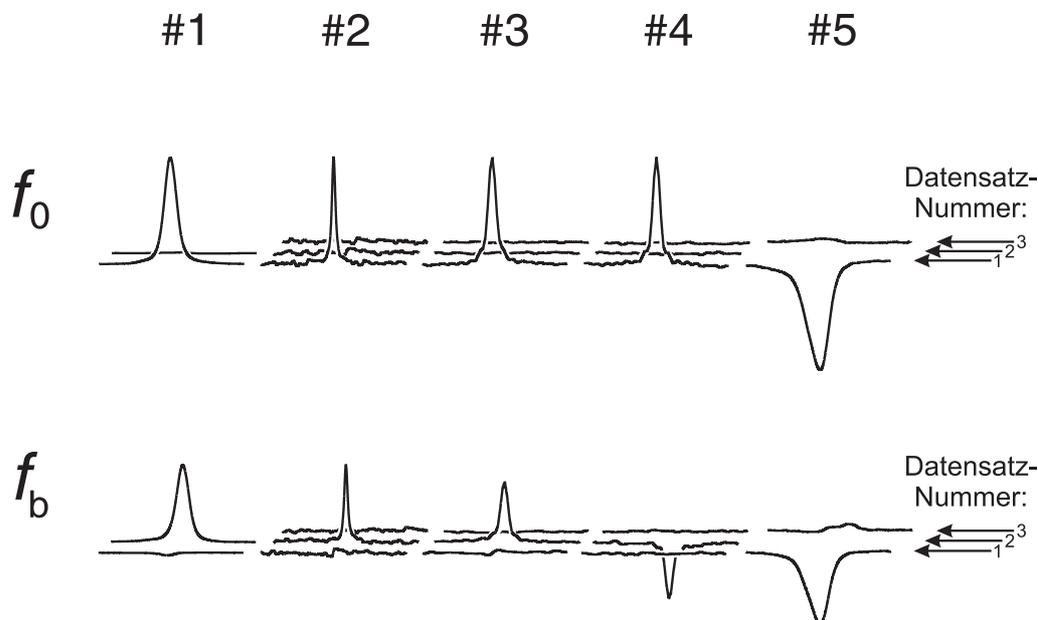


Abbildung 3.13: Experimentelle Ergebnisse (NMR-Spektren) des Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus für die *konstante* Funktion f_0 und die *ausgeglichene* Funktion f_b . Jedes einzelne Spektrum zeigt einen Spektralbereich von 30 Hz. Die Anzahl der akkumulierten Scans betrug 4 für ^1H -Detektion (Spin #1), 8 für ^{15}N -Detektion (Spin #2), 32 für ^{13}C -Detektion (Spins #3 und #4) und 4 für ^{19}F -Detektion (Spin #5). Für jeden Spin k sind effektiv entkoppelte Spektren (siehe Anhang B.2.1 auf Seite 110) für die Experimente mit folgenden Operatoren des pseudo-reinen Zustandes gezeigt (Vorzeichen wie in Gleichung 3.38 auf Seite 59): I_{kz} mit $k = 1, \dots, 5$ (Datensatz #1), $2I_{kz}I_{(k+1)z}$ mit $k = 1, \dots, 4$ (Datensatz #2) und $2I_{(k-1)z}I_{kz}$ mit $k = 2, \dots, 5$ (Datensatz #3). Der Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus identifiziert die *konstante* Funktion f_0 anhand der vier positiven Signale der Spins #1 bis #4. Analog dazu wird die *ausgeglichene* Funktion f_b anhand mindestens eines negativen Signales (hier von Spin #4) der Spins #1 bis #4 identifiziert.

3.3.5 Zusammenfassung und Ergebnisse

Durch die Kombination von Moleküldesign [3], Synthese [3], Quanten-Informatik und NMR-Spektroskopie konnte der zur Zeit weltweit größte funktionierende Quantencomputer realisiert werden [2]: Der 5-Qubit-NMR-Quantencomputer unterschied eine nichttriviale *ausgeglichene* Funktion von einer

konstanten mittels Superpositionen, Quanteninterferenz und speziell entworfenen und experimentell implementierten unitären Transformationen.

Es sollte erwähnt werden, daß es kompliziertere *ausgeglichene* 4-Bit-Funktionen gibt, deren Implementierung nur sehr schwer oder gar nicht möglich gewesen wäre, da bei diesen Funktionen eine oder beide der folgenden Probleme auftreten würden: Die Pulssequenzdauer kann ähnlich groß oder sogar größer als die Relaxationszeit der für das Quantenrechnen verwendeten Spins werden. Außerdem kann die Pulssequenz derartig komplex werden, daß die sich akkumulierenden Imperfektionen zu groß für eine korrekte Quantenrechnung werden.

Der hier vorgestellte Quantencomputer ist immer noch (fast drei Jahre nach der ersten Präsentation) der größte funktionierende der Welt. Dies zeigt, daß die gewählte Kombination verschiedener naturwissenschaftlicher Bereiche ein wichtiger Schritt auf dem Weg zu größeren Quantencomputern war. Gleichzeitig zeigt er auch die derzeit vorhandenen Grenzen der NMR-Quantencomputer auf und motiviert Forscher auf der ganzen Welt, diese Grenzen durch Implementierung von Fehlerkorrektur- und neuen Quantenalgorithmen immer weiter nach außen zu verschieben.

3.4 Quantenrechnen mit dem thermischen Zustand

3.4.1 Nachteile des pseudo-reinen Zustands

Im Abschnitt 3.3 wurde ein 5-Qubit-NMR-Quantencomputer vorgestellt, der in der Lage war, das Deutsch-Jozsa-Problem zu lösen. Der Quantenalgorithmus benötigt hierbei nur eine einmalige Funktionsberechnung, während klassische Algorithmen bis zu $2^{n-1}+1$ Funktionsberechnungen benötigen. Somit ist der Quantencomputer bei der Lösung des Deutsch-Jozsa-Problems prinzipiell einem klassischen Computer überlegen. Die experimentelle Implementierung dieses Quantenalgorithmus auf dem Quantencomputer bestätigte diese exponentiell geringere Anzahl von Funktionsberechnungen. Aber analysieren wir noch einmal genauer, wieviele Experimente wirklich durchgeführt wurden: So wurde z.B. jedes Experiment zweimal durchgeführt, da immer nur ein Kern detektiert werden konnte. Dies kann man prinzipiell vermeiden, wenn man Spektrometer mit mehreren Receiver-Kanälen verwendet. Außerdem wurden bei allen Experimenten mehrere Scans akkumuliert,

um das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu verbessern. Auch dies kann vermieden werden, indem man die Signalstärken durch andere Methoden wie z.B. Kryo-Probenköpfe oder die Verwendung von dickeren Probenröhrchen vergrößert. Weiterhin haben wir je ein Experiment für jeden Operator des pseudo-reinen Zustandes durchgeführt. Auch hier ist es möglich, dies auf ein einziges Experiment zu reduzieren, wenn man den vollständigen pseudo-reinen Zustand mittels einer speziellen Pulssequenz mit Gradientenpulsen erzeugt [53, 54]. Man erhält dann direkt eine Dichtematrix der folgenden Form:

$$\rho = \frac{1 - \frac{\alpha}{2^n}}{2^n} \mathbf{1} + \frac{\alpha}{2^n} |\psi\rangle\langle\psi| \quad (3.39)$$

Der Teil dieser Dichtematrix, der für das Rechnen mit dem NMR-Quantencomputer verwendet werden kann ($\frac{\alpha}{2^n} |\psi\rangle\langle\psi|$), ist aber sehr gering und wird *exponentiell* reduziert, wenn man die Anzahl der Qubits (n) erhöht. D.h. man müßte exponentiell viele Experimente addieren, um ein genügend großes Verhältnis vom Signal zum Rauschen zu bekommen, so daß eine Lösung des Deutsch-Jozsa-Problems anhand der Spektren möglich wird. Will man diese Reduktion umgehen, so muß man (wie wir es getan haben) die Operatoren des pseudo-reinen Zustandes einzeln bzw. in kleineren Gruppen erzeugen, was sehr viele verschiedene Experimente erfordert. In jedem Fall verliert man aber den enormen Vorteil der Quantencomputer, daß sie exponentiell wenig Funktionsberechnungen benötigen, indem man z.B. exponentiell viele Spektren aufnehmen und addieren muß. Trotzdem ist der Wert solcher experimentellen Implementierungen von Quantenalgorithmen auf NMR-Quantencomputern nicht zu unterschätzen, denn sie zeigen eindeutig auf, daß und wie Quantencomputer funktionieren. Damit trugen sie häufig und nicht unwesentlich zur Entwicklung neuer oder modifizierter Quantenalgorithmen bei. Außerdem erhöhen die physikalischen Realisierungen in beträchtlichem Maße das Interesse sowohl von Forschern als auch der Öffentlichkeit an den Quantencomputern, was ebenso einen großen Einfluß auf den Fortschritt auf diesem Gebiet hat.

Der einzige Ausweg aus dem Dilemma, die Vorteile des Quantencomputers durch eine schlechte Initialisierung wieder zu verlieren, scheint eine Initialisierung des Quantencomputers im thermischen Zustand zu sein. Dann kann aber keiner der bisher bekannten Quantenalgorithmen direkt implementiert werden, da diese einen reinen oder pseudo-reinen Zustand voraussetzen. Somit muß ein neuer Quantenalgorithmus entwickelt oder ein bekannter stark modifiziert werden, damit eine Implementierung auf einem Quantencomputer

im thermischen Zustand möglich wird. Bisherige Versuche [55, 56] führten aber noch nicht zu einem allgemein und auch bei prinzipiell beliebig großen Quantencomputern anwendbaren Algorithmus. Im folgenden soll nun zunächst ein neuer Quantenalgorithmus und dann eine neue Form des Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus vorgestellt werden, die diese bisher existierenden Beschränkungen überwinden.

3.4.2 Ein neuer Quantenalgorithmus für Quantencomputer im thermischen Zustand

Zunächst wollen wir den prinzipiellen Ablauf solch eines Quantenalgorithmus genauer bestimmen: Im Abschnitt 3.3.3 auf Seite 57 wurden die Eigenschaften eines Quantencomputers beschrieben. Diese Eigenschaften beschreiben implizit auch den Ablauf eines Quantenalgorithmus:

1. Zunächst wird der Quantencomputer initialisiert. Dies soll für den neuen Algorithmus wegfallen bzw. auf eine Eliminierung der Magnetisierung einzelner Spins reduziert werden, da wir mit dem thermischen Zustand eines oder mehrerer Spins starten wollen.
2. Anschließend wird eine unitäre Transformation angewendet, die die eigentliche Quantenrechnung darstellt.
3. Am Ende wird der Zustand gemessen. Dies geschieht im allgemeinen durch die Aufnahme eines NMR-Spektrums eines oder mehrerer Kernsorten. Wenn man dabei alle $n2^{n-1}$ Linien eines nicht entarteten allgemeinen n -Spin-Systems auflösen können möchte, so benötigt man bei gegebener Bandbreite eine exponentiell lange Detektion^q des Signals, gefolgt von einer aufwendigen Fourier-Transformation. D.h. auch hier würde man wieder den Vorteil der Quantencomputer verlieren, wenn man zu großen Systemen geht.

Also wäre es für einen idealen Quantenalgorithmus wünschenswert, wenn es ausreichen würde, das NMR-Signal nur zu einem einzigen Zeitpunkt zu messen (*single-time*-Messung). Solch eine Detektion kann dann nur noch zwischen den beiden Fällen „Signal vorhanden“ und „kein Signal vorhanden“ unterscheiden.

^qDie Zeit steigt exponentiell mit der Anzahl der Spins.

Nachdem nun klar ist, wie die Initialisierung (thermischer Zustand) und die Detektion (*single-time*-Messung) beim neuen Quantenalgorithmus aussehen sollte, können wir uns dem Kern des Algorithmus, der unitären Transformation, zuwenden und damit auch bestimmen, welche Aufgabe der Quantenalgorithmus lösen soll. Betrachten wir hierfür zunächst folgende Funktionen:

$$f : \{0, 1\}^n \longrightarrow \{0, 1\}$$

Aus dieser Menge von Funktionen greifen wir wieder zwei Funktionsklassen heraus:

- Die (bereits in Abschnitt 3.3.1 auf Seite 53 beschriebenen) *konstanten* Funktionen ergeben immer den Funktionswert 0 oder immer den Funktionswert 1.
- Die *speziellen (1:3)*-Funktionen ergeben für $1/4$ der möglichen Input-Bit-Folgen den Funktionswert 1 und für die anderen $3/4$ den Funktionswert 0. Zusätzlich gilt für alle Paare von Input-Bit-Folgen, deren Funktionswert 1 ist, daß ihre Hamming-Distanz^r ungleich 1 ist. Die Klasse der *speziellen (1:3)*-Funktionen umfaßt auch die binären Komplemente der eben beschriebenen Funktionen.

Um die Definition der *speziellen (1:3)*-Funktionen besser verstehen zu können, sei in der Tabelle 3.5 auf Seite 71 ein Beispiel angeführt.

Analysieren wir nun anhand eines Beispielles, ob ein neuer Quantenalgorithmus in der Lage ist, eine *konstante* Funktion von einer *speziellen (1:3)*-Funktion zu unterscheiden, wobei er als Ausgangszustand lediglich den thermischen Zustand verwenden und am Ende lediglich eine *single-time*-Messung durchführen darf:

^rDie Hamming-Distanz beschreibt die Anzahl der unterschiedlichen Bits beim Vergleich zweier gleich langer Bit-Folgen.

Tabelle 3.5: Beispiel einer *speziellen (1:3)*-Funktion: Wie es die Definition erfordert, ist der Funktionswert bei $1/4$ der möglichen Input-Bit-Folgen (also bei 2 von 8 möglichen) gleich 1 und ansonsten gleich 0. Es gibt nur ein Paar von Input-Bit-Folgen, deren Funktionswert 1 ist, nämlich (000) und (011). Vergleicht man diese Bit-Folgen, so unterscheiden sie sich in zwei Bits, nämlich x_2 und x_3 . Somit ist die Hamming-Distanz gleich 2 und damit (wie gefordert) ungleich 1.

x_1	x_2	x_3	$f(x_1, x_2, x_3)$
0	0	0	1
0	0	1	0
0	1	0	0
0	1	1	1
1	0	0	0
1	0	1	0
1	1	0	0
1	1	1	0

Um das Beispiel so einfach wie möglich zu halten, wählen wir die folgende *konstante* Funktion f_k und *spezielle (1:3)*-Funktion $f_{1:3}$:

Tabelle 3.6: Definition der Funktionen f_k und $f_{1:3}$

x_1	x_2	$f_k(x_1, x_2)$	$f_{1:3}(x_1, x_2)$
0	0	0	1
0	1	0	0
1	0	0	0
1	1	0	0

Übersetzen wir nun die Funktionen in Hamiltonoperatoren. Dazu werden die Funktionswerte in die Diagonale des Operators eingetragen.

$$H_{f_k} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.40)$$

$$H_{f_{1:3}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.41)$$

Nun ermitteln wir die Matrizen der entsprechenden unitären Transformationen anhand der Formel:

$$U_i = e^{-iH_i t} \quad (3.42)$$

Mit $t = \pi$ ergeben sich folgende Matrizen, die der Collins-Repräsentation [57] der beiden Funktionen entsprechen:

$$U_{f_k} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.43)$$

$$U_{f_{1:3}} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.44)$$

Alice beginnt eine Quantenrechnung durch Initialisierung eines 2-Qubit-NMR-Quantencomputers im thermischen Zustand $\rho_0 = I_{1z} + I_{2z}$. Daraufhin wendet sie die Hadamard-Transformation an, was in diesem Fall einem 90° -Puls auf beide Spins entspricht:

$$\rho_0 = I_{1z} + I_{2z} \xrightarrow{90_y^{1,2}} \rho_1 = I_{1x} + I_{2x} \quad (3.45)$$

$$\begin{aligned}
 \rho_1 &= I_{1x} + I_{2x} = 0,5 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 &\quad + 0,5 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\
 &= 0,5 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} + 0,5 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
 &= 0,5 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.46}
 \end{aligned}$$

Anschließend wendet Bob die unitäre Transformation für eine der beiden Funktionen an:

$$\rho_2 = U \cdot \rho_1 \cdot U^\dagger \tag{3.47}$$

- Im Falle der *konstanten* Funktion f_k ergibt sich nun^s:

$$\begin{aligned}
 \rho_2 &= U_{f_k} \cdot \rho_1 \cdot U_{f_k}^\dagger \\
 &= 0,5 U_{f_k} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 &= 0,5 U_{f_k} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

^sUm die Rechnung nachvollziehbar zu gestalten, werden immer nur zwei Matrizen pro Rechenschritt miteinander multipliziert.

$$\begin{aligned}
&= 0,5 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
&= 0,5 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.48}
\end{aligned}$$

- Im Falle der *speziellen (1:3)*-Funktion $f_{1:3}$ ergibt sich nun:

$$\begin{aligned}
\rho_2 &= U_{f_{1:3}} \cdot \rho_1 \cdot U_{f_{1:3}}^\dagger \\
&= 0,5 U_{f_{1:3}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
&= 0,5 U_{f_{1:3}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
&= 0,5 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\
&= 0,5 \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.49}
\end{aligned}$$

Nun setzt sich Alice wieder an das NMR-Spektrometer und mißt den Erwartungswert von $I_{1x} + I_{2x}$. Dieser berechnet sich anhand folgender Formel:

$$\langle I_{1x} + I_{2x} \rangle = Sp \{ M \rho_2 \} \tag{3.50}$$

mit M , dem Meßoperator, hier: $M = I_{1x} + I_{2x}$

(Die Matrix hierfür wurde bereits in Gleichung 3.46 berechnet.)

- Im Falle der *konstanten* Funktion f_k ergibt sich nun:

$$\begin{aligned}
 \langle I_{1x} + I_{2x} \rangle &= Sp \left\{ 0,25 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \right\} \\
 &= Sp \left\{ 0,25 \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \right\} = 2 \quad (3.51)
 \end{aligned}$$

- Im Falle der *speziellen (1:3)*-Funktion $f_{1:3}$ ergibt sich nun:

$$\begin{aligned}
 \langle I_{1x} + I_{2x} \rangle &= Sp \left\{ 0,25 \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \right\} \\
 &= Sp \left\{ 0,25 \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \right\} = 0 \quad (3.52)
 \end{aligned}$$

Somit kann Alice in diesem Beispiel *konstante* Funktionen (*single-time*-Messungen zeigen das Vorhandensein eines Signals an) von *speziellen (1:3)*-Funktionen (*single-time*-Messungen ergeben kein Signal) unterscheiden. Dabei benötigte sie keinen pseudo-reinen Zustand, sondern nur den thermischen Zustand. Bob mußte nur ein einziges Mal die Funktion in Form einer unitären Transformation anwenden, und Alice mußte am Ende lediglich eine *single-time*-Messung vornehmen.

In speziellen Fällen reicht es auch aus, daß Alice nur den thermischen Zustand *eines* Spins präpariert und auch am Ende lediglich die *single-time*-Messung an diesem Spin durchführt. Dies trifft auch auf die eben beschriebenen Funktionen zu:

Alice: Initialisierung und Hadamard-Transformation:

$$\rho_0 = I_{1z} \xrightarrow{90_y^\dagger} \rho_1 = I_{1x} \quad (3.53)$$

$$\rho_1 = I_{1x} = 0,5 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = 0,5 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.54)$$

Bob: Anwendung der Funktion ($\rho_2 = U\rho_1U^\dagger$)

- *konstante* Funktion f_k :

$$\begin{aligned} \rho_2 &= U_{f_k} \cdot \rho_1 \cdot U_{f_k}^\dagger \\ &= 0,5 U_{f_k} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= 0,5 U_{f_k} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= 0,5 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= 0,5 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.55) \end{aligned}$$

- spezielle (1:3)-Funktion $f_{1:3}$:

$$\begin{aligned}
 \rho_2 &= U_{f_{1:3}} \cdot \rho_1 \cdot U_{f_{1:3}}^\dagger \\
 &= 0,5 U_{f_{1:3}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\
 &= 0,5 U_{f_{1:3}} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 &= 0,5 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
 &= 0,5 \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{3.56}
 \end{aligned}$$

Alice: Messung von $\langle I_{1x} \rangle$ ($Sp\{I_{1x} \cdot \rho_2\}$):

- konstante Funktion f_k :

$$\begin{aligned}
 \langle I_{1x} \rangle &= Sp \left\{ 0,25 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right\} \\
 &= Sp \left\{ 0,25 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\} = 1 \tag{3.57}
 \end{aligned}$$

- *spezielle (1:3)*-Funktion $f_{1:3}$:

$$\begin{aligned}
 \langle I_{1x} \rangle &= Sp \left\{ 0,25 \left(\begin{array}{cccc} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{array} \right) \left(\begin{array}{cccc} 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{array} \right) \right\} \\
 &= Sp \left\{ 0,25 \left(\begin{array}{cccc} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \right\} = 0 \quad (3.58)
 \end{aligned}$$

Also kann Alice wieder die *konstante* Funktion f_k von der *speziellen (1:3)*-Funktion $f_{1:3}$ unterscheiden. In diesem Fall reicht also die Initialisierung des Quantencomputers im thermischen Zustand eines Spins aus.^t Am Ende genügt eine *single-time*-Messung diese Spins.

Eine Verallgemeinerung dieses Quantenalgorithmus für beliebige *konstante* und *spezielle (1:3)*-Funktionen findet sich in [4].

3.4.3 Deutsch-Jozsa-Algorithmus für Quantencomputer im thermischen Zustand

Analysieren wir noch einmal die Tabelle 3.5 auf Seite 71. Die Tabelle zeigt ein Beispiel für eine *spezielle (1:3)*-Funktion. Greifen wir nun den oberen rechten Teil der Tabelle heraus und schreiben ihn als separate Tabelle:

^tDas gleiche Ergebnis erhält Alice auch, wenn sie den Quantencomputer im Zustand I_{2z} initialisiert und am Ende $\langle I_{2x} \rangle$ mißt.

Tabelle 3.7: Wiederholung des Beispiels einer *speziellen (1:3)-Funktion*

x_1	x_2	x_3	$f(x_1, x_2, x_3)$
0	0	0	1
0	0	1	0
0	1	0	0
0	1	1	1
1	0	0	0
1	0	1	0
1	1	0	0
1	1	1	0

\implies

Tabelle 3.8: Eine *ausgeglichene* Funktion als Teil der Definition einer *speziellen (1:3)-Funktion*

x_2	x_3	$f(x_2, x_3)$
0	0	1
0	1	0
1	0	0
1	1	1

Wir erhalten die Definition einer *ausgeglichene* Funktion. Ganz allgemein gilt, daß man aus jeder *ausgeglichene* Funktion durch Hinzunahme eines weiteren Input-Bits eine *spezielle (1:3)-Funktion* erstellen kann. Wenn das neue Input-Bit gleich Null ist, so bleiben die Funktionswerte der alten (*ausgeglichene*) Funktion erhalten, ansonsten wird der Funktionswert gleich Null gesetzt. Ebenso kann man die *konstanten* Funktionen um ein Input-Bit erweitern, wobei man weiterhin für alle möglichen Input-Bit-Folgen den gleichen Funktionswert (den der alten *konstanten* Funktion) erhält.

Somit kann man das Deutsch-Jozsa-Problem (also die Unterscheidung von *ausgeglichene* und *konstanten* n -Bit-Funktionen der Form $\{0, 1\}^n \rightarrow \{0, 1\}$) auf die Unterscheidung von *speziellen (1:3)-* und *konstanten* $(n+1)$ -Bit-Funktionen der Form $\{0, 1\}^{n+1} \rightarrow \{0, 1\}$ übertragen. Für dieses Problem ist aber ein Quantenalgorithmus bekannt (siehe Abschnitt 3.4.2), der mit dem thermischen Zustand beginnt und nur eine Funktionsberechnung und lediglich eine *single-time*-Messung benötigt. Somit kann man mit Hilfe dieses Quantenalgorithmus auch das Deutsch-Jozsa-Problem lösen. Im Gegensatz zu der in Abschnitt 3.3.4 vorgestellten NMR-Implementierung eines Quantenalgorithmus vermeidet man hierbei die exponentielle Reduktion der Signalamplituden mit der Anzahl der Qubits. Außerdem benötigt man nun nur noch eine *single-time*-Messung am Ende des Quantenalgorithmus. Auch die Anzahl der benötigten Qubits ist identisch, da beide Methoden mit einem „Extra-Qubit“ arbeiten, wobei die in Abschnitt 3.3.4 vorgestellte Variante das zusätzliche

Qubit als Funktionsbit benötigt, während der neue Quantenalgorithmus kein Funktionsbit, dafür aber ein Bit für die Umwandlung einer *ausgeglichenen* in eine *spezielle (1:3)*-Funktion benötigt.

Vergleicht man den neuen Quantenalgorithmus mit der Collins-Variante des Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus [57], die ohne ein „Extra-Qubit“ auskommt, so betragen die zusätzlichen „Kosten“ des neuen Quantenalgorithmus lediglich *ein* Qubit (unabhängig davon, von wievielen Input-Bits die Funktionen abhängen) und eine Vergrößerung der Anzahl der NMR-Pulse und -Delays, wobei diese Vergrößerung lediglich als Polynom von der Anzahl der Qubits wächst. Dafür vermeidet man die exponentielle Reduktion der Signalamplituden mit der Anzahl der Qubits, die bei der Collins-Variante noch vorhanden ist. Außerdem benötigt man nur eine *single-time*-Messung anstelle des kompletten Fourier-transformierten Spektrums.

3.4.4 Experimentelle NMR-Implementierung des neuen Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus

Auswahl der Testfunktionen:

Die Funktionen des Deutsch-Jozsa-Problems sollten von drei Input-Bits abhängen, also die Form $\{0, 1\}^3 \rightarrow \{0, 1\}$ haben:

- Als *konstante* Funktion wurde erneut f_0 ausgewählt, die Funktion, die immer den Funktionswert Null ergibt.

$$f_0(x_2, x_3, x_5) = 0 \quad (3.59)$$

- Als *ausgeglichene* Funktion wählten wir folgende f_a aus:

$$f_a(x_2, x_3, x_5) = x_2 \oplus x_3 x_5 \quad (3.60)$$

Die ungewöhnliche Indizierung der Input-Bits vereinfacht später die Implementierung auf dem NMR-Quantencomputer.

Diese Funktionen werden nun in der Art erweitert, daß sie von vier Input-Bits abhängen, also die Form $\{0, 1\}^4 \rightarrow \{0, 1\}$ haben:

- Aus der *konstanten* Funktion f_0 wird die immer noch *konstante* Funktion f'_0 :

$$f'_0(x_2, x_3, x_4, x_5) = f_0(x_2, x_3, x_5) \cdot x_4 = 0 \quad (3.61)$$

- Aus der *ausgeglichenen* Funktion f_a wird nun die *spezielle (1:3)*-Funktion $f'_{1:3}$:

$$f'_{1:3}(x_2, x_3, x_4, x_5) = f_a(x_2, x_3, x_5) \cdot x_4 = x_2x_4 \oplus x_3x_4x_5 \quad (3.62)$$

Erstellen wir nun die Wahrheitstabellen dieser Funktionen:

Tabelle 3.9: Wahrheitstabelle der *konstanten* Funktion f_0 und der *ausgeglichenen* Funktion f_a

x_2	x_3	x_5	f_0	f_a
0	0	0	0	0
0	0	1	0	0
0	1	0	0	0
0	1	1	0	1
1	0	0	0	1
1	0	1	0	1
1	1	0	0	1
1	1	1	0	0

\Rightarrow

Tabelle 3.10: Wahrheitstabelle der *konstanten* Funktion f'_0 und der *speziellen (1:3)*-Funktion $f'_{1:3}$

x_2	x_3	x_4	x_5	f'_0	$f'_{1:3}$
0	0	0	0	0	0
0	0	0	1	0	0
0	0	1	0	0	0
0	0	1	1	0	0
0	1	0	0	0	0
0	1	0	1	0	0
0	1	1	0	0	0
0	1	1	1	0	1
1	0	0	0	0	0
1	0	0	1	0	0
1	0	1	0	0	1
1	0	1	1	0	1
1	1	0	0	0	0
1	1	0	1	0	0
1	1	1	0	0	1
1	1	1	1	0	0

Diese Funktionen werden nun in Hamiltonoperatoren und anschließend in unitäre Transformationen übersetzt, so wie wir es bereits mit den Funktionen f_k und $f_{1:3}$ auf Seite 72 getan haben:

$$U_{f'_0} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.65)$$

$$U_{f'_{1:3}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.66)$$

1. Schritt: Alice

Bei der in Abschnitt 3.4.3 vorgestellten Variante des Deutsch-Jozsa-Algorithmus werden die *konstanten* und *ausgeglichenen* Funktionen durch Multiplikation mit einer weiteren Variablen (x_a oder \bar{x}_a) in *konstante* oder *spezielle (1:3)*-Funktionen transformiert. In solchen Fällen ist es für die Quantenrechnung ausreichend, den thermischen Zustand dieses Spins (I_{az}) zu erzeugen.

Am Ende der Quantenrechnung mißt man dann auch nur diesen Spin mittels einer *single-time*-Messung. Dies ist allgemeingültig [4] und analog zur Rechnung, die mit Gleichung 3.53 auf Seite 76 beginnt.

Auch wir haben in den Gleichungen 3.61 und 3.62 zwei Funktionen mit der Variablen x_4 multipliziert. Somit muß Alice für diesen neuen Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus einen 4-Qubit-NMR-Quantencomputer lediglich im Zustand I_{4z} initialisieren. Analog zur Numerierung der Input-Bits der Funktionen werden auch den Spins des 4-Qubit-NMR-Quantencomputers die Nummern 2, 3, 4 und 5 zugeordnet. Durch Anwendung der Hadamard-Transformation gelangt Alice zu I_{4x} :

$$\rho_0 = I_{4z} \xrightarrow{90_y} \rho_1 = I_{4x} \quad (3.67)$$

2. Schritt: Bob

Nun wendet Bob die unitäre Transformation für eine der beiden Funktionen an (eine explizite Berechnung aller Matrizen findet sich in Anhang B.3.2 ab Seite 113):

$$\rho_2 = U_{f'_0} \cdot \rho_1 \cdot U_{f'_0}^\dagger \quad \text{oder} \quad \rho_2 = U_{f'_{1:3}} \cdot \rho_1 \cdot U_{f'_{1:3}}^\dagger \quad (3.68)$$

Da $U_{f'_0}$ die Einheitsmatrix ist, braucht Bob im Falle der Anwendung der Funktion f'_0 nichts zu tun.

Aber wie kann Bob $U_{f'_{1:3}}$ am NMR-Spektrometer implementieren? Die Übersetzung von Hamiltonoperatoren in unitäre Transformationen gemäß der Formel 3.42 auf Seite 72 ist nicht eineindeutig, d.h. eine analoge Übersetzung von unitären Transformationen in Hamiltonoperatoren ist mehrdeutig: Für $t = \pi$, wie es in unserem Fall gewählt wurde, wird sowohl aus einer Null als auch aus jedem ganzzahligen Vielfachen von Zwei auf der Diagonalen des Hamiltonoperators eine Eins auf der Diagonalen der Matrix der unitären Transformation:

$$e^{-i\pi \cdot n} = 1 \quad \text{für alle ganzen Zahlen } n \quad (3.69)$$

Wie wir gesehen haben, entspricht der Hamiltonoperator $H_{f'_{1:3}}$ (siehe Gleichung 3.64 auf Seite 82) der unitären Transformation $U_{f'_{1:3}}$ (siehe Gleichung 3.66 auf Seite 83). Wenn wir das Matrixelement $H_{16,16}$ (unten rechts) des Hamiltonoperators $H_{f'_{1:3}}$ von einer Null in eine Zwei ändern, so erhalten wir

den Hamiltonoperator $H'_{f'_{1,3}}$. Auch dieser Operator entspricht der unitären Transformation $U_{f'_{1,3}}$. Er läßt sich in eine relativ einfache Summe von Produktoperatoren zerlegen (die ausführliche Matrixzerlegung findet sich im Anhang B.3.3 auf Seite 123):

$$\begin{aligned}
 H'_{f'_{1,3}} = & \quad {}^3/8 \mathbf{1} - {}^1/2 I_{2z} - {}^1/4 I_{3z} - {}^3/4 I_{4z} - {}^1/4 I_{5z} \\
 & + I_{2z}I_{4z} + {}^1/2 I_{3z}I_{4z} + {}^1/2 I_{3z}I_{5z} + {}^1/2 I_{4z}I_{5z} \\
 & - I_{3z}I_{4z}I_{5z}
 \end{aligned} \tag{3.70}$$

Diese Produktoperatoren kann man nun in eine Pulssequenz übersetzen. Da alle Terme kommutieren, können sie unabhängig in beliebiger Reihenfolge implementiert werden. Dabei ist zu beachten, daß die obigen Produktoperatoren lediglich vier Spins beinhalten, während der verwendete NMR-Quantencomputer fünf Qubits bzw. fünf Spins besitzt. Wir entschieden uns für die in Tabelle 3.11 gezeigte Zuordnung, da sie sowohl die große C^O-F-Kopplung enthält als auch die lineare N-C^α-C^O-F-Kopplungstopologie durch die zusätzliche C^α-F-Kopplung ergänzt. Dies führt letztendlich zu einfacheren und kürzeren Pulssequenzen.

Tabelle 3.11: Zuordnungstabelle für die experimentelle Implementierung von $H'_{f'_{1,3}}$ auf einem 5-Qubit-NMR-Quantencomputer

Spinnummer im 4-Spin-System	Spin im 5-Qubit-NMR-Quantencomputer
2	¹⁵ N
3	¹³ C ^α
4	¹³ C ^O
5	¹⁹ F

Dementsprechend muß ¹H (in Zukunft als Spin #1 bezeichnet) des 5-Qubit-NMR-Quantencomputers, während der gesamten NMR-Experimente entkoppelt werden.

Die Übersetzung der Produktoperatoren aus Gleichung 3.70 soll nun am Beispiel des Operators $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$ explizit gezeigt werden. Um eine Pulssequenz für diesen Produktoperator zu entwickeln, beginnt man zunächst mit einem bilinearen Produktoperator, dessen Pulssequenz leicht herzuleiten ist und der anschließend mit möglichst wenig Transformationen in den gewünschten Operator überführt werden kann. Wir beginnen dementsprechend mit dem bilinearen Produktoperator $I_{3z}I_{4z}$.

Die nebenstehende Abbildung 3.14 zeigt eine Pulssequenz, die den Propagator $e^{-i\frac{\pi}{2}I_{3z}I_{4z}}$ implementiert. Analog zu Abbildung 3.11 auf Seite 61 beschreibt das weiße Rechteck einen 180° -Puls, der später eliminiert werden kann. Die Dauer der Pulssequenz ist mit $\tau_{34}/2 = 47 \Delta \approx 1/4J_{34}$ wieder ein ganzzahliges Vielfaches von $\Delta = 1/|\nu_3 - \nu_4| = 81,75 \mu s$ (vergleiche Abbildung 3.12 auf Seite 62).

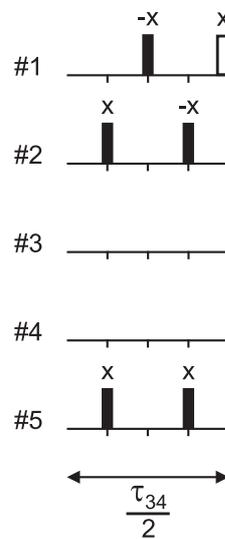


Abbildung 3.14: Schritt 1 der Herleitung einer Pulssequenz für $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$

Nun soll der Propagator $e^{-i\frac{\pi}{2}I_{3z}I_{4z}}$ in den Propagator $e^{-i\frac{\pi}{2}I_{3z}I_{4z}I_{5z}}$ transformiert werden. Wenn es sich bei $I_{3z}I_{4z}$ um einen Term des Dichteoperators handeln würde, so könnte man ihn durch einen Operator U , der der Abfolge $90_y^4 - 1/2J_{45} - 90_x^4$ entspricht, in $I_{3z}I_{4z}I_{5z}$ transformieren. Eine Pulssequenz, die diesen Operator U implementiert, ist in der nebenstehenden Abbildung 3.15 gezeigt. Auch hier ist $\tau_{45} = 17 \Delta \approx 1/2J_{45}$ wieder ein ganzzahliges Vielfaches von Δ .

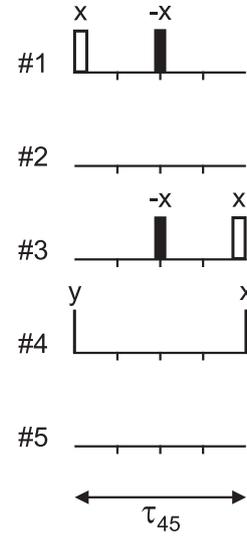


Abbildung 3.15: Schritt 2 der Herleitung einer Pulssequenz für $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$

Es handelt sich aber bei der Transformation von $I_{3z}I_{4z}$ in $I_{3z}I_{4z}I_{5z}$ um Propagatoren, deshalb muß man die Transformation gemäß $U'' = U \cdot U' \cdot U^\dagger$ vornehmen. Eine Pulssequenz für U haben wir bereits kennengelernt. Die Pulssequenz für U^\dagger entspricht der Abfolge $90_x^4 - 1/2J_{45} - 90_y^4$ (im Vergleich zu U wurde die Abfolge zeitlich umgekehrt und negiert). Die nebenstehende Abbildung 3.16 zeigt solch eine Pulssequenz für U^\dagger , wobei die „mit x ausgefüllten“ Rechtecke die 180° -Pulse darstellen, die die Kopplung negativ werden lassen: $e^{i\frac{\pi}{2}I_{4z}I_{5z}} = U_n \cdot e^{-i\frac{\pi}{2}I_{4z}I_{5z}} \cdot U_n^\dagger$ wobei U_n einem 180_x^5 -Puls entspricht.

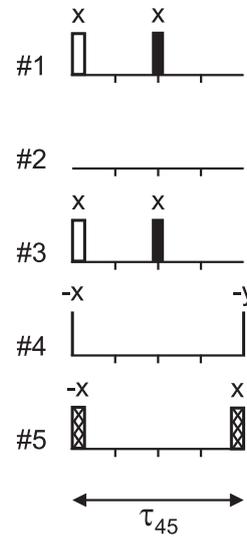


Abbildung 3.16: Schritt 3 der Herleitung einer Pulssequenz für $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$

Wenn wir also eine Pulssequenz für den Produktoperator $I_{3z}I_{4z}I_{5z}$ aus Gleichung 3.70 erhalten wollen, so müssen wir die drei eben gezeigten Pulssequenzen zu einer einzigen zusammensetzen. Dabei ist zu beachten, daß die Pulssequenzen in der zeitlichen Reihenfolge $U^\dagger-U'-U$ ablaufen müssen, damit sie den Propagator $U'' = U \cdot U' \cdot U^\dagger$ ergeben. Dies liegt an der allgemein anerkannten Schreibweise, daß Operatoren vor ihrem Argument stehen. D.h. $A \cdot B$ (wobei A ein Operator ist) bedeutet, daß B bereits vorliegt und A nun darauf angewendet wird. Die zeitliche Abfolge lautet also $B-A$. Somit erhalten wir folgende Pulssequenz für den Propagator $e^{-i\frac{\pi}{2}I_{3z}I_{4z}I_{5z}}$:

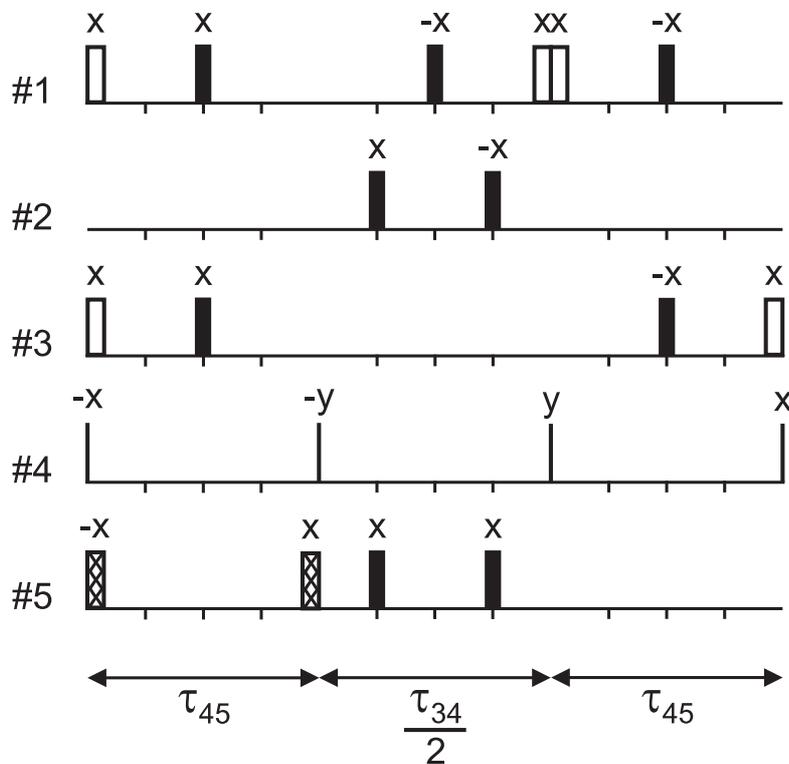


Abbildung 3.17: Schritt 4 der Herleitung einer Pulssequenz für $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$

Nun muß noch der Propagator $e^{-i\frac{\pi}{2}I_{3z}I_{4z}I_{5z}}$ in $e^{i\frac{\pi}{2}I_{3z}I_{4z}I_{5z}}$ transformiert werden. Analog zu Abbildung 3.16 erfolgt dies durch zwei 180° -Pulse („mit x ausgefüllte“ Rechtecke). Außerdem setzen wir noch sechs weitere 180° -Pulse in die Pulssequenz ein, die seine effektive Wirkung nicht beeinflussen, aber

später das Eliminieren von Pulsen effektiver werden lassen. Somit erhalten wir folgende Pulssequenz:

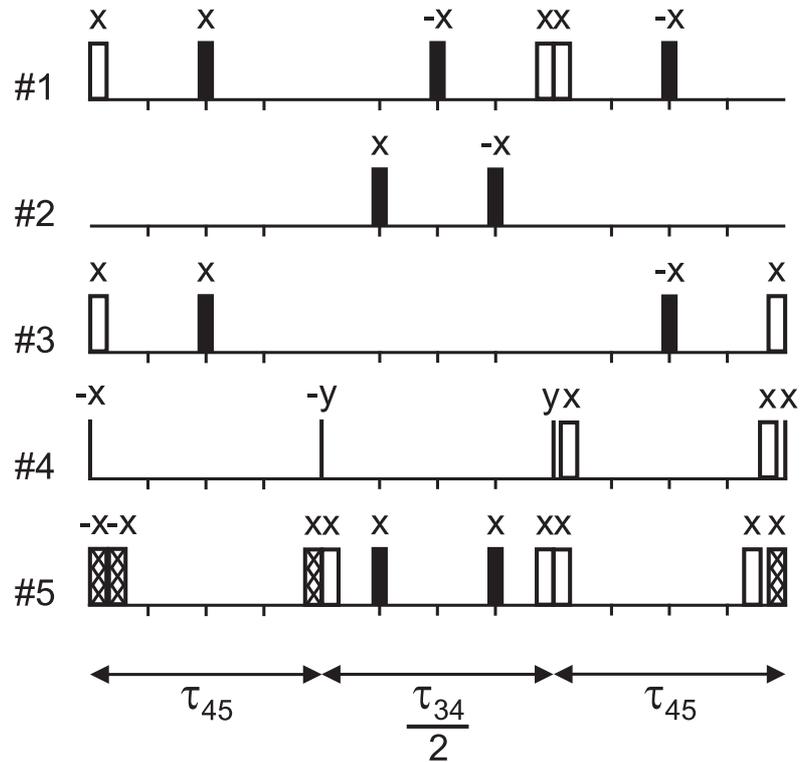


Abbildung 3.18: Schritt 5 der Herleitung einer Pulssequenz für $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$

Nun können direkt benachbarte Paare von 180° -Pulsen gleicher Phase eliminiert werden. Auch die Kombinationen von 90° - und 180° -Pulsen ist möglich: $90_y^4 - 180_x^4 \rightarrow 90_{-y}^4 - 180_z^4$. Die 180_z° -Rotation wird (vergleiche Anhang B.2.3 auf Seite 112) durch eine Phasenänderung um -180° der nachfolgenden Pulse und der Receiverphase implementiert. Somit wird aus den letzten Pulsen auf Spin #4 ein einziger: $180_z^4 - 180_x^4 - 90_x^4 \rightarrow 90_x^4 - 180_z^4$. Die drei verbleibenden als weiße Rechtecke dargestellte 180° -Pulse (180_x^1 am Beginn der Pulssequenz und die beiden 180_x^3 -Pulse am Beginn und am Ende der Pulssequenz) können mit entsprechenden Pulsen der vorangehenden oder nachfolgenden Pulssequenzen eliminiert werden (siehe unten).

Wenn wir jetzt noch berücksichtigen, daß wir bei den Spins #3 und #4 ein homonukleares System vorliegen haben und somit selektive Pulse anwenden müssen, so erhalten wir schließlich folgende Pulssequenz für den Produktoperator $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$ aus Gleichung 3.70:

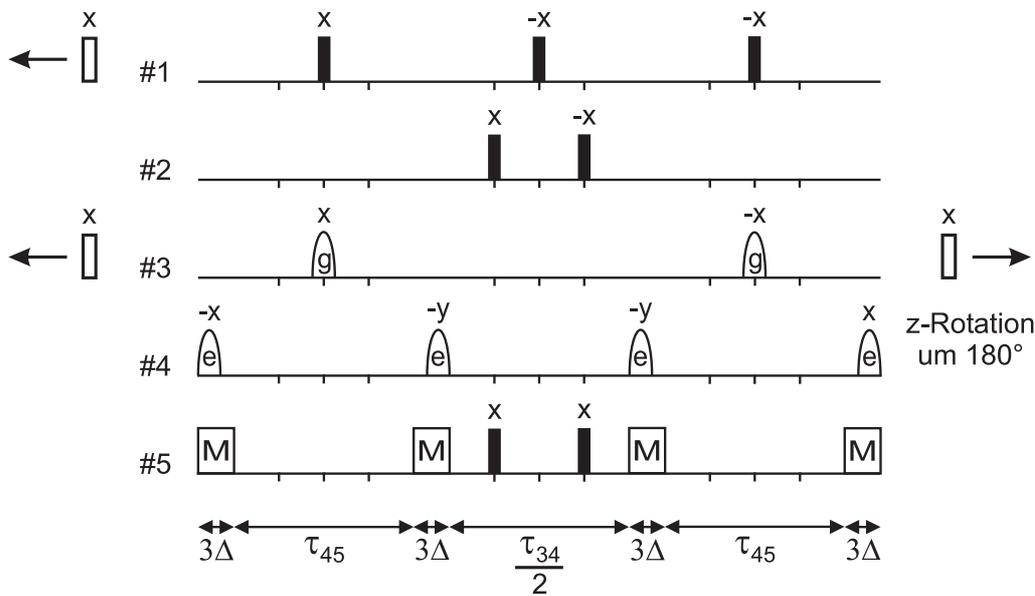


Abbildung 3.19: Schritt 6 und damit letzter Schritt der Herleitung einer Pulssequenz für $-I_{3z}I_{4z}I_{5z}$. Die als weiße Rechtecke dargestellten 180°-Pulse können mit entsprechenden Pulsen der vorangehenden oder nachfolgenden Pulssequenzen eliminiert werden. Die experimentellen Details finden sich in Anhang B.3.1 auf Seite 113.

Erweitert man diese Herleitung der Pulssequenz auf alle in Gleichung 3.70 auf Seite 85 beschriebenen Produktoperatoren, so erhält man folgende Pulssequenz für die Implementierung von $H'_{f_{1:3}}$:

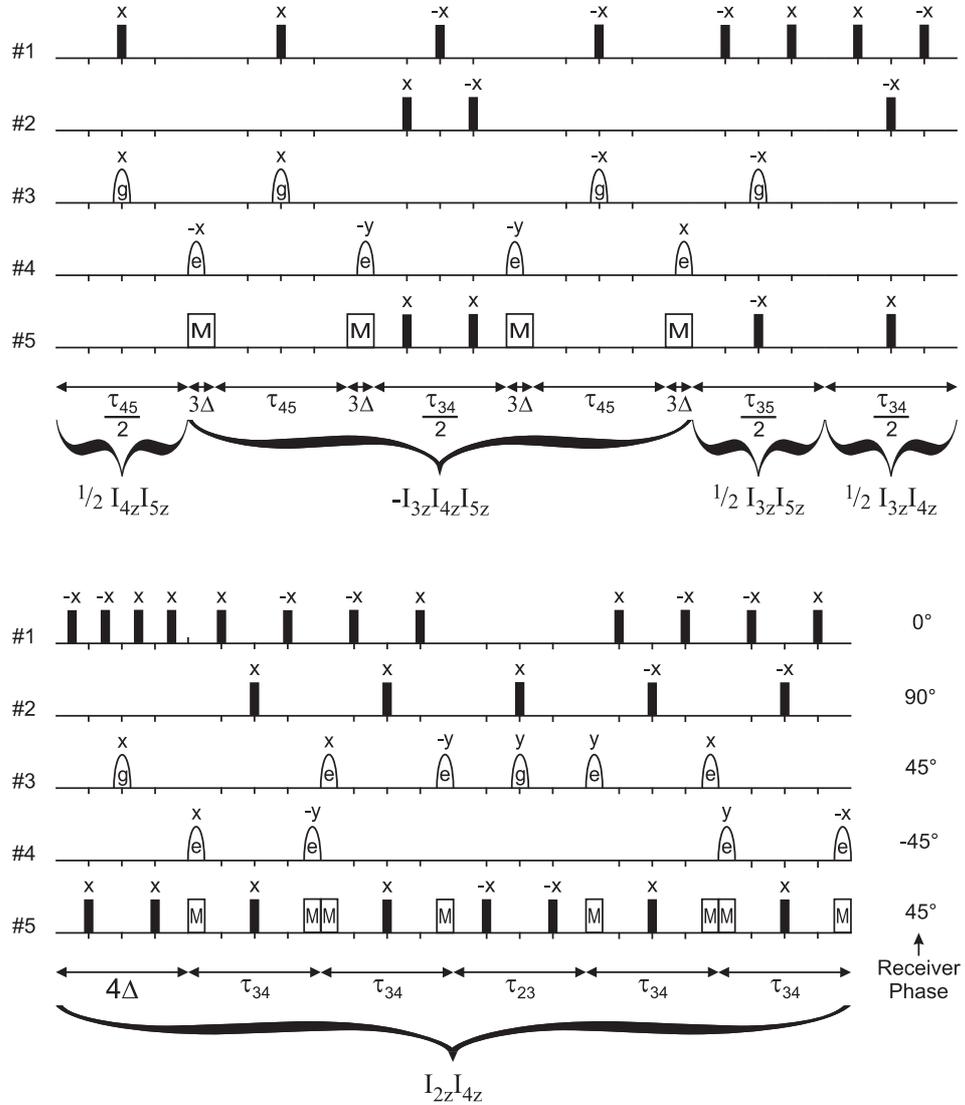


Abbildung 3.20: Pulssequenz für die Implementierung des Hamiltonoperators $H'_{f_{1,3}}$. Die Klammern geben die Bereiche der Pulssequenz an, die den bilinearen und dem trilinearen Produktoperator des Hamiltonoperators entsprechen. Die linearen Anteile des Hamiltonoperators wurden in Rotationen der Receiver-Phase übersetzt, wobei zu beachten ist, daß in einigen Fällen zusätzlich noch z-Rotationen aufgrund von Pulssequenz-Vereinfachungen mit in die Receiver-Phase eingeflossen sind. Die Zeiten τ_{ij} sind die gleichen wie bei der Pulssequenz in Abbildung 3.12 auf Seite 62. In den Fällen, wo $\tau_{ij}/2$ kein ganzzahliges Vielfaches von Δ war, wurde auf ein solches auf- bzw. abgerundet. Weitere experimentelle Details finden sich in Anhang B.3.1 auf Seite 113.

Somit muß Bob diese eben beschriebene Pulssequenz anwenden, wenn er die Funktion $f'_{1:3}$ implementieren will. Will er dagegen die Funktion f'_0 implementieren, so tut er einfach gar nichts (siehe Seite 84).

3. Schritt: Alice

Am Ende mißt Alice den Erwartungswert von I_{4x} (auch hier findet sich die explizite Berechnung aller Matrizen in Anhang B.3.2 ab Seite 119):

$$\langle I_{4x} \rangle = Sp \{ I_{4x} \cdot \rho_2 \} \quad (3.71)$$

Wenn Alice hierbei ein Signal mißt, so hat Bob eine *konstante* Funktion angewendet. Ist jedoch kein Signal vorhanden, so kann Alice daraus schließen, daß Bob eine *spezielle (1:3)*-Funktion angewendet hat, die aus einer *ausgeglichenen* Funktion hervorgegangen ist. Somit kann Alice mit nur einer Funktionsberechnung das Deutsch-Jozsa-Problem lösen.

Bei der experimentellen Realisierung erhält Alice folgende Spektren:

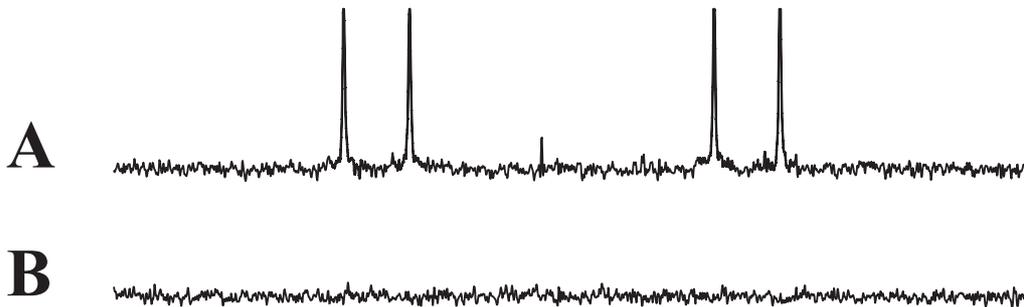


Abbildung 3.21: Experimentelle Ergebnisse des mit dem thermischen Zustand beginnenden Deutsch-Jozsa-Algorithmus für die *konstante* Funktion f_0 und die *ausgeglichenen* Funktion f_a . Dies entspricht einer Unterscheidung der *konstanten* Funktion f'_0 von der *speziellen (1:3)*-Funktion $f'_{1:3}$. Die Spektren zeigen das auf dem C^O (Spin #4) detektierte Signal, wobei lediglich ein spektraler Ausschnitt von 900 Hz dargestellt ist. **(A)** *Konstante* Funktion: Erzeugung des thermischen Zustandes I_{4z} — 90_y^4 -Puls — Anwendung des Hamiltonoperators $H_{f'_0}$ — Detektion des Spins #4. **(B)** *Ausgeglichenen* Funktion: I_{4z} — 90_y^4 — $H_{f'_{1:3}}$ — Detektion #4. Wie erwartet erhält Alice im Falle der *konstanten* Funktion ein Signal und im Falle der *ausgeglichenen* Funktion kein Signal. Dementsprechend hätte (im Gegensatz zu den hier präsentierten Fourier-transformierten Spektren) eine *single-time*-Messung genügt.

Diese Spektren lösen zwar das Deutsch-Jozsa-Problem; für eine *überzeugende* Demonstration des neuen Quantenalgorithmus sind sie aber nicht ausreichend. Es kann nämlich viele Gründe dafür geben, daß kein Signal detektiert wird (Spektrum **B**), besonders bei einer über 80 ms langen Pulssequenz. Deshalb führten wir noch weitere Experimente durch, um zu zeigen, daß die Pulssequenz für $H'_{f_{1:3}}$ wirklich diesen Operator implementiert und daß das Resultat „kein Signal“ kein Fehler, sondern wirklich die Antwort des Quantenalgorithmus ist.

Wenn man analysiert, welche Produktoperatoren bei der Detektion des Spins #4 im Falle der *ausgeglichenen* Funktion vorliegen, so findet man vier nicht detektierbare^u Produktoperatoren:

$$I_{4x} \xrightarrow{H'_{f_{1:3}}} \rho \sim 2I_{2z}I_{4x} + 4I_{2z}I_{3z}I_{4x} + 4I_{2z}I_{4x}I_{5z} + 8I_{2z}I_{3z}I_{4x}I_{5z} \quad (3.72)$$

Um dennoch deren Vorhandensein am Ende der Anwendung von $H'_{f_{1:3}}$ zu demonstrieren, führten wir auch ein Experiment durch, bei dem wir nach der Pulssequenz für $H'_{f_{1:3}}$ noch die nebenstehende Pulssequenz anwendeten, die zwei der vier nicht detektierbaren Produktoperatoren wieder detektierbar macht:

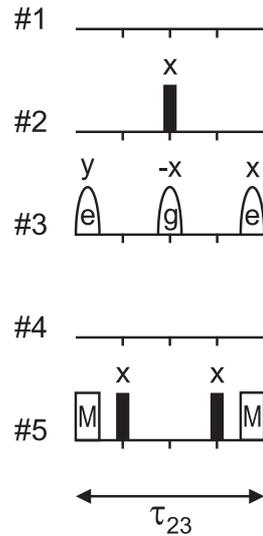


Abbildung 3.22: Pulssequenz für die Umwandlung von zwei der vier nicht detektierbaren Produktoperatoren ($4I_{2z}I_{3z}I_{4x} + 8I_{2z}I_{3z}I_{4x}I_{5z}$) in die zwei detektierbaren Produktoperatoren $2I_{3z}I_{4x} + 4I_{3z}I_{4x}I_{5z}$.

^uDiese Produktoperatoren werden auch nach Entwicklung unter dem Hamiltonoperator des Spinsystems nicht detektierbar, weil $J_{24} = 0$ ist.

Weiterhin ließen wir die Pulssequenz für $H'_{f'_{1:3}}$ auch auf den Produktoperator $2I_{2z}I_{4x}$ wirken, was direkt zu detektierbaren Produktoperatoren führt. Und schließlich überprüften wir noch, daß die Pulssequenz für $H'_{f'_{1:3}}$ keinen Einfluß auf longitudinale Operatoren hat. Die Ergebnisse dieser zusätzlichen Experimente sind in der folgenden Abbildung zusammengefaßt:

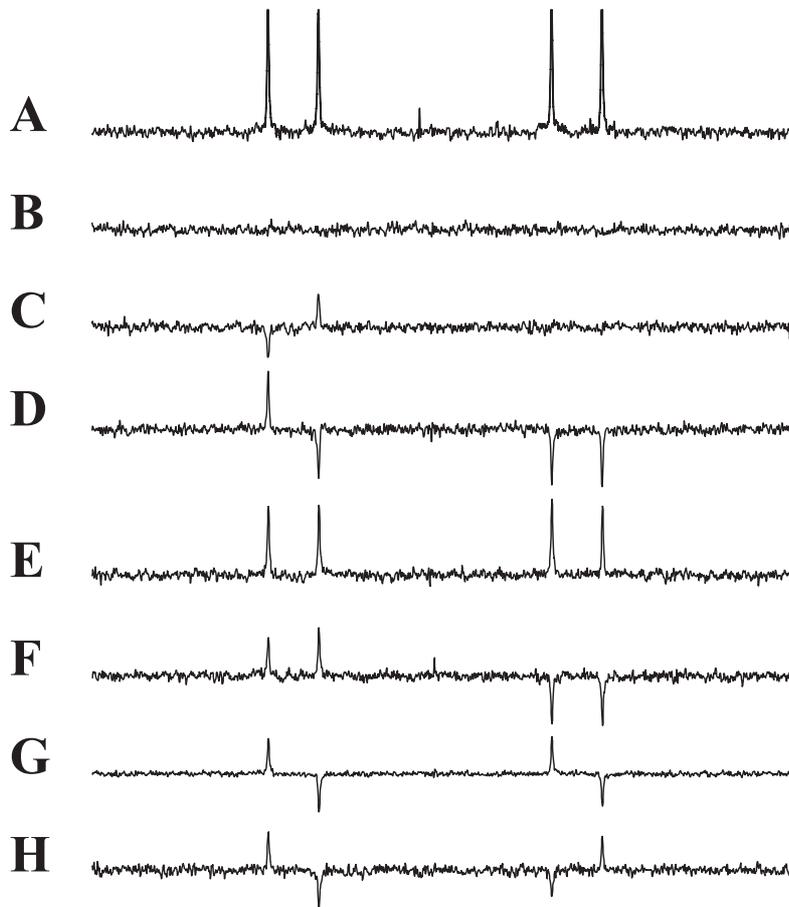
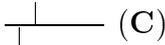
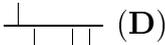
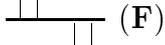
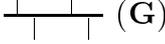
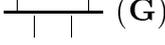


Abbildung 3.23: Spektren von zusätzlichen Experimenten, die zeigen, daß die Pulssequenz für $H'_{f'_{1:3}}$ wirklich diesen Operator implementiert. (A) und (B) Siehe Abbildung 3.21 (C) $I_{4z} - 90_y^4 - H'_{f'_{1:3}}$ — Pulssequenz aus Abbildung 3.22 — Detektion #4 (D) $2I_{2z}I_{4z} - 90_y^4 - H'_{f'_{1:3}}$ — Detektion #4 (E) $\sim I_{4z} - H'_{f'_{1:3}} - 90_y^4$ — Detektion #4 (F) $\sim 2I_{4z}I_{5z} - H'_{f'_{1:3}} - 90_y^4$ — Detektion #4 (G) $\sim 2I_{3z}I_{4z} - H'_{f'_{1:3}} - 90_y^4$ — Detektion #4 (H) $\sim 4I_{3z}I_{4z}I_{5z} - H'_{f'_{1:3}} - 90_y^4$ — Detektion #4

Zum genaueren Verständnis sind alle Experimente mit ihren Produktoperatoren und erwarteten Spektren noch einmal in der folgenden Tabelle aufgeführt:

Tabelle 3.12: Alle im Rahmen des Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus mit dem thermischen Zustand durchgeführten Experimente

Start- Produktoperator	Pulssequenz- Abfolge	erwartete detektierbare Produkt- operatoren	erwartetes Spektrum (Schema)
I_{4z}	$90_y^4 - H'_{f'_0}$	I_{4x}	 (A)
I_{4z}	$90_y^4 - H'_{f'_{1:3}}$	-/-	 (B)
I_{4z}	$90_y^4 - H'_{f'_{1:3}} -$ Pulssequenz aus Abbildung 3.22	$\sim 2I_{3z}I_{4x}$ $+ 4I_{3z}I_{4x}I_{5z}$	 (C)
$2I_{2z}I_{4z}$	$90_y^4 - H'_{f'_{1:3}}$	$\sim I_{4x}$ $-2I_{3z}I_{4x}$ $-2I_{4x}I_{5z}$ $-4I_{3z}I_{4x}I_{5z}$	 (D)
$\sim I_{4z}$	$H'_{f'_{1:3}} - 90_y^4$	$\sim I_{4x}$	 (E)
$\sim 2I_{4z}I_{5z}$	$H'_{f'_{1:3}} - 90_y^4$	$\sim 2I_{4x}I_{5z}$	 (F)
$\sim 2I_{3z}I_{4z}$	$H'_{f'_{1:3}} - 90_y^4$	$\sim 2I_{3z}I_{4x}$	 (G)
$\sim 4I_{3z}I_{4z}I_{5z}$	$H'_{f'_{1:3}} - 90_y^4$	$\sim 4I_{3z}I_{4x}I_{5z}$	 (G)

3.4.5 Zusammenfassung und Ergebnisse

NMR-Quantencomputer sind die zur Zeit besten und wichtigsten experimentellen Realisierungen von Quantencomputern. Sie sind derzeit als einzige in der Lage, die Funktionsweise von Quantenalgorithmien experimentell zu demonstrieren und liefern damit einen wichtigen Beitrag zur Forschung auf dem Gebiet des Quantenrechnens. Bisher waren NMR-Quantencomputer aber prinzipiell nicht skalierbar, da ihre Signalamplituden mit der Anzahl der Qubits exponentiell klein wurden. Diese Grenze der NMR-Quantencomputer ist nun — zumindest für den Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus — überwunden worden.

Es wurde ein neuer Deutsch-Jozsa-Quantenalgorithmus präsentiert [4], der lediglich den thermischen Zustand der Qubits benötigt. Somit fällt die exponentielle Reduktion der Signalamplituden mit der Anzahl der Qubits durch die Initialisierung weg. Außerdem benötigt der neue Quantenalgorithmus lediglich eine *single-time*-Messung. Damit fällt der exponentiell mit der Anzahl der Qubits steigende Zeitaufwand für die Detektion des Signals und dessen Prozessierung zu einem vollständig aufgelösten NMR-Spektrum weg. Dieser neue Quantenalgorithmus zur Unterscheidung von *konstanten* und *ausgeglichene*n Funktionen wurde auch experimentell implementiert. Dabei wurden die theoretischen Vorhersagen durch die Experimente voll bestätigt.

Somit sind die prinzipiellen Einwände gegen die Entwicklung großer NMR-Quantencomputer beseitigt, was eine neue Motivation für alle Forscher auf dem Gebiet der NMR-Quantencomputer darstellt, auch die experimentellen Hürden auf dem Weg zu großen Quantencomputern zu überwinden.

Literaturverzeichnis

- [1] R. Marx. *Untersuchungen zur Spindynamik gekoppelter Systeme und deren Anwendung in der NMR-Spektroskopie*. Diplomarbeit an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main, 1998.
- [2] R. Marx, A. F. Fahmy, J. M. Myers, W. Bermel, and S. J. Glaser. Approaching five-bit NMR quantum computing. *Phys. Rev. A*, 62:012310, 2000.
- [3] R. Marx, A. F. Fahmy, J. M. Myers, W. Bermel, and S. J. Glaser. Chemical Engineering of an NMR Quantum Computer. In E. Donkor and A. R. Pirich, editor, *Quantum Computing, Proceedings of the SPIE*, volume 4047, page 131, 2000.
- [4] J. M. Myers, A. F. Fahmy, S. J. Glaser, and R. Marx. Rapid solution of problems by nuclear-magnetic-resonance quantum computation. *Phys. Rev. A*, 63:032302, 2001.
- [5] R. Marx, T. Stein, K. Entian, and S. J. Glaser. Structure of the Bacillus subtilis Peptide Antibiotic Subtilisin A Determined by ^1H -NMR and Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. *J. Prot. Chem.*, 20:501, 2001.
- [6] O. Schedletzky and S. J. Glaser. *J. Magn. Reson., Series A*, 123:174, 1996.
- [7] O. Schedletzky and S. J. Glaser. *J. Magn. Reson.*, 136:134, 1999.
- [8] L. Braunschweiler and R. R. Ernst. *J. Magn. Reson.*, 53:521, 1983.
- [9] R. P. Feynman. *Int. J. Theor. Phys.*, 21:467, 1982.

- [10] K. Babasaki, T. Takao, Y. Shimonishi, and K. Kurahashi. *J. Biochem. (Tokyo)*, 98:585, 1985.
- [11] H. E. Meyer, M. Heber, B. Eisermann, H. Korte, J. W. Metzger, and G. Jung. *Anal. Biochem.*, 223:185, 1994.
- [12] N. Zimmermann, J. W. Metzger, and G. Jung. *Europ. J. Biochem.*, 228:786, 1995.
- [13] M. Rance, O. W. Sørensen, G. Bodenhausen, G. Wagner, R. R. Ernst, and K. Wüthrich. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 117:479, 1983.
- [14] A. Bax, and D. G. Davis. *J. Magn. Reson.*, 65:355, 1985.
- [15] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, and R. R. Ernst. *J. Chem. Phys.*, 71:4546, 1979.
- [16] A. T. Brünger. *X-PLOR version 3.851*. Yale University Press, New Haven, CT, 1996.
- [17] K. Wüthrich. *NMR of proteins and nucleic acids*, page 16. Wiley, New York, 1986.
- [18] A. Bax, and M. F. Summers. *J. Am. Chem. Soc.*, 108:2093, 1986.
- [19] F. Kunst, N. Ogasawara, I. Moszer, *et. al.* *Nature*, 390:249, 1997.
- [20] G. Zheng, R. Hehn, and P. Zuber. *J. Bacteriol.*, 182:3266, 2000.
- [21] H. G. Sahl, and G. Bierbaum. *Annu. Rev. Microbiol.*, 52:41, 1998.
- [22] D. M. Dulik, and C. Fenselau. *Drug Metab. Dispos.*, 15:195, 1987.
- [23] A. Claiborne, J. I. Yeh, T. C. Mallet, J. Luba, E. J. Crane III, V. Charrier, and D. Parsonage. *Biochemistry*, 38:15407, 1999.
- [24] Y. Kita, N. Shibata, N. Kawano, T. Tohjo, C. Fujimori, and H. Ohishi. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:5116, 1994.
- [25] D. Theodoropoulos, C. Poulos, D. Gatos, P. Cordopatis, E. Escher, J. Mizrahi, D. Regoli, D. Dalietos, A. Furst, and T. D. Lee. *J. Med. Chem.*, 28:1536, 1985.

- [26] G. Fraenkel, D. G. Adams, and J. Williams. *Tetrahedron Lett.*, 12:767, 1963.
- [27] C. Griesinger, O. W. Sørensen, R. R. Ernst. *J. Chem. Phys.*, 85:6837, 1986.
- [28] L. Müller. *J. Magn. Reson.*, 72:191, 1987.
- [29] A. Bax, and D. Marion. *J. Magn. Reson.*, 80:528, 1988.
- [30] J. Bernstein. *Quantum profiles*, page 84. Princeton: Princeton U. Press, 1991.
- [31] A. Einstein, B. Podolsky and N. Rosen. *Phys. Rev.*, 47:777, 1935.
- [32] R. P. Feynman, F. L. Vernon, R. W. Hellwarth. *J. Appl. Phys.*, 28:49, 1957.
- [33] R. R. Ernst. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31:805, 1992.
- [34] D. Deutsch. *Proc. R. Soc. Lond., Series A*, 400:97, 1985.
- [35] S. Goldwasser, editor. IEEE Computer Society Press, Los Alamitos, CA, 1994. Proceedings of the 35th Annual Symposium on the Foundations of Computer Science, P. W. Shor.
- [36] S. Goldwasser, editor. IEEE Computer Society Press, Los Alamitos, CA, 1994. Proceedings of the 35th Annual Symposium on the Foundations of Computer Science, P. W. Shor.
- [37] Proceedings of the 28th Annual ACM Symposium on the Theory of Computing (STOC). ACM Press, New York, NY, 1996. L. K. Grover.
- [38] Z. L. Mádi, R. Brüschweiler, and R. R. Ernst. *J. Chem. Phys.*, 109:10603, 1998.
- [39] O. Keller, W. E. Keller, G. van Look and G. Wersin. *Org. Synth.*, 63:160, 1985.
- [40] L. A. Carpino, E. M. E. Mansour and D. Sadat-Aalae. *J. Org. Chem.*, 56:2611, 1991.
- [41] D. Deutsch and R. Jozsa. *Proc. R. Soc. Lond., Series A*, 439:553, 1992.

- [42] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, chapter 2. Oxford University Press, New York, 1987.
- [43] H. Kessler, M. Gehrke und C. Griesinger. *Angew. Chem.*, 100:507 (543), 1988.
- [44] G. A. Morris and R. Freeman. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:760, 1979.
- [45] J. A. Jones and M. Mosca. *J. Chem. Phys.*, 109:1648, 1998.
- [46] U. Haeberlen and J. S. Waugh. *Phys. Rev.*, 175:453, 1968.
- [47] Ě. Kupče, J. Boyd, and I. D. Campbell. *J. Magn. Reson., Series B*, 106:300, 1995.
- [48] C. Bauer, R. Freeman, T. Frenkiel, J. Keeler, and A. J. Shaka. *J. Magn. Reson.*, 58:442, 1984.
- [49] M. H. Levitt, R. Freeman and T. Frenkiel. *Adv. Magn. Reson.*, 11:47, 1983.
- [50] S. J. Glaser and J. J. Quant. *Adv. Magn. Opt. Reson.*, 19:59, 1996.
- [51] W. R. Croasmun and R. M. K. Carlson. *Two-Dimensional NMR Spectroscopy, Applications for Chemists and Biochemists*, chapter 3 (C. Griesinger, H. Schwalbe, J. Schleucher, and M. Sattler: Proton-Detected Heteronuclear and Multidimensional NMR). VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1994.
- [52] M. A. Mc Coy and L. Müller. *J. Magn. Reson.*, 99:18, 1992.
- [53] New England Complex Systems Institute, Boston, MA: Proceedings of the Fourth Workshop on Physics and Computation. D. G. Cory, A. F. Fahmy, and T. F. Havel, 1996.
- [54] D. G. Cory, A. F. Fahmy, and T. F. Havel. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 94:1634, 1997.
- [55] X. Zhou, D. W. Leung, and I. L. Chuang. *available at the xxx.lanl.gov e-Print archive as quant-ph/9906112*, 1999.

-
- [56] F. M. Woodward and R. Brüschweiler. *available at the xxx.lanl.gov e-Print archive as quant-ph/0006024*, 2000.
- [57] D. Collins, K. W. Kim, and W. C. Holton. *Phys. Rev. A*, 58:R1633, 1998.
- [58] H. Geen and R. Freeman. *J. Magn. Reson.*, 93:93, 1991.
- [59] O. W. Sørensen. *Progress in NMR Spectroscopy*, 21:503, 1989.
- [60] A. J. Shaka, J. Keeler, T. Frenkiel, and R. Freeman. *J. Magn. Reson.*, 52:335, 1983.
- [61] U. Eggenberger, P. Schmidt, M. Sattler, S. J. Glaser, and C. Griesinger. *J. Magn. Reson.*, 100:604, 1992.
- [62] M. Sattler, J. Schleucher, O. Schedletsky, S. J. Glaser, C. Griesinger, N. C. Nielsen, and O. W. Sørensen. *J. Magn. Reson. Ser. A*, 119:171, 1996.
- [63] R. Freeman, T. A. Frenkiel, and M. Levitt. *J. Magn. Reson.*, 44:409, 1981.
- [64] L. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, C. Yannoni, R. Cleve, and I. Chuang. *Phys. Rev. Lett.*, 85:5452, 2000.

Anhang A

Vergleich verschiedener gekoppelter Systeme

A.1 Experimentelle Details der Bestimmung des TOCSY-Transfers

Im folgenden ist die Pulssequenz für das Pseudo-2D-Experiment gezeigt, das zur Bestimmung der TOCSY-Transferkurven diente:

```
#include <Avance.incl>
#include <Grad.incl>

1 ze
2 d1
  4u p10:f1
3 p18:sp8 ph1
  4u
  p19:sp9 ph1
  4u
  lo to 3 times 16
  4u p10:f1
  p17:sp7 ph3
  4u p11:f1
```

```
p1 ph1
50u
p16:gp1
200u
p1 ph1
4u pl10:f1

if "l0==0" goto 5

4 (p6 ph22 p7 ph23 p6 ph22)
  (p6 ph24 p7 ph25 p6 ph24)
  (p6 ph24 p7 ph25 p6 ph24)
  (p6 ph22 p7 ph23 p6 ph22)

  (p6 ph24 p7 ph25 p6 ph24)
  (p6 ph24 p7 ph25 p6 ph24)
  (p6 ph22 p7 ph23 p6 ph22)
  (p6 ph22 p7 ph23 p6 ph22)

  (p6 ph24 p7 ph25 p6 ph24)
  (p6 ph22 p7 ph23 p6 ph22)
  (p6 ph22 p7 ph23 p6 ph22)
  (p6 ph24 p7 ph25 p6 ph24)

  (p6 ph22 p7 ph23 p6 ph22)
  (p6 ph22 p7 ph23 p6 ph22)
  (p6 ph24 p7 ph25 p6 ph24)
  (p6 ph24 p7 ph25 p6 ph24)

(p5 ph23)
lo to 4 times l0
5 go=2 ph31
  50m wr #0 if #0 zd
  50u iu0
  lo to 2 times td1
exit
```

A.2. HERLEITUNG EINER NEUEN ERHALTUNGSGRÖSSE FÜR EIN SYSTEM VON DREI GEKOPPELTEN PENDELN 105

```
ph1 = 0 2 2 0 1 3 3 1
ph3 = 2 0 0 2 3 1 1 3
ph31= 0 2 2 0 1 3 3 1
ph22= 0 0 0 0 1 1 1 1
ph23= 1 1 1 1 2 2 2 2
ph24= 2 2 2 2 3 3 3 3
ph25= 3 3 3 3 0 0 0 0
```

Weitere experimentelle Details:

- **Pulse:**
p1 = 8,4 μ s; p5 = 20.618557 μ s; p6 = 30.927835 μ s; p7 = 61.855670 μ s.
p18 und p19 sind 60 ms bis 100 ms lange (je nachdem, welche Signale unterdrückt werden sollen) Rechteck-Pulse. p17 ist ein selektiver e-BURP2-Puls [58] mit einer Länge von 25 ms.
- **TOCSY:** Für den TOCSY-Transfer wurde die MLEV-17-Sequenz [14] ausgewählt.
- **Prozessierung:** Da es sich um ein Pseudo-2D-Experiment handelt, wurden die Daten lediglich in der ω_2 -Dimension Fourier-transformiert. Um die Auswertung zu vereinfachen, wurde für die Prozessierung eine Linienbreite von 45 Hz gewählt. Somit konnte die Signalamplitude anstelle des Signalintegrals für die Erstellung der TOCSY-Transferkurve verwendet werden.

A.2 Herleitung einer neuen Erhaltungsgröße für ein System von drei gekoppelten Pen- deln

Während der isotropen Mischung beschreibt der zeitabhängige Dichteoperator ρ das Ensemble eines Systems von drei gekoppelten Spins. Diesen Dichteoperator zerlegen wir nun in eine Summe aus neun orthogonalen Dichteoperatoren:

$$\begin{aligned}
 \rho &= \alpha_1 \cdot I_{1z} + \alpha_2 \cdot I_{2z} + \alpha_3 \cdot I_{3z} + \alpha_4 \cdot \sqrt{2} (I_{1y}I_{2x} - I_{1x}I_{2y}) \\
 &+ \alpha_5 \cdot \sqrt{2} (I_{2y}I_{3x} - I_{2x}I_{3y}) + \alpha_6 \cdot \sqrt{2} (I_{1y}I_{3x} - I_{1x}I_{3y}) \\
 &+ \alpha_7 \cdot 2\sqrt{2} (I_{1y}I_{2x}I_{3z} + I_{1x}I_{2y}I_{3z}) + \alpha_8 \cdot 2\sqrt{2} (I_{1z}I_{2y}I_{3x} + I_{1z}I_{2x}I_{3y}) \\
 &+ \alpha_9 \cdot 2\sqrt{2} (I_{1y}I_{2z}I_{3x} - I_{1x}I_{2z}I_{3y}) \tag{A.1}
 \end{aligned}$$

Um die folgenden Gleichungen übersichtlicher zu gestalten, führen wir folgende Abkürzungen ein:

$$\begin{aligned}
 \rho_1 &\equiv I_{1z} \\
 \rho_2 &\equiv I_{2z} \\
 \rho_3 &\equiv I_{3z} \\
 \rho_4 &\equiv \sqrt{2} (I_{1y}I_{2x} - I_{1x}I_{2y}) \\
 \rho_5 &\equiv \sqrt{2} (I_{2y}I_{3x} - I_{2x}I_{3y}) \\
 \rho_6 &\equiv \sqrt{2} (I_{1y}I_{3x} - I_{1x}I_{3y}) \\
 \rho_7 &\equiv 2\sqrt{2} (I_{1y}I_{2x}I_{3z} + I_{1x}I_{2y}I_{3z}) \\
 \rho_8 &\equiv 2\sqrt{2} (I_{1z}I_{2y}I_{3x} + I_{1z}I_{2x}I_{3y}) \\
 \rho_9 &\equiv 2\sqrt{2} (I_{1y}I_{2z}I_{3x} - I_{1x}I_{2z}I_{3y}) \tag{A.2}
 \end{aligned}$$

Setzen wir diese Abkürzungen in Gleichung A.1 ein, so erhalten wir:

$$\begin{aligned}
 \rho &= \alpha_1 \cdot \rho_1 + \alpha_2 \cdot \rho_2 + \alpha_3 \cdot \rho_3 + \alpha_4 \cdot \rho_4 + \alpha_5 \cdot \rho_5 \\
 &+ \alpha_6 \cdot \rho_6 + \alpha_7 \cdot \rho_7 + \alpha_8 \cdot \rho_8 + \alpha_9 \cdot \rho_9 \tag{A.3}
 \end{aligned}$$

Berechnen wir nun das Quadrat der Norm N von ρ . Beginnen wir mit der Definition dieses Terms:

$$N^2 = Sp \{ \rho \cdot \rho^\dagger \} \tag{A.4}$$

Da es sich bei ρ um einen hermiteschen Operator handelt, vereinfacht sich diese Definition zu:

$$N^2 = Sp \{ \rho^2 \} \tag{A.5}$$

Nun setzen wir Gleichung A.3 in A.5 ein:

$$N^2 = Sp \{ (\alpha_1\rho_1 + \alpha_2\rho_2 + \alpha_3\rho_3 + \alpha_4\rho_4 + \alpha_5\rho_5 + \alpha_6\rho_6 + \alpha_7\rho_7 + \alpha_8\rho_8 + \alpha_9\rho_9)^2 \} \tag{A.6}$$

A.2. HERLEITUNG EINER NEUEN ERHALTUNGSGRÖSSE FÜR EIN SYSTEM VON DREI GEKOPPELTEN PENDELN 107

Wir multiplizieren aus und erhalten:

$$N^2 = Sp \left\{ \sum_{i=1}^9 \sum_{j=1}^9 \alpha_i \alpha_j \rho_i \rho_j \right\} \quad (\text{A.7})$$

Die Spur einer Summe von Operatoren ist gleich der Summe der Spuren dieser Operatoren. Als Formel ausgedrückt ergibt dies:

$$Sp \left\{ \sum_k \rho_k \right\} = \sum_k Sp \{ \rho_k \} \quad (\text{A.8})$$

Wir wenden dies auf Gleichung A.7 an und erhalten:

$$N^2 = \sum_{i=1}^9 \sum_{j=1}^9 Sp \{ \alpha_i \alpha_j \rho_i \rho_j \} \quad (\text{A.9})$$

Da die Dichteoperatoren ρ_1 bis ρ_9 orthogonal zueinander sind, ist $Sp \{ \rho_i \rho_j \}$ immer dann gleich Null, wenn $i \neq j$ ist. Somit reduziert sich die Doppelsumme in Gleichung A.9 zu einer einfachen Summe:

$$N^2 = \sum_{i=1}^9 Sp \{ \alpha_i^2 \rho_i^2 \} \quad (\text{A.10})$$

Die Dichteoperatoren ρ_i haben alle eine Norm von $\sqrt{2}$. Wenn wir dies berücksichtigen, erhalten wir:

$$N^2 = 2 \sum_{i=1}^9 \alpha_i^2 \quad (\text{A.11})$$

Im folgenden führen wir eine Nebenrechnung durch, um eine Formel für die Erwartungswerte $\langle \rho_i \rangle$ herzuleiten. Auch hier beginnen wir mit der Definition des Erwartungswertes:

$$\langle \rho_i \rangle = Sp \{ \rho_i \cdot \rho \} \quad (\text{A.12})$$

Wir setzen wieder Gleichung A.3 ein:

$$\langle \rho_i \rangle = Sp \left\{ \sum_{j=1}^9 \rho_i \cdot \alpha_j \rho_j \right\} = \sum_{j=1}^9 Sp \{ \rho_i \cdot \alpha_j \rho_j \} \quad (\text{A.13})$$

Auch hier gilt wieder, daß $Sp \{ \rho_i \rho_j \}$ immer dann gleich Null, wenn $i \neq j$ ist. Somit ergibt sich:

$$\langle \rho_i \rangle = Sp \{ \alpha_i \rho_i^2 \} \quad (\text{A.14})$$

Wie bereits bei der Herleitung von Gleichung A.11 erwähnt wurde, sind alle ρ_i gleich normiert. Somit ergibt sich analog zu dieser Gleichung:

$$\langle \rho_i \rangle = 2 \cdot \alpha_i \quad (\text{A.15})$$

Setzen wir nun dies in Gleichung A.11 ein:

$$2 \cdot N^2 = \sum_{i=1}^9 \langle \rho_i \rangle^2 \quad (\text{A.16})$$

Es ist in der NMR-Spektroskopie bekannt, daß sich die Norm des Dichteoperators während einer unitären Transformation (wie z.B. dem isotropen Mischen) nicht ändert [59]. Dies kann folgendermaßen gezeigt werden. Dazu beginnen wir mit der Definition des Quadrates der Norm (siehe Gleichung A.4 bzw. A.5):

$$N^2 = Sp \{ \rho \cdot \rho \} \quad (\text{A.17})$$

Unter dem Einfluß einer unitären Transformation U entwickelt sich ρ zu ρ' :

$$\rho' = U \cdot \rho \cdot U^\dagger \quad (\text{A.18})$$

Somit ergibt sich für das Quadrat der Norm nach der unitären Transformation:

$$N_U^2 = Sp \{ \rho' \cdot \rho' \} = Sp \{ U \cdot \rho \cdot U^\dagger \cdot U \cdot \rho \cdot U^\dagger \} \quad (\text{A.19})$$

Da $U^\dagger \cdot U = \mathbf{1}$ ist, vereinfacht sich dies zu:

$$N_U^2 = Sp \{ U \cdot \rho \cdot \rho \cdot U^\dagger \} \quad (\text{A.20})$$

Weiterhin gilt $Sp \{ A \cdot B \cdot C \} = Sp \{ B \cdot C \cdot A \}$ („Zyklisches Vertauschen innerhalb einer Spur verändert nicht den Wert dieser Spur.“). Dies führt zu:

$$N_U^2 = Sp \{ \rho \cdot \rho \cdot U^\dagger \cdot U \} = Sp \{ \rho \cdot \rho \} = N^2 \quad (\text{A.21})$$

Die Norm eines Dichteoperators bleibt also während einer unitären Transformation konstant.

Da somit in Gleichung A.16 der Term $2 \cdot N^2$ konstant ist, muß auch $\sum_{i=1}^9 \langle \rho_i \rangle^2$ konstant sein. Übersetzen wir die ρ_i wieder anhand Gleichung A.2 in die entsprechenden Produktoperatoren, so erhalten wir die auf Seite 29 beschriebene konstante Summe:

$$\sum_i \langle I_{iz} \rangle^2 + 2 \sum_{i < j} \langle I_{iy} I_{jx} - I_{ix} I_{jy} \rangle^2 + 8 \sum_{i < j} \langle I_{iy} I_{jx} I_{kz} + I_{ix} I_{jy} I_{kz} \rangle^2 \quad (\text{A.22})$$

mit $i, j, k \in \{1, 2, 3\}$, $i \neq j \neq k$ und $i \neq k$

Anhang B

Experimentelle Details des 5-Qubit-NMR-Quantencomputers

B.1 Mehrfach rotierendes Koordinatensystem

Um heteronukleare Spins mit den Resonanzfrequenzen ν_i beeinflussen zu können, werden Radiofrequenzpulse mit eben diesen Frequenzen eingestrahlt (*on-resonance*). Die gemessenen Daten werden anschließend mit den ermittelten Resonanzfrequenzen demoduliert. Wenn für mehrere homonukleare Spins nur ein Radiofrequenz-Kanal zur Verfügung steht, so kann man auch diese Spins mit Radiofrequenzpulsen ihrer jeweiligen Frequenz beeinflussen, indem man die Phase der Pulse moduliert. Bei der Analyse der gemessenen Daten müssen die Phasenverschiebungen berücksichtigt werden, die die unterschiedlichen Spins aufgrund ihrer unterschiedlich schnell rotierenden Koordinatensysteme besitzen.

In unseren Experimenten, bei denen wir die zwei homonuklearen Spins C^α und C^O beeinflussen und detektieren mußten, setzten wir die Transmitter-Frequenz des Kohlenstoff-Kanals auf die Resonanzfrequenz des C^α . Um die Kombination der verschiedenen Quantengatter zu vereinfachen, legten wir die Dauer der Pulssequenzen für jedes Gatter als Vielfache von $\Delta = 1/|\nu_3 - \nu_4| = 81,75 \mu\text{s}$ fest. Somit waren die rotierenden Koordinatensysteme von C^α und C^O am Ende jedes Gatters und damit auch bei der Detektion deckungsgleich.

B.2 Quantenrechnen mit dem pseudo-reinen Zustand

B.2.1 Puls-Parameter

Alle NMR-Experimente wurden mit einem Bruker *Avance* 400 Spektrometer mit fünf unabhängigen Radiofrequenz-Kanälen, einem Lock-Switch und einem (H, C-F, N)-QXI-Probenkopf durchgeführt.

Aufgrund der großen Unterschiede in ihren Larmorfrequenzen konnten die Spins ^1H , ^{15}N und ^{19}F mittels Rechteck-Pulsen selektiv beeinflusst werden. Die Längen der 90° -Pulse betragen $8,85 \mu\text{s}$ (^1H), $41 \mu\text{s}$ (^{15}N) und $11,75 \mu\text{s}$ (^{19}F). Für die beiden Kohlenstoffe $^{13}\text{C}^\alpha$ und $^{13}\text{C}^O$ wurden die folgenden Pulsformen ausgewählt. Die Wahl erfolgte aufgrund von numerischen Simulationen und experimentellen Optimierungen und zielte auf eine minimale Länge bei maximaler Selektivität ab: $224 \mu\text{s}$ lange und auf 90° optimierte e-SNOB-Pulse [47] und $250 \mu\text{s}$ lange und auf 180° optimierte Gauß-Pulse [48] mit einem *truncation level* von 20% kamen zum Einsatz. Die Anwendung eines e-SNOB-Pulses auf C^α verursachte einen Bloch-Siegert-Shift [51, 52] von $\phi_e = -4^\circ$ auf dem C^O . Analog verursachte ein auf C^α angewendeter Gauß-Puls einen Shift von $\phi_g = -18^\circ$. Umgekehrt verursachte ein e-SNOB-Puls auf das C^O einen Bloch-Siegert-Shift von $-\phi_e$ auf dem C^α . Diese Phasenverschiebungen wurden bei allen Experimenten berücksichtigt, indem die Phasen der nachfolgenden Pulse dementsprechend verändert wurden (siehe Abbildung 3.12 auf Seite 62). Zu beachten ist hierbei, daß die Phasen der selektiven Gauß-Pulse auf das C^α in der Zeit τ_{45} nicht korrigiert wurden, da ihre Phasen beliebig sind (siehe Anhang B.2.3 auf Seite 112). Aufgrund der Symmetrie der Gauß-Pulse sind die starken Kopplungen J_{35} bei Anwendung eines Gauß-Pulses auf Spin Nummer 3 und J_{45} bei einem Gauß-Puls auf Spin Nummer 4 automatisch refokussiert. Da dies nicht für die e-SNOB-Pulse gilt, wurde Spin Nummer 5 (^{19}F) während dieser Pulse mittels einer MLEV-4 expandierten Sequenz [49, 50] von 180° -Pulsen entkoppelt.

Kommerzielle NMR-Spektrometer haben im allgemeinen nur einen Receiver, weshalb nur eine Kernsorte pro Experiment detektiert werden kann. Je nach detektiertem Kern ändern sich dabei auch die Benennungen und die Hardware-Schaltung der anderen Radiofrequenz-Kanäle, weshalb man jedes Experiment viermal (je nach detektierter Kernsorte) mit je einem anderen Pulsprogramm und anderen Verstärkerleistungen durchführen muß.

Diese Methode bringt aber auch den Vorteil mit sich, daß man während der Detektion die anderen Kernsorten entkoppeln kann, was zu einfacheren Spektren und höherem Signal-zu-Rauschen-Verhältnis führt: Bei einer Detektion der Protonen wurden die Stickstoffatome mit einer Radiofrequenz-Amplitude von $\gamma B_{rf}/(2\pi) = 0,6$ kHz und die C $^\alpha$ -Atome mit $\nu_{rf}(^{13}\text{C}^\alpha) = 0,4$ kHz entkoppelt. Die entsprechenden Daten für weitere Detektionen lauten:

^{15}N -Detektion: $\nu_{rf}(^1\text{H}) = 2,3$ kHz und $\nu_{rf}(^{13}\text{C}^\alpha) = 0,4$ kHz; $^{13}\text{C}^\alpha$ -Detektion: $\nu_{rf}(^1\text{H}) = 2,3$ kHz, $\nu_{rf}(^{15}\text{N}) = 0,6$ kHz und $\nu_{rf}(^{19}\text{F}) = 2,0$ kHz; $^{13}\text{C}^O$ -Detektion: $\nu_{rf}(^{19}\text{F}) = 2,0$ kHz. In all diesen Fällen wurde die WALTZ-16-Entkopplungssequenz [49, 60, 61] verwendet. Prinzipiell wäre es auch möglich gewesen, die homonukleare J_{34} -Kopplung während der Detektionen einer der beiden Kohlenstoffatome zu entkoppeln, dafür wäre aber ein weiterer (sechster!) Radiofrequenz-Kanal nötig gewesen, der an dem verwendeten NMR-Spektrometer nicht zur Verfügung stand. Das bei einer Kohlenstoff-Detektion erhaltene Dublett wurde deshalb durch Überlagerung seiner beiden Komponenten in ein Singulett überführt [62]. Bei einer Detektion der Fluoratome wurden beide Kohlenstoffatome simultan durch Anwendung einer doppelt-selektiven G3-MLEV-Sequenz [49, 60, 61] mit $\nu_{rf}(^{13}\text{C}) = 6,0$ kHz entkoppelt. Desweiteren erfolgte während aller Experimente eine Entkopplung von Deuterium mittels einer WALTZ-16-Entkopplungssequenz und $\nu_{rf}(^2\text{D}) = 0,5$ kHz.

Um trotz der Erhitzung der Probe durch die Entkopplung deren Temperatur auf ca. 27° konstant zu halten, wurden vor der eigentlichen Messung „Dummy-Scans“ durchgeführt: Bei ^1H - und ^{19}F -Detektion wurden 16 „Dummy-Scans“ durchgeführt, während sich in allen anderen Experimenten 4 „Dummy-Scans“ als ausreichend herausgestellt haben. Trotzdem zeigten sich die Effekte der Probenerwärmung und der Imperfektionen der Entkopplungssequenzen in einer leicht erhöhten Linienbreite (siehe Abbildung 3.13 auf Seite 66).

B.2.2 Erzeugung der Operatoren für den pseudo-reinen Zustand

Um das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis der Spektren zu erhöhen, Signale von Unreinheiten der Probe zu reduzieren und den Einfluß des gyromagnetischen Verhältnisses auf die Skalierung der Operatoren des pseudo-reinen Zustandes zu vermeiden, wurden alle Produktoperator-Terme des pseudo-reinen

Zustandes mittels eines INEPT-Transfers [44] aus dem thermischen Zustand der Protonenmagnetisierung (I_{1z}) erzeugt. Somit mußten zunächst alle anderen Terme als I_{1z} beseitigt werden. Dies erfolgte durch 90° -Pulse auf die Spins Nummer 2 bis 5, gefolgt von einem gepulsten Feld-Gradienten des statischen Magnetfeldes. Eine Eliminierung der meisten Signale von Unreinheiten der Probe wurde durch ein X-Filter-Experiment [43] gewährleistet, das diejenigen Protonen selektiert, die an ein ^{15}N -Atom gebunden sind.

B.2.3 Vereinfachung der Pulssequenz für f_b

Die wichtigsten Quellen von experimentellen Imperfektionen in einem NMR-Experiment sind die Mißkalibrierung von Pulsen und deren Radiofrequenz-Inhomogenität. Die einfachste und effektivste Möglichkeit, diese Fehler zu reduzieren, liegt darin, die Anzahl der Pulse zu minimieren. Deshalb haben wir z.B. keine 180° -Pulse zur Refokussierung der ^{13}C -chemischen Verschiebung verwendet, sondern haben die entstehenden Phasenverschiebungen explizit berücksichtigt (siehe Anhang B.1 auf Seite 109).

CNOT-Quantengatter, die bei unseren Experimenten mehrfach angewendet werden mußten, erfordern z-Rotationen (siehe Abbildung 3.10 auf Seite 60). Diese kann man durch zusammengesetzte Pulse implementieren [63]. Man kann aber diese Pulse vermeiden, wenn man statt der z-Rotation um den Winkel ϕ das entsprechende Koordinatensystem um den Winkel $-\phi$ dreht. Dies entspricht einer Phasenverschiebung aller nachfolgenden Pulse auf diesen Spin. Natürlich muß auch die Referenzphase der Detektion dieses Spins um den entsprechenden Betrag verändert werden.

Da man beim Quantenrechnen oft nur wenige Spins des Quantencomputers in einer bestimmten Zeit beeinflussen will, müssen alle anderen Spins in dieser Zeit entkoppelt werden. Dies geschieht im allgemeinen mit 180° -Pulsen beliebiger Phase (θ). Leider hat man somit Pulse angewendet, die im Quantenalgorithmus nicht vorgesehen sind, und muß deshalb ihren Effekt mittels eines 180° -Pulses entgegengesetzter Phase ($-\theta$) am Anfang oder am Ende eines Gatters unwirksam machen. Durch geschickte (aber einfachen Regeln folgende) Wahl der Phasen dieser 180° -Pulse kann erreicht werden, daß man möglichst oft zwei aufeinanderfolgende Pulse gegensätzlicher Phase (von verschiedenen nacheinander anzuwendenden Quantengattern, z.B. 180_x° am Ende eines Gatters und 180_{-x}° am Anfang des darauffolgenden Gatters) weglassen kann. Auch bei den noch übrig bleibenden 180° -Pulsen kann man einige mit zeitlich benachbarten 90° -Pulsen zu einem Puls kombinieren:

So entspricht z.B. die Abfolge $180_x^\circ - 90_{-x}^\circ$ einem einzigen 90_x° -Puls. Auch bei Pulsen, die nicht eliminiert werden können, kann man die experimentellen Imperfektionen durch geeignete Wahl der Phasen reduzieren: So zeigt die von uns bei der Fluorentkopplung während der e-SNOB-Kohlenstoffpulse genutzte MLEV-4-Entkopplungssequenz [49, 50] ($180_x^\circ - 180_{-x}^\circ - 180_{-x}^\circ - 180_x^\circ$) weniger experimentelle Imperfektionen als die entsprechenden Sequenzen ($180_x^\circ - 180_{-x}^\circ - 180_x^\circ - 180_{-x}^\circ$) oder ($180_x^\circ - 180_x^\circ - 180_x^\circ - 180_x^\circ$).

B.3 Quantenrechnen mit dem thermischen Zustand

B.3.1 Puls-Parameter

Es wurden im wesentlichen die gleichen Parameter wie beim Quantenrechnen mit dem pseudo-reinen Zustand (siehe Anhang B.2.1 auf Seite 110) verwendet. Lediglich die selektiven e-SNOB- und Gauß-Pulse wurden durch Bloch-Siegert-kompensierte Paare von e-SNOB- und Gauß-Pulsen gleicher Dauer ersetzt. Dies bedeutet, daß statt einem einzelnen selektiven Puls auf Spin #4 (dem C^O mit einem Offset von +12231,1 Hz) gleichzeitig zu diesem ein weiterer selektiver Puls bei einem Offset von -12231,1 Hz eingestrahlt wird, wodurch sich die beiden Bloch-Siegert-Shifts auf Spin #3 zu Null addieren. Analog wird bei einem selektiven Puls auf Spin #3 (dem C^α mit einem Offset von 0 Hz) noch ein zweiter bei einem Offset von 24462,2 Hz eingestrahlt. Außerdem werden durch ein spezielles Programm die Formen der Puls-paare so modifiziert, daß keiner der beiden Pulse einen Bloch-Siegert-Shift auf den anderen ausübt [64].

B.3.2 Ablauf des Quantenalgorithmus zur Unterscheidung von f'_0 und $f'_{1:3}$

1. Schritt: Alice

Alice beginnt die Quantenrechnung, indem sie einen 4-Qubit-NMR-Quantencomputer im Zustand I_{4z} initialisiert. Im Abschnitt 3.4.4 auf Seite 84 wurde bereits erwähnt, daß den Spins des 4-Qubit-NMR-Quantencomputers die Nummern 2, 3, 4 und 5 zugeordnet werden. Durch Anwendung der Hadamard-Transformation gelangt Alice zu I_{4x} :

$$\rho_0 = I_{4z} \xrightarrow{90_y^4} \rho_1 = I_{4x} \quad (\text{B.1})$$

$$\rho_1 = I_{4x} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes 0,5 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$= 0,5 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

2. Schritt: Bob

Nun wendet Bob die unitäre Transformation für eine der beiden Funktionen an:

$$\rho_2 = U_{f'_0} \cdot \rho_1 \cdot U_{f'_0}^\dagger \quad \text{oder} \quad \rho_2 = U_{f'_{1:3}} \cdot \rho_1 \cdot U_{f'_{1:3}}^\dagger \quad (\text{B.3})$$

Um ein Nachvollziehen der folgenden Rechnungen zu ermöglichen, werden die Matrixprodukte einzeln berechnet:

$$\langle I_{4x} \rangle = Sp \{ I_{4x} \cdot \rho_2 \}$$

$$= Sp \left\{ 0,25 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}$$

$$= 0,25 \cdot 16$$

$$= 4$$

(B.9)

Da $\langle I_{4x} \rangle$ somit ungleich Null ist, identifiziert Alice diese Funktion als *konstant*.

$$\langle I_{4x} \rangle = Sp \{ I_{4x} \cdot \rho_2 \}$$

$$= Sp \left\{ 0,25 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right\}$$

$$= 0,25 \cdot 0$$

$$= 0$$

(B.11)

Da $\langle I_{4x} \rangle$ somit gleich Null ist, identifiziert Alice diese Funktion als *spezielle (1:3)-Funktion*.

B.3.3 Zerlegung von $H'_{f'_{1:3}}$ in Produktoperatoren

Wie in Gleichung 3.70 auf Seite 85 beschrieben wurde, läßt sich der Hamiltonoperator $H'_{f'_{1:3}}$ in eine Summe von Produktoperatoren zerlegen. Dies soll hier als ausführliche Matrixrechnung beschrieben werden:

Berechnen wir hierzu zunächst die Matrizen der 10 Produktoperatoren, in die $H'_{f'_{1:3}}$ zerlegt werden kann. Auch hier ist wieder zu bedenken, daß den Spins des 4-Qubit-NMR-Quantencomputers die Nummern 2, 3, 4 und 5 zugeordnet werden (siehe Abschnitt 3.4.4 auf Seite 84).

$$\begin{aligned} \frac{3}{8}\mathbf{1} &= \frac{3}{8} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{3}{8} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{B.12}$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}I_{2z} &= -\frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= -\frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{B.13}$$

Summieren wir alle 10 eben berechneten Matrizen auf, so erhalten wir:

$$\left(\begin{array}{cccccccccccccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{array} \right) = H'_{f'_{1:3}} \quad (\text{B.22})$$

Dies ist die Matrix von $H'_{f'_{1:3}}$. Somit ist bewiesen, daß sich der Hamiltonoperator $H'_{f'_{1:3}}$ als Summe der 10 beschriebenen Produktoperatoren schreiben läßt:

$$\begin{aligned} H'_{f'_{1:3}} &= \frac{3}{8} \mathbf{1} - \frac{1}{2} I_{2z} - \frac{1}{4} I_{3z} - \frac{3}{4} I_{4z} - \frac{1}{4} I_{5z} \\ &+ I_{2z} I_{4z} + \frac{1}{2} I_{3z} I_{4z} + \frac{1}{2} I_{3z} I_{5z} + \frac{1}{2} I_{4z} I_{5z} \\ &- I_{3z} I_{4z} I_{5z} \end{aligned} \quad (\text{B.23})$$

Lebenslauf:

5. Juli 1973 Geburt in Hanau
Eltern: Peter-Christof Marx (*06.09.36)
Gerlinde Marx (*01.09.37)
(geb. Holzmann)
4. Juni 1992 Abitur (Hohe Landesschule Hanau): 1,1
- Sept. 1992 - Nov. 1993 Zivildienst in der Friedrich-Fröbel-Schule,
Maintal
1. April 1994 Beginn des Chemiestudiums (Chemie Di-
plom) in der Johann Wolfgang Goethe-
Universität in Frankfurt am Main
15. April 1996 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
(durchgehend „sehr gut“)
21. September 1998 Diplom („mit Auszeichnung“)
- seit 21. September 1998 Promotion bei Prof. Dr. S. Glaser
und Prof. Dr. C. Griesinger
- seit 1. April 2001 Anstellung an der Technischen Universität
München als wissenschaftlicher Mitarbeiter

Auszeichnungen und Stipendien:

1. Oktober 1998 Aufnahme in das Graduiertenkolleg
„Chemische und biologische Synthese
von Wirkstoffen“
- Jan. 1999 - Dez. 2000 Chemiefonds-Stipendium des Verbandes
der Chemischen Industrie e.V.
27. September 2000 Ernst-Preis der GDCh

