

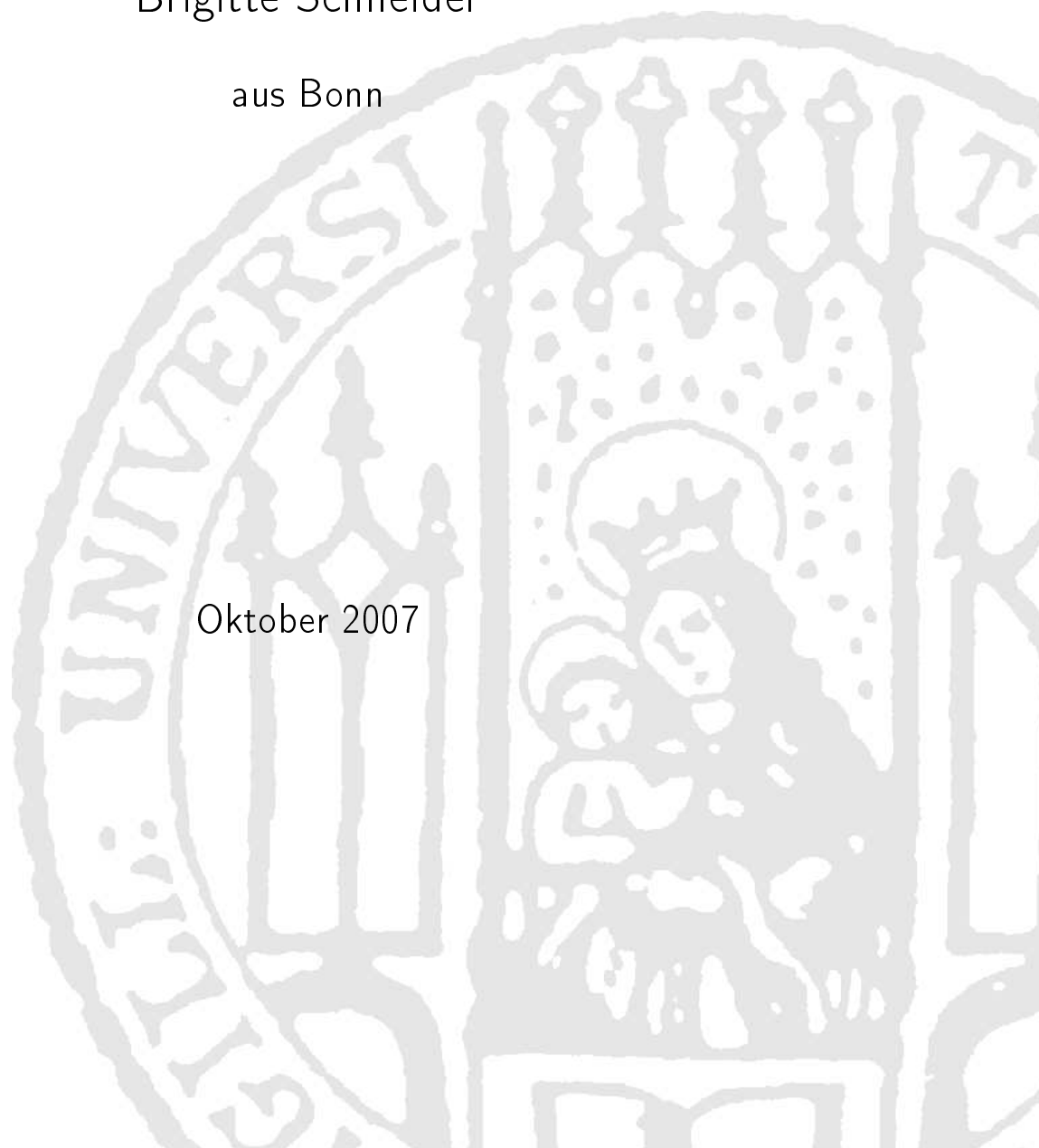
Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie  
und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München

# Entwicklung robuster Quantengatter auf infrarot-aktiven Qubits in $\text{MnBr}(\text{CO})_5$

Brigitte Schneider

aus Bonn

Oktober 2007



## Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von §13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Frau Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle betreut.

## Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 22. Oktober 2007

1. Gutachterin Prof. Dr. R. de Vivie-Riedle
2. Gutachter Prof. Dr. S. Glaser

Dissertation eingereicht am 22. Oktober 2007

Mündliche Prüfung am 20. Dezember 2007

# Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt die experimentell umsetzbare Implementierung von Molekularem Quantencomputing, wie es in der Arbeitsgruppe um R. de Vivie-Riedle entwickelt wurde. Dieses Konzept beruht auf Laser-vermittelter Kontrolle intramolekularer Schwingungsdynamik. So fungieren ausgewählte Normalmoden eines polyatomaren Moleküls als Quanteninformationseinheiten (Qubits), wobei die Information in den Schwingungseigenzuständen kodiert wird. Diese lässt sich durch kurze geformte infrarote Lichtpulse, die als logische Gatter operieren, kontrolliert manipulieren.

Für die Prozessoreinheit wird Mangan-pentacarbonyl-bromid ( $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ ) gewählt und ein Zwei-Qubit-System mit den beiden stärksten IR-aktiven CO-Streckschwingungen ( $2000\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2050\text{ cm}^{-1}$ ) definiert. In den quantenmechanischen Untersuchungen wird das System durch seine Schwingungseigenfunktionen repräsentiert. Das zugrunde liegende Modell ergibt sich durch sorgfältige Anpassung an neueste spektroskopische Daten des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ . Ein dafür im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes komplexes Optimierungsverfahren ermöglicht die effiziente Konstruktion des Modells.

Einen Schwerpunkt bildet die Berechnung und Untersuchung eines universellen Satzes globaler Quantengatter bestehend aus den Operationen NOT, CNOT,  $\Pi$  und Hadamard. Diese werden mit einem „*multi-target-Optimal-Control*“-Algorithmus optimiert, der die simultane Optimierung der relevanten Übergänge des jeweiligen Gatters unter Berücksichtigung aller berechneten Eigenfunktionen erlaubt. Schalteffizienz und Struktur des resultierenden Laserfelds hängen dabei maßgeblich von der gewählten Pulsdauer ab. Durch die individuelle Wahl einer günstigen Dauer (5 ps - 11 ps), die sich nach den spektroskopischen Anforderungen der logischen Operationen richtet, ergeben sich erstmals für alle Gatter hocheffiziente und einfach strukturierte Pulse.

Besondere Beachtung findet in dieser Arbeit die Gewährleistung experimenteller Umsetzbarkeit des Molekularen Quantencomputings. Untersuchungen zur Erzeugung der optimierten Pulse sind dabei von primärer Bedeutung. Pulszerlegung und die Berechnung von Maskenfunktionen zeigen, dass sich sowohl indirektes als auch direktes Pulsformen für die Generierung der Laserfelder eignen. Gegen dabei entstehende Abweichungen von der optimalen Pulsstruktur sind die Gatter robust. Um die Laser-Molekül-Wechselwirkung im Experiment zusätzlich zu steigern, können die Prozessoreinheiten fixiert und ausgerichtet werden. Dies lässt sich durch Immobilisierung in der Kristallstruktur eines Zeoliths erreichen, wie erste Rechnungen ergeben. Darüber hinaus wird die Relevanz potentieller Störungen des Qubitsystems wie Dissipation und interner Schwingungsumver-

---

teilung überprüft. Die Ergebnisse zeigen, dass das Qubitsystem einen nahezu dekohärenzfreien Raum für die Informationsverarbeitung bietet.

Durch die sorgfältige Wahl einer geeigneten molekularen Spezies und die auf das Qubitsystem individuell abgestimmten Pulsdauern ist es gelungen, Molekulares Quantencomputing experimentell zugänglich mit hocheffizienten robusten Quantengattern zu implementieren.



# Veröffentlichungen

Im Zusammenhang mit dieser Dissertation entstanden folgende Publikationen:

- B. M. R. Korff, U. Troppmann, K. L. Kompa and R. de Vivie-Riedle:  
*MnBr(CO)<sub>5</sub> as candidate for a molecular qubit system operated in the IR-regime,*  
J. Chem. Phys. 123, 244509 (2005)
- C. Gollub, B. M. R. Korff, K. L. Kompa and R. de Vivie-Riedle:  
*Chirp-driven vibrational distribution in transition metal carbonyl complexes,*  
Phys. Chem. Chem. Phys. 9, 369-376 (2007)
- B. M. R. Schneider, C. Gollub, K. L. Kompa and R. de Vivie-Riedle:  
*Robustness of quantum gates operating on the high frequency modes of MnBr(CO)<sub>5</sub>,*  
Chem. Phys. 338, 291-298 (2007)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Quantenmechanik . . . . .	3
2.1.1	Quantenchemie molekularer Systeme . . . . .	4
2.1.2	Quantendynamik und Schwingungsanregung im IR . . . . .	8
2.1.3	Berechnung von Schwingungseigenfunktionen . . . . .	12
2.1.4	Infrarote Lichtpulse und „Optimal-Control-Theory“ (OCT) . . . . .	13
2.2	Quantencomputing . . . . .	21
2.2.1	Universeller Quantencomputer . . . . .	21
2.2.2	Molekulares Quantencomputing . . . . .	24
<b>3</b>	<b>MnBr(CO)<sub>5</sub> als Qubitsystem</b>	<b>27</b>
3.1	Wahl eines geeigneten Moleküls . . . . .	27
3.2	Experimentelle Charakterisierung von MnBr(CO) <sub>5</sub> . . . . .	30
3.3	Definition des Zwei-Qubit-Systems . . . . .	33
3.4	Quantenmechanische Beschreibung . . . . .	35
3.4.1	Konstruktion der Potentialfläche . . . . .	36
3.4.2	Modell I . . . . .	40
3.4.3	Modell II . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Logische Operationen für das Qubitsystem</b>	<b>49</b>
4.1	Betrachtung praktischer Aspekte der Durchführung von Optimierungen . . . . .	49
4.2	Optimierte Gatterpulse . . . . .	52
4.2.1	Universeller Satz für die E-Mode (Modell I) . . . . .	52
4.2.2	Universeller Satz für die A <sub>1</sub> -Mode (Modell I) . . . . .	61
4.2.3	Zusammenfassender Vergleich der Quantengatter in Modell I . . . . .	66
4.2.4	Gatterpulse für Modell II . . . . .	71
4.3	Effekte unterschiedlicher Systemparameter . . . . .	76
4.4	Abschätzung günstiger Pulsdauern . . . . .	79

<b>5 Untersuchungen zur Realisierung von Quantencomputing mit <math>\text{MnBr}(\text{CO})_5</math></b>	<b>81</b>
5.1 Realisierung der Gatterpulse . . . . .	82
5.1.1 Indirektes Formen von Pulsen . . . . .	82
5.1.2 Direktes Formen von Pulsen . . . . .	84
5.2 Diskussion potentieller Störungen des Qubitsystems . . . . .	90
5.2.1 Thermische Anregung der Qubitmoden . . . . .	90
5.2.2 Kopplung mit thermisch angeregten Moden . . . . .	91
5.2.3 Unkontrollierter Populationstransfer (Dissipation und IVR) . . . . .	94
5.2.4 Zusammenfassung . . . . .	95
5.3 Immobilisierung des $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ in einem Zeolith-Gitter . . . . .	96
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>101</b>
<b>A Logische Operationen</b>	<b>105</b>
<b>B Berechnung des Dampfdrucks von <math>\text{MnBr}(\text{CO})_5</math></b>	<b>109</b>
<b>C Modifikation von 1D-Potentialen</b>	<b>111</b>
<b>D Frequenzauflösung und Pulsdauer</b>	<b>113</b>
<b>E Gatterpulse für Modell II</b>	<b>117</b>
E.1 Universeller Satz für die E-Mode . . . . .	117
E.1.1 $\text{NOT}_E$ . . . . .	117
E.1.2 $\text{CNOT}_E$ . . . . .	118
E.1.3 $\Pi_E$ . . . . .	120
E.1.4 Hadamard ( $\text{Had}_E$ ) . . . . .	124
E.2 Universeller Satz für die $A_1$ -Mode . . . . .	126
E.2.1 $\text{NOT}_{A_1}$ . . . . .	126
E.2.2 $\text{CNOT}_{A_1}$ . . . . .	126
E.2.3 $\Pi_{A_1}$ . . . . .	128
E.2.4 Hadamard ( $\text{Had}_{A_1}$ ) . . . . .	131
<b>F Maskenfunktionen für die Gatterpulse in Modell II</b>	<b>133</b>
<b>Literatur</b>	<b>135</b>

# Tabellenverzeichnis

3.1	Schwingungsfrequenzen in Modell I . . . . .	43
3.2	Schwingungsfrequenzen in Modell II . . . . .	47
4.1	Gatter für Modell I im Überblick . . . . .	69
4.2	Gatter für Modell II im Überblick . . . . .	71
5.1	Effizienz des NOT <sub>E</sub> bei thermischer Anregung . . . . .	93
E.1	Vergleich der CNOT <sub>E</sub> -Pulse . . . . .	120



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Pseudopotential . . . . .	6
2.2	Puls mit Chirp . . . . .	14
2.3	Puls-Shaping . . . . .	19
3.1	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ . . . . .	29
3.2	IR-Spektrum von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ . . . . .	30
3.3	$\text{MnBr}(\text{CO})_5$ . . . . .	31
3.4	IR-Spektrum von $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ . . . . .	32
3.5	Definition des Zwei-Qubit-Systems . . . . .	33
3.6	Potential und Dipolmoment von $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ . . . . .	34
3.7	Optimierung von Auslenkungskoordinaten I . . . . .	38
3.8	Optimierung von Auslenkungskoordinaten II . . . . .	39
3.9	Transientes Spektrum von $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ . . . . .	44
3.10	Potential- und Dipolmomentflächen aus Modell II . . . . .	46
4.1	3000 fs-Puls für das $\text{NOT}_E$ -Gatter . . . . .	54
4.2	5000 fs-Puls für das $\text{NOT}_E$ -Gatter . . . . .	55
4.3	5000 fs-Puls für das $\text{CNOT}_E$ -Gatter . . . . .	57
4.4	5000 fs-Puls für das $\Pi_E$ -Gatter . . . . .	58
4.5	8991 fs-Puls für das $\text{Had}_E$ -Gatter . . . . .	60
4.6	7000 fs-Puls für das $\text{NOT}_{A_1}$ -Gatter . . . . .	62
4.7	7000 fs-Puls für das $\text{CNOT}_{A_1}$ -Gatter . . . . .	64
4.8	6000 fs-Puls für das $\Pi_{A_1}$ -Gatter . . . . .	65
4.9	9000 fs-Puls für das $\text{Had}_{A_1}$ -Gatter . . . . .	67
4.10	Leveldiagramm der Qubitmoden (Modell I) . . . . .	70
4.11	Leveldiagramm der Qubitmoden (Modell II) . . . . .	73
4.12	Spektrum des $\text{CNOT}_{A_1}$ -Gatters . . . . .	75
5.1	Robustheit des $\text{CNOT}_E$ -Gatters . . . . .	83
5.2	Maskenfunktionen für das $\text{CNOT}_E$ -Gatter . . . . .	86
5.3	Maskenfunktionen für Gatter auf dem E-Qubit (Modell I) . . . . .	88
5.4	Maskenfunktionen für Gatter auf dem $A_1$ -Qubit (Modell I) . . . . .	89
5.5	$\delta$ -Moden . . . . .	92

5.6	IR-Absorptionsspektrum des MFI . . . . .	97
5.7	Schematische Darstellung des MFI . . . . .	98
5.8	Minimumspositionen des $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ im MFI-Käfig . . . . .	99
B.1	Gasphasen-Spektrum von $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ . . . . .	109
C.1	Lokale Potentiale . . . . .	112
D.1	Vergleich: Gauß- und $\sin^2$ -Puls . . . . .	114
E.1	8000 fs-Puls für das $\text{NOT}_E$ -Gatter . . . . .	118
E.2	7000 fs-Puls für das $\text{CNOT}_E$ -Gatter . . . . .	121
E.3	9000 fs-Puls für das $\text{CNOT}_E$ -Gatter . . . . .	122
E.4	8000 fs-Puls für das $\Pi_E$ -Gatter . . . . .	123
E.5	10997 fs-Puls für das $\text{Had}_E$ -Gatter . . . . .	125
E.6	7000 fs-Puls für das $\text{NOT}_{A_1}$ -Gatter . . . . .	127
E.7	Spektrum des $\text{NOT}_{A_1}$ -Gatters . . . . .	127
E.8	7000 fs-Puls für das $\text{CNOT}_{A_1}$ -Gatter . . . . .	129
E.9	Spektrum des $\text{CNOT}_{A_1}$ -Gatters . . . . .	129
E.10	7000 fs-Puls für das $\Pi_{A_1}$ -Gatter . . . . .	130
E.11	9001 fs-Puls für das $\text{Had}_{A_1}$ -Gatter . . . . .	132
F.1	Maskenfunktionen für Gatter auf dem E-Qubit in Modell II . . .	133
F.2	Maskenfunktionen für Gatter auf dem $A_1$ -Qubit in Modell II . .	134



# Liste der verwendeten Abkürzungen

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
A <sub>1</sub> -Mode	A <sub>1</sub> -symmetrische Molekülschwingung
AOM	akustooptischer Modulator
B3LYP	DFT-Methode
B3P86	DFT-Methode
B3PW91	DFT-Methode
C-Atom	Kohlenstoffatom
CCl <sub>4</sub>	Tetrachlor-Methan (Tetrachlor-Kohlenstoff)
CEP	„ <i>Carrier-Envelope-Phase</i> “
CHCl <sub>3</sub>	Trichlor-Methan (Chloroform)
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Dichlor-Methan (Methylenchlorid)
CNOT	<i>controlled NOT</i> (kontrollierte NOT-Operation)
Cr(CO) <sub>6</sub>	Chrom-hexacarbonyl
<i>dip</i>	das Dipolmoment betreffend
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
E-Feld	elektrisches Feld des Laserpulses
E-Mode	E-symmetrische Molekülschwingung
<i>el</i>	elektronisch
FFT	„ <i>Fast-Fourier-Transform</i> “
FROG	„ <i>Frequency Resolved Optical Gating</i> “
FWHM	„ <i>Full Width Half Maximum</i> “ (Halbwertsbreite)
G03	GAUSSIAN03-Programmpaket [1]

---

<i>ges</i>	gesamt
Had	Hadamard-Gatter
IR	Infrarot
IVR	„ <i>Intramolecular Vibrational Redistribution</i> “ (intramolekulare Umverteilung der Schwingungsenergie)
KS	Kohn-Sham
LanL2DZ	Basissatz mit Pseudopotential
Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Dimangan-decacarbonyl
MnBr(CO) <sub>5</sub>	Mangan-pentacarbonyl-bromid
MnCl(CO) <sub>5</sub>	Mangan-pentacarbonyl-chlorid
<i>mol</i>	molekular
MTOCT	„ <i>multi-target Optimal-Control-Theory</i> “
NMR	„ <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> “ (Kernspinresonanz)
<i>nuc</i>	nuklear, die Kerne betreffend
O-Atom	Sauerstoffatom
OCT	„ <i>Optimal-Control-Theory</i> “
ΔOD	optische Dichte
PES	„ <i>Potential Energy Surface</i> “ (Potentialfläche)
QED	Quantenelektrodynamik
RSA	Verschlüsselungsverfahren nach Rivest, Shamir und Adelman
SPO	„ <i>Split-Operator</i> “ Methode
W(CO) <sub>6</sub>	Wolfram-hexacarbonyl
XFROG	„ <i>Cross Correlated Frequency Resolved Optical Gating</i> “
6-31G	Basissatz

# Liste der verwendeten Symbole

$A$	Absorption
$\mathcal{A}$	Anharmonizität: Differenz der Übergangsfrequenzen $\nu_{v_1 \leftarrow v_0} - \nu_{v_2 \leftarrow v_1}$
$\alpha_0$	Begrenzungsfaktor im MTOCT-Funktional
$c'$	Konzentration
$c_n$	Koeffizient des $n$ -ten Eigenzustands
$d$	Probenschichtdicke
$\delta$	lineare Modulation der Trägerfrequenz: „Chirp“
$E$	Energie
$E_{diss}$	Dissoziationsenergie
$E_{ges}$	Gesamtenergie
$E_{pot}$	potentielle Energie
$E_{XC}$	Austausch-Korrelations-Energie
$E_0$	Grundzustandsenergie
$\varepsilon(t)$	elektrisches Feld (E-Feld) des Laserpulses
$\varepsilon(\Omega)$	Frequenzspektrum des Laserpulses
$\varepsilon_0$	Amplitude des E-Felds des Laserpulses
$\epsilon_a^{KS}$	Orbitalenergien der Kohn-Sham-Orbitale
$\hat{H}$	Hamiltonoperator
$H_{ij}$	Hamiltonmatrix
$\mathcal{H}$	Hilbertraum
$\mathcal{K}$	potenzielle Kopplung zweier Moden: $E_{ 01\rangle \leftarrow  00\rangle} - E_{ 11\rangle \leftarrow  10\rangle}$
$M(\Omega)$	Frequenzverteilung
$m$	Masse
$m_{A_1}^{red}$	reduzierte Masse der $A_1$ -Qubitmode

---

$m_E^{red}$	reduzierte Masse der E-Qubitmode
$\vec{\mu}$	Dipolmoment
$\hat{\mu}$	Dipolmoment-Operator
$\mu$	Übergangsdipolmoment in Debye
$n_{A1}$	Anzahl der Quanten in der A <sub>1</sub> -Qubitmode
$n_E$	Anzahl der Quanten in der E-Qubitmode
$\nu$	Frequenz, auch Anregungsfrequenz einer Normalmode
$\bar{\nu}$	Wellenzahl bzw. Absorptionswellenzahl
$\omega_0$	Trägerfrequenz des Laserpulses
$d\omega$	Frequenzauflösung der Maskenpixel
$\Delta\Omega$	Frequenzbandbreite eines Laserpulses
$p$	Druck bzw. Dampfdruck
$\{\mathcal{P}_i\}$	Koordinatenbasis im Impulsraum
$\varphi_a^{KS}(r)$	Kohn-Sham-Orbitale
$\varphi(t)$	Phasenfunktion des Laserpulses
$\phi_{fk}$	$k$ -ter Zielzustand ( $f = „final“$ )
$\Psi$	(Kern-)Wellenfunktion
$\Psi(t_0)$	Startwellenfunktion
$\psi_{ik}$	$k$ -te Ausgangswellenfunktion ( $i = „initial“$ )
$\psi_n$	Eigenfunktion des $n$ -ten Schwingungsniveaus
$\psi_0$	Schwingungsgrundzustand
$\tilde{\psi}_n$	berechnete Eigenfunktion des $n$ -ten Schwingungsniveaus (fehlerbehaftet)
$r$	elektronische Koordinaten
$R$	Kernkoordinaten
$\{\mathcal{R}_i\}$	Koordinatenbasis im Ortsraum
$\rho(r)$	Elektronendichteverteilung
$s(t)$	Einhüllende des Laserpulses
$\sigma$	Absorptionsquerschnitt
$T$	Laserpulsdauer

---

$\mathcal{T}$	Temperatur
$t$	Zeit
$\Delta t$	Zeitschritt
$\hat{T}$	Operator kinetischer Energie
$T_n$	Funktion der Transmissionsmaske mit $n$ Pixeln
$\Delta\theta$	relative Phase zweier Eigenfunktionen
$\tau_{FWHM}$	Halbwertsbreite des Laserpulses
$\hat{U}(t, t_0)$	Zeitentwicklungsoperator, Propagator
$\hat{V}$	Operator potentieller Energie
$v_n$	$n$ -tes Schwingungsniveau
$V_{XC}(r)$	Austausch-Korrelations-Potential
$x_C$	Kohlenstoffauslenkung
$x_S$	Schwerpunktauslenkung



# Verwendung der Einheit $\text{cm}^{-1}$

Jede Normalmode eines Moleküls schwingt mit der ihr eigenen Frequenz  $\nu$ , Einheit Hertz ( $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$ ). Sie absorbiert daher Licht einer bestimmten Wellenlänge  $\lambda$ , deren Angabe gewöhnlich in (Nano-)Metern erfolgt. Beide Größen können mit Hilfe der Lichtgeschwindigkeit  $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$  ineinander umgerechnet werden.

$$\nu = c/\lambda \quad (0.1)$$

In der IR-Spektroskopie ist es üblich die zur Wellenlänge inverse Größe Wellenzahl  $\bar{\nu} = 1/\lambda$  in  $\text{cm}^{-1}$  anzugeben. Energien  $E$  und Energiedifferenzen können in diesem Zusammenhang ebenfalls in Form von Wellenzahlen angegeben werden. Die Umrechnung in Joule (J) erfolgt über die Lichtgeschwindigkeit  $c$  und das Planck'sche Wirkungsquant  $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ :

$$E = h \cdot c \cdot \bar{\nu} . \quad (0.2)$$

Für Angaben in Elektronenvolt (eV) wird zusätzlich durch die Elementarladung  $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ A s}$  geteilt.

Alle hier besprochenen Einheiten sind durch Konstanten ineinander überführbar und können somit äquivalent gebraucht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher bei der Diskussion infraroter Laserpulse für alle Größen die in der IR-Spektroskopie gebräuchliche Einheit  $\text{cm}^{-1}$  verwendet.





# Liste der verwendeten Konstanten und Umrechnungsfaktoren

$c$	$= 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$	Lichtgeschwindigkeit
$\epsilon_0$	$= 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J m})$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\hbar$	$= 1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	$h/2\pi$
$h$	$= 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Planck'sches Wirkungsquant
$k$	$= 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	Boltzmann-Konstante
$N_A$	$= 6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadro Zahl
$R = k N_A$	$= 8,31441 \text{ J}/(\text{K mol})$	Gaskonstante
$1 \text{ au}^a$	$= 0,9106 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$	Masse ( $1 \text{ kg} = 6,02214 \cdot 10^{26} \text{ amu}^b$ )
$1 \text{ au}$	$= 0,52917 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	Länge
$1 \text{ au}$	$= 24,19 \cdot 10^{-18} \text{ s}$	Zeit
$1 \text{ au}$	$= 2,1947 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$	Wellenzahlen = (Frequenz) <sup>-1</sup>
$1 \text{ au}$	$= 5,1422 \text{ GV/cm}$	elektrische Feldstärke
$1 \text{ au}$	$= 4,360 \cdot 10^{-18} \text{ J}$	Energie ( $1 \text{ J} = 6,2415 \cdot 10^{18} \text{ eV}$ )

<sup>a</sup>au = „atomic units“

<sup>b</sup>amu = „atomic mass units“

Berechnung der Intensität  $I$  eines Laserpulses aus der Amplitude  $\epsilon_0$  seines E-Felds:

$$I [\text{W}/\text{cm}^2] = 0,5 \cdot c \cdot \epsilon_0 \cdot (\epsilon_0 [\text{au}] \cdot 5,1422 [\text{GV}/\text{cm}])^2$$

$$\text{mit: } 0,5 \cdot c [\text{m/s}] \cdot \epsilon_0 [\text{As/Vm}] = 13,272 \cdot 10^{14} [\text{A/V}]$$

Berechnung der Gesamtenergie  $E_{ges}$  eines Laserpulses:

$$E_{ges} [\text{J}] = \int I [\text{W}/\text{cm}^2] dt \cdot F [\text{cm}^2]$$

mit: Fläche des Laserfokus  $F = 2 \pi r^2 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$ , für einen Durchmesser von  $d = 2 \cdot r = 40 \mu\text{m}$



# 1 Einleitung

Mit dem Beginn der modernen Chemie um 1800 entwickelte sich auch die Erforschung der Struktur von Atomen und Molekülen. Doch erst die Quantenmechanik (1925<sup>1</sup>) ermöglichte die Erklärung chemischer Bindung und physikalischer Sachverhalte auf atomarer Ebene. In der Folgezeit wurden immer mehr Aspekte der Chemie mit quantenmechanischen Methoden bearbeitet, woraus sich Quantenchemie und Quantendynamik entwickelten.

Auf ähnliche Weise hielt die Quantenmechanik auch in andere technische Forschungsgebiete Einzug. Inzwischen hat sie mit einigen Techniken – wie Fotovoltaik, Kernspintomografie oder Lasertechnologie – beträchtliche Bedeutung im modernen Alltag erlangt. Auch bei der Miniaturisierung elektronischer Bauteile, wie sie mit der Entwicklung von Computern einhergeht, spielen Quanteneffekte eine immer größere Rolle. Daher müssen bereits heute klassische Konzepte durch quantenmechanisch basierte Techniken ergänzt werden, um die Leistung der Rechner weiter zu steigern.

Die Nutzung von Quanteneffekten eröffnet eine neue Art der Informationsverarbeitung: das Quantencomputing. Dabei dienen Quantenzustände als elementare Informationseinheiten (Qubits). Diese können, im Gegensatz zum klassischen Bit, durch Linearkombinationen  $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$  mit komplexen Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  beliebige Werte annehmen. Die Quantenparallelität, die aus Superposition und Verschränkung der Qubitbasiszustände erwächst, gestattet eine simultane Durchführung von Rechenoperationen. Das ermöglicht vollkommen neuartige Algorithmen, wie zum Beispiel den Shor-Algorithmus [10, 11] zur effizienten Faktorisierung großer Zahlen und den Grover-Algorithmus [12] für eine schnelle Datenbanksuche.

Die Realisierung von Quantencomputing ist ein wachsendes Feld interdisziplinärer Forschung [13]. Dementsprechend gibt es dazu bereits eine Vielzahl von Ansätzen. Mit Quantenelektrodynamik in optischen Resonatoren [14], Ionenfallen [15, 16], NMR-Techniken [17, 18] und molekularen Rotations-Schwingungszuständen auf elektronisch angeregten Flächen [19] konnten diese

---

<sup>1</sup>In diesem Jahr formulierten Heisenberg, Born und Jordan [2–4] die Matrizenmechanik und Schrödinger die nach ihm benannte Schrödingergleichung [5–9] über die Wellenmechanik de Broglies.

Konzepte bereits mit einer begrenzten Anzahl von Qubits experimentell umgesetzt werden.

Ausgehend von den Arbeiten A. Zewails [20] zur Femtochemie (Nobelpreis 1999) entstand das Forschungsgebiet der kohärenten Kontrolle molekularer Systeme mit ultrakurzen Lichtpulsen. Auf diesem Konzept aufbauend entwickelten C. Tesch und R. de Vivie-Riedle das „Molekulare Quantencomputing“ [21–24]. Dabei fungieren molekulare Schwingungsmoden als Qubits, auf denen logische Operationen mit geformten Femto- bis Pikosekunden-Lichtpulsen durchgeführt werden. Am initialen Modellsystem Acetylen konnte die prinzipielle Eignung des Konzepts für die Quanteninformationsverarbeitung nachgewiesen werden. Für eine Umsetzung bedurfte es nun eines experimentell gut zugänglichen Systems.

Der erste Schritt für die vorliegende Arbeit war daher die Auswahl eines geeigneten Moleküls. Experimentelle Arbeiten von Witte *et al.* [25] zur gezielten Laseranregung von Carbonyl-Komplexen gaben dabei die Suchrichtung vor. Für das so gefundene, neu gewählte Molekül wurden anschließend durch Optimierungen und Simulationen Laserparameter für Quantengatter erzeugt. Ziel dieser Arbeit war es, durch die theoretische Ermittlung von Parametern, eine Umsetzung des schwingungsbasierten Molekularen Quantencomputings im Experiment zu ermöglichen.

## 2 Theoretische Grundlagen

Theoretische Untersuchungen molekularer Systeme basieren im Allgemeinen auf der Simulation quantenmechanischer Effekte. Dabei ist eine möglichst „naturgetreue“ Beschreibung des Systems essentiell, um die Zuverlässigkeit der aus den Berechnungen abgeleiteten Aussagen für die realen Verhältnisse zu gewährleisten. Dadurch können z. B. intramolekulare Vorgänge während der Schwingungsanregung mit infraroten Lichtpulsen untersucht werden, die sonst nur mit enormem experimentellen Aufwand zugänglich sind. Quantenchemische und quantendynamische Methoden, die bei Simulationsrechnungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, sind in Kap. 2.1 zusammengestellt.

Die Simulation von Quantensystemen ist durch die Quantenparallelität sehr rechenintensiv. Feynman hatte daher die Idee, die Parallelität selbst für die Simulation zu nutzen [26]. Die daraus entstandene Quanteninformationsverarbeitung bietet logische Operationen und sehr leistungsfähige Algorithmen, die kein klassisches Analogon besitzen. Zur effizienten Umsetzung dieser neuartigen Informationsverarbeitung bedarf es der quantisierten, kontrollierbaren Prozesoreinheit eines Quantencomputers. Zu dessen Realisierung gibt es bereits viele Ansätze. Einer davon ist das Konzept des Molekularen Quantencomputings, das in der vorliegenden Arbeit unter besonderer Berücksichtigung experimenteller Realisierbarkeit implementiert wurde. Kapitel 2.2 gibt einen Überblick zu dieser Thematik.

### 2.1 Quantenmechanik

Die Grundlage dieser Arbeit bildet die quantenchemische Beschreibung von Molekülen und anderen chemischen Systemen. Sie basiert auf der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung. Durch die Born-Oppenheimer-Näherung werden Kern- und Elektronen-Komponenten separierbar. Das ermöglicht, auch bei größeren Molekülen, eine approximative Lösung der elektronischen Schrödingergleichung. Kommerziell erhältliche Programm-Pakete bieten dafür verschiedene quantenchemische Methoden an, wie zum Beispiel die der Dichte-Funktional-Theorie (DFT).

Mit deren Hilfe lassen sich elektronische Potentialflächen („*Potential Energy Surface*“: PES) und Dipolmoment-Flächen berechnen, die das quantenchemische System beschreiben. Durch eine Relaxationsmethode werden, unter Verwendung der PES und dem Hamiltonoperator für die Kernbewegung, Eigenzustände und zugehörige Wellenfunktionen berechnet. Die Dynamik der vielen wechselwirkenden Freiheitsgrade wird durch kohärente Kontrolle – vermittelt über kurze kohärente Lichtpulse (Laserpulse) – beherrschbar. Diese fließt durch die Verwendung der „*Optimal-Control-Theory*“ (OCT) in Berechnungen und Simulationen mit ein. Wie bei allen hier durchgeführten quantendynamischen Untersuchungen liegt ihr die zeitabhängige nicht-relativistische Schrödingergleichung der Kerne zugrunde.

### 2.1.1 Quantenchemie molekularer Systeme

Alle quantenmechanischen Informationen über die stationären Eigenschaften eines Moleküls sind in den Lösungen der zeitunabhängigen nicht-relativistischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{mol} \Psi(r, R) = E \Psi(r, R) \quad (2.1)$$

enthalten. Ihre Lösung erzeugt die Wellenfunktionen  $\Psi$  der Eigenzustände des Systems, hier in Koordinaten der Elektronen  $r$  und der Kerne  $R$  angegeben, mit den zugehörigen Energieeigenwerten  $E$ . Der molekulare Hamiltonoperator  $\hat{H}_{mol}$  umfasst die kinetische Energie der Kerne  $\hat{T}_{nuc}$ , die kinetische Energie der Elektronen  $\hat{T}_{el}$ , die repulsive Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen  $\hat{V}_{el-el}$ , sowie der Kerne  $\hat{V}_{nuc-nuc}$  und die attraktive Kern-Elektronen-Wechselwirkung  $\hat{V}_{nuc-el}$ .

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_{nuc} + \hat{V}_{nuc-nuc} + \underbrace{\hat{T}_{el} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{nuc-el}}_{\hat{H}_{el}}. \quad (2.2)$$

Bei der praktischen Lösung von Gl. 2.1 wird ausgenutzt, dass sich die Elektronen aufgrund der großen Massendifferenz ( $m_{el}/m_{nuc} < 10^{-3}$ ) deutlich schneller bewegen als die Kerne. Daher kann das Elektronensystem zunächst bei statischen Kernpositionen betrachtet werden. Der dafür benötigte elektronische Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el}$  umfasst daher nur die elektronischen Terme von  $\hat{H}_{mol}$ . Zu diesem Hamiltonoperator wird das Eigenwertproblem der elektronischen Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(r, \bar{R}) = E_{el}(R) \Psi_{el}(r, \bar{R}), \quad (2.3)$$

durch die elektronische Wellenfunktion  $\Psi_{el}(r, \bar{R})$  und die Energieeigenwerte  $E_{el}(R)$  gelöst. Erstere ist eine Funktion der Elektronenkoordinaten  $r$  und enthält

die Kernkoordinaten  $R$  als Parameter, da die zugehörige Eigenwertgleichung in Abhängigkeit von  $R$  unterschiedliche Lösungen  $\Psi_{el}$  und  $E_{el}(R)$  besitzt. Durch die Coulomb-Wechselwirkung mit den Kernen  $V_{nuc-el}$  sind die elektronischen Eigenenergien  $E_{el}(R)$  direkt mit den Kernkoordinaten  $R$  verbunden.

Die Gesamtwellenfunktion aus Gl. 2.1 kann nun als Produkt der elektronischen und der Kernwellenfunktionen angesetzt werden:

$$\Psi(r, R) = \Psi_{el}(r, \bar{R}) \Psi_{nuc}(R). \quad (2.4)$$

Wird dieses Produkt in die Gesamtschrödingergleichung eingesetzt, so ergibt sich unter Verwendung der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung (Gl. 2.3) die Schrödingergleichung der Kerne

$$(\hat{T}_{nuc} + \hat{V}_{nuc-nuc}(R) + E_{el}(R)) \Psi_{nuc}(R) = E \Psi_{nuc}(R). \quad (2.5)$$

Dabei wurde unter Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung die Wirkung von  $\hat{T}_{nuc}$  auf  $\Psi_{el}(r, \bar{R})$  vernachlässigt.

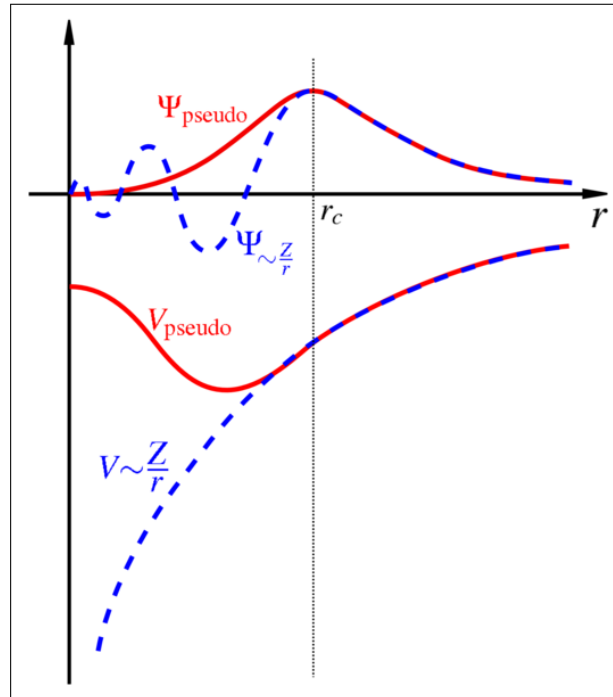
Die elektronische Wellenfunktion  $\Psi_{el}$  aus Gl. 2.3 ist im allgemeinen Fall eine Vielteilchenwellenfunktion. Sie lässt sich als Slaterdeterminante der Spinorbitale  $\phi$  (Einelektronenwellenfunktion) aller beteiligten Elektronen formulieren

$$\Psi_{el}(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(r_1) & \dots & \phi_N(r_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \phi_1(r_N) & \dots & \phi_N(r_N) \end{vmatrix}. \quad (2.6)$$

Die Spinorbitale können in unterschiedlichen Basen entwickelt werden. Da eine vollständige Basis unendlich ist, gilt es durch geschickte Wahl eines endlichen Satzes von Basisfunktionen den Fehler eines frühzeitigen Abbruchs zu minimieren. Der einfachste Basissatz besteht aus Slaterorbitalen. Diese bilden einen Satz von Funktionen, die exponentiell mit dem Abstand vom Atomkern abfallen. Üblicherweise werden diese ihrerseits als Linearkombination von Gauß-Funktionen genähert.

Für die Slaterdeterminante muss mit zunehmender Anzahl von Elektronen eine immer größere Zahl von Ein- und Zweielektronenintegralen berechnet werden, was bei schweren Atomen zu einem enormen Rechenaufwand führt. Daher wurde der Ansatz eines Pseudopotentials entwickelt [27]. Dieser Formalismus ersetzt die komplexen Zusammenhänge zwischen dem Atomkern und den inneren Elektronen durch ein effektives Potential (Pseudopotential). Dabei werden nur die chemisch relevanten Valenzelektronen weiterhin durch eine Wellenfunktion beschrieben. So können schwerere Homologe aufgrund der gleichen Valenzelektronenkonfiguration, wenn auch mit unterschiedlichen Pseudopotentialen, ohne

größeren Aufwand berechnet werden. Die mit dem Pseudopotential erhaltenen Wellenfunktionen unterscheiden sich –besonders im kernnahen Bereich– von den realen Wellenfunktionen. Das Pseudopotential wird jedoch so gewählt, dass im Valenzbereich eine gute Approximierung erreicht wird (siehe Abb. 2.1). Die geringe Potentialtiefe des Pseudopotentials erlaubt bereits mit einer geringen Anzahl von Basisfunktionen eine gute Näherung der Wellenfunktion.



**Abbildung 2.1:** Vergleich einer Wellenfunktion im Coulomb-Potential des Kerns (blau) mit einer Wellenfunktion im Pseudopotential  $\Psi_{pseudo}$  (rot). Oberhalb des Grenzradius  $r_c$  sind Coulomb- und Pseudopotential sowie die zugehörigen Wellenfunktionen deckungsgleich.

Mit Hilfe der Pseudopotentiale lässt sich der Rechenaufwand zur Lösung der Schrödingergleichungen Gl. 2.3 und Gl. 2.5 deutlich reduzieren. Die Potentialflächen können über vielfältige quantenchemische Methoden berechnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch ausschließlich die Dichte-Funktional-Theorie (DFT) angewendet.

Bei dieser Methode steht die Elektronendichteverteilung  $\rho(r)$  im Vordergrund. Die zu Grunde liegenden Hohenberg-Kohn-Theoreme [28] besagen, dass die Grundzustandsenergie  $E_0$  eines Vielteilchensystems bis auf eine additive Kon-



stante eindeutig über seine Elektronendichte bestimmt ist (Theorem 1). Daraus folgt, dass jede andere Dichte  $\rho(r)$  bei gleicher Elektronenzahl eine höhere Energie als die Grundzustandsdichte  $\rho_0(r)$  besitzt (Theorem 2).

$$E(\rho) \geq E(\rho_0) \equiv E_0 \quad (2.7)$$

Die Grundzustandsenergie  $E_0$  kann daher nach dem Variationsprinzip ermittelt werden: Dafür wird ein nicht wechselwirkendes Referenzsystem konstruiert, das die gleiche Elektronendichte wie das eigentliche System besitzt. Die Energie wird nun so formuliert, dass nur die Elektronen-Kern-Wechselwirkung  $V_{el-nuc}$  vom eigentlichen Molekül stammt. Die reinen Elektronenterme, wie die kinetische Energie  $T_{el}$  und die klassische Coulomb-Wechselwirkung, werden molekülunspezifisch über das Referenzsystem definiert. Sie sind Teil des Hohenberg-Kohn-Funktional und daher nur von den Eigenschaften der elektronischen Freiheitsgrade abhängig. Die Differenz zwischen eigentlichem und Referenzsystem bezüglich der kinetischen Energie, sowie nicht-klassische Anteile der Elektron-Elektron-Wechselwirkung gehen in den unbekanntem Term der Austausch-Korrelationsenergie  $E_{XC}$  ein

$$E(\rho) = \int dr V_{el-nuc}(r) \rho(r) + T_{el}(\rho) + \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{XC}(\rho). \quad (2.8)$$

Die Elektronendichte wird mit dem Variationsprinzip bestimmt, wobei für die Energie die stationäre Bedingung<sup>1</sup>  $\delta E(\rho)/\delta\rho = 0$  erfüllt sein muss. Aus den Kohn-Sham-Gleichungen

$$[T_{el} + V_{nuc-el} + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{XC}(r)] \varphi_a^{KS}(r) = \epsilon_a^{KS} \varphi_a^{KS}(r) \quad (2.9)$$

werden über die Kohn-Sham-Orbitale  $\varphi_a^{KS}(r)$  die zugehörigen Elektronendichten  $\rho(r) = \sum_a |\varphi_a^{KS}(r)|^2$  und Orbitalenergien  $\epsilon_a^{KS}$  berechnet. Für das unbekannte Austausch-Korrelationspotential  $V_{XC}(r) = \delta E_{XC}(\rho(r))/\delta\rho(r)$  können unterschiedliche Näherungsfunktionale eingesetzt werden, die sich an den numerischen Ergebnissen bekannter Testsysteme orientieren. Eine Gruppe solcher Näherungen, die sowohl bindende als auch antibindende Systeme gut beschreiben, sind die Hybridfunktionale. Diese enthalten eine Mischung (Hybrid) der DFT-Austausch-Korrelation und dem Hartree-Fock-Austausch.

Bei DFT-Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit kam Beckes Drei-Parameter-Hybridfunktional B3PW91 [29] zum Einsatz:

$$E_{XC} = E_{XC}^{LSDA} + a_0(E_X^{exact} - E_X^{LSDA}) + a_X \Delta E_X^{B88} + a_C \Delta E_C^{PW91} \quad (2.10)$$

<sup>1</sup>Unter der Annahme, die Anzahl der Elektronen des betrachteten Systems bliebe konstant.

Die Grundlage dieser Linearkombination bilden die potentielle Energie aus der Lokalen-Spin-Dichte Austausch-Korrelationsnäherung (LSDA)  $E_{XC}^{LSDA}$  und die exakte –Hartree-Fock– Austausch-Energie  $E_X^{exact}$ . Weiterhin enthält das Funktional eine Gradientenkorrektur für die Korrelation nach Perdew und Wang  $\Delta E_C^{PW91}$  [30] sowie Beckes Gradientenkorrektur für den Austausch  $\Delta E_X^{B88}$  [31]. Diese Terme sind über die drei semiempirischen Koeffizienten  $a_0 = 0,2$ ,  $a_X = 0,72$  und  $a_C = 0,81$  gewichtet, die durch Anpassung der mit Gl. 2.10 erhaltenen Ergebnisse an experimentell bestimmte Atomisierungsenergien, Ionisationspotentiale und Protonenaffinitäten kleiner Moleküle bestimmt wurden [29]. In kommerziellen Programmpaket GAUSSIAN03 [1], das bei den DFT-Rechnungen in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kam, wird in der Methode B3PW91 ein geringfügig von Gl. 2.10 abweichendes Funktional verwendet (siehe zugehöriges Handbuch).

Dichte-Funktional-Theorie bietet besonders für die Untersuchung größerer Moleküle einen guten Mittelweg. Im Vergleich zu hoch komplexen, wellenfunktionsbasierten Methoden ist DFT numerisch günstig. Es liefert dennoch, insbesondere bei Verwendung von Hybridfunktionalen, zuverlässigere Ergebnisse als zum Beispiel die Hartree-Fock-Methode.

Die aus den DFT-Rechnungen resultierenden Potentialflächen wurden im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich auf komplexe Weise an die experimentellen Daten des untersuchten Systems Mangan-pentacarbonyl-bromid ( $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ ) angepasst. Die genaue Vorgehensweise, ausgehend vom Modell des anharmonischen Oszillators, wird in Kap. 3.4 beschrieben.

### 2.1.2 Quantendynamik und Schwingungsanregung im IR

Ein grundlegender Aspekt der vorliegenden Arbeit ist die molekulare Schwingungsanregung mit infraroten Lichtpulsen. Um diesen Vorgang zu verstehen, ist es wichtig, die Dynamik des Systems adäquat zu beschreiben. Die Kerndynamik kann dabei unter Berücksichtigung der Quantennatur der Kerne mit Hilfe der nicht-relativistischen, zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t) \quad (2.11)$$

behandelt werden. Die zeitliche Entwicklung der Kernwellenfunktion  $\Psi(t)$  wird über den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  vermittelt. Als Hamiltonmatrix in der Energieeigenbasis ist er diagonal und lässt sich durch die Energieeigenwerte  $H_0 \dots H_N$

darstellen:

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} H_0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & H_1 & & 0 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & H_N \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

Für ein ungestörtes System sind die Außerdiagonalterme, die für die Kopplung verschiedener Schwingungsenergieniveaus  $v_n$  stehen und durch die Eigenfunktionen  $\psi_n$  repräsentiert werden, ausnahmslos null. Das ändert sich jedoch, wenn die zeitliche Entwicklung des Systems gestört wird. Dieser Fall tritt zum Beispiel durch Wechselwirkung des elektrischen Felds  $\varepsilon(t)$  eines Lichtpulses mit dem Dipolmoment  $\hat{\mu}$  des Moleküls ein. Der Hamiltonoperator erhält dann zusätzlich den zeitabhängigen Beitrag  $-\hat{\mu}\varepsilon(t)$ , der sich in der Matrix auf den Außerdiagonaltermen wiederfindet.

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_0 & \langle \psi_0 | -\hat{\mu}\varepsilon(t) | \psi_1 \rangle & \cdots & \langle \psi_0 | -\hat{\mu}\varepsilon(t) | \psi_N \rangle \\ \langle \psi_1 | -\hat{\mu}\varepsilon(t) | \psi_0 \rangle & H_1 & & \langle \psi_1 | -\hat{\mu}\varepsilon(t) | \psi_N \rangle \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \langle \psi_N | -\hat{\mu}\varepsilon(t) | \psi_0 \rangle & \langle \psi_N | -\hat{\mu}\varepsilon(t) | \psi_1 \rangle & \cdots & H_N \end{pmatrix} = \hat{H}_0 - \hat{\mu}\varepsilon(t) \quad (2.13)$$

Wird die zeitliche Veränderung formal durch einen Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}(t, t_0)$  (auch Propagator genannt) dargestellt,

$$\Psi(t) = \hat{U}(t, t_0)\Psi(t_0), \quad (2.14)$$

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Delta t}, \quad (2.15)$$

so erhält man nur für den ungestörten Teil des Hamiltonoperators eine exakte Beschreibung. Für den Wechselwirkungsterm ist diese Beschreibung lediglich eine Näherung und setzt voraus, dass der Zeitschritt  $\Delta t = t - t_0$  so klein gewählt wird, dass die Änderung des Hamiltonoperators während dieses Zeitintervalls vernachlässigt werden kann. Für die Kernwellenfunktion am Zeitpunkt  $t$  ergibt sich

$$\Psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_0 - \hat{\mu}\varepsilon(t_0))\Delta t} \Psi(t_0). \quad (2.16)$$

Im konkreten Fall der Anregung mit IR-Lichtpulsen wird eine Eigenfunktion von  $\hat{H}$  oder eine definierte Überlagerung von  $N$  Eigenfunktionen  $\psi_n$  als Startwellenfunktion  $\Psi(t_0)$  gewählt. Der Beitrag jeder Eigenfunktion wird dabei über den zugehörigen Koeffizienten  $c_n(t_0)$  berücksichtigt. Für den Schwingungsgrund-

zustand  $\psi_0(t)$  als Startwellenfunktion ergibt sich so zum Beispiel:

$$\Psi(t_0) = \sum_{n=0}^N c_n(t_0) \psi_n = \begin{pmatrix} 1 \cdot \psi_0 \\ 0 \cdot \psi_1 \\ \vdots \\ 0 \cdot \psi_N \end{pmatrix}. \quad (2.17)$$

Durch Laseranregung ändert sich die Zusammensetzung der Wellenfunktion und die Koeffizienten  $c_n$  werden eine Funktion der Zeit.

$$\Psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_0 - \hat{\mu}\varepsilon(t_0))\Delta t} \sum_n c_n(t_0) \psi_n = \sum_n c_n(t) \psi_n \quad (2.18)$$

Die Normierungsbedingung fordert dabei:  $\sum_n c_n^2 = 1$ . Die Wellenfunktion darf also nicht an Population verlieren. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Lösung der Bewegungsgleichungen (Gl. 2.18) numerisch. Da sie linear sind, kann die Entwicklung des gesamten Wellenpakets als Summe der Einzelentwicklungen der Eigenzustände dargestellt werden.

Das aus der Laserwechselwirkung erhaltene Schwingungswellenpaket  $\Psi = \sum_n c_n \psi_n$  durchläuft auch ohne Lasereinwirkung eine kontinuierliche Veränderung. Durch die unterschiedlichen Eigenfrequenzen  $\omega_n = \frac{E_n}{\hbar}$  ändern sich die relativen Phasen  $\Delta\theta(\Delta t) = |\theta_n(\Delta t) - \theta_m(\Delta t)|$  der beteiligten Eigenfunktionen. Folglich erhält das Wellenpaket eine zeitliche Dynamik und oszilliert im Ortsraum. Formal wird diese Entwicklung wie folgt beschrieben:

$$\Psi(t) = \sum_n |c_n(t_0)| e^{-i\theta_n(\Delta t)} \psi_n. \quad (2.19)$$

Für die Simulation der Kernwellenpaketdynamik auf der elektronischen Potentialfläche werden Wellenpaket und Fläche auf einem endlichen Gitter im Ortsraum  $\{\mathcal{R}_i\}$  mit einem Gitterpunktastand  $\Delta\mathcal{R}$  definiert. Dabei werden kartesische oder – wie in dieser Arbeit – Normalmodenkoordinaten verwendet. Wirkt nun der Hamiltonoperator auf die Wellenfunktion  $\Psi(\mathcal{R}_i; t_j)$ , müssen sowohl potentieller als kinetischer Operator betrachtet werden. Da der potentielle Hamiltonoperator in der Ortsbasis lokal ist, ergibt sich für ihn eine einfache Multiplikation  $V_{nuc}(\mathcal{R}_i)\Psi(\mathcal{R}_i; t_j)$ . Der kinetische Energieoperator  $\hat{T}_{nuc}$  ist dagegen nicht-lokal in dieser Darstellung, jedoch lokal im Impulsraum. Mit Hilfe des „Fast-Fourier-Transform“-Algorithmus (FFT) wird die Wellenfunktion in den Impulsraum transformiert  $\Psi(\mathcal{R}_i, t_j) \rightarrow \Psi(\mathcal{P}_i, t_j)$ , sodass die Wirkung von  $\hat{T}_{nuc}$  seinerseits durch punktweise Multiplikation in der Basis  $\{\mathcal{P}_i\}$  berechnet werden kann.

$$\hat{T}_{nuc}(\mathcal{P}_i)\Psi(\mathcal{P}_i, t_j) = \frac{\hat{\mathcal{P}}_i^2}{2m} \Psi(\mathcal{P}_i, t_j) \equiv \bar{\Psi}(\mathcal{P}_i, t_j) \quad (2.20)$$

Im letzten Schritt der FFT wird  $\bar{\Psi}(\mathcal{P}_i, t_j)$  in den Ortsraum zurück transformiert. Alle drei Schritte können in einer Gleichung zusammengefasst werden:

$$\hat{T}_{nuc}(\mathcal{R}_i)\Psi(\mathcal{R}_i, t_j) = \frac{1}{N} FFT^{-1} \left[ \hat{T}_{nuc}(\mathcal{P}_i) \left( FFT(\Psi(\mathcal{R}_i, t_j)) \right) \right] . \quad (2.21)$$

Der Normierungsfaktor  $\frac{1}{N}$  sorgt dafür, dass gilt:  $\frac{1}{N} \cdot FFT^{-1} \cdot FFT = 1$ .

Die Verwendung dieser Fourier-Gitter-Methode für die Untersuchung von Kerndynamik geht auf Kosloff und Kosloff [32] zurück. Eine grundlegende Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist, dass die Wellenfunktion sowohl im Ortsraum, wie auch im Impulsraum innerhalb der Grenzen des Gitters liegt. Die FFT eignet sich auch für große Gitter, da der Rechenaufwand mit der Anzahl  $k$  der Gitterpunkte nur mit  $k \log k$  skaliert. Eine zusätzliche Beschleunigung des Rechengangs wurde im Rahmen dieser Arbeit durch die Verwendung einer parallelisierten Variante, der FFTW („Fastest Fourier Transform in the West“) [33–35] erreicht.

Zur Betrachtung der zeitlichen Entwicklung eines Systems wird die Wirkung des Propagators Gl. 2.15 auf die Wellenfunktion  $\Psi$  berechnet (siehe Gl. 2.14). Wird dabei eine diskrete Zeitachse mit Zeitschritten  $\Delta t$  verwendet, so ergibt sich:

$$|\Psi(t + \Delta t)\rangle = \hat{U}(t + \Delta t, t)|\Psi(t)\rangle . \quad (2.22)$$

Da der kinetische Operator  $\hat{T}_{nuc}$  und der potentielle Operator  $\hat{V}_{nuc}$  nicht kommutieren, gilt

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) \neq e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}_{nuc}\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{V}_{nuc}\Delta t} . \quad (2.23)$$

Zur Lösung der Zeitentwicklungsgleichungen Gl. 2.14 und Gl. 2.16 sind daher verschiedene Näherungsverfahren gebräuchlich. Einen Überblick über diese numerischen Methoden gibt [36, 37]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete „Split-Operator“-Methode (SPO) basiert auf einer symmetrischen Zerlegung von kinetischem und potentielltem Part.

$$\hat{U}(t + \Delta t, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta t(\hat{T}_{nuc} + \hat{V}_{nuc})} \approx e^{-\frac{i}{2\hbar}\hat{V}_{nuc}\Delta t} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{T}_{nuc}\Delta t} e^{-\frac{i}{2\hbar}\hat{V}_{nuc}\Delta t} + O(\Delta t^3) \quad (2.24)$$

Durch kleine Zeitschritte  $\Delta t$  wird auch der Fehler  $O(\Delta t^3)$  klein, sodass über dieses schnelle Verfahren Ergebnisse mit guter Genauigkeit erzielt werden. Dabei bleibt die Norm erhalten, die Energieerhaltung ist bei diesem Verfahren dagegen nicht gegeben. Die Propagation mit dem SPO ist besonders effizient und wird daher in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendet.

### 2.1.3 Berechnung von Schwingungseigenfunktionen

Einem  $N$ -atomigen, nichtlinearen Molekül stehen  $3N - 6$  Freiheitsgrade – in Form von Schwingungsnormalmoden – zur Speicherung von Energie zur Verfügung. Diese wird quantisiert in die Schwingungseigenfunktionen der Normalmoden aufgenommen. Durch Anregung mit geformten kurzen Lichtpulsen können Schwingungsübergänge induziert werden, wobei Energie gezielt zwischen den Eigenfunktionen transferiert wird. Dies bildet die Grundlage für das in dieser Arbeit angewendete Konzept des „Molekularen Quantencomputings“ (siehe Kap. 2.2.2).

Die Schwingungseigenfunktionen  $\psi_n$  und ihre Energieeigenwerte  $E_n$  werden über die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für die Kernbewegung

$$\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n \quad (2.25)$$

ermittelt. Im Lösungsansatz wird der Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  diagonalisiert, wobei die vollständige Basis jedoch zu umfangreich ist. Über eine Filteroperation [38] kann das System aber auf die relevanten Eigenvektoren bzw. das wesentliche Energieintervall reduziert werden. Damit wird auch der durch die Diagonalisierung entstehende Fehler minimiert. Für die Filterung wird die Eigenfunktionsbasis mit der Relaxationsmethode [39] voroptimiert. Hier bildet eine möglichst umfangreiche Superposition von Schwingungseigenzuständen das Ausgangswellenpaket  $\Psi(t)$ . Dies wird in imaginärer Zeit ( $-i\Delta t$ ), unter Verwendung des Zeitentwicklungsoperators

$$\hat{U}(t - i\Delta t, t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(-i\Delta t)} \quad (2.26)$$

propagiert. Dabei wird  $\Psi(t)$  gedämpft und das System konvergiert gegen den energetisch niedrigsten Eigenzustand der Superposition, weil dieser langsamer abklingt als die höher energetischen Zustände.

$$\tilde{\psi}_n \equiv e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(-i\Delta t)} \Psi(t) = e^{-\frac{1}{\hbar}\hat{H}_0\Delta t} \Psi(t) \quad (2.27)$$

Nach ausreichend langer Propagation wird der so berechnete Eigenzustand  $\tilde{\psi}_n$  ausprojiziert und die Wellenfunktion normiert. Durch wiederholtes Durchlaufen des Verfahrens werden die Eigenzustände des Systems in energetisch aufsteigender Folge ermittelt. Dabei handelt es sich jedoch nur um eine erste Näherung, da das Verfahren mit dem sich fortpflanzenden Fehler der Propagation behaftet ist. Auch das Ausprojizieren stellt eine Fehlerquelle dar. Im weiteren Verlauf können die ermittelten Eigenvektoren aber als Basis für die Diagonalisierung der Hamiltonmatrix  $H_{ij}$  herangezogen werden, um einen verbesserten Satz von Eigenfunktionen  $\psi_n$  zu erhalten.

### 2.1.4 Infrarote Lichtpulse und „Optimal-Control-Theory“ (OCT)

Um kontrolliert in die Dynamik des Moleküls einzugreifen werden im Rahmen dieser Arbeit gepulste elektromagnetische Felder (kohärente Lichtpulse) mit Frequenzen des mittleren infraroten Wellenlängenbereichs ( $2,5 - 50 \mu\text{m}$ ) eingesetzt. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, kommt es dabei zur Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld  $\varepsilon(t)$  des Laserpulses und dem Dipolmoment  $\vec{\mu}$  des Systems. Um diesen Vorgang adäquat zu simulieren, muss nicht nur das System, sondern auch das Laserfeld quantenmechanisch korrekt beschrieben werden.

Das E-Feld  $\varepsilon(t)$  eines Lichtpulses (siehe Abb. 2.2) kann über seine langsam variierende Einhüllende  $s(t)$  und die schnelle Trägerfrequenz  $\omega_0$  definiert werden.

$$\varepsilon(t) = s(t) e^{i\omega_0 t} e^{i\varphi(t)} \quad (2.28)$$

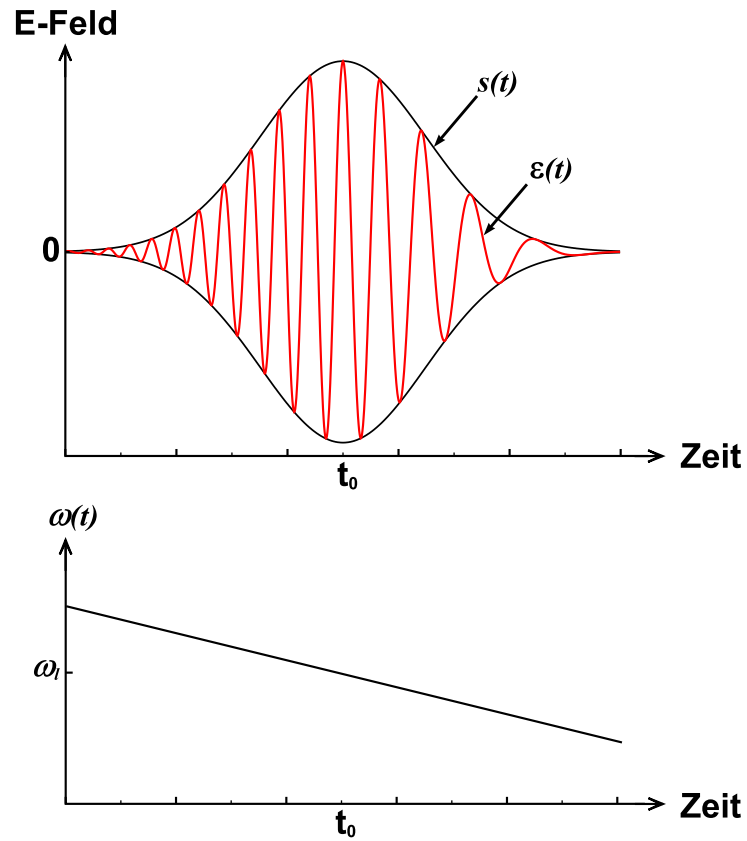
Für die Formgebung der Einhüllenden eignen sich verschiedene Funktionale, wie zum Beispiel Gauß- und  $\sin^2$ -Funktionen (vgl. Abb. D.1, S. 114). Bei Verwendung einer gaußförmigen Einhüllenden  $s(t) = \varepsilon_0 e^{-((t-t_0)/\tau_G)^2}$  mit  $\tau_G = \tau_{FWHM}/\sqrt{2 \ln 2}$  wird der Puls über seine Amplitude  $\varepsilon_0$  und seine Halbwertsbreite  $\tau_{FWHM}$  charakterisiert. Das durch diese Funktion erzeugte langsame Anschwingen und Abklingen der Pulse ist eine grundlegende Voraussetzung für die experimentelle Realisierbarkeit. Die Phasenbeziehung von Einhüllender und Trägerfrequenz sowie Abweichungen von  $\omega_0$  werden in der Phasenfunktion  $\varphi(t)$  berücksichtigt. Als Taylorreihe entwickelt, hat sie die Form

$$\varphi(t) = \varphi(t_0) + \left. \frac{d\varphi}{dt} \right|_{t_0} (t - t_0) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2\varphi}{dt^2} \right|_{t_0} (t - t_0)^2 + \dots \quad (2.29)$$

$$= \varphi_{CEP} + \omega' \Delta t + \delta \Delta t^2 + \dots \quad (2.30)$$

Dabei ist der zeitunabhängige Term  $\varphi_{CEP}$  die relative Phase der Trägerfrequenz zur Einhüllenden zum Zeitpunkt  $t_0$ , die als „carrier envelope phase“ (CEP) bezeichnet wird. Eine allgemeine Verschiebung der Trägerfrequenz um einen konstanten Faktor geht durch  $\omega'$  ein. Ist  $\delta$  im dritten Term Gl. 2.30 ungleich null, so ergibt sich eine lineare Modulation der Trägerfrequenz, auch „Chirp“ genannt. Für  $\delta < 0$  ist die Bezeichnung „Upchirp“, für  $\delta > 0$  „Downchirp“ eingeführt, da die Trägerfrequenz mit der Zeit zu- bzw. abnimmt.

Solche gechirpten Laserpulse werden in der „Kohärente Kontrolle“ [40–42] eingesetzt. Diese strebt danach, selektiv in molekulare Prozesse einzugreifen und die Molekulardynamik zielgerichtet zu beeinflussen. In „ladder climbing“-Experimenten ist es so zum Beispiel möglich, je nach Chirp unterschiedliche



**Abbildung 2.2:** oben – Skizze des E-Felds  $\varepsilon(t)$  (rot) eines Lichtpulses mit Chirp; die Einhüllende  $s(t)$  (schwarz) leitet sich von einer  $\sin^2$ -Funktion ab und gewährleistet sanftes Anschwingen und Abklingen; da das Maximum von  $\varepsilon(t)$  und  $s(t)$  zusammenfallen (Zeitpunkt  $t_0$ ), ist die „carrier envelope phase“  $\varphi_{CEP} = 0$ ; die abnehmende Trägerfrequenz  $\omega(t)$  zeigt den Chirp des Pulses; unten – im Frequenz-Zeit-Diagramm des oben gezeigten Pulses ist die Linearität des Downchirps erkennbar.



Populationsverteilungen über die Eigenzustände der Schwingungsleiter einer selektiv angeregten Normalmode zu erhalten [25]. Die gezielte Besetzung (Anregung) eines einzelnen Schwingungseigenzustands kann durch einen linear geschirpten Puls jedoch nicht erreicht werden. Das wird erst durch Amplituden- und Phasenmodulation der Lichtpulse ermöglicht. Zum Auffinden einer effizienten Pulsform kann im experimentellen Aufbau eine computergestützte Lernschleife implementiert werden. Sie variiert dann die Modulation mit dem Ziel, ein dezidiertes Signal zu maximieren. Dieses „*closed loop*“-Konzept wurde bereits in mehreren Experimenten verschiedener naturwissenschaftlicher Forschungsbereiche erfolgreich eingesetzt [43–49].

Die Herausforderung der Kontrolle molekularer Quantensysteme wurde u. a. von den Arbeitsgruppen um Rabitz, sowie Tannor und Rice angenommen. Sie entwickelten unabhängig voneinander Funktionale zur Kontrolle von molekularen Quantensystemen in Simulationen [50–53]. Diese Funktionale basieren auf Variationsrechnungen und sind eine Anwendung der „*Optimal-Control-Theory*“. Diese kommt auch bei der theoretischen Behandlung anderer dynamischer, sich zeitlich entwickelnder Systeme, wie zum Beispiel in Wirtschaftssimulationen oder der Medizin [54], zum Einsatz.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit dient die „*Optimal-Control-Theory*“ (OCT) der Quantenkontrolle. Dabei werden die Schwingungseigenzustände des betrachteten Systems durch ein Laserfeld selektiv ineinander überführt. Pulsform und Intensität werden für diese Aufgabe mittels OCT optimiert, um einen effizienten – und im optimalen Fall adiabatischen<sup>2</sup> – Transfervorgang zu erreichen. Die Berücksichtigung mehrerer Ausgangs- und Zielzustände ist mit einem „*multi-target-OCT*“-Funktional (MTOCT) möglich [22, 55]. Die Vorgehensweise bei der Optimierung entspricht der von Variationsrechnungen, wobei das Funktional maximiert wird.

Für die Optimierung werden  $N$  Schwingungseigenfunktionen als Ausgangszustände  $\psi_{ik}$  vorgegeben und die logisch zugehörigen Zielzustände  $\psi_{fk}$  definiert. Ein Laserfeld  $\varepsilon(t)$ , das alle  $N$  Übergänge gleichermaßen kontrolliert, lässt sich mit dem MTOCT-Funktional,

$$\mathbf{K}(\psi_{ik}(t), \psi_{fk}(t), \varepsilon(t)) = \sum_{\mathbf{k}=1}^{\mathbf{N}} \left\{ |\langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle|^2 - \alpha_0 \int_0^T \frac{|\varepsilon(t)|^2}{s(t)} dt - 2 \operatorname{Re} \left[ \langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle \int_0^T \langle \psi_{fk}(t) | \left[ \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\varepsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} \right] | \psi_{ik}(t) \rangle dt \right] \right\}, \quad (2.31)$$

<sup>2</sup>Bei adiabatischem Populationstransfer ist die intermediäre Energieaufnahme des Moleküls am geringsten. Zudem besteht nicht die Gefahr, dass Population in hohen Obertönen bzw. Kombinationsmoden verbleibt.

ermitteln. Dieses setzt sich aus drei Termen zusammen. Der erste gibt den Überlapp der  $N$  Zielzuständen  $\psi_{fk} = \phi_{fk}$  mit den  $N$  Ausgangswellenfunktionen  $\psi_{ik}$  zum Ende der Laserpulsdauer  $T$  wieder. Das Kontrollziel ist es, diesen Überlapp zu maximieren. Der zweite Term beschränkt die Intensität und Komplexität des Laserfelds über einen Kontrollfaktor  $\alpha_0$ , der mit Hilfe der Einhüllenden  $s(t)$  zeitabhängig formuliert wird.

$$\alpha(t) = \frac{\alpha_0}{s(t)} \quad (2.32)$$

Die Einhüllende  $s(t)$  gewährleistet ebenfalls ein langsames Anschwingen und Ausklingen des E-Feldes [56], wodurch eine Grundvoraussetzung zur experimentellen Realisierbarkeit der optimierten Laserfelder erfüllt wird.

Der dritte Term enthält die Lagrange-Multiplikatoren  $\psi_{fk}(t)$ , über die die Nebenbedingung in das Funktional einfließt. Diese erfasst die zeitliche Entwicklung des molekularen Systems durch dessen Bewegungsgleichung, die im Fall von Schwingungsanregung im IR mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung und dem Hamiltonoperator  $\hat{H} = \hat{V}_{nuc} + \hat{T}_{nuc} - \hat{\mu}\varepsilon(t)$  (siehe Kap. 2.1.2) beschrieben wird.

Eine Laseroptimierung mit dem MTOCT-Funktional wird gewöhnlich mit einem  $\sin^2$ - oder gaußförmigen Laserpuls begonnen. Verschiedene Aspekte zur günstigen Wahl der Gesamtpulsdauer  $T$  werden in Kap. 4 besprochen. Weitere frei wählbare Variablen sind der Kontrollfaktor  $\alpha_0$  und die Einhüllende  $s(t)$ .

Die Variation des Funktionals in Bezug auf seine veränderlichen Größen ergibt für die Systemwellenfunktion  $\psi_{ik}(t)$  und den Lagrange-Multiplikator  $\psi_{fk}(t)$  einen Satz von  $2N$  Bewegungsgleichungen, die miteinander über die Laserwechselwirkung gekoppelt sind.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{ik}(t) = [\hat{H} - \hat{\mu}\varepsilon(t)]\psi_{ik}(t); \quad \psi_{ik}(0) = \phi_{ik} \quad (2.33)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{fk}(t) = [\hat{H} - \hat{\mu}\varepsilon(t)]\psi_{fk}(t); \quad \psi_{fk}(T) = \phi_{fk} \quad (2.34)$$

Die Optimierung beginnt mit einer Rückwärtspropagation der vorgegebenen Zielwellenfunktionen  $\psi_{fk}(T) = \phi_{fk}$  mit dem Startlaserfeld  $\varepsilon(t)$ . Im anschließenden Schritt wird  $\phi_{fk}(0)$  mit dem alten Laserfeld  $\varepsilon^d(t)$ ,  $\psi_{ik}(0) = \phi_{ik}$  dagegen mit dem neuen Laserfeld  $\varepsilon^{d+1}(t)$  vorwärts propagiert, das in jedem Zeitschritt mit der folgenden Gleichung bestimmt wird.

$$\varepsilon^{d+1}(t) = -\frac{s(t)}{\hbar \alpha_0} \operatorname{Im} \left[ \sum_{k=1}^N C \langle \psi_{fk}(t) | \hat{\mu} | \psi_{ik}(t) \rangle \right] \quad (2.35)$$

Das neue Laserfeld wird anschließend für die erneute Rückwärtspropagation der Zustände  $\phi_{fk}$  herangezogen. Auf diese Weise wird das Laserfeld iterativ

optimiert, bis es den Ausgangszustand in ausreichender Genauigkeit auf den Zielzustand abbildet (selbstkonsistente Lösung).

Der Vorfaktor  $C$  in Gl. 2.35 wird dem Optimierungsziel entsprechend gewählt und ergibt sich in der Standardvariante des MTOCT zu  $C = \langle \psi_{ik}(t) | \psi_{fk}(t) \rangle$ . Diese Definition zielt ausschließlich auf den Populationstransfer. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Phasenbeziehung der optimierten Übergänge eine wichtige Nebenbedingung ist. Zur Pulsoptimierung für phasenrichtigen Transfer wird auf die von Palao und Kosloff entwickelte Formulierung der Güte [57, 58] unitärer Transformationen in einem  $n$ -Zustandssystem zurückgegriffen. Die sich daraus ergebende Konstruktionsvorschrift für das modifizierte Laserfeld

$$\varepsilon(t) = -\frac{s(t)}{\hbar \alpha_0 N} \operatorname{Im} \left[ \sum_{k=1}^N \langle \psi_{fk}(t) | \hat{\mu} | \psi_{ik}(t) \rangle \right] \quad (2.36)$$

enthält keinen expliziten Term für die Phasenbeziehung der  $2N$  gekoppelten Bewegungsgleichungen, jedoch kann diese durch die Vorgabe von Zielzuständen mit passender Phase erreicht werden.

Zur Charakterisierung der MTOCT-optimierten Lichtpulse wird als erstes die Pulsstruktur anhand der Amplitudenvariation betrachtet. Die Wirkung dieser E-Felder auf das betrachtete Quantensystem wird durch Propagation der beteiligten Eigenzustände oder ihrer Überlagerungen unter Berücksichtigung der Lasereinwirkung simuliert und in Form von Populationstransfer-Mechanismen visualisiert. Weiterhin geben maximale Amplitude, genäherte Gesamtintensität und Frequenzbandbreite Auskunft über die Einhaltung experimenteller Rahmenbedingungen. Die Bestimmung dieser Grenzwerte stellt eine besondere Herausforderung dar, da die Änderung des elektrischen Feldes mit der Zeit im Experiment nicht direkt beobachtbar ist. Techniken wie „*Frequency Resolved Optical Gating*“ (FROG) [59, 60] und „*Spectral Phase Interferometry for Direct Electric-field Reconstruction*“ (SPIDER) [61, 62] ermöglichen jedoch die Analyse einfach geformter Lichtpulse. Für die häufig sehr komplex strukturierten Pulse aus einer Optimierung genügt eine solche Beschreibung allerdings nicht. Daher kommt hier das „*Cross Correlated Frequency Resolved Optical Gating*“ (XFROG) zum Einsatz, eine in Kontrollexperimenten häufig angewendete Methode mit gefensterter Fourier-Transformation [59, 60]. Dabei wird der optimierte Lichtpuls mit einem einfach strukturierten „Fensterpuls“ bzw. „Referenzpuls“ in einem nicht-linearen Medium überlagert. Das resultierende Spektrum wird bei unterschiedlichen Verzögerungen der beiden Pulse gemessen. Aus diesen Daten ergibt sich die zeitliche Entwicklung der Frequenzanteile des zu untersuchenden Lichtpulses. Die Dauer des Fensterpulses bestimmt dabei den Informationsgehalt des XFROGs. So erhöht eine zunehmende Referenzpulsdauer die Frequenzauflösung,

verringert jedoch im Gegenzug die Zeitaufösung. Im Experiment sind Fenster- und optimierter Puls aus technischen Gründen meist annähernd gleich lang. Dagegen besitzen die in dieser Arbeit gewählten Referenzpulse nur 1/10 bis 1/30 der Pulsdauern der zu untersuchenden, optimierten Pulse (siehe Kap. 4.2 und Anhang E). Pulsstrukturen werden so deutlicher herausgestellt und Zusammenhänge zwischen Struktur und zugehörigem Schaltmechanismus erkennbar.

Eine experimentell gebräuchliche Methode zur Amplituden- und Phasenmodulation ist das direkte Formen („*Shaping*“) des Laserfelds im Frequenzraum mit Hilfe einer Flüssigkristall-Maske (siehe Abb. 2.3). Für diese optische Komponente können auf theoretischem Weg Maskenfunktionen [63] zur Verfügung gestellt werden. Zur Berechnung eines Fourier-limitierten Startpulses wird das Frequenzspektrum  $\varepsilon(\Omega)$  des optimierten E-Feldes in eine gaußförmige Einhüllende  $\varepsilon_G(\Omega)$  eingepasst. So ist gesichert, dass der Startpuls alle für den optimierten Puls benötigten Frequenzen  $\Omega$  enthält. Die Maskenfunktion ergibt sich aus dem Verhältnis der zwei Frequenzverteilungen  $M(\Omega) = \varepsilon(\Omega)/\varepsilon_G(\Omega)$ . Durch Darstellung als diskrete, komplexe Funktion

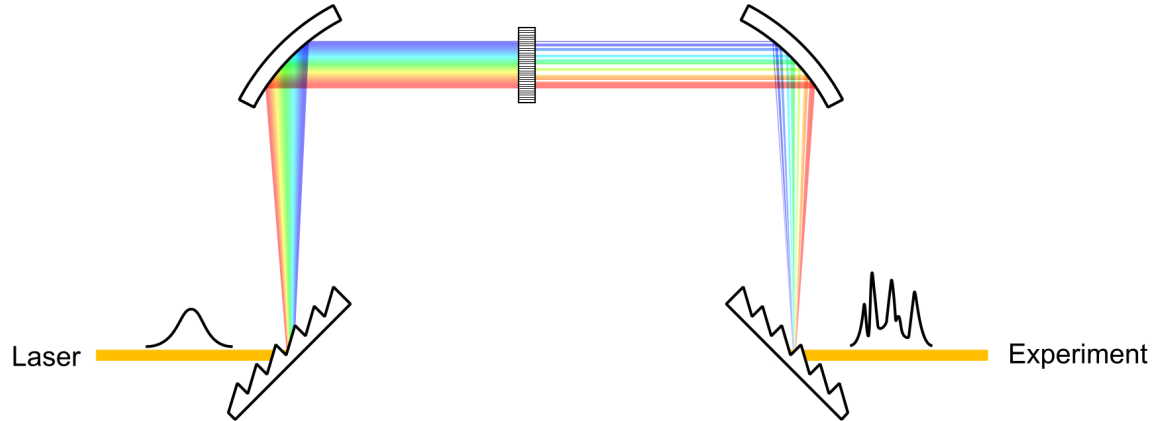
$$M_n = T_n e^{i\phi_n} \quad (2.37)$$

können die Transmissionsmaske  $T_n$  und die Phasenmodulation  $\phi_n$  direkt abgeleitet werden. Im Experiment ist der Einsatzbereich des Maskenshapens allgemein durch eine begrenzte Frequenzbandbreite  $\Delta\Omega$  des Pulses und die Anzahl der verfügbaren Maskenpixel  $n$  limitiert. Kommerziell erhältliche Masken<sup>3</sup> stellen derzeit bis zu 640 Pixel zur Verfügung. Die Pixelauflösung  $d\omega = 2\Delta\Omega/n = 2\pi/T$  wird positiv von einer schmalen Frequenzbandbreite  $\Delta\Omega$  bzw. einer langen Gesamtpulsdauer  $T$  beeinflusst. Dennoch können diese Masken nicht im Infraroten eingesetzt werden, da Flüssigkristall-Modulatoren in diesem Wellenlängenbereich undurchlässig sind [64]. Erst die Verwendung von akustooptischen Modulatoren ermöglicht neuerdings ein direktes Formen von Amplitude und Phase im IR [65].

Eine andere Möglichkeit der Realisierung optimierter infraroter Laserfelder im Experiment ist das indirekte Formen von Pulsen [64]. Dabei wird ein Puls nach oben beschriebenem Verfahren in einem zugänglichen Frequenzbereich moduliert. Anschließend wird die Modulation durch nicht-lineare optische Prozesse wie „*difference-frequency mixing*“ (DFM) auf die gewünschten Frequenzen übertragen. Diese Technik erlaubt die Erzeugung von Pulszügen definierter zeitlicher Abfolge und Phasenbeziehung. Sie eignet sich daher bevorzugt für die Erzeugung einfach strukturierter Pulse. Daher werden die optimierten Laserfelder der

---

<sup>3</sup>z. B. Jenoptik SLM-S640



**Abbildung 2.3:** Puls-Shaping im Experiment (Skizze); v.l.n.r.: über ein optisches Gitter und einen Fokalspiegel werden die Frequenzanteile des Lichtpulses gleichmäßig auf die Pixelzeile (Flüssigkristall- oder akustooptischer Modulator) der Shaper-Maske (mitte) verteilt, der frequenz- und phasenmodulierte Puls wird ggf. durch nichtlineare Optik in den benötigten Wellenlängenbereich transferiert, bevor er im Experiment zur Anwendung kommt.

Quantengatter zeitlich in ihre Subpulse zerlegt und mit entsprechenden gaußförmigen Pulsen rekonstruiert. Für jeden der  $k$  Subpulse werden die folgenden Parameter bestimmt:

- maximale elektrische Feldstärke  $\varepsilon_{0,k}$ ,
- Zeitpunkt  $t_{0,k}$  maximaler Intensität,
- Pulsdauer (FWHM)  $\tau_{G,k}$ ,
- Trägerfrequenz  $\omega_{0,k}$  gegebenenfalls mit Frequenz-Variations-Parameter  $\delta_{chirp,k}$  und
- „carrier envelope phase“  $\varphi_{CEP,k}$  (Abb. 2.2, S. 14).

Die Konstruktion des elektrischen Feldes  $\varepsilon(t)$  erfolgt dann über die allgemeine Formel [66]

$$\varepsilon(t) = \sum_k \varepsilon_{0,k} e^{-((t-t_{0,k})/\tau_{G,k})^2} \cos [(\omega_{0,k} - \delta_{chirp,k}(t - t_{0,k}))(t - t_{0,k}) + \varphi_{CEP,k}] . \quad (2.38)$$

Dieses Verfahren erweist sich in der experimentellen Umsetzung als anspruchsvoll, da die einzelnen Subpulse phasengenau aufeinander folgen müssen. Bereits

## 2 Theoretische Grundlagen

---

geringe Abweichungen haben hohe Effizienzeinbußen zur Folge. Jedoch ist eine verlustfreie Variation der Pulsabstände in Schritten von  $2\pi$  möglich (Kap. 5.1). Ungenauigkeiten bezüglich der Einhüllenden wirken sich dagegen kaum auf die Funktion eines Gatters aus.

## 2.2 Quantencomputing

Quantencomputing bezeichnet die Datenverarbeitung unter Ausnutzung quantenmechanischer Gesetzmäßigkeiten. Für die Durchführung solcher Prozesse bedarf es eines Computers, dessen Informationseinheit aus Quantenbits, kurz Qubits, besteht. Als unbegrenzt manipulierbare Zweizustands-Quantensysteme können diese durch Superposition und Verschränkung im Verlauf eines Verarbeitungsprozesses beliebige Werte annehmen. Erst durch Messung wird das Qubit wieder in einen der beiden Zustände, null oder eins, gezwungen. Das ermöglicht logische Operationen und damit auch Algorithmen, die auf einem konventionellen Computer keine effizienten oder überhaupt keine Analoga haben. Diese sind für viele Forschungs- und Anwendungsbereiche von großem Interesse. Einige Realisierungsansätze konnten bereits vielversprechende Ergebnisse vorweisen, sodass die Realisierbarkeit von Quantencomputing als gesichert gilt.

In Kapitel 2.2.2 wird ein spezielles Konzept der Quanteninformationsverarbeitung vorgestellt, das „Molekulare Quantencomputing“ [21]. Dabei dienen einzelne Moleküle als Informationsträger. Jedes von ihnen stellt hypothetisch so viele Qubits zur Verfügung, wie es Schwingungsmoden besitzt. Logische Operationen werden über amplituden- und phasenmodulierte infrarote Lichtpulse vermittelt. Ihre Form wird mit Hilfe des MTOCT-Funktional (siehe Kap. 2.1.4) so optimiert, dass ein einziger Puls jeden potentiellen Zustand der Qubitbasis logisch richtig schaltet. Die Berücksichtigung der gesamten Qubitbasis macht diese logischen Operationen zu globalen Quantengattern.

### 2.2.1 Universeller Quantencomputer

Das Qubit als kleinstmögliche Informationseinheit des Quantencomputers besteht aus einem Zweizustands-Quantensystem. Durch kohärente Überlagerung seiner zwei Eigenzustände, die als Qubitbasis dienen, kann es jeden beliebigen Zustand annehmen.

$$|\Psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle; \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C} \quad (2.39)$$

Die Zusammensetzung der Superposition wird dabei durch die komplexen Koeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  bestimmt, die über  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$  in Beziehung stehen. Sie kann als Punkt auf der Oberfläche einer Bloch-Kugel<sup>4</sup> veranschaulicht werden. Der Messvorgang beim Auslesen der Information führt zum Kollaps der Wellenfunktion, sodass das System den zum Messwert gehörigen Eigenzustand  $|0\rangle$  oder  $|1\rangle$  erhält. Da es nur diese beiden Observablen besitzt, wird der Datenstrom, wie beim konventionellen Computer, als Reihe von Nullen und Einsen

<sup>4</sup>Herleitung und Anwendung der Bloch-Kugel werden zum Beispiel in [67] beschrieben.

erhalten. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit eine „0“ bzw. eine „1“ zu detektieren proportional zu  $|\alpha|^2$  bzw.  $|\beta|^2$ . Die in der Phase der Basiszustände gespeicherte Information geht folglich beim Messen verloren. Sie kann jedoch intermediär in Quantenalgorithmen genutzt werden. So ermöglicht der  $2^N$ -dimensionale Hilbertraum eines  $N$  Qubits umfassenden Systems die simultane Verarbeitung von bis zu  $2^N$  Werten in einer Superposition. Die hohe Effizienz eines Quantencomputers beruht zu großen Teilen auf dieser Quantenparallelität. Sie kann über eine „Hadamard“-Transformation implementiert werden und erzeugt im Qubit Zustände der Form

$$|\Psi_{HAD}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle \pm |1\rangle) . \quad (2.40)$$

Die erneute Anwendung dieser Transformation projiziert die in der Überlagerung gespeicherte Information wieder in die Basiszustände.

Zusammen mit den logischen Operationen NOT, „*controlled* NOT“ (CNOT) und  $\Pi$  bildet die Hadamard-Transformation einen universellen Satz elementarer Quantengatter. Jeder derzeit bekannte Quantenalgorithmus lässt sich als eine Abfolge dieser vier Gatter konstruieren [68]. So sorgt das NOT für den Transfer zwischen den Qubitbasiszuständen. Das CNOT, als einziges Zwei-Qubit-Gatter des Satzes, dient dagegen dem Informationsaustausch und der Korrelation zweier Qubits, indem die NOT-Operation in Abhängigkeit eines zweiten Qubits (Kontrollqubit) geschaltet wird. Die Manipulation der Phase erfolgt durch das  $\Pi$ -Gatter, das für den Zustand  $|1\rangle$  eine Phasendrehung der Qubit-Wellenfunktion um den Wert  $\pi$  bewirkt. Auch diese Operation kann, dem CNOT analog, als kontrollierte Zwei-Qubit-Transformation durchgeführt werden, die zu einer intermediären Verschränkung der beiden Qubits führt. Die kleinstmögliche Basis besteht daher aus zwei Qubits  $|q_1\rangle \otimes |q_2\rangle$ , die die vier Basiszustände  $|00\rangle$ ,  $|01\rangle$ ,  $|10\rangle$  und  $|11\rangle$  bilden. Zur Nutzung des gesamten Hilbertraums wird je ein Satz elementarer Operationen für jedes der beiden Qubits benötigt, wodurch der vollständige universelle Satz einer Zwei-Qubit-Basis acht Quantengatter umfasst. Zur Formulierung der Gatter siehe Anhang A.

Mit diesen Voraussetzungen kann ein Quantencomputer zusätzlich zu den klassischen Algorithmen auch Quantenalgorithmen durchführen, die ihm bei manchen Aufgabenstellungen einen erheblichen Vorsprung an Rechenleistung verschaffen. Im Jahr 1985 stellte Deutsch den ersten Quantenalgorithmus vor [69]. Dieser ermöglicht die Untersuchung einer unbekanntem Funktion  $f : \{0, 1\} \rightarrow \{0, 1\}$ , sodass mit einer Messung bestimmt werden kann, ob  $f(0) \oplus f(1) = 0$  oder 1 ist. Anschaulich beschrieben erlaubt der Deutsch-Algorithmus beim Münzwurf in nur einem Schritt festzustellen, ob die Münze echt (balanciert: eine Seite Kopf, andere Seite Zahl) oder falsch (konstant: beide Seiten Kopf bzw. beide Seiten Zahl) ist. Die allgemeinere Formulierung, der



Deutsch-Jozsa-Algorithmus [70], lässt darüber hinaus Aussagen für boolesche Funktionen  $f : \{0, 1\}^n \rightarrow \{0, 1\}$  in einem  $n$ -Qubit-Register zu. Dabei steigt die Rechenzeit nur linear mit der Größe des Registers, wogegen der klassische Weg einen exponentiellen Aufwand erfordert. Ähnlich verhält es sich beim Shor-Algorithmus [71] zur Faktorisierung großer Zahlen, der eine polynomiale Laufzeit besitzt. Sein zentrales Element ist die Quantenfouriertransformation [72]. Besondere Bedeutung hat dieser Algorithmus durch das derzeit führende Verschlüsselungsverfahren RSA<sup>5</sup> [73] erlangt, das seine Sicherheit aus der Ineffizienz klassischer Faktorisierungsmethoden bezieht. Der Grover-Algorithmus [74] zur schnellen Datenbanksuche reduziert den Rechenaufwand für  $n$  Datenbankeinträge dagegen von  $n$  auf  $\sqrt{n}$  maximale Schritte. Für eine ausführliche Behandlung von Quantenalgorithmien siehe [67].

Gleichzeitig mit dem ersten Quantenalgorithmus veröffentlichte Deutsch 1985 drei allgemein formulierte Anforderungen [69] an einen Quantencomputer. Diese wurden von DiVincenzo auf fünf Punkte erweitert [75] und gelten inzwischen als grundlegende, physikalische Voraussetzungen für realisierbares Quantencomputing [76]. So bedarf es eines skalierbaren physikalischen Systems zur Kodierung definierter Qubits (1), in dem ein einfach strukturierter Ausgangszustand (z. B.  $|0\ 0\ 0\ \dots\ 0\rangle$ ) präpariert werden kann (2). Durch lange Dekohärenzzeiten im Vergleich zu den Schaltzeiten (3) kann eine relativ ungestörte Implementierung des universellen Satzes elementarer Quantengatter erfolgen (4). Anschließend sollte das Ergebnis messbar sein (5). Im Hinblick auf Quanten-Kommunikation wurde diese Liste um zwei weitere Punkte ergänzt, die die Umwandlung stationärer und mobiler Qubits ineinander, sowie die Übertragung mobiler Qubits betrifft. Als Prüfstein für die erfolgreiche Realisierung von Quantencomputing gilt der oben beschriebene Deutsch-Jozsa-Algorithmus [70].

Einer der ersten Realisierungsansätze für einen Quantencomputer, vorgestellt 1995 von Cirac und Zoller [15], basiert auf den elektronischen Spinzuständen von Ionen in einer elektromagnetischen Falle. Laser induzieren die gewünschten Schaltoperationen im Spinsystem [77, 78]. Dieses Grundkonzept wurde von vielen Arbeitsgruppen aufgenommen und modifiziert [16, 77–86]. Ein weiterer Vorschlag leitet sich von Kernspinresonanz („*Nuclear Magnetic Resonance*“: NMR) in Flüssigkeiten [17, 87, 88] ab. Er ist mit sieben funktionsfähigen Qubits [89] das derzeit erfolgreichste Konzept. Dabei werden die Qubits in Kernspinzuständen kodiert und durch NMR-Techniken manipuliert. Allerdings arbeitet dieses Konzept nicht mit reinen Quantenzuständen, sondern startet mit einem Spin-Ensemble. Dennoch resultieren aus dieser Arbeit viele wertvolle Erkenntnisse, insbesondere in Bezug auf Quantenalgorithmien. Bei der Verwendung elektroni-

---

<sup>5</sup>Benannt nach seinen Erfindern: Rivest, Shamir und Adelman

scher Freiheitsgrade in Festkörpern liegt die Herausforderung in der Manipulation der Spins und der Überwindung ihrer starken Kopplung mit der Umgebung. Dieser Ansatz bietet derzeit die besten Voraussetzungen für ein weitgehend freiskalierbares System. Er wurde bereits für eine begrenzte Zahl von Qubits in Form von einzelnen Elektronenspins in „*Quanten-Dots*“ [90–95] und mit Supraleitungsströmen in Josephson-Kontakten [96, 97] experimentell umgesetzt. Für Quantenkommunikation werden dagegen Photonen in linearer und nicht-linearer Optik eingesetzt. Als „*flying qubits*“ übermitteln sie Informationen bereits über längere Strecken [98]. Der Rücktransfer der Information in ein stationäres Qubitsystem von Atomen oder Ionen kann in einem optischen Resonator („*cavity Quanten-Elektro-Dynamik*“) erfolgen [99–101].

Neben den hier skizzierten Ansätzen gibt es noch weitere Vorschläge zur Implementierung von Quantencomputing und ihre Zahl wächst stetig. Um ein Konzept zu entwickeln, das alle DiVincenzo-Kriterien erfüllt, bedarf es vermutlich des Zusammenspiels mehrerer Grundideen, wie die Kombination von Photonen und „*cavity QED*“ zeigt. Auf dem Weg zur Realisierung stößt die Technik immer wieder an ihre Grenzen, sodass ständig neue, weiterführende Verfahren erarbeitet werden müssen. Dabei ergeben sich stets neue Erkenntnisse, die zu einem besseren Verständnis der Quantenmechanik führen. Diesen Prozess unterstützen auch Realisierungsansätze für spezialisierte Quantencomputer. So wird z. B. an der Konstruktion eines Quantensimulators für einzelne Quantengatter [102, 103] und der Entwicklung eines „Einweg-Quantencomputers“ [104, 105] ausgehend von massiv verschränkten Clusterzuständen gearbeitet.

### 2.2.2 Molekulares Quantencomputing

Das in dieser Arbeit angewendete Konzept des Molekularen Quantencomputings [21, 22, 55] beruht auf der selektiven Schwingungsanregung IR-aktiver Normalmoden, den Qubitmoden. Sein zentrales, informationsverarbeitendes Element besteht aus neutralen Molekülen im elektronischen Grundzustand. Je zwei Schwingungseigenzustände der Qubitmoden definieren die Qubitbasis, auf der die Quantengatter operieren. Diese werden über geformte Femto- bis Pikosekunden-Lichtpulse im infraroten Wellenlängenbereich implementiert (Kap. 2.1.4). Denkbare, konzeptinhärente Störeinflüsse wie Dekohärenz durch intramolekulare Schwingungsumverteilung (IVR) und unvollkommene Schaltungsvorgänge konnten bereits durch Untersuchungen als vernachlässigbar [106] eingestuft werden. Auch eine Erweiterung des Konzepts im Hinblick auf Skalierbarkeit [107] und die Speicherung von Informationen wurde schon begonnen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden zusätzlich molekulare Umgebungseffekte einer immobilisierenden Festkörperstruktur untersucht (siehe Kap. 5.3).

Diese soll Translation und Rotation des Moleküls verhindern, um Effizienzverluste beim Schaltvorgang zu minimieren.

Diese Art des Molekularen Quantencomputings, der sich seit Kurzem auch andere Forschergruppen widmen [108–110], wurde in der Arbeitsgruppe von R. de Vivie-Riedle an einem Acetylen-basierten Modell entwickelt und seine Funktionsfähigkeit auf theoretischem Weg bewiesen [21–24, 55]. Experimentell realisierten Witte *et al.* die selektive Schwingungsanregung dagegen im Wolframhexacarbonyl  $W(CO)_6$  [111]. Eine stärkere Verzahnung von Theorie und Experiment erfordert zunächst die Wahl eines gemeinsamen molekularen Systems. Die Berücksichtigung physikalischer Randbedingungen (siehe Kap. 3.1) und präexperimentelle Berechnungen helfen dabei, die Eignung eines Moleküls abzuschätzen. Über begleitende Simulationen werden Amplituden- und Phasenmodulationen günstiger Startpulse für die experimentelle Laseroptimierung [112] ermittelt. Diese können zum Beispiel über Flüssigkristall- bzw. akustooptische Modulatoren (Kap. 2.1.4) im Experiment erzeugt werden.

Die Vorgehensweise bei der theoretischen Umsetzung des Molekularen Quantencomputings verbindet die unter Kap. 2.1 beschriebenen Methoden. So wird quantenchemisch eine mehrdimensionale Fläche potentieller Energie (PES) berechnet (Kap. 2.1.1), wobei jede Qubitmode eine Dimension aufspannt. Gleichzeitig werden zugehörige Dipolmomentflächen erzeugt. Die in Kap. 2.1.3 beschriebene Relaxationsmethode liefert die Schwingungseigenfunktionen des Moleküls von denen je zwei pro Normalmode als Qubitbasiszustände bestimmt werden. Diese gehen als Ausgangs- und Zielzustände bei der Pulsoptimierung in das MTOCT-Funktional ein (Kap. 2.1.4). Dabei werden auch die Dipolmomentflächen als Vermittler der Laser-Molekül-Wechselwirkung berücksichtigt.



## 3 $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ als Qubitsystem

Bei der anwendungsorientierten Auswahl eines Moleküls für Molekulares Quantencomputing sind sowohl spektroskopische als auch geometrische Aspekte zu berücksichtigen. Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse experimenteller Arbeiten zur gezielten Schwingungsanregung von Witte *et al.* [25, 111] empfiehlt es sich, ein Molekül aus der Klasse der Carbonylkomplexe zu wählen. Der Selektionsprozess, der in Kap. 3.1 beschrieben ist, führte von Dimangandekacarbonyl ( $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ) über Mangan-pentacarbonyl-chlorid ( $\text{MnCl}(\text{CO})_5$ ) zu Mangan-pentacarbonyl-bromid ( $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ ).

Mit seinen fünf CO-Gruppen ist  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  ein guter IR-Absorber (Kap. 3.2). Im mittleren Infrarot (zwischen  $1250\text{ cm}^{-1}$  und  $3333\text{ cm}^{-1}$ ) weist es ein klares, gut separiertes Spektrum mit drei Absorptionsbanden auf. Die drei zugehörigen Normalschwingungen sind daher potentiell als Qubitmoden geeignet. Die Mode mit dem schwächsten Übergangsdipolmoment bleibt jedoch bei der Definition des Qubitsystems (Kap. 3.3) unberücksichtigt.

In quantenmechanischen Untersuchungen wird das Qubitsystem durch seine Eigenfunktionen repräsentiert. Diese werden über die von den Qubits aufge-spannte Potentialfläche berechnet (Kap. 3.4). Im Hinblick auf die experimentelle Verwertbarkeit der theoretischen Ergebnisse ist es wichtig, die Qubitmoden physikalisch korrekt zu beschreiben. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Optimierungsverfahren entwickelt, das eine Anpassung der PES an spektroskopische Daten wie Anregungsfrequenz und Anharmonizität ermöglicht.

### 3.1 Wahl eines geeigneten Moleküls

Bei der experimentellen Realisierung von Molekularem Quantencomputing sind vorangehende sowie begleitende Berechnungen und Simulationen der Vorgänge im Qubit-System erforderlich. Folglich muss das ausgewählte Molekül sowohl die Anforderungen des Experiments, als auch die Voraussetzungen für eine ausreichend genaue theoretische Beschreibung erfüllen.

Von Seiten der Theorie ergeben sich Einschränkungen bezüglich der Größe, Komplexität und Symmetrie des Moleküls. Dabei wird die maximale Molekülgröße bei gegebener Rechnerleistung durch die erforderliche Präzision der Be-

rechnungen und die verfügbare Rechenzeit limitiert. Mit zunehmender Größe nimmt außerdem, bedingt durch die Anzahl der beteiligten Atome, die Komplexität der Normalmoden zu. Das erschwert das Aufstellen des Hamiltonoperators eines potentiellen Qubitsystems. Ein Aspekt grundlegender konzeptinhärenter Bedeutung ist die Symmetrie des molekularen Systems. So besitzen Symmetriegruppen wie z. B.  $D_{4d}$  und  $D_{2h}$  Normalschwingungen, deren Obertöne bzw. Kombinationsmoden weder IR- noch Raman-aktiv und somit schwingungsspektroskopisch nicht ansprechbar sind. Diese dunklen Zustände führen zu unkontrollierbaren Bereichen im Qubitsystem.

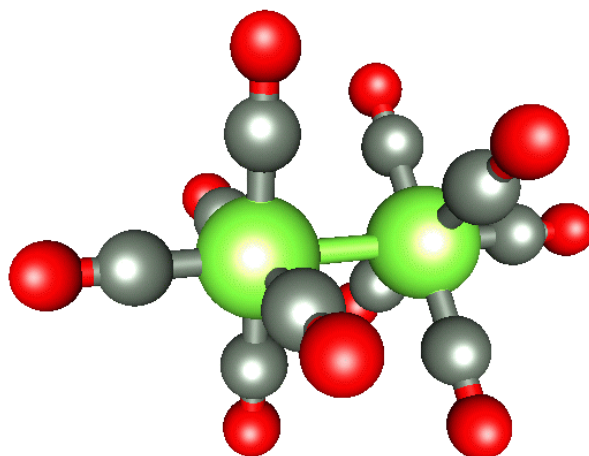
Aus experimenteller Sicht muss das IR-Spektrum des Moleküls gut separierte Banden aufweisen, damit gezieltes Anregen einzelner Moden möglich ist. Haben diese ein starkes Übergangsdipolmoment, kann die Anregung bereits mit geringen Laserintensitäten erfolgen. Dies ist ein wichtiger Aspekt, da die Lichtpulse viel Intensität durch das Formen (siehe Kap. 2.1.4) verlieren. Geringe Pulsintensitäten haben zusätzlich den Vorteil, dass sich die Probe weniger erwärmt. Chemische Stabilität des Moleküls gewährleistet darüber hinaus eine lange Lebensdauer der Probe, was die experimentelle Umsetzung erleichtert.

Carbonylgruppen gehören zu den stärksten bekannten IR-Absorbern [113]. Daher besitzen Normalschwingungen mit starker CO-Gruppen-Beteiligung ein großes Übergangsdipolmoment. Den experimentellen Kriterien folgend, war Dimangan-dekacarbonyl ( $Mn_2(CO)_{10}$ ) (Abb. 3.1) mit seinen zehn CO-Gruppen der Ausgangspunkt der Suche nach einem geeigneten Kandidaten zur Realisierung von Molekularem Quantencomputing. Sein Spektrum (Abb. 3.2) weist drei Banden mit einem Abstand von jeweils ca.  $30\text{ cm}^{-1}$  im mittleren Infrarot auf<sup>1</sup>. Die Übergangsdipolmomente der zugehörigen Normalmoden werden nach Gl. 3.1 aus diesem Spektrum berechnet und betragen  $\mu_{B_2}(1980\text{ cm}^{-1}) = 0,65$  Debye,  $\mu_{E_1}(2012\text{ cm}^{-1}) = 1,12$  Debye und  $\mu_{B_2}(2045\text{ cm}^{-1}) = 0,66$  Debye. Da das Dekacarbonyl jedoch die Symmetrie  $D_{4d}$  besitzt, treten dunkle Kombinationsmoden auf, die die Wahl der Qubitbasis stark einschränken. Bei näherer Untersuchung zeigt sich außerdem, dass die theoretische Bearbeitung dieses zweikernigen Komplexes wegen seiner Größe sehr aufwändig ist.

Im weiteren Verlauf der Suche werden deshalb nur noch bedeutend kleinere, einkernige Carbonylkomplexe in Betracht gezogen. Soll dabei weiterhin, wie im  $Mn_2(CO)_{10}$ , das Zentralatom oktaedrisch und ausschließlich von CO-Liganden umgeben sein, so kommen nur die Elemente der sechsten Nebengruppe – Chrom, Molybdän und Wolfram – als Kerne in Frage. Diese Komplexe besitzen aufgrund ihrer hochsymmetrischen Struktur jedoch nur eine dreifach entartete IR-aktive

---

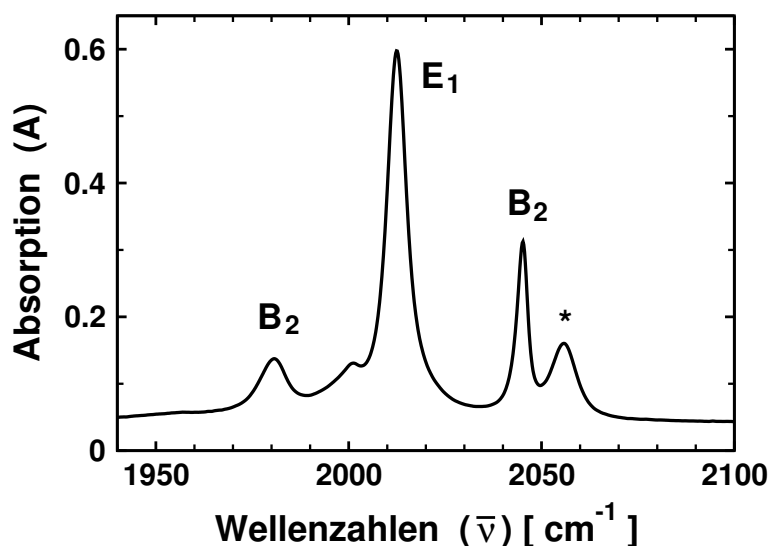
<sup>1</sup>Für eine detailliertere Diskussion siehe [114].



**Abbildung 3.1:** Struktur des Dimangan-dekacarbonyls ( $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ). Die Mangan-Atome (grün) sind zu einem Doppelkern verbrückt. Jedes der Zentralteilchen ist jeweils von fünf Carbonylgruppen (C grau, O rot) oktaedrisch koordiniert. Die sechste Koordinationsstelle wird vom benachbarten Mangan besetzt.

Schwingung mit starkem Übergangsdipolmoment und sind daher für ein mehrdimensionales Qubitsystem ungeeignet.

Durch Zulassen einfach negativ geladener Liganden können auch vom  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  auf direktem Weg einkernige oktaedrische Komplexe abgeleitet werden. Dabei wird eine Hälfte des zweikernigen Komplexes durch einen negativen Liganden ersetzt. Um im Spektrum keine zusätzlichen Banden durch den „Fremdliganden“ zu erzeugen, kommen nur einatomige Liganden wie Hydrid- oder Halogenid-Ionen in Frage. Die günstigsten Spektren mit mehreren starken, klar getrennten Banden im mittleren IR weisen dabei die Mangan-pentacarbonyl-halogenide auf. Da für die theoretische Behandlung eines Moleküls eine geringe Anzahl von Elektronen vorteilhaft ist, wurden zunächst Rechnungen mit Mangan-pentacarbonyl-chlorid ( $\text{MnCl}(\text{CO})_5$ ) durchgeführt. Es besitzt im mittleren IR drei gut separierte Banden ( $1998\text{ cm}^{-1}$ ,  $2056\text{ cm}^{-1}$  und  $2142\text{ cm}^{-1}$  siehe z. B. [115]). Dennoch ist  $\text{MnCl}(\text{CO})_5$  für eine experimentelle Umsetzung nicht geeignet, da es zu Zersetzung unter Bildung von Manganchlorid und Kohlenmonoxid neigt. Bei den Mangan-pentacarbonyl-halogeniden nimmt die Komplex-Stabilität jedoch mit steigender Ordnungszahl des Halogens zu [116]. Deutlich stabiler ist daher das schwerere Homologe Mangan-pentacarbonyl-bromid ( $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ ). Es ist – wie zu erwarten – dem  $\text{MnCl}(\text{CO})_5$



**Abbildung 3.2:** IR-Spektrum einer 0,24-millimolaren Lösung von Dimangandekacarbonyl ( $Mn_2(CO)_{10}$ ) in Tetrachlorkohlenstoff. Die drei Hauptbanden können Schwingungen der Symmetrie  $B_2$ ,  $E_1$  und  $B_2$  (v.l.n.r.) zugeordnet werden. Eine Verunreinigung von  $MnCl(CO)_5$  ist für die zusätzliche Bande (\*) bei  $2056\text{ cm}^{-1}$  verantwortlich. Spektrum aufgenommen mit: Perkin Elmer „System 2000 FT-IR“-Spektrometer.

spektroskopisch sehr ähnlich und daher insgesamt für den Einsatz im Experiment besser geeignet. Werden bei der theoretischen Bearbeitung Basissätze mit Pseudopotentialen (Kap. 2.1.1) verwendet, beschränkt sich der Rechenaufwand auf die Valenzelektronen. Somit bedeutet der Bromidligand keinen rechnerischen Mehraufwand gegenüber einem Chloridliganden. Daher fällt die endgültige Wahl auf  $MnBr(CO)_5$ .

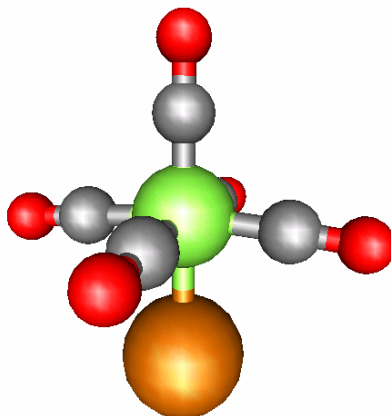
## 3.2 Experimentelle Charakterisierung von $MnBr(CO)_5$

Bei Raumtemperatur ist Mangan-pentacarbonyl-bromid ein gelber kristalliner Feststoff, der sich nicht in Wasser aber gut in Tetrachlorkohlenstoff ( $CCl_4$ ) löst. Chemisch-technische Daten sind für  $MnBr(CO)_5$  soweit bekannt nicht tabelliert. Eigene Messungen ergeben, dass es sich kaum sublimieren lässt und einen Dampfdruck von  $p = 0,05\text{ mbar}$  besitzt. Somit ist die bei Raumtemperatur in



der Gasphase erreichbare Konzentration relativ gering im Vergleich zu  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (0,35 mbar) oder  $\text{W}(\text{CO})_6$  (1,40 mbar) und anderen flüchtigen Metallcarbonylen. Ein Gasphasen-Experiment, wie bei Witte *et al.* [25], ist daher mit  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  nicht möglich.

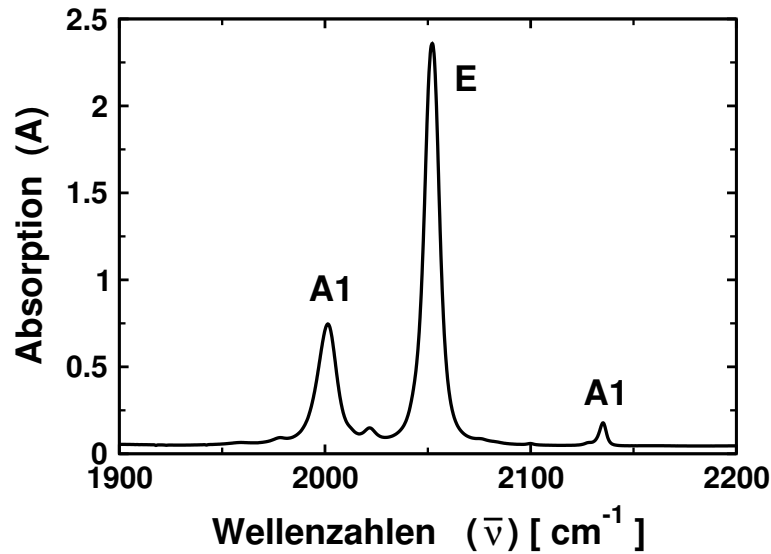
Mangan-pentacarbonyl-bromid (Abb. 3.3) gehört zur Verbindungsklasse der Carbonylkomplexe. Diese besitzen mindestens einen CO-Liganden, der mit dem Elektronenpaar am Kohlenstoff eine Donorbindung zum Zentralatom aufbaut. In Mangan-pentacarbonyl-bromid wird das zentrale Mangan durch fünf solcher Carbonyl- und einen Bromidliganden verzerrt oktaedrisch koordiniert (Symmetrie  $C_{4v}$ ), wobei die vier CO-Gruppen in der Ebene leicht zum Brom geneigt sind [117].



**Abbildung 3.3:** Struktur des Mangan-pentacarbonyl-bromid ( $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ ): Das Zentralatom Mangan (grün) ist verzerrt oktaedrisch von fünf Carbonylgruppen (C grau, O rot) und einem Bromidliganden (braun) umgeben. Die vier äquatorialen CO-Liganden sind leicht zum Brom geneigt.

Als nicht-lineares zwölffatomiges Molekül besitzt Mangan-pentacarbonyl-bromid  $3 \cdot 12 - 6 = 30$  Schwingungsfreiheitsgrade, von denen 23 IR-aktiv sind. Im mittleren Infrarot sind es nur drei Absorptionsbanden, die von zwei  $A_1$ -symmetrischen Schwingungen ( $2000 \text{ cm}^{-1}$  und  $2140 \text{ cm}^{-1}$ ) und einer E-symmetrischen Schwingung ( $2050 \text{ cm}^{-1}$ ) herrühren [118]. Alle anderen infraroten Absorptionen liegen unterhalb  $645 \text{ cm}^{-1}$  [119].

Das Spektrum (Abb. 3.4) von  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  liefert experimentelle Referenzwerte für die Stärke der Absorption im mittleren Infrarot. Ein direkter Vergleich mit theoretischen Ergebnissen (Molekül im Vakuum) ist jedoch nur bedingt möglich, da aufgrund der geringen Flüchtigkeit auf eine Lösung von  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$



**Abbildung 3.4:** IR-Spektrum einer 4,4-millimolaren Lösung von  $MnBr(CO)_5$  in Tetrachlorkohlenstoff. Den drei Absorptionsbanden können Schwingungen der Symmetrie  $A_1$ ,  $E$  und  $A_1$  (v.l.n.r.) zugeordnet werden. Spektrum aufgenommen mit: Perkin Elmer „System 2000 FT-IR“-Spektrometer.

in  $CCl_4$  zurück gegriffen werden muss. Im Fall des Spektrums Abb. 3.4 betrug die Konzentration der Lösung  $c' = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Für jede der drei Absorptionsbanden im mittleren IR wird das Übergangsdipolmoment  $\mu$  als Maß der Absorptionsstärke aus dem Spektrum mit Hilfe folgender Formel<sup>2</sup> bestimmt:

$$\mu^2 = \frac{3hc\epsilon_0}{2\pi^2 N_A} \frac{1}{c'd} \frac{1}{\bar{\nu}} \int_{\bar{\nu}'} A d\bar{\nu}' . \quad (3.1)$$

Dabei enthält der erste Term die Naturkonstanten Planck'sches Wirkungsquantum  $h$ , Lichtgeschwindigkeit  $c$ , Dielektrizitätskonstante des Vakuums  $\epsilon_0$  und Avogadro Zahl  $N_A$ . Probenspezifische Werte, wie die Konzentration  $c'$  und die Schichtdicke  $d$  werden im zweiten, die Absorptionswellenzahl  $\bar{\nu}$  der betreffenden Bande im dritten Term berücksichtigt. Eine gute Näherung des Integrals über die Absorption  $A$  ergibt sich durch Multiplikation der halben Höhe des Peaks mit seiner Basis  $d\bar{\nu}'$ , was der Beschreibung der Fläche unter dem Peak durch ein Dreieck entspricht.

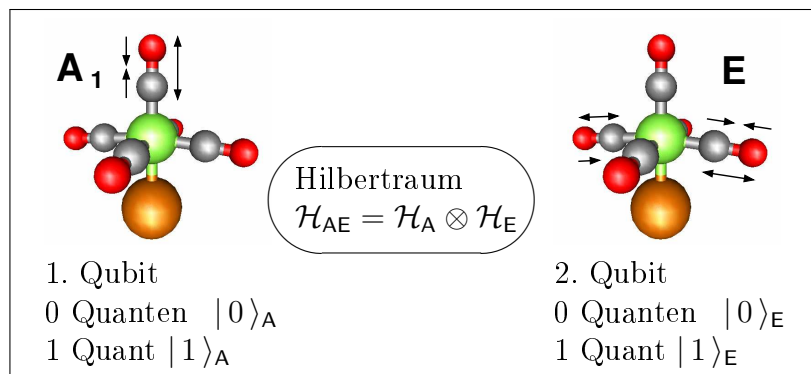
Aus Gl. 3.1 wird für die  $A_1$ -Mode bei  $2000 \text{ cm}^{-1}$  ein Übergangsdipolmoment von  $\mu = 0,402 \text{ Debye}$  erhalten. Für die  $E$ -Mode beträgt es  $\mu = 0,634 \text{ Debye}$ .

<sup>2</sup>Zur Herleitung siehe [120].

Mit  $\mu = 0,101$  Debye besitzt die  $A_1$ -symmetrische Schwingung bei  $2140\text{ cm}^{-1}$  die schwächste Absorptionsbande. Als stark absorbierende Moden werden die  $A_1$ -symmetrische Schwingung bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  und die zweifach entartete E-symmetrische Schwingung (siehe Abb.3.5) zur Kodierung des Zwei-Qubit-Systems ausgewählt.

### 3.3 Definition des Zwei-Qubit-Systems

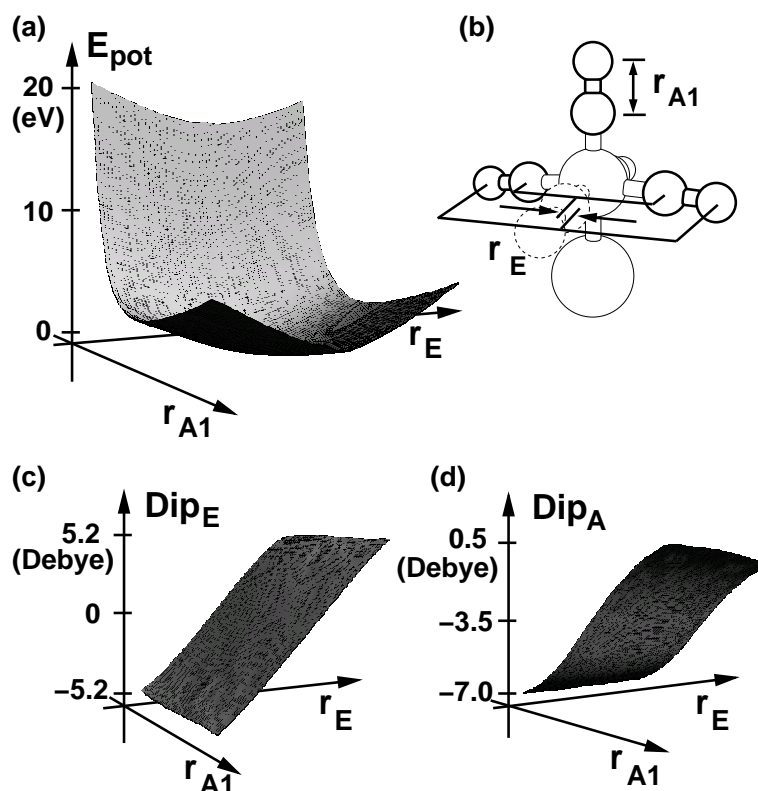
Im Zwei-Qubit-System wird die  $A_1$ -Mode als erstes Qubit, die E-Mode als zweites Qubit festgelegt. Für beide Moden wird der Schwingungsgrundzustand (keine Anregung) als  $|0\rangle_A$  bzw.  $|0\rangle_E$  definiert, die Anregung mit einem Quant (Fundamentale) entsprechend als  $|1\rangle_A$  bzw.  $|1\rangle_E$ . Somit spannt jede der Moden einen zwei-dimensionalen Hilbertraum,  $\mathcal{H}_A$  bzw.  $\mathcal{H}_E$  auf. Jedes  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ -Molekül stellt daher den gesamten Hilbertraum  $\mathcal{H}_{AE}$  zur Verfügung, der sich aus dem Produkt von  $\mathcal{H}_A$  und  $\mathcal{H}_E$  ergibt.



**Abbildung 3.5:** Zwei-Qubit-System im  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  – unterschiedliche Anregungszustände der  $A_1$ -Mode (links) und der x-polarisierten Komponente der E-Mode (rechts) bilden die Qubitbasis analog Gl. 3.3.

Unter der Annahme, dass die gezielte Schwingungsanregung mit linear polarisiertem Laserlicht durchgeführt wird, ist es zulässig, eine der Komponenten der entarteten E-Mode zu vernachlässigen. Für die verbleibende E-Komponente und die  $A_1$ -Mode wird die *ab initio* Potentialfläche (Abb. 3.6 (a)) mit den zugehörigen Dipolmomentflächen (Abb. 3.6 (c)+(d)) über DFT (siehe Kap. 2.1.1) im kommerziellen Quantenchemie-Programmpaket GAUSSIAN03 [1] berechnet. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise erfolgt in Kap. 3.4. Aus den Berechnungen folgt für die  $A_1$ -Mode ein stark asymmetrisches Potential, dessen

Anharmonizität sich aus dem transienten Absorptionsspektrum zu  $21,9\text{ cm}^{-1}$  ergibt [121]. Das Potential der E-Mode ist dagegen symmetrisch bezüglich der Gleichgewichtsgeometrie und hat eine Anharmonizität von  $14,6\text{ cm}^{-1}$  [121].



**Abbildung 3.6:** (a) PES des Qubitsystems; (b) Definition der Auslenkungs-koordinaten  $r_{A1}$  und  $r_E$  (Abstand zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoff-Schwerpunkt), die die PES und Dipolmomentflächen (c)+(d) der Qubitbasis aufspannen. Bei allen drei Flächen gilt:  $-39,6\text{ pm} \geq r_{A1} \geq 39,6\text{ pm}$  und  $-28,0\text{ pm} \geq r_E \geq 28,0\text{ pm}$ .

Der kinetische Hamiltonoperator  $\hat{T}_{nuc}$  für die Schwingungsbewegung wird in kartesischen Koordinaten aufgestellt. Rotation des Moleküls bleibt dabei unberücksichtigt. Zur Beschreibung der E-Mode werden die an der Schwingung beteiligten Komponenten, die sich gleichzeitig in dieselbe Richtung bewegen, in einem Schwerpunkt zusammengefasst. So ergibt sich ein Schwerpunkt für die C-Atome, die sich in der Ebene gegenüberliegen, und einer für die zugehörigen O-Atome. Die relative Position der Schwerpunkte zueinander definiert die Auslenkungscoordinate  $r_E$  (siehe Abb. 3.6 (b)). Die  $A_1$ -Mode kann als lokale C-O-

Schwingung mit der Koordinate  $r_{A_1}$  beschrieben werden. Der gesamte kinetische Hamiltonoperator

$$\hat{T}_{nuc} = -\frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m_{A_1}^{red}} \frac{\partial^2}{\partial r_{A_1}^2} + \frac{1}{m_E^{red}} \frac{\partial^2}{\partial r_E^2} \right) \quad (3.2)$$

berücksichtigt die Atommassen  $m_C$  und  $m_O$  über die reduzierten Massen der Schwingungen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{m_{A_1}^{red}} &= \frac{1}{m_C} + \frac{1}{m_O} \\ \frac{1}{m_E^{red}} &= \frac{1}{2} \frac{1}{m_{A_1}^{red}} \end{aligned}$$

Der gesamte Hamiltonoperator ergibt sich aus (Gl.3.2) und der potentiellen Energie (PES). Mit diesem werden die Eigenzustände und Eigenfunktionen des Qubitsystems durch Wellenpaketpropagation in imaginärer Zeit (siehe Kap. 2.1.3) berechnet. Die Bezeichnung der Eigenzustände erfolgt in der reduzierten Normalmoden-Notation ( $n_{A_1}n_E$ ), wobei an erster Stelle die Anzahl der Schwingungsquanten in der  $A_1$ -Mode und an zweiter Stelle die Zahl der Quanten in der E-Mode stehen. Die Qubitbasis wird analog zur Anzahl der aufgenommenen Quanten definiert:

$$(00) = |00\rangle \quad (01) = |01\rangle \quad (10) = |10\rangle \quad (11) = |11\rangle \quad (3.3)$$

### 3.4 Quantenmechanische Beschreibung

In quantendynamischen Rechnungen wird das Zwei-Qubit-System durch seine Schwingungseigenfunktionen repräsentiert, die durch Filterdiagonalisierung mit der zwei-dimensionalen Potentialfläche (PES) erhalten werden. Die PES bildet somit indirekt die Grundlage der Optimierungen. Nur wenn sie die physikalischen Eigenschaften der Qubitmoden korrekt wiedergibt, ist es möglich, experimentell verwertbare Ergebnisse zu erzielen.

Für die Beschreibung des Qubitsystems wurde anfänglich eine Potentialfläche berechnet (Modell I), bei der sich die Absorptionsfrequenzen der Qubitmoden an den spektroskopischen Daten des  $MnBr(CO)_5$  (Abb. 3.4, S. 32) orientieren. Die Anharmonizitätswerte leiten sich dagegen aus experimentellen Daten von  $Cr(CO)_6$  [25, 111] ab, da vergleichbare Werte für  $MnBr(CO)_5$  zu dem Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung standen. Erst Experimente von E. Torres [121] lieferten genaue Informationen zur Anharmonizität der gewählten Qubitmoden. Eine

an diese neuen Daten angepasste Potentialfläche (Modell II) ermöglicht Simulationen unter realistischen Bedingungen und folglich zuverlässige Vorhersagen für das System.

#### 3.4.1 Konstruktion der Potentialfläche

Zur Berechnung einer PES werden Energiewerte für verschiedene Auslenkungen der Qubitmoden bestimmt. Die dafür benötigten Auslenkungsvektoren, die die Bewegung jedes einzelnen Atoms während der Schwingung beschreiben, erzeugt das Programmpaket GAUSSIAN03 (G03) [1] durch eine Frequenzanalyse in Form einer xyz-Matrix. Um die verschiedenen Punkte auf der PES zu errechnen, werden Bruchteile der Vektoren zur Gleichgewichtsgeometrie addiert und durch G03-Singlepoint-Rechnungen die zugehörigen Energien ermittelt. So werden in gleichmäßigen Abständen bis zu 40x40 Werte berechnet. Die maximale Auslenkung richtet sich dabei nach dem benötigten Ausschnitt aus der Potentialfläche. Aufgrund der Symmetrie des Potentials entlang der E-Mode genügt es, in dieser Richtung nur eine Hälfte der PES zu berechnen und die andere durch Spiegelung hinzuzufügen. Um die Auflösung bei Optimierungen und Simulationen zu erhöhen, wird die gesamte Fläche auf 64x64 Punkte mittels „Thin-Plate-Spline“-Interpolation verfeinert [122]. Diese Punktzahl ist ein guter Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand.

Für Frequenzanalyse und Singlepoint-Rechnungen wurde das DFT-Funktional B3PW91 (Kap. 2.1.1) verwendet. Diese Methode gab im Vergleich zu B3LYP und B3P86 bei der Frequenzanalyse das IR-Spektrum des  $MnBr(CO)_5$  präziser wieder. Die C- und O-Atome wurden mit dem Basissatz 6-31G berechnet. Für Mangan und den Bromidliganden kam der auf Pseudopotentialen (Kap. 2.1.1) aufgebaute Basissatz LanL2DZ [123, 124] zum Einsatz.

Bei jeder Singlepoint-Rechnung ermittelt GAUSSIAN03 neben den Energien auch Dipolmomentwerte. Da das Dipolmoment eine vektorielle Größe ist, lassen sich diese Werte auf die drei Raumrichtungen projizieren. Für jede Richtung wird dann – der Energie analog – eine Fläche mit 64x64 Punkten interpoliert, sodass zu jeder PES drei Dipolmomentflächen erhalten werden. Diese sind bei der Simulation der Laser-Molekül-Wechselwirkung essentiell (siehe Kap. 2.1.4) und können nach Bedarf<sup>3</sup> einzeln oder punktweise summiert implementiert werden. Der experimentelle Kontrollwert für das Dipolmoment  $\vec{\mu}$  ist das Übergangsdipolmoment.

---

<sup>3</sup>Um z. B. die Laseranregung einer Normalmode zu simulieren, deren Ausrichtung sich ausschließlich entlang der x-Koordinate orientiert, genügt es, das auf „x“ projizierte Dipolmoment zu implementieren. Für die Untersuchung von Moden mit Auslenkungsvektoren in mehreren Raumrichtungen oder einer Kombination unterschiedlicher Moden, müssen die Dipolmomentflächen der jeweiligen Koordinaten summiert werden.

polmoment  $\mu$  (siehe Gl. 3.1, S. 32). Aus den theoretischen Berechnungen ergibt sich dieser Wert bei der Anregung vom Grundzustand ( $v_0$ ) in den ersten schwingungsangeregten Zustand ( $v_1$ ) durch die jeweiligen Wellenfunktionen  $\psi_0$  und  $\psi_1$ :

$$\mu = \langle \psi_1 | \vec{\mu} | \psi_0 \rangle \quad (3.4)$$

Die Energiedifferenz vom nullten zum ersten Schwingungszustand gibt die fundamentale Anregungsfrequenz an. Eine Analyse der energetischen Abstände aller Niveaus lässt Rückschlüsse auf die Anharmonizität  $\mathcal{A}$  des Potentials und die potenzielle (statische) Kopplung  $\mathcal{K}$  zwischen den Qubitmoden zu.

Bei einer PES, erzeugt durch lineare Auslenkung der Moden entlang der Vektoren, werden nur bedingt physikalisch sinnvolle Ergebnisse erzielt. Da G03 mit einer harmonischen Näherung von Potentialen arbeitet, wird bei einer um die Gleichgewichtslage symmetrischen Potentialkurve, wie bei der E-Qubitmode, eine symmetrisch-anharmonische Potentialkurve erzeugt. Sie besitzt keine Dissoziationsenergie  $E_{diss}$  und zeigt ein unphysikalisch invertiertes anharmonisches Verhalten (der Abstand der Eigenzustände nimmt mit zunehmender Schwingungsquantenzahl zu). Zur Bestimmung eines physikalisch sinnvollen Potentials mit zugehörigen Dipolmomentwerten wird zunächst ein analytisches Potential  $V(x)$  berechnet (Gl. 3.5), das die gewünschte Absorptionsfrequenz und Anharmonizität vermittelt. Die dafür verwendete Formel leitet sich vom Reihenansatz für das Morse-Potential ab. Für eine um das Gleichgewicht symmetrische Potentialkurve  $V(x)$  bleiben nur Terme mit geradzahligem Exponenten erhalten:

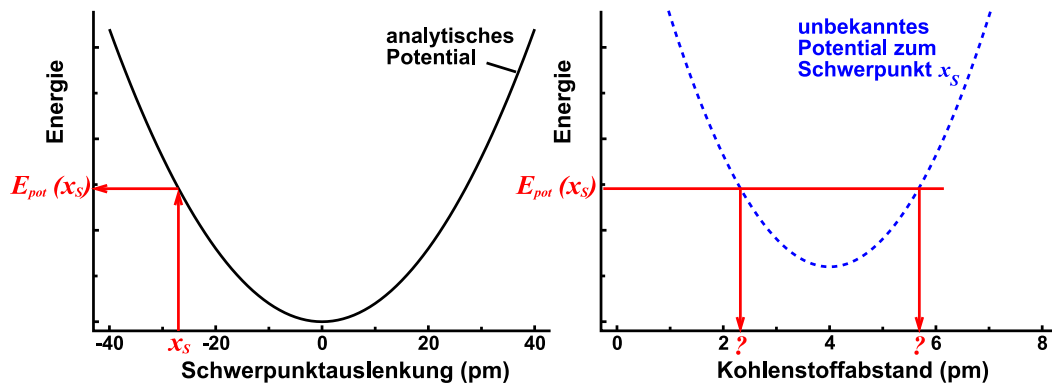
$$V(x) = E_{diss} \cdot ((\beta^2 \cdot x^2) - a \cdot (\beta^4 \cdot x^4) + b \cdot (\beta^6 \cdot x^6) - \dots + \dots) , \quad (3.5)$$

$$\beta = \nu \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi^2 \cdot m}{E_{diss}}} .$$

Mittels der Vorfaktoren ( $a, b$ ) vor den Termen wird die Anharmonizität an experimentell ermittelte Werte angepasst. Der Faktor  $\beta$  berücksichtigt sowohl die Anregungsfrequenz  $\nu$  der Mode wie auch deren reduzierte Masse  $m$  und ihre Dissoziationsenergie  $E_{diss}$ .

Ein Optimierungsverfahren (Abb. 3.7) liefert dann Koordinaten, mit denen das analytische Potential  $V(x)$  durch G03-Singlepoint-Rechnungen abgebildet wird. Anschließend kann eine von den beiden Qubitmoden aufgespannte 2D-Potentialfläche berechnet werden, indem Kombinationen partieller Auslenkungen beider Moden die Koordinaten für ergänzende Singlepoint-Rechnungen bilden. Dies liefert gleichzeitig die zugehörigen Dipolmomentflächen.

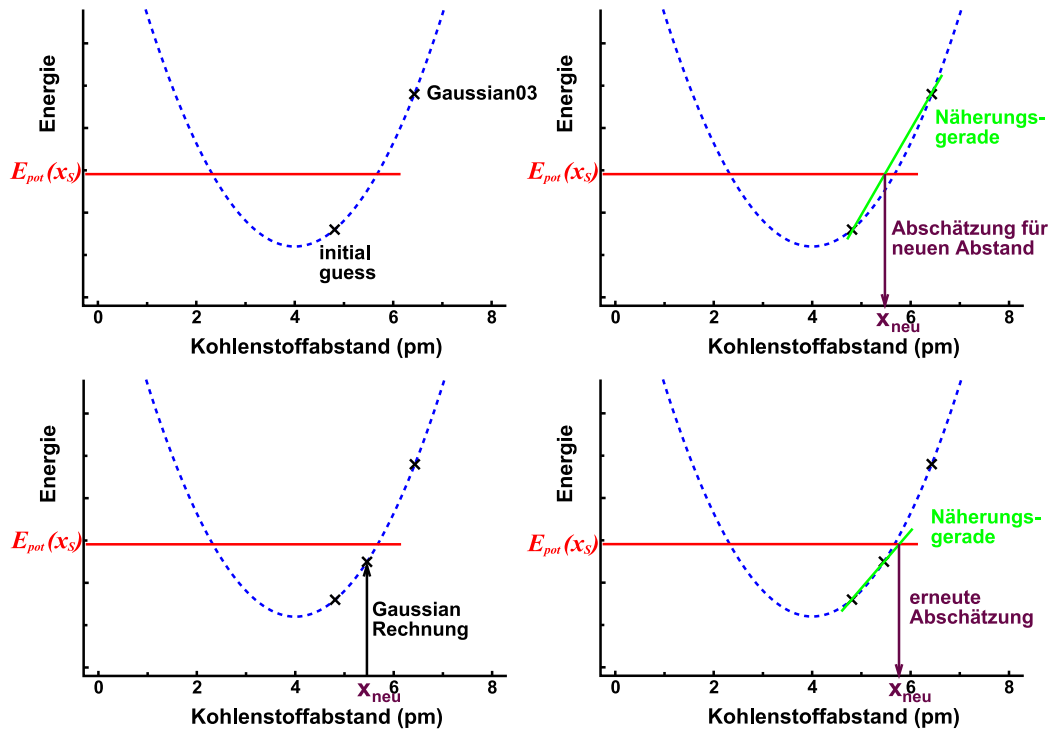
Aus Testrechnungen (siehe Anhang C) ergibt sich für die E-Mode, dass eine Korrektur der Auslenkung auf die C-Atome beschränkt werden kann. Die neuen Koordinaten werden mittels eines iterativen Optimierungsmechanismus (siehe Abb. 3.8) bestimmt. Die Auslenkungscoordinate aus der ursprünglichen G03-Rechnung wird dabei beibehalten, sodass die Schwerpunktbewegung erhalten bleibt. Das analytische Potential  $V(x)$  liefert für eine Schwerpunktauslenkung  $x_S$  einen Energiewert  $E_{pot}(x_S)$ . Der Abstand der C-Atome zu ihrem Schwerpunkt wird dann so variiert, dass sich der analytische Wert  $E_{pot}(x_S)$  ergibt. Dabei ist zu beachten, dass durch die Variation der Kohlenstoffpositionen für jede Schwerpunktlage wiederum ein parabelartiges Potential  $E_{pot}(x_C)$  entsteht (Abb. 3.7 (rechts)).



**Abbildung 3.7:** Optimierung von Auslenkungskoordinaten: Aus dem analytischen Potential (links) wird der optimale Energiewert  $E_{pot}(x_S)$  zur Schwerpunktauslenkung  $x_S$  ermittelt. Durch Variieren der Kohlenstoffpositionen ergeben sich bei gegebener Schwerpunktlage unterschiedliche Energiewerte (rechts). Es gilt einen der zur gesuchten Energie  $E_{pot}(x_S)$  passenden C-C-Abstände „?“ zu bestimmen.

Um ein Potential nachzubilden, muss sich der analytische Wert  $E_{pot}(x_S)$  auch im Wertebereich von  $E_{pot}(x_C)$  befinden. Liegt der analytische Wert niedriger als das Minimum von  $E_{pot}(x_C)$ , ist die Grenze dieser Methode erreicht. Das bedeutet, dass sich mit dieser Methode nur mäßige Korrekturen am Potential vornehmen lassen. Bei geringeren Korrekturen liegt der analytische Wert fast immer oberhalb des Minimums von  $E_{pot}(x_C)$ . Der Wert ist dann auf dem Parabelast positiver Steigung wie auch auf dem Ast negativer Steigung vorhanden (Abb. 3.7). Der analytische Wert wird also bei zwei verschiedenen Koordinaten erreicht. Es werden dann diejenigen Koordinaten verwendet, deren Dipolmomentwert sich in die Dipolmomentkurve mit den benachbarten Koordinaten einfügt.





**Abbildung 3.8:** Iteratives Verfahren zur Bestimmung der Koordinaten: (a) zusätzlich zur Singlepoint-Rechnung mit unbearbeiteten Koordinaten (Gaussian03 [1]) wird eine weitere Rechnung mit beliebig gewähltem C-C-Abstand („initial guess“) durchgeführt; (b) mit diesen beiden Punkten wird die Geradengleichung einer Näherungsgeraden (grün) aufgestellt, aus der ein neuer Kohlenstoffabstand  $x_{neu}$  abgeleitet wird; (c) eine Singlepoint-Rechnung mit den aus  $x_{neu}$  erstellten Koordinaten liefert den zugehörigen Energiewert; (d) zusammen mit dem zuvor berechneten Punkt wird erneut eine Näherungsgerade und damit ein verbesserter Koordinatensatz bestimmt. Die Schritte (c) und (d) werden so häufig wiederholt, bis die angestrebte Energie  $E_{pot}(x_S)$  in ausreichender Genauigkeit reproduziert wird.

Auch für die  $A_1$ -Qubitmode kann die Potentialkurve mit einem analytischen Morse-Potential angepasst werden, um die experimentellen Werte zu reproduzieren. Die 1D-Potentiale und Dipolmomente der beiden Qubitmoden werden für anschließende Optimierungen und Simulationen zu zweidimensionalen Flächen vervollständigt, die das gesamte Qubitsystem repräsentieren. Singlepoint-Rechnungen mit partieller Auslenkung in beiden Moden liefern die fehlenden Energie- und Dipolmomentwerte.

### 3.4.2 Modell I

Für dieses zu Beginn der vorliegenden Arbeit konstruierte Modell des Zwei-Qubit-Systems werden die experimentell ermittelten Absorptionsfrequenzen der Qubitmoden dem Spektrum Abb. 3.4 (S. 32) entnommen. Als weitere Eckdaten für die Berechnung der PES werden Anharmonizitätswerte der Moden benötigt. Diese sind jedoch nicht mit einfachen spektroskopischen Mitteln erhältlich und waren zum Zeitpunkt der Konstruktion des Modells für Normalmoden im  $MnBr(CO)_5$  auch nicht aus der Literatur bekannt. Ein in dieser Hinsicht jedoch umfassend untersuchter Carbonylkomplex ist das  $Cr(CO)_6$  [25, 111]. Es besitzt eine der E-symmetrischen Qubitmode entsprechende Schwingung mit einer Anharmonizität von  $15\text{ cm}^{-1}$  [25]. Aufgrund der leicht unterschiedlichen Bindungsverhältnisse im  $MnBr(CO)_5$  erscheint ein Anharmonizitätswert im Bereich von  $15\text{ cm}^{-1}$  bis  $20\text{ cm}^{-1}$  für die E-Qubitmode plausibel. Die analytische Kurve zur Optimierung der Koordinaten des E-Qubits wurde mit der Funktion Gl. 3.5 (S. 37) konstruiert, die den anharmonischen Potentialverlauf korrekt vorgibt. Die Faktoren und molekülspezifischen Werte belaufen sich auf: Dissoziationsenergie  $E_{diss} = 800 \cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ , Vorfaktoren  $a = 3,5$ ,  $b = 8,0$ , Anregungsfrequenz  $\nu = c \cdot 2036\text{ cm}^{-1}$  und reduzierte Masse  $m = m_E^{red} = 25006,508\text{ au}$ .

In der resultierenden Potentialkurve beläuft sich der fundamentale Übergang auf  $\nu_{v_1 \leftarrow v_0} = c \cdot 2052\text{ cm}^{-1}$  und die Anharmonizität auf  $\mathcal{A} = 21,5 \pm 1,5\text{ cm}^{-1}$ . Das aus der zugehörigen Dipolmomentkurve berechnete Übergangsdipolmoment ergibt sich zu  $\mu_E = 0,519\text{ Debye} \cdot 2 = 1,038\text{ Debye}^4$ . Die Abweichung zum experimentell ermittelten Wert ( $0,634\text{ Debye}$ ) ist dabei tolerierbar, da sich der Betrag des Übergangsdipolmoments bei der Pulsoptimierung nur auf die Pulsintensität auswirkt. Bei der experimentellen Erzeugung der Pulse muss die Intensität entsprechend skaliert werden.

Die Anharmonizität  $\mathcal{A}$  der jeweiligen Mode ist im Rahmen dieser Arbeit als Differenz der Übergangsfrequenzen  $\nu_{v_1 \leftarrow v_0}$  und  $\nu_{v_2 \leftarrow v_1}$  definiert. In der Literatur

---

<sup>4</sup>Der berechnete Wert von  $0,519\text{ Debye}$  entspricht dem Übergangsdipolmoment des E-Qubits, das jedoch nur eine Hälfte der E-Mode ist. Für die gesamte Mode ergibt sich also der doppelte Betrag. Dieser ist mit dem experimentell ermittelten Wert vergleichbar.

wird dagegen oft die Größe  $\chi_e \omega$  mit dem Anharmonizitätsparameter  $\chi_e$  und der harmonischen Frequenz der Mode  $\omega$  angegeben. Diese hängen wie folgt mit der hier vorgestellten Definition der Anharmonizität zusammen [125]:

$$\mathcal{A} \propto 2 \chi_e \omega \quad (3.6)$$

Bei der Beschreibung der  $A_1$ -symmetrischen Qubitmode bedurfte es einer anderen Vorgehensweise, da es im  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  keine analoge Schwingung gibt. Daher wurde ein „lokales“ Potential für das dem Brom gegenüberliegende Kohlenstoffatom berechnet. Dabei wird ausschließlich der Kohlenstoff entlang der vierzähligen Molekülachse ausgelenkt, während alle anderen Atome in der Gleichgewichtslage verbleiben. An die so erhaltene Potentialkurve  $V(x)$  wird ein Morse-Potential (Gl. 3.7) angepasst, an dem sich die Kohlenstoffauslenkung während der Schwingung orientiert.

$$V(x) = E_{diss} \cdot (1 - e^{-\beta \cdot x})^2 \quad (3.7)$$

$$\beta = \nu \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi^2 \cdot m}{E_{diss}}}$$

Mit  $E_{diss} = 17000 \cdot 10^3 \text{ J}$ ,  $\nu = c \cdot 2000 \text{ cm}^{-1}$  und  $m = m_{\text{A1}}^{red} = 12503,254 \text{ au}$ .

Der fundamentale Übergang ist für diese Potentialkurve  $\nu_{v_1 \leftarrow v_0} = c \cdot 1992 \text{ cm}^{-1}$ . Mit den darüber liegenden Zuständen ergibt sich eine Anharmonizität von  $28,5 \text{ cm}^{-1}$ , die schnell fällt und sich asymptotisch dem Wert  $20 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  nähert. Das zugehörige Übergangsdipolmoment hat den Wert  $\mu_{\text{A1}} = 0,421 \text{ Debye}$  und gibt den experimentellen Wert von  $0,402 \text{ Debye}$  gut wieder.

Gleichzeitiges Auslenken beider Qubitmoden ermöglicht die Berechnung einer zweidimensionalen Potentialfläche. In den zu Grunde liegenden *ab initio* Singlepoint-Rechnungen werden die an den 1D-Potentialen optimierten Koordinaten verwendet, wodurch die korrigierte Schwingungsbewegung in das 2D-Modell übernommen wird. Dabei kommt es zu einer Verschiebung der Übergangsenergien und Anharmonizitäten gegenüber den 1D-Potentialen, wodurch die Absorptionsfrequenzen des 2D-Modells bis zu  $70 \text{ cm}^{-1}$  über den experimentellen Anregungsenergien liegen. Der Abstand der beiden fundamentalen Übergänge beträgt nur noch  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Fehler kann erst mit einem auf die zweidimensionale Fläche erweiterten Optimierungsverfahren, wie es für das Modell II verwendet wird, behoben werden.

Durch Filterdiagonalisierung (Kap. 2.1.3) werden die dreißig energetisch niedrigsten 2D-Eigenfunktionen berechnet (eine Auswahl zeigt Tab. 3.1). Aus der Differenz der Übergangsenergien:  $E_{|01\rangle \leftarrow |00\rangle} - E_{|11\rangle \leftarrow |10\rangle}$ , bzw.  $E_{|10\rangle \leftarrow |00\rangle} - E_{|11\rangle \leftarrow |01\rangle}$

ergibt sich die potenzielle zweidimensionale Kopplung  $\mathcal{K}$  der betrachteten Moden. Sie lässt sich als Stärke der Wechselwirkung von  $A_1$ - und E-Mode interpretieren, vermittelt also die Verschränkung der beiden Qubits, und beträgt in diesem Modell  $6 \text{ cm}^{-1}$ . Durch die Kopplung sinken alle Eigenzustände – außer dem Schwingungsgrundzustand – energetisch gegenüber denen eines ungekoppelten Systems ab.

Die vier Qubitbasiszustände  $|00\rangle$ ,  $|01\rangle$ ,  $|10\rangle$  und  $|11\rangle$  dienen im weiteren Verlauf bei der Laseroptimierung mit dem MTOCT-Funktional (Gl. 2.31, S. 15) als Ausgangs- und Zielzustände. Die restlichen sechsundzwanzig der dreißig berechneten Schwingungseigenfunktionen (Obertöne und Kombinationsmoden) stehen dem Optimierungsalgorithmus generell als Freiheitsgrade zur Verfügung<sup>5</sup>. Somit ist sichergestellt, dass die optimierten Gatter für das gesamte Qubitsystem gültig sind.

### 3.4.3 Modell II

Für eine verbesserte Systembeschreibung werden wie zuvor analytische Kurven zur Optimierung der Atombewegungen für beide Qubitmoden ermittelt. Ein zusätzlicher Schritt berechnet zudem ein vorläufiges 2D-Potential des Zwei-Qubit-Systems, an dem die Werte von Frequenz und Anharmonizität überprüft werden. Diese lassen sich nun durch Variation der 1D-Koordinaten an die experimentell bestimmten Werte anpassen, sodass die resultierende Potentialfläche das System schließlich exakt beschreibt. Verschiebungen der Schwingungseigenzustände bei der Konstruktion des 2D-Potentials, wie im Fall von Modell I, werden so vermieden.

Darüber hinaus kann nun auf Anharmonizitätswerte des  $\text{MnBr(CO)}_5$  zurück gegriffen werden. Diese lassen sich aus dem von E. Torres [121] gemessenen transienten Absorptionsspektrum (siehe Abb. 3.9, S. 44) des  $\text{MnBr(CO)}_5$ -basierten Qubitsystems ermitteln<sup>6</sup>. Die Anharmonizität der  $A_1$ -Qubitmode beträgt demnach  $21,9 \text{ cm}^{-1}$  und die der E-Qubitmode  $13,6 \text{ cm}^{-1}$ .

In diesem Konstruktionsverfahren wird Funktion Gl. 3.5 (S. 37) zur Berechnung der analytischen Kurve für das E-Qubit zusätzlich mit den Term  $-c \cdot (\beta^8 \cdot x^8)$  erweitert, um eine präzisere Anpassung zu ermöglichen. Für die Faktoren und molekulspezifischen Werte ergibt sich: Dissoziationsenergie

---

<sup>5</sup>Die Relevanz der Schwingungseigenfunktionen nimmt mit steigender Quantenzahl ab.

<sup>6</sup>Der negative Anteil bei ca.  $4870 \text{ nm} \hat{=} 2054 \text{ cm}^{-1}$  dem fundamentalen Übergang ( $v_1 \leftarrow v_0$ ) in der E-Qubitmode. Der nachfolgende positive Bereich wird durch den nächsten Übergang ( $v_2 \leftarrow v_1$ ) erzeugt:  $4905 \text{ nm} \hat{=} 2039 \text{ cm}^{-1}$ . Für die E-Mode ergibt sich somit eine Anharmonizität von  $2054 \text{ cm}^{-1} - 2039 \text{ cm}^{-1} = 15 \text{ cm}^{-1}$ . Analog berechnet sich die Anharmonizität der  $A_1$ -Mode zu  $2005 \text{ cm}^{-1} - 1983 \text{ cm}^{-1} = 22 \text{ cm}^{-1}$ .

**Tabelle 3.1:** Energien ausgewählter Eigenfunktionen des 2D-Qubitsystems in Modell I im Vergleich mit experimentellen Werten.

Zustand ( $n_{\text{AI}}n_{\text{E}}$ )	$E_n - E_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (berechnet)	$E_n - E_{n-1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (berechnet)	$E_n - E_{n-1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (experimentell) <sup>a</sup>
(10)	2072,96	2072,96	2000
(20)	4120,60	2052,64	n.b. <sup>b</sup>
(30)	6156,16	2030,56	n.b.
(40)	8164,07	2007,91	n.b.
(01)	2078,29	2078,29	2050
(02)	4132,27	2053,98	n.b.
(03)	6165,27	2033,00	n.b.
(04)	8176,67	2011,40	n.b.
(11)	4157,14	2084,18 <sup>c</sup> / 2078,85 <sup>d</sup>	n.b.
(12)	6214,73	2057,59	n.b.
(13)	8251,02	2036,29	n.b.
(21)	6215,63	2058,49 <sup>e</sup>	n.b.
(31)	8253,68	2038,05	n.b.

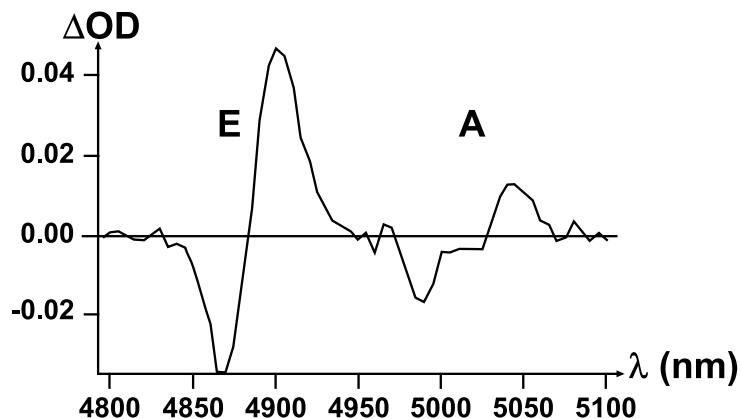
<sup>a</sup>aus Abb. 3.4 S. 32, eigene Messung

<sup>b</sup>n.b. = nicht bekannt

<sup>c</sup>in Bezug auf (10)

<sup>d</sup>in Bezug auf (01)

<sup>e</sup>in Bezug auf (11)



**Abbildung 3.9:** Transientes Spektrum von  $MnBr(CO)_5$  [121] in  $CHCl_3$ ; aufgetragen ist die optische Dichte ( $\Delta OD$ ) über die Wellenlänge:  $5000 \text{ nm} \hat{=} 2000 \text{ cm}^{-1}$ . Negative Bereiche zeigen die Depopulierung der Grundzustände von E- und  $A_1$ -Mode an. Positive Bereiche entstehen durch Besetzung der Obertöne.

$E_{diss} = 800 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ , Vorfaktoren  $a = 2,66$ ,  $b = 6,35$ ,  $c = 8,8$ , Anregungsfrequenz  $\nu = c \cdot 2000 \text{ cm}^{-1}$  und Masse  $m = m_E^{red} = 25006,508 \text{ au}$ . Zur Beschreibung der  $A_1$ -symmetrischen Qubitmode wird wieder auf die Funktion Gl. 3.7 zurückgegriffen, da die experimentell gefundene Anharmonizität schon gut mit dem genäherten Wert aus Kap. 3.4.2 übereinstimmt. Auch die Werte für Dissoziationsenergie  $E_{diss} = 17000 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$  und Anregungsfrequenz  $f = 2000 \text{ cm}^{-1}$  bleiben gleich. Die stark überhöhte Absorptionsfrequenz im Fall genäherter Parameter wird hier durch leichtes Anheben der Masse auf  $m = m_{A_1}^{red} = 13400 \text{ au}$  abgesenkt. Diese Annahme ist legitim, da bereits eine geringe Beteiligung des Bromidliganden an der Schwingung eine solche Zunahme der reduzierten Masse verursacht.

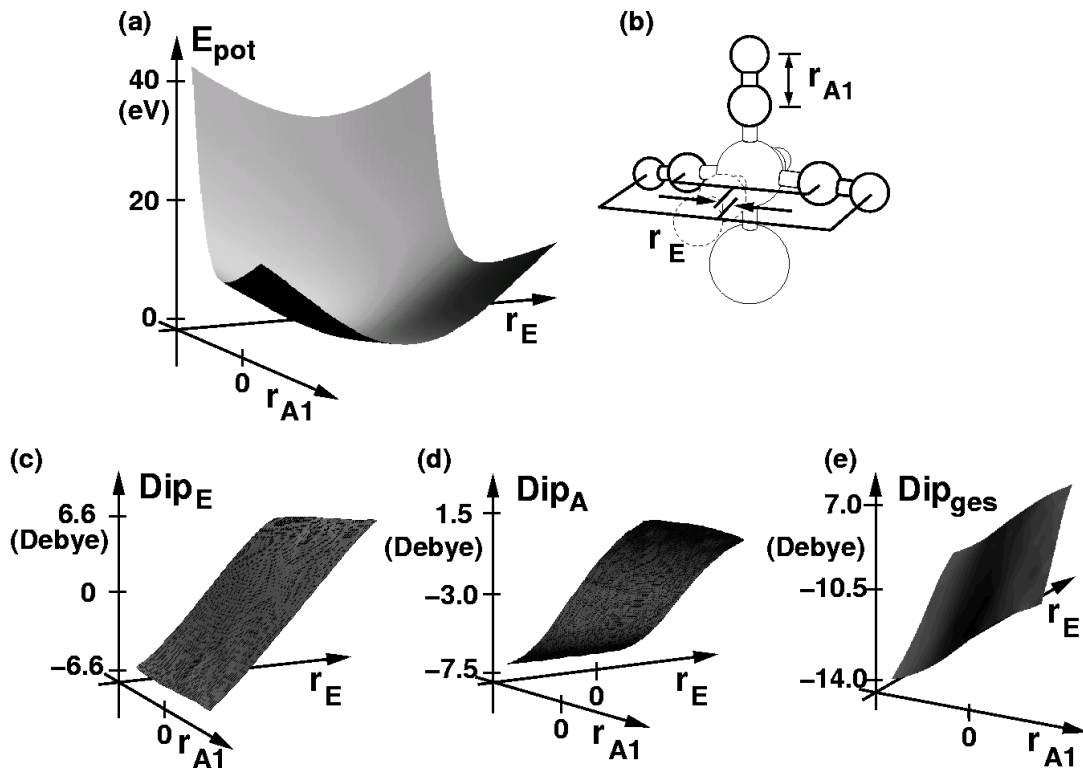
Zur Beschreibung des Qubitsystems werden mit dem resultierenden 2D-Potential (Abb. 3.10 (a)) die vierzig energetisch niedrigsten 2D-Eigenfunktionen durch Filterdiagonalisierung (Kap. 2.1.3) berechnet. Tabelle 3.2 zeigt eine Auswahl. Der fundamentale Übergang in der E-Qubitmode beträgt  $\nu_{|01\rangle \leftarrow |00\rangle} = c \cdot 2054 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit exakt an den experimentell gefundenen Wert angepasst. In der  $A_1$ -Qubitmode liegt der Wert mit  $\nu_{|10\rangle \leftarrow |00\rangle} = c \cdot 2001 \text{ cm}^{-1}$  um  $4 \text{ cm}^{-1}$  unter dem experimentellen Wert von E. Torres (Abb. 3.9), jedoch  $1 \text{ cm}^{-1}$  über der in  $CCl_4$  gefundenen Absorptionsfrequenz (Abb. 3.4, S. 32). Der berechnete Wert liegt also in einem realistischen Bereich.

Die Anharmonizität der E-symmetrischen Schwingung ergibt sich zu  $12,3 \pm 2,3 \text{ cm}^{-1}$  und beträgt im ersten Schritt  $\nu_{v1 \leftarrow v0} - \nu_{v2 \leftarrow v1} = c \cdot 14,6 \text{ cm}^{-1}$  (experimentell  $13,6 \text{ cm}^{-1}$ ). Für die A<sub>1</sub>-symmetrische Mode wird eine Anharmonizität von  $19,7 \pm 1,6 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt ( $\nu_{v1 \leftarrow v0} - \nu_{v2 \leftarrow v1} = c \cdot 18,1 \text{ cm}^{-1}$ ). Sie liegt damit etwas unter dem experimentellen Wert von  $21,9 \text{ cm}^{-1}$ . Die potenzielle Kopplung der beiden Moden ist gegenüber der Beschreibung mit genäherten Parametern kaum verändert und beträgt  $\mathcal{K} = 5 \text{ cm}^{-1}$ .

Das Übergangsdipolmoment für die E-Qubitmode berechnet sich zu  $\mu_E = 0,351 \text{ Debye} \cdot 2 = 0,702 \text{ Debye}$ <sup>7</sup> (experimentell  $0,634 \text{ Debye}$ ) und für die A<sub>1</sub>-Mode zu  $\mu_{A1} = 0,557 \text{ Debye}$  (experimentell  $0,402 \text{ Debye}$ ). In beiden Moden liegt der berechnete über dem aus der Messung (Abb. 3.4, S. 32) abgeleiteten Wert. Die Abweichungen von  $0,068 \text{ Debye}$  bzw.  $0,155 \text{ Debye}$  bewirkt eine allgemeine Verringerung der Pulsintensität, die bei einer experimentellen Realisierung durch Skalieren der Amplitude ausgeglichen werden kann. Abbildung 3.10 zeigt neben den Dipolmomentflächen für die E-Qubitmode und die A<sub>1</sub>-Qubitmode auch die Summe beider Flächen als gesamtes Dipolmoment des Qubitsystems.

---

<sup>7</sup>Der berechnete Wert bezieht sich nur auf eine Hälfte der E-Mode, das E-Qubit. Durch Verdopplung wird das Übergangsdipolmoment der vollständigen Mode erhalten, das mit dem experimentell ermittelten Wert vergleichbar ist.



**Abbildung 3.10:** Potential- und Dipolmomentflächen aus Modell II: (a) PES des Qubitsystems; (b) Definition der Auslenkungs koordinaten  $r_{A1}$  und  $r_E$  (Abstand zwischen Kohlenstoff- und Sauerstoff-Schwerpunkt), die die PES und Dipolmomentflächen (c)-(e) der Qubitbasis aufspannen. Die Auslenkung beträgt jeweils:  $-52,8 \text{ pm} \geq r_{A1} \geq 52,8 \text{ pm}$  und  $-37,4 \text{ pm} \geq r_E \geq 37,4 \text{ pm}$ .



**Tabelle 3.2:** Energien ausgewählter Eigenfunktionen des 2D-Qubitsystems in Modell II im Vergleich mit experimentellen Werten.

Zustand ( $n_{\text{AI}}n_{\text{E}}$ )	$E_n - E_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (berechnet)	$E_n - E_{n-1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (berechnet)	$E_n - E_{n-1}$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) (experimentell) <sup>a</sup>
(10)	2001,34	2001,34	2005
(20)	3984,56	1983,22	1983
(30)	5947,63	1963,07	n.b. <sup>b</sup>
(40)	7889,99	1942,36	n.b.
(01)	2054,04	2054,04	2054
(02)	4093,53	2039,49	2041
(03)	6122,51	2028,98	n.b.
(04)	8140,04	2017,53	n.b.
(11)	4060,68	2059,34 <sup>c</sup> / 2006,64 <sup>d</sup>	n.b.
(12)	6103,07	2042,39	n.b.
(13)	8135,71	2032,64	n.b.
(21)	6048,75	1988,07 <sup>e</sup>	n.b.
(31)	8016,98	1968,23	n.b.

<sup>a</sup>aus Abb. 3.9, Messung E. Torres [121]

<sup>b</sup>n.b. = nicht bekannt

<sup>c</sup>in Bezug auf (10)

<sup>d</sup>in Bezug auf (01)

<sup>e</sup>in Bezug auf (11)



# 4 Logische Operationen für das Qubitsystem

Im Folgenden werden Lichtpulse für die logischen Operationen vorgestellt, die einen universellen Satz (siehe Anhang A) von Quantengattern für die in Kap. 3.3 gewählte Qubitbasis bilden. Im Vorfeld der Pulsoptimierung sind jedoch einige praktische Aspekte zu berücksichtigen (Kap. 4.1), um hocheffiziente Gatterpulse zu erhalten. Ein Vergleich der resultierenden Laserfelder bezüglich Struktur, Frequenzverteilung und Schaltmechanismen ermöglicht bereits Vorhersagen für andere potentielle Qubitsysteme.

## 4.1 Betrachtung praktischer Aspekte der Durchführung von Optimierungen

Von zentraler Bedeutung bei der Optimierung von Lichtpulsen für logische Operationen ist die Wahl der Gesamtpulsdauer  $T$ . Diese ist im MTOCT-Funktional (Gl. 2.31, S. 15) ein konstanter Parameter und wird dementsprechend nicht mitoptimiert. Dennoch ist die Dauer direkt mit der Frequenzauflösung  $\Delta\omega$  eines Lichtpulses verknüpft (siehe Anhang D). Numerisch wird dieser Zusammenhang durch die Energie-Zeit-Unschärfe<sup>1</sup> wie folgt beschrieben:

$$\Delta\omega \geq \frac{1}{2\pi \cdot c \cdot T} . \quad (4.1)$$

Bei Gattern, die ausschließlich einen Populationstransfer<sup>2</sup> erfordern (Flip-Gatter), ergibt sich die benötigte Auflösung aus der energetischen Lage der Qubitbasiszustände und der zugehörigen Obertöne sowie Kombinationsmoden. Daraus resultiert eine bestimmte Mindestpulsdauer, um die fraglichen Übergänge gegeneinander zu diskriminieren und die Energie auf die relevanten Frequenzen zu fokussieren. Die Frequenzauflösung des  $\sin^2$ -förmigen Ausgangspulses gibt

---

<sup>1</sup> $\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t}$

<sup>2</sup>Populationstransfer = Besetzungsumverteilung

dabei die minimale Bandbreite bei gegebener Pulslänge vor. Bei der Optimierung erhält der Puls jedoch meist eine Struktur mit kürzeren Subpulsen, welche einzeln betrachtet eine wesentlich breitere Frequenzverteilung besitzen als der Ausgangspuls. Durch Interferenz kann dennoch eine schmale Pulsform im Frequenzraum resultieren (siehe Abb. 4.12, S. 75).

Eine Einschätzung der gewählten Pulsdauer ist durch Vergleich der Gesamtenergien optimierter Pulse möglich. Diese richten sich in erster Linie nach der Größe des Dipolmoments, über das der Puls mit dem Molekül wechselwirkt. Je kürzer dieser in der Zeitdomäne wird, desto breiter ist er im Frequenzraum. Um die relevanten Übergangsfrequenzen mit der gleichen Intensität anzusprechen wie ein optimaler Puls, muss ein kürzerer Puls insgesamt eine höhere Energie besitzen. Um trotz breiterer Frequenzverteilung und höherer Energie die Anregung von Obertönen zu verhindern, können entsprechende Frequenzen durch Interferenz von Subpulsen unterdrückt werden (vgl. Abb. 4.12). In anderen Bereichen des Spektrums, die nicht mit dem Qubitsystem interagieren, verbleibt jedoch noch Energie und der Puls verliert infolgedessen an Effizienz. Daher kann die Gesamtpulsenergie zusammen mit der Schalteffizienz beim Vergleich von Pulsen zur Beurteilung der gewählten Pulsdauer herangezogen werden.

Die Kontrolle der Phasenbeziehung von Basiszuständen hängt dagegen nicht direkt von der Dauer eines Pulses ab. Vielmehr beeinflusst dessen relative Phase  $\Delta\text{CEP}$ <sup>3</sup> die Phasenentwicklung der Qubits während der Laser-Molekül-Wechselwirkung [66, 126]. U. Troppmann konnte in einem parametrischen Zwei-Qubit-System am Beispiel eines Hadamard-Gatters zeigen, dass nur der optimierte Puls ( $\Delta\text{CEP} = 0$ ) alle erforderlichen Transformationen richtig steuert. Gleiche Pulse mit identischer Einhüllenden und einer  $\Delta\text{CEP}$  von  $0,5\pi$  bzw.  $1\pi$  können dagegen nur einen Teil des Hadamard-Gatters ausführen.

Bei der Optimierung von Quantengattern, die die Phase der Basiszustände kontrollieren, ergibt sich mit dem Standard-MTOCT-Algorithmus (Gl. 2.31, S. 15) ein grundsätzliches Problem, da das Optimierungsziel die relative Phase zwischen den Qubits nicht berücksichtigt. Um trotzdem phasenrichtige Gatter zu erzeugen, wird statt der Standard-Basis der vier einzelnen Qubitzustände eine Fourier-Basis aus Superpositionszuständen verwendet.

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{4}} (|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \\ & \frac{1}{\sqrt{4}} (|00\rangle + |01\rangle - |10\rangle - |11\rangle) \\ & \frac{1}{\sqrt{4}} (|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle) \end{aligned}$$

---

<sup>3</sup>CEP = „Carrier-Envelope-Phase“, siehe Kap. 2.1.4

$$\frac{1}{\sqrt{4}} (|00\rangle - |01\rangle - |10\rangle + |11\rangle)$$

Durch diese Definition der Ausgangs- und Zielzustände kann auch im MTOCT-Funktional Gl. 2.31 die Phase in das Optimierungsziel mit einbezogen werden. Dennoch ist die Optimierung auf diese Weise unbefriedigend, da der Algorithmus keine direkte Kontrolle über die relative Phase  $\Delta\text{CEP}$  des Pulses besitzt. Die Folge ist, dass die Güte innerhalb mehrerer Iterationen oszilliert und eine Konvergenz der Optimierung ausbleibt. Daher kombinierte U. Troppmann den in Kap. 2.1.4 vorgestellten MTOCT-Algorithmus mit der von Palao und Kosloff vorgestellten Methode zur Kopplung der Qubitphasen. Die Definition des Kontrollziels  $F(\tau)$  für zwei Übergänge  $k$  und  $l$  lautet in dieser Variante des MTOCT-Funktional

$$F(\tau) = |\tau|^2 = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \langle \psi_{il}(T) | \phi_{fl} \rangle \langle \phi_{fk} | \psi_{ik}(T) \rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N c_l^* c_k. \quad (4.2)$$

Da  $F(\tau)$  reell ist, kann es direkt maximiert werden. Es wird dann maximal, wenn in den beiden komplexen Koeffizienten  $c_l = |c_l|e^{i\varphi_l}$  und  $c_k = |c_k|e^{i\varphi_k}$  die gleiche Phase  $\varphi_l = \varphi_k$  vorliegt. Auf diese Weise wird die Phasenkorrelation mit optimiert.

Der phasenkorrelierte MTOCT-Algorithmus und die Fourier-Basis ermöglichen bei der Optimierung eines Hadamard-Gatters im Allgemeinen das Erreichen der Konvergenz bereits innerhalb der ersten hundert Iterationen. Für die Güte ist gerade bei dieser logischen Operation auch die Pulsdauer entscheidend, da Phase und Populationstransfer simultan kontrolliert werden müssen. Um in diesem Fall eine günstige Pulsdauer abzuschätzen, wird die freie Entwicklung (ohne Lasereinwirkung) der Qubitbasiszustände analysiert. Zeitspannen, in denen die Superpositionszustände  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |01\rangle)$  und  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |11\rangle)$  für ein Hadamard-Gatter auf dem ersten Qubit bzw.  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle)$  und  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |11\rangle)$  für ein Hadamard-Gatter auf dem zweiten Qubit genau entgegengesetzte Phasen erreichen, haben sich als günstige Pulsdauern erwiesen.

Neben der Pulsdauer ist der Begrenzungsfaktor  $\alpha_0$  eine frei wählbare Größe, die während der Optimierung nicht verändert wird. Dennoch hat auch dieser Faktor erheblichen Einfluss auf die resultierende Pulsstruktur, da er die Amplitudenvariation des E-Felds einschränkt. Für Optimierungen im Zwei-Qubit-System des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  hat sich gezeigt, dass mit den verwendeten Pulsdauern ein  $\alpha_0$ -Wert unter 10 komplex strukturierte Laserfelder mit sehr hohen Intensitäten erzeugt. Schalteffizienzen um 90 % lassen sich so leicht erreichen, jedoch ist die Optimierung dann nur schwer kontrollierbar, sodass sie selten konvergiert. Dies verhindert letztendlich eine Steigerung der Effizienz auf  $> 99\%$ . Darüber

hinaus sind diese Laserfelder aufgrund ihrer komplexen Struktur experimentell kaum realisierbar. Die Verwendung höherer  $\alpha_0$ -Werte schränkt die Variation der Amplitude stärker ein, sodass einfachere Pulsformen resultieren. Die nachfolgend vorgestellten Gatterpulse sind alle mit  $\alpha_0 = 30$  optimiert.

## 4.2 Optimierte Gatterpulse

Die Laserfelder für die logischen Operationen des universellen Satzes von Quantengattern (NOT, CNOT, II und Hadamard (Anhang A)) werden im Folgenden getrennt nach Pulsen zur Manipulation der E-symmetrischen Qubitmode und Pulsen zum Schalten der A<sub>1</sub>-symmetrischen Qubitmode vorgestellt. Alle wurden unter Einbeziehung der gesamten Qubitbasis zu globalen Quantengattern optimiert. Als solche induzieren sie für jeden möglichen Zustand der Basis den richtigen Übergang. Die Gesamtenergien der Pulse sind für einen Laserfokus von 40  $\mu\text{m}$  Durchmesser berechnet. Dies entspricht dem bei experimentellen Arbeiten von Ventalon *et al.* [127] angegebenen Wert.

Für alle Gatter wird das elektrische Feld und das zeitaufgelöste Frequenzspektrum (XFROG-Diagramm, siehe auch Kap. 2.1.4) des optimierten Lichtpulses gezeigt. Das Farbschema des XFROGs entspricht dabei einer linearen elfstufigen Skala der Amplitude im Frequenzraum, sodass sich z.B. die spektrale Halbwertsbreite (Frequenzbandbreite) abschätzen lässt. Die Schaltmechanismen veranschaulichen die Besetzungsumverteilung während der Laseranregung in Abhängigkeit der möglichen Ausgangszustände. Auch die Population der jeweils nächsten Obertöne und Kombinationsmoden ist in den Graphen der Schaltmechanismen als schwarze Linien dargestellt. Die Effizienz eines Gatters wird für jeden Übergang in Prozent angegeben. Die Breiten der Diagramme sind proportional zur jeweiligen Pulsdauer gewählt.

### 4.2.1 Universeller Satz für die E-Mode (Modell I)

Bei der Optimierung der Gatter erfordern die verschiedenen logischen Operationen eine individuelle Wahl der Gesamtpulsdauern. Für die vier Gatter des universellen Satzes zum Schalten der E-symmetrischen Qubitmode liegen sie im Bereich 5000 fs bis 8990 fs. Die optimierten Pulse besitzen Gesamtenergien unter 0,1  $\mu\text{J}$  und erreichen Schalteffizienzen über 99,1 %.

Am Beispiel der NOT-Operation wird die Auswirkung verschiedener Pulsdauern auf Pulsstruktur und Schalteffizienz veranschaulicht. Für die anderen drei Gatter werden ausschließlich Pulse gezeigt, die bei möglichst kurzer Dauer und hoher Effizienz eine einfache Pulsstruktur besitzen. Im Zusammenhang mit

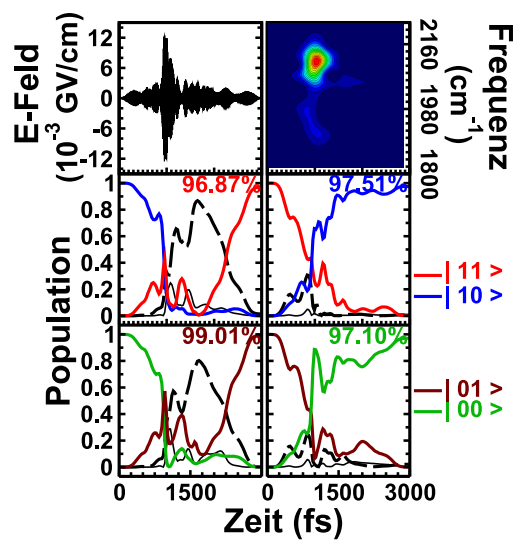
dem NOT- und dem CNOT-Gatter werden zudem Parallelen und Unterschiede im Qubitsystem des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  und dem bereits umfassend von Tesch und Troppmann untersuchten Modellsystem Acetylen [21–24] diskutiert.

### NOT<sub>E</sub>

Das logische NOT<sub>E</sub>-Gatter induziert im E-Qubit – ungeachtet seines Zustands – den Übergang  $|0\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ . Zudem muss das Schalten unabhängig vom A<sub>1</sub>-Qubit erfolgen. Dieses Ziel kann mit Pulsen unterschiedlicher Dauer erreicht werden. Abbildung 4.1 zeigt beispielsweise einen Puls von 3000 fs. Die zeitliche Entwicklung des elektrischen Felds weist dabei eine komplexe Struktur mit vielen kurzen Subpulsen auf, die stark in Dauer und Intensität variieren. Die maximale Intensität beträgt  $203,74 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$  bei einer Gesamtpulsenergie von  $1,019 \mu\text{J}$ . Zugehörige Mechanismen offenbaren einen vielstufigen Schaltvorgang mit starker intermediärer Beteiligung der Schwingungsobertöne bzw. Kombinationsmoden, der in einer Schalteffizienz von 97 % bis 99 % resultiert.

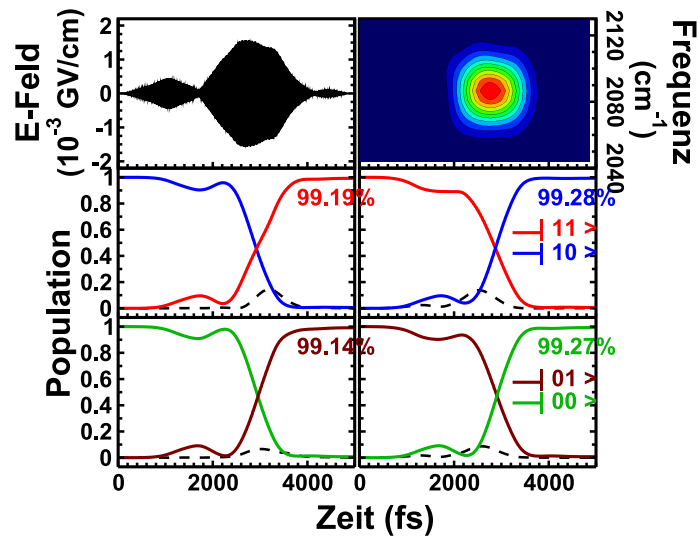
Dagegen führt die Optimierung eines 5000 fs-Pulses für dieselbe Operation zu einem vergleichsweise einfach strukturierten Puls (Abb. 4.2). Er besteht aus drei deutlich separierten Subpulsen: einem schwachen Vorpuls, gefolgt von einem wesentlich intensiveren Hauptpuls und einem sehr schwachen Nachpuls. Die XFROG-Darstellung, erzeugt mit einem Referenzpuls von 291 fs, zeigt ausschließlich den Hauptpuls aufgrund der Intensitätsverhältnisse zwischen den Pulsen. Die Trägerfrequenz beträgt  $2080 \text{ cm}^{-1}$  mit einer spektralen Breite von  $40 \text{ cm}^{-1}$  (Halbwertsbreite). Damit liegt sie zwischen den Frequenzen der für das NOT<sub>E</sub> relevanten Übergänge  $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$  ( $2078 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  ( $2084 \text{ cm}^{-1}$ ), erfasst sie aber dennoch beide. Die maximale Pulsintensität ist mit  $3,27 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ , wie auch die Gesamtpulsenergie von  $0,097 \mu\text{J}$ , wesentlich geringer als beim NOT-Puls mit 3000 fs. Die Schalteffizienz liegt dagegen mit  $> 99,1\%$  in allen vier Übergängen über der des kurzen Pulses. Die Mechanismen zeigen einen adiabatischen, direkten Schaltvorgang. Intermediäre Obertonanregung wird nahezu vollständig unterdrückt. Nur ein kleiner Teil der Population gelangt in den jeweiligen ersten Oberton  $|02\rangle$  bzw.  $|12\rangle$ . Beide werden aber zum Ende des NOT<sub>E</sub>-Pulses wieder vollständig entleert.

Der direkte, einfache Mechanismus für das NOT-Gatter ist eine Folge der geringen Anharmonizität, die zu nahezu identischen Schaltfrequenzen für die vier relevanten Übergänge führt. Dies ist ein Vorteil des im  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  definierten Qubitsystems gegenüber anderen wie z. B. dem Vorgängermodell in Acetylen [24].



**Abbildung 4.1:** 3000 fs-Puls für das NOT<sub>E</sub>-Gatter; das E-Feld (oben links) und das XFROG-Diagramm (oben rechts) zeigen die komplexe Struktur des Pulses; die Schaltmechanismen (unten) für die vier möglichen Ausgangszustände lassen vielstufige Vorgänge bei der Besetzungsumverteilung mit intermediärer Population mehrerer Obertöne (schwarz) erkennen.





**Abbildung 4.2:** 5000 fs-Puls für das NOT<sub>E</sub>-Gatter; der einfach strukturierte Puls mit drei Subpulsen (oben links) besitzt ein schmales Frequenzband, das vorwiegend die zwei relevanten Frequenzen  $2078\text{ cm}^{-1}$  und  $2084\text{ cm}^{-1}$  umfasst (oben rechts); dementsprechend sind die Schaltvorgänge direkt (mitte und unten) und Obertonanregung (gestrichelte schwarze Linie) findet kaum statt.

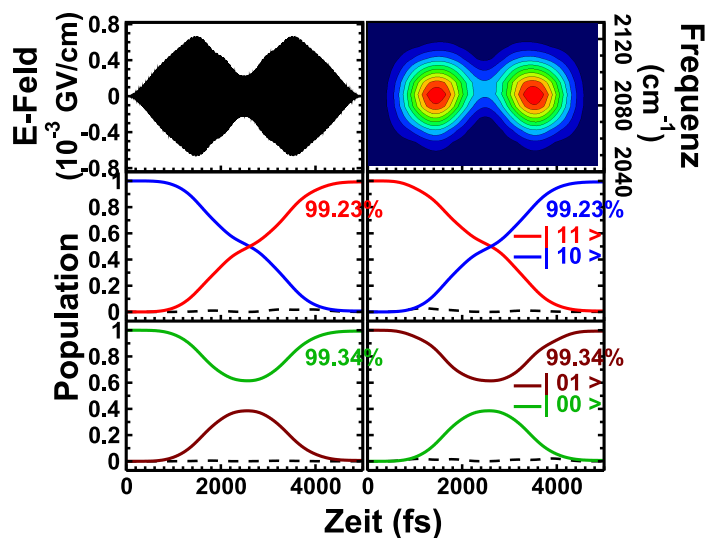
## CNOT<sub>E</sub>

Das „*controlled* NOT<sub>E</sub>“ manipuliert die E-Mode in Abhängigkeit von der A<sub>1</sub>-Mode, die als Kontroll-Qubit fungiert. So wird in der E-Mode nur dann eine NOT-Operation durchgeführt, wenn sich die A<sub>1</sub>-Mode im Zustand  $|1\rangle$  befindet. Somit muss der Übergang  $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  geschaltet werden, während in  $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$  kein Nettotransfer stattfinden darf. Das für diese Aufgabe optimierte Laserfeld besitzt eine zeitlich symmetrische Doppelpulsstruktur, wie E-Feld und XFROG-Diagramm (Abb. 4.3) zeigen. Seine Schalteffizienz liegt über 99,2 %.

Bei einer Pulsdauer von 5000 fs erfordert das CNOT<sub>E</sub>-Gatter ein E-Feld mit maximaler Amplitude von 0,00067 GV/cm, was einer Intensität von  $6,25 \cdot 10^8$  W/cm<sup>2</sup> entspricht. Die Energie des CNOT<sub>E</sub>-Pulses beträgt 0,031 μJ und liegt damit deutlich unter der experimentell für geformte Lichtpulse im mittleren IR erreichten Pulsenergie von 2,2 μJ [127]. Die Zentralfrequenz der beiden Subpulse liegt bei 2083 cm<sup>-1</sup> mit einer spektralen Halbwertsbreite von 37 cm<sup>-1</sup>. Die Trägerfrequenz entspricht nahezu exakt der Frequenz des Übergangs  $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  von 2084 cm<sup>-1</sup>. Dieser ist nur um 6 cm<sup>-1</sup> gegenüber dem nicht zu schaltenden Übergang  $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$  bei 2078 cm<sup>-1</sup> verschoben. Daher werden die beiden Übergänge nicht durch ihre Frequenz voneinander unterschieden, was sich in den Mechanismen (Abb. 4.3 mitte und unten) widerspiegelt. So wird die Population der Ausgangszustände  $|10\rangle$  und  $|11\rangle$  adiabatisch in die entsprechenden Zielzustände überführt. Ebenso beeinflusst das Laserfeld auch die Qubitzustände  $|00\rangle$  und  $|01\rangle$  mit dem Kontroll-Qubit in  $|0\rangle$ . In allen vier Fällen induziert der erste Subpuls die Bildung der intermediären Superpositionszustände  $(a_1|00\rangle + a_2|01\rangle)e^{i\phi_1}$  und  $(b_1|10\rangle + b_2|11\rangle)e^{i\phi_2}$ . Diese werden durch ihre Phasenentwicklung  $\phi_1$  und  $\phi_2$  voneinander unterschieden. Der zweite Subpuls vervollständigt den Populationstransfer für die Zustände  $|10\rangle$  und  $|11\rangle$ , wogegen er die Population bei  $|00\rangle$  und  $|01\rangle$  wieder in die jeweiligen Ausgangszustand zurück transferiert. Daher ist der Nettoumsatz in diesen Zuständen für den CNOT<sub>E</sub>-Puls null, wie es für die CNOT-Operation erforderlich ist. Obertonanregungen spielen bei diesem Prozess keine Rolle.

Der CNOT<sub>E</sub>-Puls für das MnBr(CO)<sub>5</sub> hat eine große strukturelle Ähnlichkeit mit dem 800 fs CNOT-Puls, der für das erste Modellsystem Acetylen [24] optimiert wurde. In beiden Fällen ergibt sich ein zeitlich symmetrischer Pulszug aus zwei Subpulsen. Die Abstände der relevanten Übergangsfrequenzen sind in den zwei Molekülen jedoch sehr unterschiedlich. Im MnBr(CO)<sub>5</sub> beträgt der aufzulösende Frequenzabstand des CNOT-Gatters aufgrund der geringen potentiellen Kopplung nur  $\mathcal{K} = 6$  cm<sup>-1</sup>. Daher werden die Übergänge in diesem Fall mit Hilfe der Phasenentwicklung unterschieden. Dagegen kann die Unterscheidung im Acetylen-Modell über den Frequenzunterschied (120 cm<sup>-1</sup>) erfolgen. Dies zeigt

sich in den Schaltmechanismen der Zustände  $|00\rangle$  und  $|01\rangle$ , die im Qubitsystem des Acetylens über die gesamte Pulsdauer vollkommen unbeeinflusst bleiben. Die unterschiedlichen Abstände der Schwingungsniveaus wirken sich allerdings nur auf die Kontroll-Mechanismen der nicht zu schaltenden Zustände aus. Die Mechanismen für den Populationstransfer zeigen in beiden Molekülen das gleiche adiabatische Schaltverhalten.



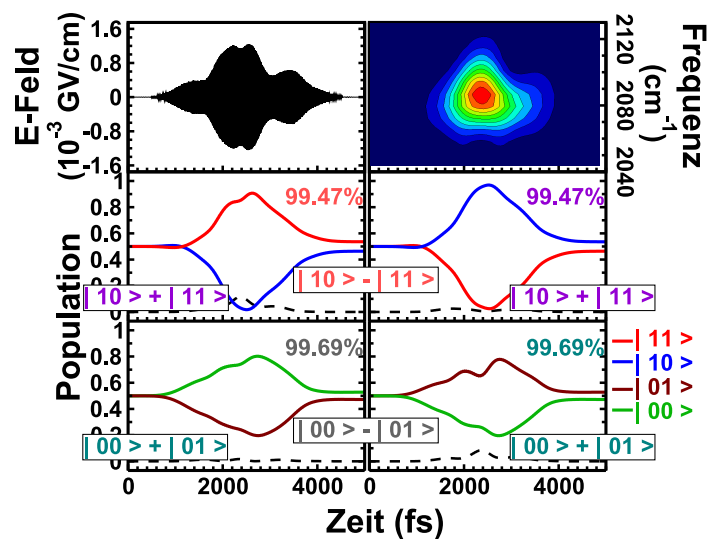
**Abbildung 4.3:** 5000 fs-Puls für das  $\text{CNOT}_E$ -Gatter; der zeitlich symmetrische Puls besteht aus zwei Subpuls (oben links), deren Spektrum (oben rechts) neben der relevanten Frequenz  $2084\text{ cm}^{-1}$  auch intensive Anteile bei  $2078\text{ cm}^{-1}$  enthält; in den vier zugehörigen Schaltvorgängen (mitte und unten) ist die Anregung der Obertöne (gestrichelte Linie) vernachlässigbar.

## $\Pi_E$

Beim Quantencomputing erfolgt eine Manipulation der Information, die in der relativen Phase der Qubits kodiert ist, über das Quantengatter  $\Pi$ . Die Optimierung wird in der Fourier-Basis (siehe Anhang A) ausgeführt, die sich aus Linearkombinationen der Basiszustände ergeben. Der für diese Operation auf dem E-Qubit berechnete Lichtpuls (Abb. 4.4) erreicht Schalteffizienzen von  $> 99,4\%$ . In der Struktur seines elektrischen Felds sind vier, sich überlagernde Subpulse erkennbar. Die zwei intensiven, stark überlappenden Hauptpulse werden dabei von einem schwachen Vor- und einem etwas intensiveren Nachpuls flankiert. Die Gesamtenergie des Pulses beträgt  $0,057\text{ }\mu\text{J}$ . Das XFROG-Diagramm zeigt die

beiden Hauptpulse als einen leicht strukturierten Puls mit einer Frequenzbandbreite von ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Vor- und Nachpuls sind aufgrund der relativ geringen Intensitäten im XFROG nicht bzw. nur diffus zu erkennen.

Während des Schaltvorgangs ändert sich die Zusammensetzung des vorgegebenen Superpositionszustands durch intermediären Populationstransfer. Zum Ende des Gatters stellt der Nachpuls die Populationsverteilung des Ausgangszustands fast vollständig wieder her. Die Schaltmechanismen (Abb. 4.4 mitte und unten) zeigen außerdem eine geringe intermediäre Obertonanregung.



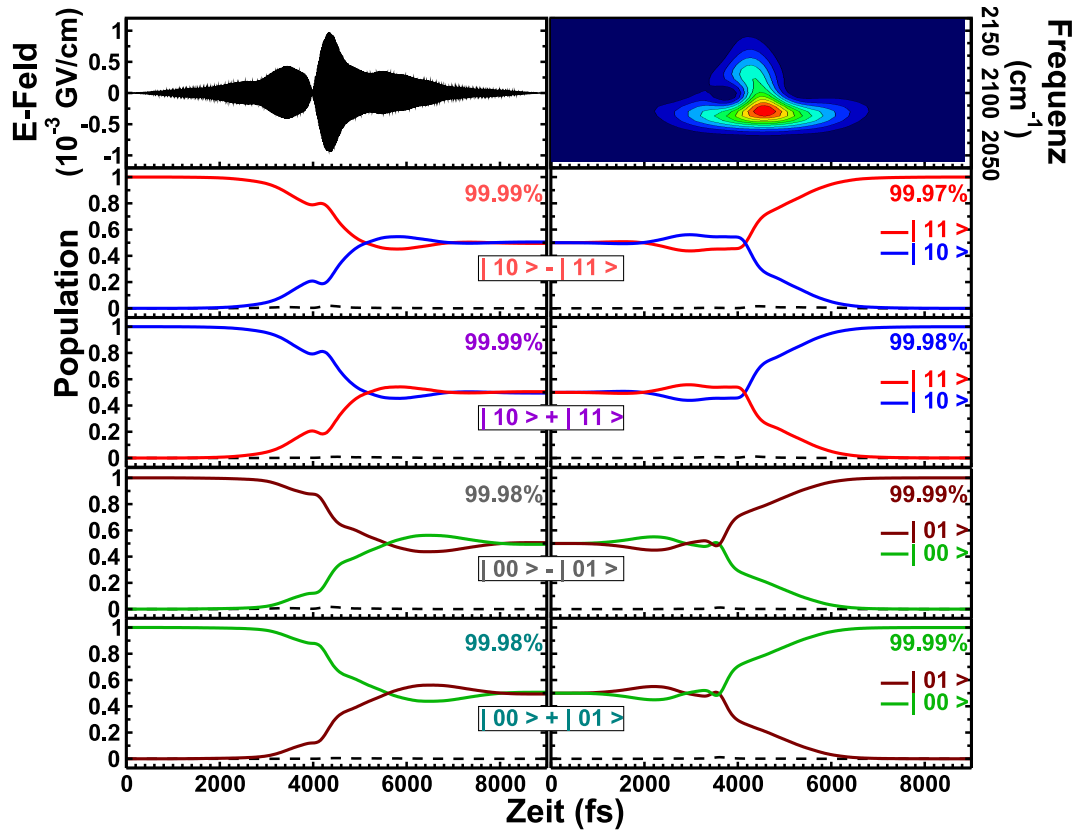
**Abbildung 4.4:** 5000 fs-Puls für das  $\Pi_E$ -Gatter; elektrisches Feld (oben links) und XFROG-Diagramm (oben rechts); als Ausgangs- und Zielzustände dienen die zwei positiven und die zwei negativen Superpositionen der Qubitbasis (mitte und unten).

### Hadamard ( $\text{Had}_E$ )

Die Hadamard-Transformation kontrolliert gleichzeitig die Phase der Wellenfunktion und einen Populationstransfer. Sie dient dazu, Überlagerungszustände zu erzeugen (siehe Gl. 2.40, S. 22) bzw. wieder aufzulösen. Bei der Pulsoptimierung für diese Operation werden Überlagerungen von zwei bzw. vier Qubitbasiszuständen (siehe Anhang A) als Ausgangs- und Zielwellenfunktionen eingesetzt. Der MTOCT-Algorithmus mit Phasenkorrelation im Kontrollziel (Gl. 4.2, S. 51) ermöglicht hier eine schnelle Konvergenz. Um eine günstige Pulsdauer für das  $\text{Had}_E$  zu ermitteln, wird in der freien Phasenentwicklung die Zeitspanne

bestimmt, in der die Zustände  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle)$  und  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |11\rangle)$  entgegengesetzte Phasen entwickeln. Da die beiden sehr ähnliche Frequenzen besitzen, ergibt sich dabei für das Had<sub>E</sub> eine vergleichsweise lange Pulsdauer von 8991 fs.

Der in Abb. 4.5 gezeigte Had<sub>E</sub>-Puls besteht aus zwei klar getrennten Pulseinheiten, die ihrerseits aus mehreren stark überlagerten Pulsen zusammengesetzt sind. Bei einer maximalen Intensität von  $1,27 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$  beträgt die Gesamtpulsenergie  $E_{ges} = 0,024 \mu\text{J}$ . Das XFROG-Diagramm – erzeugt mit einem Referenzpuls von 484 fs – zeigt einen weitgehend unstrukturierten Puls, dessen schmales Frequenzband sich mit dem intensiven Subpuls bei 4500 fs auf ca.  $35 \text{ cm}^{-1}$  ausweitet. Die Hauptfrequenz von  $2084 \text{ cm}^{-1}$  entspricht einem der beiden relevanten Übergänge  $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  und ist gegenüber dem zweiten  $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$  ( $2078 \text{ cm}^{-1}$ ) um  $6 \text{ cm}^{-1}$  blau-verschoben. Der Puls erreicht eine Schalteffizienz von  $>99,9\%$  in allen acht Übergängen. Intermediäre Obertonanregung ist dabei kaum erkennbar. Alle Schaltmechanismen zeigen eine leichte Oszillation, die den adiabatischen Populationstransfer stört und zu einer geringfügigen temporären Besetzungsinversion führt. Analoge Schaltvorgänge haben bei diesem Had<sub>E</sub>-Gatter starke Ähnlichkeit. Besitzt das passive Qubit zudem den selben Wert, z. B.  $|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |01\rangle)$  und  $|01\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |01\rangle)$ , gleichen sie sich sogar vollkommen.



**Abbildung 4.5:** 8991 fs-Puls für das  $\text{Had}_E$ -Gatter; im E-Feld (oben links) ist bei 4000 fs eine scharfe Trennung der zwei Untereinheiten des Pulses zu erkennen; das X-FROG-Diagramm (oben rechts) zeigt diese Unterteilung nicht; bei den Schaltmechanismen der acht optimierten Übergänge ist eine Populierung der jeweiligen Obertöne (schwarze gestrichelte Linien) vernachlässigbar.

### 4.2.2 Universeller Satz für die $A_1$ -Mode (Modell I)

Die Gatterpulse für die  $A_1$ -symmetrische Qubitmode des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  sind wie im E-Qubit so optimiert, dass sie bei möglichst kurzer Dauer und hoher Effizienz eine einfache Pulsstruktur besitzen. Als direkte Folge ergeben sich adiabatische, weiche Schaltmechanismen. Die Effizienzen der vier Gatter liegen allesamt oberhalb 99,3 %. Bei Pulsdauern von 7000 fs bis 9000 fs betragen die Gesamtpulsenergien maximal  $0,09 \mu\text{J}$ .

#### $\text{NOT}_{A_1}$

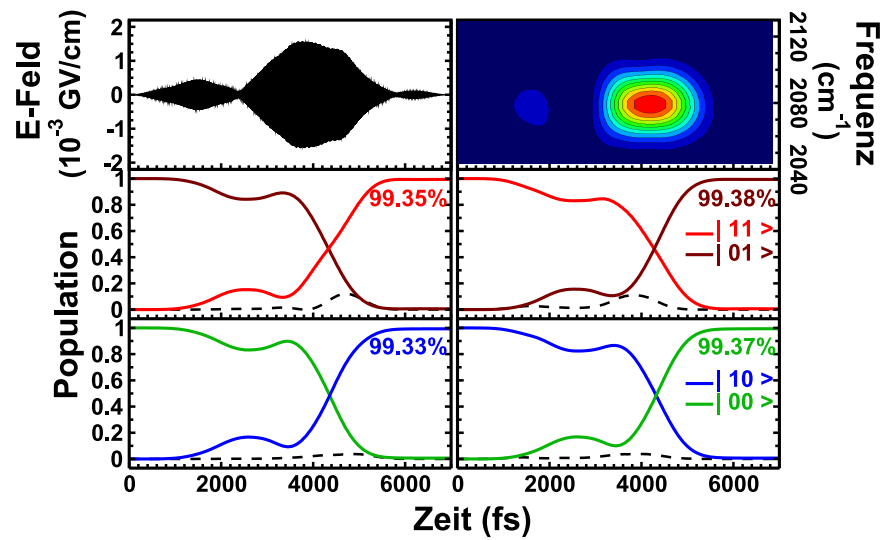
Das unbedingte Schaltgatter für das  $A_1$ -Qubit,  $\text{NOT}_{A_1}$ , umfasst die Übergänge  $|00\rangle \leftrightarrow |10\rangle$  ( $2073 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $|01\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  ( $2079 \text{ cm}^{-1}$ ). Durch Optimierung eines 7000 fs-Pulses (Abb. 4.6) wird eine dem  $\text{NOT}_E$  nahezu identische Pulsstruktur mit drei deutlich separierten Subpuls erhalten. Die Gesamtpulsenergie beläuft sich auf  $0,089 \mu\text{J}$ . Der intensive Hauptpuls besitzt eine maximale Intensität von  $1,93 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ .

Die Zentralfrequenz des  $\text{NOT}_{A_1}$ -Pulses beträgt  $2076 \text{ cm}^{-1}$  und liegt somit mittig zwischen den zwei relevanten Übergangsfrequenzen. Er erfasst beide durch seine spektrale Breite von ca.  $40 \text{ cm}^{-1}$ . Der Umfang beteiligter Frequenzen spiegelt sich auch in der unterschiedlich starken intermediären Anregung der Obertöne wider. So kommt es zu einer deutlich erkennbaren vorübergehenden Populierung des Zustands  $|21\rangle$ , da der Hauptpuls noch ca. 25 % der Maximalamplitude bei der Frequenz  $2058 \text{ cm}^{-1}$  besitzt, was dem Übergang  $|11\rangle \leftrightarrow |21\rangle$  entspricht. Die Frequenz  $2053 \text{ cm}^{-1}$  ( $|10\rangle \leftrightarrow |20\rangle$ ) ist dagegen kaum noch im Frequenzband des Pulses vertreten. Die zwischenzeitliche Besetzung des Zustands  $|20\rangle$  findet daher nur zu einem vernachlässigbaren Prozentsatz statt.

Der  $\text{NOT}_{A_1}$ -Puls schaltet die vier optimierten Übergänge mit Effizienzen über 99,3 %. Die Schaltmechanismen zeigen, dass der vom Vorpuls eingeleitete Populationstransfer durch den Hauptpuls in einem adiabatischen Schritt vervollständigt wird. Die geringen Anteile der Population, die den Zielzustand nicht erreichen, verbleiben vorwiegend im Ausgangszustand.

#### $\text{CNOT}_{A_1}$

Im Gegensatz zum  $\text{NOT}_{A_1}$ -Gatter müssen die relevanten Übergänge beim  $\text{CNOT}_{A_1}$  gegeneinander diskriminiert werden. So gilt es den Übergang  $|01\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  ( $2073 \text{ cm}^{-1}$ ) effizient zu schalten, ohne einen effektiven Populationstransfer im Übergang  $|00\rangle \leftrightarrow |10\rangle$  ( $2079 \text{ cm}^{-1}$ ) mit dem Kontroll-Qubit in „0“ zu induzieren. Der geringe spektrale Abstand, der sich für das  $\text{NOT}$ -Gatter vereinfachend auswirkte, erfordert dabei ein besonders hohes Auflösungsvermögen.



**Abbildung 4.6:** 7000 fs-Puls für das NOT<sub>A1</sub>-Gatter; das E-Feld (oben links) weist drei Subpulse auf; aufgrund der Intensitätsverhältnisse sind im XFROG-Diagramm (Referenzpulsdauer: 315 fs) nur Vor- und Hauptpuls zu sehen (oben rechts); die optimierten Schaltvorgänge (mitte und unten) zeigen eine geringe Obertonanregung (gestrichelte schwarze Linie).



Der für das  $\text{CNOT}_{\text{A1}}$  optimierte 7000 fs-Puls (Abb. 4.7) besitzt nicht die ausgeprägte Doppelpuls-Struktur des  $\text{CNOT}_{\text{E}}$ . Er besteht dagegen aus mehreren Subpulsen nahezu gleicher Intensität ( $5,18 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ), die stark überlagert sind. Seine Gesamtenergie beträgt  $0,037 \mu\text{J}$ . Die Hauptfrequenz des Pulses von  $2080 \text{ cm}^{-1}$  liegt nur geringfügig oberhalb des zu schaltenden Übergangs. Aufgrund der Bandbreite von ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$  wird die Frequenz  $2073 \text{ cm}^{-1}$  in der Intensitätsverteilung nicht vollständig unterdrückt, wodurch es zu einem Populationsaustausch zwischen  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$  kommt. Die erste Hälfte des  $\text{CNOT}_{\text{A1}}$ -Pulses erzeugt somit ebenfalls – wie der  $\text{CNOT}_{\text{E}}$ -Puls – bei allen vier Schaltvorgängen Superpositionszustände. Die zweite Hälfte des Pulses führt den Schaltvorgang für die Zustände  $|01\rangle$  und  $|11\rangle$  adiabatisch zu Ende. Für die Überlagerung der Zustände mit dem Kontroll-Qubit in „0“ induziert die zweite Pulshälfte dagegen einen Rücktransfer der Population in die Ausgangszustände  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$ . Auf diese Weise erreicht der gesamte Puls eine Schalteffizienz von  $> 99,8 \%$ .

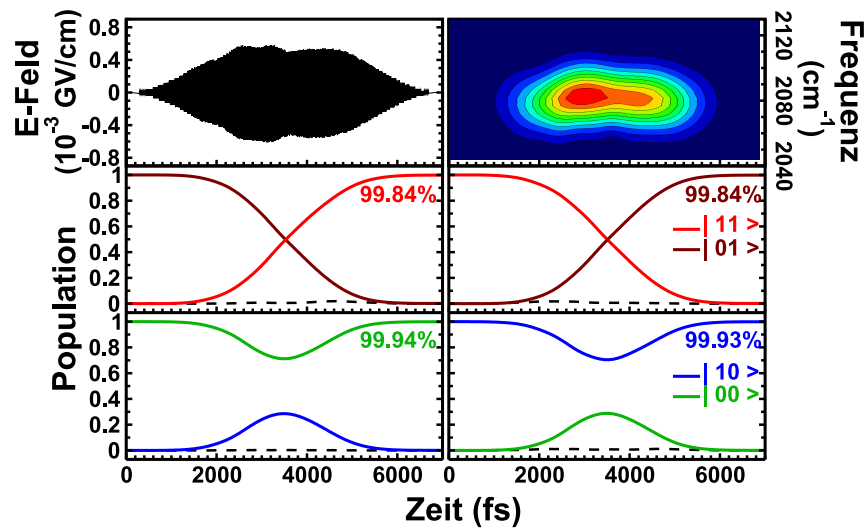
Obwohl E-Feld und XFROG-Diagramm (Referenzpuls: 315 fs) eine asymmetrische Strukturierung mit mehreren Subpulsen erahnen lassen, zeigen die Schaltmechanismen einen stufenlosen, zeitlich symmetrischen Populationstransfer. Aufgrund der schmalen Bandbreite und der hohen Zentralfrequenz besitzt der  $\text{CNOT}_{\text{A1}}$ -Puls keine nennenswerten Intensitäten bei Frequenzen unterhalb  $2060 \text{ cm}^{-1}$ . Daher ist in allen vier Übergängen keine Obertonanregung zu beobachten.

## $\Pi_{\text{A1}}$

Das  $\Pi_{\text{A1}}$ -Gatter dient der Manipulation von Information, die in der Phase des  $\text{A1}$ -Qubits kodiert ist. Wie zuvor beim Phasengatter des E-Qubits werden Linearkombinationen der Basiszustände als Ausgangs- und Zielzustände (siehe Anhang A) verwendet, um die Kontrolle der globalen Phasenverschiebungen der beteiligten Wellenfunktionen zu optimieren.

Mit einem 6000 fs-Puls lässt sich für die Phasendrehung um  $\pi$  eine Schalteffizienz von  $> 99,9 \%$  in allen vier Übergängen erreichen. Der resultierende  $\Pi_{\text{A1}}$ -Puls (Abb. 4.8) setzt sich aus zwei Untereinheiten zusammen. Diese bestehen ihrerseits aus jeweils zwei stark überlagerten Subpulsen nahezu gleicher Amplitude mit einer Intensität von bis zu  $3,51 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ . Die Gesamtpulsenergie beträgt  $0,016 \mu\text{J}$ . Das zeitlich aufgelöste Spektrum (XFROG) zeigt einen langgezogenen Puls von  $2095 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Bandbreite von  $30 \text{ cm}^{-1}$  bis  $40 \text{ cm}^{-1}$ . Die bezüglich 3000 fs nahezu symmetrische Doppelpulsstruktur wird erst in Frequenzbereichen geringer Intensität erkennbar.

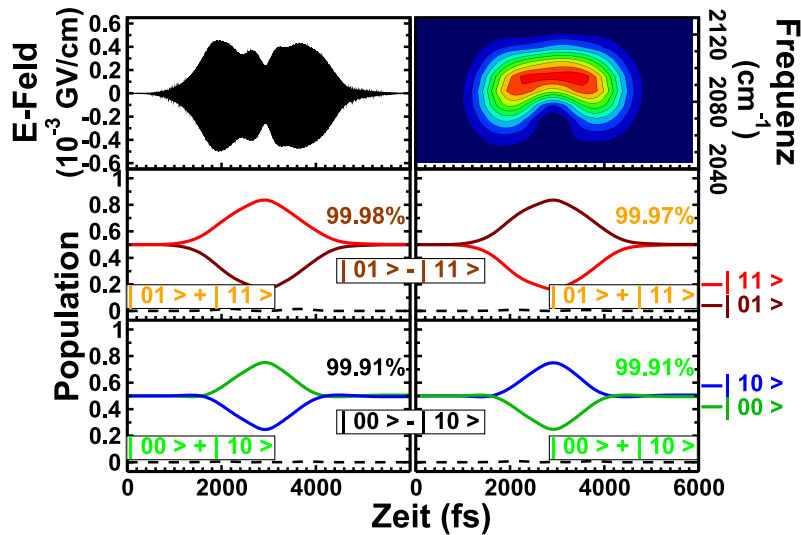
Obwohl die Pulse für das Phasengatter in den beiden Qubits nur wenig gemein haben, induzieren sie doch ähnliche Schaltmechanismen. So erfolgt die Rotation



**Abbildung 4.7:** 7000 fs-Puls für das  $\text{CNOT}_{A1}$ -Gatter; das E-Feld (oben links) des Pulses besteht aus mehreren stark überlagerten Subpulsen gleicher Intensität; das XFROG-Diagramm (oben rechts) zeigt das schmale Frequenzband des Pulses um  $2080 \text{ cm}^{-1}$ ; die Population der Ausgangszustände wird adiabatisch in die entsprechenden Zielzustände überführt (mitte und unten), Anregung der Obertöne (gestrichelte Linie) findet in allen vier Fällen nicht statt.

der Phase durch das  $\Pi_{A1}$ -Gatter ebenfalls über eine intermediäre Besetzungsumverteilung von ca. 25 % bzw. 35 % zwischen den Basiszuständen der jeweiligen Superpositionszustände. In allen vier Fällen ist der Transfervorgang zeitlich nahezu symmetrisch, adiabatisch, sowie stufenlos und stellt das Besetzungsverhältnis mit hoher Effizienz wieder her. Der Mechanismus des Übergangs von der positiven in die negative Überlagerung gleicht dem jeweiligen Mechanismus des entgegengesetzten Übergangs. Jedoch wird bei jeder der vier Ausgangsüberlagerungen jeweils ein anderer Basiszustand depopuliert.

Das jeweilige Ausmaß der Besetzungsumverteilung von 25 % bei  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |10\rangle)$  und 35 % bei  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |11\rangle) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle - |11\rangle)$  wird durch die unterschiedlich starke Beteiligung der Frequenzen  $2073 \text{ cm}^{-1}$  ( $|00\rangle \leftrightarrow |10\rangle$ ) und  $2079 \text{ cm}^{-1}$  ( $|01\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ ) am  $\Pi_{A1}$ -Puls bedingt.



**Abbildung 4.8:** 6000 fs-Puls für das  $\Pi_{A1}$ -Gatter; das E-Feld (oben links) zeigt vier, zum Teil stark überlagerte Subpulse; im XFROG-Diagramm (oben rechts), erzeugt mit einem Referenzpuls von 533 fs, erscheint der Puls als zeitlich symmetrischer Doppelpuls; als Ausgangs- und Zielzustände dienen die zwei positiven und die zwei negativen 50:50-Überlagerungen der Qubitbasis (mitte und unten), die jeweiligen Obertöne (schwarze gestrichelte Linien) bleiben unbeteiligt.

### Hadamard ( $\text{Had}_{A_1}$ )

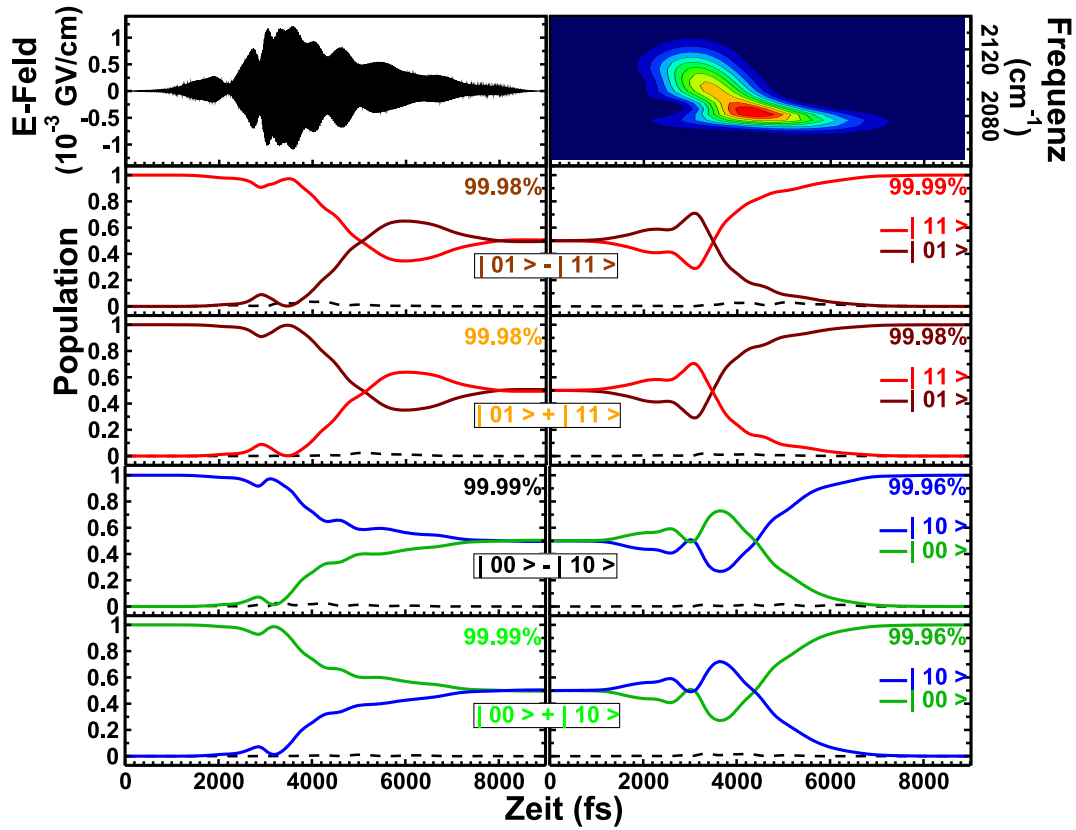
Das  $\text{Had}_{A_1}$ -Gatter dient dem Schalten zwischen Standard- und Fourier-Basis mit der  $A_1$ -Mode als aktivem Qubit. Der für diese Operation optimierte 9000 fs-Puls (Abb. 4.9) setzt sich aus mehreren unterschiedlich stark überlagerten Subpulsen zusammen, die sehr in Dauer und Intensität (Spitzenintensität  $2,10 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ ) variieren. Die Gesamtenergie beläuft sich auf  $0,069 \mu\text{J}$ . Das XFROG-Diagramm, erzeugt mit einem Referenzpuls von 860 fs, offenbart einen Down-Chirp im zentralen Bereich des Pulses. Die Hauptfrequenz ist mit  $2082 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber den beiden relevanten Übergängen  $|01\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  ( $2079 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $|00\rangle \leftrightarrow |10\rangle$  ( $2073 \text{ cm}^{-1}$ ) blau-verschoben. Das Frequenzband beträgt ca.  $35 \text{ cm}^{-1}$ . Durch den drastischen Intensitätsabfall unterhalb  $2072 \text{ cm}^{-1}$  werden Obertonfrequenzen abgeschnitten. Eine Anregung der Obertöne ist daher bei keinem der acht Übergänge zu beobachten.

Der Puls erreicht eine Schalteffizienz von  $> 99,9\%$  in allen acht Übergängen. Die Schaltmechanismen zeigen leichte bis mäßig ausgeprägte Oszillationen. Diese unterbrechen den adiabatischen Populationstransfer und führen teilweise zu einer geringfügigen temporären Besetzungsinversion. Besonders auffällig ist, dass analogen Schaltvorgängen mit demselben Wert des passiven Qubits, z. B.  $|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle)$  und  $|10\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |10\rangle)$  identische Mechanismen zu Grunde liegen.

### 4.2.3 Zusammenfassender Vergleich der Quantengatter in Modell I

Die bisher vorgestellten Gatterpulse sind sich in Frequenzverteilung, Schaltmechanismen und Form zum Teil sehr ähnlich. Das Zwei-Qubit-System, auf dem sie operieren, wird durch seine Schwingungseigenfunktionen repräsentiert, die über die zweidimensionale *ab initio* Potentialfläche des Systems berechnet werden. Diese PES besitzt in der einen Koordinate die Form des symmetrischen Potentials der E-Mode und in der anderen das stark asymmetrische Potential der  $A_1$ -Mode. Trotz der verschiedenen Symmetrien unterscheiden sich jedoch die Potentialverläufe, und damit auch die Eigenfunktionen, im relevanten Bereich um die Gleichgewichtslage kaum. Ein Vergleich der beiden Sätze logischer Operationen zeigt daher auch, dass sich für beide Qubitmoden vergleichbare Wirkungsweisen bei analogen Gatterpulsen ergeben.

Die Absorptionsfrequenzen der beiden Moden sind im Modell I um bis zu  $73 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber den experimentell beobachteten Werten erhöht. Der Abstand von  $A_1$ - und E-Mode verringert sich von  $50 \text{ cm}^{-1}$  auf  $5 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Tab. 3.1, S. 43). Dennoch zeigen die Pulse, dass die Qubits gezielt separat mit hoher Effi-



**Abbildung 4.9:** 9000 fs-Puls für das  $\text{Had}_{A1}$ -Gatter; das E-Feld (oben links) besteht aus mehreren, zum Teil stark überlagerten Subpulsen; im XFROG (oben rechts) wird der Chirp sichtbar; analoge Schaltvorgänge mit dem selben Wert des passiven Qubits besitzen identische Mechanismen, die Populierung der Obertöne (schwarze gestrichelte Linien) ist in allen acht Fällen vernachlässigbar.

zienz ( $> 99,1\%$ ) angesprochen werden können. Alle Gatter erzeugen daher nahezu adiabatischen Populationstransfer mit nur geringer Obertonbeteiligung. Dafür haben sich je nach logischer Operation Pulsdauern von 5000 fs bis ca. 11000 fs als günstig erwiesen.

Werden die Gatterpulse bezüglich ihrer Pulsdauern verglichen, so zeigt sich, dass Schaltvorgänge im  $A_1$ -Qubit tendenziell eine längere Zeit benötigen als im E-Qubit. Aus der um  $8\text{ cm}^{-1}$  höheren Anharmonizität der E-symmetrischen Qubitmode resultiert ein größerer Abstand ihrer Basiszustände und der Obertöne (Abb. 4.10). Die zu unterdrückenden Frequenzen liegen folglich weiter auseinander als beim  $A_1$ -Qubit. Daher ist bei letzterem eine höhere Frequenzauflösung –entsprechend eine längere Pulsdauer– erforderlich, um vergleichbare Strukturen und Schalteffizienzen zu erreichen.

Ein Beispiel hierfür ist das NOT-Gatter. So gelingt die einheitliche und hoch-effiziente Kontrolle des E-Qubits bereits mit einem 5000 fs-Puls (Abb. 4.2, S. 55). Um im  $A_1$ -Qubit ähnliche Schalteffizienzen und Komplexität zu erhalten, bedarf es dagegen einer wesentlich längeren Pulsdauer von 7000 fs. Bezüglich ihrer Form unterscheiden sich die Pulse dagegen nicht. In der XFROG-Darstellung der Pulse ist die höhere Auflösung des  $\text{NOT}_{A_1}$  durch die geringere Frequenzbreite des Pulses zu erkennen.

Auch für das CNOT-Gatter erweist sich im E-Qubit eine Pulsdauer von 5000 fs (Abb. 4.3, S. 57) und im  $A_1$ -Qubit von 7000 fs (Abb. 4.7, S. 64) als günstig. In diesem Fall unterscheiden sich jedoch die Pulsformen (Doppelpuls/langgezogener Einzelpuls) deutlich stärker als bei den NOT-Pulsen. Sowohl der  $\text{CNOT}_E$  wie auch der  $\text{CNOT}_{A_1}$ -Puls kann die beiden relevanten Übergänge aufgrund des geringen Abstands von  $5\text{ cm}^{-1}$  nicht allein durch ihre Frequenzen diskriminieren. Beide benötigen die unterschiedliche Phasenentwicklung der Superpositionszustände zur Unterscheidung der Übergänge. Obertonanregung wird dagegen direkt über die Frequenzen ausgeschlossen.

Die Lichtpulse für  $\Pi$ - und Hadamard-Gatter auf der E- und der  $A_1$ -Mode ähneln sich wesentlich weniger. Dennoch gleichen sich die zu Grunde liegenden Schaltmechanismen teilweise viel mehr, als es die Pulsstrukturen vermuten lassen. Gerade bei den Hadamard-Gattern ( $\text{Had}_E/\text{Had}_{A_1}$ ) finden sich aber auch Ähnlichkeiten in der Struktur des Spektrums, wie die entsprechenden XFROG-Diagramme zeigen. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Eckdaten der bis hierher vorgestellten acht Pulse.

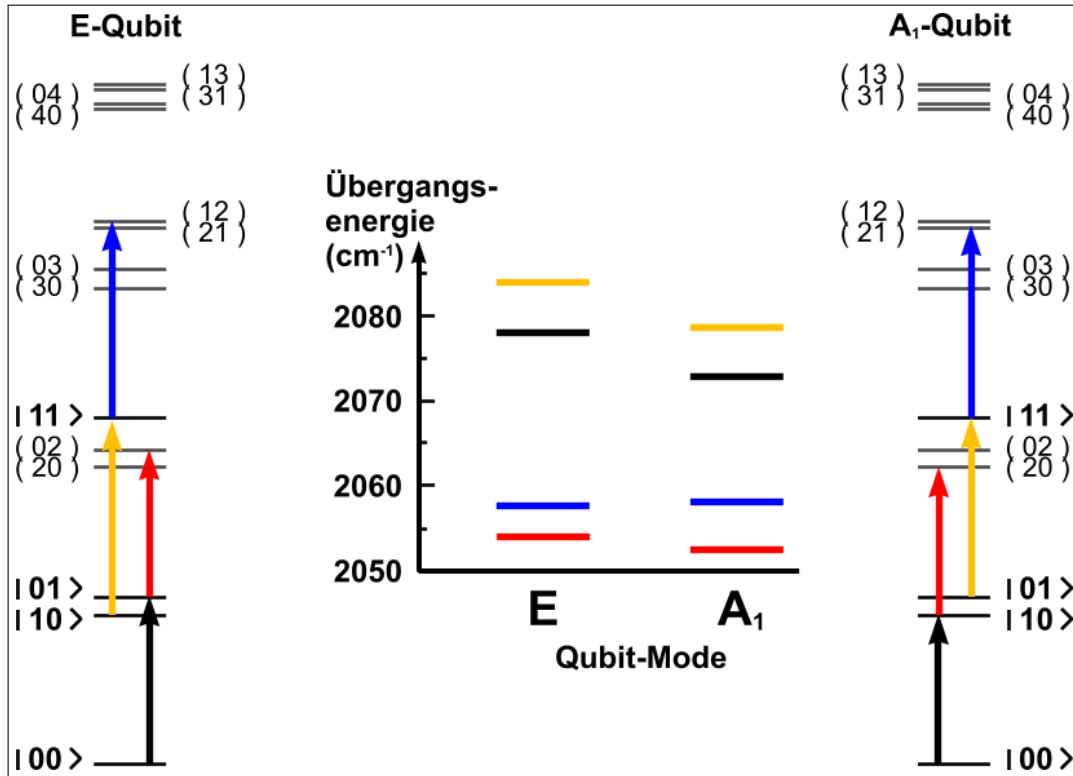
Als vektorielle Größe im dreidimensionalen Raum lässt sich das Dipolmoment mathematisch in die drei Raumrichtungen zerlegen. Auch die Auslenkungsvektoren der beiden Qubitmoden können je einer Koordinate im kartesischen Raum zugeordnet werden (siehe Abb. 3.6, S. 34). Alle bisher vorgestellten Gatterpulse wurden ausschließlich mit dem für sie relevanten Dipolmoment  $\text{Dip}_E$  bzw.  $\text{Dip}_{A_1}$

**Tabelle 4.1:** Überblick über die in Kap. 4.2.1 und Kap. 4.2.2 vorgestellten logischen 2D-Quantengatter

Gatter	Effizienz	T	Pulsenergie
$\text{NOT}_E$	> 99,1 %	5000 fs	0,031 $\mu\text{J}$
$\text{CNOT}_E$	> 99,2 %	5000 fs	0,097 $\mu\text{J}$
$\Pi_E$	> 99,7 %	5000 fs	0,057 $\mu\text{J}$
$\text{Hadamard}_E$	> 99,9 %	8991 fs	0,024 $\mu\text{J}$
$\text{NOT}_{A1}$	> 99,3 %	7000 fs	0,037 $\mu\text{J}$
$\text{CNOT}_{A1}$	> 99,8 %	7000 fs	0,089 $\mu\text{J}$
$\Pi_{A1}$	> 99,9 %	6000 fs	0,016 $\mu\text{J}$
$\text{Hadamard}_{A1}$	> 99,8 %	9000 fs	0,069 $\mu\text{J}$

und folglich polarisiert optimiert. Wird die Simulation mit der Dipolmomentfläche des gesamten Systems  $\text{Dip}_{E,A1} = \text{Dip}_E + \text{Dip}_{A1}$  durchgeführt, sind die Pulse bezüglich der E- und der  $A_1$ -Mode nicht mehr selektiv. Kontrollierter Populationstransfer in einem System mit geringem Abstand der Absorptionsfrequenzen in den fundamentalen Übergängen  $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$  und  $|00\rangle \leftrightarrow |10\rangle$  erfordert somit polarisierte Lichtpulse, die das Molekül in einem definierten Winkel treffen müssen. In einem experimentellen Aufbau mit gasförmiger oder gelöster Probe bedeutet das aufgrund der Molekülbewegung eine große Herausforderung, und auch in einer Festkörpermatrix kann Rotation nicht immer ausgeschlossen werden. Ob tatsächlich zur Kontrolle des im  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  gewählten Qubitsystems polarisierte Laserpulse nötig sind, lässt sich erst mit dem verbesserten Modell klären (siehe Kap 3.4.3).

Die Ergebnisse für Modell I zeigen jedoch bereits, dass bei Verwendung polarisierter Laserfelder sogar entartete Moden als individuelle Qubits definiert werden können, solange eine räumliche Fixierung des Qubitsystems gewährleistet ist. Somit ließe sich das Zwei-Qubit-System auf einfache Weise um eine zusätzliche Dimension erweitern, indem auch die mit der E-Qubitmode entarteten Normalschwingung als Qubit genutzt wird.



**Abbildung 4.10:** In den Schwingungsleitern (rechts und links) ist die ungefähre energetische Lage der Schwingungseigenzustände des Qubitsystems in Modell I skizziert; die Notation der Qubit Zustände  $|n_{A_1}n_E\rangle$  und der Obertöne bzw. Kombinationszustände  $(n_{A_1}n_E)$  gibt die Anzahl  $n$ , der in die jeweilige Mode aufgenommenen Quanten an; die vier Pfeile (schwarz, rot, gelb und blau) kennzeichnen die vier relevanten Übergänge; die genaue Lage der Übergänge ist im mittleren Diagramm aufgetragen; der Vergleich zeigt: bei genäherten Parametern ist der Abstand zwischen Qubit-Qubit-Übergängen (schwarz und gelb) und Qubit-Oberton-Übergängen (rot und blau) in der E-Mode größer als in der  $A_1$ -Mode.



### 4.2.4 Gatterpulse für Modell II

Um präzisere Vorhersagen im Hinblick auf die experimentelle Realisierung des Molekularen Quantencomputings mit  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  machen zu können, wird der universelle Satz logischer Quantengatter für das gesamte Qubitsystem mit dem in Kap. 3.4.3 vorgestellten Modell erneut optimiert. Dabei werden Gatterpulse erhalten, die in ihren Pulsstrukturen mit denen bisher gezeigter Pulse vergleichbar sind.

So bestehen die CNOT-Gatter aus zwei gleichen gaußförmigen Subpulsen, die sich zu einem zeitlich symmetrischen Doppelpuls überlagern (S. 121 und S. 129). Die NOT-Gatter setzen sich dagegen aus drei Untereinheiten – schwacher Vor-, starker Haupt- und schwacher Nachpuls – zusammen (S. 118 und S. 127). Eine Ausnahme bilden die  $\Pi$ -Gatter, da zwei unterschiedliche Pulsformen auftreten. So weist das  $\Pi_E$  (S. 123) Doppelpuls-Charakter auf, wogegen das  $\Pi_{A1}$  (S. 130) nur ein Maximum besitzt. Für die Hadamard-Gatter (S. 125 und S. 132) erzeugt die Optimierung ebenfalls uneinheitliche Struktur mit zwei bis drei Untereinheiten aus stark überlagerten Subpulsen.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit mit den bereits vorgestellten Pulsen unterscheiden sich auch die Kontrollmechanismen der Gatter qualitativ kaum. Die Laserfelder werden daher an dieser Stelle nur zusammenfassend verglichen und Besonderheiten diskutiert. Einen Überblick über die Daten der acht Pulse gibt Tabelle 4.2, für eine ausführliche Besprechung siehe Anhang E.

**Tabelle 4.2:** Überblick über die in Anhang E vorgestellten logischen 2D-Quantengatter.

Gatter	Effizienz	T	Pulsenergie
$\text{NOT}_E$	> 99,4 %	8000 fs	0,065 $\mu\text{J}$
$\text{CNOT}_E$	> 99,8 %	7000 fs	0,025 $\mu\text{J}$
$\Pi_E$	> 99,2 %	8000 fs	0,020 $\mu\text{J}$
$\text{Hadamard}_E$	> 99,6 %	10997 fs	0,049 $\mu\text{J}$
$\text{NOT}_{A1}$	> 99,0 %	7000 fs	0,108 $\mu\text{J}$
$\text{CNOT}_{A1}$	> 99,6 %	7000 fs	0,038 $\mu\text{J}$
$\Pi_{A1}$	> 99,6 %	7000 fs	0,024 $\mu\text{J}$
$\text{Hadamard}_{A1}$	> 99,8 %	9001 fs	0,102 $\mu\text{J}$

## Allgemeine Tendenzen

Im realistischen Modell ist die Anharmonizität der E-Mode mit  $14\text{ cm}^{-1}$  um  $5\text{ cm}^{-1}$  gegenüber der  $A_1$ -Mode vermindert. Das führt zu einem geringeren Abstand der Basiszustände und der Obertöne im E-Qubit (Abb. 4.11). Die zu diskriminierenden Frequenzen liegen folglich näher beieinander, sodass eine höhere Frequenzauflösung – entsprechend eine längere Pulsdauer<sup>4</sup> – erforderlich ist. Dadurch fallen das NOT- und das Hadamard-Gatter im E-Qubit 1000 fs bis 2000 fs länger aus als im  $A_1$ -Qubit, wenn Pulse vergleichbarer Güte erzielt werden sollen. Beim II-Gatter ergibt sich ebenfalls eine Verlängerung von 1000 fs. Da die erforderliche Auflösung des CNOT-Pulses ausschließlich von der potenziellen Kopplung  $\mathcal{K}$  der Moden abhängt, kann das CNOT in beiden Fällen mit der gleichen Pulsdauer (7000 fs) auf hohe Schalteffizienzen optimiert werden. Die Frequenzdifferenz von  $50\text{ cm}^{-1}$  der fundamentalen Übergänge der beiden Moden hat generell keinen Einfluss auf Pulsstruktur und Frequenzverteilung der Gatter und spiegelt sich somit nur im Abstand der jeweiligen Trägerfrequenzen der Pulse für E- und  $A_1$ -Qubit wider.

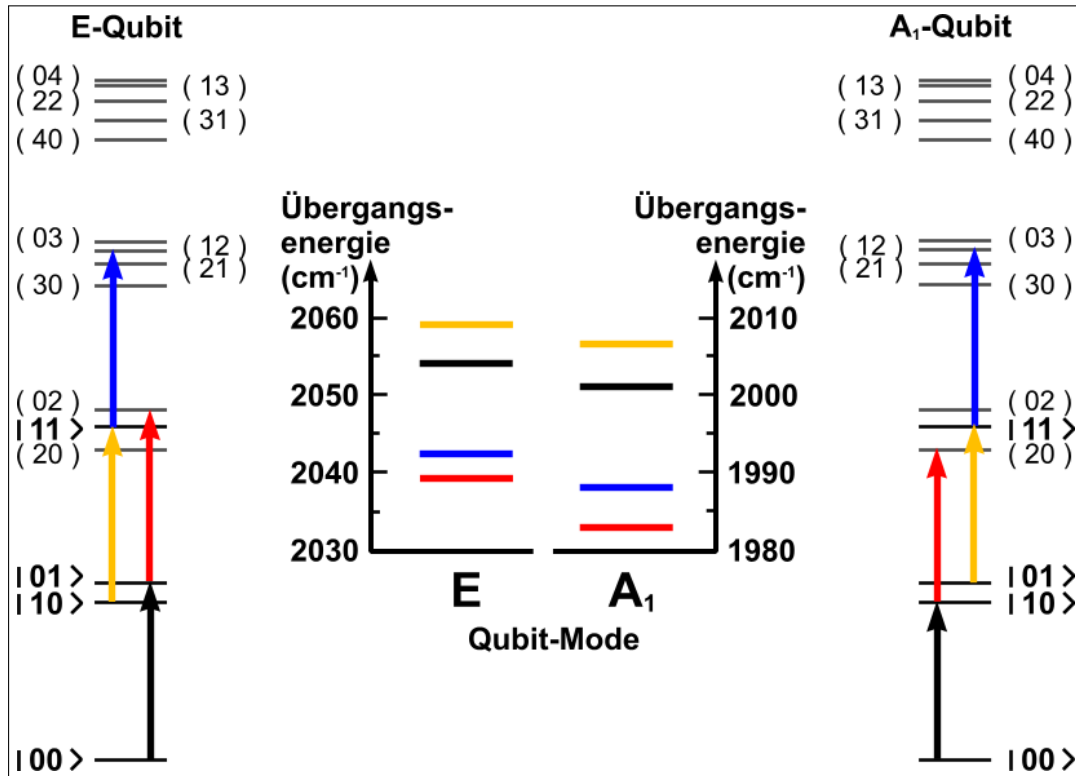
## NOT-Gatter

Das NOT-Gatter zur Kontrolle des E-Qubits (Abb. E.1, S. 118) weist eine sehr ähnliche Struktur wie das  $\text{NOT}_{A_1}$  (Abb. E.6, S. 127) auf. Dabei wurde die Pulsdauer des  $\text{NOT}_{A_1}$  von dem mit genäherten Systemparametern optimierten Gatter übernommen, da das  $A_1$ -Qubit in beiden Fällen sehr ähnliche Anharmonizitäten besitzt. Davon ausgehend wurde die Pulsdauer für das  $\text{NOT}_E$  abgeschätzt. Die relativ geringe Schalteffizienz des  $\text{NOT}_{A_1}$  von weniger als 99,2 % und die hohe Pulsenergie ( $0,108\text{ }\mu\text{J}$ ) geben einen Hinweis darauf, dass die Pulsdauer mit 7000 fs etwas zu kurz gewählt ist. Der Wert von 8000 fs für das  $\text{NOT}_E$  ist dagegen wesentlich günstiger, worauf die geringere Pulsenergie ( $0,065\text{ }\mu\text{J}$ ) und eine höhere Effizienz hinweisen.

Im XFROG-Diagramm des  $\text{NOT}_{A_1}$ -Pulses (S. 127) lässt sich erkennen, dass das Maximum der Frequenzverteilung des Hauptpulses zum energetisch höheren Übergang verschoben ist. Wie aus dem zeitlich nicht aufgelösten Spektrum (S. 127) jedoch hervorgeht, sind die beiden relevanten Frequenzen mit gleicher Intensität im Spektrum des gesamten  $\text{NOT}_{A_1}$ -Pulses enthalten. Die detaillierte Untersuchung des Laserfelds zeigt, dass die Ursache dafür eine Interferenz von Vor- und Hauptpuls ist.

---

<sup>4</sup>Da die Auflösung bei gleicher Form von der Dauer des Pulses abhängt und sich für die Gatter auf beiden Moden sehr ähnliche Pulsformen ergeben, ist die allgemeine Formulierung legitim.



**Abbildung 4.11:** In den Schwingungsleitern (rechts und links) ist die ungefähre energetische Lage der Schwingungseigenzustände des Qubitsystems in Modell II skizziert; die Notation der Qubitzustände  $|n_{A_1}n_E\rangle$  und der Obertöne ( $n_{A_1}n_E$ ) gibt die Anzahl  $n$ , der in die jeweilige Mode aufgenommenen Quanten an; die vier Pfeile (schwarz, rot, gelb und blau) kennzeichnen die vier relevanten Übergänge; die genaue Lage der Übergänge ist in den mittleren Diagrammen aufgetragen; der Vergleich zeigt, dass bei realistischen Parametern der Abstand zwischen Qubit-Qubit-Übergängen (schwarz und gelb) und Qubit-Oberton-Übergängen (rot und blau) in der E-Mode geringer ist als in der  $A_1$ -Mode.

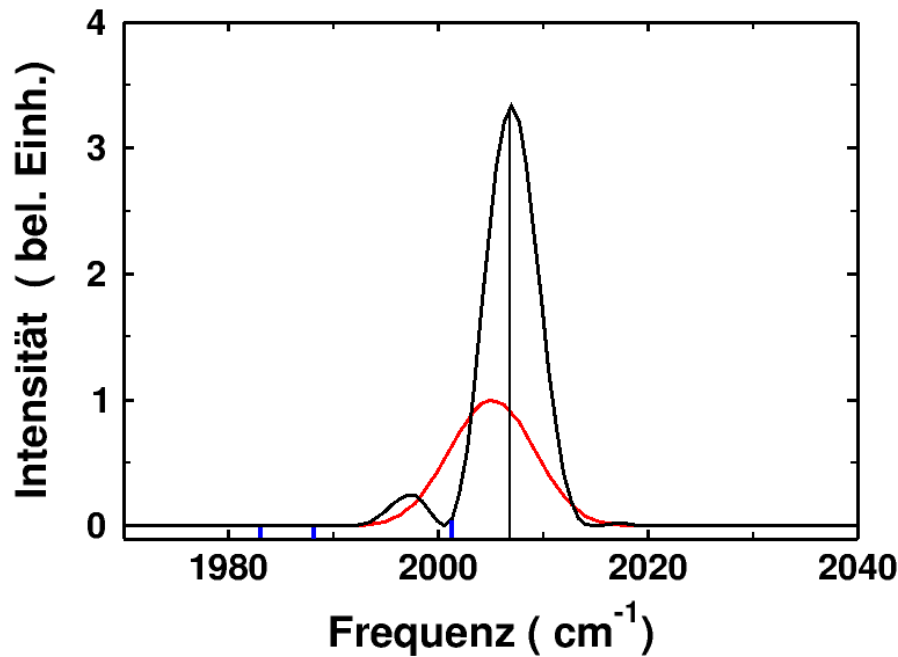
### CNOT-Gatter

Für das CNOT-Gatter erweist sich eine Pulsdauer von 7000 fs in beiden Qubits als günstig (Abb. E.2 und Abb. E.8). Die zwei Pulse sind nahezu identisch und besitzen die CNOT-typische Doppelpulsstruktur. Durch Vergleich von CNOT<sub>E</sub>-Gatterpulsen unterschiedlicher Dauer (siehe Tab. E.1 S. 120) können zwei Grenzstrukturen ermittelt werden: der Doppelpuls mit zwei klar getrennten Unter-einheiten und der Einzelpuls. Beiden liegen verschiedene Kontrollmechanismen zugrunde. Zwischen den Grenzstrukturen gibt es einen fließenden Übergang, sodass die Ausprägung mit der Pulsdauer korreliert. Auch die für das realistische Modell optimierten 7000 fs-Pulse zeigen diese strukturelle Mischform, da sie die jeweiligen relevanten Übergänge aufgrund des geringen Abstands von  $5\text{ cm}^{-1}$  nicht allein durch ihre Frequenzen diskriminieren können. Beide benötigen die unterschiedliche Phasenentwicklung der Superpositionszustände zur Unterscheidung der Übergänge. In der Fourier-Transformierten des CNOT<sub>A1</sub>-Pulses (Abb. 4.12) stellt sich das als destruktive Interferenz der Subpulse dar, durch die die Frequenz des nicht zu schaltenden Übergangs im Spektrum unterdrückt wird.

Ein Vergleich der CNOT-Pulse für die beiden Moden zeigt, dass trotz gleicher Anforderungen an die Frequenzauflösung die Pulsdauer von 7000 fs für die Operation des CNOT<sub>E</sub> günstiger ist als für das CNOT<sub>A1</sub>-Gatter. Dieser Befund kann jedoch durch Berücksichtigung der unterschiedlichen Trägerfrequenzen der Lichtpulse plausibel erklärt werden. So ist der Abstand der Subpulse des CNOT<sub>E</sub> um eine Schwingung größer als beim CNOT<sub>A1</sub>, wodurch eine höhere Schalteffizienz bei geringerer Gesamtpulsenergie resultiert.

### II-Gatter

Die Struktur der Gatter-Pulse für die logische Operation II ist sowohl im E-, wie auch im A<sub>1</sub>-Qubit zeitlich nahezu symmetrisch. Weitere strukturelle Gemeinsamkeiten besitzen die Pulse nicht. So zeigt das II<sub>E</sub> eine klare Unterteilung in zwei Subpulse, während das II<sub>A1</sub> aus nur einem einheitlichen Puls besteht. Dennoch weisen die Schaltmechanismen große Ähnlichkeiten auf. So erfolgt die Phasenrotation grundsätzlich über einen oszillierenden Populationstransfer. Je zwei Übergänge werden mit einer Effizienz von 99,99 % geschaltet. Bei den anderen beiden Übergängen wird nach intermediärer Auflösung die 50:50-Überlagerung nicht mehr vollständig wieder hergestellt.



**Abbildung 4.12:** Spektrum des CNOT<sub>A1</sub>-Gatterpulses (schwarz), sowie der Subpulse (rot); die Frequenz des zu schaltenden Übergangs ist durch die senkrechte schwarze Linie gekennzeichnet, der unterdrückte Übergang (2001 cm<sup>-1</sup>) und die Obertöne (1983 cm<sup>-1</sup> und 1988 cm<sup>-1</sup>) durch blaue Linien.

### Hadamard-Gatter

Zur Bestimmung einer günstigen Pulsdauer zur Optimierung der Hadamard-Gatter wurde im Vorfeld die freie Phasenentwicklung der Fourierbasis analysiert. Danach wird für das Had<sub>A1</sub> eine Dauer von ca. 9000 fs und für das Had<sub>E</sub> ein fast 2000 fs längerer Puls von 10997 fs gewählt. Die optimierten Lichtpulse gleichen sich in Form und Frequenzverteilung kaum. So besitzt das Had<sub>A1</sub> eine zeitlich nahezu symmetrische Struktur mit zwei Untereinheiten, während das XFROG-Diagramm des stark fragmentierten Had<sub>E</sub>-Pulses eine Unterteilung in drei Abschnitte impliziert. Eine zeitliche Symmetrie ist nicht erkennbar. Trotz der strukturellen Unterschiede der Pulse unterliegt der Populationstransfer in beiden Fällen vergleichbaren Schaltvorgängen. Die bei beiden Gattern auftretende oszillierende Besetzungsumverteilung ist den Mechanismen der reinen Phasengatter ähnlich.

## Fazit

Wird die Laser-Molekül-Wechselwirkung unter Verwendung des Gesamtdipolmoments (Abb. 3.10 (e), S. 46) simuliert, so bleibt die Selektivität der optimierten Pulse erhalten. Der Abstand von  $50 \text{ cm}^{-1}$  genügt somit bereits, um die Qubits gezielt separat anzusprechen. Daher muss bei der Kontrolle des Qubitsystems nicht auf polarisierte Lichtpulse zurückgegriffen werden, wie es in Systemen mit deutlich geringerem energetischen Abstand der Moden erforderlich ist. Im Experiment ist daher keine Fixierung und Ausrichtung des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  erforderlich.

## 4.3 Effekte unterschiedlicher Systemparameter

Im vorangehenden Kapitel 4.2 wurde jeweils ein kompletter Satz von Quantengattern für das Zwei-Qubit-System, optimiert bei genäherten Parametern bzw. im realistischen Modell vorgestellt. Die zwei Qubitmoden besitzen an sich bereits unterschiedliche Symmetrie, Absorptionsfrequenz, Anharmonizität und Dipolmomentwerte. Darüber hinaus differieren diese Größen – bis auf die Symmetrie – in den beiden Modellen. Auch die Kopplung  $\mathcal{K}$  der Qubitmoden ist bei beiden Systembeschreibungen verschieden. Rein formal werden so vier Qubitmoden unterschiedlicher Eigenschaften erhalten. Damit lassen sich Tendenzen für die logischen Operationen ableiten und Zusammenhänge zwischen Puls- und Systemparametern erkennen.

Die **Symmetrie** einer Schwingung leitet sich von ihrer Geometrie ab. Sie gibt in Verbindung mit der Punktgruppe des Moleküls Auskunft über die IR-Aktivität und entscheidet daher über die grundsätzliche Eignung der Mode als Qubit für das Molekulare Quantencomputing mit infraroten Lichtpulsen. Die Geometrie der Mode bedingt darüber hinaus die resultierende Potentialform, wobei zwei prinzipiell verschiedene, anharmonische Formen unterschieden werden können. So wird für die  $A_1$ -Qubitmode eine asymmetrische Potentialkurve, ähnlich einem Morse-Potential erhalten. Für die E-Mode ergibt sich dagegen ein um die Gleichgewichtslage symmetrisches Potential. Die Ähnlichkeit der Pulse insbesondere von NOT und CNOT deuten darauf hin, dass bei der Optimierung von Gatterpulsen nur die Potentialform um die Gleichgewichtsgeometrie ausschlaggebend ist, die sich bei beiden Moden sehr ähnelt. Ihr Einfluss auf die Ausführung der logischen Operationen kann jedoch nicht eindeutig durch Vergleich der bisher vorgestellten Pulse für die  $A_1$ - und die E-Mode geklärt werden, da sich beide Qubitmoden zusätzlich noch in anderen physikalischen Größen unterscheiden. Systematische Arbeiten von C. Gollub *et al.*, die darauf-

hin durchgeführt wurden, zeigen jedoch, dass die in einem symmetrischen Potential optimierten Gatterpulse die gleichen Operationen unverändert in einem asymmetrischen Potential gleicher Systemparameter ausführen [128].

Die **Anregungsfrequenz**  $\nu$  einer Mode bestimmt in erster Linie die Trägerfrequenz der für sie optimierten Gatterpulse. Die jeweilige formgebende Einhüllende der Pulse ist formal von  $\nu$  unabhängig (Kap. 2.1.4). So werden auch in anderen Systemen mit Frequenzen von  $\nu = c \cdot 1400 \text{ cm}^{-1}$  [128] oder  $\nu = c \cdot 700 \text{ cm}^{-1}$  [24] ähnliche Pulsstrukturen und Mechanismen für das CNOT-Gatter gefunden. II- und Hadamard-Gatter besitzen ebenfalls trotz unterschiedlicher Strukturen und Pulsdauern vergleichbare Schaltmechanismen.

Das **Dipolmoment**  $\vec{\mu}$  vermittelt die Laser-Molekül-Wechselwirkung (siehe Kap. 2.1.2). Für einzelne Moden berechnet sich daraus das Übergangsdipolmoment  $\mu$ . Je höher sein Wert, desto effizienter kann die Energie des Lichtpulses auf die Schwingung übertragen werden. Eine geringere Pulsenergie ist die Folge. Trotz unterschiedlicher Übergangsdipolmomente lassen sich jedoch keine eindeutigen Tendenzen bei den Gesamtenergien der bisher vorgestellten Pulse ableiten (Tab. 4.1 und 4.2). Da die  $\mu$ -Werte der Qubitmoden mit 0,35 Debye bis 0,56 Debye alle die gleiche Größenordnung besitzen, fällt die resultierende Änderung der Gesamtpulsenergien nur gering aus. Darüber hinaus wird dieser Effekt von der Energievariation durch nicht ganz optimale Pulsdauern<sup>5</sup> überlagert. Der Einfluss des Dipolmoments auf die logischen Operationen hat somit eher grundlegenden Charakter, solange die Größenordnung beibehalten wird. Der direkte Zusammenhang von Dipolmoment und Pulsenergie macht beide zu unkritischen Parametern für die Optimierung. Abweichungen von den experimentellen Dipolmomentwerten führen nur zu kleinen Fehlern bei der Abschätzung der Pulsenergie und können bei der Realisierung auf einfache Weise durch entsprechende Variation der Pulsintensität ausgeglichen werden.

**Anharmonizität** und **Kopplung** der Qubitmoden bestimmen die relative energetische Lage der Schwingungseigenzustände des Zwei-Qubit-Systems (vgl. Abb. 4.10 und 4.11). Sie entscheiden damit generell über seine Kontrollierbarkeit, die vom Abstand der Übergangsfrequenzen innerhalb der Qubitbasis und der Separierung dieser von den Obertonanregungen abhängt. Dabei bedingt die Anharmonizität den Abstand der Energieniveaus innerhalb einer Mode und gibt so die relevanten Frequenzen für das NOT-, sowie das II- und das Hadamard-Gatter an. Aus der Kopplung resultiert dagegen die relative Lage der Schwingungsleitern der Moden zueinander. Im Sinne des Quantencomputings vermittelt sie die

<sup>5</sup>Damit relevanten Frequenzen die gleiche Intensität in der Frequenzverteilung zukommt, wie bei einem optimalen Puls, muss ein kürzerer Puls aufgrund der breiteren Frequenzverteilung insgesamt eine höhere Energie besitzen.

Verschränkung der Qubits und bildet somit die Basis für das CNOT-Gatter. Hohe Werte für Anharmonizität bzw. Kopplung bedeuten geringe erforderliche Frequenzauflösung und somit kurze Pulsdauern für die jeweiligen logischen Operationen (siehe Kap. 4.2.4 bzw. Anhang E). Prinzipiell entscheiden diese beiden Parameter also über Dauer und Komplexität der Quantengatter.

Bei der experimentellen Umsetzung des Molekularen Quantencomputings gewährleisten einfach strukturierte Laserfelder geringer Intensität die Realisierbarkeit. Da das Ziel darin besteht, mit diesen Gatterpulsen umfangreiche Quantenalgorithmen zu konstruieren, sind darüber hinaus kurze Pulsdauern und sehr hohe Schalteffizienzen für eine schnelle und robuste Informationsverarbeitung erforderlich. Auf der Grundlage dieser Anforderungen und den Erkenntnissen über die Auswirkung der unterschiedlichen Parameter auf die Umsetzung der logischen Operationen lassen sich besonders **günstige Moleküleigenschaften** für die Realisierung des Molekularen Quantencomputings formulieren. So garantiert ein **starkes Dipolmoment** effiziente Schaltvorgänge bei geringen Intensitäten. Eine **große Anharmonizität** ermöglicht die Kontrolle logischer Operationen wie NOT und Hadamard mit kurzen Pulsen einfacher Struktur. Für das CNOT wird dies durch eine **große Kopplung  $\mathcal{K}$**  der Qubitmoden erreicht. Darüber hinaus zeigen Ergebnisse von C. Gollub *et al.* [128], dass sich **stark unterschiedliche Größen von Anharmonizität und Kopplung** bei der Realisierung aller elementaren Gatter günstig auswirken. Ähnliche Größenordnungen führen dagegen zu geringen Abständen zwischen Übergangsfrequenzen innerhalb der Qubitbasis und zu nächsten Obertönen. Komplexe Laserfelder und Mechanismen mit starker Obertonanregung sind die Folge.

Das im  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  gewählte Zwei-Qubit-System mit Anharmonizitäten von  $14\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $19\text{ cm}^{-1}$  und einer wesentlich kleineren Kopplung von  $\mathcal{K} = 5\text{ cm}^{-1}$  ist generell für eine experimentelle Realisierung des Molekularen Quantencomputings günstig. Da auch die Intensitäten der optimierten Gatterpulse innerhalb des technisch Machbaren liegen, erfüllt dieses System ebenfalls die Anforderungen bezüglich des Dipolmoments. Die absoluten Werte von Anharmonizität und Kopplung sind jedoch im Vergleich zu anderen denkbaren Qubitmoden, wie z. B. OH-Streckschwingungen mit einer Anharmonizität von  $\mathcal{A} = 2 \cdot 90\text{ cm}^{-1} = 180\text{ cm}^{-1}$  [109] (vgl. Gl. 3.6, S. 41), relativ klein. Folglich resultieren für einfach strukturierte Laserfelder allgemein sehr lange Pulsdauern. Diesbezüglich entsteht durch die vergleichsweise geringe Kopplung  $\mathcal{K}$  für das CNOT ein zusätzliches Defizit. Es benötigt im hier vorgestellten Zwei-Qubit-System ein drei- bzw. vierfach höheres Auflösungsvermögen als die anharmonizitätsabhängigen Gatter. Dennoch kann es durch die für das CNOT übliche Doppelpulsstruktur mit vergleichbaren Pulsdauern optimiert werden.



## 4.4 Abschätzung günstiger Pulsdauern

Wie das Beispiel des CNOT zeigt, ist vor der Optimierung ohne zusätzliche Informationen noch keine definitive Aussage über die Frequenzauflösung des optimierten Pulses möglich. Für ein bestimmtes Gatter wird allerdings immer wieder die gleiche oder eine ähnliche Struktur erhalten (siehe Kap. 4.2 und Anhang D). Ist diese optimale Pulsform bekannt, lässt sich davon ausgehend allerdings eine passende Pulsdauer bereits vor der Optimierung berechnen.

So kann ausgehend vom  $\text{CNOT}_E$ , optimiert bei genäherten Systemparametern, eine günstige Pulsdauer für das  $\text{CNOT}_E$  bei realistischen Parametern bestimmt werden. Die Anforderungen für das erstgenannte Gatter sind: Schalten mit einer Übergangsfrequenz von  $2084 \text{ cm}^{-1}$  und Auflösen der Kopplung mit  $6 \text{ cm}^{-1}$ . Der optimierte Puls lässt sich mit zwei gaußförmigen Subpulsen der Halbwertsbreite  $992 \text{ fs}$  rekonstruieren (siehe Abb. 5.1). Daraus ergibt sich nach Gl. D.2 und Gl. D.1 eine Bandbreite von  $\Delta\omega = 12,6 \text{ cm}^{-1}$ , was etwa dem doppelten Wert der erforderlichen Auflösung entspricht. Die einhüllende Gauß-Funktion der Subpulse wird bei ca.  $4,7\sigma$  abgebrochen, sodass sich eine Pulsdauer von  $T_{Sub} = 1938,5 \text{ fs}$  ergibt. Der Abstand zwischen den beiden Subpulsen beträgt  $\Delta T_{max} = 2033 \text{ fs} = 127 \cdot 2\pi$ <sup>6</sup> (siehe Kap. 5.1.1). Die Gesamtpulsdauer  $T$  setzt sich wie folgt zusammen:  $T = \Delta T_{max} + 2 \cdot T_{Sub} = 2033 \text{ fs} + 2 \cdot 1938,5 \text{ fs} = 6000 \text{ fs}$ .

Im realistisch beschriebenen System beträgt die Schaltfrequenz des  $\text{CNOT}_E$   $2059 \text{ cm}^{-1}$  ( $2\pi \hat{=} 16,19 \text{ fs}$ ), die aufzulösende Kopplung  $5 \text{ cm}^{-1}$ . Wird für die Subpulse ebenfalls der doppelte Wert der erforderlichen Auflösung angenommen ( $\Delta\omega = 10 \text{ cm}^{-1}$ ), so ergibt sich eine Halbwertsbreite von  $1249 \text{ fs}$ . Durch Abbruch der Gauß-Funktion bei  $4,7\sigma$  folgt daraus eine Pulsdauer von  $T_{Sub} = 2493 \text{ fs}$ . Der Abstand der Subpulse  $\Delta T_{max}$  beläuft sich auf  $127 \cdot 2\pi = 2056 \text{ fs}$ . Die Gesamtpulsdauer beträgt somit  $T = \Delta T_{max} + 2 \cdot T_{Sub} = 2056 \text{ fs} + 2 \cdot 2493 \text{ fs} = 7042 \text{ fs}$ .

Diese Pulsdauer kann als Richtwert im Vorfeld einer Optimierung herangezogen werden. Durch Variation der Auflösungsanforderung der Subpulse oder des Abbruchkriteriums der einhüllenden Gauß-Funktion kann dieser Wert allerdings um einige  $100 \text{ fs}$  schwanken. Dies ist jedoch unkritisch, da sich auch bei der Optimierung zusätzlicher Spielraum durch veränderliche Subpulsdauern und variable zeitliche Verzögerungen zwischen den Subpulsen ergibt (siehe Kap 5.1.1).

<sup>6</sup>Bei  $2084 \text{ cm}^{-1}$  entsprechen  $2\pi \hat{=} 15,99 \text{ fs}$ .



# 5 Untersuchungen zur Realisierung von Molekularem Quantencomputing mit $\text{MnBr}(\text{CO})_5$

Im vorangegangenen Kapitel wurden Gatterpulse für das im  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  definierte Zwei-Qubit-System vorgestellt. Bei der experimentellen Erzeugung dieser geformten Lichtpulse stehen zwei verschiedene Ansätze zur Verfügung. So können einerseits einfache Felder durch indirektes Formen im Frequenzraum als Pulszüge teilweise überlappender Subpulse erzeugt werden (Kap. 2.1.4). Andererseits ist im direkten Verfahren die unmittelbare Frequenz- und Phasenmodulation eines fourierlimitierten Eingangspulses im Infraroten durch Shaper-Masken mit akustooptischen Modulatoren (AOM) denkbar [65]. In Kap. 5.1 werden beide Arten der Pulserzeugung am Beispiel eines CNOT-Gatters demonstriert und Maskenfunktionen für alle Gatter vorgestellt.

Obwohl die technischen Voraussetzungen für die Erzeugung der Gatterpulse erfüllt sind und das molekulare System sehr sorgfältig ausgewählt wurde (siehe Kap. 3.1), ist eine störungsfreie Quanteninformationsverarbeitung nicht gesichert. So ist das Qubitsystem im Experiment vielen potentiellen Störungen ausgesetzt. Intramolekulare Effekte<sup>1</sup> und äußere Störeinflüsse, wie thermische Anregung oder dissipativer Energieverlust, sind im realen System allgegenwärtig. In wie weit diese für die Umsetzung des Molekularen Quantencomputings relevant sind, wird in Kap. 5.2 durch theoretische Überlegungen abgeschätzt.

Informationsverluste, die durch Rotation und Translation der Moleküle entstehen, lassen sich durch Immobilisierung der  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ -Moleküle verhindern. Das kann z. B. über Adsorption in einem Festkörper erreicht werden. Siliciumoxid in der Kristallstruktur von Zeolithen bietet Kanäle und Käfige, die einen Einbau des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  ermöglichen. Die Durchführung erster Simulationen mit

---

<sup>1</sup>Zu intramolekularen Effekten, die das Qubitsystem beeinträchtigen, zählen in erster Linie Wechselwirkungen zwischen Molekülschwingungen.

einem über 500 Atome umfassenden Ausschnitt der Struktur eines MFI-Zeoliths und daraus resultierende Erkenntnisse werden in Kap. 5.3 vorgestellt.

## 5.1 Realisierung der Gatterpulse

Experimentelles Formen ultra-kurzer Lichtpulse geschieht üblicherweise mit einem Flüssigkristall-Modulator und ist somit technisch bedingt auf den sichtbaren Wellenlängenbereich beschränkt. Daher entwickelten Witte *et al.* [64] das Verfahren des indirekten Shapings, bei dem Frequenz- und Phasenmodulation in den infraroten Wellenlängenbereich übertragen werden. Da sich diese Technik besonders effizient auf einfach strukturierte Pulse anwenden lässt, wird die Realisierbarkeit der Gatter am Beispiel des  $\text{CNOT}_E$  (Abb. 4.3, S. 57) untersucht.

Aufgrund der enormen Fortschritte beim Masken-Shapen mit akustooptischen Modulatoren [65] besteht inzwischen auch die Möglichkeit, Pulse direkt im IR zu modulieren. Maskenfunktionen [129] für die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Gatterpulse erlauben eine Abschätzung der experimentellen Realisierbarkeit mit direktem IR-Shapen. Sowohl die Grundlagen des indirekten und des direkten Verfahrens zur Pulsformung, wie auch der experimentelle Aufbau (siehe Abb. 2.3 S. 19) wurden bereits am Ende von Kap. 2.1.4 erläutert.

### 5.1.1 Indirektes Formen von Pulsen

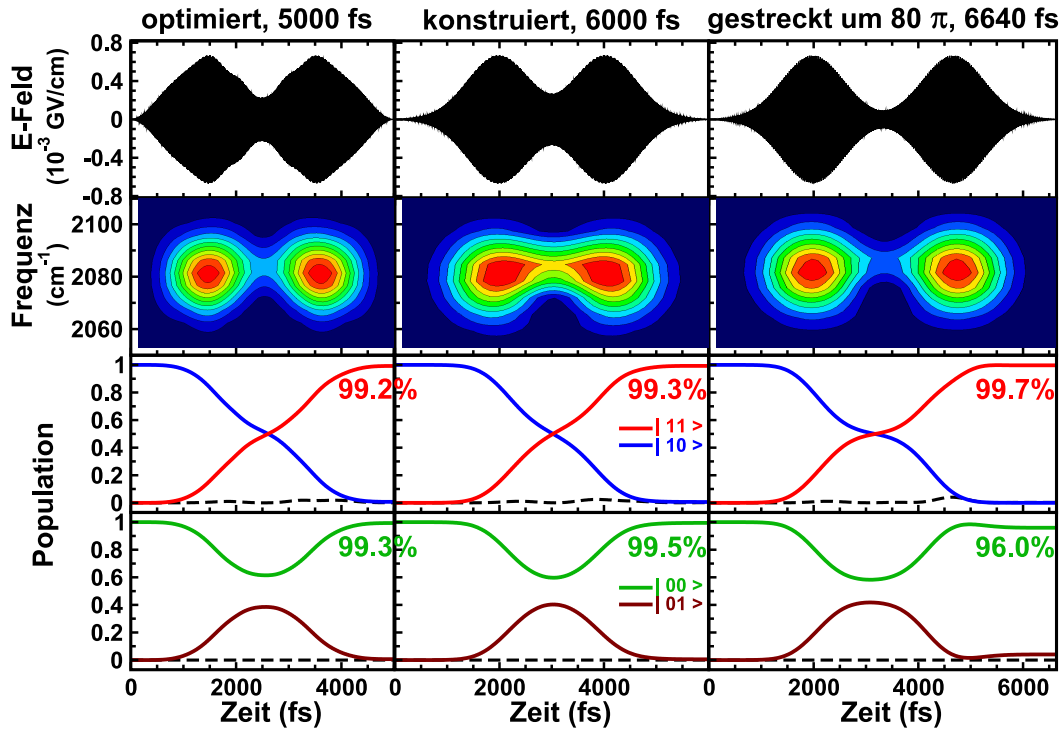
Das indirekte Formen von Pulsen im IR ermöglicht, die Limitierungen der Flüssigkristall-Modulatoren bezüglich der Frequenz zu umgehen. Für dieses Verfahren, das U. Troppmann *et al.* bereits für das Acetylen theoretisch adaptierte [24, 66], wird das Masken-Shapen im sichtbaren Frequenzbereich mit nicht-linearen optischen Prozessen wie dem „*difference-frequency mixing*“ (DFM) verknüpft [64]. So können einfache Modulationen von Amplitude und Phase ins Infrarote transferiert werden. Auch komplexe Laserfelder sind mit dieser Technik realisierbar, wenn sie sich als Pulszug überlappender gaußförmiger Subpulse mit definierter zeitlicher Folge und Phasenbeziehung rekonstruieren lassen.

So kann zum Beispiel das Laserfeld des  $\text{CNOT}_E$  (Abb. 4.3, S. 57), mit seinen nahezu vollständig separierten Subpulsen, in zwei Untereinheiten aufgeteilt werden. Die Rekonstruktion ist in Abb. 5.1 (mitte) dargestellt. Das resultierende E-Feld und das zugehörige XFROG-Diagramm zeigen die zwei gaußförmigen Pulse gleicher Intensität, Trägerfrequenz ( $2084\text{ cm}^{-1}$ ) und Dauer (992 fs FWHM), die in einem Abstand von 2033 fs mit den Qubits wechselwirken<sup>2</sup>. Die CEP der zwei

---

<sup>2</sup>Beim optimierten Puls beträgt der Abstand zwischen den Maxima 2038 fs, was  $127,5 \cdot 2\pi$  entspricht und bereits die Verschiebung um  $\pi$  beinhaltet.

Subpulse ist um  $\pi$  verschoben, wie es bereits bei rekonstruierten CNOT-Pulsen für das Acetylen-Modell gefunden wurde [24, 66]. Die gute Übereinstimmung der E-Felder von optimiertem und konstruiertem CNOT<sub>E</sub> zeigt, dass dieses Gatter sehr gut mit zwei gaußförmigen Pulsen erzeugt werden kann. Dies unterstreichen auch die unverändert adiabatischen und effizienten Schaltmechanismen. Die Verlängerung der Gesamtpulsdauer um 1000 fs bei der Rekonstruktion entsteht durch das sanftere Anschwing- und Abklingverhalten der gaußförmigen gegenüber den optimierten Subpulsen.



**Abbildung 5.1:** CNOT<sub>E</sub>-Gatter; links: optimierter Puls, vgl. Abb. 4.3 S. 57; mitte und rechts: Konstruktion des CNOT<sub>E</sub>-Gatters mit gaußförmigen Subpulsen, rechts mit zusätzlichen 640 fs Abstand; von oben nach unten: E-Feld, XFROG-Darstellung und Schaltmechanismen (gestrichelte Linien zeigen den jeweiligen ersten Oberton  $|12\rangle$  bzw.  $|02\rangle$ ).

Der zeitliche Abstand der Subpulse ist ein variabler, aber dennoch kritischer experimenteller Parameter. Dieser kann in Schritten von  $2\pi$  (hier:  $15,99 \text{ fs}$ )<sup>3</sup> verändert werden. Dabei lässt sich beobachten, dass die Vergrößerung des Abstands die Schalteffizienz in den unteren Qubitzuständen  $|00\rangle$  und  $|01\rangle$  verringert, während der Übergang  $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  effizienter wird. Ein guter Kompromiss ist in diesem Fall ein Abstand von  $2033 \text{ fs} + 10 \cdot 2\pi = 2193 \text{ fs}$  bei dem eine Effizienz von  $\geq 99,9\%$  in den unteren Zuständen bzw.  $\geq 99,4\%$  im oberen Übergang erreicht wird. Bis zu einer Verlängerung um  $40 \cdot 2\pi = 640 \text{ fs}$  ist kein signifikanter Verlust der Effizienz zu beobachten (Abb. 5.1 rechts). Der Schaltvorgang  $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  wird mit diesem konstruierten Laserfeld weiterhin zu über  $99\%$  ausgeführt, während die Güte für die formal unbeeinflussten Qubitzustände nur um ca.  $3\%$  gegenüber dem optimierten  $\text{CNOT}_{\text{E}}$ -Puls abnimmt. Dieses Verhalten veranschaulicht sowohl die Robustheit, wie auch die Flexibilität des  $\text{CNOT}$ -Gatters und lässt allgemein auf eine hohe Toleranz bezüglich Pulsdauer und -form der Quantengatter im Rahmen des Molekularen Quantencomputings schließen.

Diese Ergebnisse stimmen qualitativ mit den Befunden im Acetylen überein [126]. So kann die logische  $\text{CNOT}$ -Operation problemlos als Pulszug einfacher gaußförmiger Pulse mit flexiblen Abständen konstruiert werden. Sie lässt sich daher gut mit dem indirekten Verfahren zur Pulsformung realisieren. Grundsätzlich ist diese Technik für nahezu alle Quantengatter, die im Zusammenhang mit  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  vorgestellt wurden, anwendbar, da sie einfache Strukturen mit wenigen Subpulsen besitzen.

### 5.1.2 Direktes Formen von Pulsen

Beim Masken-Shapen kommen seit Kurzem neben Flüssigkristall-Modulatoren auch akustooptische Modulatoren zur Anwendung [65]. Diese haben den Vorteil, in einem sehr breiten Spektralbereich einsetzbar zu sein. Dadurch ermöglichen sie die unmittelbare Modulation von Laserfeldern bei infraroten Wellenlängen. Für das Formen der Pulse werden zwei Modulatoren hintereinander geschaltet: einer zur Variation der Amplitude und einer zur Einstellung der Phase zwischen den Frequenzkomponenten. Zur Steuerung der Maske bedarf es daher sowohl einer Transmissions- als auch einer Phasenfunktion. Beide können – ausgehend vom elektrischen Feld bzw. dem Spektrum des Lichtpulses – nach dem auf S. 18 erläuterten Verfahren berechnet werden.

Auf diese Weise ergeben sich z.B. für das  $\text{CNOT}_{\text{E}}$ -Gatter (Abb. 5.1 linke Spalte), dessen Realisierbarkeit bereits im vorangegangenen Abschnitt mit dem

---

<sup>3</sup>Der Wellenzahl  $\bar{\nu} = 2084 \text{ cm}^{-1}$  entspricht eine Frequenz von  $\nu = 6252 \cdot 10^9 \text{ fs}^{-1}$ . Für einen Wellenzug ( $2\pi$ ) ergibt sich daher  $1/\nu = 15,99 \text{ fs}$ .

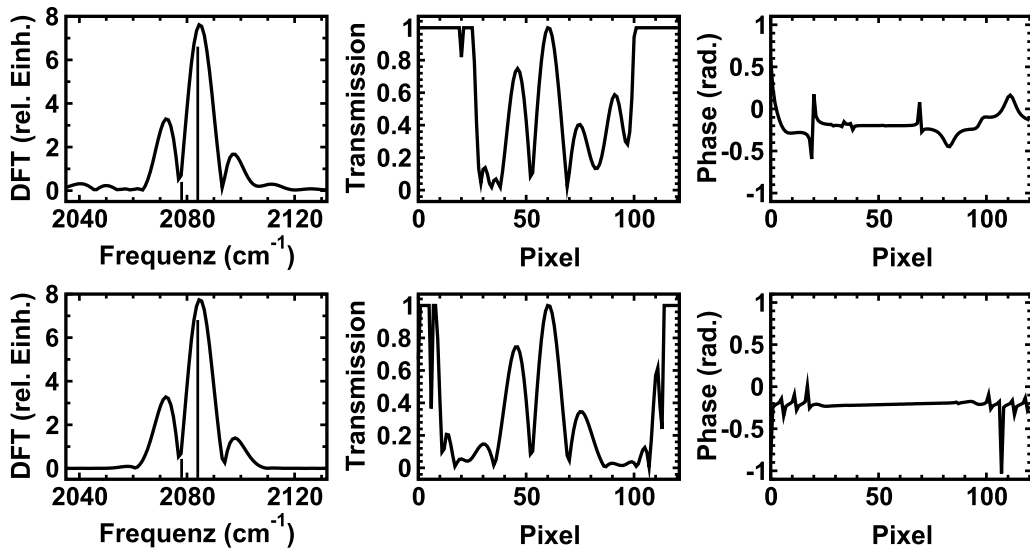
indirekten Verfahren demonstriert wurde, die in Abb. 5.2 (obere Zeile) gezeigten Maskenfunktionen mit 121 Pixeln und einer Auflösung von  $0,95 \text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$ <sup>4</sup>. Da sich die Transmissionsfunktion durch Überlagerung des modulierten Spektrums mit der gaußförmigen Frequenzverteilung des fourierlimitierten Ausgangspulses ergibt, ist sie ein – zu den Randbereichen der Maske hin kontinuierlich stärker verzerrtes – Abbild des Spektrums. Im zentralen Bereich (40. bis 82. Pixel) weist sie daher drei unterschiedlich stark beteiligte Frequenzkomponenten auf, die mit den drei Peaks zwischen  $2060 \text{ cm}^{-1}$  und  $2120 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des Pulses korrespondieren. Auffällig ist, dass die beiden stärksten Frequenzanteile die gleiche Phase von  $-0,2\pi$  besitzen. Dagegen ist die Phase außerhalb dieses Bereichs veränderlich. Für das Schaltverhalten des Gatters (Schaltfrequenz:  $2084 \text{ cm}^{-1}$ ) ist das jedoch nicht von Bedeutung, da ausschließlich die Komponente bei  $2080 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2090 \text{ cm}^{-1}$  den Schaltvorgang ausführt.

Zum besseren Verständnis der Zusammenhänge werden ebenfalls die Maskenfunktionen der aus zwei gaußförmigen Subpulsen konstruierten, idealisierten Form des CNOT<sub>E</sub>-Gatters (Abb. 5.1 mittlere Spalte) berechnet. Dieser Pulszug schaltet das Gatter ebenso effizient, wie das optimierte Laserfeld und kann daher uneingeschränkt als Modell herangezogen werden. Entscheidender Vorteil des Pulszugs ist die Gauß-Form seiner Subpulse. Eine Fourier-Transformation erzeugt dadurch wiederum rein gaußförmige Verteilungen. Das so berechnete Spektrum und die Maskenfunktionen zeigen folglich nur die für das Gatter essentiellen Merkmale. Effekte, die durch die unregelmäßige Form der Subpulse des optimierten Laserfelds entstehen, treten somit nicht mehr auf.

Dies zeigt sich beispielsweise beim Vergleich der Spektren (Abb. 5.2 links, oben und unten). So ist die spektrale Zusammensetzung beider Pulse im Bereich  $2065 \text{ cm}^{-1}$  bis  $2082 \text{ cm}^{-1}$  nahezu identisch. Außerhalb dieses Bereichs weist das Spektrum des optimierten Pulses jedoch zusätzlich eine geringfügige Beteiligung weiterer Frequenzen auf, die beim konstruierten Feld fast vollständig fehlen. Sie sind demnach der unregelmäßigen Form der optimierten Subpulse zuzuschreiben und für die Erzeugung eines effizienten Gatterpulses nicht essentiell.

Der in die Maske einfallende Lichtpuls ist für beide Laserfelder ein Fourier-limitierter Gaußpuls mit  $T_{FWHM} = 835 \text{ fs}$ . Unterschiede in den Maskenfunktionen gehen somit ausschließlich auf Veränderungen des Spektrums zurück. So besteht die Modulation der Amplitude, durch den reduzierten Frequenzumfang des konstruierten Pulses, lediglich aus den drei zentralen Peaks (35. bis 85. Pixel).

<sup>4</sup>Bei der zu Grunde liegenden Fourier-Transformation wird der gesamte Spektralbereich des  $5000 \text{ fs}$ -Pulses mit dessen limitierter Anzahl an Punkten erfasst. Daher ist die Auflösung im relevanten Frequenzabschnitt sehr gering (21 Pixel auf  $160 \text{ cm}^{-1}$ ). Zur Berechnung der hier gezeigten Maskenfunktionen und des Spektrums wurde deshalb ein um  $30000 \text{ fs} \cong 1239000$  neutrale Datenpunkte expandiertes Laserfeld verwendet.



**Abbildung 5.2:** Spektrum des  $\text{CNOT}_E$ -Gatters  $\nu_{|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle} = 2078 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle} = 2084 \text{ cm}^{-1}$  (DFT = Diskrete Fourier-Tansformation), sowie zugehörige Transmissions- und Phasenfunktion;  
 oben: optimierter Puls (E-Feld siehe Abb. 5.1 linke Spalte);  
 unten: Zug gaußförmiger Subpulse (E-Feld siehe Abb. 5.1 mittl. Spalte).



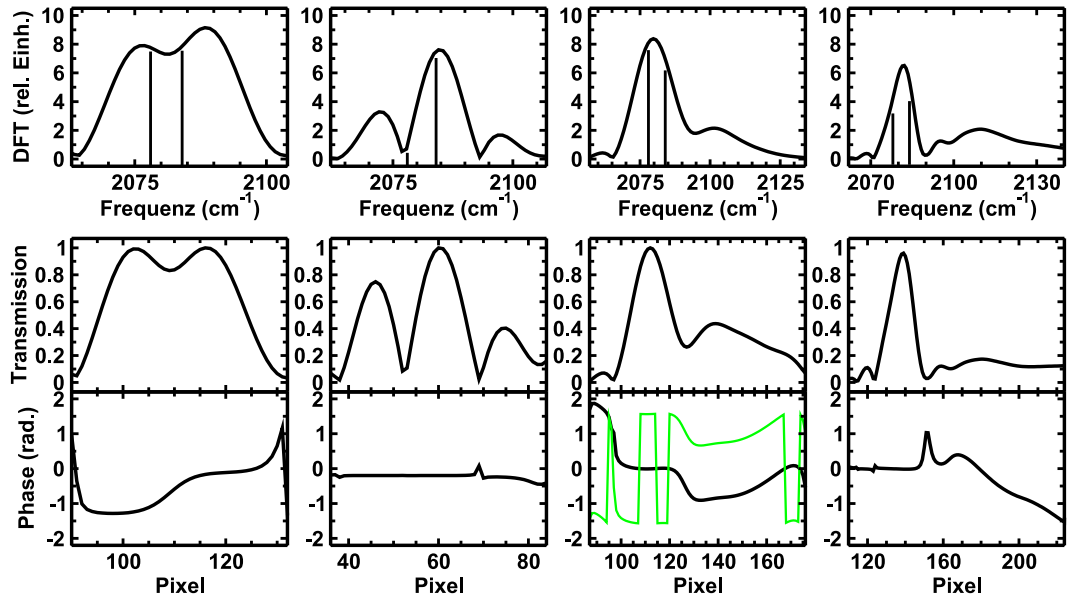
Weitere Variationen in den Randbereichen der Maske sind – im Gegensatz zur Transmissionsfunktion des optimierten Pulses – vernachlässigbar. Die zugehörige Phasenfunktion ist über die gesamte Maske nahezu konstant bei  $-0,2\pi$ <sup>5</sup>. Nur in den Randbereichen kommt es zu kleineren Phasensprüngen. Diese entstehen dort, wo der Real- und/oder der Imaginärteil des Spektrums nahezu null ist. In solchen Bereichen bewirken bereits unbedeutende Abweichungen der Amplitude eine starke Änderung der Phase. Daher sind die Sprünge als Artefakte einzustufen und besitzen für die Erzeugung des CNOT<sub>E</sub>-Pulses keine Relevanz. Eine Modulation der Phase ist für das Gatter folglich nicht erforderlich.

Zusammenfassend ist festzustellen: die für die Realisierung des CNOT<sub>E</sub>-Gatters benötigten Maskenfunktionen liegen mit einfach strukturierten Modulationen, 121 Pixeln und einer Auflösung von  $0,95\text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$  im Rahmen aktueller technischer Möglichkeiten [65]. Der Gatterpuls kann somit nicht nur im indirekten Verfahren, sondern auch durch direktes Formen im IR mit akustooptischen Modulatoren erzeugt werden (experimenteller Aufbau siehe Abb. 2.3 S. 19). Die Maske generiert dabei – analog dem Spektrum des Doppelpulses – drei Frequenzkomponenten, die mit gleicher Phase laufen. Wie die Transmissionsfunktion des idealisierten CNOT<sub>E</sub>-Pulses zeigt, ist bei der Erzeugung des Pulses nur der für den Schaltvorgang relevante Frequenzbereich von Bedeutung. Da dieser auf den zentralen Pixelabschnitt der Maske projiziert wird, können Modulationen in den Randbereichen vernachlässigt werden. Die im Folgenden vorgestellten Maskenfunktionen sind daher nur noch im relevanten Ausschnitt gezeigt.

Einen Überblick über die Spektren und Maskenfunktionen jeglicher bisher besprochener Gatterpulse geben die Abbildungen 5.3 und 5.4, bzw. F.1 (S. 133) sowie F.2 (S. 134). Die Funktionen sind mit 97 bis 567 Pixeln und Auflösungen von  $0,61\text{ cm}^{-1}$  bis  $0,95\text{ cm}^{-1}/\text{Pixel}$  nur von mäßiger bis geringer Komplexität. Ein Vergleich der CNOT-Gatter zeigt, dass die Transmissionsfunktionen in allen vier Fällen eine große Ähnlichkeit besitzen. Die zugehörigen Phasenfunktionen sind konstant und liegen – mit Ausnahme des im realistischen Modell optimierten CNOT<sub>E</sub> – um  $0\pi$ . Auch die Maskenfunktionen der NOT-Gatter ähneln sich stark. So sind jeweils nur die zwei Frequenzkomponenten zum Schalten der Übergänge des Gatters vertreten. Im Gegensatz zum CNOT- laufen beim NOT-Gatter die Komponenten mit um  $\pi/2$  verschiedenen Phasen. Das NOT<sub>E</sub> optimiert im realistischen Modell stellt dabei wiederum eine Besonderheit dar, weil bei ihm invers zu den anderen Gattern die erste Komponente einen höheren Phasenwert besitzt als die zweite Komponente. Dies korreliert mit der zeitlichen

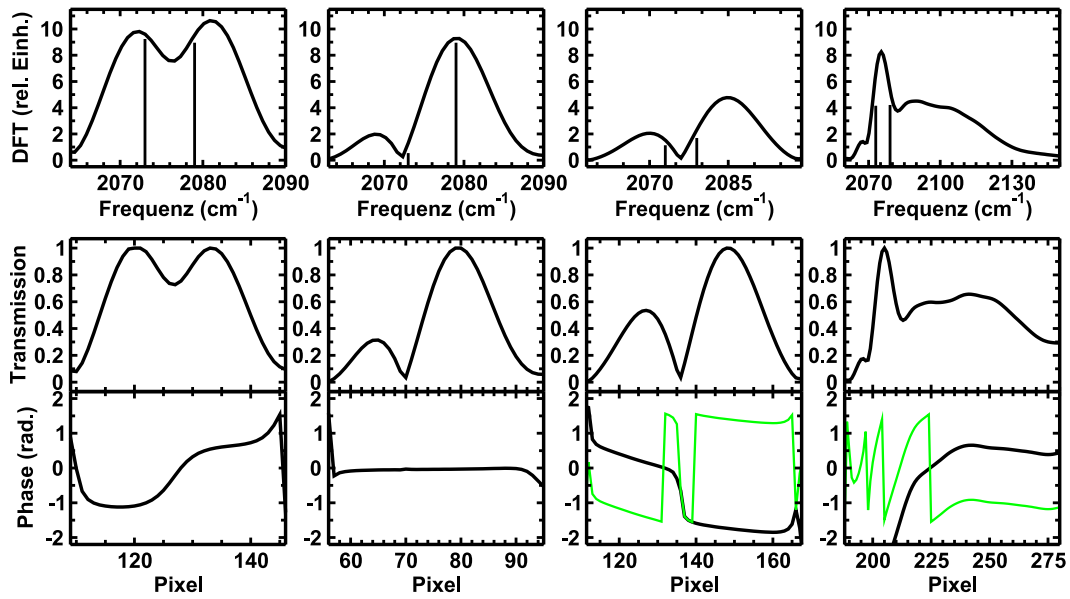
<sup>5</sup>Dies stimmt mit dem Wert im relevanten Bereich des optimierten Pulses überein.

Inversion gegenüber den restlichen drei NOT-Gatterpulsen, die sich bereits in seinem Laserfeld und den Kontrollmechanismen zeigt.



**Abbildung 5.3:** Spektren der Gatter NOT, CNOT, II und Hadamard (v.l.n.r) auf dem E-Qubit in Modell I  $\nu_{|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle} = 2078 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle} = 2084 \text{ cm}^{-1}$  (DFT = Diskrete Fourier-Transformation), sowie zugehörige Transmissions- und Phasenfunktionen; wurde die Phase entfaltet, ist die ursprüngliche Funktion ebenfalls angegeben (grüne Linie); Laserfelder siehe Kap. 4.2.1.

Obwohl die Laserfelder der analogen II- und Hadamard-Gatter strukturell kaum Gemeinsamkeiten aufweisen, sind die relativen Intensitätsverhältnisse ihrer spektralen Zusammensetzungen und die zugehörigen Phasenfunktionen durchaus vergleichbar. So werden für das  $\Pi_{A1}$ - bzw.  $\Pi_E$ -Gatter in den verschiedenen Modellen ähnliche Muster der Frequenzverteilungen erhalten. Die Verläufe der Phasenfunktionen gleichen sich dagegen eher bei den im selben Modell optimierten Gattern. Dies trifft auch auf die Spektren und Phasen der Hadamard-Gatter zu, wobei die Ähnlichkeiten hier nicht so stark ausgeprägt sind.



**Abbildung 5.4:** Spektren der Gatter NOT, CNOT, II und Hadamard (v.l.n.r) auf dem  $A_1$ -Qubit in Modell I  $\nu_{|00\rangle \leftrightarrow |10\rangle} = 2073 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{|01\rangle \leftrightarrow |11\rangle} = 2079 \text{ cm}^{-1}$  (DFT = Diskrete Fourier-Transformation), sowie zugehörige Transmissions- und Phasenfunktionen; wurde die Phase entfaltet, ist die ursprüngliche Funktion ebenfalls angegeben (grüne Linie); Laserfelder siehe Kap. 4.2.2.

## 5.2 Diskussion potentieller Störungen des Qubitsystems

In den bisher vorgestellten Berechnungen und Simulationen wurde das Qubitsystem, bestehend aus den Qubitbasiszuständen und den zugehörigen Obertönen der Qubitmoden als störungsfreier, isolierter Raum betrachtet. Unter realen Bedingungen ist jedoch eine thermische Anregung der Moden ebenso denkbar, wie die Störung des Systems durch Kopplung mit seiner intra- und intermolekularen Umgebung. Beide Aspekte erhöhen die Gefahr für unkontrollierten Energietransfer aus den bzw. in die Qubitmoden, der zu Verlust oder Verfälschung kodierter Information führen kann. Die Robustheit der Quanteninformationsverarbeitung gegen diese potentiellen Störeffekte lässt sich unter anderem mit Simulationen überprüfen oder anhand experimenteller Daten abschätzen.

### 5.2.1 Thermische Anregung der Qubitmoden

Der interne Zustand des freien ungestörten  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  wird maßgeblich durch die Temperatur  $\mathcal{T}$  seiner Umgebung bestimmt. Die damit verbundene thermische Energie  $E_{\text{therm}} = R \cdot \mathcal{T}$  bedingt den Grad der Anregung der Normalmoden. Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Schwingungseigenzustände kann über die Boltzmann-Verteilung berechnet werden. Die Besetzung  $N$  eines beliebigen Zustands der Energie  $E_i$  ergibt sich dann im Verhältnis zur Population des Schwingungsgrundzustands  $E_j$ :

$$N_i/N_j = e^{-\frac{E_i - E_j}{k \cdot \mathcal{T}}} . \quad (5.1)$$

Bei Raumtemperatur  $\mathcal{T} = 298,15 \text{ K} \hat{=} 207,223 \text{ cm}^{-1}$  befinden sich Moden mit Frequenzen über  $207 \text{ cm}^{-1}$  vorwiegend im Schwingungsgrundzustand und nur zu einem geringen Prozentsatz in schwingungsangeregten Zuständen. Diese Anregung konzentriert sich in erster Linie auf den ersten schwingungsangeregten Zustand ( $v = 1$ ) und nimmt mit zunehmender Anregungsfrequenz exponentiell ab.

Im Vergleich dazu liegen die Qubitmoden mit  $\geq 2000 \text{ cm}^{-1}$  energetisch sehr hoch. Bei ihnen tritt, nach Gl. 5.1, erst ab Temperaturen über  $3100 \text{ K}$  eine signifikante Besetzung von  $v = 1$  auf. Bei Raumtemperatur besitzen die Moden dagegen eine Anregungswahrscheinlichkeit von weniger als  $0,6 \cdot 10^{-3}\%$  und befinden sich somit nahezu ausschließlich im Schwingungsgrundzustand. Dadurch erfüllt das Qubitsystem bereits intrinsisch das zweite DiVincenzo-Kriterium für realisierbares Quantencomputing (Kap. 2.2.1), das einen definierten Anfangszustand fordert, bei dem die Qubits vorzugsweise im Zustand  $|0\rangle$  anzutreffen sind.

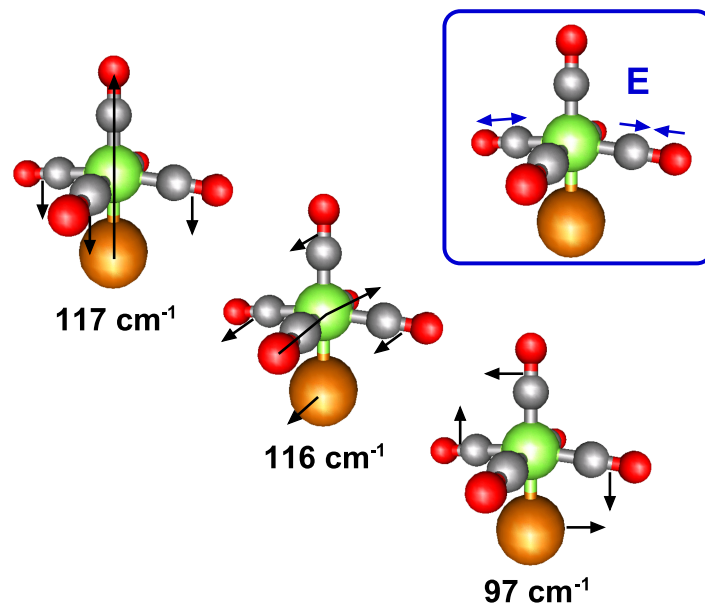
Somit entfällt eine vorbereitende Präparation des Grundzustands und zu verarbeitende Information kann direkt kodiert werden. Zudem ist eine Störung der Quantenalgorithmien oder die Verfälschung der Ergebnisse durch unkontrollierte thermische Anregung der Qubitmoden nicht zu befürchten.

Der Verlust von CO durch Dissoziation ist ebenfalls auszuschließen, da dieser Prozess die Anregungsenergie der Qubitmoden bei weitem übersteigt. So beläuft sich die Energie für die Abspaltung des axialen CO-Liganden auf  $18515\text{ cm}^{-1}$  und entspricht damit z.B. dem neunten Schwingungseigenzustand der  $A_1$ -Qubitmode. Darüber hinaus tritt selbst bei einer deutlich höheren Anregung keine Kopplung in die dissoziative Koordinate auf, wie Simulationen gezeigt haben [128]. Da sich zudem die Populationsverteilung durch die optimierten Gatterpulse auf die untersten drei Schwingungsniveaus beschränkt, besteht auch während des Quantencomputings nicht die Gefahr der Dissoziation.

### 5.2.2 Kopplung mit thermisch angeregten Moden

Neben den beiden Qubitmoden besitzt das  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  achtundzwanzig weitere Schwingungsfreiheitsgrade (Kap. 3.2). Diese wechselwirken geometrisch zum Teil stark mit den Qubitmoden. Nach der Definition von Normalmoden sind sie jedoch voneinander unabhängig, da ihre Einheitsvektoren senkrecht aufeinander stehen. Das Skalarprodukt der Vektoren, das den Überlapp bzw. die Kopplung zwischen den Moden angibt, ist somit null. Ein Energietransfer ist daher ausgeschlossen. Diese Aussage ist jedoch nur so lange gültig, wie die Schwingungsfreiheitsgrade nicht oder nur wenig angeregt sind und eine Beschreibung durch harmonische Oszillatoren zulässig ist.

Da die zehn energetisch niedrigsten Moden des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  bei Raumtemperatur bereits in hohem Maß angeregt sind, trifft die harmonische Näherung nicht mehr zu. Je weiter sich Moden aus dem Grundzustand entfernen, desto stärker wird ihr Vektor aus der senkrechten Position heraus gedreht. Der Überlapp – und dazu proportional die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs – nimmt folglich stetig zu. Somit wird eine Beeinträchtigung der logischen Operationen in den Qubits durch die thermisch angeregten Moden denkbar. Drei dieser Moden, die mit der E-Qubitmode geometrisch wechselwirken, sind exemplarisch in Abb. 5.5 gezeigt. Um diese Beeinflussung zu untersuchen, werden exemplarisch das E-Qubit und die E-symmetrische Deformationsschwingung  $\delta$  mit einer Frequenz von  $116\text{ cm}^{-1}$  ausgewählt. Nach der in Kap. 3.3 beschriebenen Methode wird die 2D-Potentialfläche berechnet, die die beiden Schwingungen aufspannen. Sie enthält damit intrinsisch die potentielle Kopplung der Moden, sodass die zu untersuchenden Wechselwirkungen direkt an diesem System simuliert werden können.



**Abbildung 5.5:** Drei exemplarisch gewählte Deformationsmoden (Absorptionsfrequenzen:  $97 \text{ cm}^{-1}$ ,  $116 \text{ cm}^{-1}$  und  $117 \text{ cm}^{-1}$ ), schwarze Pfeile zeigen die Bewegungsrichtungen von Atomen bzw. Atomgruppen an; die resultierende Verzerrung der Molekülgeometrie wirkt sich auch auf die Qubitmoden aus, wie der Vergleich mit dem E-Qubit (oben rechts) zeigt.

Die ausgewählte  $\delta$ -Mode ist bei 300 K bereits merklich bis zu  $v = 5$  (4,4%) besetzt. Um ihren Einfluss auf das E-Qubit zu überprüfen, wird bei steigender Schwingungsanregung der Deformationsmode das NOT<sub>E</sub>-Gatter auf seine Effizienz untersucht. Diese nimmt, wie Tabelle 5.1 zeigt, schon bei Besetzung des ersten angeregten Zustands geringfügig ab und sinkt mit zunehmender Anregung weiter. Dieses Verhalten ist eine Folge der Verformung des E-Qubit-Potentials, die durch die  $\delta$ -Mode verursacht wird. Beim Einfluss der thermisch angeregten Mode handelt es sich um einen rein statischen Effekt. Er lässt sich auf die Unvollständigkeit des reduzierten 2D-Modells zurück führen, auf dessen Grundlage die Gatter optimiert wurden und tritt daher nur in der Simulation auf. Bei der experimentellen Realisierung ist der Hamilton-Operator des Qubitsystems dagegen auf natürliche Weise vollständig, sodass der Einfluss von Moleküldeformationen bereits enthalten ist und nicht separat berücksichtigt werden muss.

**Tabelle 5.1:** Effizienz des NOT<sub>E</sub> bei unterschiedlicher thermischer Anregung der  $\delta$ -Mode (Anregungsfrequenz: 116 cm<sup>-1</sup>).

Übergang ( $n_E n_\delta$ )	Effizienz (%)
(00) ↔ (10)	≥ 98,5
(01) ↔ (11)	≥ 97,3
(02) ↔ (12)	≥ 96,6
(03) ↔ (13)	≥ 96,2
(04) ↔ (14)	≥ 95,4
(05) ↔ (15)	≥ 95,2

Darüber hinaus werden keine plötzlichen Änderungen bezüglich der NOT<sub>E</sub>-Effizienz beobachtet, wie sie durch resonante dynamische Kopplung von Moden entstehen. Die Zuverlässigkeit bzw. Stabilität der Quantengatter wird somit nicht durch thermisch angeregte, niederfrequente Moden beeinflusst. Daher ist auch keine Erhöhung der Komplexität der Laserfelder im Hinblick auf die experimentelle Umsetzung zu erwarten. Die Beeinträchtigung der logischen Operationen durch Kopplung der Qubitmoden mit stark besetzten hohen Schwingungseigenzuständen von Nicht-Qubit-Moden kann somit auch bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden. Ein Abkühlen der Probe ist daher nicht notwendig, erhöht aber die Reinheit der initialen Qubitbasis im Grundzustand.

### 5.2.3 Unkontrollierter Populationstransfer (Dissipation und IVR)

Die Kopplung der Qubitmoden miteinander und mit dem Rest des Moleküls entscheidet – neben der Stabilität der Quantengatter – auch über die Stabilität der Information im Qubitsystem. Nur bei einer weitgehenden Entkopplung der Qubits ergeben sich lange Lebensdauern der Population in den Basiszuständen. Experimentelle Daten dazu sind für das  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  – soweit bekannt – noch nicht veröffentlicht. Jedoch findet sich für den strukturell sehr ähnlichen Komplex Wolfram-pentacarbonyl-monothiocarbonyl ( $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CS})$ ) eine detaillierte Untersuchung der Schwingungsdynamik in Lösung (Heptan) [130]. Die dabei gemessenen Abklingzeiten belaufen sich auf 130 ps ( $A_1$ -Mode) bzw. 145 ps (E-Mode). Diese werden maßgeblich von dissipativen Vorgängen<sup>6</sup> bestimmt, in diesem Fall Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel.

Auch für  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  lassen sich daher unter vergleichbaren Bedingungen Zeitkonstanten mit über 100 ps erwarten. Im Hinblick auf die experimentelle Umsetzung von Molekularem Quantencomputing kann Dissipation somit als kontrollierbar eingestuft werden, da es die Dauer der Gatter um mindestens das Zehnfache übersteigt. Darüber hinaus ist es möglich, die Wechselwirkung mit der Umgebung durch die Wahl geeigneter Medien zu verringern (siehe Kap. 5.3) und die Lebensdauer damit beträchtlich zu verlängern.

Für intramolekulare Schwingungsumverteilung (IVR = „*intramolecular vibrational redistribution*“) werden im oben genannten Wolfram-Komplex Zeitkonstanten von 10 ps ( $A_1$ -Mode) bzw. 20 ps (E-Mode) angegeben. Ein Austausch des CS-Liganden gegen eine  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Gruppe führt zu einer stärkeren Entkopplung, sodass sich der IVR-Prozess auf 25 ps verlängert [130]. Dieser Wert wird auch in anderen wenig gekoppelten Übergangsmetall-Carbonylen, wie z. B. einem CO-Häm-Modellkomplex<sup>7</sup>, für den IVR-bedingten Populationsverlust des ersten schwingungsangeregten Zustands  $\nu = 1$  angegeben [127]. Da CO-Häm und  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  bezüglich ihrer Dynamik vergleichbar sind [132], ist für IVR im Qubitsystem des Mangankomplexes ebenfalls eine Zeitkonstante von 25 ps zu erwarten.

Damit ist IVR in erster Linie bei der Konservierung schwingungsangeregter Zustände relevant. Für Ergebnisse, die darin kodiert sind, besteht die Gefahr,

---

<sup>6</sup>Dissipation bezeichnet den Energieverlust eines offenen, dynamischen Systems. Dabei wird die Energie durch Wechselwirkung irreversibel an die Umgebung abgegeben.

<sup>7</sup>Im CO-Häm-Modell besetzt der CO-Ligand eine der sechs Koordinationsstellen am zentralen Eisen, ein Porphyrin-Ligand die vier äquatorialen und ein Imidazol-Ligand die proximale Position. Theoretische Untersuchungen von Kühn [131] zeigen eine weitgehende Entkopplung des CO vom Rest des Komplexes.



dass sie durch den Umverteilungsprozess unkontrolliert und irreversibel über die Moden des Komplexes verteilt werden. Daher ist es erforderlich, Information, die erst verzögert ausgelesen oder weiterverarbeitet wird, zur Speicherung in stabilere Systeme zu transferieren. Beim eigentlichen Vorgang der Quanteninformationsverarbeitung ist die Schwingungsumverteilung jedoch kein kritischer Stör-Prozess, da die bestimmende Zeitkonstante mindestens das 2,5-fache der Dauer von Quantengattern (7 ps bis 11 ps) in  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  beträgt.

Kommt es dennoch – in Folge IVR oder dissipativer Vorgänge – zu geringfügigem Populationstransfer in Nicht-Qubitmoden, ist die Störung auf Verlust der Signalstärke begrenzt. Verfälschung nachfolgend verarbeiteter Information ist ausgeschlossen, da die Population den informationsverarbeitenden Raum dabei verlässt. Kritischer sind diesbezüglich Verluste durch unvollständig operierende Gatterpulse, da hierbei Restpopulation in den Qubitbasiszuständen verbleibt. Der so verursachte Fehler potenziert sich mit jeder weiteren logischen Operation. Daher gilt: je umfangreicher ein Algorithmus, desto wichtiger ist eine hohe Effizienz der Gatter. Da ein hundertprozentiger Populationstransfer kaum zu erreichen ist, wurden bereits Codes zur Fehlerkorrektur entwickelt [133, 134]. Somit müssen Defizite bei der Effizienz der Gatter zwar berücksichtigt werden, jedoch stehen sie einer Realisierung des schwingungsbasierten Quantencomputings nicht generell entgegen.

### 5.2.4 Zusammenfassung

Die Untersuchung potentieller Störungen hat gezeigt, dass das Qubitsystem einen nahezu dekohärenzfreien Raum für die Informationsverarbeitung bietet:

- So bleibt das System bereits aufgrund seiner energetischen Lage von thermischen Effekten unbeeinflusst. Dies bringt gleichzeitig einen definierten Ausgangszustand mit sich, wie er nach DiVincenzo gefordert ist.
- Auch die Zerstörung des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  durch Verlust von CO ist aufgrund der hohen Dissoziationsenergie nicht zu erwarten. Selbst bei einer Anregung über den neunten Schwingungseigenzustand der  $A_1$ -Qubitmode tritt wegen zu geringer Kopplung keine Dissoziation auf.
- Die resonante dynamische Kopplung mit thermisch angeregten Deformationsmoden kann durch Simulationsrechnungen ausgeschlossen werden.
- Dissipative Prozesse sind mit einer Zeitkonstanten von  $> 100$  ps anzusetzen und haben daher ebenfalls keinen Einfluss auf das Quantencomputing.

- Mit einer Zeitkonstanten von ca. 25 ps ist IVR zwischen den Qubitmoden für gespeicherte Information und umfangreiche Algorithmen relevant. Die Störung bewirkt allerdings ausschließlich eine Verringerung der Signalstärke, da die Population das Qubitsystem verlässt.
- Nur durch unvollständig operierende Gatterpulse entstehen Fehler, die während des weiteren Computingprozesses stören. Diese können jedoch durch Fehlerkorrektur („*Quantum error correction*“) kompensiert werden.

### 5.3 Immobilisierung des $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ in einem Zeolith-Gitter

Neben den bereits diskutierten potentiellen Störungen, die auf thermischen und kopplungsbasierten Effekten beruhen, können sich bei der experimentellen Realisierung des Molekularen Quantencomputings auch die externen Freiheitsgrade – Translation und Rotation – nachteilig auswirken. Verlässt z. B. ein Molekül den Laserfokus während eines Algorithmus, hat dies eine Schwächung des Signals zur Folge. Der Wiedereintritt zu einem späteren Zeitpunkt verfälscht darüber hinaus die verarbeitete Information. Abhilfe schafft eine räumliche Fixierung des Systems, die das Molekül während der gesamten Durchführung eines Quantenalgorithmus im Laserfokus hält.

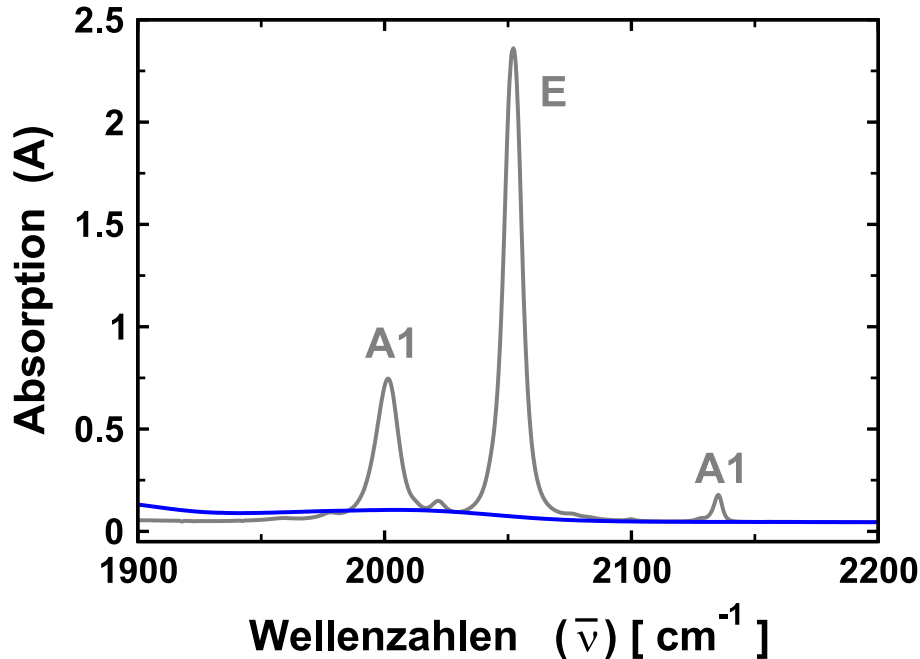
Mögliche Medien zur Immobilisierung der Moleküle sind unter anderem Festkörper und Polymerfilme, auf deren Oberflächen kontrolliert zweidimensionale Strukturen erzeugt werden können. Die Verwendung poröser Materialien, wie z. B. Zeolithe, lässt sogar regelmäßige dreidimensionale Anordnungen zu. Darüber hinaus erlaubt ein solches Wirtsgitter eine Steigerung der Molekülkonzentration und verhindert gleichzeitig Kollisionen und unkontrollierte Molekül-Molekül-Wechselwirkungen<sup>8</sup>. Dies ermöglicht das Arbeiten mit großen Molekülensembles, was sich positiv auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messungen auswirkt. Durch die Festkörperumgebung ist nur eine geringe Veränderung der spektroskopischen Eigenschaften gegenüber der Gasphase zu erwarten, wie z. B. die Untersuchung von Eisen-pentacarbonyl in verschiedenen Zeolithen [135] zeigt.

Um die Positionierung der molekularen Prozessoreinheit in einem Zeolith-Gitter theoretisch zu untersuchen, wird ein Modellsystem erstellt. Die Grundlage dafür bildet das Silicalit1, das in der Zeolithstruktur des MFI-Typs (Abb. 5.7) kristallisiert. Dieses ist im relevanten Bereich infraroter Wellenlängen optisch

---

<sup>8</sup>Dies gilt jedoch nicht für hydrophile Zeolithe, da es hier zu häufigen Kollisionen mit Wassermolekülen kommt.

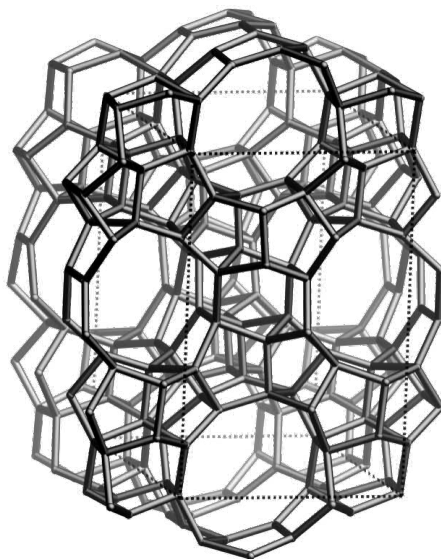
transparent, wie das Absorptionsspektrum (Abb. 5.6) zeigt, und erfüllt so die Grundvoraussetzung für einen Einsatz bei der Realisierung Molekularen Quantencomputings mit  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ .



**Abbildung 5.6:** Absorptionsspektrum des MFI-Zeoliths Silicalit1 (blau) [136] im Vergleich mit dem IR-Spektrum einer 4,4-millimolaren Lösung von  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  in Tetrachlorkohlenstoff (grau).

Charakteristisch für den MFI-Strukturtyp sind zwei Arten orthogonaler Kanäle mit linearem bzw. zick-zack-förmigem Verlauf. An ihren Kreuzungsstellen befinden sich Hohlräume (Käfige) mit Eintrittsfenstern von  $5 \text{ \AA}$  bis  $6 \text{ \AA}$  Durchmesser [137]. Ein Gastmolekül ist mit hoher Wahrscheinlichkeit in diesen Räumen lokalisiert. Daher konzentriert sich das Modell auf diesen Bereich der Struktur.

Für die Konstruktion des Modellsystems wurden die kristallographisch bestimmten Atompositionen des MFI von der Online-Datenbank [137] der „International Zeolite Association“ (IZA) übernommen. Der Ausschnitt aus der Struktur wird so gewählt, dass das Modell einen gesamten Käfig mit einer zusätzlichen Koordinationssphäre von ein bis zwei Atomlagen umfasst. Der Ausschnitt des Modellsystems entspricht dem 1,5-fachen der Einheitszelle und ist zudem entlang der Gittervektoren  $a$  und  $b$  verschoben, sodass sich in Einheiten der Gitterkonstanten folgende Abmessungen ergeben:  $0,5 \geq a \geq 1,5$ ,  $0,25 \geq b \geq$



**Abbildung 5.7:** Schematische Darstellung der Kristallstruktur des MFI-Strukturtyps; die Struktur besteht aus eckenverknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, gezeigt sind jedoch ausschließlich die Silicium-Atome, verbrückende Sauerstoff-Atome fehlen; gepunktete Linien markieren die Einheitszelle.

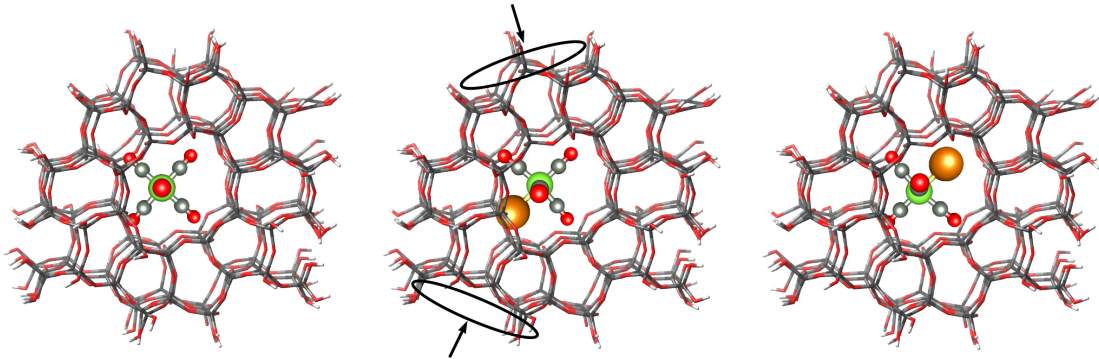
1,25 und  $-0,25 \leq c \leq 1,25$ . Um ein neutrales Modell zu erhalten, werden periphere Siliciumatome entfernt, sodass sich eine Grenzschicht aus Sauerstoffatomen ergibt. Deren freie Koordinationsstellen werden mit Wasserstoffatomen abgesättigt (siehe Abb. 5.8). Unter Verwendung relativer Parameter<sup>9</sup> wird schließlich das bereits optimierte  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  in dem Hohlraum flexibel positioniert. Das Modell enthält damit 546 Atome.

Zur Untersuchung der Lage des Mangancarbonyls im Käfig werden verschiedene Startpositionen gewählt. Bei der anschließenden Optimierung mit GAUSSIAN03 [1] (B3LYP, Basissatz: STO-3G) werden die Atomkoordinaten des Zeoliths und die internen Koordinaten des Carbonyls eingefroren. Somit sind nur die Parameter, die die relative Lage des Moleküls im Wirtsgitter definieren, zur Variation frei gegeben. Auf diese Weise werden drei energetisch günstige Positionen ermittelt (siehe Abb. 5.8). Das globale Minimum wird erhalten, wenn sich der Ligand mit dem größten Platzbedarf, das Brom, im linearen Kanal ausrichtet. In den anderen Raumrichtungen orientiert sich das Molekül so, dass das zusätzliche Raumangebot in den Eintrittsbereichen des etwas kleineren Zick-Zack-Kanals

---

<sup>9</sup>Abstand, Winkel und Diederwinkel mit drei beliebig gewählten Atomen des Zeolith-Gitters

genutzt wird. Die beiden lokalen Minima liegen  $36\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $957\text{ cm}^{-1}$  über dem globalen Minimum. Daher wird letztere Position mit einer höheren Wahrscheinlichkeit eingenommen als die anderen beiden. Die Energiedifferenz der Minima ist zudem größer als die Rotationstemperatur von etwa  $0,03\text{ K} \hat{=} 0,022\text{ cm}^{-1}$ . Daher kann angenommen werden, dass die Barrierenhöhe zwischen den Positionen ausreicht, um den Erhalt der Orientierung des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  zu gewährleisten.



**Abbildung 5.8:** Die drei energetisch günstigsten Positionen des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  im MFI-Käfig; die relativen Energien betragen v. l. n. r.  $0\text{ cm}^{-1}$ ,  $36\text{ cm}^{-1}$  und  $957\text{ cm}^{-1}$ ; Kreise und Pfeile markieren die Eintrittsfenster des Zick-Zack-Kanals, die Richtungen der Pfeile deuten zudem seinen Verlauf außerhalb des Modellsystems an.

Diese Untersuchungen zeigen, dass sich bereits mit der MFI-Struktur eine orientierte Fixierung des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  erreichen lässt. Der Einbau in einen Zeolithen kann somit bei der experimentellen Umsetzung des Molekularen Quantencomputings eine optimale Laser-Molekül-Wechselwirkung ermöglicht. Eine spezielle Funktionalisierung des Kristallgitters ist nicht erforderlich. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Zeolithe ein mögliches Medium zur Immobilisierung der Prozessoreinheit sind.

Für weiterführende Untersuchungen empfiehlt es sich, zunächst die Struktur des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  in der Zeolithumgebung zu bestimmen, da eine leichte Deformation gegenüber dem Molekül im wechselwirkungsfreien Raum zu erwarten ist. Darauf aufbauend kann dann ein neues Modell des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ -basierten Qubitsystems konstruiert werden. Mit diesem lässt sich überprüfen, in wie weit die für den freien Komplex berechneten Gatter zur Kontrolle des Qubitsystems im fixierten Molekül geeignet sind und ob eine störungsfreie Informationsverarbeitung weiterhin möglich ist.



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Quantencomputing bezeichnet im Allgemeinen die Informationsverarbeitung unter Ausnutzung quantenmechanischer Gesetzmäßigkeiten. Dies ermöglicht logische Operationen und Algorithmen ohne klassisches Analogon, die für viele Forschungs- und Anwendungsbereiche von großem Interesse sind. Einer der vielfältigen Realisierungsansätze ist das Molekulare Quantencomputing, das von unserer Arbeitsgruppe vorgeschlagen und in theoretischen Untersuchungen bestätigt wurde. Bei diesem Konzept fungieren Normalschwingungen eines polyatomaren Moleküls als Qubits, auf denen kurze geformte Lichtpulse als logische Gatter operieren. Die Wahl einer geeigneten Verbindung für die experimentelle Umsetzung von Molekularem Quantencomputing und die Entwicklung robuster Quantengatter zur Kontrolle des gewählten Systems sind Ziel und Gegenstand dieser Arbeit.

Für eine effiziente spektroskopische Kontrolle molekularer Schwingungen ist es günstig, stark absorbierende Normalmoden zu adressieren. Solche finden sich insbesondere bei Carbonyl-Komplexen im Bereich infraroter Wellenlängen. Untersuchungen an Wolfram-hexacarbonyl zeigen, dass sich auch in dieser Frequenzdomäne eine gezielte Anregung von Molekülschwingungen experimentell erreichen lässt. Die Wahl eines geeigneten Moleküls für die Realisierung von Molekularem Quantencomputing konzentriert sich daher auf die Verbindungsklasse der Metall-Carbonyle und fällt letztlich –wegen der günstigen chemischen und spektroskopischen Eigenschaften– auf Mangan-pentacarbonyl-bromid ( $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ ). Seine  $A_1$ -symmetrische Streckschwingung bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  und die benachbarte E-symmetrische Mode bei  $2050\text{ cm}^{-1}$  sind gut separiert und starke IR-Absorber, da sie ein großes Übergangsdipolmoment besitzen. Sie eignen sich somit gut für die Definition eines Zwei-Qubit-Systems und werden entsprechend ihrer Symmetrie als  $A_1$ - bzw. E-Qubit bezeichnet.

In quantenmechanischen Untersuchungen wird dieses Qubitsystem durch seine Schwingungseigenfunktionen repräsentiert. Sie lassen sich mit dem Hamiltonoperator des Systems berechnen, dessen Anteil potentieller Energie die von  $A_1$ - und E-Qubit aufgespannte Potentialfläche (PES) bildet. Wellenpaketpropagation in imaginärer Zeit liefert die zugehörigen Eigenzustände und -funktionen.

Schon eine Fläche, deren *ab initio* ermittelte 2D-Potentialform mit Hilfe von Anregungsfrequenzen und bereits bekannten Anharmonizitäten ähnlicher Carbonylkomplexe eingestellt wird, beschreibt das System ausreichend genau, um grundlegende Aussagen über seine Kontrollierbarkeit machen zu können (Modell I). Zur Steigerung der experimentellen Verwertbarkeit der theoretischen Ergebnisse wird die Systembeschreibung durch eine sorgfältige Anpassung die PES an die neuesten spektroskopischen Daten des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  weiter verbessert (Modell II). Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit ein komplexes Optimierungsverfahren entwickelt.

Im Hinblick auf die Implementierung von Quantenalgorithmen gilt es, einen universellen Satz globaler Quantengatter zu berechnen. Diese werden durch simultane Optimierung relevanter Übergänge unter Berücksichtigung aller berechneten Eigenfunktionen mit dem „*multi-target-Optimal-Control*“-Algorithmus erhalten. Dabei entscheidet die gewählte Pulsdauer über Schalteffizienz und Struktur des resultierenden Laserfelds. Eine eingehende Analyse der spektroskopischen Anforderungen jeder einzelnen logischen Operation ermöglicht die individuelle Wahl einer günstigen Dauer, die für das Qubitsystem in  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  zwischen 5 ps und 12 ps liegt. Dadurch ergeben sich erstmals für alle Gatter hocheffiziente und einfach strukturierte Lichtpulse.

Für die unterschiedlichen Operationen resultieren zum Teil charakteristische Pulsformen, wie die zeitlich symmetrische Doppelpulsstruktur der CNOT-Gatter, die durch Interferenz der zwei Subpulse die erforderliche hohe Frequenzselektivität erzeugt. Allgemein besteht eine große strukturelle Ähnlichkeit analoger Gatterpulse in den zwei verschiedenen Modellen des Qubitsystems. Simulationen unter realistischen Bedingungen ergeben, dass eine Polarisierung der Laserfelder nicht erforderlich ist, um die Quantengatter in E- und  $A_1$ -Mode selektiv zu implementieren.

Die Generierung der Gatter kann sowohl durch indirekte Pulsformen als auch durch direkte Pulsformen erfolgen. Das indirekte Verfahren erfordert eine Zerlegung geformter Laserfelder in einen Zug gaußförmiger Subpulse. Testrechnungen für die CNOT-Operation zeigen, dass das Gatter bezüglich der Variation des Abstands der Subpulse robust ist, solange deren Phasenbeziehung erhalten bleibt. Für das direkte Formen berechnete Maskenfunktionen vermitteln – analog zu den Spektren der optimierten Felder – einfach strukturierte Variationen der Amplitude und moderate Modulationen der relativen Phase zwischen den Frequenzkomponenten. Die geringe Komplexität der optimierten Lichtpulse, die damit einhergehende niedrige Gesamtpulsenergie von  $< 1 \mu\text{J}$  und ihr begrenzter Frequenzumfang lassen eine experimentelle Erzeugung mit beiden Verfahren zu. Wird dabei mit Molekülensembles gearbeitet, lässt sich die Laser-Molekül-Wechselwirkung durch räumliche Fixierung in der Kristallstruktur ei-



---

nes Zeoliths maximieren. Untersuchungen potentieller interner Störungen hinsichtlich der Realisierung des Molekularen Quantencomputings mit  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  zeigen, dass das Qubitsystem einen nahezu dekohärenzfreien Raum für die Informationsverarbeitung bietet.

Die Konstruktion dafür benötigter Algorithmen steht derzeit noch aus. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die Laserfelder für NOT- und CNOT-Operationen bislang ausschließlich Populationstransfer kontrollieren. Quantenalgorithmen erfordern allerdings eine durchgehende Kontrolle der Phase. Daher empfiehlt sich für weitere Arbeiten im Qubitsystem des Mangancarbonyls eine phasensensitive Optimierung dieser Gatter.

Zur Realisierung kompletter Quantenalgorithmen bedarf es darüber hinaus einer Erweiterung des Systems auf deutlich mehr als zwei Qubits<sup>1</sup>. Mit insgesamt 23 IR-aktiven Schwingungsfreiheitsgraden bietet das Mangancarbonyl im Prinzip die Möglichkeit zur Skalierung des Qubitsystems. Auf wie viele Dimensionen sich das Qubitsystem in  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  jedoch unter realen Bedingungen erweitern lässt, müssen weiterführende Untersuchungen zeigen.

Da eine erfolgreiche experimentelle Umsetzung des Molekularen Quantencomputings voraussichtlich auch von der Immobilisierung der Prozessoreinheiten abhängt, ist eine detailliertere Untersuchung des  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  in der Zeolithumgebung zweckmäßig. Von besonderem Interesse ist dabei, in wie weit die Gastmoleküle untereinander wechselwirken können. Bei zusätzlicher Verwendung einer zweiten molekularen Spezies mit günstigen Eigenschaften zur Speicherung von Information, ist eine Ergänzung der Prozessoreinheiten mit Speichermodulen denkbar. Können beide Spezies zudem physikalisch verknüpft werden, z. B. mit einer Kette von Kohlenstoffen, entfällt eine aufwändige Positionierung relativ zueinander. Darüber hinaus eröffnet sich die Möglichkeit einer kontrollierten, lasergesteuerten Informationsübertragung.

$\text{MnBr}(\text{CO})_5$  erfüllt die Anforderungen an eine Prozessoreinheit teilweise schon sehr gut. Höchstwahrscheinlich gibt es jedoch auch andere chemische Verbindungen, die sich für Molekulares Quantencomputing eignen. So können nicht nur in der Stoffklasse der Carbonyl-Komplexe spektroskopische Eigenschaften potentieller Qubitmoden durch Austausch des zentralen Metallatoms und Variation der Liganden nahezu kontinuierlich eingestellt werden. Es ist daher auch denkbar, dass sich andere Spezies finden lassen, die sogar einige der vielfältigen Anforderungen besser erfüllen. Bevor ein solcher Kandidat für eine Prozessoreinheit gefunden werden kann, bedarf es allerdings noch sehr umfangreicher spektroskopischer und theoretischer Untersuchungen.

---

<sup>1</sup>So werden mindestens sieben Qubits benötigt, um den Shor-Algorithmus zur Faktorisierung großer Zahlen auszuführen.



# A Logische Operationen

Für die formale Beschreibung von Quantengattern gibt es verschiedene Darstellungsarten. Die drei häufigsten sind die Wahrheitstabelle, die Transformationsvorschrift und die Matrix. Dabei leitet sich die Transformationsvorschrift direkt aus der Wertetabelle ab.

Ausgangszustand	Zielzustand	Transformationsvorschrift
$ 00\rangle$	$ 01\rangle$	$ 00\rangle \rightarrow  01\rangle$
$ 01\rangle$	$ 00\rangle$	$ 01\rangle \rightarrow  00\rangle$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$

bzw.  $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$

Eine allgemeinere Schreibweise ist die Matrix. Jede ihrer Reihen steht für einen Ausgangszustand (AZ), jede Spalte für einen Zielzustand (ZZ). Eine „1“ markiert die durch die logische Operation verbundenen Zustände.

$$\begin{array}{c}
 \text{AZ} \\
 \begin{array}{c} |00\rangle \\ |01\rangle \\ |10\rangle \\ |11\rangle \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{ZZ} \\
 \begin{array}{cccc}
 |00\rangle & |01\rangle & |10\rangle & |11\rangle \\
 \left( \begin{array}{cccc}
 0 & 1 & 0 & 0 \\
 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \cdot & \cdot \\
 0 & 0 & \cdot & \cdot
 \end{array} \right)
 \end{array}
 \end{array}
 \begin{array}{c}
 \text{bzw.} \\
 \begin{array}{c} |00\rangle \rightarrow |01\rangle \\ |01\rangle \rightarrow |00\rangle \\ \cdot \\ \cdot \end{array}
 \end{array}$$

## Elementare Quantengatter

Für ein Zwei-Qubit-System besteht der komplette Satz elementarer Quantengatter aus acht Einzelgattern. Die beiden NOT-Gatter (Gl. A.1 und A.2) bewirken einen unbedingten Flip des betreffenden Qubits.

$$\text{NOT}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ bzw. } \begin{array}{c} |00\rangle \leftrightarrow |10\rangle \\ |01\rangle \leftrightarrow |11\rangle \end{array} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{NOT}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{l} |00\rangle \leftrightarrow |01\rangle \\ |10\rangle \leftrightarrow |11\rangle \end{array} \quad (\text{A.2})$$

Die einzige echte Zwei-Qubit-Operation im universellen Satz ist das „controlled“-NOT (CNOT). Dabei wird das Zielqubit nur dann geschaltet, wenn sich das Kontrollqubit im Zustand  $|1\rangle$  befindet.

$$\text{CNOT}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{l} |00\rangle \rightarrow |00\rangle \\ |10\rangle \rightarrow |10\rangle \\ |01\rangle \leftrightarrow |11\rangle \end{array} \quad (\text{A.3})$$

$$\text{CNOT}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{array}{l} |00\rangle \rightarrow |00\rangle \\ |01\rangle \rightarrow |01\rangle \\ |10\rangle \leftrightarrow |11\rangle \end{array} \quad (\text{A.4})$$

Ein  $\Pi$ -Gatter wirkt ausschließlich auf die Phase. Ist das Qubit im Zustand  $|1\rangle$  wird seine Phase um  $\pi$  gedreht.

$$\Pi_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

$$\text{bzw.} \quad \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |10\rangle) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |10\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle + |11\rangle) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle - |11\rangle) \end{array}$$

$$\Pi_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

$$\text{bzw.} \quad \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |01\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |11\rangle) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle - |11\rangle) \end{array}$$

Eine Überlagerung der beiden Basiszustände  $|0\rangle$  und  $|1\rangle$  wird über Hadamard-Gatter (Gl. A.7 und A.8) erreicht. Sie induzieren sowohl einen Populationstransfer, wie auch eine Phasenrotation und sind damit die komplexesten Operationen

---

im universellen Satz.

$$\text{Had}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

$$\text{bzw.} \quad \begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{4}} (|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |11\rangle) &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{4}} (|00\rangle + |01\rangle - |10\rangle - |11\rangle) \end{aligned}$$

$$\text{Had}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

$$\text{bzw.} \quad \begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |10\rangle) &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{4}} (|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle + |11\rangle) &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{4}} (|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle) \end{aligned}$$

Hadamard- und  $\Pi$ -Operationen sind reine Quantengatter, die kein klassisches Analogon besitzen.

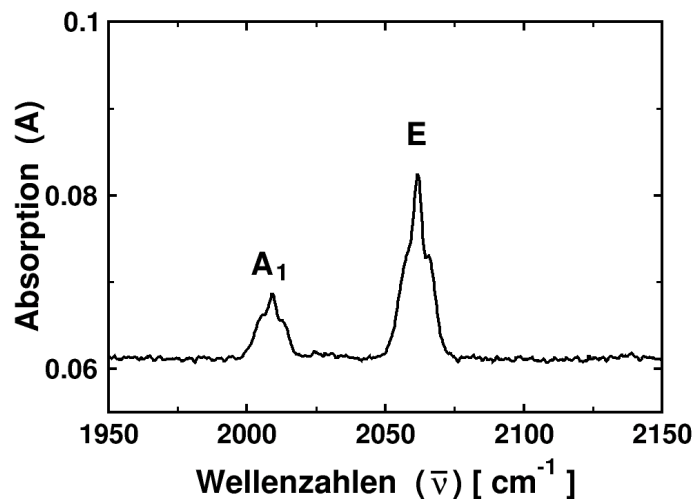


## B Berechnung des Dampfdrucks von $\text{MnBr}(\text{CO})_5$

Da soweit bekannt keine chemisch-technischen Daten für  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  tabelliert sind, werden zur Bestimmung des Dampfdrucks eigene Messungen durchgeführt. Dafür wird eine 10 cm lange Glaszelle mit ca. 0,01 g festem  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  befüllt und anschließend evakuiert. Aus dem nachfolgend aufgenommenen Gasphasen-IR-Spektrum (Abb. B.1) ergibt sich der Dampfdruck  $p$  über die Gleichung

$$p = \frac{A \cdot kT}{\sigma \cdot d \cdot \log e},$$

mit der Absorption  $A$ , Boltzmann-Konstante  $k$ , Temperatur  $T$  und Schichtdicke der Probe  $d$ . Der Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  kann aus dem Spektrum mit definierter Stoff-Konzentration (Abb. 3.4, S. 32) abgeleitet werden.



**Abbildung B.1:** IR-Spektrum von gasförmigem Mangan-pentacarbonylbromid ( $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ ) aufgenommen mit einem Perkin Elmer „System 2000 FT-IR“-Spektrometer.





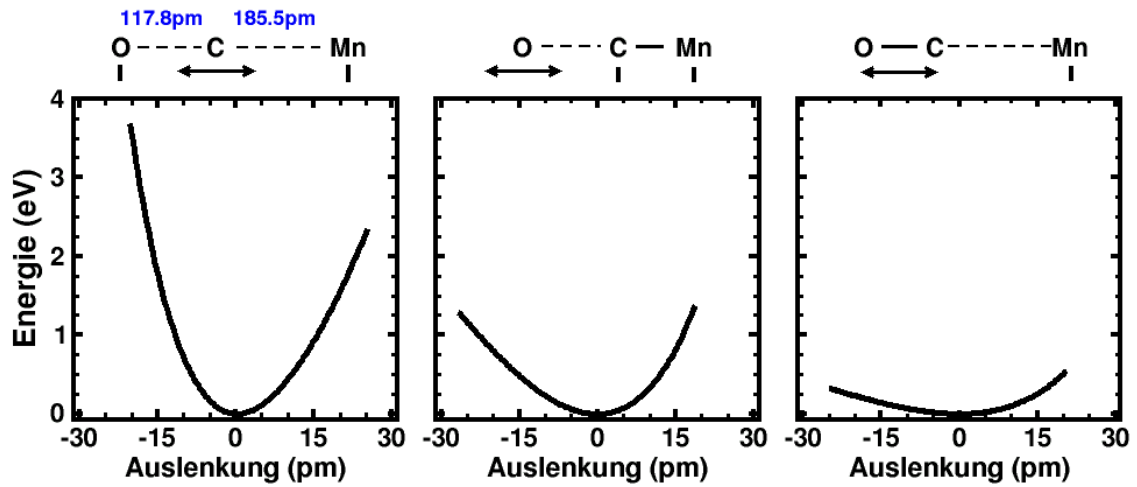
## C Modifikation von 1D-Potentialen

Wird das symmetrische Potential der E-Qubitmode aus den zugehörigen Auslenkungsvektoren – wie in Kap. 3.4.1 beschrieben – durch Singlepoint-Rechnungen erzeugt, besitzt es eine unphysikalisch invertierte Anharmonizität. Bei der Beschränkung auf eindimensionale Simulationen könnten auf experimentelle Werte zugeschnittene analytische Potentiale und Dipolmomentkurven zum Einsatz kommen. Um eine physikalisch korrekte PES für das gesamte 2D-Qubitsystem zu berechnen, bedarf es jedoch eines Verfahrens, dem auch Bereiche mit partieller Auslenkung in beiden Moden zugänglich sind (siehe Kap. 3.4.1).

Ein solches Verfahren kann über die Korrektur der Auslenkungsbewegung der von der Schwingung betroffenen C- und O-Atome auf die Form der PES Einfluss nehmen. Bei der rudimentären Berechnungsmethode, die ausschließlich auf den Auslenkungsvektoren basiert, wird eine gleichmäßige Auslenkung der schwingenden Atome in positive, wie negative Richtung vorausgesetzt. Dieses Verhalten ist jedoch unwahrscheinlich angesichts der repulsiven Wechselwirkungen (siehe Abb. C.1), die jedes Atom in seiner molekularen Umgebung erfährt. Vernachlässigung dieses Umstands führt zu unrealistischen Koordinatenkonstellationen, die die unphysikalische Anharmonizität des Potentials verursachen.

Für die korrekte Beschreibung der Schwingung muss sowohl die Bewegung der O- wie auch der C-Atome modifiziert werden. Die Bewegungsrichtung kann dabei unverändert bleiben, da es keine Hinweise auf falsche Auslenkungsvektoren gibt. Lediglich die Schrittweite muss abhängig von der Auslenkung bestimmt werden.

Eine simultane Anpassung der C- und O-Bewegung ist sehr aufwändig und unsicher bezüglich der physikalischen Korrektheit, da es keine genauen Angaben zur Abhängigkeit von Auslenkung und Schrittweite gibt. Wesentlich einfacher ist es dagegen, ausschließlich die Bewegung des C-Atoms anzupassen und für das O-Atom eine gleichförmige Schrittgröße beizubehalten. Aus physikalischer Sicht ist die Beschreibung der Bewegung dann zwar immer noch nicht korrekt, die erforderliche Veränderung eines Potentials ist so aber in begrenztem Umfang möglich. Die Kohlenstoffbewegung kann dabei sowohl den CO- wie auch den MnC-Wechselwirkungen Rechnung tragen. Daher erscheint es gerechtfertigt, die



**Abbildung C.1:** Lokale Potentiale, aus DFT-Singlepoint-Rechnungen entlang der Auslenkungsvektoren analog dem in Kap. 3.4.1 beschriebenen Verfahren; darüber gezeigte Skizzen veranschaulichen die jeweilige Bewegung, dabei werden ausschließlich die durch gestrichelte Linien markierte Bindungen variiert, der Rest des Moleküls bleibt statisch.

Modifikation auf das C-Atom zu beschränken und zu Gunsten eines praktikablen Rechenaufwands eine mäßige Ungenauigkeit im Dipolmoment in Kauf zu nehmen.

# D Frequenzauflösung und Pulsdauer

Für die Analyse der an einem Lichtpuls beteiligten Frequenzen wird mittels Fourier-Transformation das Spektrum des Laserfelds berechnet. Die Dauer eines unstrukturierten Pulses im Ortsraum bedingt unmittelbar seine Breite im Frequenzraum. Beide Größen sind umgekehrt proportional zueinander. Im Umkehrschluss lassen sich daher bei bekannten Anforderungen auch günstige Pulsdauern vorhersagen.

Bei der Verwendung von Lichtpulsen als logische Gatter ist es essentiell, auch nahe liegende Übergangsfrequenzen getrennt voneinander anzusprechen bzw. zu unterdrücken. Um den Populationstransfer in einem von zwei benachbarten Übergängen zu verhindern, muss die Amplitude bei seiner Frequenz auf 10-20% des Verteilungsmaximums abgesunken sein (siehe Abb. 4.6, S. 62). Der Wert der doppelten Standardabweichung,  $2\sigma$ -Wert, ist mit 13,5%<sup>1</sup> (Gauß-Puls) der maximalen Amplitude in diesem Fall optimal für die Definition der Frequenzselektivität geeignet.

Die Frequenzauflösung  $\Delta\omega$  eines einzelnen gaußförmigen Lichtpulses wird durch seine Dauer  $T$  festgelegt. Für ihn gilt nach der Energie-Zeit-Unschärfe<sup>2</sup>

$$\Delta\omega = \frac{1}{2\pi \cdot c \cdot \sigma} . \quad (\text{D.1})$$

---

<sup>1</sup>Für eine Gauß-Verteilung der Funktion  $F(\text{gauss})$  gilt:

$$F(\text{gauss}) = N \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2}$$

mit dem Normierungsfaktor  $N = 1/(\sigma \cdot \sqrt{2\pi})$  und dem x-Wert maximaler Amplitude  $\mu$ . Liegt die Verteilung um null ist  $\mu = 0$ . Der Wert der doppelten Standardabweichung wird durch Einsetzen von  $x = 2\sigma$  erhalten:

$$F(\text{gauss}) = N \cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{2\sigma}{\sigma}\right)^2} = N \cdot e^{-2} = N \cdot 0,135$$

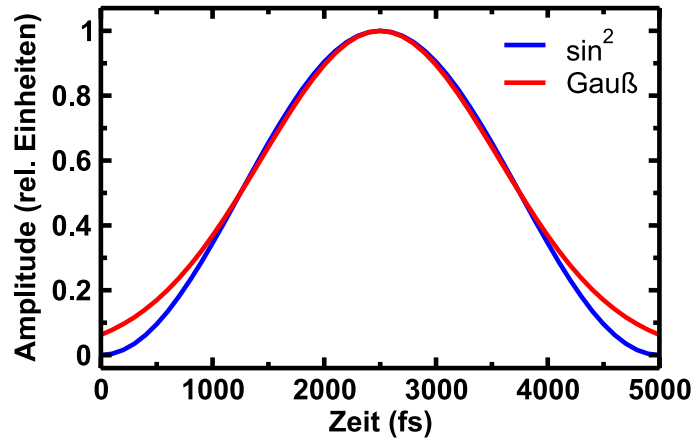
Der  $2\sigma$ -Wert entspricht somit dem 0,135-fachen (13,5%) der maximalen Amplitude.

<sup>2</sup> $\Delta t = \hbar/\Delta E$

Wobei sich die Standardabweichung  $\sigma$  wie folgt aus der Halbwertsbreite des E-Felds  $T_{\text{FWHM}}$  ableitet:

$$\sigma = \frac{T_{\text{FWHM}}}{2 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln 2}}. \quad (\text{D.2})$$

Ein Puls mit gaußförmigem E-Feld besitzt auch im Frequenzraum ein gaußförmiges Profil, wie die Fourier-Transformation zeigt. Die dem  $2\sigma$ -Wert des E-Felds zugehörige Frequenzbreite entspricht daher auch der doppelten Standardabweichung im Frequenzraum. Für einen gaußförmigen Puls der Halbwertsbreite  $T_{\text{FWHM}} = 2500$  fs, analog einem  $\sin^2$ -Puls der Länge 5000 fs (Abb. D.1), berechnet sich die Standardabweichung nach Gl. D.2 zu  $\sigma = 1061,65$  fs, die Frequenzbreite nach Gl. D.1 zu  $\Delta\omega = 4,997 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 5 \text{ cm}^{-1}$ . Der  $2\sigma$ -Wert beträgt dementsprechend  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Dabei stellt ein gaußförmiger Puls das Optimum dar. Für andere Pulsformen ist Gl. D.1 eine Ungleichung (siehe Gl. 4.1, S. 49) und es ergibt sich eine geringere Frequenzauflösung.



**Abbildung D.1:** Gauß-Verteilung mit 2500 fs FWHM (rot) und einhüllende  $\sin^2$ -Funktion für eine Pulsdauer von 5000 fs (blau).

Die Frequenzselektivität eines Lichtpulses verändert sich auch mit seiner Form. Besteht er z. B. aus mehreren kurzen Subpuls, so besitzt jeder einzelne von ihnen eine wesentlich geringere Frequenzauflösung als der fourierlimitierte Ausgangspuls. Durch Wechselwirkung der Subpulse kann die Selektivität jedoch wieder deutlich gesteigert werden. Ein eindrucksvolles Beispiel dafür ist das CNOT-Gatter, das eine besonders hohe Frequenzselektivität benötigt (Abb. 4.10 und Abb. 4.11). Durch Optimierung wird für dieses Gatter immer wieder eine zeitlich symmetrische Doppelpulsstruktur in unterschiedlicher Ausprägung gefunden. Dieses Phänomen lässt sich sowohl auf der Basis des Spektrums, als

---

auch des XFROG-Diagramms (zeitaufgelöst) plausibel erklären. Die komplexen Zusammenhänge können jedoch erst durch die kombinierte Analyse beider Spektren erfasst werden.

Im zeitaufgelösten Spektrum, dem XFROG-Diagramm (z. B. Abb. 4.3 S. 57) spiegelt sich die symmetrische Doppelpulsstruktur des E-Feldes wider. Hier ist erkennbar, dass die Subpulse eine relativ geringe Frequenzauflösung von ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$  besitzen. Daher kommt es durch den ersten Subpuls auch im vermiedenen Übergang zu einem Populationstransfer in einen intermediären Superpositionszustand, wie die Schaltmechanismen zeigen. Dieser wird durch den zweiten Subpuls wieder aufgelöst, sodass kein Nettopopulationstransfer stattfindet. Eine Analyse des Laserfelds ergibt, dass die Differenz der CEP (relative Phase) der beiden Subpulse  $\pi$  beträgt. Untersuchungen eines CNOT-Pulses für das Acetylen zeigen den selben Zusammenhang [24]. Die für das  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  berechneten CNOT-Pulse bestätigen die Ergebnisse der Arbeiten von U. Troppmann *et al.*, dass die zeitliche Verzögerung zwischen den Subpulsen variiert werden kann, wogegen die relative Phase für die richtige Ausführung des Schaltvorgangs essentiell ist [66].

Auch im Frequenzspektrum (Abb. E.9, S. 129) lässt sich die Diskriminierung der beiden relevanten Frequenzen beobachten. Hier stellt sich diese jedoch als destruktive Interferenz der Subpulse dar. Die Frequenz des vermiedenen Übergangs wird dabei fast vollständig unterdrückt. Die wesentlich geringere Frequenzauflösung der einzelnen Subpulse und die intermediäre Bildung des Superpositionszustands bleibt bei ausschließlicher Analyse des Puls-Spektrums verborgen.



# E Gatterpulse für Modell II

Im Folgenden werden die Gatterpulse – optimiert mit Modell II – detailliert besprochen. Analog Kapitel 4.2 wird zunächst der universelle Satz logischer Operationen zur Manipulation des E-Qubits vorgestellt. Pulse, die auf dem  $A_1$ -Qubit operieren, finden sich im anschließenden Unterkapitel E.2.

## E.1 Universeller Satz für die E-Mode

Die Gesamtpulsdauern der Gatterpulse für die E-symmetrische Qubitmode sind auch hier – wie schon mit genäherten Parametern – so gewählt, dass bei möglichst kurzer Dauer eine Mindesteffizienz von 99 % erreicht wird. Eine weitere Voraussetzung für optimale Pulse sind einfache Pulsstrukturen, die eine experimentelle Realisierbarkeit gewährleisten. Die Schalteffizienzen der vier Gatter liegen alle oberhalb 99,5 %. Bei Pulsdauern von 7000 fs bis 10997 fs betragen die Gesamtpulsenergien maximal  $0,07 \mu\text{J}$ .

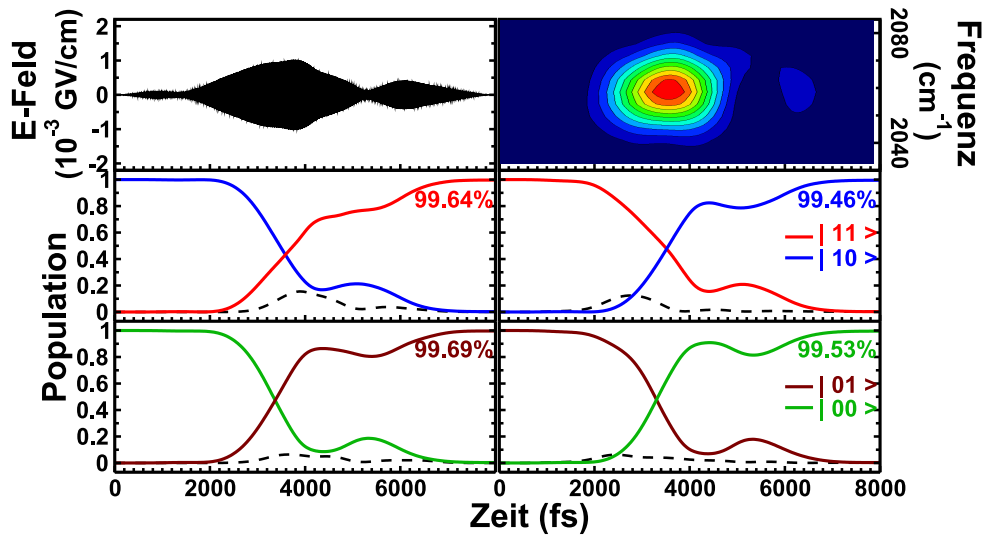
### E.1.1 NOT<sub>E</sub>

Die logische Operation NOT für das E-Qubit, NOT<sub>E</sub>, schaltet die Übergänge  $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$  ( $2054 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  ( $2059 \text{ cm}^{-1}$ ). Für diese Operation wurde ein 8000 fs-Puls optimiert (Abb. E.1). Sein elektrisches Feld weist eine dreigeteilte Struktur auf. Dem kurzen, sehr schwachen Vorpuls folgt der ca. 4000 fs lange Hauptpuls mit einer maximalen Intensität von  $1,42 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ . Dieser geht in den schwächeren Nachpuls über. Die Gesamtpulsenergie beträgt  $0,065 \mu\text{J}$ .

Im XFROG-Diagramm (Referenzpulsdauer: 484 fs) tritt der Vorpuls aufgrund seiner geringen Intensität nicht in Erscheinung. Das Diagramm zeigt daher überwiegend den Hauptpuls mit einer Zentralfrequenz von ca.  $2059 \text{ cm}^{-1}$ . Der Nachpuls erscheint bei gleicher Frequenz. Diese entspricht dem Übergang  $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ . Die spektrale Breite des Pulses von ca.  $25 \text{ cm}^{-1}$  gewährleistet auch für die Operation  $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$  ausreichende Intensität. Die Anregungsfrequenzen der ersten Obertöne ( $2039 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2033 \text{ cm}^{-1}$ ) sind dagegen nur noch schwach im Spektrum des Pulses vertreten. Population höherer Obertöne findet nicht statt.

Der  $\text{NOT}_E$ -Puls erreicht in den vier optimierten Übergängen Effizienzen über 99,4 %. In den Schaltmechanismen ist sichtbar, dass der Vorpuls kaum eine Wirkung besitzt. Erst der Hauptpuls führt zu einem merklichen, adiabatischen Populationstransfer, der nach etwa 4000 fs unterbrochen wird. Es folgt ein vorübergehender geringer Rücktransfer, der erst mit dem Nachpuls gestoppt wird, bevor dieser den Schaltvorgang vervollständigt. Die geringen Anteile der Population, die den Zielzustand nicht erreichen, verbleiben vorwiegend im Ausgangszustand.

Im Vergleich mit dem  $\text{NOT}_E$ -Puls für Modell I (Abb. 4.2, S. 55) ergibt sich eine sehr ähnliche Pulsstruktur. Auch die Intensitätsverhältnisse der Subpulse untereinander sind vergleichbar. Jedoch sind Vor- und Nachpuls bezüglich ihrer relativen Intensitäten vertauscht.



**Abbildung E.1:** 8000 fs-Puls für das  $\text{NOT}_E$ -Gatter; das E-Feld (oben links) weist drei Subpulse auf; aufgrund der Intensitätsverhältnisse zeigt das XFROG-Diagramm nur Haupt- und Nachpuls (oben rechts); die optimierten Schaltvorgänge (mitte und unten) zeigen eine geringe Obertonanregung (gestrichelte schwarze Linie).

### E.1.2 $\text{CNOT}_E$

Die Herausforderung des  $\text{CNOT}_E$ -Gatters besteht darin, den Übergang  $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  ( $2059 \text{ cm}^{-1}$ ) effizient zu schalten, ohne einen effektiven Populationstransfer im Übergang  $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$  ( $2054 \text{ cm}^{-1}$ ) mit dem Kontrollqubit in „0“ zu induzieren. Beide Übergänge unterscheiden sich energetisch nur um  $5 \text{ cm}^{-1}$ , also  $1 \text{ cm}^{-1}$



weniger als bei genäherten Parametern. Somit wird eine etwas längere Pulsdauer als für das  $\text{CNOT}_E$  in Kap. 4.2.1 benötigt, um ein vergleichbares Resultat zu erhalten.

Das  $\text{CNOT}_E$  wird daher bei einer Dauer von 7000 fs optimiert. Der resultierende Puls (Abb. E.2) besteht aus zwei Subpulsen nahezu gleicher Intensität ( $2,80 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ), die stark überlagert sind. Seine Gesamtenergie beträgt  $0,025 \mu\text{J}$ . Die Hauptfrequenz des Pulses von  $2059 \text{ cm}^{-1}$  liegt auf dem zu schaltenden Übergang. Aufgrund der Bandbreite von ca.  $30 \text{ cm}^{-1}$  wird die Frequenz  $2054 \text{ cm}^{-1}$  in der Intensitätsverteilung nicht vollständig unterdrückt, wodurch es zu einem Populationsaustausch zwischen  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$  kommt. Die erste Hälfte des  $\text{CNOT}_E$ -Pulses erzeugt so eine 30:70-Überlagerung der Ausgangszustände. Die zweite Hälfte des Pulses führt den Schaltvorgang für die Zustände  $|01\rangle$  und  $|11\rangle$  adiabatisch zu Ende. Für die Überlagerung der Zustände mit dem Kontrollqubit in „0“ induziert die zweite Pulshälfte dagegen einen Rücktransfer der Population in die Ausgangszustände  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$ . Auf diese Weise erreicht der gesamte Puls eine Schalteffizienz von  $> 99,8 \%$ .

Obwohl E-Feld und XFROG-Diagramm durch ihre leichte Strukturierung drei Subpulse erahnen lassen, geben die Schaltmechanismen keinen Hinweis auf eine Unterteilung des Pulses. Aufgrund der schmalen Bandbreite und der hohen Hauptfrequenz besitzt der Puls keine nennenswerten Intensitäten bei Frequenzen unterhalb  $2040 \text{ cm}^{-1}$ . Daher ist in allen vier Übergängen keine Obertonanregung zu beobachten.

Dieser  $\text{CNOT}_E$ -Puls mit 7000 fs besitzt eine ähnliche Pulsstruktur wie der analoge 5000 fs-Puls (Abb. 4.3, S. 57) im System mit genäherten Parametern. Jedoch sind die beiden Subpulse hier deutlich stärker überlagert. Dieser Effekt resultiert vorwiegend aus der verlängerten Pulsdauer, wie die Optimierung eines  $\text{CNOT}_E$  mit 9000 fs (Abb. E.3) zeigt. Bei letzterem sind die zwei Subpulse fast zu einem Puls überlagert. Tabelle E.1 gibt einen Überblick über die technischen Daten der drei  $\text{CNOT}_E$ -Pulse.

Aus dieser Beobachtung lassen sich zwei Grenzstrukturen ableiten: der Doppelpuls mit zwei klar getrennten Untereinheiten und der Einzelpuls. Je kürzer die Pulsdauer, desto ausgeprägter ist die Doppelpulsstruktur, da der Abstand der Subpulse proportional steigt. Die Dauer – und damit das Auflösungsvermögen – der Subpulse verringert sich folglich überproportional (Kap. 4.4). Bei Verlängerung des Pulses geht die Doppelpulsstruktur dagegen fließend in den Einzelpuls über. Die Länge der Subpulse  $T_{Sub}$  nähert sich dabei immer mehr der Gesamtpulsdauer  $T$  an. Die vollständige Überlagerung der Subpulse ( $T_{Sub} = T$ ) tritt dann ein, wenn die Gesamtpulsdauer ausreicht, um die erforderliche Auflösung mit einem einzelnen Puls zu erreichen.

Den beiden Grenzstrukturen können zwei unterschiedliche Kontrollmechanismen zugeordnet werden. So induziert der Einzelpuls ausschließlich einen Populationstransfer im zu schaltenden Übergang. Der Doppelpuls erzeugt dagegen in allen Übergängen intermediäre Überlagerungszustände, die er über ihre Phasenentwicklung unterscheidet. Theoretisch kann die Pulsdauer so weit verringert werden, bis der erste Subpuls in allen Übergängen eine 50:50-Überlagerung erzeugt und die Kontrolle ausschließlich über die Phasenentwicklung der Superpositionen stattfindet. Die Ausprägung der Superposition im vermiedenen Übergang ist somit auch ein Maß für den Doppelpulscharakter.

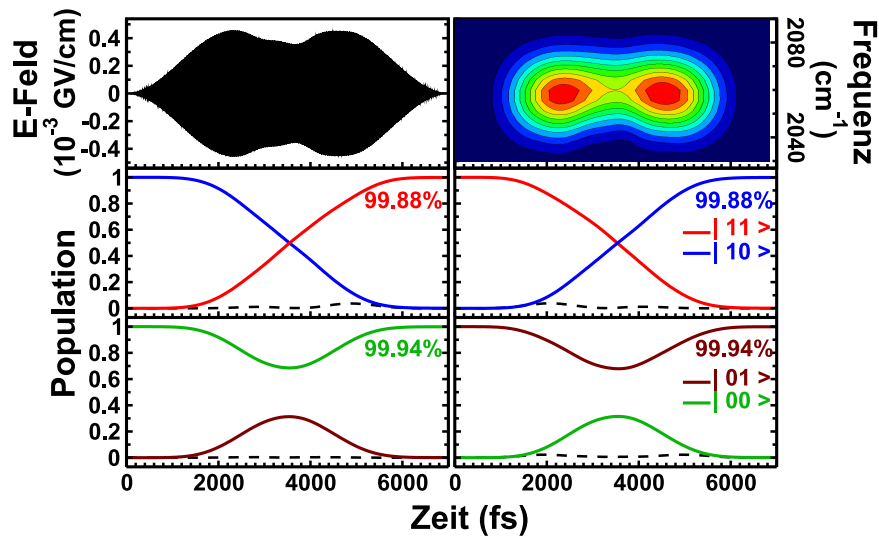
In diesem Zusammenhang kann die Form des  $\text{CNOT}_{\text{A1}}$ -Pulses (Abb. 4.7, S. 64) als zwei nahezu vollständig überlappende Subpulse interpretiert werden. Im Umkehrschluss sollte sich das  $\text{CNOT}_{\text{A1}}$  bei genäherten Systemparametern auch schon mit einem wesentlich kürzeren Puls schalten lassen. Da die erforderliche Auflösung des CNOT nur vom Ausmaß der Kopplung  $\mathcal{K}$  der Qubit-Moden abhängt, müsste sich – analog dem  $\text{CNOT}_{\text{E}}$  (Abb. 4.3, S. 57) – auch ein 5000 fs-Puls für das  $\text{CNOT}_{\text{A1}}$  auf eine Effizienz über 99 % optimieren lassen.

**Tabelle E.1:** Technische Daten dreier  $\text{CNOT}_{\text{E}}$ -Pulse im Vergleich.

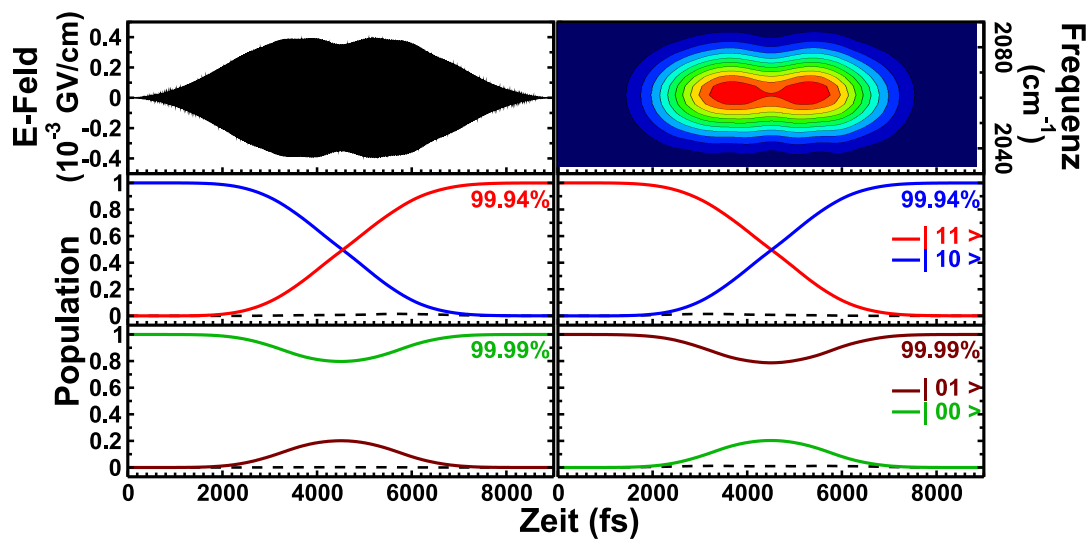
	$\text{CNOT}_{\text{E}}$ Abb. 4.3, S. 57	$\text{CNOT}_{\text{E}}$ Abb. E.2, S. 121	$\text{CNOT}_{\text{E}}$ Abb. E.3, S. 122
Modell	genähert	realistisch	realistisch
Pulsdauer	5000 fs	7000 fs	9000 fs
max. Intensität	$6,25 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$	$2,80 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$	$2,10 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$
Gesamtenergie	$0,031 \mu\text{J}$	$0,025 \mu\text{J}$	$0,021 \mu\text{J}$
Bandbreite	$37 \text{ cm}^{-1}$	$30 \text{ cm}^{-1}$	$20 \text{ cm}^{-1}$
Schalteffizienz	$> 99,8 \%$	$> 99,8 \%$	$> 99,9 \%$

### E.1.3 $\Pi_{\text{E}}$

Wird das Phasengatter auf dem E-Qubit mit einem 8000 fs-Puls optimiert, so besitzt es eine zeitlich fast symmetrische Doppelpulstruktur (Abb. E.4). Beide Subpulse haben die gleiche maximale Amplitude mit einer Intensität von  $2,60 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ . Die Gesamtpulsenergie des  $\Pi_{\text{E}}$  beträgt  $0,020 \mu\text{J}$ . Die Frequenzverteilung über den zeitlichen Verlauf (XFROG, Referenzpulsdauer: 557 fs) zeigt für beide Subpulse die gleiche Zusammensetzung mit der Trägerfrequenz um  $2057 \text{ cm}^{-1}$  und einer Bandbreite von ca.  $20 \text{ cm}^{-1}$ .



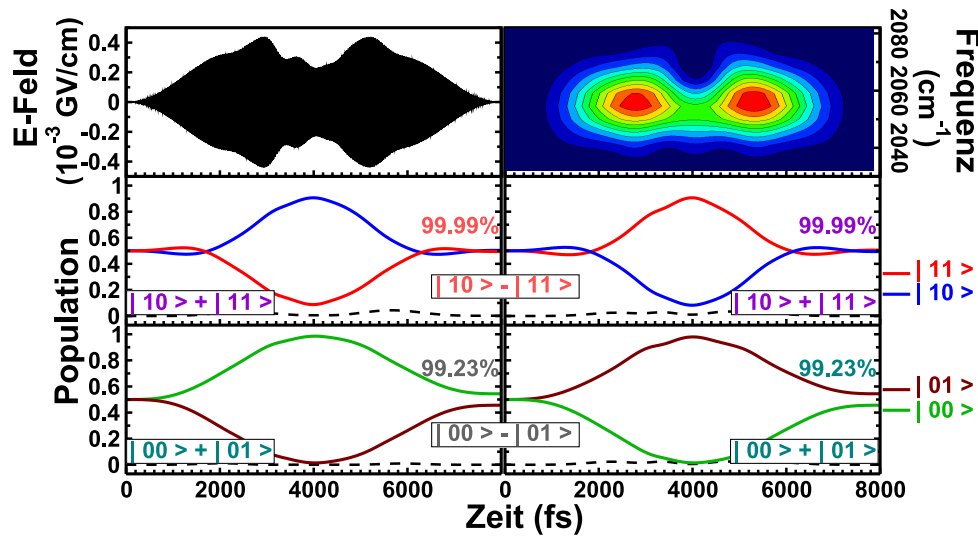
**Abbildung E.2:** 7000 fs-Puls für das  $\text{CNOT}_E$ -Gatter; das elektrische Feld (oben links) besteht aus zwei stark überlagerten Subpulsen gleicher Intensität; das XFROG-Diagramm (oben rechts), erzeugt mit einem Referenzpuls von 315 fs, zeigt die geringe spektrale Breite des Pulses um  $2059 \text{ cm}^{-1}$ ; bei allen vier Schaltvorgängen findet keine Anregung der Obertöne (gestrichelte Linie) statt.



**Abbildung E.3:** 9000 fs-Puls für das  $\text{CNOT}_E$ -Gatter; das E-Feld (oben links) besteht aus zwei Subpulsen gleicher Intensität, die nahezu zu einem Puls überlagert sind; das XFROG-Diagramm (oben rechts), erzeugt mit einem Referenzpuls von 339 fs, zeigt das schmale Frequenzband des Pulses um  $2060 \text{ cm}^{-1}$ ; bei allen vier Schaltvorgängen findet keine Anregung der Overtöne (gestrichelte Linie) statt.

Wie bei den anderen bereits vorgestellten  $\Pi$ -Pulsen, erfolgt auch die Phasendrehung durch dieses  $\Pi_E$ -Gatter über eine intermediäre Besetzungsumverteilung zwischen den Basiszuständen der jeweiligen Superpositionszustände. Die Schalteffizienz im Übergang  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |11\rangle) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |11\rangle)$  beträgt über 99,9%. Der Übergang  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |01\rangle) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |01\rangle)$  wird dagegen nur mit einer Effizienz von  $> 99,2\%$  geschaltet. Die Schaltmechanismen für diese Operation zeigen, dass es zwischenzeitlich zu einer vollständigen Entmischung der Superposition kommt.

Im Vergleich mit den  $\Pi$ -Pulsen, die mit genäherten Systemparametern optimiert wurden, hat dieser  $\Pi_E$ -Puls von 8000 fs eine größere strukturelle Ähnlichkeit mit dem zuvor vorgestellten 6000 fs  $\Pi_{A1}$ - als mit dem 5000 fs  $\Pi_E$ -Puls (Abb. 4.4, S. 58).

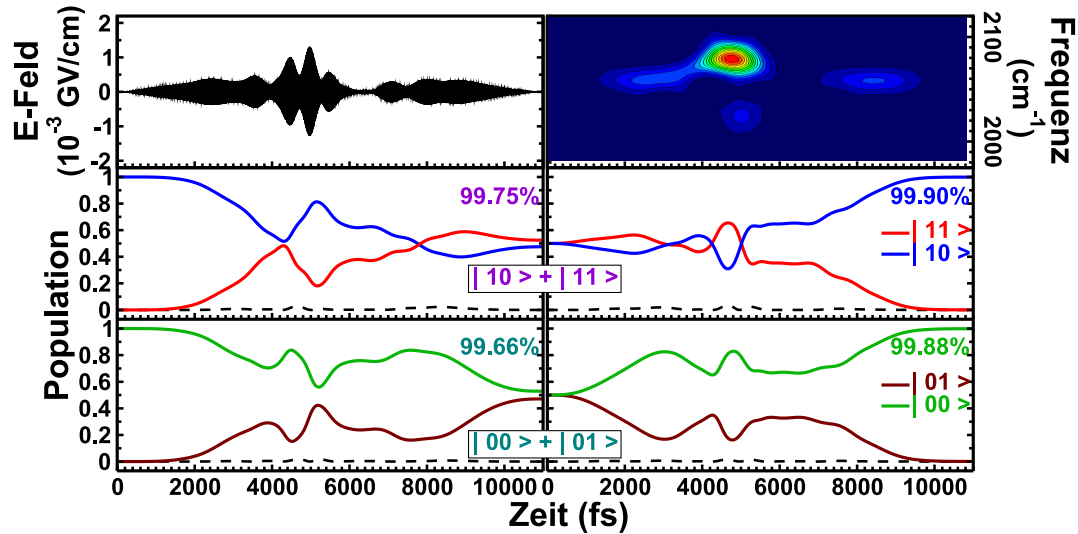


**Abbildung E.4:** 8000 fs-Puls für das  $\Pi_E$ -Gatter; das E-Feld (oben links) und das XFROG-Diagramm (oben rechts) zeigen die zeitlich symmetrische Doppelpulsstruktur des Pulses; als Ausgangs- und Zielzustände dienen die zwei positiven und die zwei negativen Superpositionen aus jeweils zwei Qubitbasiszuständen (mitte und unten), die jeweiligen Obertöne (schwarze gestrichelte Linie) werden bei der Operation nicht populiert.

### E.1.4 Hadamard ( $\text{Had}_E$ )

Das  $\text{Had}_E$  schaltet im E-Qubit zwischen der Standard- und Fourier-Basis. Die zugehörigen acht Übergänge werden mit einem 10997 fs-Puls optimiert. Der resultierende Gatterpuls (Abb. E.5) besteht aus mehreren unterschiedlich stark überlagerten Subpulsen, die in Dauer und Intensität (Spitzenintensität  $2,31 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ ) differieren. Die Gesamtenergie beläuft sich auf  $0,049 \mu\text{J}$ . Im XFROG-Diagramm, erzeugt mit einem Referenzpuls von 436 fs, lässt sich der Puls in drei Untereinheiten aufteilen. Der vordere Part bis 4000 fs und der hintere ab 7000 fs besitzen eine Trägerfrequenz von  $2059 \text{ cm}^{-1}$ , was dem Übergang  $|01\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  entspricht. Im intensiveren mittleren Teil zwischen 4000 fs und 7000 fs beträgt die Hauptfrequenz  $2080 \text{ cm}^{-1}$ . Sie ist gegenüber allen Übergängen im Qubitsystem deutlich blau-verschoben. Durch die Bandbreite werden dennoch alle relevanten Übergangsfrequenzen erfasst, sodass ein intermediärer Populationstransfer mit Mehrfach-Oszillation stattfindet. Das XFROG-Diagramm zeigt in diesem Bereich darüber hinaus ein zweites wesentlich geringeres Maximum bei  $2025 \text{ cm}^{-1}$ . Obertonanregung wird jedoch nicht beobachtet.

Der Puls erreicht eine Schalteffizienz von  $\geq 99,6\%$  in allen acht Übergängen. Da analogen Schaltvorgängen mit demselben Wert des passiven Qubits, z. B.  $|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |01\rangle)$  und  $|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |01\rangle)$ , identische Mechanismen zu Grunde liegen, sind in Abb. E.5 stellvertretend nur die Übergänge mit Beteiligung der positiven Superpositionen gezeigt. Den Schaltmechanismen liegt generell ein oszillatorisches Verhalten zu Grunde. Dieses führt teilweise zu einer geringfügigen Besetzungsinversion.



**Abbildung E.5:** 10997 fs-Puls für das Had<sub>E</sub>-Gatter; das E-Feld des Pulses (oben links) besteht aus mehreren, zum Teil stark überlagerten Subpulsen; im XFROG (oben rechts) lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Trägerfrequenzen drei Abschnitte definieren, wobei der mittlere neben dem Hauptanteil bei  $2080 \text{ cm}^{-1}$  ein weiteres Maximum bei  $2025 \text{ cm}^{-1}$  besitzt; stellvertretend für die acht optimierten Übergänge sind die Schaltmechanismen der vier Übergänge mit Beteiligung der positiven Superpositionen gewählt, die Populierung der Obertöne (gestrichelte Linien) ist in allen Fällen vernachlässigbar.

## E.2 Universeller Satz für die $A_1$ -Mode

Da sich für die  $A_1$ -symmetrische Qubitmode die Anharmonizität kaum gegenüber der Systembeschreibung mit genäherten Parametern verändert hat, orientieren sich die Dauern an den Werten der in Kap. 4.2.2 vorgestellten Pulse. Die um  $1\text{ cm}^{-1}$  verringerte Kopplung  $\mathcal{K}$  der Qubitmoden wirkt sich nicht verlängernd auf das  $\text{CNOT}_{A_1}$  aus, sodass alle Gatter in 7000 fs bis 9001 fs mit einer Effizienz von  $>99,0\%$  durchgeführt werden können. Die Pulsenergien betragen zwischen  $0,024\ \mu\text{J}$  und  $0,108\ \mu\text{J}$ .

### E.2.1 $\text{NOT}_{A_1}$

Als Flipgatter im  $A_1$ -Qubit schaltet das  $\text{NOT}_{A_1}$  sowohl den Übergang  $|00\rangle \leftrightarrow |10\rangle$  ( $2001\text{ cm}^{-1}$ ) wie auch  $|01\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  ( $2007\text{ cm}^{-1}$ ). Der 7000 fs-Puls erhält durch die Optimierung die bereits bekannte Struktur eines NOT-Gatters. Jedoch ist die dreigeteilte Form leicht abgewandelt, da keine klare Trennung von Haupt- und sehr schwachem Nachpuls mehr möglich ist. Die Spitzenintensität beträgt  $2,68 \cdot 10^9\text{ W/cm}^2$  und die Gesamtpulsenergie beläuft sich auf  $0,108\ \mu\text{J}$ .

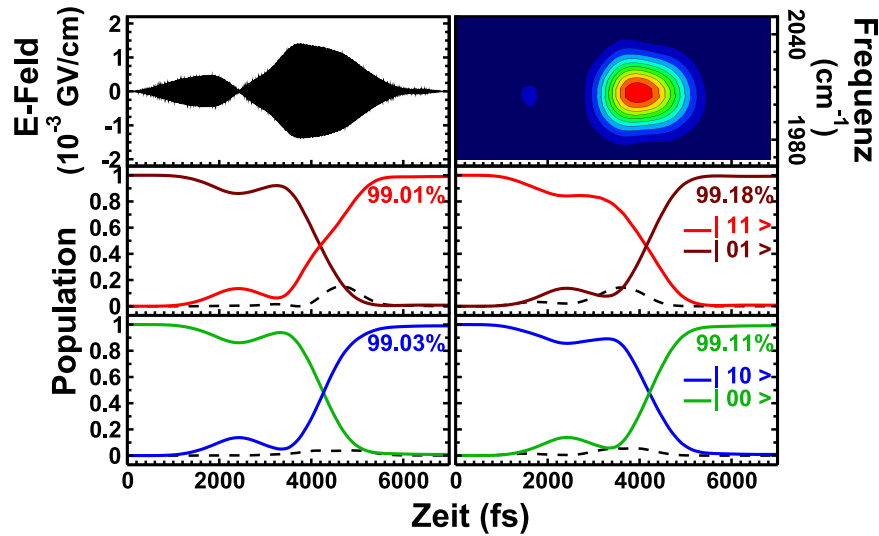
Das XFROG-Diagramm (Referenzpulsdauer: 315 fs) zeigt aufgrund der Intensitätsverhältnisse nahezu ausschließlich den Hauptpuls, der wie der Vorpuls eine Zentralfrequenz von ca.  $2005\text{ cm}^{-1}$  besitzt. Sie liegt zwischen den beiden relevanten Übergängen. Zur genaueren Analyse der Frequenzverteilung wird das Spektrum des Pulses (Abb. E.7) herangezogen. Dadurch wird sichtbar, dass das Maximum der Verteilung des Vorpulses etwa  $1\text{ cm}^{-1}$  unter dem des Hauptpulses liegt. Die Fouriertransformierte des gesamten Pulses offenbart die destruktive Interferenz der beiden Untereinheiten. Diese führt zu zwei Maxima, eines bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  und das andere bei  $2009\text{ cm}^{-1}$ . So flankieren die Maxima die zu schaltenden Frequenzen und beide Übergänge sind zu gleichen Teilen in der Frequenzverteilung vertreten.

Der  $\text{NOT}_{A_1}$ -Puls schaltet die vier optimierten Übergänge mit Effizienzen über  $99,0\%$ . Die Schaltmechanismen zeigen, dass der Vorpuls eine 20:80-Überlagerung von Ausgangs- und Zielzustand erzeugt. Diese wird durch den Hauptpuls zum Teil wieder aufgelöst, bevor er den Populationstransfer in einem adiabatischen Schritt vervollständigt. Die geringen Anteile der Population, die den Zielzustand nicht erreichen, verbleiben vorwiegend im Ausgangszustand.

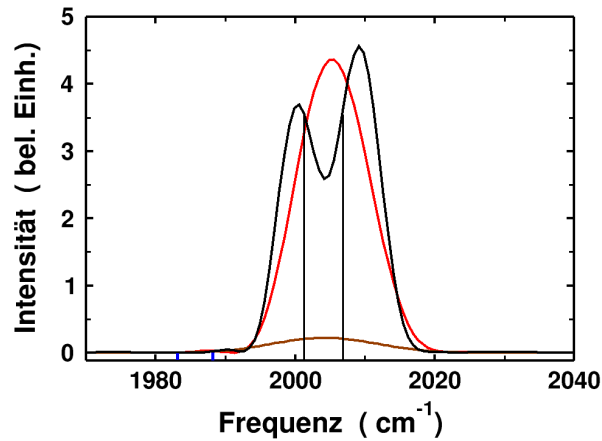
### E.2.2 $\text{CNOT}_{A_1}$

Das kontrollierten NOT-Gatter in der  $A_1$ -Mode muss den Übergang  $|01\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  ( $2007\text{ cm}^{-1}$ ) schalten, während im Übergang  $|00\rangle \leftrightarrow |10\rangle$  ( $2001\text{ cm}^{-1}$ ) kein ef-





**Abbildung E.6:** 7000 fs-Puls für das  $\text{NOT}_{A_1}$ -Gatter; das E-Feld (oben links) unterteilt sich in Vor- und Hauptpuls; im XFROG-Diagramm (oben rechts) ist vornehmlich der Hauptpuls zu sehen; die Schaltvorgänge (mitte und unten) lassen eine geringe Obertonanregung (gestrichelte schwarze Linie) erkennen.



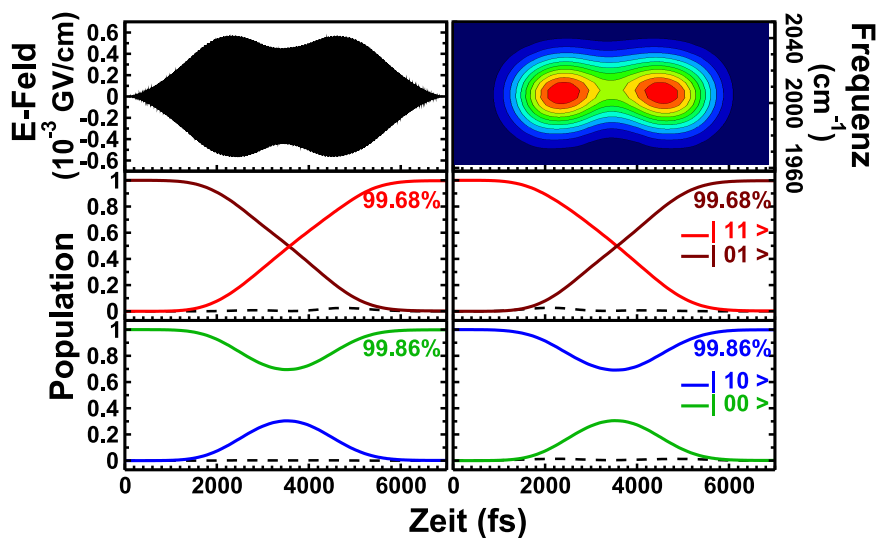
**Abbildung E.7:** Spektrum des  $\text{NOT}_{A_1}$ -Gatterpulses (schwarz), sowie der Untereinheiten: Vorpuls (braun) und Hauptpuls (rot); die Frequenzen der zu schaltenden Übergänge sind durch senkrechte schwarze Linien gekennzeichnet, die unterdrückten Obertöne ( $1983 \text{ cm}^{-1}$  und  $1988 \text{ cm}^{-1}$ ) durch blaue Linien.

fektiver Populationstransfer erfolgen darf. Da sich die Energiedifferenz der beiden Übergänge nicht von dem energetischen Abstand unterscheidet, der beim  $\text{CNOT}_E$  aufgelöst werden muss, lässt sich für das  $\text{CNOT}_{A_1}$  ebenfalls mit 7000 fs ein hocheffizienter Puls optimieren. Dieses Laserfeld (Abb. E.8) hat eine Spitzenintensität von  $4,41 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$  und seine Gesamtpulsenergie beläuft sich auf  $0,038 \mu\text{J}$ . Es besitzt die CNOT-typische, zeitlich symmetrische Doppelpulsstruktur. Die Darstellung im Frequenzraum (XFROG-Diagramm: erzeugt mit einem 242 fs-Referenzpuls) zeigt, dass beide Subpulse eine Trägerfrequenz von  $2005 \text{ cm}^{-1}$  besitzen. Das Spektrum des E-Felds veranschaulicht die Interferenz der Subpulse, die das Maximum der Verteilung auf die Frequenz des Übergangs  $|01\rangle \leftrightarrow |11\rangle$  verschiebt. Gleichzeitig wird die Frequenz von  $|00\rangle \leftrightarrow |10\rangle$  fast vollständig unterdrückt (Abb. E.9). Dadurch lässt sich bereits der Netto-Populationstransfer erklären. In der zeitlich aufgelösten Darstellung (Abb. E.8) ist dagegen sichtbar, dass die beiden relevanten Frequenzen ähnlich stark im Spektrum vertreten sind. Daher tritt auch mit dem ersten Subpuls in beiden Übergängen ein Schaltvorgang auf, den der zweite Subpuls in einen Fall invertiert, im anderen Fall adiabatisch vervollständigt. Es wird eine Schalteffizienz von über 99,6 % erreicht. Obertonanregung spielt bei diesem Prozess keine Rolle.

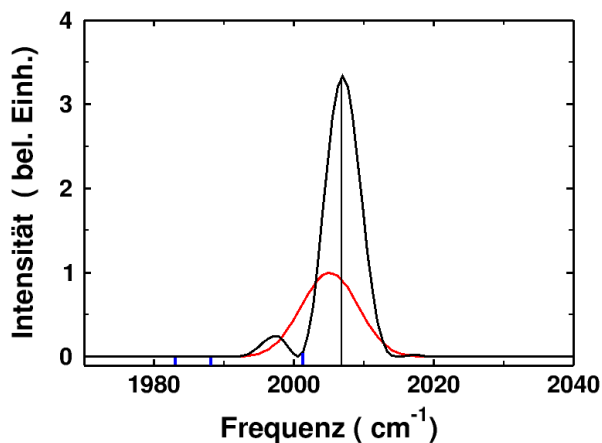
Ein Vergleich der CNOT-Pulse für die E- und die  $A_1$ -Moden zeigt, dass das  $\text{CNOT}_E$ -Gatter mit einer um 0,2 % höheren Effizienz und ca.  $0,01 \mu\text{J}$  geringeren Pulsenergie geschaltet wird. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Pulsdauer von 7000 fs für die Operation des  $\text{CNOT}_E$  günstiger ist als für das  $\text{CNOT}_{A_1}$ -Gatter (vgl. Kap. 4.1). Das ist bemerkenswert, da die Anforderungen an die Frequenzauflösung in beiden Moden identisch sind. Dieser Befund kann jedoch durch Berücksichtigung der unterschiedlichen Trägerfrequenzen der Lichtpulse plausibel erklärt werden. Eine genaue Analyse der Pulsstrukturen ergibt für den  $\text{CNOT}_E$ -Puls einen Abstand der Subpulse von ca. 2097 fs, was bei einer Frequenz von  $2059 \text{ cm}^{-1}$  129,5 Schwingungen entspricht. Beim  $\text{CNOT}_{A_1}$ -Puls ist der Abstand mit ca. 2134 fs größer, jedoch entspricht das bei einer Frequenz von  $2004 \text{ cm}^{-1}$  nur 128,5 Schwingungen. Wie die Ergebnisse in Kap. 5.1.1 zeigen, variiert die Schalteffizienz eines CNOT-Gatters mit der Anzahl der Schwingungen zwischen den Subpulsen. Die zusätzliche Schwingung, die aus der höheren Trägerfrequenz des  $\text{CNOT}_E$  resultiert, ist somit der Hintergrund für die höhere Schalteffizienz bei geringerer Gesamtpulsenergie.

### E.2.3 $\Pi_{A_1}$

Die Optimierung eines Laserfelds von 7000 fs führt bei dieser logischen Operation zu einem einzigen langgezogenen Puls (Abb. E.10) mit einer maximalen Intensität von  $5,02 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ . Die Gesamtpulsenergie beträgt  $0,024 \mu\text{J}$ .



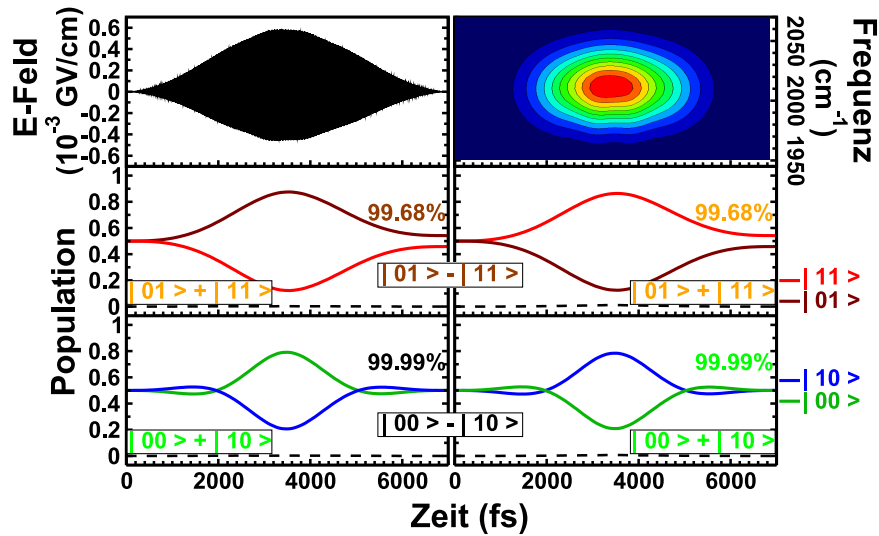
**Abbildung E.8:** 7000 fs-Puls für das  $\text{CNOT}_{A_1}$ -Gatter; das E-Feld (oben links) besteht aus zwei stark überlagerten Subpulsen gleicher Intensität; das XFROG-Diagramm (oben rechts) zeigt die geringe spektrale Breite des Pulses um  $2005 \text{ cm}^{-1}$ ; bei allen vier Schaltvorgängen findet keine Anregung der Obertöne (gestrichelte Linie) statt.



**Abbildung E.9:** Spektrum des  $\text{CNOT}_{A_1}$ -Gatterpulses (schwarz), sowie der Subpulse (rot); die Frequenz des zu schaltenden Übergangs ist durch die senkrechte schwarze Linie gekennzeichnet, der unterdrückte Übergang ( $2001 \text{ cm}^{-1}$ ) und die Obertöne ( $1983 \text{ cm}^{-1}$  und  $1988 \text{ cm}^{-1}$ ) durch blaue Linien.

Im XFROG-Diagramm (Referenzpulsdauer: 171 fs) wird eine gleichmäßige Frequenzverteilung um  $2012\text{ cm}^{-1}$  über den zeitlichen Verlauf sichtbar. Die maximale Bandbreite beteiligter Frequenzen beläuft sich auf ca.  $53\text{ cm}^{-1}$ .

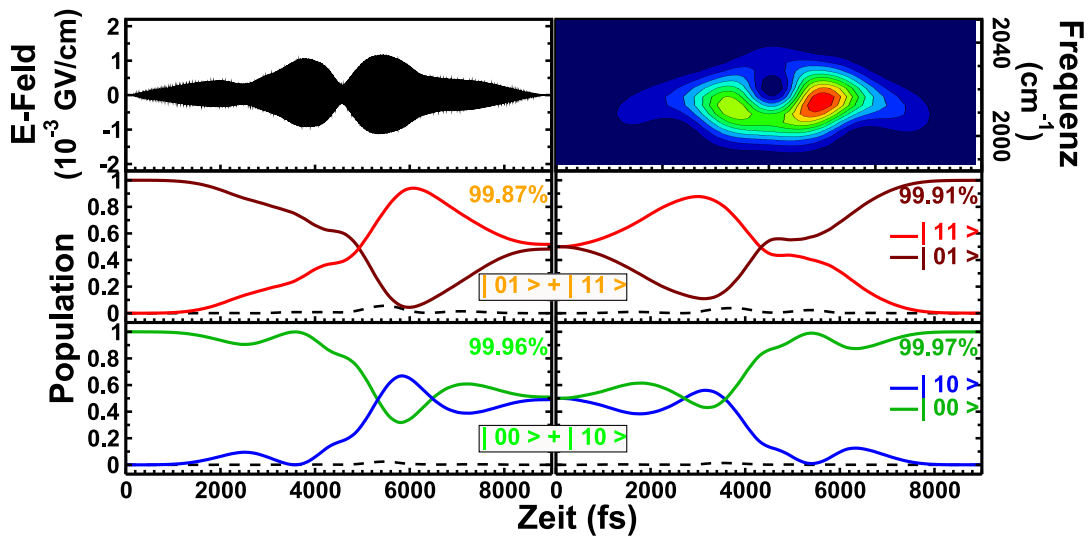
Die Schalteffizienz für die Phasendrehung um  $\pi$  ist in den Übergängen  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |10\rangle)$  über 99,9 %. Intermediär kommt es zu einer Besetzungsumverteilung zwischen den Basiszuständen der Superpositionen von ca. 30 %. Die Übergänge  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |11\rangle) \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle - |11\rangle)$  werden nur mit einer Effizienz von  $> 99,6\%$  geschaltet. Die Schaltmechanismen zeigen, dass zwischenzeitlich eine wesentlich stärkere Entmischung der Superpositionen – bis auf ein Verhältnis von 90:10 – stattfindet, als bei den Übergängen mit dem passiven Qubit in  $|0\rangle$ . In allen vier Fällen ist der Transfervorgang zeitlich nahezu symmetrisch und adiabatisch. Der Mechanismus des Übergangs von der positiven in die negative Überlagerung gleicht dem jeweiligen Mechanismus des entgegengesetzten Übergangs. Jedoch wird bei jeder der vier Ausgangsüberlagerungen jeweils ein anderer Basiszustand depopuliert. Obertonanregung findet während des Schaltvorgangs nicht statt.



**Abbildung E.10:** 7000 fs-Puls für das  $\Pi_{A1}$ -Gatter; das E-Feld (oben links) und das XFROG-Diagramm (oben rechts) weisen nur einen langgezogenen Puls aus; wie die Schaltmechanismen zeigen (mitte und unten), werden die jeweiligen Obertöne (schwarze gestrichelte Linie) nicht populiert.

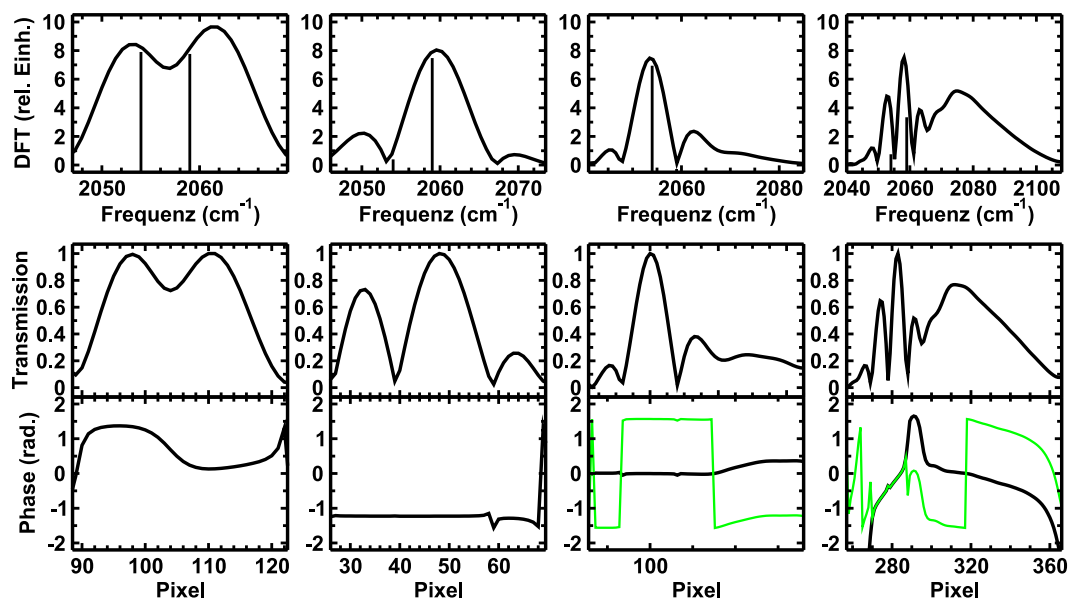
### E.2.4 Hadamard ( $\text{Had}_{A_1}$ )

Die Optimierung eines Pulses von 9001fs Dauer erzeugt für das  $\text{Had}_{A_1}$ -Gatter eine zeitlich nahezu symmetrische Struktur mit Doppelpuls-Charakter (Abb.E.11). Jede der beiden Untereinheiten besteht ihrerseits aus mehreren stark überlagerten Subpulsen mit kontinuierlich steigender bzw. fallender Intensität. Ihr Spitzenwert beträgt  $1,90 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$  im ersten Maximum der zweiten Untereinheit. Die Energie des gesamten  $\text{Had}_{A_1}$ -Pulses beläuft sich auf  $0,102 \mu\text{J}$ . Analog zum elektrischen Feld zeigt das XFROG-Diagramm (Referenzpulsdauer: 533 fs) zwei zeitlich aufeinander folgende Maxima, wobei das erste einen leichten Downchirp, das zweite einen Upchirp aufweist. Die Hauptfrequenzen liegen zwischen  $2010 \text{ cm}^{-1}$  und  $2020 \text{ cm}^{-1}$  und sind damit gegenüber den relevanten Übergängen ( $2007 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $2001 \text{ cm}^{-1}$ ) deutlich blau-verschoben. Durch die Bandbreite beteiligter Frequenzen kann der Puls das System dennoch kontrollieren. Er erreicht so eine Schalteffizienz von  $\geq 99,8\%$  in allen acht Übergängen. Analogen Schaltvorgängen mit demselben Wert des passiven Qubits, z. B.  $|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle)$  und  $|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |10\rangle)$ , liegen identische Mechanismen zu Grunde. Daher sind in Abb.E.11 stellvertretend nur die Übergänge mit Beteiligung der positiven Superpositionen gezeigt. Während der Schaltvorgänge wird die Population ausschließlich zwischen den beteiligten Basiszuständen umverteilt, da keine Anregung der Obertöne auftritt.

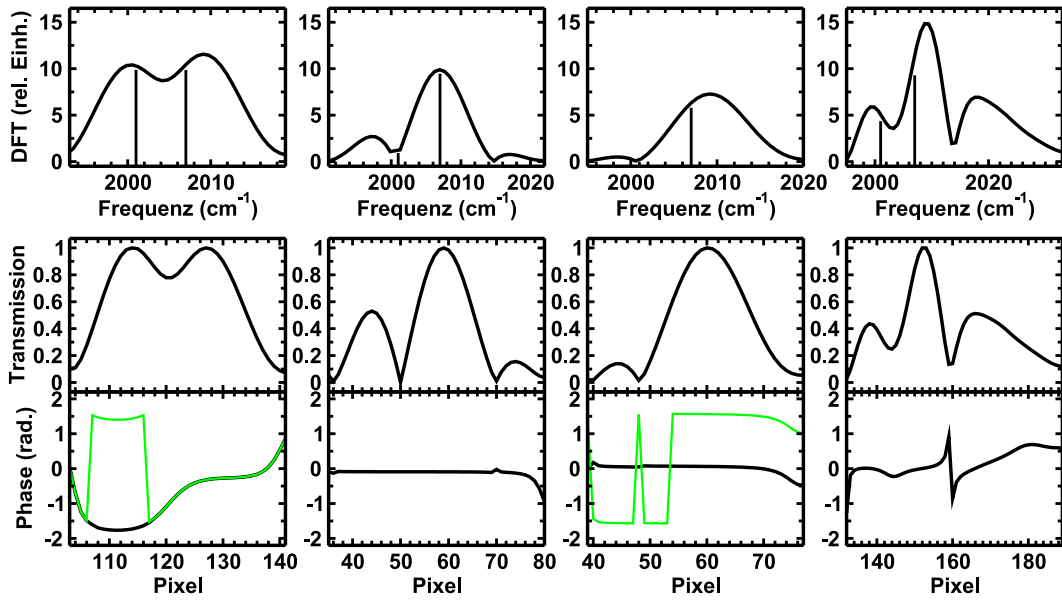


**Abbildung E.11:** 9001 fs-Puls für das Had<sub>A1</sub>-Gatter; das zeitlich nahezu symmetrische Laserfeld (oben links) mit Doppelpuls-Charakter weist auch spektral zwei aufeinander folgende Maxima auf (oben rechts), das erste mit einem leichten Downchirp, das zweite mit einem Upchirp; stellvertretend für die acht optimierten Übergänge sind die Schaltmechanismen der vier Übergänge mit Beteiligung der positiven Superpositionen gewählt, die intermediäre Besetzung der Obertöne (gestrichelte Linien) ist in allen Fällen vernachlässigbar.

## F Maskenfunktionen für die Gatterpulse in Modell II



**Abbildung F.1:** Spektren der Gatter NOT, CNOT, II und Hadamard (v.l.n.r) auf dem E-Qubit in Modell II  $\nu_{|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle} = 2054 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle} = 2059 \text{ cm}^{-1}$  (DFT = Diskrete Fourier-Transformation), sowie zugehörige Transmissions- und Phasenfunktionen; wurde die Phase entfaltet, ist die ursprüngliche Funktion ebenfalls angegeben (grüne Linie); Laserfelder siehe Anhang E, Kap. E.1.



**Abbildung F.2:** Spektren der Gatter NOT, CNOT, II und Hadamard (v.l.n.r) auf dem  $A_1$ -Qubit in Modell II  $\nu_{|00\rangle\leftrightarrow|10\rangle} = 2001\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_{|01\rangle\leftrightarrow|11\rangle} = 2007\text{ cm}^{-1}$  (DFT = Diskrete Fourier-Transformation), sowie zugehörige Transmissions- und Phasenfunktionen; tritt im gezeigten Ausschnitt Faltung auf (grüne Linie), wird die Phase mit  $\pi/2$  entfaltet; Laserfelder siehe Anhang E, Kap. E.2.



# Literatur

- [1] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, K. Raghavachari, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, M. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, *GAUSSIAN03, Revision A.1*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003). xiii, 8, 33, 36, 39, 98
- [2] W. Heisenberg, *Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen*, Zeitschrift f. Physik **33**, 879 (1925). 1
- [3] M. Born und P. Jordan, *Zur Quantenmechanik*, Zeitschrift f. Physik **34**, 858 (1925). 1
- [4] M. Born, W. Heisenberg und P. Jordan, *Zur Quantenmechanik II*, Zeitschrift f. Physik **35**, 557 (1926). 1
- [5] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem I*, Annalen der Physik **79**, 361 (1926). 1
- [6] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem II*, Annalen der Physik **79**, 489 (1926). 1
- [7] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem III*, Annalen der Physik **80**, 734 (1926). 1

- [8] E. Schrödinger, *Quantisierung als Eigenwertproblem IV*, Annalen der Physik **81**, 109 (1926). 1
- [9] E. Schrödinger, *Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen*, Annalen der Physik **79**, 734 (1926). 1
- [10] P. W. Shor, *Algorithms for Quantum Computation: Discrete Logarithms and Factoring*, in: *Proceedings of the 34th Annual Symposium on the Foundations of Computer Science (IEEE Computer Society Press, Los Alamitos)*, S. 124 (1994). 1
- [11] C. H. Bennett, *Quantum information and computation*, Phys. Today **48**, 24 (1995). 1
- [12] A. M. Steane, *Quantum Computing*, Rep. Prog. Phys. **61**, 117 (1998). 1
- [13] D. Bouwmeester, A. Eckert und A. Zeilinger (Hrsg.), *The physics of quantum information*, Springer, Berlin (2000). 1
- [14] M. Brune, F. Schmidt-Kaler, A. Maali, J. Dreyer, E. Hagley, J. M. Raimond und S. Haroche, *Quantum Rabi Oscillation: A Direct Test of Field Quantization in a Cavity*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1800 (1996). 1
- [15] J. I. Cirac und P. Zoller, *Quantum Computations with Cold Trapped Ions*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4091 (1995). 1, 23
- [16] F. Schmidt-Kaler, H. Häffner, M. Riebe, S. Gulde, G. P. T. Lancaster, T. Deuschle, C. Becher, C. F. Roos, J. Eschner und R. Blatt, *Realization of the Cirac-Zoller controlled-NOT quantum gate*, Nature **422**, 408 (2003). 1, 23
- [17] R. Marx, A. F. Fahmy, J. M. Myers, W. Bermel und S. J. Glaser, *Approaching five-bit NMR quantum computing*, Phys. Rev. A **62**, 012310 (2000). 1, 23
- [18] J. A. Jones und M. Mosca, *Implementation of a quantum algorithm on a nuclear magnetic resonance quantum computer*, J. Chem. Phys. **109**, 1648 (1998). 1
- [19] J. Vala, Z. Amitay, B. Zhang, S. R. Leone und R. Kosloff, *Experimental implementation of the Deutsch-Jozsa algorithm for three-qubit functions using pure coherent molecular superpositions*, Phys. Rev. A **66**, 062316 (2002). 1

- 
- [20] A. H. Zewail, *Femtochemistry: atomic-scale dynamics of the chemical bond*, Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000). 2
- [21] C. M. Tesch, L. Kurtz und R. de Vivie-Riedle, *Applying optimal control theory for elements of quantum computation in molecular systems*, Chem. Phys. Lett. **343**, 633 (2001). 2, 21, 24, 25, 53
- [22] C. M. Tesch und R. de Vivie-Riedle, *Vibrational molecular quantum computing: basis set independence and theoretical realization of Deutsch-Jozsa algorithm*, J. Chem. Phys. **121**, 12158 (2004). 2, 15, 24, 25, 53
- [23] U. Troppmann, C. M. Tesch und R. de Vivie-Riedle, *Preparation and addressability of molecular vibrational states in the presence of anharmonic resonance*, Chem. Phys. Lett. **378**, 273 (2003). 2, 25, 53
- [24] U. Troppmann und R. de Vivie-Riedle, *Mechanisms of local and global molecular quantum gates and their implementation prospects*, J. Chem. Phys. **122**, 154105 (2005). 2, 25, 53, 56, 77, 82, 83, 115
- [25] T. Witte, T. Hornung, L. Windhorn, D. Proch, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus und K. L. Kompa, *Controlling molecular ground-state dissociation by optimizing vibrational ladder climbing*, J. Chem. Phys. **118**, 2021 (2003). 2, 15, 27, 31, 35, 40
- [26] R. Feynman, *Simulating physics with computers*, Int. J. Theor. Phys. **21**, 467 (1985). 3
- [27] B. J. Austin, V. Heine und L. J. Sham, *General theory of pseudopotentials*, Phys. Rev. **127**, 276 (1962). 5
- [28] P. Hohenberg und W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. **136**, B864 (1964). 6
- [29] A. D. Becke, *Density-Functional thermochemistry. III. The role of exact exchange*, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993). 7, 8
- [30] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peder-son, D. J. Singh und C. Fiolhais, *Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992). 8
- [31] A. D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988). 8

- [32] D. Kosloff und R. Kosloff, *A Fourier method solution for the time-dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamics*, J. Phys. Chem. **52**, 35 (1986). 11
- [33] M. Frigo und S. G. Johnson, *The Fastest Fourier Transform in the West*, Tech. Ber., Massachusetts Institute of Technology (1997). 11
- [34] M. Frigo und S. G. Johnson, *FFTW: an adaptive software architecture for the FFT*, in: *Proc. ICASSP*, Bd. 3, S. 1381 (1998). 11
- [35] M. Frigo, *A Fast Fourier Transform compiler*, in: *Proc. ACM SIGPLAN PLDI* (1999). 11
- [36] R. Kosloff, *Time-Dependent Quantum-Mechanical Methods for Molecular Dynamics*, J. Comput. Phys. **92**, 2087 (1988). 11
- [37] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero und R. Kosloff, *A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation*, J. Comp. Phys. **94**, 59 (1991). 11
- [38] D. Neuhauser, *Circumventing the Heisenberg principle: A rigorous demonstration of filter-diagonalization on a LiCN model*, J. Chem. Phys. **100**, 5076 (1994). 12
- [39] H. Tal-Ezer und R. Kosloff, *A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the Schrödinger equation*, Chem. Phys. Lett. **127**, 223 (1986). 12
- [40] W. S. Warren, H. Rabiz und M. Dahleh, *Coherent control of quantum dynamics: the dream is alive*, Science **259**, 1581 (1993). 13
- [41] P. Brumer und M. Shapiro, *Laser control of chemical reactions*, Sci. Am. **3**, 34 (1995). 13
- [42] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus und K. Kompa, *Whither the future of controlling quantum phenomena?*, Science **288**, 824 (2000). 13
- [43] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle und G. Gerber, *Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses*, Science **282**, 919 (1998). 15

- 
- [44] T. Chen, Y. Vierheilig, P. Waltner, M. Heid, W. Kiefer und A. Materny, *Femtosecond laser-controlled selective excitation of vibrational modes on a multidimensional ground state potential energy surface*, Chem. Phys. Lett. **326**, 375 (2000). 15
- [45] T. Brixner, N. H. Damrauer, P. Niklaus und G. Gerber, *Photosensitive adaptive femtosecond quantum control in the liquid phase*, Nature **414**, 57 (2001). 15
- [46] R. J. Levis, G. M. Menkir und H. Rabitz, *Selective bond dissociation and rearrangement with optimally tailored, strong-field laser pulses*, Science **292**, 709 (2001). 15
- [47] D. Zeidler, S. Frey, W. Wohlleben, M. Motzkus, F. Busch, T. Chen, W. Kiefer und A. Materny, *Optimal control of ground-state dynamics in polymers*, J. Chem. Phys. **116**, 5231 (2002). 15
- [48] J. L. White und B. J. P. und P. H. Bucksbaum, *Extracting quantum dynamics from genetic learning algorithms through principal control analysis*, arXiv: quant-ph/0401018 (2004). 15
- [49] W. Wohlleben, T. Buckup und J. L. H. und M. Motzkus, *Coherent control for spectroscopy and manipulation of biological dynamics*, ChemPhysChem **6**, 850 (2005). 15
- [50] D. J. Tannor und S. A. Rice, *Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution*, J. Chem. Phys. **83**, 5013 (1985). 15
- [51] W. Zhu, J. Botina und H. Rabitz, *Rapidly convergent iteration methods for quantum optimal control of population*, J. Chem. Phys. **108**, 1953 (1998). 15
- [52] D. J. Tannor, V. Kazakov und V. Orlov, *Time dependent quantum molecular dynamics*, xx Control of photochemical branching: novel procedures for finding optimal pulses and global upper bounds, S. 347, Plenum, New York (1992). 15
- [53] W. Zhu und H. Rabitz, *A rapid monotonically convergent iteration algorithm for quantum optimal control over the expectation value of a positive definite operator*, J. Chem. Phys. **109**, 385 (1998). 15
- [54] R. L. Ollerton, *Application of optimal control theory to diabetes mellitus*, Int. J. of Control **50**, 2503 (1989). 15

- [55] C. M. Tesch und R. de Vivie-Riedle, *Quantum computation with vibrationally excited molecules*, Phys. Rev. Lett. **89**, 157901 (2002). 15, 24, 25
- [56] K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle, *Extensions to quantum optimal control algorithms and applications to special problems in state selective molecular dynamics*, J. Chem. Phys. **110**, 1896 (1999). 16
- [57] J. P. Palao und R. Kosloff, *Quantum Computing by an Optimal Control Algorithm for Unitary Transformations*, Phys. Rev. Lett. **89**, 188301 (2002). 17
- [58] J. P. Palao und R. Kosloff, *Optimal control theory for unitary transformations*, Phys. Rev. A **68**, 062308 (2003). 17
- [59] D. J. Kane und R. Trebino, *Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating*, Opt. Lett **18**, 823 (1993). 17
- [60] D. J. Kane, G. Rodriguez, A. J. Taylor und T. S. Clement, *Simultaneous measurement of two ultrashort laser pulses from a single spectrogram in a single shot*, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 935 (1997). 17
- [61] V. Wong und I. A. Walmsley, *Ultrashort-pulse characterization from dynamic spectrograms by iterative phase retrieval*, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 944 (1997). 17
- [62] T. M. Shuman, M. E. Anderson, J. Bromage, C. Iaconis, L. Waxer und I. A. Walmsley, *Real-time SPIDER: ultrashort pulse characterization at 20 Hz*, Opt. Express **5**, 134 (1999). 17
- [63] T. Hornung, M. Motzkus und R. de Vivie-Riedle, *Teaching optimal control theory to distill robust pulses even under experimental constraints*, Phys. Rev. A **65**, 021403 (2002). 18
- [64] T. Witte, K. L. Kompa und M. Motzkus, *Femtosecond pulse shaping in the mid infrared by difference-frequency mixing*, Appl. Phys. B **76**, 467 (2003). 18, 82
- [65] S.-H. Shim, D. B. Strasfeld, E. C. Fulmer und M. T. Zanni, *Femtosecond pulse shaping directly in the mid-IR using acousto-optic modulation*, Opt. Lett. **31**, 838 (2006). 18, 81, 82, 84, 87

- 
- [66] U. Troppmann, *Studien zur Realisierbarkeit von Molekularem Quantencomputing*, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München (2006). 19, 50, 82, 83, 115
- [67] M. A. Nielsen und I. L. Chuang, *Quantum computation and quantum information*, Cambridge University Press (2000). 21, 23
- [68] A. Barenco, C. H. Bennett, R. Cleve, D. P. DiVincenzo, N. Margolus, P. Shor, T. Sleator, J. A. Smolin und H. Weinfurter, *Elementary gates for quantum computation*, Phys. Rev. A **52**, 3457 (1995). 22
- [69] D. Deutsch, *Quantum Theory, the Church-Turing principle and the universal quantum computer*, Proc. R. Soc. Lond. A **400**, 97 (1985). 22, 23
- [70] D. Deutsch und R. Jozsa, *Rapid solutions of problems by quantum computation*, Proc. R. Soc. A **439**, 553 (1992). 23
- [71] P. W. Shor, *Polynomial-time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer*, SIAM J. Comp. **26**, 1484 (1997). 23
- [72] M. A. Nielsen und I. L. Chuang, *Quantum computation and quantum information*, Kap. 5, Cambridge University Press (2000). 23
- [73] M. Gardner, *A new kind of cipher that would take millions of years to break*, Sci. Am. **237**, 120 (1977). 23
- [74] C. H. Bennett, E. Bernstein, G. Brassard und U. Vazirani, *The strengths and weaknesses of quantum computation*, SIAM J. Comp. **26**, 1510 (1997). 23
- [75] D. P. DiVincenzo und D. Loss, *Quantum information is physical*, Superlattices and Microstructures **23**, 419 (1998). 23
- [76] Q. Information und T. E. Panel, *A Quantum Information Science and Technology Roadmap - Part 1*, Techn. Ber, ARDA (2004). 23
- [77] H. C. Nägerl, C. Roos, D. Leibfried, H. Rhode, G. Thalhammer, J. Eschner, F. Schmidt-Kaler und R. Blatt, *Investigating a qubit candidate: Spectroscopy on the  $S_{1/2}$  to  $D_{5/2}$  transition of a trapped calcium ion in a linear Paul trap*, Phys. Rev. A **61**, 023405 (2000). 23

- [78] D. J. Wineland, J. C. Bergquist, T. Rosenband, P. O. Schmidt, W. M. Itano, J. J. Bollinger, D. Leibfried und W. H. Oskay, *On optical clocks and quantum information processing*, in: *Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition Jointly with the 17th European Frequency and Time Forum*, S. 68–71 (2003). 23
- [79] D. Jaksch, H.-J. Briegel, J. I. Cirac, C. W. Gardiner und P. Zoller, *Entanglement of atoms via cold controlled collisions*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1975 (1999). 23
- [80] H. C. Nägerl, F. Schmidt-Kaler, J. Eschner, R. Blatt, W. Lange, H. Baldauf und H. Walther, *The physics of quantum information*, Kap. Linear ion traps for quantum information, Springer Verlag, Berlin (2000). 23
- [81] F. Schmidt-Kaler, S. Gulde, M. Riebe, T. Deuschle, A. Kreuter, G. Lancaster, C. Becher, J. Eschner, H. Häffner und R. Blatt, *The coherence of qubits based on single  $Ca^+$  ions*, *J. Phys. B* **36**, 623 (2003). 23
- [82] S. Gulde, M. Riebe, G. P. T. Lancaster, C. Becher, J. Eschner, H. Häffner, F. Schmidt-Kaler, I. L. Chuang und R. Blatt, *Implementation of the Deutsch-Jozsa algorithm on an ion-trap quantum computer*, *Nature* **421**, 48 (2003). 23
- [83] D. J. Wineland, M. Barrett, J. Britton, J. Chiaverini, B. DeMarco, W. M. Itano, B. Jelenković, C. Langer, D. Leibfried, V. Meyer, T. Rosenband und T. Schätz, *Quantum information processing with trapped ions*, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **361**, 1349 (2003). 23
- [84] C. M. u. D. J. W. D. Kielpinski, *Architecture for a large-scale ion-trap quantum computer*, *Nature* **417**, 709 (2002). 23
- [85] C. Langer, R. Ozeri, J. Chiaverini, B. DeMarco, A. Ben-Kish, R. B. Blakestad, J. Britton, D. B. Hume, W. M. Itano, D. Leibfried, R. Reichle, T. Rosenband, T. Schaetz, P. O. Schmidt und D. J. Wineland, *Long-lived qubit memory using atomic ions*, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 060502 (2005). 23
- [86] D. Leibfried, E. Knill, S. Seidelin, J. Britton, R. B. Blakestad, J. Chiaverini, D. B. Hume, W. M. Itano, J. D. Jost, C. Langer, R. Ozeri, R. Reichle und D. J. Wineland, *Creation of a six-atom 'Schrödinger cat' state*, *Nature* **438**, 639 (2005). 23
- [87] D. G. Cory, A. F. Fahmy und T. F. Havel, *Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **94**, 1634 (1997). 23



- 
- [88] S. J. Glaser, R. Marx, T. Reiss, T. Schulte-Herbrüggen, N. Khaneja, J. M. Myers und A. F. Fahmy, *Increasing the size of NMR quantum computers*, in: T. Beth und G. Leuchs (Hrsg.), *Quantum Information Processing*, Kap. 5, S. 58–69, Wiley-VCH, Weinheim, 2. Aufl. (2005). 23
- [89] E. Knill, R. Laflamme, R. Martinez und C.-H. Tseng, *An algorithmic benchmark for quantum information processing*, Nature **404**, 368 (2000). 23
- [90] P. Zanardi und F. Rossi, *Quantum information in semiconductors: noiseless encoding in a quantum-dot array*, Phys. Rev. Lett. **81**, 4752 (1998). 24
- [91] E. Biolatti, R. C. Iotti, P. Zanardi und F. Rossi, *Quantum information processing with semiconductor macroatoms*, Phys. Rev. Lett. **85**, 5647 (2000). 24
- [92] I. D’Amico, E. Biolatti, E. Pazy, P. Zanardi und F. Rossi, *All-optical quantum dot implementation for quantum computing*, Physica E **13**, 620 (2002). 24
- [93] G. Burkard, H.-A. Engel und D. Loss, *Spintronics and quantum dots for quantum computing and quantum communication*, Fortschr. Phys. **48**, 965 (2000). 24
- [94] D. L. u. N. S. D. D. Awschalom (Hrsg.), *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*, NanoScience and Technology, Springer Verlag, Berlin (2002). 24
- [95] V. Cerletti, W. A. Coish, O. Gywat und D. Loss, *Recipes for spin-based quantum computing*, Nanotechnology **16**, R27 (2005). 24
- [96] Y. Makhlin, G. Schön und A. Shnirman, *Josephson-junction qubits with controlled couplings*, Nature **398**, 305 (1999). 24
- [97] C. H. van der Wal, F. K. Wilhelm, C. J. P. M. Harmans und J. E. Mooij, *Engineering decoherence in Josephson persistent-current qubits*, Eur. Phys. J. B **31**, 111 (2003). 24
- [98] R. Ursin, T. Jennewein, M. Aspelmeyer, R. Kaltenbaek, M. Lindenthal, P. Walther und A. Zeilinger, *Quantum teleportation across the Danube*, Nature **430**, 849 (2004). 24

- [99] A. Rauschenbeutel, G. Nogues, S. Osnaghi, P. Bertet, M. Brune, J. M. Raimond und S. Haroche, *Coherent operation of a tunable quantum phase gate in cavity QED*, Phys. Rev. Lett. **83**, 5166 (1999). 24
- [100] A. Auffeves, P. Maioli, T. Meunier, S. Gleyzes, G. Nogues, M. Brune, J. M. Raimond und S. Haroche, *Entanglement of a mesoscopic field with an atom induced by photon graininess in a cavity*, Phys. Rev. Lett. **91**, 230405 (2003). 24
- [101] D. DeMille, *Quantum computation with trapped polar molecules*, Phys. Rev. Lett. **88**, 067901 (2002). 24
- [102] D. Porras und J. I. Cirac, *Effective Quantum Spin Systems with Trapped Ions*, Phys. Rev. Lett. **92**, 207901 (2004). 24
- [103] A. Friedenauer, H. Schmitz, S. Kahra und T. Schätz, *Experimentelle Arbeiten zur Realisierung eines Quantensimulators am MPI für Quantenoptik, Garching*, persönliche Mitteilung (2006). 24
- [104] R. Raussendorf, D. E. Browne und H.-J. Briegel, *Measurement-based quantum computation on cluster states*, Phys. Rev. A **68**, 022312 (2003). 24
- [105] P. Walther, K. J. Resch, T. Rudolph, E. Schenck, H. Weinfurter, V. Vedral, M. Aspelmeyer und A. Zeilinger, *Experimental one-way quantum computing*, Nature **434**, 169 (2005). 24
- [106] C. Tesch, *Entwicklung von Molekularem Quantencomputing*, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München (2002). 24
- [107] U. Troppmann, C. Gollub und R. de Vivie-Riedle, *Molekulare Verbrückungen zur Skalierung von Qubit-Systemen und Informationsspeicherung*, persönliche Mitteilung (2005). 24
- [108] S. Sklarz und D. Tannor, *Local control theory for unitary transformations: Application to quantum computing without leakage*, <http://arxiv.org/abs/quant-ph/0404081> (2004). 25
- [109] D. Babikov, *Accuracy of gates in a quantum computer based on vibrational eigenstates*, J. Chem. Phys. **121**, 7577 (2004). 25, 78
- [110] S. Suzuki, K. Mishima und K. Yamashita, *Ab initio study of optimal control of ammonia molecular vibrational wavepackets: Towards molecular quantum computing*, Chem. Phys. Lett. **410**, 358 (2005). 25

- 
- [111] T. Witte, J. S. Yeston, M. Motzkus, E. J. Heilweil und K.-L. Kompa, *Femtosecond infrared coherent excitation of liquid phase vibrational population distributions ( $v > 5$ )*, Chem. Phys. Lett. **392**, 156 (2004). 25, 27, 35, 40
- [112] M. Motzkus, S. Pedersen und A. H. Zewail, *Femtosecond real-time probing of reactions. 19. Nonlinear (DFWM) techniques for probing transition states of uni- and bi-molecular reactions*, J. Phys. Chem. **100**, 5620 (1996). 25
- [113] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Kap. 2.10 IR-Absorptionen von Doppelbindungen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1991). 28
- [114] N. Flitcroft, D. K. Huggins und H. D. Kaesz, *Infrared Spectra of  $(CO)_5Mn-Re(CO)_5$  and the Carbonyls of Manganese, Technetium, and Rhenium; Assignment of CO and MC Stretching Absorptions*, Inorg. Chem. **3**, 1123 (1964). 28
- [115] T. M. McHugh, A. J. Rest und D. J. Taylor, *Photochemistry of Chloro-, Bromo-, and Iodo-pentacarbonylmanganese in Frozen Gas Matrices at 12 K. Infrared Spectroscopic Evidence for Tetracarbonylhalogenomanganese Species with a  $C_{2v}$  Trigonal-bipyramidal Structure*, J. Chem. Soc. - Dalton Trans. **10**, 1803 (1980). 29
- [116] V. Gutmann (Hrsg.), *Halogen Chemistry*, Bd. 3, Kap. Halogeno Metal Carbonyls and related Compounds, S. 383–434, Academic Press, London, 1. Aufl. (1967). 29
- [117] A. Haghiri, M. Wagner und M. Bolte, *Bromopentacarbonylmanganese*, Acta Cryst. **E59**, i129 (2003). 31
- [118] H. D. Kaesz, R. Bau, D. Hendrickson und J. M. Smith, *Spectroscopic Studies of Isotopically Substituted Metal Carbonyls. I. Vibrational Analysis of Metal Pentacarbonyl Halides*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2844 (1967). 31
- [119] D. K. Ottesen, H. B. Gray, L. H. Jones und M. Goldblatt, *Potential constants of manganese pentacarbonyl bromide from the vibrational spectra of isotopic species*, Inorg. Chem. **12**, 1051 (1973). 31
- [120] A. P. Thorne, *Spectrophysics*, Kap. 9. Emission and absorption of line radiation, S. 300, Chapman and Hall & Science Paperbacks, London, 1. Aufl. (1974). 32

- [121] E. Torres, *Spektrum transienter Absorption für die Qubitmoden in  $MnBr(CO)_5$* , persönliche Mitteilung (2006). 34, 35, 42, 44, 47
- [122] R. Franke, *Smooth interpolation of scattered data by local thin plate splines*, *Comp. & Maths. with Appls.* **8**, 273 (1982). 36
- [123] P. J. Hay und W. R. Wadt, *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg*, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985). 36
- [124] W. R. Wadt und P. J. Hay, *Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi*, *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985). 36
- [125] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Kap. 16.10 Anharmonicity, S. 572, Oxford University Press, Oxford, 5. Aufl. (1994). 41
- [126] U. Troppmann, C. Gollub und R. de Vivie-Riedle, *The role of phases and their interplay in molecular vibrational quantum computing with multiple qubits*, *New J. Phys.* **8**, 100 (2006). 50, 84
- [127] C. Ventalon, J. M. Fraser, M. H. Vos, A. Alexandrou, J.-L. Martin und M. Joffre, *Coherent vibrational climbing in carboxyhemoglobin*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101**, 13216 (2004). 52, 56, 94
- [128] C. Gollub, U. Troppmann und R. de Vivie-Riedle, *The role of anharmonicity and coupling in quantum computing based on vibrational qubits*, *New J. Phys.* **8**, 48 (2006). 77, 78, 91
- [129] T. Hornung, M. Motzkus und R. de Vivie-Riedle, *Adapting optimal control theory and using learning loops to provide experimentally feasible shaping mask patterns*, *J. Chem. Phys.* **115**, 3105 (2001). 82
- [130] M. Banno, K. Iwata und H. o Hamaguchi, *Intra- and intermolecular vibrational energy transfer in tungsten carbonyl complexes  $W(CO)_5(X)$  ( $X = CO, CS, CH_3CN$  and  $CD_3CN$ )*, *J. Chem. Phys.* **126**, 204501 (2007). 94
- [131] O. Kühn, *Multidimensional vibrational quantum dynamics of CO-heme compounds: ultrafast IVR mediated Fe-CO bond-breaking after CO excitation?*, *Chem. Phys. Lett.* **402**, 48 (2005). 94
- [132] C. Gollub, B. M. R. Korff, K.-L. Kompa und R. de Vivie-Riedle, *Chirp-driven vibrational distribution in transition metal carbonyl complexes*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 369 (2007). 94

- [133] A. Steane, *Error correcting codes in quantum theory*, Phys. Rev. Lett. **77**, 793ff (1995). 95
- [134] J. Preskill, *Reliable quantum computers*, Proc. Roy. Soc. Lond. A **454**, 469ff (1998). 95
- [135] T. Bein, *Wechselwirkung von Eisenclustern mit der Zeolithmatrix*, Doktorarbeit, Universität Hamburg, Verlag W. Girardet, Essen (1984). 96
- [136] O. Larlus, E. Briemmi und T. Bein, *Synthese von Silicalit 1 und Messung des Transmissionsspektrums in KBr*, persönliche Mitteilung (2007). 97
- [137] <http://topaz.ethz.ch/IZA-SC/StdAtlas.htm>. 97



## Lebenslauf

**Name** Brigitte Schneider, geb. Korff  
**Geburtsdatum, Geburtsort** 15.02.1977, Bonn  
**Familienstand** verheiratet

## Schulbildung

1983 – 1987 ev. Grundschule: Paul-Gerhardt-Schule, Meppen  
1987 – 1989 Orientierungsstufe: Kardinal-von-Galen Schule, Meppen  
1989 – 1996 Gymnasium: Windthorst-Gymnasium, Meppen  
Mai 1996 Abitur, Allgemeine Hochschulreife

## Hochschulbildung

1996 – 1999 Grundstudium Chemie:  
Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn  
April 1999 Vordiplom in Chemie  
1999 – 2002 Hauptstudium Chemie: Universität Bayreuth  
mit mehrmonatigem Forschungsaufenthalt  
an der Universität Århus, Dänemark  
Dezember 2001 Diplomprüfung in Chemie  
Januar –  
Oktober 2002 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof Dr. H. Hil-  
lebrecht am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der  
Universität Bayreuth;  
Thema: *Substitutionen an  $AlB_2$  und verwandten Ver-  
bindungen*  
2003 – 2007 Doktorarbeit in der Gruppe von Prof. Dr. Regina de  
Vivie-Riedle an der LMU München  
Dezember 2007 Promotionsprüfung





# Danksagung

Mein Dank gilt all jenen, die während dieser Arbeit immer für mich da waren und damit auf die eine oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle steht dabei meine Betreuerin Prof. Regina de Vivie-Riedle, die mir trotz ungünstiger Ausgangsbedingungen diese Arbeit ermöglicht hat. Für ihre wissenschaftliche Unterstützung in jeglicher Hinsicht geht mein Dank an sie.

Meine Kolleginnen und Kollegen der Gruppe Femtoscience am Departement Chemie der LMU München gaben mir, trotz meiner Tätigkeit am MPQ, immer das Gefühl Teil der Gruppe zu sein. Informations- und Meinungsaustausch war daher nie ein Problem. Auch die Unterstützung durch kleine Arbeiten, die viel Zeit beanspruchen, wie Computeradministration und Weiterentwicklung gemeinsamer Skripte war mir stets gewiss. Insbesondere möchte ich mich bei Ulrike und Caroline bedanken. Ulrike, weil sie den anstrengenden Part meiner Einarbeitung übernahm und mir den Start ermöglichte. Caroline, weil sie durch die Erkenntnisse in ihrer Diplomarbeit meine Rechnungen auf den rechten Weg brachte. Außerdem leistete sie mir zwischendurch mit Chirp-Untersuchungen am System  $\text{MnBr}(\text{CO})_5$  Gesellschaft.

Ich danke meinen Kolleginnen und Kollegen am Max-Planck-Institut für Quantenoptik (MPQ) Garching. Besonders Elva Torres die sich an eine experimentelle Bearbeitung meines Themas wagte und mir das transiente Spektrum des Qubitsystems zur Verfügung stellte. Weiterhin meinen „Wahlkollegen“ der MPQ-Nachwuchsgruppe Schätz, denen ich nicht nur wissenschaftliche Diskussionen und interessante Einblicke in die Paul-Falle verdanke, sondern auch so manch geselliges Mittagessen und vieles mehr.

Prof. Kompa vom MPQ danke ich für die wohlwollende finanzielle Unterstützung während meiner gesamten Zeit am Max-Planck-Institut.

Auch meiner Familie gilt mein Dank. Meinen Eltern, die mich immer unvoreingenommen bei meinen Vorhaben unterstützt haben. Meinem Bruder, der gern bereit war einer Chemikerin die ein oder andere physikalische Grundlage näher zu bringen, und Udo, ohne den ich dieses Abenteuer gar nicht erst begonnen hätte.