
Studien zur Realisierbarkeit von Molekularem Quantencomputing

Ulrike Troppmann



München 2006

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

**Studien zur Realisierbarkeit von
Molekularem Quantencomputing**

**vorgelegt von
Ulrike Troppmann
aus München**

2006

Erklärung

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

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 03.02.2006

Dissertation eingereicht am 03.02.2006

1. Gutachterin: Prof. R. de Vivie-Riedle

2. Gutachter: Prof. P. Tavan

Mündliche Prüfung am 20.04.2006

Zusammenfassung

Diese Dissertation ist den Bereichen *Laser-induzierte Quantendynamik von Molekülen* und *Quanteninformationsverarbeitung* zuzuordnen. Im Speziellen beschäftigt sie sich mit der Beschreibung und der Laser-Kontrolle intramolekularer Schwingungsdynamik zur Realisierung von Molekularem Quantencomputing. Dieser Implementierungsvorschlag für Quanteninformationsverarbeitung wurde in unserer Gruppe entwickelt und beruht auf Quanteninformationseinheiten („Qubits“), welche in Schwingungseigenzuständen ausgewählter Normalmoden von Molekülen kodiert sind. Die selektiven Schaltprozesse werden durch speziell geformte, ultrakurze Laserpulse im Infrarot-Bereich vermittelt. Zur Berechnung der Schaltlaserfelder dient ein speziell dafür entwickelter „*Multi Target Optimal Control*“-Algorithmus. Die vorliegende Arbeit baut auf dem erfolgreich durchgeführten Beweis der prinzipiellen Implementierbarkeit dieser Konzepte auf. Sie ist in zwei Teile gegliedert.

Den Hauptteil bilden die Untersuchungen zur experimentellen Realisierbarkeit von Quantengattern und Quantenalgorithmen im Rahmen des Molekularen Quantencomputings. Die Schwerpunkte lagen dabei auf den Effekten molekularer Eigenschaften, der damit zusammenhängenden Komplexität der Quantengatter und Kontrollmechanismen, sowie der Rolle der verschiedenen zu kontrollierenden Phasen in Multi-Qubit-Systemen.

Es wurden systematische Analysen der Komplexität elementarer Quantengatter und der entsprechenden Mechanismen in verschiedenen Zwei-Qubit-Modellsystemen durchgeführt. Hier zeigte sich deutlich der Einfluss der relativen energetischen Lage von Qubit-Basiszuständen, Obertönen und anharmonisch resonanten Zuständen. Das Zusammenspiel der Anharmonizität der Qubit-Normalmoden und der Kopplung zwischen diesen bestimmt die Auffächerung relevanter Übergangsenergien und damit die Kontrollierbarkeit der Qubit-Systeme. Hohe Anharmonizitäten in Verbindung mit relativ geringen Kopplungen wurden als besonders günstige molekulare Eigenschaften identifiziert. Eine Verlängerung der Laserpulsdauern über die minimal notwendigen Schaltzeiten hinaus führte zu einfachen Pulszügen und adiabatischen Mechanismen, was eine experimentelle Realisierung der Quantengatter drastisch vereinfacht.

Eine Zerlegung optimierter Laserpulse in der Frequenz- bzw. Zeitdomäne erlaubte es, Zusammenhänge zwischen den Pulsparametern und den induzierten Mechanismen zu analysieren. Die Rekonstruktion ausgewählter globaler Schaltgatter gelang bereits aus Abfolgen von einfachen, zeitlich überlappenden Gauß-Pulsen mit einer bestimmten relativen Phasenbeziehung. Wird diese eingehalten, so ist eine Veränderung der zeitlichen Verzögerung zwischen den Subpulsen möglich. Dies erleichtert ebenfalls eine Realisierung durch aktuelle Techniken im Experiment, insbesondere durch Indirektes Shapen oder sogar durch einfache phasengekoppelte Femtosekunden-Pulse, erzeugt beispielsweise in einem Mach-Zehnder Interferometer.

Als neue Variante zur Optimierung von phasenrichtigen und basissatzunabhängigen Quantengattern wurde die direkte Phasenkontrolle in den „*Multi Target Optimal Control*“-Algorithmus eingebaut und mit bereits vorhandenen Optimierungsmethoden

verglichen. Eine wesentlich einfachere und flexiblere Möglichkeit zur Sicherstellung der Phasenrichtigkeit wurde aus Untersuchungen zur Phasenentwicklung von Multi-Qubit-Überlagerungszuständen abgeleitet: die Implementierung beliebiger globaler, basissatz-unabhängiger Phasenrotationsgatter durch freie Zeitentwicklung des Qubit-Systems. Dies entspricht einer Unterteilung von Quantenalgorithmen in Sequenzen von Schaltlaserfeldern und „*Delays*“ zur Einstellung der gewünschten relativen Phasen. Darüber hinaus wurde demonstriert, dass für die richtige Wirkung eines nachfolgenden Schaltlaserfelds lediglich die richtige relative Phase zwischen den dadurch gekoppelten Qubit-Basiszuständen eingestellt werden muss. Diese robuste Variante umgeht die mit steigender Anzahl an Qubits überproportional wachsende Komplexität der Phasenentwicklung und die damit schnellere und länger anhaltende Dephasierung. Die Anwendbarkeit dieser neu entwickelten Konzepte wurde anhand der erstmaligen theoretischen Implementierung eines Quantenalgorithmus, der Quanten-Fourier-Transformation, verifiziert. Bei der Anwendung globaler Schaltgatter auf Überlagerungszustände wurde eine Abhängigkeit der phasenrichtigen Implementierung von der „*Carrier-Envelope*“-Phase der entsprechenden Laserpulse beobachtet. Aus den Untersuchungen zu Phaseneffekten folgt, dass die erfolgreiche Implementierung von Quantenalgorithmen eine genaue Synchronisierung und Phasenstabilisierung der Schaltpulse verlangt, da die Kohärenz zwischen Qubit-System und Schaltlaserfeldern erhalten bleiben muss.

Im zweiten Teil der Dissertation wird ein Konzept für die Skalierung von molekularen Qubit-Systemen aufgestellt, ein wesentliches Kriterium für die Realisierbarkeit von Quantencomputing. Hierzu sollen identische Untereinheiten mit wenigen Qubits durch molekulare Brücken verbunden werden, welche als Quantenkanäle dienen. Als ein erster Schritt für die entsprechenden Untersuchungen musste eine effiziente und flexible Beschreibung solcher Systeme gefunden werden. Anhand eines konkreten Beispiels für eine molekulare Brücke, Kohlenstoff-Ketten mit konjugierten Dreifachbindungen, wurden ausgehend von Quantendynamik-Rechnungen auf quantenchemisch ab initio berechneten Potentialflächen die wichtigsten Transfermechanismen identifiziert. Hieraus wurde ein Ansatz zur modularen Beschreibung dieser Transferprozesse in der Lokalmodenbasis entwickelt.

Zur effizienteren Durchführung der Quantendynamik-Simulationen und Optimierungen wurde die Beschreibung in der Ortsdarstellung jeweils in die Basis der Schwingungseigenfunktionen übertragen. Da für die betrachtete Dynamik ausschließlich gebundene Zustände relevant sind, war dies sowohl für die Qubit-Normalmoden als auch die Brücken-Lokalmoden möglich. Dieser Schritt ermöglicht und erleichtert erheblich die Erweiterung zukünftiger Simulationen auf hochdimensionale Qubit-Systeme und molekulare Brücken.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Veröffentlichungen	3
Abkürzungsverzeichnis	5
1 Methoden und Theoretische Grundlagen	7
1.1 Quantendynamik auf Potentialflächen	7
1.2 Quantendynamik in der Eigenfunktionsbasis	13
1.3 Ultrakurze Laserpulse	14
1.4 <i>Optimal Control</i> -Theorie	16
I Molekulares Quantencomputing	21
2 Quanteninformationsverarbeitung	23
2.1 Universeller Quantencomputer	24
2.2 Quantencomputing mit Molekülen	28
3 Schaltgatter im 2D und 3D Acetylen-Modell	35
3.1 Einfache Qubit-Flips und lokale NOT-Gatter im 2D Modell	36
3.2 Globale Schaltgatter im 2D Modell: NOT und CNOT	38
3.3 CNOT- und NOT-Gatter im 3D Modell	40
3.4 Die globale Hadamard-Transformation im 3D Modell	43
3.5 Fazit: Schaltgatter steigender Komplexität	44
4 Realisierbarkeit optimierter Laserfelder im Experiment	47
4.1 Zerlegung eines Hadamard-Pulses im Frequenzraum	48
4.2 Zeitliche Zerlegung von Pulszügen	52
4.3 Fazit: Experimentelle Realisierung von globalen Schaltgattern	57
5 Effekte molekularer Eigenschaften	59
5.1 Parametrisierte Modellsysteme	59
5.2 Relevante Eigenzustände und Übergangsfrequenzen	64
5.3 Die Bedeutung von Anharmonizität und Kopplung	66

5.4	Globale elementare Quantengatter	68
5.5	Einfach strukturierte globale Quantengatter	80
5.6	Fazit: Günstige molekulare Eigenschaften	83
6	Phasenkontrolle und Phasenentwicklung in Multi-Qubit-Systemen	85
6.1	Möglichkeiten der Phasenkontrolle mit MTOCT	87
6.2	Freie Phasenentwicklung von Multi-Qubit-Zuständen	96
6.3	Basissatzunabhängige Quantengatter durch freie Zeitentwicklung	101
6.4	Implementierung einer Quanten-Fourier-Transformation	108
6.5	Robuste Phasenrotationsgatter und Quantenalgorithmen	112
6.6	Die Rolle der Laserfeld-Phase	122
6.7	Fazit: Phasen und experimentelle Realisierung	132
7	Zusammenfassung und Ausblick	135
II	Molekulare Brücken	139
8	Molekulare Brücken und Quantenkanäle	141
8.1	Realisierungsvorschlag und theoretische Beschreibung	143
9	Die Octatetrain-Kohlenstoff-Kette als Molekulare Brücke	149
9.1	Quantenchemische Charakterisierung	149
9.2	Quantendynamik gekoppelter Lokalmoden	156
9.3	Übertragung in die Lokalmodenbasis	163
9.4	Modulare Beschreibung des Schwingungsenergie transfers	168
9.5	Allgemeine Regeln zur Aufstellung der Matrixelemente	172
10	Zusammenfassung und Ausblick	175
Anhang		178
Literatur		206

Einleitung

Durch die Entwicklung der Quantenmechanik Anfang des letzten Jahrhunderts wurde es möglich, extrem kleine Systeme auf der Skala von Atomen und Molekülen exakt zu beschreiben. Die experimentell beobachteten Größen waren dabei zunächst hauptsächlich zeitunabhängige Eigenwerte der quantendynamischen Systeme. Sie wurden zum Beispiel in der Spektroskopie und Spektrometrie, hauptsächlich zur Strukturaufklärung, herangezogen. Die optische Spektroskopie wurde ihrerseits durch die Entwicklung des Lasers revolutioniert. Die speziellen Eigenschaften von Laserlicht, eine (theoretisch beliebig) schmale Bandbreite und seine (Phasen-)Kohärenz, erlaubten eine extrem genaue Analyse der elektronischen Eigenzustände beziehungsweise der Schwingungseigenzustände in Atomen und Molekülen. Mit dem Auftauchen ultrakurzer, nur wenige Femtosekunden bis Picosekunden dauernder Laserpulse wurde es erstmals möglich quantendynamische Phänomene in Molekülen mit hochgenauer Zeitauflösung, quasi in Echtzeit, zu verfolgen. Für die Pionierarbeiten von Zewail und seiner Arbeitsgruppe auf diesem Gebiet wurde 1999 der Chemie-Nobelpreis vergeben [1].

Gleichzeitig entstand mit der zeitaufgelösten Untersuchung intramolekularer dynamischer Prozesse der Wunsch, diese durch die kohärente Wechselwirkung mit ultrakurzen, speziell geformten Laserpulsen zu kontrollieren [2]. Die optimalen Laserfelder zur Steuerung der quantendynamischen Prozesse werden im Experiment am effizientesten durch Rückkopplungsschleifen mit speziellen Optimierungsalgorithmen erzeugt. Parallel zu den Kontroll-Experimenten wurden theoretische Methoden entwickelt um das Optimierungsproblem auch numerisch oder analytisch zu lösen [3, 4]. Diese sogenannte „*Optimal Control*“-Theorie dient der Aufklärung von grundlegenden Kontrollmechanismen und dem Aufzeigen neuer Anwendungsmöglichkeiten der kohärenten Kontrolle.

Mit dem genaueren Verständnis der Quantenmechanik und Quantendynamik entstand Ende des letzten Jahrhunderts die Theorie der Quanteninformationsverarbeitung [5, 6]. Sie beruht darauf, Information in den Eigenzuständen eines Quantensystems zu speichern und präzise zu manipulieren. Dabei muss sowohl die Besetzung als auch die Phase der Quantenbit („Qubit“)-Zustände genau kontrolliert werden. Erste Erfolge der experimentellen Realisierung von Quanteninformationsverarbeitung konnten – bezeichnenderweise – durch Anwendung von hochentwickelten Techniken der Präzisions-Atom-Spektroskopie verzeichnet werden [7, 8].

Eine entsprechende Anwendung der kohärenten Kontrolle mit ultrakurzen Laser-

feldern auf die erfolgreiche Implementierung von Quanteninformationsverarbeitung ist somit naheliegend. Der erste Realisierungsvorschlag hierfür wurde in unserer Arbeitsgruppe mit dem Konzept des Molekularem Quantencomputings vorgestellt [9]. Dieser Ansatz beschreibt die Quanteninformationsverarbeitung mit Laser-kontrollierter Schwingungsanregung in Molekülen. Es gelang bereits der theoretische, prinzipielle Machbarkeitsbeweis anhand eines Modellsystems, dem Acetylen, an dem zuvor Untersuchungen zur kohärenten Kontrolle der Obertonanregungen durchgeführt wurden. Die zur Kontrolle der molekularen Qubits benötigten Pulsformen wurden mit Hilfe einer speziellen „*Multi Target*“ Methode der *Optimal Control*-Theorie berechnet.

Die vorliegende Dissertation schließt an die prinzipiellen Untersuchungen zum Molekularem Quantencomputing an und beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung dieser Konzepte. Sie ist in zwei Teile gegliedert.

Der erste Teil behandelt im Hinblick auf eine Verwirklichung von Molekularem Quantencomputing im Experiment die folgenden drei Aspekte eingehend:

- Die Identifizierung kritischer molekularer Eigenschaften und ihr Einfluss auf die Kontrollierbarkeit der Schwingungsanregung und entsprechend des molekularen Qubit-Systems.
- Die Realisierbarkeit der optimierten Laserfelder mit den gegenwärtig vorhandenen experimentellen Mitteln und die Analyse von Zusammenhängen zwischen Laserfeldeigenschaften und Kontrollmechanismen.
- Die Rolle der verschiedenen Phasen und ihr Zusammenspiel im Rahmen des Molekularem Quantencomputings. Hierunter fällt die Integration der direkten Phasenkontrolle in den *Multi Target Optimal Control*-Algorithmus, die Untersuchung der Phasenentwicklung und -kontrolle in Multi-Qubit-Systemen, sowie der Einfluss der Laserfeld-Phase auf die Kontrollvorgänge.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird ein möglicher Ansatz zur Skalierung von Molekularem Quantencomputing auf mehr als einige Qubits entwickelt. Die Skalierbarkeit ist immer noch ein Kernproblem für die meisten Implementierungsvorschläge von Quantencomputing. Der vorgestellte Ansatz beruht auf der Verwendung von molekularen Brücken als Quantenkanäle (ähnlich den aktuell diskutierten Spin-Ketten [10, 11]) zwischen Untereinheiten mit wenigen Qubits. Für eine theoretische Analyse dieser Möglichkeit wird eine modulare, quantendynamische Beschreibung des Transfers von Schwingungsenergie beziehungsweise -anregung über molekulare Brücken entwickelt.

Veröffentlichungen

- U. F. Röhrig, U. Troppmann and I. Frank, *Organic chromophores under tensile stress*, Chem. Phys. **289** (2003) 381-388.
- U. Troppmann, C. M. Tesch and R. de Vivie-Riedle, *Preparation and addressability of molecular vibrational qubit states in the presence of anharmonic resonance*, Chem. Phys. Lett. **378** (2003) 2021-2024.

Teile dieser Dissertation sind in folgenden Publikationen enthalten:

- U. Troppmann, C. M. Tesch and R. de Vivie-Riedle, *Quantum Gates and Algorithms Operating on Molecular Vibrations*, in “Quantum Information Processing”, 2nd edition, Eds. G. Leuchs and T. Beth (Wiley-VCH, Weinheim 2005).
- U. Troppmann and R. de Vivie-Riedle, *Mechanisms of local and global molecular quantum gates and their implementation prospects*, J. Chem. Phys. **122** (2005) 154105.
- B. M. R. Korff, U. Troppmann and R. de Vivie-Riedle, *Manganese-pentacarbonylbromide as a candidate for a molecular qubit system*, J. Chem. Phys. **123** (2005) 244509.
- C. Gollub, U. Troppmann and R. de Vivie-Riedle, *The role of anharmonicity and coupling in quantum computing based on vibrational qubits*, New J. Phys. **8** (2006) 48.
- U. Troppmann, C. Gollub and R. de Vivie-Riedle, *The role of phases and their interplay in molecular vibrational quantum computing with multiple qubits*, eingereicht bei New J. Phys.
- U. Troppmann and R. de Vivie-Riedle, *Femtosecond lasers for quantum information technology*, einzureichen bei Chem. Rev.

Abkürzungsverzeichnis

CEP	<i>Carrier-Envelope-Phase</i>
CW	<i>Continuous-Wave</i>
LF	Laserfeld
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>
FL	<i>Fourier-limited</i>
FT	Fourier-Transformation
DFT	Diskrete Fourier-Transformation
FFT	Fast Fourier-Transformation
OCT	<i>Optimal Control-Theorie</i>
MTOCT	<i>Multi Target Optimal Control-Theorie</i>
Qubit	Quantenbit
QFT	Quanten-Fourier-Transformation
XFROG	<i>Cross Correlated Frequency Resolved Optical Gating</i>

1

Methoden und Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen für die in dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen vorgestellt und die verwendeten Methoden erläutert.

1.1 Quantendynamik auf Potentialflächen

Die generelle Basis der vorliegenden Untersuchungen bildet die Simulation intramolekularer Schwingungsbewegung, insbesondere während und nach der Wechselwirkung mit einem Laserfeld. Quantenmechanische Effekte spielen bei den untersuchten Problemen eine entscheidende Rolle — daher wird das betrachtete Molekül, seine Elektronen wie auch die Kerne, quantenmechanisch beschrieben.

Die Born-Oppenheimer-Näherung

In den meisten Fällen läßt sich zur Berechnung der Quantendynamik eines Moleküls die Beschreibung der Elektronen und der Kerne trennen, da sich aufgrund der stark unterschiedlichen Massen die Zeitskalen der Bewegung um ca. zwei bis drei Größenordnungen unterscheiden. Man bewegt sich dann im Bild der Born-Oppenheimer-Näherung. Die Trennung von Kern- und Elektronenbewegung läßt sich anhand der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\left(\hat{H}_{\text{el}} + \hat{T}_{\text{nuc}} \right) \Psi(r, R) = E_{\text{ges}} \Psi(r, R) \quad (1.1)$$

eines molekularen Systems ableiten. Der elektronische Hamiltonoperator \hat{H}_{el} enthält die kinetische Energie der Elektronen \hat{T}_{el} , die Wechselwirkungsterme der Elektronen und Kerne untereinander $\hat{V}_{\text{el,el}}$ sowie $\hat{V}_{\text{nuc,nuc}}$ und die Kern-Elektronen-Wechselwirkung $\hat{V}_{\text{el,nuc}}$:

$$\hat{H}_{\text{el}} \equiv \hat{T}_{\text{el}} + \hat{V}_{\text{el,el}} + \hat{V}_{\text{el,nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc,nuc}}. \quad (1.2)$$

Die Gesamtwellenfunktion $\Psi(r, R)$ des Moleküls wird als Produkt einer Kernwellenfunktion $\Psi_{\text{nuc}}(R)$, welche ausschließlich von den Kernkoordinaten R abhängt, und einer elektronischen Wellenfunktion $\Psi_{\text{el}}(r, \bar{R})$, die von den Elektronenkoordinaten r und parametrisch von den Kernkoordinaten abhängig ist¹, angesetzt. Bei den in dieser Dissertation behandelten Fragestellungen, ist die Wirkung des kinetischen Hamiltonoperators der Kerne \hat{T}_{nuc} auf die elektronische Wellenfunktion $\Psi_{\text{el}}(r, \bar{R})$ sehr gering und kann daher vernachlässigt werden. Hierdurch wird die Gesamtschrödingergleichung separierbar in die entsprechende elektronische Schrödingergleichung

$$\hat{H}_{\text{el}} \Psi_{\text{el}}(r, \bar{R}) = E_{\text{el}}(R) \Psi_{\text{el}}(r, \bar{R}) \quad (1.3)$$

und die Schrödingergleichung der Kerne

$$\left(\hat{T}_{\text{nuc}} + E_{\text{el}}(R) \right) \Psi_{\text{nuc}}(R) = E_{\text{ges}} \Psi_{\text{nuc}}(R). \quad (1.4)$$

Ausgehend von diesen stationären Eigenwertgleichungen wird die intramolekulare Kernbewegung durch die Quantendynamik der Kernwellenfunktionen $\Psi_{\text{nuc}}(R)$ auf elektronischen Potentialflächen $E_{\text{el}}(R)$ beschrieben. Die Quantenchemie liefert die Methoden zur Berechnung der Potentialflächen. Alternativ kommen auch analytische Potentialflächen zum Einsatz, welche, ausgehend von den Modellen des harmonischen und anharmonischen Oszillators, an das zu untersuchende Problem angepasst werden. Im Folgenden steht Ψ (soweit nicht explizit anders vermerkt) ausschließlich für die Kernwellenfunktion und \hat{H} für den Hamiltonoperator der Kerne.

Der Zeitentwicklungsoperator

Die zeitliche Entwicklung der quantenmechanisch behandelten molekularen Systeme wird durch die nicht-relativistische, zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t) \quad (1.5)$$

beschrieben. Der Hamiltonoperator \hat{H} bestimmt analog zur klassischen Hamiltonmechanik die Bewegungsgleichung der Kerne, während die Kernwellenfunktion $\Psi(t)$ alle Systemeigenschaften zu einem bestimmten Zeitpunkt t enthält. Für ein ungestörtes molekulares System setzt \hat{H} sich aus dem Operator für die kinetische Energie der Kerne \hat{T}_{nuc} und dem Operator für die potentielle Energie der Kerne $\hat{V}_{\text{nuc}} \equiv E_{\text{el}}(R)$ zusammen.

Nach Integration der zeitabhängigen Schrödingergleichung über die Zeit lässt sich die Bewegungsgleichung formal durch die Wirkung eines Zeitentwicklungsoperators bzw. „Propagators“ $\hat{U}(t, t_0)$ auf die Wellenfunktion $\Psi(t_0)$ beschreiben:

$$\Psi(t) = \hat{U}(t, t_0) \Psi(t_0). \quad (1.6)$$

¹Das heißt die entsprechende Eigenwertgleichung kann abhängig von R unterschiedliche Lösungen Ψ_{el} und $E_{\text{el}}(R)$ haben. Die Eigenenergien $E_{\text{el}}(R)$ sind durch die Wechselwirkungen der Kerne untereinander direkt von den Kernkoordinaten R abhängig.

Bei freier Entwicklung mit einem zeitunabhängigen Hamiltonoperator \hat{H}_0 ist

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\Delta t} = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc}})\Delta t} \quad (1.7)$$

und die Kernwellenfunktion zur Zeit t :

$$\Psi(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\Delta t}\Psi(t_0) \quad \text{mit} \quad \Delta t = t - t_0. \quad (1.8)$$

Die Wirkung des Propagators $\hat{U}(t, t_0)$ kann folgendermaßen gedeutet werden:

- Ist Ψ eine Eigenfunktion des Hamiltonoperators \hat{H}_0 mit der Eigenenergie E ,

$$\hat{H}_0 \Psi = E \Psi,$$

so beschreibt $e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0\Delta t}$ die zeitliche Entwicklung der absoluten Phase $\theta(\Delta t) = \frac{E}{\hbar}\Delta t$ der Eigenfunktion:

$$\Psi(t) = e^{-i\theta(\Delta t)} \Psi(t_0).$$

Während die Amplitude von $\Psi(t)$ zwischen Real- und Imaginär-Teil oszilliert, bzw. mit der Frequenz $\omega = \frac{E}{\hbar}$ die komplexe Zahlenebene durchläuft, ändert sich die Observable $|\Psi(t)|^2$ nicht mit der Zeit. Man spricht von einem stationären Zustand.

- Ist Ψ keine Eigenfunktion zu \hat{H} , sondern eine Überlagerung $\Psi = \sum_k c_k \psi_k$ von Eigenfunktionen, so erfolgt durch die zeitliche Entwicklung

$$\Psi(t) = \sum_k |c_k| e^{-i\theta_k(\Delta t)} \psi_k(t_0)$$

und die im allgemeinen unterschiedlichen Eigenfrequenzen $\omega_k = \frac{E_k}{\hbar}$ eine Änderung der relativen Phasen $\Delta\theta(\Delta t) = |\theta_k(\Delta t) - \theta_l(\Delta t)|$ der an der Superposition beteiligten Eigenfunktionen, während die Beträge der Koeffizienten $|c_k|$ konstant bleiben. Nun verändert sich auch $|\Psi(t)|^2$ mit der Zeit, das entsprechende Wellenpaket im Ortsraum läuft oder oszilliert.

Diese Entwicklung der relativen Phasen in einer Superposition ist besonders für das Molekulare Quantencomputing von grundlegender Bedeutung, daher wird diese Beschreibung an entsprechender Stelle wieder aufgegriffen.

Entwicklung mit zeitabhängigem Hamiltonoperator

Wirkt nun zusätzlich eine zeitabhängige Störung $\hat{V}'(t)$ auf das Molekül, zum Beispiel durch die Ankopplung eines IR-Laserfelds $\varepsilon(t)$ an das veränderliche Dipolmoment μ , ist der Hamiltonoperator der Kerne \hat{H} nicht mehr zeitunabhängig ($\hat{\mu}$ ist der Dipolmoment-Operator):

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{V}'(t) = \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc}} - \hat{\mu}\varepsilon(t). \quad (1.9)$$

Um dennoch die zuvor entwickelten Bewegungsgleichungen anwenden zu können, muss die Propagation in ausreichend kleine (infinitesimale) Zeitschritte t_j unterteilt werden, so dass die Störung $\hat{V}'(t)$ über den entsprechenden Bereich von $t_j - t_i = \Delta t$ als konstant angesehen werden kann. Für jeden dieser kleinen (infinitesimalen) Zeitschritte gilt dann

$$\Psi(t_j) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_0 - \hat{\mu}\varepsilon(t_i))\Delta t} \Psi(t_0). \quad (1.10)$$

Im Allgemeinen ändert sich durch die Störung auch die Zusammensetzung eines Wellenpakets, das heißt die Koeffizienten $c_k(\Delta t)$ sind zeitabhängig:

$$\Psi(t_j) = e^{-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_0 - \hat{\mu}\varepsilon(t_i))\Delta t} \sum_k c_k \psi_k(t_i) = \sum_k c_k(\Delta t) e^{-i\theta_k(\Delta t)} \psi_k(t_i). \quad (1.11)$$

Diese Bewegungsgleichungen sind linear, daher können die Entwicklungspfade der Eigenzustände in der Superposition auch additiv aus den Entwicklungen der einzelnen Eigenzustände mit den entsprechenden Koeffizienten c_k zusammengesetzt werden.

Diskretisierung in Ort und Zeit

Die Bewegungsgleichungen der in dieser Arbeit betrachteten Systeme werden numerisch gelöst. Die durch die Berechnung der zeitlichen Störung durch das Laserfeld notwendige Diskretisierung in der Zeit wurde im vorhergehenden Kapitel besprochen. Die intramolekulare Quantendynamik wird anhand der Bewegung einer Kernwellenfunktion auf der elektronischen Potentialfläche in bestimmten Koordinaten (kartesische, Normalmoden- oder spezielle reaktive Koordinaten) untersucht. Hierzu werden Potentialfläche und Wellenfunktion auf einem endlichen Orts-Gitter $\{R_i\}$ mit Schritten ΔR dargestellt.

Die Wirkung des Operators der potentiellen Energie $\hat{V}_{\text{nuc}}(R_i)$, und damit auch die des entsprechenden Propagators $\exp(-i/\hbar \hat{V}_{\text{nuc}}(R_i)\Delta t)$, auf die Wellenfunktion $\Psi(R_i, t_j)$ ist lokal in der Ortsbasis R_i und wird daher einfach durch punktweise Multiplikation erhalten. Die Wirkung der Störung $\hat{V}'(R_i, t_j) = \hat{\mu}(R_i)\varepsilon(t_j)$ kann analog behandelt und gemeinsam mit \hat{V}_{nuc} berechnet werden.

Der kinetische Hamiltonoperator \hat{T}_{nuc} ist nicht-lokal im Ortsraum:

$$\hat{T}_{\text{nuc}}(R_i) \Psi(R_i, t_j) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial^2 R_i} \Psi(R_i, t_j). \quad (1.12)$$

Seine Wirkung auf die propagierte Wellenfunktion kann auf sehr elegante Weise nach einer Fourier-Transformation (mit dem *Fast Fourier Transform* Algorithmus, *FFT*) vom Orts- in den Impulsraum in der Basis $\{P_i\}$ durch punktweise Multiplikation mit $\Psi(P_i, t_j)$ berechnet werden:

$$\hat{T}_{\text{nuc}}(P_i) \Psi(P_i, t_j) = \frac{\hat{P}_i^2}{2m} \Psi(P_i, t_j) \quad (1.13)$$

$$\hat{T}_{\text{nuc}}(R_i) \Psi(R_i, t_j) = \frac{1}{N} \text{FFT}^{-1} \left[\hat{T}_{\text{nuc}}(P_i) \left(\text{FFT} (\Psi(R_i, t_j)) \right) \right] \quad (1.14)$$

Der Normierungsfaktor $1/N$ wird für $1/N \cdot FFT^{-1} \cdot FFT = \mathbf{1}$ benötigt. Diese Fourier-Gitter-Methode wurde von Kosloff und Kosloff eingeführt [12].

Numerische Berechnung der Wirkung des Propagators

Für eine effiziente numerische Auswertung der Zeitentwicklungsgleichungen (1.8) und (1.10) wurden mehrere Näherungsverfahren entwickelt, von denen die zwei in dieser Arbeit verwendeten kurz erklärt werden. Einen guten Überblick über die wichtigsten Quantendynamik-Verfahren erhält man in Literatur [13] und [14].

Eine sehr schnelle numerische Propagation ermöglicht das „*Split Operator*“-Verfahren (SPO) für Koordinaten ohne kinetischen Wechselwirkungsterm:

$$\hat{U}(\Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta t(\hat{T}_{\text{nuc}}+\hat{V}_{\text{nuc}})} \approx e^{-\frac{i}{2\hbar}\Delta t\hat{V}_{\text{nuc}}} e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta t\hat{T}_{\text{nuc}}} e^{-\frac{i}{2\hbar}\Delta t\hat{V}_{\text{nuc}}} + O(\Delta t^3). \quad (1.15)$$

Es handelt sich hierbei um eine in der Zeit lokale Näherung, das heißt es sollten kleine Zeitschritte verwendet werden. Ein Vorteil dieser Methode ist ihre Norm-erhaltende Eigenschaft, sie ist allerdings nicht Energie-erhaltend [13]. Die hier vorgestellte und verwendete Variante nennt sich SPO zweiter Ordnung. Der Fehler, welcher durch nicht-Kommutieren der beiden Operatoren \hat{V}_{nuc} und \hat{T}_{nuc} entsteht, ist dabei durch die symmetrische Aufteilung in kleinere Zeitschritte $\frac{\Delta t}{2}$ gegenüber einer einfachen Auftrennung von potentiell und kinetischem Anteil bereits verringert². Durch Einführung mehrerer Teilschritte kann der Fehler weiter verringert werden, allerdings auf Kosten der Effizienz. Dieser Propagator eignet sich besonders für Normalmoden-Koordinaten, da diese per Definition keine kinetischen Kopplungsterme hervorrufen.

Für Koordinaten mit Kopplungstermen im kinetischen Hamiltonoperator wurde in dieser Arbeit ausschließlich der Chebyshev-Propagator verwendet. Dieser beruht, wie viele andere globale Näherungen des Zeitentwicklungsoperators, auf einer Polynom-Reihenentwicklung:

$$\hat{U}(\Delta t) = \sum_Q e^{-\frac{i}{\hbar}\Delta t\Theta} a_Q(\Delta E\Delta t/2\hbar) C_Q(-i\hat{H}_\Theta) \quad \text{mit } \Theta = (\Delta E/2 + V_{\text{min}}). \quad (1.16)$$

Die Entwicklung des Propagators $\hat{U}(\Delta t)$ gelingt nach Skalierung des Hamiltonoperators auf ein Eigenwertspektrum von $[-1; 1]$:

$$\hat{H}_\Theta = \frac{\hat{H} - (\Delta E/2 + V_{\text{min}}) \hat{\mathbf{1}}}{\Delta E/2}, \quad (1.17)$$

welche durch den Phasenfaktor $e^{-i\Delta t\Theta}$ ausgeglichen wird. Die Chebyshev-Polynome erhält man aus der Rekursionsrelation

$$C_{Q+2} = C_Q - 2i\hat{H}_\Theta C_{Q+1} \quad (1.18)$$

²Die Auftrennung der Exponentialfunktion einer Summe zweier Operatoren in das Produkt von Exponentialfunktionen ist exakt für kommutierende Operatoren.

mit $C_0 = \hat{1}$ und $C_1 = -i\hat{H}_\Theta$. Die Bessel-Funktionen a_Q gehen mit steigender Ordnung Q stark gegen Null und ermöglichen einen sinnvollen Abbruch der Reihenentwicklung. In dieser globalen Näherung von $\hat{U}(\Delta t)$ können die Zeitschritte prinzipiell beliebig groß gewählt werden. Dabei hängt ihre Länge von der gewünschten Information über den intermediären Verlauf der Quantendynamik, bzw. bei zeitabhängigem \hat{H} von der Zeitskala der Änderung der Störung ab. Für zeitunabhängige \hat{H} kann die gesamte Zeitentwicklung in einem Schritt berechnet werden. Die Genauigkeit der Entwicklung kann über die Ordnung Q eingestellt werden. Das minimal benötigte Q steigt für gleichbleibende Genauigkeit mit der Größe des gewählten Zeitschritts Δt .

Berechnung der Schwingungseigenfunktionen

Die Wechselwirkung eines Moleküls mit elektromagnetischen Feldern bestimmter Frequenzen bewirkt Übergänge zwischen den Schwingungseigenfunktionen. Diese Übergänge können in der Molekül-Spektroskopie gemessen werden und lassen Rückschlüsse auf die Struktur und die Dynamik molekularer Systeme zu. Ein großer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit Laser-gesteuerten Schwingungsübergängen und der Dynamik von Überlagerungen ausgewählter Eigenzustände. Die Berechnung der dazu notwendigen Schwingungseigenfunktionen in der Ortsdarstellung wird daher kurz beschrieben.

Die Schwingungseigenfunktionen ψ_n und zugehörigen Energieeigenwerte E_n findet man allgemein als Lösungen der stationären Schrödingergleichung der Kernbewegung

$$\hat{H}_0\psi_n = E_n\psi_n . \quad (1.19)$$

Meist wird zur Lösung einer solchen Eigenwertgleichung der Hamiltonoperator \hat{H}_0 ausgehend von seiner (nicht-diagonalen) Darstellung in einer bekannten Basis diagonalisiert. In der vorliegenden Arbeit wurde hierzu eine besondere, voroptimierte Basis $\tilde{\psi}_n$ verwendet, welche der tatsächlichen Schwingungseigenfunktionsbasis schon sehr ähnlich ist. Dies ermöglicht eine sehr exakte numerische Lösung der stationären Schrödingergleichung. Der Fehler bei der Diagonalisierung wird durch die Wahl einer geeigneten Basis minimiert.

Die voroptimierte Basis wird mit einer zeitabhängigen Methode, dem Relaxationsverfahren erzeugt [15, 16]. Ein beliebiges Ausgangswellenpaket $\Psi(t)$, welches eine Überlagerung möglichst vieler Schwingungseigenzustände darstellt, wird durch Propagation in imaginärer Zeit gedämpft

$$\tilde{\psi}_n \equiv e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}_0(-i\Delta t)} \Psi(t) = e^{-\frac{1}{\hbar}\hat{H}_0\Delta t} \Psi(t) \quad (1.20)$$

und relaxiert dadurch mit fortschreitender Propagationsdauer näherungsweise auf den Schwingungseigenzustand mit niedrigster Energie. Dieser Schritt wird wiederholt angewendet, und durch Ausprojizieren aller aus den vorhergehenden Propagationen erhaltenen genäherten Schwingungseigenfunktionen bei jedem Zeitschritt werden nacheinander n Basisfunktionen $\tilde{\psi}_n$ erhalten. In dieser voroptimierten Basis wird der Hamiltonoperator diagonalisiert, um die tatsächlichen Schwingungseigenfunktionen zu berechnen. Aufgrund der Endlichkeit der Basis und durch numerische Einschränkungen

(zum Beispiel die Anzahl der Gitterpunkte) haben die so erhaltenen Eigenfunktionen eine bestimmte Güte, welche sich in Autokorrelationsschwankungen und in der Genauigkeit der berechneten Energiewerte niederschlägt (siehe hierzu auch die Diskussion im Anhang).

1.2 Quantendynamik in der Eigenfunktionsbasis des stationären Hamiltonoperators

Bisher wurde für die Beschreibung der Quantendynamik eines molekularen Systems immer von der Darstellung der Systemwellenfunktion $|\Psi(t)\rangle$ im Orts- oder Impulsraum ausgegangen. Dabei bilden die Orts- oder Impulseigenfunktionen, ψ_{R_i} oder ψ_{P_i} , an allen Gitterpunkten $\{R_i\}$ oder $\{P_i\}$ die Basis:

$$\langle \psi_{R_i} | \Psi(t) \rangle = r_i(t) \quad \text{mit} \quad \sum_i |\psi_{R_i}\rangle \langle \psi_{R_i} | \Psi(t) \rangle = 1 | \Psi(t) \rangle \quad (1.21)$$

$$\langle \psi_{P_i} | \Psi(t) \rangle = p_i(t) \quad \text{mit} \quad \sum_i |\psi_{P_i}\rangle \langle \psi_{P_i} | \Psi(t) \rangle = 1 | \Psi(t) \rangle. \quad (1.22)$$

Dabei sind $r_i(t)$ und $p_i(t)$ die (zeitabhängigen) Koeffizienten der Wellenfunktionsdarstellung im Orts- und Impulsraum. Für die Teile des Hamiltonoperators \hat{H} wurde jeweils ihre lokale Darstellung im Orts- ($\hat{V}_{\text{nuc}}(R_i)$, $\hat{\mu}(R_i)$ $\varepsilon(t)$) bzw. Impulsraum ($\hat{T}_{\text{nuc}}(P_i)$) gewählt.

Eine weitere wichtige Basis zur Betrachtung der Kerndynamik eines Moleküls sind die Schwingungseigenfunktionen $|\psi_n\rangle$ des stationären Hamiltonoperators $\hat{H}_0 = \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{nuc}}$:

$$\langle \psi_n | \Psi(t) \rangle = c_n(t) \quad \text{mit} \quad \sum_i |\psi_n\rangle \langle \psi_n | \Psi(t) \rangle = 1 | \Psi(t) \rangle.$$

Die Systemwellenfunktion wird in dieser diskreten Basis durch einen Vektor $\mathbf{c}(t)$ mit den komplexen Koeffizienten c_n beschrieben. Die Matrixdarstellung des stationären Hamiltonoperators \mathbf{H}_0 ist in dieser Eigenfunktionsbasis diagonal, die Einträge entsprechen den Energieeigenwerten E_n . Sie enthalten sowohl die kinetische als auch die potentielle Energie der Kerne im entsprechenden Eigenzustand (kurz: $|n\rangle$):

$$H_{nn} = \langle n | \hat{H}_0 | n \rangle = E_n \quad \text{und} \quad H_{mn} = \langle m | \hat{H}_0 | n \rangle = 0. \quad (1.23)$$

Die zeitliche Entwicklung des Systems in der Eigenfunktionsbasis des stationären Hamiltonoperators ist somit einfach durch

$$\mathbf{c}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 \Delta t} \mathbf{c}(t_0) \quad (1.24)$$

gegeben.

Zur Simulation spektroskopischer, durch Anregung mit einem IR-Laserfeld bewirkter Übergänge wird die Matrix $\boldsymbol{\mu}$ der Übergangsdipolmomente $\mu_{mn} = \langle m | \hat{\boldsymbol{\mu}} | n \rangle$ benötigt. Sie können aus den entsprechenden Eigenfunktionen $|n\rangle = |\psi_n(R_i)\rangle$ und dem Dipolmomentvektorfeld $\hat{\boldsymbol{\mu}}(R_i)$ in der Ortsbasis berechnet werden. Die Dynamiksimulation mit zeitabhängigem Hamiltonoperator, d. h. mit Laserfeld-Wechselwirkung, erfolgt in dieser Arbeit mit dem Chebychev-Propagator (siehe Gleichung (1.16)). Eine weitere mögliche Implementierung der Quantendynamik in dieser Darstellung verwendet einen SPO-ähnlichen Propagator:

$$\mathbf{c}(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 \Delta t / 2} \mathbf{O}^\dagger e^{\frac{i}{\hbar} \boldsymbol{\mu}^{\text{diag}} \varepsilon(t) \Delta t} \mathbf{O} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{H}_0 \Delta t / 2} \mathbf{c}(t_0). \quad (1.25)$$

Die Transformationsmatrizen \mathbf{O} und \mathbf{O}^\dagger bewirken einen Basiswechsel in die diagonale Darstellung des Übergangsdipolmoments und zurück.

Die Berechnung der Quantendynamik in der Eigenfunktionsbasis ist sehr effizient, da die Zahl der benötigten Basisfunktionen meist geringer ist als die minimal mögliche Dimension in der Ortsdarstellung.

1.3 Ultrakurze Laserpulse

Da die Wellenlängen der mit dem Molekül wechselwirkenden Laserpulse im Infrarot-Bereich (bei etwa $2.5 - 20 \mu m$) liegt, und damit die Ausdehnung der Kerne und Elektronen um Größenordnungen übersteigt, werden sie als klassische elektromagnetische Felder beschrieben. Von Interesse für die Untersuchungen zur Laserkontrolle von Molekülen im IR-Bereich ist hierbei lediglich das elektrische Feld und seine Zeitabhängigkeit.

Für die theoretische Beschreibung eines kurzen Laserpulses bietet sich eine Darstellung als Funktion der Zeit $\varepsilon(t)$ oder der Frequenz $\tilde{\varepsilon}(\Omega)$ an [17]. Die beiden Darstellungen sind durch die komplexe Fouriertransformation miteinander verbunden:

$$\varepsilon(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\varepsilon}(\Omega) e^{i\Omega t} d\Omega \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\varepsilon}(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(t) e^{i\Omega t} dt. \quad (1.26)$$

Aufgrund der Eigenart der komplexen Fouriertransformation ergibt diese zwei gleiche, symmetrisch um den Ursprung verteilte Intensitätsmaxima $\tilde{\varepsilon}^-(\Omega)$ und $\tilde{\varepsilon}^+(\Omega)$, von denen jeweils nur eines (das bei positiven Frequenzen) betrachtet wird. Dementsprechend lässt sich auch die zeitliche Abhängigkeit des E-Felds gemäß $\varepsilon(t) = \tilde{\varepsilon}^+(t) + \tilde{\varepsilon}^-(t)$ in zwei komplexe Komponenten aufteilen. Eine Fouriertransformation des reellen Laserfelds $\varepsilon(t)$ liefert das Spektrum bzw. die Frequenzverteilung

$$|\tilde{\varepsilon}(\Omega)|^2 = \text{Re}(\tilde{\varepsilon}^+(\Omega))^2 + \text{Im}(\tilde{\varepsilon}^+(\Omega))^2 \quad (1.27)$$

des Laserfelds, wie sie im Experiment gemessen wird.

Die komplexe Schreibweise der zeitlichen Abhängigkeit des Laserfelds ermöglicht für einen einfach strukturierten Laserpuls eine Zerlegung des reellen Laserfelds $\varepsilon(t)$

in eine langsam variierende Einhüllende $\epsilon(t)$ und eine schnelle Trägerfrequenz ω_0 (*c.c.* bedeutet hier „komplex konjugiert“):

$$\begin{aligned}\varepsilon(t) &= \tilde{\varepsilon}^+(t) + \tilde{\varepsilon}^-(t) \\ &= \frac{1}{2} \epsilon(t) e^{i\omega_0 t} e^{i\varphi(t)} + c.c. \\ &= \epsilon(t) \cos(\omega_0 t + \varphi(t))\end{aligned}\tag{1.28}$$

Hierbei wird die Einhüllende über den Modulus der Fourier-Transformation der um ω_0 verschobenen Frequenzverteilung $2\tilde{\varepsilon}^+(\Omega - \omega_0)$ bestimmt. Die resultierende Form der Einhüllenden und der Phasenfunktion $\varphi(t)$ hängt folglich direkt von der Wahl von ω_0 ab. Die beste Wahl ist ein ω_0 , für welches die Einhüllende die geringste Zeitabhängigkeit zeigt. Die Phasenfunktion $\varphi(t)$ kann allgemein als Taylorreihenentwicklung angesetzt werden:

$$\begin{aligned}\varphi(t) &= \varphi(t_0) + \frac{d}{dt}\varphi(t_0) (t - t_0) + \frac{d^2}{dt^2}\varphi(t_0) (t - t_0)^2 + \dots \\ &= \varphi_{CEP} + \omega' t - \delta t^2 + \dots\end{aligned}\tag{1.29}$$

Der zeitunabhängige Anteil φ_{CEP} entspricht der Phase der E-Feld-Oszillation relativ zur Einhüllenden zum Zeitpunkt t_0 und wird als „*Carrier-Envelope*“-Phase (CEP) bezeichnet. Die zeitabhängigen Anteile resultieren in einer Änderung der Trägerfrequenz: ω' bewirkt eine Verschiebung der Trägerfrequenz von ω_0 weg, während eine Zeitabhängigkeit zweiter Ordnung δ eine in der Zeit ansteigende oder abfallende Trägerfrequenz („*Upchirp*“ oder „*Downchirp*“) verursacht. Hierbei ist der *Chirp*-Parameter δ per Konvention so gewählt, dass er negativ für einen *Upchirp* ist.

Mit dieser Parametrisierung lassen sich viele der im Experiment vorliegenden bzw. generierten, einfach geformten Laserpulse gut beschreiben. Da man nicht direkt die Veränderung des elektrischen Feldes mit der Zeit beobachten kann, müssen die Parameter aus aufwendigen Messungen rekonstruiert werden (zum Beispiel durch FROG-[18, 19] oder SPIDER-Techniken [20, 21]).

In der Theorie hat man einen direkten Zugang zur zeitabhängigen Beschreibung $\varepsilon(t)$ des elektrischen Feldes. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Laserpulse werden entweder direkt mit bestimmten Parametern konstruiert oder als Lösung der OCT-Gleichungen erhalten. Für die explizit konstruierten Laserfelder wird in dieser Arbeit durchwegs eine Gauß-förmige Einhüllende

$$\epsilon(t) = \varepsilon_0 e^{-((t-t_0)/\tau_G)^2}\tag{1.30}$$

verwendet, mit $\tau_G = \tau_{FWHM}/\sqrt{2 \ln 2}$.

Die aus der „*Optimal Control*“ Theorie bzw. auch die aus den Kontrollexperimenten resultierenden speziell geformten Pulse sind meist nicht mehr durch diese wenigen Parameter — Einhüllende $\epsilon(t)$, Halbwertsbreite FWHM, *Carrier-Envelope* Phase und *Chirp* — beschreibbar. Die Phasenfunktion $\varphi(t)$, welche sich bei der Extraktion der

Einhüllenden zu einer gewählten Trägerfrequenz ergibt, ist entsprechend komplex. Man muss die speziell geformten ultrakurzen Laserfelder also anders charakterisieren.

Die Charakterisierung ultrakurzer Laserfelder erfolgt in dieser Arbeit analog einer im Experiment häufig verwendeten Methode mit gefensterter Fourier-Transformation [18, 19]. Für diese „*Cross Correlated Frequency Resolved Optical Gating*“-Analyse (XFROG) werden der zu untersuchende Laserpuls und ein einfach geformter, kurzer „Fensterpuls“ in einem nicht-linearen Medium überlagert und das resultierende Spektrum bei verschiedenen zeitlichen Verzögerungen der beiden Pulse gemessen. Man erhält somit die zeitliche Entwicklung der Frequenzanteile des untersuchten Laserpulses. Die Form des XFROG hängt dabei stark von der Dauer des Fensterpulses ab. Für längere Fensterpulse erhält man eine höhere Frequenzauflösung, für kürzere entsprechend eine höhere Zeitauflösung. In der Praxis wird meist ein dem untersuchten Laserfeld ähnlich langer Fenster-Puls verwendet. Im Unterschied zu den experimentell ermittelten XFROGs werden die in der Arbeit gezeigten mit wesentlich kürzeren Fensterpulsen berechnet, um eine bessere zeitliche Auflösung des Laserfelds zu erhalten. Dies gibt einen tieferen Einblick in die Pulsstruktur, wie es im Experiment nur durch die Kopplung verschiedener Verfahren möglich ist.

Als Schnittstelle zum direkten Shapen im Experiment und weiteres Hilfsmittel zur Untersuchung der Komplexität der mittels OCT erhaltenen Laserfelder kann die für das Shapen des Laserfelds benötigte Maskenfunktion berechnet werden [22]. Hierzu wird dem Spektrum $|\tilde{\varepsilon}(\Omega)|^2$ des geformten Laserfelds eine Gauß-förmige Einhüllende $|\varepsilon_G(\Omega)|^2$ so angepasst, dass möglichst alle Frequenzen von $\tilde{\varepsilon}^+(\Omega)$ innerhalb $\varepsilon_G(\Omega)$ liegen und gleichzeitig die Frequenzverteilung so schmal wie möglich ist. $\varepsilon_G(\Omega)$ ist damit die Frequenzverteilung des ursprünglichen Pulses, aus dem durch Amplituden- und Phasenmodulation der geformte Laserpuls entsteht. Das Verhältnis der beiden Frequenzverteilungen ergibt die Maskenfunktion

$$M(\Omega) = \frac{\varepsilon^+(\Omega)}{\varepsilon_G(\Omega)}. \quad (1.31)$$

$M(\Omega)$ ist eine diskrete, komplexe Funktion $M_n = T_n \exp(i\phi_n)$, wobei T_n die Transmissionsmodulation und ϕ_n die Phasenmaske beschreibt. Für die Realisierbarkeit eines speziell geformten Laserfelds spielen hierbei sowohl die benötigte Frequenz-Bandbreite $\Delta\Omega$ als auch die Pixel-Anzahl $n = 2\Delta\Omega/d\omega$, und nicht zuletzt die benötigte Pixel-Auflösung $d\omega = 2\pi/(Ndt)$ eine Rolle. N ist die Anzahl der diskreten Zeitschritte, welche für die numerische Darstellung des Laserfelds verwendet wird.

1.4 *Optimal Control*-Theorie

Seit für spektroskopische Experimente ultrakurze Laserpulse zur Verfügung stehen, mit denen man molekulare Prozesse wie Dissoziationen oder Isomerisierungsreaktionen zeitaufgelöst beobachten kann, ist es ein lange gehegter Traum mit solchen Mitteln auch die Kontrolle über innermolekulare Vorgänge zu erlangen. Hieraus entstand

das Forschungsgebiet der „Kohärenten Kontrolle“ [23, 24, 2]. In ersten Experimenten und auch theoretischen Simulationen, in denen man versuchte Moleküldynamik mittels Femtosekunden-Laserpulsen zu beeinflussen, stellte sich bald heraus, dass speziell geformte Laserpulse mit bestimmten Amplituden- und Phaseneigenschaften sich besonders gut dazu eignen. Die Möglichkeit, diese Eigenschaften ultrakurzer Laserpulse durch spezielle optische Elemente äußerst schnell und präzise einzustellen [25, 26], eröffnete völlig neue Herangehensweisen und Fragestellungen im Experiment. Die Erzeugung der für die Kontrolle optimalen Laserfelder erfolgt mittlerweile vorzugsweise durch Rückkopplungsschleifen in Verbindung mit Computer-gesteuerten Algorithmen. Das Optimierungsziel wird durch die Maximierung eines für den untersuchten Prozess signifikanten Signals angesteuert. Diese „*closed loop*“-Methode konnte bereits erfolgreich auf chemische, physikalische und sogar biologische Fragestellungen angewendet werden (z.B. [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33]).

In der Theorie wurden zur Lösung des Kontroll-Problems von den Arbeitsgruppen um Rabitz und Tannor und Rice unabhängig die „*Optimal Control*“ Theorie entwickelt [34, 3, 4, 35]. Sie beruht auf der Variationsrechnung, das heißt der Maximierung (oder Minimierung, je nach gewählten Vorzeichen) eines Funktionals $J(\psi_i(t), \lambda(t), \varepsilon(t))$. Dieses enthält das Optimierungsziel τ , oder eine Funktion $F(\tau)$ davon, und das Integral über die Laserfeld-Intensität $\int_0^T |\varepsilon(t)|^2 dt$ während einer vorgegebenen Gesamtdauer T der System-Laser-Wechselwirkung. Ganz allgemein stellt $\psi_i(t)$ zunächst eine das System beschreibende Wellenfunktion, zum Beispiel eine Kernwellenfunktion dar. Ein zusätzlicher Term mit einem Lagrange-Multiplikator $\lambda(t)$ erlaubt die Einführung einer Nebenbedingung $G(\psi_i(t), \varepsilon(t)) = 0$, welche die Zeitentwicklung des Quantensystems nach einer bestimmten Bewegungsgleichung sicherstellt. Eine allgemeine Formulierung des *Optimal Control*-Funktionals lautet:

$$J(\psi_i(t), \lambda(t), \varepsilon(t)) = F(\tau) - \int_0^T \alpha(t) |\varepsilon(t)|^2 dt - \int_0^T \lambda(t) G(\psi_i(t), \varepsilon(t)) dt. \quad (1.32)$$

Der Vorfaktor $\alpha(t)$ dient zur Einschränkung der Laserfeldintensität und -komplexität. Eine genauere Diskussion hierzu wird in Literatur [36] gegeben. Er kann zeitunabhängig ($\alpha(t) = \alpha_0$) oder zeitabhängig gewählt werden. Dem optimierten Laserfeld kann damit eine bestimmte Einhüllende $s(t)$ durch

$$\alpha(t) = \frac{\alpha_0}{s(t)} \quad (1.33)$$

aufgeprägt werden, welche für ein gleichmäßiges Anschwingen und Ausklingen des E-Felds sorgt [37]. In der vorliegenden Arbeit wurde dafür immer eine \sin^2 -Funktion gewählt.

Für die Beschreibung der kohärenten Kontrolle von Molekülen ist die Bewegungsgleichung meist durch die zeitabhängige Schrödingergleichung und den Hamiltonoperator \hat{H} der Kerne gegeben (konservatives System). Eine Erweiterung auf dissipative Systeme, um zum Beispiel die inkohärente Ankopplung des Moleküls an die Umgebung

mit einzubeziehen ist möglich, wenn man in die Dichtematrix-Beschreibung wechselt (siehe z.B. [36]). Im Rahmen der in der Doktorarbeit durchgeführten Untersuchungen wurden Kopplungen an die Umgebung vernachlässigt.

Für die Anregung im IR-Bereich lautet der Hamiltonoperator wie in Kapitel 1.1 beschrieben $\hat{H} = \hat{V}_{\text{nuc}} + \hat{T}_{\text{nuc}} - \hat{\mu}\varepsilon(t)$ und die Nebenbedingung mit dem Lagrange-Multiplikator $\lambda(t)$ lässt sich folgendermaßen formulieren:

$$\int_0^T \lambda(t) G(\psi_i(t), \varepsilon(t)) = 2\text{Re} \left[C \int_0^T \langle \lambda(t) | \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu} \varepsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} | \psi_i(t) \rangle dt \right]. \quad (1.34)$$

Die besondere Form mit $2\text{Re}[\]$ ist nötig, um nach der Variationsrechnung separable Differentialgleichungen zu erhalten. Der Vorfaktor C hängt von der Art des Optimierungsziels τ bzw. $F(\tau)$ ab.

Sucht man durch Variationsrechnung nun ein Extremum des Funktionals J hinsichtlich der Parameter $\psi_i(t)$, der Systemwellenfunktion, $\lambda(t)$, dem Lagrange-Multiplikator, und $\varepsilon(t)$, dem Laserfeld, so erhält man zwei über die Wirkung des Laserfelds gekoppelte Bewegungsgleichungen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(t) = [\hat{H} - \mu\varepsilon(t)] \psi_i(t); \quad \psi_i(0) = \phi_i \quad (1.35)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \lambda(t) = [\hat{H} - \mu\varepsilon(t)] \lambda(t); \quad \lambda(T) = \phi_f. \quad (1.36)$$

Die beiden Randbedingungen in den Gleichungen (1.35) und (1.36) bedeuten, dass die propagierte Systemwellenfunktion ψ_i zum Zeitpunkt $t = 0$ einer vorgegebenen Startwellenfunktion ϕ_i entsprechen muss, während der Lagrange-Multiplikator gleichfalls eine Systemwellenfunktion darstellt, die zum Ende der System-Laser-Wechselwirkung T einer vorgegebenen Zielwellenfunktion ϕ_f entspricht. Hierdurch wird das Problem erst integrierbar und lösbar. Im Folgenden wird statt $\lambda(t)$ die Bezeichnung $\psi_f(t)$ verwendet.

Außerdem erhält man eine Gleichung für die Konstruktion des Laserfelds aus den propagierten Systemwellenfunktionen $\psi_i(t)$ und $\psi_f(t)$:

$$\varepsilon(t) = -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \text{Im} [C \langle \psi_f(t) | \mu | \psi_i(t) \rangle] \quad (1.37)$$

Diese drei Gleichungen können unterschiedlich interpretiert werden, woraus verschiedene Verfahren zur Konstruktion des Laserfelds abgeleitet wurden. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die „Krotov“-Variante verwendet [3]. Eine der Propagationen laut Gleichungen (1.35) und (1.36) wird dafür mit dem Laserfeld $\varepsilon^m(t_j)$ der letzten Iteration durchgeführt, während die komplementäre Gleichung parallel mit dem zu jedem Zeitschritt t_j neu erzeugten $\varepsilon^{m+1}(t_j)$

$$\varepsilon(t_j) = \text{Im} [C \langle \psi_f^m(t_j) | \mu | \psi_i^{m+1}(t_j) \rangle]. \quad (1.38)$$

berechnet wird. Das Laserfeld $\varepsilon(t_j)$ kann dann entweder direkt als neues Laserfeld $\varepsilon^{m+1}(t_j)$ interpretiert werden, oder als Korrekturterm zum Laserfeld der letzten Iteration

$$\varepsilon^{m+1}(t_j) = \frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \left(\varepsilon^m(t_j) - \frac{1}{\alpha_1} \varepsilon(t_j) \right), \quad (1.39)$$

dessen Wichtung durch den Parameter α_1 eingestellt wird.

In den nachfolgenden Untersuchungen wird OCT hauptsächlich zur Berechnung von Laserfeldern für die selektive Schwingungsanregung im elektronischen Grundzustand angewendet. Das Ziel der Optimierung ist es, einen möglichst guten Überlapp der propagierten Wellenfunktion mit einem ausgewählten Schwingungszustand zu erreichen:

$$F(\tau) = |\langle \phi_f | \psi_i(T) \rangle|^2 \quad \text{und} \quad C = \langle \psi_i(t) | \psi_f(t) \rangle. \quad (1.40)$$

Der Zielzustand kann eine bestimmte Schwingungseigenfunktion oder auch eine Überlagerung mit einer bestimmten relativen Phase der beteiligten Eigenfunktionen sein.

Andere Optimierungsziele $F(\tau)$ und die daraus resultierenden Konstruktionsgleichungen für das optimierte Laserfeld $\varepsilon(t)$ werden zusammen mit den jeweiligen Problemstellungen in den einzelnen Kapiteln besprochen.

Teil I

Molekulares Quantencomputing

2

Quanteninformationsverarbeitung

In der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts revolutionierte die Theorie der Quantenmechanik sowohl das damals vorherrschende Weltbild der Physik als auch die Technik und die Vorstellung des Machbaren. Mit der Quantenphysik stieß man in Bereiche vor, die nicht mehr direkt erfahrbar bzw. intuitiv erfassbar waren, und auf grundlegend neue Phänomene die kein klassisches Analogon haben, wie die „Verschränkung“ (Quantenkorrelation) [38]. Es dauerte mehr als ein halbes Jahrhundert, bis diese neue Entwicklung gleichfalls die heute für uns so wichtige Informationstheorie erreichte.

Von dem Mathematiker P. Shor wurde 1994 erstmals ein effizienter Algorithmus zur Lösung eines in der klassischen Informationstheorie praktisch als unlösbar betrachteten Problems — die Faktorisierung großer Zahlen in Primzahlen — vorgestellt [39]. Dieser Algorithmus basiert auf Informationseinheiten, welche quantenmechanischen Gesetzen unterliegen, den sogenannten Quanten-Bits, kurz „Qubits“. Vorreiter dieser bahnbrechenden Entdeckung waren die Physiker R. Feynman und D. Deutsch, die erste Konzepte der Quanteninformationsverarbeitung bereits in den 1980er Jahren entwickelten. Feynman erkannte 1982, dass eine effiziente Simulation von hochdimensionalen Quantensystemen, aufgrund des exponentiellen Anstiegs des Konfigurationsraumes mit der Anzahl der betrachteten Freiheitsgrade, auf einer klassischen Rechenmaschine nicht möglich wäre [5]. Allerdings könnte eine Rechenmaschine, welche nach denselben quanten-physikalischen Regeln arbeitet, sprich ein Quantencomputer, diese Simulation in „Echtzeit“ durchführen. Deutsch veröffentlichte 1985 einen Artikel über das neuartige Konzept einer „universellen Quanten-Turing Maschine“ [6]. Später (1992) folgte zusammen mit R. Jozsa die erste Quanten-informatrische Lösung eines mathematischen Problems. Dieser „*Deutsch-Jozsa*“ Algorithmus [40] dient bis jetzt als einer der Prüfsteine für die physikalische Realisierung von Quanten-Bits und Quanten-Logik.

Seit den 1990er Jahren findet eine rasante Entwicklung des jungen Gebietes der Quanteninformationstheorie und ihrer Anwendungen statt. Hierzu zählen die Gebiete der Quantenkryptographie und Quantenteleportation (der sicheren und verschlüsselten Übertragung von Quanten-/Information), die Suche nach effizienten Algorithmen [41, 42] und die Simulation von höherdimensionalen Quantensystemen [43], wie von Feynman vorgeschlagen. Quantenkryptographie und Quantenteleportation, welche bis-

her auf der Verwendung von Photonen als physikalische Realisierung der Qubits beruhen, sind die bisher am weitesten fortgeschrittenen Teilgebiete [44, 45, 46, 47, 48, 49, 50]. Die Entwicklung von effizienten Quantenalgorithmen und Quantencomputern, bzw. Quantensimulations-Maschinen schreitet langsamer voran. Bisher wurden Algorithmen mit bis zu sieben Qubits experimentell realisiert [51, 52, 53, 54].

Eine besondere Schwierigkeit bei der Implementierung von Quanteninformationsverarbeitung besteht in der erforderlichen exakten Kontrolle der Populations- und Phasenentwicklung von ausgewählten Quantenzuständen eines physikalischen Systems. Hier findet gegenwärtig eine gleichzeitige Entwicklung der technischen Expertise und des physikalischen Verständnisses der dynamischen Vorgänge in den unterschiedlichsten Quantensystemen unter den verschiedensten experimentellen Bedingungen statt¹. Insofern hat der Einzug der Quanteninformation in die experimentelle Physik auch hier zu einer grundlegenden Weiterentwicklung beigetragen. Gleichzeitig mit der präzisen Kontrollierbarkeit der Quantensysteme muss aufgrund ihrer Empfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen eine extrem gute Isolierung der Quantenbits gewährleistet sein, da es sonst zur Zerstörung der gespeicherten Information kommt. Da sich dies niemals vollständig vermeiden lässt, entstand das Feld der Quantenfehlerkorrektur [56, 57] in dessen Rahmen sowohl Algorithmen zur Fehlerkompensation als auch Möglichkeiten zur fehlerresistenten Kodierung der Quanteninformation entwickelt werden. Hierbei spielt das rein quantenmechanische Phänomen der Verschränkung eine zentrale Rolle.

2.1 Universeller Quantencomputer

Die höhere Effizienz eines Quantencomputers im Vergleich zu einer klassischen Rechenmaschine beruht auf den physikalischen Eigenschaften der Zustände, in welchen die Information kodiert ist. Quantenmechanische Informationseinheiten, die Qubits, können im Gegensatz zu klassischen Bits nicht nur in zwei ausgezeichneten Zuständen 0 und 1 vorliegen. Sie lassen sich darüberhinaus in einer Überlagerung

$$|\Psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle \quad (2.1)$$

dieser Zustände präparieren und verarbeiten. Die Zustände $|0\rangle$ und $|1\rangle$ sind dabei messbare Zustände eines physikalischen Systems (Eigenzustände eines Operators) und die Koeffizienten in der Superposition α bzw. β sind allgemein komplexe Zahlen die der Bedingung

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (2.2)$$

unterliegen. $|\Psi\rangle$ ist damit die Wellenfunktion, welche ein ideales Qubit in der Standard-Qubit-Basis, aufgespannt von $|0\rangle$ und $|1\rangle$, beschreibt. In einem Überlagerungszustand kann Information in der relativen Phase zwischen den Standard-Basiszuständen $|0\rangle$ und

¹Für einen Überblick siehe Literatur [55].

$|1\rangle$ gespeichert sein. Diese Information lässt sich jedoch nicht ohne Weiteres extrahieren, denn eine Messung des Superpositionszustands aus Gleichung (2.1) liefert lediglich die klassische Information „0“ oder „1“, mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit, die proportional zu $|\alpha|^2$ bzw. $|\beta|^2$ ist. Dennoch werden spezielle Überlagerungszustände in Quantenalgorithmen intermediär verwendet, zum Beispiel die sogenannten „Hadamard“-Zustände eines Qubits:

$$|\Psi_{\text{HAD}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle \pm |1\rangle). \quad (2.3)$$

Eine spezielle Schaltoperation, die entsprechend mit „Hadamard“-Transformation bezeichnet wird, dient dazu solche Zustände zu erzeugen und damit Information von der Standard-Basis in eine Superpositions-Basis zu übertragen. Der umgekehrte Prozess, die Extraktion der Information aus einer Überlagerung durch die Projektion in die Standard-Basis wird ebenfalls durch die Hadamard-Transformation ermöglicht. Wird eine logische Operation auf einen Hadamard-Zustand angewendet, so wird ihre Wirkung auf beide möglichen Eingabe-Zustände 0 und 1 quasi gleichzeitig berechnet. Diese „Quantenparallelität“ liegt der immensen Effizienzsteigerung bei der Lösung von Problemen durch Quantenalgorithmen im Vergleich zu den Möglichkeiten der klassischen Informationsverarbeitung zugrunde.

Barenco et al. zeigten, dass analog des klassischen Konzepts von Schaltoperationen wie AND-, OR- und NAND-Verknüpfungen, die jeder Implementierung von Algorithmen auf einem klassischen Computer zugrunde liegen, eine Zerlegung aller Quantenalgorithmen in einen universellen Satz elementarer Quantengatter möglich ist [58]. Ein universeller Satz besteht aus dem eben erwähnten Hadamard-Gatter, dem NOT-Gatter, welches zwischen den Qubit-Zuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$ schaltet, und dem Π -Gatter, das eine Phasenrotation des Qubits im Zustand $|1\rangle$ um π induziert. Zusätzlich zu diesen selektiv auf einem Qubit wirkenden Operationen wird zur Erzeugung von Quantenkorrelation eine kontrollierte Zwei-Qubit-Operation benötigt. Beispielsweise bestimmt bei einem „controlled NOT“ (CNOT)-Gatter der Zustand eines Kontroll-Qubits, ob ein zweites Qubit geschaltet wird oder nicht. Die Realisierung eines CNOT-Gatters, oder eines entsprechenden kontrollierten Phasengatters, ist gekoppelt an eine — zumindest während des Schaltprozesses vorliegende — Verschränkung der beiden Qubits.

Die Wirkung der elementaren Quantengatter kann auf unterschiedliche Weise beschrieben werden. Eine gängige Darstellung ist die Matrix der von dem jeweiligen Quantengatter in der Standard-Basis induzierten unitären Transformation. Die kleinste sinnvolle Qubit-Basis, welche man betrachten kann, ist eine Zwei-Qubit-Basis $|q_1\rangle \otimes |q_2\rangle$:

$$|00\rangle \quad |01\rangle \quad |10\rangle \quad |11\rangle. \quad (2.4)$$

Ein kompletter Satz von elementaren Quantengattern in diesem minimalen Zwei-

Qubit-System enthält die NOT₁ und NOT₂-Gatter

$$\text{NOT}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{NOT}_2 = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

die CNOT₁ und CNOT₂-Operationen

$$\text{CNOT}_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{CNOT}_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

die Phasenrotationsgatter Π_1 und Π_2

$$\Pi_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \Pi_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix},$$

und schließlich die für die Ausbildung der Superpositionszustände nötigen Hadamard₁- und Hadamard₂-Gatter

$$\mathbf{H}_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{H}_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}.$$

Für die Realisierung eines universellen Quantencomputers müssen alle elementaren Quantengatter in einer n -Qubit-Basis implementiert werden können. Weitere essentielle Voraussetzungen wurden von DiVincenzo in einer Liste festgelegt [59, 55]:

- Ein skalierbares physikalisches System für die Kodierung von Qubits.
- Eine stabile und robuste Speicherung von Quanteninformation und ein günstiges Verhältnis Schaltzeit/Dekohärenzzeit ($\ll 1$).
- Die Möglichkeit einer kontrollierten Präparation eines Ausgangszustands $|0\ 0\ \dots\ 0\rangle$ für ein Quantenregister.
- Die Messbarkeit des Resultats.

Neben dem Ansatz des universellen, reversiblen Quantencomputings wurde 2003 die Variante des „Einweg-Quantencomputers“ vorgestellt, welcher auf der Manipulation und Projektion von massiv verschränkten „Cluster“-Zuständen beruht [60, 54]. Viele der bisherigen Vorschläge zu einer experimentellen Realisierung von Quantencomputing beruhen auf bereits zuvor bekannten und hochentwickelten Verfahren wie der Atom-spektroskopie oder Kernspin-Resonanz (NMR). Es folgt ein kurzer Überblick über die aktuellen Ansätze und ihre Erfolge.

Physikalische Implementierungsansätze von Quantencomputing

Einer der ersten Vorschläge für die Realisierung eines Quantencomputers wurde von I. Cirac und P. Zoller 1995 unterbreitet [7]. In einer elektromagnetischen Falle werden dazu Ionen gefangen und immobilisiert. Deren metastabile elektronische (Spin-) Zustände kodieren jeweils ein Qubit. Mit extrem gut stabilisierten CW-Lasern werden Rabi-Oszillationen zum Schalten der einzelnen Qubits induziert (siehe zum Beispiel [61, 62]). Eine gemeinsame Schwingungsmode aller in einer Falle befindlichen Ionen vermittelt die Verschränkung zwischen den Qubits und ermöglicht das Schalten kontrollierter Phasengatter. Dieser Ansatz wurde von vielen Gruppen verfolgt und weiterentwickelt, so dass heute eine ganze Reihe verschiedenster Modifikationen existieren [63, 61, 8, 64, 65, 53, 62, 66, 67, 68, 69].

Ein gänzlich anderer Ansatz, basierend auf den bisher zur Manipulation von Spin-Systemen am weitesten entwickelten NMR-Techniken, wurde 1997 von Forschern um Cory vorgeschlagen, und 1998 wurden hierzu erste Schritte realisiert [70, 51]. Dies ist — trotz der Nachteile extrem langer Schaltzeiten (im Bereich von Millisekunden) und dem Arbeiten mit einem Ensemble von Spins anstatt mit reinen Quantenzuständen — die bisher erfolgreichste Implementierung von Quantencomputing [51, 43, 71, 72, 73, 74, 75, 52]. Die Forschung nach der robusten und „Zeitoptimalen“ Implementierung von Quantenlogik auf Kernspin-Qubits führte darüber hinaus zu einer fruchtbaren Rückkopplung auf analytische Pulssequenzen, welche hierdurch wesentlich effizienter gestaltet werden konnten [76, 77, 78, 79].

Weitere Realisierungsmöglichkeiten über die Kontrolle von elektronischen Freiheitsgraden in Festkörpern scheinen, sobald die Isolierung und Kontrolle dieser Qubits optimal realisiert wird, im Hinblick auf die Skalierbarkeit aktuell am vielversprechendsten. Hierzu zählen einzelne Elektronen-Spins in Quanten-„Dots“ [80, 81, 82, 83, 84, 85] und Supraleitungs-Ströme in „Josephson“-Kontakten [86, 87]. Auch die Verwendung von Photonen und nicht-linearer oder linearer Optik wird immer wieder im Hinblick auf die Quantencomputer-Implementierung in Betracht gezogen. Besonders interessant sind diese sogenannten „flying“ Qubits für die Informationsübertragung und damit für eine Verknüpfung von stationären Qubits, meist Atome oder Ionen. Eine Wechselwirkung der beiden Systeme kann z.B. in einem optischen Hohlraumresonator stattfinden („Cavity QED“) [88, 89, 90].

Über die hier genannten Realisierungsansätze hinaus existieren und entstehen fortlaufend weitere Ideen, Qubits zu kodieren und die in ihnen enthaltene Information zu manipulieren (z.B. [55, 91, 9]). Welcher der Ansätze letztendlich zur Implementierung eines skalierbaren und technisch anwendbaren Quantencomputers führt, bzw. wann dies passieren wird, kann gegenwärtig nicht abgeschätzt werden. Dennoch zeigt sich an vielen Beispielen, dass das Erlernen der Kontrolle der Quantendynamik solcher Systeme ein genaueres Verständnis der Quantenmechanik fördert und bereits neue Technologien, vor allem in der Laser-Physik bzw. der Spektroskopie [92] und den Nanowissenschaften [85], hervorgebracht hat. Somit erweist sich die Erforschung dieses Gebiets als durchaus vielversprechend und spannend.

2.2 Quantencomputing mit Molekülen

Im Unterschied zu den meisten anderen Ansätzen, wie etwa Ionen in Fallen, Quantenpunkten in Festkörpern oder *Cavity-QED*, besitzt das NMR-Quantencomputing den Vorteil, dass die zur Implementierung von konditionellen Gattern nötige Wechselwirkung (Verschränkung) zwischen den einzelnen Qubits durch die Spin-Spin-Kopplung natürlicherweise, das heißt ohne Manipulation von außen, in dem System gegeben ist. Eine Realisierung von Quantencomputern aufbauend auf molekularen Freiheitsgraden scheint folglich durchaus eine vielversprechende Idee. Der Ansatz, die Qubits in internen Bewegungs-Freiheitsgraden von Molekülen zu kodieren und die Schaltprozesse mittels Femtosekunden-Laserpulsen zu implementieren wurde bisher hauptsächlich theoretisch verfolgt [93, 94, 9, 95]. Gezielt präparierte Überlagerungen von Rotations-Schwingungs-Zuständen in einem elektronisch angeregten Zustand, welche mit einem Femtosekunden-Laserpuls nach einer definierten Verzögerung ausgelesen werden, wurden von Vala et al. zur experimentellen Demonstration eines *Deutsch-Jozsa* Algorithmus verwendet [96]. Der gesamte Rechenprozess wurde durch eine einzige UV-Vis Pump-Probe Sequenz induziert und ist nicht in elementare Quantengatter unterteilt. Daher stellt dies keinen allgemein anwendbaren Ansatz zum universellen Quantencomputing dar, eignete sich jedoch zur Simulation dieses spezifischen Problems.

In unserem Arbeitskreis wurde ein universelles Konzept entwickelt, welches sich der Verwendung von Schwingungseigenzuständen verschiedener Normalmoden als Qubits, sowie speziell geformter ultrakurzer Laserfelder im Infrarot-Bereich als Quantengatter bedient [93, 9]². Als ein erstes Testsystem für die Implementierung von Quantencomputing mit Molekülschwingungen diente das Acetylen [99]. Mit seinen zwei IR-aktiven Schwingungs-Normalmoden, der *cis*-Biegeschwingung und der asymmetrischen CH-Streckschwingung, wird ein Zwei-Qubit-System kodiert. Anhand dieses ersten, im Sinne des universellen Quantencomputings und der Durchführbarkeit von 1- und 2-Qubit-Operationen minimalen Qubit-Systems wurden Konzepte zur möglichen Implementierung von logischen Operationen und Algorithmen entwickelt und verifiziert [93, 9, 100]. Hieran knüpft die vorliegende Arbeit an. Daher werden im Folgenden noch einmal die vorausgehenden Untersuchungen und Erkenntnisse skizziert, auf welchen sie aufbaut.

Das Acetylen-Modell: Entwicklung des bisherigen Kenntnisstands

Für die theoretische Beschreibung der Quantendynamik wurde das Acetylen im reduzierten zweidimensionalen Raum der beiden IR-aktiven Normalmoden, welche jeweils ein Qubit kodieren sollen, betrachtet (siehe Abbildung 2.1 (a), links). Die Koordinate d beschreibt die asymmetrische CH-Streckschwingung, die Koordinate R die *cis*-Biegeschwingung. Die Normalmoden entsprechen jeweils einer Relativbewegung der

²Dieser Ansatz wurde bereits von anderen Forschergruppen aufgenommen, die ebenfalls theoretische Untersuchungen dazu durchführen [97, 98].

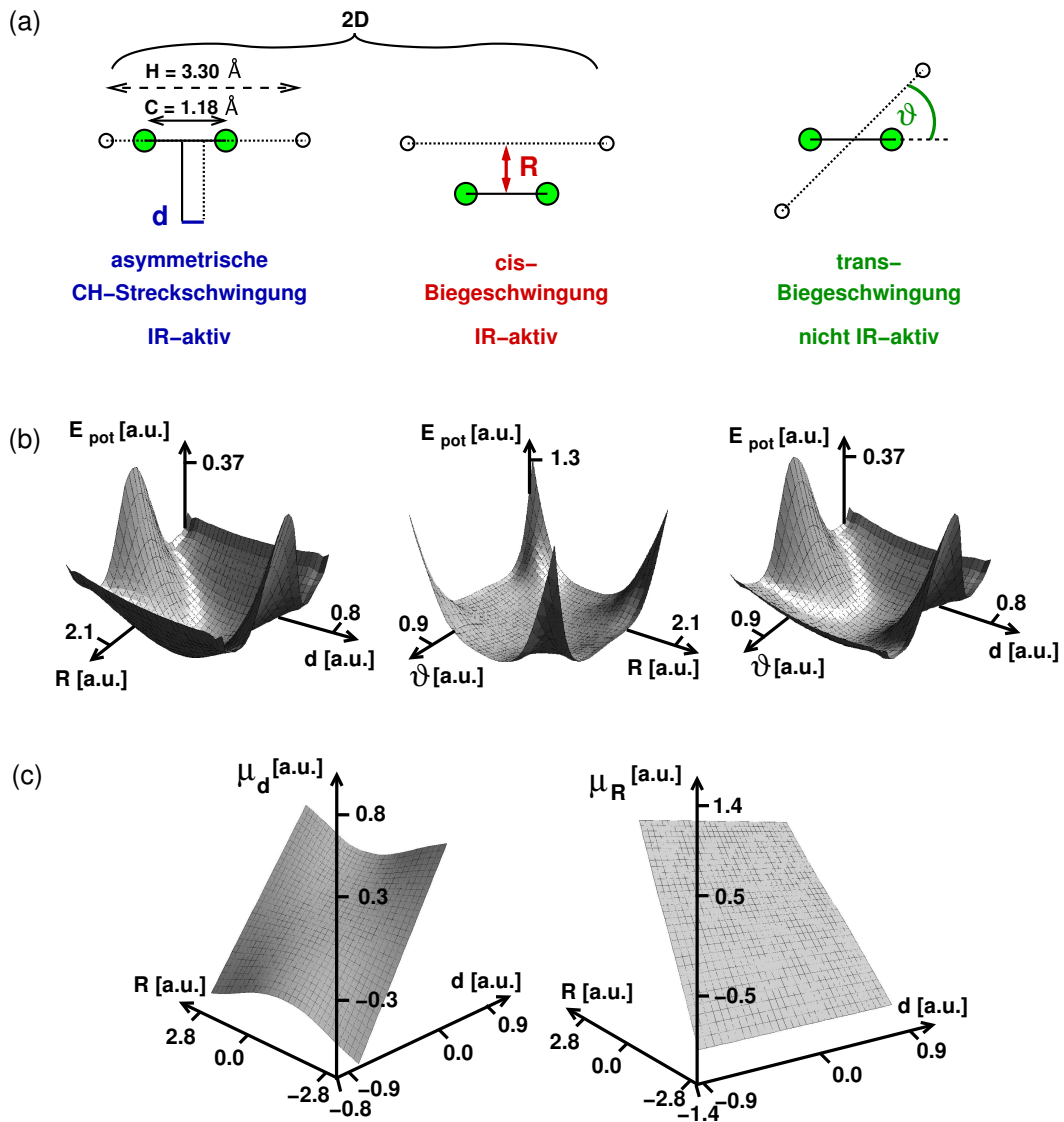


Abbildung 2.1: 2D und 3D Acetylen-Modellsysteme. (a) Koordinaten der zwei IR-aktiven Moden, d und R , sowie der zusätzlichen IR-inaktiven Mode ϑ des 3D Modells. (b) 2D Schnitte durch die 3D Potentialfläche, die erste Potentialfläche $R - d$ entspricht der des 2D Modells. (c) 2D Dipolmomentvektorflächen, welche hauptsächlich für die Schwingungsanregung der asymmetrischen CH-Streckschwingung (d) und der cis-Biegeschwingung (R) verantwortlich sind.

Schwerpunkte der CC-Bindung und des HH-Segmentes. Die Abstände der C- und H-Atome untereinander sind dabei konstant. Die Potentialfläche des elektronischen Grundzustands in diesen zwei Koordinaten wurde ab initio mit der Korrelationsmethode RHF/MP2 und dem Basissatz 6-31G** mit dem Gaussian98-Paket [101] berechnet [99]. In Abbildung 2.1 (b) (ganz links) erkennt man den steilen Anteil der asymmetrischen CH-Streckschwingung in d -Richtung und das flachere Potential der *cis*-Biegeschwingung in R -Richtung. Die entsprechenden Dipolmoment-Komponenten, die eine Schwingungsanregung der jeweiligen IR-aktiven Normalmode vermitteln, lassen sich in zwei separate Flächen aufteilen, welche ebenfalls in Abbildung 2.1 (c) gezeigt sind. Eine Selektivität der Laserwechselwirkung ist schon über das in den Rechnungen verwendete Dipolmoment gegeben. Im Experiment entspricht dies linear polarisiertem Laserlicht und ausgerichteten Molekülen.

Im Folgenden wird die Normalmodennotation $(n_1 n_2 n_3 n_4 n_5)$ für die Bezeichnung der Schwingungseigenzustände im Acetylen-Modell verwendet. Hierbei steht n_3 für die Anzahl n der Quanten in der asymmetrischen CH-Streckschwingung, n_4 für die Quanten in der zweifach entarteten *trans*-Biegeschwingung und n_5 für die Anregung in der ebenfalls zweifach entarteten *cis*-Biegeschwingung. Die symmetrischen CH- und CC-Streckschwingungsmoden (n_1 und n_2) werden ausschließlich in ihrer Gleichgewichtslage betrachtet und daher gilt immer $n_1, n_2 = 0$.

Der kinetische Hamiltonoperator zur Beschreibung der beiden Koordinaten ist kartesisch:

$$\hat{T}_{\text{nuc}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{dR}} \left(\frac{\partial^2}{\partial d^2} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\mu_{dR}} = \frac{1}{2m_H} + \frac{1}{2m_C}. \quad (2.5)$$

Die Qubit-Basis

Die Ein-Qubit-Zustände $|0\rangle$ und $|1\rangle$ werden formal jeweils durch unterschiedliche Anregungen einer Normalmodenschwingung repräsentiert. Jede der beiden Normalmoden kodiert somit einen zweidimensionalen Hilbertraum:

$$H_d = \{|0\rangle_d, |1\rangle_d\} \quad H_R = \{|0\rangle_R, |1\rangle_R\}$$

Eine Zusammenfassung beider Hilberträume zu $H_{dR} = H_d \otimes H_R$ geschieht durch die Definition der Zwei-Qubit-Basis in Eigenzuständen $(0 \ 0 \ n_3 \ 0 \ n_5)$. Prinzipiell könnten beliebige über Laseranregung ansprechbare Kombinationszustände der asymmetrischen CH-Streckschwingung und der *cis*-Biegeschwingung zur Definition der Qubit-Basis verwendet werden. Im Hinblick auf die Komplexität der Laserfelder und die Güte der dadurch induzierten Quantengatter hat es sich als günstig erwiesen, Einfach-Anregungen vom Schwingungsgrundzustand ausgehend zur Kodierung der Qubit-Zustände zu verwenden [102]. Diese Wahl der Qubit-Basis ist ebenfalls hinsichtlich der Lebensdauer der Schwingungszustände und der geringeren Zustandsdichte von Vorteil. Die vierdimensionale Zwei-Qubit-Basis im Acetylen-Modell lautet somit:

$$(0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0) \equiv |00\rangle_{dR} \quad (0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1) \equiv |01\rangle_{dR} \quad (0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0) \equiv |10\rangle_{dR} \quad (0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1) \equiv |11\rangle_{dR}.$$

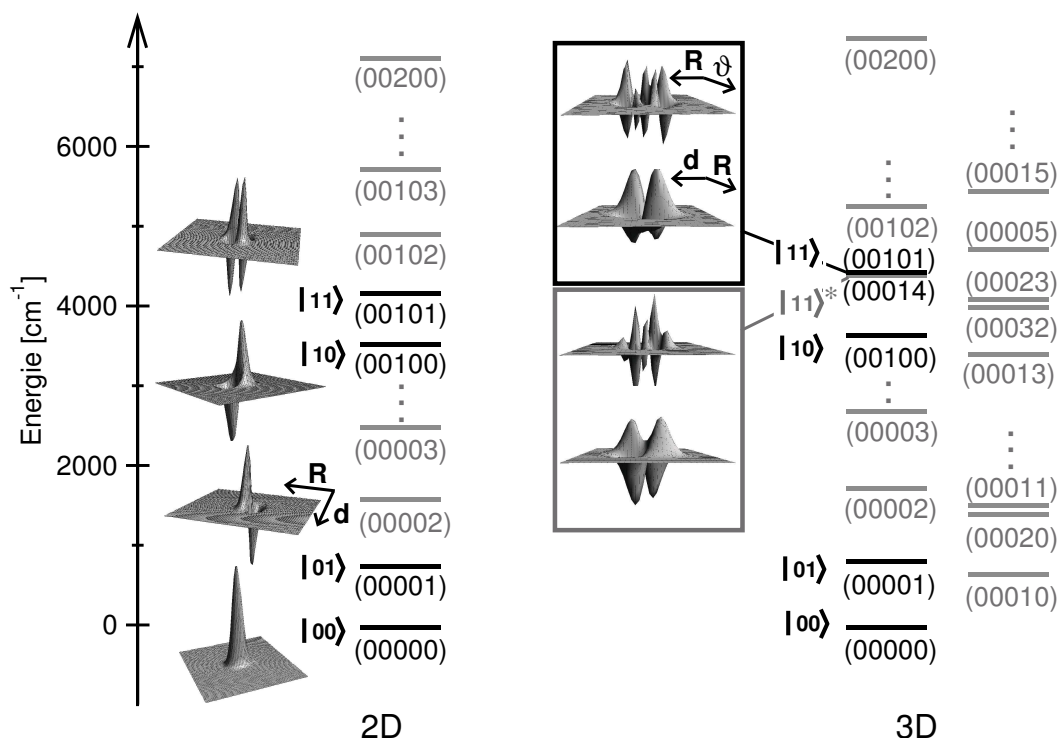


Abbildung 2.2: Lage der Zwei-Qubit Basis im 2D und 3D Modellsystem Acetylen. Die Schwingungszustände sind laut der Normalmodennotation $(n_1 n_2 n_3 n_4 n_5)$ bezeichnet (n_i ist die Anzahl der Quanten in der Normalmode i). Die den Qubit-Basiszuständen entsprechenden Eigenfunktionen (Realteil) sind exemplarisch für das 2D Modell dargestellt. Im 3D Modell liegen die Zustände (00014) und (00101) in naher anharmonischer Resonanz. Die daraus resultierenden 3D Eigenfunktionen (Realteil) sind in Schnitten bei der Gleichgewichtslage von jeweils ϑ und d dargestellt.

Im Folgenden wird der Index dR in der Bezeichnung der Zwei-Qubit-Basiszustände weggelassen. Die Lage der Zwei-Qubit-Basis in der gesamten Schwingungsleiter des 2D Systems mit Obertönen und Kombinationsmoden ist zusammen mit dem Realteil der entsprechenden Schwingungseigenfunktionen in Abbildung 2.2 (links) dargestellt.

Quantengatter und OCT

Die elementaren Quantengatter zum Schalten zwischen den Schwingungs-Qubit-Zuständen werden durch speziell geformte IR-Laserpulse implementiert. Laserfelder zum Erzeugen eines vorgegebenen Zielzustands können mit Hilfe des in Kapitel 1.4 vorgestellten OCT-Algorithmus optimiert werden. Für die Implementierung von globalen Quantengattern ist jedoch das korrekte Schalten mehrerer Übergänge mit einem einzigen Laserfeld nötig. „Global“ bedeutet, dass für jeden Zustand der Qubit-Basis der richtige Übergang induziert wird. Zur Ermittlung dieser speziellen Laserfelder wurde daher eine neue Variante des OCT-Algorithmus für die simultane Optimierung mehrerer Übergänge entwi-

ckelt [22, 9]. Das Funktional dieser „Multi Target“ OCT-Variante (MTOCT) beinhaltet N Ziele und dementsprechend N Nebenbedingungen, welche durch die Wechselwirkung des Systems mit einem Laserfeld erreicht bzw. erfüllt werden müssen:

$$K(\psi_{ik}(t), \psi_{fk}(t), \varepsilon(t)) = \sum_{k=1}^N \left\{ |\langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle|^2 - 2 \operatorname{Re} \left[\langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle \int_0^T \langle \psi_{fk}(t) | \left[\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu} \varepsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} \right] | \psi_{ik}(t) \rangle dt \right] \right\} - \alpha_0 \int_0^T \frac{|\varepsilon(t)|^2}{s(t)} dt \quad (2.6)$$

Durch Maximierung des MTOCT-Funktional erhält man nun $2N + 1$ gekoppelte Gleichungen,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{ik}(t) = [\hat{H}_0 - \hat{\mu} \varepsilon(t)] \psi_{ik}(t), \quad \psi_{ik}(0) = \phi_{ik} \quad (2.7)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{fk}(t) = [\hat{H}_0 - \hat{\mu} \varepsilon(t)] \psi_{fk}(t), \quad \psi_{fk}(T) = \phi_{fk} \quad (2.8)$$

$$\varepsilon(t) = -\frac{s(t)}{\hbar \alpha_0 N} \cdot \operatorname{Im} \left[\sum_{k=1}^N \langle \psi_{ik}(t) | \psi_{fk}(t) \rangle \langle \psi_{fk}(t) | \mu | \psi_{ik}(t) \rangle \right], \quad (2.9)$$

deren Lösung in einem iterativen Prozess, wie in Kapitel 1.4 beschrieben, ermittelt wird. Falls nicht anders vermerkt wird die Variante ohne Gedächtnis (siehe Gleichung (1.38)), mit jeweils neuer Konstruktion des Laserfelds gewählt.

Mit dem MTOCT-Verfahren konnte ein kompletter Satz an globalen, elementaren Quantengattern für das Zwei-Qubit-System im Acetylen-Modell berechnet werden. Da mit dem Optimierungsziel $\sum_{k=1}^N |\langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle|^2$ des verwendeten MTOCT-Funktional die absolute Phase der erreichten Zielzustände nicht festgelegt wird, müssen für das Phasenrotationsgatter Π Übergänge zwischen Superpositionszuständen optimiert werden:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) &\xleftarrow{\Pi_R} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |01\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |11\rangle) &\xleftarrow{\Pi_R} \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle - |11\rangle). \end{aligned}$$

Damit wird die absolute Phase eines Qubit-Basiszustands $|0\rangle_R$ oder $|1\rangle_R$ zur relativen Phase in der Überlagerung, welche mit dem MTOCT-Funktional kontrolliert werden kann. Aufbauend auf diesem Prinzip wurde eine Methode zur Sicherstellung der Basissatzunabhängigkeit und Phasenrichtigkeit der Quantengatter entwickelt [100]. Um die Phasen der einzelnen Übergänge miteinander zu koppeln, wird ein zusätzlicher Übergang mit einem Überlagerungszustand aus allen Qubit-Basiszuständen mitoptimiert. Auf die Konzepte der Basissatzunabhängigkeit und Phasenrichtigkeit wird später

noch einmal im Detail eingegangen. Hier sei lediglich vermerkt, dass beide Eigenschaften identisch und essentielle Voraussetzungen für die erfolgreiche Implementierung von Quantenalgorithmen sind. Mit den so erhaltenen globalen und basissatzunabhängigen Quantengattern konnte der *Deutsch-Jozsa* Algorithmus mit zwei Qubits im 2D Acetylen-Modell erfolgreich implementiert werden [100]. Damit wurde die prinzipielle Umsetzbarkeit des Ansatzes „Molekulares Quantencomputing“ demonstriert.

Das 3D Modell

Durch die Erweiterung des bisherigen 2D Modells um die IR-inaktive *trans*-Biegeschwingung können exemplarisch die Einflüsse der direkten molekularen Umgebung auf die Qubit-Basis, primär über anharmonische Resonanzen, untersucht werden. Die ähnliche Anregungsfrequenz der *cis*- und der *trans*-Biegeschwingung begünstigen solche Wechselwirkungen. Zur Beschreibung der *trans*-Biegeschwingung wird die Normal-Koordinate durch den Winkel ϑ , der von der CC-Bindung und der HH-Verbindungsline eingeschlossen wird, genähert. Die neue Koordinate, sowie die 2D Schnitte der 3D Potentialfläche in Richtung d und R sind zusammen mit den Parametern des 2D Modells in Abbildung 2.1 (a) und (b) dargestellt. Die Berechnung wurde ebenfalls mit MP2/6-31G**, mit dem Quantenchemie-Programm Gaussian98 [101] durchgeführt. Man erkennt hierbei den ähnlichen Verlauf der Potentiale für die *cis*- und *trans*-Biegeschwingung. Die beiden 3D Dipolmoment-Komponenten, welche die selektive Anregung der *cis*-Biegeschwingung bzw. der asymmetrischen CH-Streckschwingung vermitteln, sind ähnlich denen des 2D Modells und nicht gezeigt [103]. Die R -Komponente weist zusätzliche, geringe Änderungen bei einer gleichzeitigen Auslenkung von d und ϑ auf. Eine gleichzeitige Auslenkung von R und ϑ hingegen führt zum Teil zu erheblichen zusätzlichen Anteilen in der Änderung der d -Komponente des Dipolmoments. Dies bedeutet, dass auch Kombinationsmoden $(0\ 0\ 0\ n_4\ n_5)$ zum Dipolmoment in d -Richtung beitragen und durch eine Wechselwirkung mit einem entsprechend polarisierten Laserfeld angeregt werden können. Der kinetische Hamiltonoperator für das 3D Modell muss ausgehend von dem des 2D Modells (Gleichung (2.5)) um einen kartesischen Anteil in ϑ erweitert werden (Herleitung siehe [103]):

$$\hat{T}_{\text{nuc}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{dR}} \left(\frac{\partial^2}{\partial d^2} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} \quad (2.10)$$

mit

$$\frac{1}{\mu_{dR}} = \frac{1}{2m_H} + \frac{1}{2m_C} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\mu_\vartheta} = \frac{2}{m_H H^2} + \frac{2}{m_C C^2}.$$

Die Lage der entsprechend dem 2D Modell definierten Qubit-Basis in der Schwingungsleiter des 3D Modells ist ebenfalls in Abbildung 2.2 gezeigt. Gegenüber dem 2D Modell wird im 3D Modell diese Qubit-Basis durch das Vorliegen einer anharmonischen Resonanz verändert. Die Kombinationszustände $(0\ 0\ 0\ 1\ 4)$ und $(0\ 0\ 1\ 0\ 1)$ liegen in dem 3D Potential energetisch sehr nahe und haben zudem dieselbe Symmetrie (A_2).

Sie wechselwirken miteinander, wodurch zwei Eigenzustände mit gemischten, ähnlichen Charakteristika und leicht unterschiedlichen Eigenenergien (die Aufspaltung beträgt hier ca. 36 cm^{-1}) entstehen³. Abbildung 2.2 zeigt 2D Schnitte durch den Realteil der Eigenzustände bei Gleichgewichtsgeometrien von d und R . Beide weisen eine ähnliche Struktur mit gleicher Knotenanzahl in R -, d - und ϑ auf, trotzdem sind sie orthonormal zueinander. Durch die starke Wechselwirkung der Kombinationszustände ist eine eindeutige Zuordnung zu $(0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 4)$ oder $(0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1)$ nicht mehr möglich. Die Definition des Qubit-Basiszustands $|11\rangle$ ist daher vollkommen willkürlich. Normalerweise würde man den Zustand mit der größten Ähnlichkeit zu $(0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 1)$ wählen, im Experiment den mit dem stärkeren Absorptionssignal. Hier wird der energetisch höher liegende Zustand den Qubit-Basiszustand $|11\rangle$ kodieren, während der energetisch tiefer liegende, resonante Zustand im Folgenden mit $|11\rangle^*$ bezeichnet wird.

Anhand des 3D Modells konnte gezeigt werden, dass ein Qubit-Basiszustand in naher anharmonischer Resonanz durch speziell geformte, mit OCT berechnete Laserpulse selektiv angesprochen werden kann. Sowohl der reine Qubit-Basiszustand $|11\rangle$ als auch eine definierte Überlagerung in einem Bell-Zustand $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle)$ konnten präpariert werden [104]. Um diese Auftrennung zu ermöglichen, müssen zur Kodierung der Qubit-Basiszustände immer spektroskopisch langlebige Zustände, also Eigenzustände des Gesamtsystems herangezogen werden. Unter gegebenen Umständen entsprechen diese nicht mehr der Normalmoden-Nomenklatur und unterschiedlichen Anregungen bestimmter Moden, sondern können auch „Mischzustände“ mit den Charakteristika zweier (oder mehrerer) Schwingungsmoden darstellen. Die Unterscheidung der Qubit-Basiszustände von anderen Schwingungseigenfunktionen außerhalb der Qubit-Basis wird prinzipiell durch die energetische Lage, sowie auch Symmetrienauswahlkriterien ermöglicht.

Der erste Teil der vorliegenden Dissertation baut auf dieser Entwicklung des Konzepts „Molekulares Quantencomputing“ — der Realisierung eines Quantencomputers mit Laser-kontrollierter Anregung von Schwingungseigenzuständen — auf. Wichtige weiterführende Fragestellungen im Hinblick auf eine experimentelle Verwirklichung dieses Ansatzes betreffen die Kontrollierbarkeit komplexerer molekularer Systeme, die Realisierbarkeit der speziell geformten Laserfelder, und nicht zuletzt die Skalierbarkeit des Ansatzes. In einem erweiterten 3D Modell werden zunächst mögliche Wechselwirkungen mit der direkten molekularen Umgebung und ihre Effekte auf die Komplexität der Quantengatter untersucht.

³Die Auftrennung der Eigenfunktionen erwies sich in diesem Fall als nicht trivial. Anhang beschreibt detaillierter die Berechnung der Eigenfunktionen mit der in Kapitel 1.1 vorgestellten Methode bei einem Vorliegen von anharmonischen Resonanzen.

3

Schaltgatter steigender Komplexität im 2D und 3D Acetylen-Modell

Die ersten Untersuchungen im 3D Modell lassen vermuten, dass die Implementierbarkeit von Molekularem Quantencomputing davon abhängig ist, inwieweit die Qubit-Basiszustände von resonanten Zuständen durch speziell geformte Laserfelder aufgelöst und unterschieden werden können. Im Zusammenhang damit ist es zunächst interessant, ob und wie sich die Komplexität der Laserfelder zur Implementierung von globalen Quantengattern im 3D Modell im Vergleich zum 2D Modell verändert. Weiterhin kann durch die Untersuchung der entsprechenden Schalt-Mechanismen im 2D und 3D Modell festgestellt werden, wie sich die erhöhte Zustandsdichte und die unterschiedliche energetische Lage der Schwingungsniveaus im 3D Modell auswirken.

Im Folgenden werden logische Schaltoperationen mit stufenweise steigender Kontroll-Anforderung betrachtet und miteinander verglichen: vom selektiven Schalten eines Qubits, ausgehend von einem bestimmten Qubit-Basiszustand, im 2D Modell bis hin zum globalen NOT- bzw. CNOT-Gatter im 3D Modell. Diese systematische Analyse beschränkt sich auf Operationen mit dem zweiten Qubit (*R*-Koordinate, *cis*-Biegeschwingung) als Schaltqubit. Das erste Qubit (*d*-Koordinate, asymmetrische CH-Streckschwingung) bleibt hierbei passiv und wird nicht direkt durch das Laserfeld angesprochen. Neben den Effekten einer Wechselwirkung mit der molekularen Umgebung können diese Untersuchungen auch Aufschluss über die Rolle des passiven Qubits und seine indirekte Beeinflussung des Schaltprozesses geben. Die Basissatzunabhängigkeit wird bei den untersuchten logischen Operationen noch nicht betrachtet.

3.1 Einfache Qubit-Flips und lokale NOT-Gatter im 2D Modell

Das selektive Schalten eines Qubits aus einem bestimmten Qubit-Basiszustand heraus, ein sogenannter „Qubit-Flip“, entspricht dem Übergang zwischen zwei Schwingungseigenzuständen und stellt den einfachsten denkbaren Schaltprozess dar. Da die Qubits nicht getrennt vorliegen, sondern die Zwei-Qubit-Zustände immer gemeinsam in einer Schwingungseigenfunktion kodiert werden, gibt es für den Schaltprozess auf dem R -Qubit ausgehend von $|0\rangle_R$ zwei Möglichkeiten:

$$|00\rangle \rightarrow |01\rangle \quad \text{und} \quad |10\rangle \rightarrow |11\rangle.$$

Diese beiden Qubit-Flips unterscheiden sich dadurch, dass Übergänge zwischen Schwingungseigenfunktionen mit verschiedenen Werten des passiven Qubits, das heißt in unterschiedlicher energetischer Lage in der Schwingungsleiter, stattfinden.

Qubit-Flips — Für beide Qubit-Flips wurden Laserfelder mit der einfachen OCT-Methode (Gleichung (1.32)) ausgehend von dem selben Gauß-förmigen Start-Laserfeld und mit den gleichen Parametern $\alpha_0 = 1.5$ und $T = 990.8$ fs optimiert. Die Dauer T der Laserpulse orientiert sich hierbei an den bereits optimierten globalen Quantengattern [103], um eine gute Vergleichbarkeit der logischen Operationen mit steigender Komplexität zu gewährleisten. Man erhält jeweils einfach strukturierte, aber voneinander verschiedene Laserfelder, welche den Schaltprozess mit einer Güte von quasi 100% vollziehen. Ihre maximale Intensität liegt in beiden Fällen bei etwa 2×10^{11} W/cm². Wie in Abbildung 3.1 (a) anhand der Entwicklung der elektrischen Feldkomponente (E-Feld) in der Zeit und den XFROG-Darstellungen zu erkennen ist, bestehen beide Laserfelder aus zwei dominanten Subpulsen. Die Zentralfrequenz des $|00\rangle \rightarrow |01\rangle$ -Pulses liegt bei ca. 750 cm⁻¹. Die Verschiebung zu einer niedrigeren Hauptfrequenz von ca. 630 cm⁻¹ für den $|10\rangle \rightarrow |11\rangle$ -Puls spiegelt die Kopplung zwischen den beiden Qubit-Normalmoden im 2D Acetylen-Modell und die daraus resultierende verringerte Übergangsenergie im Vergleich zu $|00\rangle \rightarrow |01\rangle$ wider.

Um Aufschluss über den Schaltmechanismus zu erhalten, wird die Populationsentwicklung der Qubit-Basiszustände und der Obertöne betrachtet. Dies geschieht durch Projektion des während der Propagation vorliegenden Wellenpakets $\Psi(t)$ auf die entsprechenden Schwingungseigenfunktionen Φ_i :

$$\text{Population}(\Phi_i) = |\langle \Phi_i | \Psi(t) \rangle|^2.$$

Für beide Schaltprozesse $|00\rangle \rightarrow |01\rangle$ und $|10\rangle \rightarrow |11\rangle$ liegt ein einfacher Mechanismus mit direktem Populationstransfer und verschwindend geringer Beteiligung der Obertöne der *cis*-Biegeschwingung vor (siehe Abb.3.1 (a)). Die Wirkung der Schaltlaserfelder auf die jeweiligen Zielzustände der Optimierung, $|01\rangle$ und $|11\rangle$, ist ebenfalls in Abbildung 3.1 (a) dargestellt (unten). Der Rücktransfer der Population in die Ausgangszustände $|00\rangle$ und $|10\rangle$ ist in beiden Fällen mit 93,6% und 96,5% nicht ganz

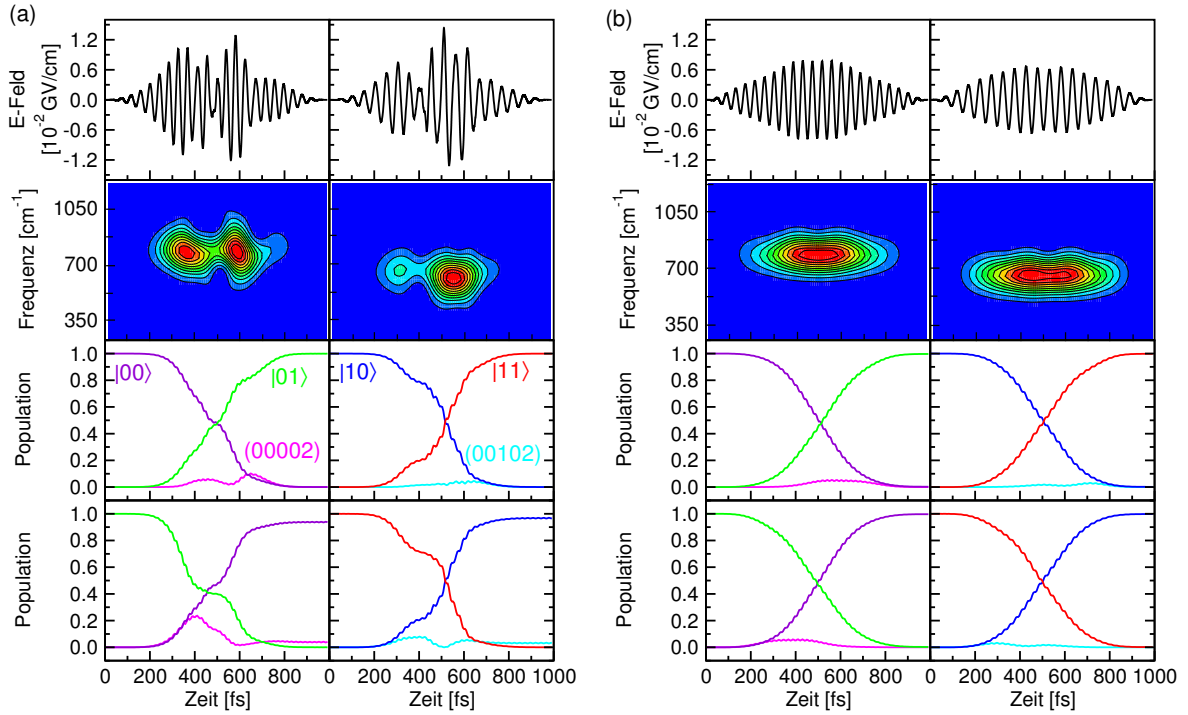


Abbildung 3.1: Von oben nach unten: Optimierte Laserfelder für logische Schaltoperationen auf $|0Y\rangle$ (links) und $|1Y\rangle$ (rechts), XFROG-Darstellung und Mechanismen auf den entsprechenden Zuständen $|X0\rangle$ und $|X1\rangle$. (a) Qubit-Flip, optimiert für $|X0\rangle \rightarrow |X1\rangle$. (b) lokale NOT-Gatter, optimiert für Hin- und Rückschalten $|X0\rangle \leftrightarrow |X1\rangle$.

optimal. Neben einer erhöhten intermediären Anregung des Obertons ($0\ 0\ X\ 0\ 2$) verbleibt in diesem auch nach Wirkung des Laserpulses eine Restpopulation. Es zeigt sich, dass die Zustände $|X0\rangle$ und $|X1\rangle$ über die Laseranregung auf unterschiedliche Weise mit den Obertönen der *cis*-Biegeschwingsungslleiter wechselwirken, wodurch eine hohe Güte der inversen Schaltoperation nicht automatisch gewährleistet ist. Eine weitere spezifische Eigenschaft eines Qubit-Systems kodiert in molekularen Schwingungseigenzuständen ist die inhärente Unterscheidbarkeit von Qubit-Basiszuständen mit unterschiedlichem Wert X des passiven Qubits. Durch den Einfluss des passiven Qubits ist im 2D Modell die Wirkung der Qubit-Flip-Pulse $|X0\rangle \rightarrow |X1\rangle$ auf die entsprechenden Qubit-Zustände mit jeweils dem zu X komplementären Wert des passiven Qubits nur gering, das heißt es findet kaum Populationstransfer statt ($\leq 10\%$, nicht gezeigt).

Lokale NOT-Gatter — Eine logische NOT-Operation ist selbst-invers und muss daher sowohl den Schaltprozess $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ als auch $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$ bewirken. Ein Laserfeld, welches beide Transformationen $|X1\rangle \leftrightarrow |X0\rangle$ für einen bestimmten Wert X des passiven Qubits induziert, wird als „lokales“ NOT-Gatter definiert. Die bisher optimierten Qubit-Flips sind annähernd, aber noch nicht zu 100% selbst-invers. Zur Optimierung der lokalen NOT-Laserfelder, welche die Transformationen $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$

bzw. $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ bewirken, muss der MTOCT-Algorithmus eingesetzt werden. Hierbei wurden als Start-Laserfelder jeweils die Qubit-Flip-Laserfelder verwendet, und wieder dieselben Optimierungsparameter α_0 und T . Für beide lokalen NOT-Laserfelder resultiert eine stark vereinfachte Struktur mit einer ausgeprägten zeitlichen Symmetrie (siehe Abbildung 3.1 (b)). Eine Doppelpulsstruktur ist nur noch andeutungsweise vorhanden, die Hauptfrequenzen stimmen mit denen der entsprechenden Qubit-Flips überein. Die maximale Pulsintensität beträgt nur noch etwa die Hälfte der ursprünglichen Qubit-Flip-Laserfelder. Vergleicht man die Schaltmechanismen mit denen der Qubit-Flips, so wird die Obertonanregung noch stärker unterdrückt und die Schaltprozesse verlaufen vollkommen adiabatisch, in einem Schritt, und für Hin- und Rücktransformation zeitlich absolut symmetrisch. Der Populationstransfer gelingt in allen Fällen mit quasi 100%. Die Erfüllung des zusätzlichen Kontroll-Kriteriums, der Erfüllung der Hin- und Rücktransformation, gelingt ohne Probleme und führt sogar zu einer Verringerung der Komplexität der entsprechenden Schalt-Laserfelder. Für die Optimierung globaler Schaltgatter steigt noch einmal die Anforderung an die Kontrolle der Übergänge in der Qubit-Basis. Je nachdem, ob ein NOT- oder ein CNOT-Gatter verwirklicht werden soll, müssen die lokalen NOT-Übergänge mit komplementärem Zustand des passiven Qubits durch ein und dasselbe Laserfeld entweder unterdrückt oder gleichzeitig geschalten werden. Hier sollte sich deutlich der Einfluss des passiven Qubits zeigen.

3.2 Globale Schaltgatter im 2D Modell: NOT und CNOT

Die globalen Schaltgatter im 2D Modell sind schon im Zuge der Berechnung eines kompletten Satzes globaler Quantengatter optimiert worden [103]. Sie werden hier jedoch unter dem Aspekt der Entwicklung von Schaltgattern mit steigender Komplexität der Kontrollaufgabe noch einmal genauer untersucht. Globale Schaltgatter müssen auf jedem der 2^N Zustände einer N -Qubit-Basis die richtige Transformation bewirken, im Fall einer Zwei-Qubit-Basis ausgehend von $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ und $|11\rangle$. Für ein globales NOT_R -Gatter in dieser Qubit-Basis, welches das zweite Qubit unabhängig vom Zustand des ersten, passiven Qubits schaltet, müssen die Übergänge

$$|00\rangle \longrightarrow |01\rangle \quad |01\rangle \longrightarrow |00\rangle \quad |10\rangle \longrightarrow |11\rangle \quad |11\rangle \longrightarrow |10\rangle$$

optimiert werden. Im Gegensatz hierzu enthält das CNOT_R -Gatter eine Schaltbedingung, welche im Zustand des ersten, passiven Qubits kodiert ist. Das zweite Qubit soll nur geschalten werden, wenn das erste im Zustand $|1\rangle_d$ ist. Damit ergeben sich für das CNOT die Übergänge

$$|00\rangle \longrightarrow |00\rangle \quad |01\rangle \longrightarrow |01\rangle \quad |10\rangle \longrightarrow |11\rangle \quad |11\rangle \longrightarrow |10\rangle.$$

Die optimierten Laserpulse zu den CNOT_R - und NOT_R -Gattern sind mit ihren XFROG Darstellungen und den Mechanismen des Populationstransfers ausgehend von

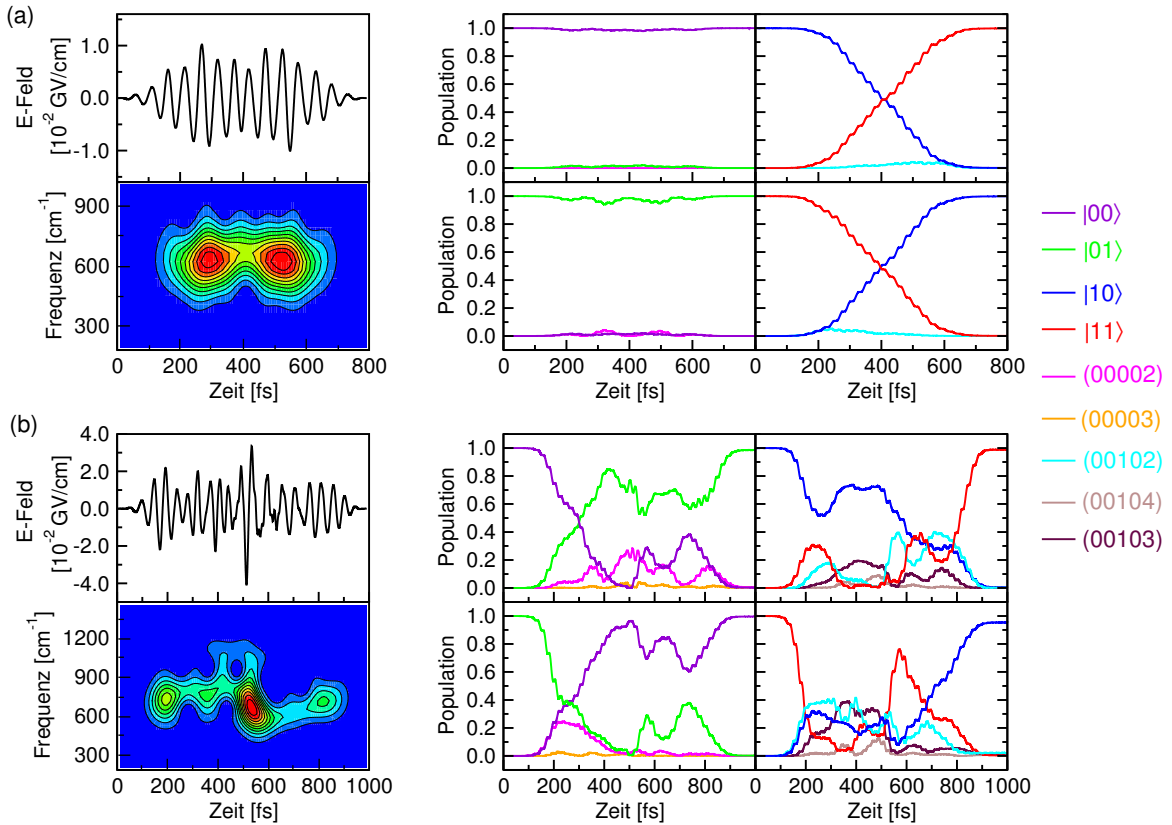


Abbildung 3.2: Optimierte Laserfelder für globalen Populationstransfer im 2D Modell: (a) CNOT und (b) NOT, jeweils mit der XFROG-Analyse und den Mechanismen des Populationstransfers in der Zwei-Qubit-Basis.

den vier Qubit-Basiszuständen in Abbildung 3.1 (a) und (b) gezeigt. Der CNOT-Puls muss die gleichen Übergänge wie das lokale NOT_R ausgehend von $|10\rangle$ schalten, die Übergänge $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ müssen dabei allerdings unterdrückt werden. Da im Acetylen-Modell die Übergänge mit unterschiedlichem Wert des passiven Qubits energetisch sehr gut aufgetrennt sind, erhält man ein dem lokalen NOT $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ ähnliches Laserfeld mit einer zeitlich symmetrischen Doppelpulsstruktur und einer Trägerfrequenz von ca. 630 cm^{-1} . Die Gesamtdauer ist mit $T = 792.6 \text{ fs}$ deutlich kürzer als die des lokalen NOT und der Optimierungsparameter konnte auf $\alpha_0 = 3$ erhöht werden. Die maximale Pulsintensität liegt wieder bei ca. $1 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$. Aus der Wechselwirkung des Qubit-Systems mit dem einfach strukturierten Laserfeld resultieren auch hier einstufige und adiabatische Schaltprozesse für die Übergänge $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ mit verschwindend geringer Obertonanregung, während der Populationstransfer zwischen $|00\rangle$ und $|01\rangle$ komplett vermieden wird. Die Güte der induzierten Transformationen, hinsichtlich des gewünschten Populationstransfers, liegt in allen vier Fällen bei nahezu 100%.

Das globale NOT-Gatter hingegen muss beide lokalen NOT-Gatter in sich vereinen. Die stark unterschiedlichen Übergangsfrequenzen für die optimierten Übergänge

$|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ (750 cm^{-1}) und $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ (630 cm^{-1}) im Acetylen-Modell müssen daher beide im NOT-Laserpuls enthalten sein und die Frequenzverteilung des entsprechenden Laserpulses wird dadurch sehr breit. Die Dauer des optimierten Laserfelds (siehe Abb.3.1 (b)) entspricht mit 990.8 fs der der Qubit-Flips und lokalen NOT-Gatter. Durch einen Faktor $\alpha_0 \leq 1$ wurde der Optimierung allerdings mehr Freiheit bei der Konstruktion des E-Felds gegeben. Es resultiert das in der bisherigen Reihe der Schaltgatter am stärksten modulierte Laserfeld mit der höchsten maximalen Intensität von $2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ des intensivsten, zeitlich in der Mitte des Laserfelds liegenden Subpulses (siehe XFROG-Darstellung in Abb.3.1 (b)). Der Populationstransfer der einzelnen Schaltoperationen verläuft nun nicht mehr direkt, sondern über mehrere Sequenzen, welche durch die aufeinanderfolgenden Subpulse des NOT-Laserfelds getrieben werden. So liegen für die $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ Übergänge hauptsächlich Oszillationen zwischen Ausgangs- und Zielzustand vor. Der $(0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 2)$ -Oberton wird ausgehend von $|01\rangle$ intermediär schwach angeregt. Für die Übergänge $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ liegt eine sehr viel stärkere intermediäre Anregung auch höherer Obertöne bis $(0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 4)$ vor. Dies zeigt, dass die Schaltmechanismen in diesem Zwei-Qubit-System stark vom Zustand des passiven Qubits, das heißt von der unterschiedlichen Lage der ineinander überführten Qubit-Basiszustände in der Schwingungsleiter abhängen. Im vorliegenden 2D Acetylen-Modell ist das globale NOT-Gatter schwieriger zu realisieren als die einzelnen lokalen NOT-Operationen oder das globale CNOT-Gatter. Der erreichte Populationstransfer liegt etwas niedriger bei 95 bis 100 %.

Ein Vergleich der bisher optimierten Laserfelder und der Mechanismen der CNOT- und NOT-Gatter im 2D Acetylen-Modell läßt erste Folgerungen hinsichtlich des Einflusses von Systemparametern, wie die relative energetische Lage der zu schaltenden oder zu unterdrückenden Übergänge, zu. Das CNOT-Gatter ist in diesem Modell mit einer starken Verschiebung der $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ -Anregungsenergie im Vergleich zum $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ -Übergang sehr leicht durch ein einfach strukturiertes Laserfeld zu realisieren. Die gute Auftrennung der Übergangsfrequenzen resultiert aus der Kopplung zwischen den Qubit-Normalmoden. Entsprechend den einfach strukturierten Laserfeldern liegen einfache, direkte Schaltmechanismen mit gut unterdrückter Obertonanregung vor. Im Gegensatz dazu muss für das globale NOT-Gatter in einem solch energetisch weit aufgespaltenen System ein wesentlich breiteres Spektrum an Übergangsfrequenzen abgedeckt werden. Dies liegt der komplexeren Laserfeldstruktur und den entsprechend komplizierteren, mehrstufigen Mechanismen mit intermediär starker Obertonanregung zugrunde.

3.3 CNOT- und NOT-Gatter im 3D Modell

Im 3D Acetylen Modell mit der zusätzlichen IR-inaktiven *trans*-Biegeschwingung verschiebt sich die energetische Lage der Schwingungseigenzustände durch die potentielle Wechselwirkung mit dieser zusätzlichen Koordinate. Daraus resultiert unter anderem die anharmonische Resonanz zwischen den Kombinationszuständen $(0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 4)$ und

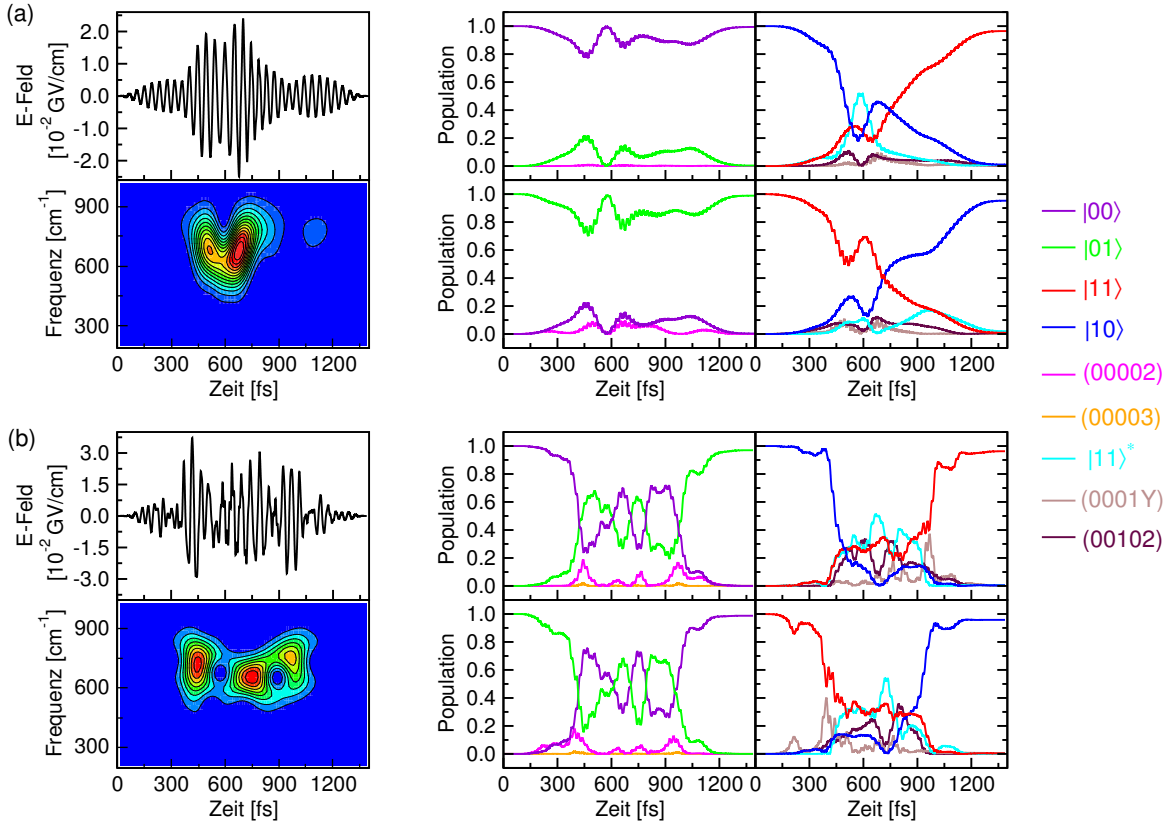


Abbildung 3.3: Optimierte Laserfelder für globalen Populationstransfer im 3D Modell: (a) CNOT und (b) NOT, mit XFROG-Darstellung und Mechanismen in der Zwei-Qubit-Basis. Die Obertöne (0 0 0 1 3) und (0 0 0 1 5) sind in der Darstellung der Mechanismen zu (0 0 0 1 Y) zusammengefasst.

(0 0 1 0 1), wodurch eine modifizierte Definition der Qubit-Basis (wie in Absatz 2.2 besprochen) notwendig wird. Ein weiterer Effekt der Erweiterung des 2D Modells ist, dass die Kopplung zwischen der asymmetrischen CH-Streckschwingung (erstes Qubit) und der *cis*-Biegeschwingung (zweites Qubit) nur noch halb so groß ausfällt, wodurch die Übergangsfrequenzen $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ und $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ ähnlicher sind. Um den Einfluss der niedrigeren Kopplung sowie der dichteren Schwingungsleiter zu untersuchen, werden im 3D Modell jeweils ein globales $CNOT_R$ - und ein globales NOT_R -Laserfeld optimiert.

Für die Optimierung des CNOT-Laserfelds wurde die alternative Konstruktion des Laserfelds verwendet, in der das nach Gleichung (2.9) berechnete Feld als Korrektur des aus dem vorhergehenden Iterationsschritt m resultierenden eingeht (siehe auch Gleichung (1.39)):

$$\varepsilon^{m+1}(t) = \frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \left[\varepsilon^m(t) - \frac{1}{\alpha_1} \cdot \sum_{k=1}^N \text{Im} \{ \langle \psi_{ik}^{m+1}(t) | \psi_{fk}^m(t) \rangle \langle \psi_{fk}^m(t) | \mu | \psi_{ik}^{m+1}(t) \rangle \} \right] \quad (3.1)$$

Für das CNOT wurde $\alpha_0 = 1$ und $\alpha_1 = 1.5$ gesetzt. Damit wird eine große Änderung des Laserfelds in jedem Iterationsschritt ermöglicht, ohne jedoch die Form des letzten Laserfelds komplett zu verlieren. Das optimierte 3D CNOT-Laserfeld ist in Abbildung 3.3 (a) mit seiner XFROG-Darstellung und den Mechanismen aller Schaltvorgänge ausgehend von den vier Qubit-Basiszuständen dargestellt. Die Gesamtdauer des Laserfelds musste im Vergleich zum 2D CNOT auf 1400.0 fs erhöht werden, um einen Populationstransfer von 96-99% zu erreichen. Das 3D CNOT-Gatter zeigt so wie das 2D CNOT-Gatter eine einfache Struktur, jedoch mit einer im Vergleich dazu höheren maximalen Intensität von ca. $8.3 \times 10^{11} \text{ W/cm}^2$, welche sich in der zeitlichen Mitte des Laserfelds von 450 bis 750 fs konzentriert. Die Hauptfrequenz ist gegenüber der des 2D CNOT-Gatters zu höheren Frequenzen hin verschoben (ca. 750 cm^{-1}), was auf die anharmonische Resonanz im 3D Modell und die dadurch stark veränderte energetisch Lage des $|11\rangle$ -Zustands zurückzuführen ist.

Betrachtet man die Wirkung des Laserfelds auf die Zustände $|00\rangle$ und $|01\rangle$, wird hier der Populationstransfer intermediär nicht gänzlich unterdrückt, und erst zum Ende des Laserfelds werden die Ausgangszustände wieder zu annähernd 100 % reproduziert. Auffällig ist auch, dass der intermediäre Populationstransfer von $|01\rangle$ aus (aufgrund der fehlenden zeitlichen Symmetrie des Laserfelds) nicht zeitlich invers zu dem von $|00\rangle$ aus verläuft. Vielmehr ist die Populationsentwicklung in beiden Übergängen quasi identisch. Im Gegensatz zu den Schaltmechanismen die durch das CNOT-Laserfeld im 2D Modell induziert werden, findet der Populationstransfer zwischen $|10\rangle$ und $|11\rangle$ nicht mehr adiabatisch und in einem Schritt statt. Neben den Oszillationen zwischen Ausgangs- und Zielzustand werden intermediär jedoch weniger die Obertöne der *cis*-Biegeschwingungsmode besetzt, sondern die Population wird zu 20-50 % in den resonanten $|11\rangle^*$ -Zustand ausgelagert. Als eine weitere Besonderheit des 3D Modells nehmen auch Zustände der durch die anharmonische Resonanz zugänglichen *cis*-Biegeschwingungsleiter der Kombinationsmoden $(0\ 0\ 0\ 1\ Y)$ mit $Y = 3, 5$ teil. Dies bedeutet, dass alle über eine Lasereinwirkung ansprechbaren Anregungspfade durch den OCT-Algorithmus zur Erzeugung der gewünschten Zielzustände ausgeschöpft werden.

Das globale 3D NOT-Gatter wurde wieder mit der ursprünglichen Methode der Erzeugung eines komplett neuen Laserfelds in jedem Iterationsschritt (Gl.(2.9)) optimiert. Die Gesamtzeit des Laserfelds wurde dabei im Vergleich zum NOT-Gatter im 2D Modell auf 1387.1 fs erhöht, der Parameter α_0 betrug 1.5. Das resultierende Laserfeld zeigt eine deutlicher ausgeprägte Struktur von drei zeitlich symmetrisch angeordneten Subpulsen. Die Frequenzverteilung des NOT-Pulses ist mit Anteilen von ca. 300 bis 900 cm^{-1} , wie im Fall des 2D NOT-Gatters, relativ breit. Der globale 3D NOT-Laserpuls ist mit einer Maximalintensität von $1.8 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ der energiereichste der in dieser Reihe vorgestellten Schaltpulse.

Anhand der Schaltmechanismen ausgehend von den vier Qubit-Basiszuständen, welche zusammen mit dem optimierten Laserfeld in Abbildung 3.3 (b) dargestellt sind, erkennt man, dass die geringen E-Feld-Oszillationen während der ersten und letzten 300 fs kaum Populationstransfer bewirken. Die Übergänge zwischen $|00\rangle$ und $|01\rangle$ bzw.

$|10\rangle$ und $|11\rangle$ beginnen mit dem ersten intensiven Subpuls bei ca. 400 fs und werden durch den letzten intensiven Subpuls bei ca. 1000 fs vervollständigt. Dabei läuft der Populationstransfer zwischen den Zuständen $|00\rangle$ und $|01\rangle$ hauptsächlich über Oszillationen zwischen Ausgangs- und Zielzustand ab, während die Obertonanregung eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Ausgehend von den Qubit-Basiszuständen $|10\rangle$ und $|11\rangle$ liegt dagegen hauptsächlich eine Anregung des Obertons $(0\ 0\ 1\ 0\ 2)$ und des resonanten Zustands $|11\rangle^*$ vor. Die Zustände der über die anharmonische Resonanz adressierbaren $(0\ 0\ 0\ 1\ Y)$ -Leiter spielen besonders am Ende bzw. zu Beginn des Schaltmechanismus, ausgehend von $|10\rangle$ bzw. $|11\rangle$ eine große Rolle und werden kurzzeitig bis zu fast 40 % besetzt. Die Mechanismen der Hin- und Rücktransformation zeigen hier sowohl mehr zeitliche Symmetrie als auch mehr Ähnlichkeit untereinander als die der CNOT-Operation.

3.4 Die globale Hadamard-Transformation im 3D Modell

Eine globale Hadamard-Transformation stellt die komplizierteste mögliche Schaltepeoperation (im Rahmen des Molekularen Quantencomputings) dar, da im Vergleich zu den Qubit-Flip-Gattern NOT und CNOT nicht nur der selektive Populationstransfer sondern auch die relative Phase zwischen zwei Qubit-Basiszuständen kontrolliert und werden muss. Dazu müssen doppelt so viele Schwingungsübergänge optimiert werden.

Hier wird die Realisierbarkeit dieses äußerst komplexen globalen Quantengatters auf dem ersten Qubit, welches durch die asymmetrische CH-Streckschwingung kodiert wird, getestet. Die *cis*-Biegeschwingung übernimmt jetzt die Rolle des passiven Qubits. Die folgenden acht Übergänge sind für das globale Hadamard-Gatter auf dem ersten Qubit relevant:

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

Unter Verwendung einer Kombination des Standard-MTOCT-Algorithmus mit jeweils neu erzeugtem Laserfeld (Gleichung (2.9)) und anschließender Nachoptimierung laut der Konstruktionsgleichung (3.1) mit $\alpha_0 = 0.5$ (und $\alpha_1 = 1$) wird ein Laserfeld erhalten, welches alle acht Übergänge mit einer Güte von ≥ 93 % verwirklicht. Es ist mit 1598.5 fs noch etwas länger und hat eine viel kompliziertere Form als die vorgestellten 3D NOT_R- und CNOT_R-Pulse (siehe Abbildung 3.4). Außerdem ist die maximale Laserfeld-Intensität mit 6.7×10^{12} W/cm² um einen Faktor vier höher als die der CNOT_R- und NOT_R-Pulse. Die XFROG Analyse des optimierten Laserpulses zeigt drei gut getrennte Frequenzanteile, deren Überlagerung zu der komplexen Pulsstruktur führt. Ein Maximum des Spektrums liegt bei ca. 250 cm⁻¹, ein erheblich weniger

ausgeprägtes Maximum bei ca. 1900 cm^{-1} , und der Hauptanteil ist bei der Übergangsfrequenz von ca. 3600 cm^{-1} der anzuregenden asymmetrischen CH-Streckschwingung zu finden (siehe Abb.3.4, unten).

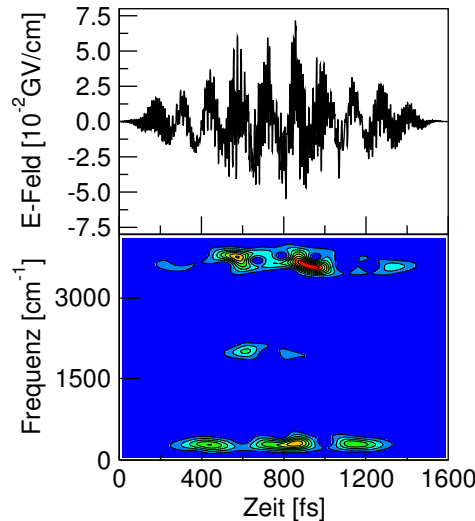


Abbildung 3.4: Optimierte Laserfeld für das globale Hadamard-Gatter auf dem ersten Qubit im 3D Modell, mit XFROG-Analyse.

Die erfolgreiche Optimierung eines speziell geformten Laserfelds, welches diese komplexeste aller Schaltoperationen auch im 3D Acetylen-Modell ermöglicht, zeigt, dass in naher anharmonischer Resonanz neben dem erwünschten Populationstransfer auch die Einstellung einer bestimmten relativen Phase zwischen den Qubit-Basiszuständen in einer Überlagerung kontrolliert werden kann. Die äußerst komplizierte Struktur des Hadamard_d-Laserfelds wirft allerdings die Frage nach der Bedeutung und der Entstehung der intensiven Frequenzanteile, welche nicht der Anregungsfrequenz der asymmetrischen CH-Streckschwingung entsprechen, auf. Eine detaillierte Analyse des optimierten Laserfelds nach seinen Frequenzanteilen sowie der Schaltmechanismen folgt im nächsten Kapitel im Rahmen der Untersuchungen zur experimentellen Realisierbarkeit optimierter Schaltgatter.

3.5 Fazit: Schaltgatter steigender Komplexität

Die aus der Optimierung von Laserfeldern für logische Schalt-Operationen mit sukzessiver Steigerung der Kontroll-Anforderungen und dem Vergleich der Mechanismen der globalen NOT- und CNOT-Gatter im 2D und 3D Acetylen-Modell gewonnenen Erkenntnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Sowohl das selektive Schalten eines bestimmten Übergangs zwischen zwei Qubit-Basiszuständen als auch die lokale NOT-Operation, welche ebenfalls den inversen

Schaltprozess bewirkt, können prinzipiell mit einfach strukturierten Laserfeldern realisiert werden.

- Für die richtige Implementierung des globalen Populationstransfers eines bestimmten Schaltgatters muss der Einfluss des passiven Qubits über die Systeminhärente Kopplung zwischen den Qubit-Normalmoden berücksichtigt werden. Die im Fall der 2D und 3D Acetylen-Modelle sehr starke Kopplung zwischen den beiden Qubit-Normalmoden ist für die Implementierung eines globalen CNOT-Gatters günstig, da der zu schaltende Übergang von dem zu unterdrückenden Übergang energetisch gut getrennt ist. Für die Realisierung eines globalen NOT-Gatters ist es dagegen nicht von Vorteil, wenn die zu schaltenden Übergänge, wie in den vorliegenden Modellen, stark unterschiedliche Anregungsfrequenzen benötigen.
- Die Laserfelder der globalen CNOT- und NOT-Gatter und deren Mechanismen im 3D Modell zeigen im Vergleich zu denen des 2D Modells eine nur leicht erhöhte Komplexität, welche vor allem auf das Vorhandensein und die intermediäre Besetzung zusätzlicher, über die anharmonische Resonanz zugänglicher Schwingungszustände zurückzuführen ist. Unerwünschter Netto-Populationstransfer in Zustände in naher anharmonischer Resonanz zu Qubit-Basiszuständen kann durch die spezielle Form der optimierten Laserfelder unterdrückt werden.

Die zentrale Aussage dieser Untersuchungen ist, dass alle durch Laseranregung mit einer bestimmten Polarisation zugänglichen Eigenzustände und die entsprechenden Pfade in der Schwingungsleiter zur Kontrolle des molekularen Qubit-Systems und zur Realisierung der Quantengatter verwendet werden können. Die Komplexität der Quantengatter hängt somit entscheidend von den vorhandenen Pfaden und damit von den molekularen Eigenschaften ab. Eine systematische Analyse der molekularen Eigenschaften, welche die energetische Lage der relevanten Schwingungseigenfunktionen bestimmen, wäre somit eine wertvolle Grundlage für die Wahl eines zur Implementierung des Molekularen Quantencomputings geeigneten Moleküls. Sie wird in Kapitel 5 vorgestellt und besprochen.

4

Realisierbarkeit optimierter Laserfelder im Experiment

Von grundlegender Bedeutung für das Molekulare Quantencomputing ist die experimentelle Realisierbarkeit der Laserfelder, welche die elementaren Quantengatter auf den in Schwingungseigenfunktionen kodierten Qubits induzieren. Bisher wurde als direkte Schnittstelle zum Experiment die Maskenfunktion für ein Shapen im Frequenzraum, aus der Anpassung eines Gauß-förmigen Profils an die Frequenzverteilung der optimierten Laserfelder, berechnet [105, 103, 102]. Die Maskenfunktion liefert darüberhinaus auch eine gute Darstellung der Komplexität der Laserfelder. In Tabelle 4.1 ist die benötigte Pixel-Anzahl sowie die Auflösung eines Pixels der für die globalen Schaltgatter im 2D und 3D Acetylen-Modell nach Gleichung 1.31 berechneten Maskenfunktionen aufgelistet. Die Maskenfunktionen der Schaltgatter im 3D Modell sowie die Fourier-limitierten Ausgangspulse sind in Anhang in den Abbildungen 10.2 und 10.3 dargestellt (für die Maskenfunktionen der Quantengatter im 2D Modell siehe [103]).

Während die CNOT- und NOT-Gatter hinsichtlich der Pixel-Anzahl und der benötigten Auflösung durch direktes Shapen prinzipiell leicht zu verwirklichen wären, existieren für den benötigten Frequenzbereich im mittleren Infrarot erst seit kurzem die entsprechenden Möglichkeiten für die Implementierung der Maskenfunktion [106]. Für die Quantengatter, die im Rahmen des bisher vorgeschlagenen Konzepts des Molekularen Quantencomputings alle im IR-Bereich schalten, musste daher auch über alternative Methoden zur experimentellen Realisierung der Laserfelder nachgedacht werden. Dazu wurden die optimierten Laserfelder in der Frequenz- und in der Zeitdomäne in einfachere Subpulse zerlegt. Dies ermöglicht ebenfalls eine Identifizierung von Zusammenhängen zwischen Eigenschaften der Schallaserfelder und der Kontrolle der Schaltprozesse im Molekül.

Gatter	Anzahl Pixel	Auflösung [cm^{-1} /Pixel]
2D CNOT _R	38	42
2D NOT _R	65	34
3D CNOT _R	64	24
3D NOT _R	75	24
3D H _d	471	21

Tabelle 4.1: Pixelanzahl und Auflösung der Maskenfunktionen der globalen Schaltgatter im 2D und 3D Acetylen-Modell.

4.1 Zerlegung eines Hadamard-Pulses im Frequenzraum

Das 3D Hadamard-Gatter benötigt eine Maske mit 471 Pixeln und einen 10 fs (FWHM) langen Ausgangspuls, der einen Frequenzbereich von ca. 50 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} abdeckt. Es ist damit der generell am schwierigsten zu realisierende speziell geformte Laserfeld. Aus der spektralen Fouieranalyse bzw. dem komplexen Spektrum $\tilde{\varepsilon}(\Omega)^+$ lassen sich die einzelnen Frequenzbereiche herausgreifen und durch eine inverse Fouriertransformation in die Zeitdomäne zurücktransformieren (siehe Kapitel 1.3). Man erhält dadurch mehrere Laserpulse wesentlich geringerer Komplexität mit unterschiedlichen Trägerfrequenzen, welche bei einer Überlagerung wieder das ursprüngliche Laserfeld ergeben.

Die drei Subpulse, die aus den spektralen Anteilen des Hadamard-Laserfelds bei 250 cm^{-1} , 1900 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} rekonstruiert wurden, sind in Abbildung 4.1 (c) gezeigt. Wie schon im Spektrum des optimierten Laserpulses (Abbildung 4.1 (b)) zu sehen, ist die maximale Feldstärke des 250 cm^{-1} -Subpulses gleich der des 3600 cm^{-1} -Subpulses. Die Frequenzanteile bei 1900 cm^{-1} und der entsprechende Subpuls sind wesentlich weniger intensiv. Die hauptsächlichen Charakteristika des optimierten Laserfelds lassen sich bereits durch eine Überlagerung der 250 cm^{-1} - und 3600 cm^{-1} -Subpulse rekonstruieren, wie es in Abbildung 4.1 (c) gezeigt ist. Die Rolle des 3600 cm^{-1} -Anteils ist klar, er entspricht der Anregungsfrequenz der asymmetrischen CH-Streckschwingung und treibt den Populationstransfer zwischen $|00\rangle$ und $|10\rangle$ sowie $|01\rangle$ und $|11\rangle$. Es stellt sich nun die Frage nach der Bedeutung der beiden niederfrequenten Anteile für die Kontrolle des globalen Populationstransfers. Dies wird anhand der induzierten Mechanismen untersucht.

Es zeigt sich, dass der 1900 cm^{-1} -Subpuls für die Rekonstruktion des Hadamard-Gatters vernachlässigt werden kann, da er den Populationstransfer kaum beeinflusst. Die in Abbildung 4.2 gezeigten Mechanismen beschreiben den Populationstransfer für die Wirkung des aus den Frequenzanteilen bei 250 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} rekonstruierten Laserfelds (farbig) im Vergleich zu denen des optimierten Hadamard-Laserfelds (in beige im Hintergrund, nur sichtbar falls Abweichungen vorliegen).

Um die Übergänge $|00\rangle \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle)$ und $|10\rangle \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |10\rangle)$ korrekt zu schalten, wird sogar nur der 3600 cm^{-1} -Subpuls benötigt. Die Graphen (a)-(d) der

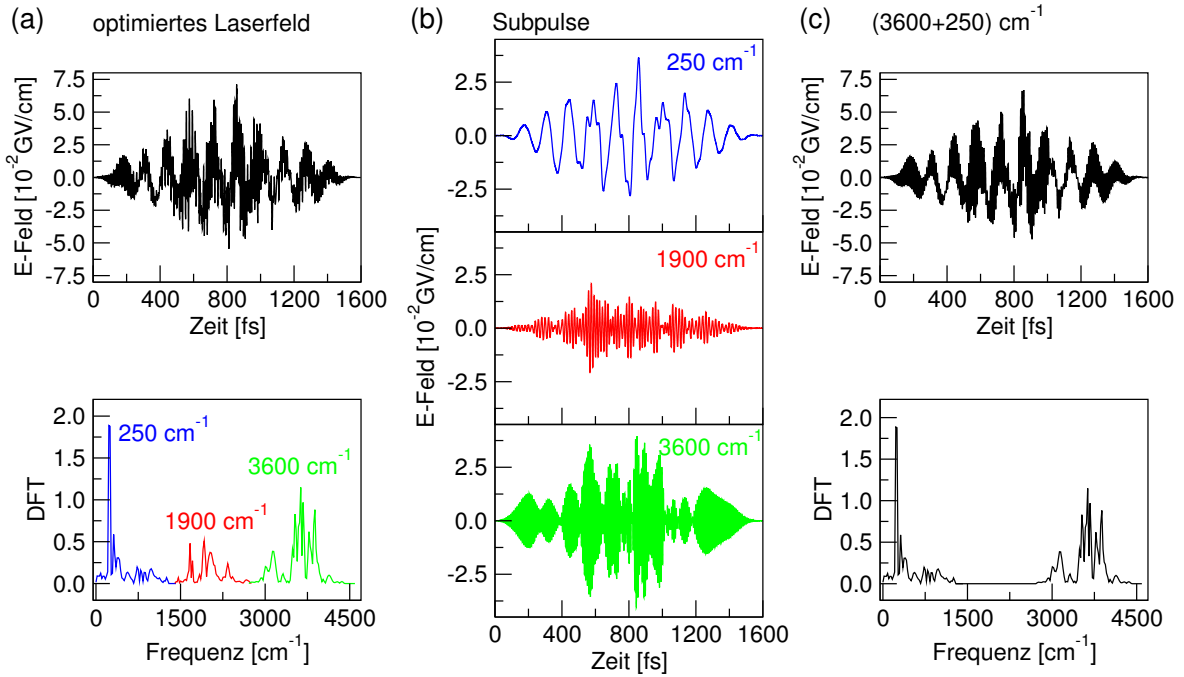


Abbildung 4.1: Spektrale Zerlegung des optimierten H_d -Laserfelds im 3D Acetylen-Modell. (a) Optimiertes E-Feld mit den drei spektralen Anteilen. (b) Sequenz der drei den unterschiedlichen Spektralbereichen entsprechenden Subpulse. (c) Rekonstruierter Puls aus den Subpulsen mit Trägerfrequenzen 250 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} .

Abbildung 4.2 zeigen die Mechanismen des Populationstransfers ausgehend von den Zuständen $|00\rangle$, $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle)$, $|10\rangle$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |10\rangle)$. Außer den beiden Qubit-basiszuständen $|00\rangle$ und $|10\rangle$ wird der Oberton (00201) der Streck-Schwingungsleiter intermediär schwach besetzt. Hier ist kein Unterschied im Vergleich zu dem durch das optimierte Laserfeld bewirkten Populationstransfer zu erkennen.

Die Frequenzanteile um 250 cm^{-1} werden erst für das korrekte Schalten der Übergänge $|01\rangle \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |11\rangle)$ und $|11\rangle \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle - |11\rangle)$ wichtig, deren Mechanismen in Abbildung 4.2 (e)-(h) gezeigt sind. Der 250 cm^{-1} -Subpuls bewirkt dabei eine intermediäre Auslagerung der Population in Obertöne und Kombinationszustände der *cis*- und *trans*-Biegeschwingungen (0 0 0 X Y), hauptsächlich in (0 0 0 2 3), (0 0 0 3 2) und (0 0 0 0 5), welche in der Schwingungsleiter im energetischen Abstand von ca. 200-300 cm^{-1} relativ zu den beiden Zuständen $|11\rangle$ und $|11^*\rangle$ liegen (siehe auch Abbildung 2.2, 3D Modell).

Die beiden Subpulse mit Frequenzen von 250 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} müssen zur erfolgreichen Implementierung des Quantengatters so überlagert werden, dass sie die gewünschte logische Operation bewirken. Wichtige Aspekte im Hinblick auf die Rekonstruktion des globalen Hadamard-Laserfelds aus Subpuls unterschiedlicher Frequenzen im Experiment sind die zeitliche Überlagerung der beiden Subpulse und ihre relative Phase. Für die richtige Interferenz der Pfade ist es essentiell, dass beide Sub-

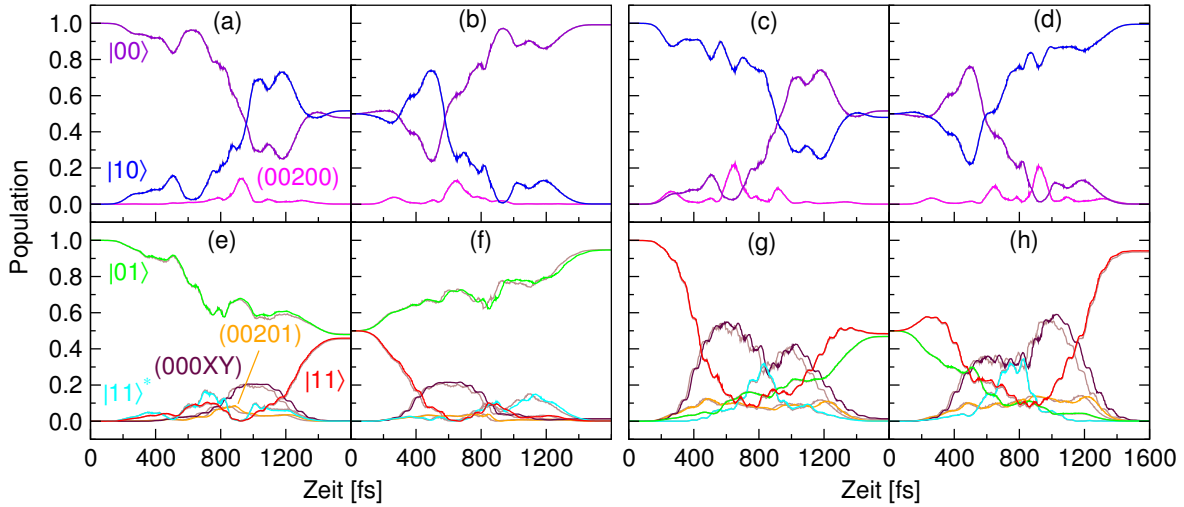


Abbildung 4.2: Mechanismen der Hadamard-Transformationen mit dem zusammengesetzten Laserfeld ohne die mittlere Frequenz bei 1900 cm^{-1} (farbig) und mit dem originalen optimierten Laserfeld (grau).

pulse in exakt dem selben Zeitfenster mit dem System wechselwirken. Der Einfluss der relativen Phase auf die Güte des Populationstransfers ist noch zu klären.

Dazu werden 250 cm^{-1} -Pulse mit der gleichen Einhüllenden und Trägerfrequenz, jedoch unterschiedlichen *Carrier-Envelope* Phasen φ_{CEP} erzeugt (siehe hierzu Gleichung (1.29)) und mit dem 3600 cm^{-1} -Subpuls überlagert. Die Phase des aus dem optimierten H_d -Laserfeld erzeugten 250 cm^{-1} -Subpulses beträgt $\varphi_{\text{CEP}} = \pi$. Es wurden stichprobenartig drei davon verschiedene φ_{CEP} von 0π , 0.637π und 1.246π getestet. Abbildung 4.3 (a) und (b) zeigt die Subpulse und das rekonstruierte H_d -Laserfeld für $\Delta\varphi_{\text{CEP}} = 0\pi - \pi = -\pi$ und $\Delta\varphi_{\text{CEP}} = 0.637\pi - \pi = -0.363\pi$. Die Verschiebung der relativen Phase $\Delta\varphi_{\text{CEP}}$ bezieht sich hierbei auf die ursprüngliche CEP des 250 cm^{-1} -Subpulses. Die entsprechenden Mechanismen sind in Abbildungen 4.3 (c) und (d) dargestellt.

Eine Verschiebung der relativen Phase von $\Delta\varphi_{\text{CEP}} = -\pi$ hat auf den Populationstransfer keine Auswirkung, dieser verläuft praktisch identisch zu dem der ursprünglichen Überlagerung mit $\Delta\varphi_{\text{CEP}} = 0\pi$. Für eine Verschiebung der relativen Phase um $\Delta\varphi_{\text{CEP}} = -0.363\pi$ erkennt man lediglich leichte Abweichungen im intermediären Populationstransfer, welche zu einer Veränderung der Population in der erzeugten Überlagerung um maximal 1% führt. Dasselbe gilt für eine Verschiebung der relativen Phase um $\Delta\varphi_{\text{CEP}} = 0.246\pi$ (nicht dargestellt). Es werden hauptsächlich die schnellen Oszillationen mit der doppelten Frequenz der antreibenden Laserfelder, die dem Populationsverlauf aufgeprägt sind, phasenverschoben (siehe Zoom in Abbildung 4.3 (d)), was zu den geringen Abweichungen führt. Die beiden Subpulse wirken auf unterschiedlichen Zeitskalen und auf jeweils verschiedenen Ausschnitten der Schwingungsleiter im 3D Acetylen-Modell: der 3600 cm^{-1} -Subpuls treibt die Übergänge innerhalb der

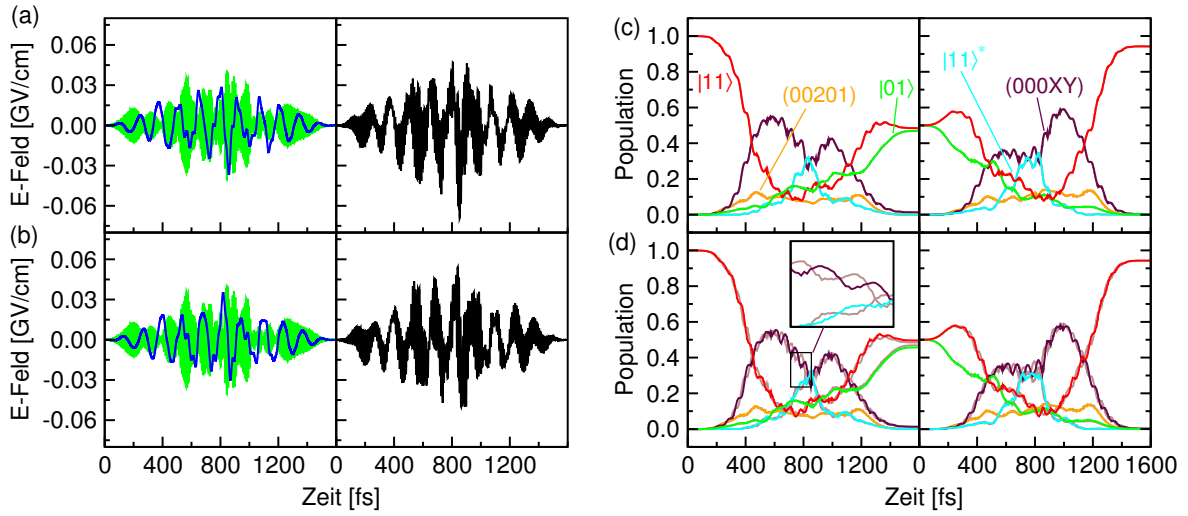


Abbildung 4.3: Links: Subpulse mit verschiedener relativer Phase und die daraus zusammengesetzten Laserfelder. $\Delta\varphi_{\text{CEP}}$ bezieht sich im Folgenden auf die Verschiebung der CEP des 250 cm^{-1} -Subpulses relativ zu seiner ursprünglichen CEP von π . (a) $\Delta\varphi_{\text{CEP}} = -\pi$, (b) $\Delta\varphi_{\text{CEP}} = -0.363\pi$. Rechts: Mechanismen der Übergänge $|11\rangle \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle - |11\rangle)$: (c) $\Delta\varphi_{\text{CEP}} = -\pi$ und (d) $\Delta\varphi_{\text{CEP}} = -0.363\pi$ im Vergleich zu dem mit $\Delta\varphi_{\text{CEP}} = 0$ π (grau).

Qubit-Basis und der Oberton-Leitern der asymmetrischen CH-Streckmode, während der 250 cm^{-1} -Subpuls die über die anharmonische Resonanz zwischen $|11\rangle$ und $|11\rangle^*$ zugänglichen Kombinationsmoden der Biegeschwingungen anspricht.

Zusammenfassend lassen sich anhand der Untersuchung des optimierten H_d -Laserfelds und der dadurch induzierten Schaltmechanismen die gleichen Aussagen ableiten, wie aus dem Vergleich der CNOT_R - und NOT_R -Operationen im 2D und 3D Acetylen-Modell. Die Qubit-Basiszustände müssen selektiv geschaltet werden, und hierzu können alle über eine Laserwechselwirkung zugänglichen Pfade verwendet werden. Öffnen sich durch ein Vorliegen von anharmonischen Resonanzen zusätzliche Wege in der Schwingungsleiter, so können auch diese einen so entscheidenden Beitrag zum Schaltmechanismus leisten, dass das optimierte Laserfeld mehrere Frequenzbereiche abdeckt. In dem Beispiel des H_d -Pulses ist dies die Obertonleiter $(0\ 0\ 0\ X\ Y)$, welche durch den 250 cm^{-1} -Puls adressiert wird. Andererseits wird durch den MTOCT-Algorithmus auch nicht automatisch ein einfaches Laserfeld für die Realisierung eines globalen Quantengatters gefunden. So können beispielsweise auch Frequenzen von Pfaden im Laufe des iterativen Prozesses auftauchen, welche nicht maßgeblich an der Erzeugung des gewünschten Zustands beteiligt sind (die 1900 cm^{-1} -Frequenz im Fall des H_d -Gatters). Die optimierten Laserfelder weisen bei Beteiligung mehrerer unterschiedlicher Frequenzbereiche eine dementsprechend komplexe Struktur auf.

4.2 Zeitliche Zerlegung von Pulszügen

Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, existierten zur Zeit der Anfertigung dieser Dissertation noch keine optischen Materialien mit denen es möglich ist Laserfeldern im Infrarot-Bereich eine Intensitäts- bzw. Phasenmodulation in der Frequenzdomäne aufzuprägen. Erst kürzlich wurde publiziert, wie speziell geformte IR-Laserpulse direkt durch „akusto-optische Modulation“ (AOM) erzeugt werden können [106]. Bis dato war die Konstruktion von speziellen Pulsformen durch sogenanntes „Indirektes Shapen“ die einzige Realisierungsmöglichkeit im IR-Bereich. Bei diesem Verfahren werden Pulse in einem zugänglichen Frequenzbereich geformt und ihre spezielle Modulation durch einen nichtlinearen Prozess in den gewünschten Frequenzbereich übertragen (DFM, NOPA). Der Transfer von Intensitäts- und Phasenmodulation wurde für einfache Pulszüge mit definierter zeitlicher Abfolge, bestimmten relativen Phasen und unterschiedlichen Frequenzen demonstriert [107, 108, 109]. Im Folgenden werden die bisher optimierten CNOT-Gatter nach diesen Gesichtspunkten untersucht. Die allgemeine Formel für die Rekonstruktion der Schaltlaserfelder aus zeitlich aufeinanderfolgenden und teilweise überlappenden Subpulsen lautet:

$$\varepsilon_{\text{ges}}(t) = \sum_k \varepsilon_{0,k} e^{-((t-t_{0,k})/\tau_{G,k})^2} \cos [(\omega_{0,k} - \delta_{\text{chirp},k}(t - t_{0,k}))(t - t_{0,k}) + \varphi_{\text{CEP},k}]. \quad (4.1)$$

Für jeden der k Subpulse können unabhängig die folgenden Parameter variiert werden:

- der Zeitpunkt maximaler elektrischer Feldstärke $t_{0,k}$ und die Pulsdauer (FWHM) $\tau_{G,k}$
- die maximale elektrische Feldstärke $\varepsilon_{0,k}$
- die Trägerfrequenz $\omega_{0,k}$ und gegebenenfalls ein Frequenz-Variations-Parameter (*Chirp*) $\delta_{\text{chirp},k}$
- die *Carrier-Envelope*-Phase $\varphi_{\text{CEP},k}$, welche die „absolute“ Phase zum Zeitpunkt $t_{0,k}$ des E-Feld-Maximums festlegt

Die Einhüllende der Subpulse wird immer Gauß-förmig gewählt¹. Es sollen zunächst die Parameter $t_{0,k}$, $\varepsilon_{0,k}$ und $\omega_{0,k}$ sowie die Phasen $\varphi_{\text{CEP},k}$ für eine Anpassung verwendet werden. Die Möglichkeit der Erzeugung von „*gechirpten*“ Subpulsen wird noch außer Acht gelassen.

Ein vielversprechendes Beispiel, an dem die Pulsrekonstruktion und eine mögliche experimentelle Realisierung im Detail gezeigt werden soll, ist das 2D CNOT-Laserfeld. Wie in Abbildung 3.2 (a) (Kapitel 3.2) in der XFROG-Darstellung zu erkennen ist, besteht es aus zwei zeitlich leicht überlappenden Subpulsen der gleichen

¹Das Intensitätsprofil einfacher Laserpulse im Experiment ist nicht darauf festgelegt, bzw. weicht meist durch die optischen Elemente oder Gitter im experimentellen Aufbau von seiner idealen Form ab.

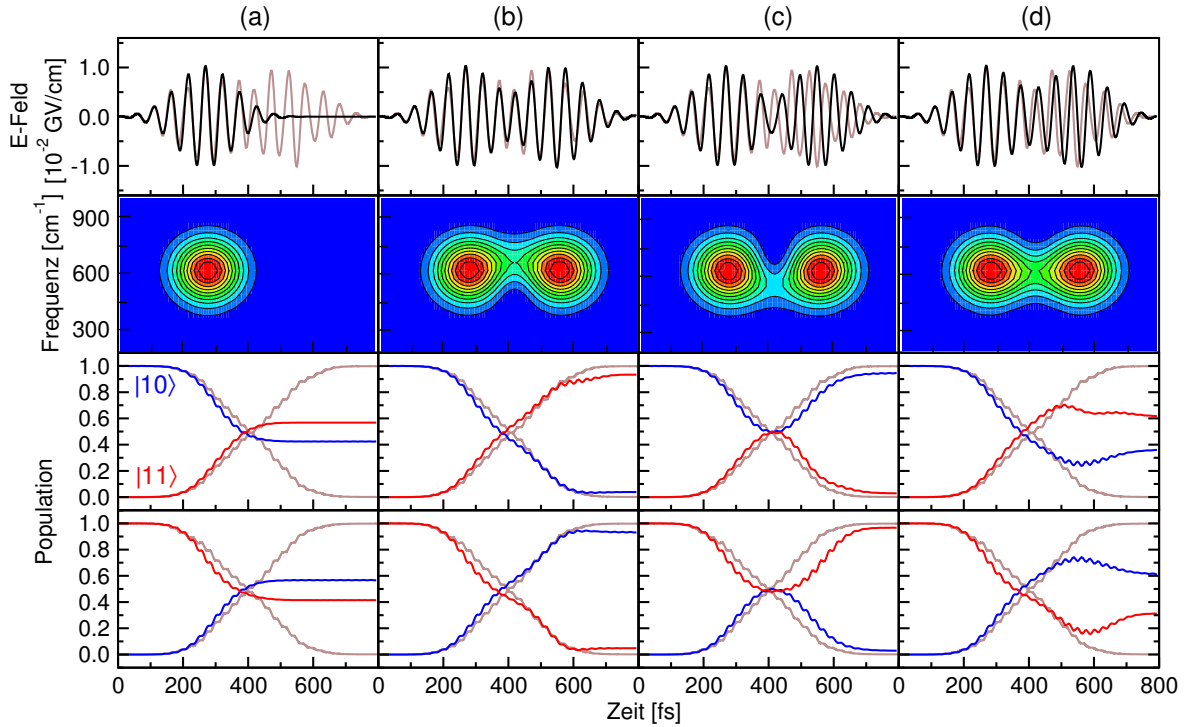


Abbildung 4.4: Rekonstruktion des 2D CNOT-Gatters aus zwei Fourier-limitierten Subpulsen mit Gauß-förmiger Einhüllender und die auf $|10\rangle$ und $|11\rangle$ induzierten Schaltprozesse. (a) Ein Subpuls, (b) zwei Subpulse mit $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)} = \pi$, (c) zwei Subpulse mit $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)} = 0 \pi$, (d) zwei Subpulse mit $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)} = 0.5 \pi$. Die Populationsentwicklung ist jeweils beige mit der des originalen optimierten CNOT-Gatters hinterlegt.

Maximalintensität und gleicher Trägerfrequenz. Für die Rekonstruktion werden Gauß-förmige Laserfelder mit einer Halbwertsbreite $\tau_{G,1} = \tau_{G,2} = 147$ fs und einer Trägerfrequenz von $\omega_{0,1} = \omega_{0,2} = 631 \text{ cm}^{-1}$ gewählt, die mit einer zeitlichen Verzögerung $\Delta t_{0(1,2)} = t_{0,2} - t_{0,1} = 280.2$ fs mit dem Molekül wechselwirken. Der erste dieser Subpulse ist in Abbildung 4.4 (a) abgebildet. Er bewirkt, wie in der Populationsentwicklung für $|10\rangle$ und $|11\rangle$ zu sehen ist, eine Besetzung des jeweiligen Zielzustands von ca. 60 %. Die Qubit-Basiszustände $|00\rangle$ und $|01\rangle$ werden aufgrund der guten Auftrennung der Übergangsfrequenzen im 2D Modell kaum von diesem Laserpuls beeinflusst, hier soll durch ein CNOT-Gatter auch kein Populationstransfer stattfinden. In den Abbildungen 4.4 (a) bis (d) sind die Mechanismen ausgehend von $|00\rangle$ und $|01\rangle$ dementsprechend nicht gezeigt.

Das optimierte CNOT_R -Laserfeld lässt sich aus einem Doppel-Pulszug mit den absoluten Phasen $\varphi_{\text{CEP},1} = 0\pi$ und $\varphi_{\text{CEP},2} = \pi$ bis auf kleine Abweichungen im Intensitätsprofil fast exakt rekonstruieren, wie in Abbildung 4.4 (b) zu erkennen ist. Die Mechanismen der rekonstruierten Pulszüge sind jeweils mit denen des optimierten CNOT-Laserfelds in beige hinterlegt. Der durch dieses rekonstruierte Laserfeld induzierte Populationstransfer (ausgehend von $|10\rangle$ und $|11\rangle$) liegt bei mehr als 93%. Die ge-

naue Form der Einhüllenden hat somit nur einen geringen Einfluss auf den induzierten Populationstransfer. Weitere Rekonstruktionstests zeigten, dass der Populationstransfer unabhängig von der Phase (CEP) des gesamten Laserfelds ist. In Tabelle 10.1 im Anhang finden sich alle Rekonstruktionsversuche mit den getesteten Parametern und den Güten der Schaltprozesse $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$. Der entscheidende Faktor zur Realisierung der richtigen Schaltprozesse ist die relative Phase $\Delta\varphi_{1,2}$ zwischen den beiden Subpulsen. Sie wird durch die Differenz der CEP der beiden Subpulse $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)}$ und durch die zeitliche Verzögerung $\Delta t_{0(1,2)}$ zwischen den beiden Subpulsen bestimmt:

$$\Delta\varphi_{1,2} = \Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)} + \omega_{0,1}\Delta t_{0(1,2)}. \quad (4.2)$$

Um die Effekte beider Parameter zu verdeutlichen werden im Folgenden einige Beispiele genauer besprochen.

Konstante zeitliche Verzögerung $\Delta t_{0(1,2)}$ und verschiedene $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)}$ — In Abbildung 4.4 (c) und (d) sind Rekonstruktionsversuche mit von π verschiedenen $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)}$ bei einer konstanten zeitlichen Verzögerung von 280.2 fs, sowie ihre Wirkung auf die zu schaltenden Zustände $|10\rangle$ und $|11\rangle$, der besten Rekonstruktion (Abbildung 4.4 (b)) gegenübergestellt. Für $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)} = 0 \pi$ bewirkt der zweite Gauß-Puls, statt einer Vervollständigung der gewünschten Schaltprozesse das Gegenteil und damit eine Wiederherstellung der Ausgangszustände $|10\rangle$ und $|11\rangle$. Auch bei einer Verschiebung der Phase auf $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)} = 0.5 \pi$ liegt lediglich ein unvollständiger Populationstransfer in die Zielzustände vor. Die Restpopulation verbleibt hauptsächlich in den Ausgangszuständen. Der diesem Phänomen zugrunde liegende physikalische Vorgang wird später bei der Untersuchung der Phasenentwicklung und Phasenkontrolle genauer untersucht und besprochen. Vergleicht man die XFROG-Darstellungen in den Abbildungen 4.4 (b) bis (d) mit der des optimierten Laserfelds (Abbildung 3.2 (a)), so fällt auf, dass für die beste Rekonstruktion wie für das optimale Laserfeld die Hauptfrequenz zwischen den beiden Subpulsen etwas ansteigt. Dies ist bei keinem der anderen Rekonstruktionsversuche zu finden, dort sinkt die Trägerfrequenz durch Interferenzeffekte mehr oder weniger stark ab.

Verschiedene zeitliche Verzögerungen $\Delta t_{0(1,2)}$ und konstantes $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)}$ — Da die relative Phase zwischen den beiden Subpulsen auch von der zeitlichen Entwicklung des ersten Laserpulses bis zum „Eintreffen“ des nachfolgenden Subpulses abhängt, wurden ebenfalls verschiedene zeitliche Verzögerungen zwischen den beiden Subpulsen untersucht. Die richtige relative Phase $\Delta\varphi_{1,2}$ kann hier reproduziert werden, indem bei konstanten $\varphi_{\text{CEP},1}$ und $\varphi_{\text{CEP},2}$ die zeitlichen Pulsmitten $t_{0,1}$ und $t_{0,2}$ um jeweils ganzzahlige Vielfache der Schwingungsperiode $2\pi/\omega_{0,1}$ des ersten Laserfelds gegeneinander verschoben werden. In der besten Rekonstruktion des optimierten Laserfelds ist $\omega_{0,1} \Delta t_{0(1,2)} = 5.309 \cdot 2\pi$. Die Abbildung 4.5 zeigt vier Rekonstruktionsversuche mit einer konstanten CEP-Differenz $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)} = \pi$ und ansteigenden zeitlichen Verzögerungen $\Delta t_{0(1,2)}$ der beiden Gauß-förmigen Subpulse.

Das in Abbildung 4.5 (a) gezeigte Laserfeld ist im Vergleich zur besten Rekonstruktion mit einer geringeren zeitlichen Verzögerung der Subpulse von 174.6 fs

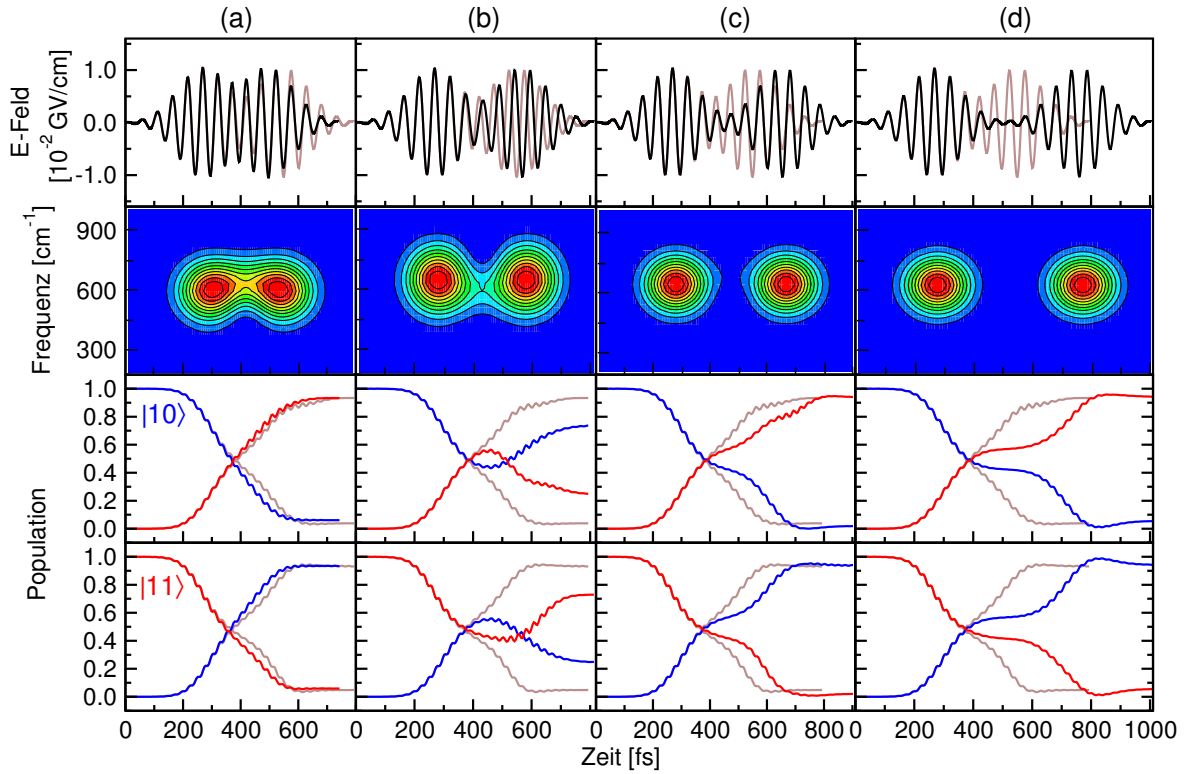


Abbildung 4.5: Rekonstruktionsversuche des 2D CNOT Pulszugs: verschiedene zeitliche Verzögerungen $\Delta t_{0(1,2)}$ der Subpulse bei gleicher relativer CEP $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)}$.

($n = 3$) erzeugt worden. In der XFROG-Darstellung ist dasselbe intermediäre Ansteigen der Frequenz zwischen den beiden aufeinanderfolgenden Subpulsen zu sehen. Die gewünschten Schaltprozesse $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ verlaufen auch mit diesem insgesamt kürzeren Laserpuls adiabatisch, in einem Schritt und mit hoher Güte. In Abbildung 4.5 ist die Populationsänderung mit der des rekonstruierten CNOT-Laserfelds aus Abbildung 4.4 (b) in beige hinterlegt. Eine zeitliche Verzögerung der Subpulse von 300.0 fs ($\omega_{0,1} \Delta t_{0(1,2)} = 6.184 \cdot 2\pi$) verändert die relative Phase und verschiebt die beiden Subpulse so gegeneinander, dass die Trägerfrequenz zwischen den beiden Pulsen wieder einbricht und die Schaltvorgänge des optimierten CNOT-Gatters nicht reproduziert werden (Abbildung 4.5 (b)).

Die Abbildungen 4.5 (c) und (d) zeigen Versuche, die Subpulse möglichst weit auseinander zu ziehen, so dass sie nicht mehr oder kaum noch überlappen. Die zeitliche Verzögerung der Pulse liegt hier bei 385.8 fs (entspricht $n = 7$) und 491.3 fs (entspricht $n = 9$). Die entsprechenden Schaltprozesse $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ verlaufen weiterhin adiabatisch, jedoch zunehmend in zwei Schritten. Nachdem der erste Subpuls, analog dem einzelnen Gauß-Puls, jeweils ca. die Hälfte der Population in den Zielzustand transferiert hat, vervollständigt der nachfolgende Subpuls nach einem Plateau ohne Populationsänderung den gewünschten Schaltprozess. Beide insgesamt verlängerten Schaltlaserfelder

erreichen dabei eine höhere Güte von $\geq 94\%$ als die optimale Rekonstruktion. Mit zunehmender zeitlicher Verzögerung geht die Korrelation zwischen den beiden Zeitfenstern der System-Laser-Wechselwirkung jedoch verloren, und die Güte des Populationstransfers sinkt für $n = 10$ erstmals auf unter 90% (nicht dargestellt). Die beste Güte wird in diesem Schema mit $\geq 96\%$ für eine Verzögerung von 438.6 fs ($n = 8$) erreicht.

Eine weitere denkbare Möglichkeit, die richtige relative Phase zwischen den beiden Subpulsen zu erhalten, wäre die gleichzeitige Variation beider Parameter, der relativen CEP beider Subpulse $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)}$ und der zeitlichen Verzögerung $\Delta t_{0(1,2)}$. Für steigende $\Delta t_{0(1,2)}$ sollte sich die gleiche Tendenz hinsichtlich der Güte der Schaltgatter zeigen, wie für das Auseinanderziehen ohne Variation von $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)}$.

Das einfach strukturierte 2D CNOT-Gatter könnte in einem Experiment durch einen Pulszug mit zwei einfach geformten Pulsen bestimmter Phasenbeziehung (bei variabler zeitlicher Verzögerung) implementiert werden. Diese sind bereits durch indirektes Shapen, oder sogar durch in einem Mach-Zehnder Interferometer erzeugte, phasengekoppelte Pulszüge realisierbar. Inwieweit das eben entwickelte Verfahren zur Rekonstruktion komplexerer Laserfelder geeignet ist, wurde am Beispiel des 3D CNOT-Laserfelds getestet.

Rekonstruktion komplexerer Quantengatter — Der Struktur des 3D CNOT-Gatters liegt eine Abfolge von mindestens fünf Subpulsen zugrunde. In Abbildung 4.6 (a) sind das originale, optimierte Laserfeld (oberster Graph, in schwarz) und die einzelnen, zur Rekonstruktion überlagerten Subpulse (nachfolgende Graphen, schwarz) — hinterlegt mit dem optimierten Laserfeld (beige) — gezeigt.

Die Parameter der Subpulse sind in Tabelle 10.2 im Anhang angegeben. Abbildung 4.6 (b) zeigt den rekonstruierten Pulszug, wiederum hinterlegt mit dem originalen 3D CNOT-Laserfeld (beige), und seine Wirkung auf die Zustände der Qubit-Basis (ebenfalls beige hinterlegt mit den optimalen Mechanismen). Die Mechanismen des optimalen 3D CNOT-Gatters werden mit einer hohen Genauigkeit reproduziert, sowohl der intermediäre Populationstransfer zwischen $|00\rangle$ und $|01\rangle$, als auch die Beteiligung des resonanten Zustands $|11\rangle^*$. Die Güte des rekonstruierten CNOT-Gatters liegt bei 91 bis 95%.

Wird die richtige Phasenbeziehung durch Änderung der CEP eines Subpulses nicht eingehalten, so wird das optimierte 3D CNOT-Laserfeld nicht mehr ausreichend reproduziert, und die Übergänge im Qubit-System entsprechend nicht mehr auf die richtige Weise kontrolliert. Abbildung 4.6 (c) zeigt ein Beispiel mit phasenverschobenem dritten Subpuls (um 0.4π). Sowohl die Darstellung des elektrischen Feldes als auch der XFROG zeigen deutliche Abweichungen vom optimalen Laserfeld. Dies resultiert in einem erhöhten, unerwünschten Netto-Populationstransfer zwischen $|00\rangle$ und $|01\rangle$ (ca. 7%) und im Fall der $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ -Übergänge in einer hohen Netto-Population des resonanten Zustands $|11\rangle^*$ (größer 30%). Bei einer geringeren Veränderung der CEP des dritten Subpulses um 0.1π lässt sich der Populationstransfer immerhin mit einer Güte von ca. 88% reproduzieren (nicht dargestellt).

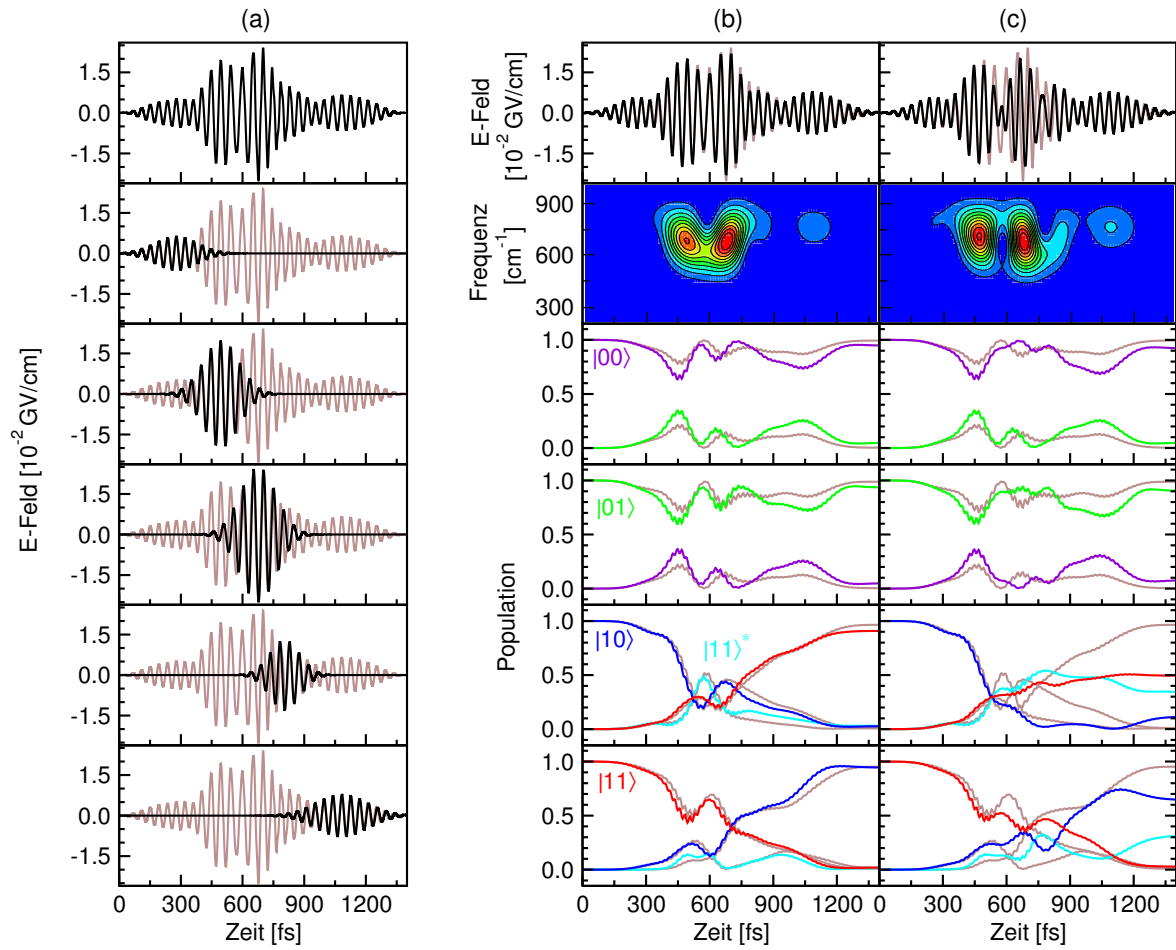


Abbildung 4.6: Rekonstruktion des 3D CNOT-Gatters: (a) Das optimierte Laserfeld und die fünf Subpulse mit jeweils richtiger Phase $\varphi_{\text{CEP},k}$. (b) Rekonstruierter Puls und Mechanismen. (c) Schlechte Rekonstruktion mit falschem $\varphi_{\text{CEP},k} = 0.5 \pi$ des dritten Subpulses und entsprechende Mechanismen.

Die Möglichkeit der Rekonstruktion der im 2D und 3D Acetylen-Modell optimierten NOT-Laserfelder wurde ebenfalls untersucht. Aufgrund der breiteren Frequenzverteilung gelingt diese mit den bisher beschriebenen einfachen Pulssequenzen nicht mehr mit ausreichend hoher Güte. Ihre Realisierung wäre nur durch das direkte Shapen in der Frequenzdomäne möglich.

4.3 Fazit: Experimentelle Realisierung von globalen Schaltgattern

- Laserfelder mit gut getrennten Frequenzbereichen lassen sich aus einer Überlagerung weniger komplexer Subpulse mit unterschiedlichen Trägerfrequenzen rekon-

struieren. Hierfür spielt die relative Phase zwischen den überlagerten Laserfeldern keine ausschlaggebende Rolle, zumindest hinsichtlich des globalen Populationstransfers. Dies erleichtert eine experimentelle Realisierung.

- Einfach strukturierte Laserfelder mit einem dominanten Frequenzbereich, wie sie im 2D und 3D Acetylen-Modell für die CNOT-Gatter aufgrund günstiger System-Eigenschaften vorliegen, lassen sich in eine zeitliche Abfolge von Subpulsen zerlegen. Von grundlegender Bedeutung für die Kontrolle des Populationstransfers ist dabei die Einhaltung einer bestimmten relativen Phase zwischen diesen Subpulsen. Eine Änderung der Phase (CEP) des gesamten Laserfelds hat keinen Einfluss auf den globalen Populationstransfer. Die zeitliche Verzögerung der Subpulse kann in einem bestimmten Bereich variiert werden, solange die richtige Phasenbeziehung eingehalten wird. Dies ist für die experimentelle Realisierung von Quantengattern von großem Vorteil. Die maximale Dauer der zeitlichen Verzögerung der Subpulse ist an die Korrelation zwischen den Zeitfenstern der Laser-System-Wechselwirkung gekoppelt.
- Kleinere Variationen im Intensitätsprofil bzw. der Einhüllenden haben einen geringen Effekt (einige % Güte). Ebenso lässt sich bei geringen Abweichungen der Phase der Laserfelder im Bereich von $\sim 0.1\pi$ noch der gewünschte Populationstransfer reproduzieren.

Die hier entwickelten Konzepte zur Rekonstruktion optimierter Quantengatter, durch Pulszüge mit bestimmten Verzögerungen und relativen Phasen, konnten bereits erfolgreich in einem weiteren Qubit-System, dem $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ -Komplex, angewendet werden [110]. Es wurde dafür ein ähnlich geformtes CNOT-Gatter, bestehend aus einer Abfolge von zwei Subpulsen optimiert, und ebenfalls durch Pulszüge mit einer bestimmten relativen Phase rekonstruiert. Dieses System wurde aufgrund bereits erfolgreich durchgeführter Kontroll-Experimente mit Mangan-Komplexen [111] im Hinblick auf die Realisierung erster Quantengatter im Experiment vorgeschlagen.

5

Effekte molekularer Eigenschaften

Der Vergleich von Quantengattern in den 2D und 3D Acetylen-Modellen in Kapitel 3.5 zeigte deutlich den Einfluss der relativen Lage der Übergangsfrequenzen inner- und außerhalb der Qubit-Basis auf die Implementierbarkeit von Quanten-logischen Operationen. Generell ist eine systematische Analyse molekularer Eigenschaften hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Realisierbarkeit von Molekularem Quantencomputing, nicht zuletzt für die Identifizierung geeigneter Systeme, von grundlegendem Interesse.

Eine erste Untersuchung des Einflusses der Anharmonizität einer Qubit-Mode auf die Güte von NOT- und Hadamard-Transformationen wurde von Babikov [98], während der Entstehung dieser Dissertation veröffentlicht. Dies zeigt, dass auch andere Forschungsgruppen, die den Ansatz des Molekularen Quantencomputings aufgegriffen haben, dieser Frage eine zentrale Bedeutung zuweisen. Während die Analyse von Babikov sich auf einen eindimensionalen anharmonischen Oszillator, also ein Ein-Qubit-System, beschränkt, wird in den folgenden Untersuchungen wie bisher ein Zwei-Qubit-System betrachtet. Es ist das kleinste sinnvolle Qubit-System, in dem zusätzlich zur Anharmonizität die Wechselwirkung zwischen zwei Qubit-Normalmoden berücksichtigt werden kann.

5.1 Parametrisierte Modellsysteme

Als Grundlage der systematischen Untersuchung von Effekten molekularer Eigenschaften dienen parametrisierte, analytische Potentialflächen. Für diese kann die relative energetische Lage der Schwingungseigenzustände prinzipiell beliebig eingestellt werden. Bezug nehmend auf die bisher untersuchten Systeme Acetylen und $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ [110], werden zunächst anharmonische, zur Gleichgewichtsgeometrie symmetrische Potentiale betrachtet. Der kinetische Hamiltonoperator ist für diese Systeme zweier Normalmoden wieder kartesisch, und alle Wechselwirkungen sind ausschließlich in der Form der Potentialflächen enthalten.

Analytische Potentialflächen

Ein symmetrisches, anharmonisches Potential kann durch eine Potenzreihe, ähnlich der einer Cosinus- oder Gauss-Funktion, dargestellt werden. Die in dieser Arbeit verwendete analytische Formel für die Konstruktion von zweidimensionalen symmetrisch-anharmonischen Potentialen lautet entsprechend:

$$V(x, y) = D_x \left(1 - \sum_{j=0}^J (-1)^j p^{(j)} k_x^j x^{2j} \right) + D_y \left(1 - \sum_{l=0}^L (-1)^l p^{(l)} k_y^l y^{2l} \right) + \left(1 - \sum_{m=0}^M q^{(m)} x^{2m} y^{2m} \right) \quad (5.1)$$

bzw. vereinfacht

$$V(x, y) = - \sum_{j=1}^J (-1)^j p_x^{(j)} x^{2j} - \sum_{l=1}^L (-1)^l p_y^{(l)} y^{2l} - \sum_{m=1}^M q^{(m)} x^{2m} y^{2m} \quad (5.2)$$

mit

$$p_x^{(j)} = D_x \cdot p^{(j)} \cdot k_x^j, \quad p_y^{(l)} = D_y \cdot p^{(l)} \cdot k_y^l.$$

Die Parameter k_x und k_y entsprechen den Kraftkonstanten der beiden Qubit-Normalmoden. Mit den Koeffizienten $p^{(j)}$ und $p^{(l)}$ können die Beiträge der einzelnen Terme und darüber die Anharmonizität reguliert werden. Der Parameter D_x dient dazu, die Energiedifferenz zwischen Grund- und erstem angeregten Schwingungszustand unabhängig von der Anharmonizität beliebig einzustellen. Die Kopplungen zwischen den Normalmoden werden durch Mischterme der Koordinaten, gewichtet mit den Koeffizienten $q^{(m)}$ beschrieben. Hier beschränkt man sich auf Kopplungsterme mit ausschließlich geradzahligem Exponenten, welche die Symmetrie der Potentialfläche erhalten. Je nach Stärke der Anharmonizität und Kopplung kann die Reihe nach bestimmten Werten J , L und M abgebrochen werden, um eine sinnvolle Beschreibung in dem betrachteten Auslenkungsbereich zu gewährleisten. Für $J = 1$, $L = 1$ und die Vernachlässigung der Kopplungsterme entspricht die Potentialfläche einem zweidimensionalen harmonischen Oszillator.

Nach Formel (5.2) wurden 2D Potentialflächen für insgesamt 17 Modellsysteme mit unterschiedlichen Anharmonizitäten und Kopplungen erstellt (darunter eine harmonische und eine anharmonische, ungekoppelte Potentialfläche). Für eine Auflistung der dazu ermittelten Parameter $p_x^{(j)}$, $p_y^{(l)}$, $q^{(m)}$, J , L und M siehe Referenz [112]. Die Mode des aktiven Qubits in x -Richtung wird immer durch eine Übergangsfrequenz von $\omega_x = 1400 \text{ cm}^{-1}$, und die y -Mode des passiven Qubits durch $\omega_y = 2000 \text{ cm}^{-1}$ charakterisiert. Die Übergangsfrequenzen wurden im durch Indirektes Shapen zugänglichen mittleren IR-Bereich gewählt, angepaßt an starke IR-Absorber wie Carbonyl-Gruppen in unterschiedlichen molekularen Umgebungen [113]. Die Anharmonizitäten

A_x der Normalmode des aktiven Qubits variieren für die erstellten Potentialflächen von 9 cm^{-1} bis 43 cm^{-1} , während die Anharmonizität der passiven Qubit-Mode mit $A_y = 22 \text{ cm}^{-1}$ konstant bleibt. Diese Werte liegen im unteren Drittel des durch IR-Chromophore abgedeckten Bereichs von $5\text{-}40 \text{ cm}^{-1}$ (Biege-Moden, Carbonyl-Gruppen, C-Halogen-Gruppen) über $50\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ (CH-,NH-Gruppen) bis hin zu 180 cm^{-1} (OH-Gruppen), und orientieren sich damit wiederum an den bisher betrachteten Modellsystemen Acetylen und $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ (für spektroskopische Daten in der Literatur siehe [114, 115, 116, 117]). Die „Anharmonizität“ wird hier als Differenz der Übergangsfrequenzen $E_{0\leftrightarrow 1}$ und $E_{1\leftrightarrow 2}$ innerhalb einer Mode definiert. In der Literatur wird für die Anharmonizität hingegen oft die Größe $\chi_e \omega$ angegeben, welche mit der hier definierten Anharmonizität in der Beziehung

$$A_i \approx 2\chi_{e,i} \omega_i \quad (5.3)$$

steht [118]. Dabei ist $\chi_{e,i}$ der Anharmonizitäts-Parameter und ω_i die harmonische Frequenz der Mode i . Die Kopplungen K_{xy} zwischen den beiden Qubit-Normalmoden bewegen sich im Bereich von 4 cm^{-1} bis 24 cm^{-1} . Kleine Kopplungen von einigen Wellenzahlen sind für eine geringe Schwingungsanregung, wie sie bisher für die Definition der Qubit-Basis vorgeschlagen wurde, realistisch, während die stärkeren Wechselwirkungen bei höherer Schwingungsanregung und bei einem Vorliegen von anharmonischen Resonanzen vorliegen können. Die „Kopplung“ beschreibt die Differenzen der Übergangsenergien $E_{(00)\leftrightarrow(10)}$ und $E_{(01)\leftrightarrow(11)}$, sowie die zwischen $E_{(00)\leftrightarrow(01)}$ und $E_{(10)\leftrightarrow(11)}$.

Die unterschiedlichen Modellsysteme werden im Folgenden nach diesen beiden Parametern mit „ A_x - K_{xy} “ bezeichnet. In Abbildung 5.1 (a) wird exemplarisch die Potentialfläche des Systems 43-8 in dem für alle folgenden numerischen Simulationen verwendeten Bereich von $x, y \in [-1.2 \text{ a.u.}; 1.2 \text{ a.u.}]$ dargestellt. Die Randbereiche mit extrem hoher potentieller Energie sind Artefakte der Normalmoden-Näherung, wie sie auch schon bei den für das Acetylen berechneten Potentialflächen zu beobachten waren. Der kleinere Ausschnitt zeigt den für die Wellenpaketpropagation im Rahmen des Molekularen Quantencomputings relevanten Bereich.

In den vorliegenden Untersuchungen werden hauptsächlich symmetrisch-anharmonische Potentiale betrachtet. Die Auswirkung der Symmetrie einer Potentialfläche soll anhand der Übertragung der dabei optimierten elementaren Quantengatter auf ein asymmetrisches, anharmonisches Potential analysiert werden. Die asymmetrisch-anharmonische Potentialfläche wird aus zwei Morse-Funktionen und Mischtermen mit sowohl geraden als auch ungeraden Exponenten konstruiert:

$$V^{\text{Morse}}(x, y) = D_x(1 - e^{-\alpha_x x})^2 + D_y(1 - e^{-\alpha_y y})^2 - a \cdot xy^2 - b \cdot x^2y - c \cdot x^2y^2 - d \cdot x^2y^3 - e \cdot x^3y^2 \quad (5.4)$$

$$\text{mit } \alpha_x = \sqrt{\frac{\mu_x}{4\pi c D_x}} \omega_x \text{ und entsprechend } \alpha_y = \sqrt{\frac{\mu_y}{4\pi c D_y}} \omega_y .$$

Die Potentialtiefen D_x , D_y und die Krümmungen α_x und α_y des zweidimensionalen Morse-Potentials, sowie die Kopplungsparameter a bis e werden so angepasst, dass

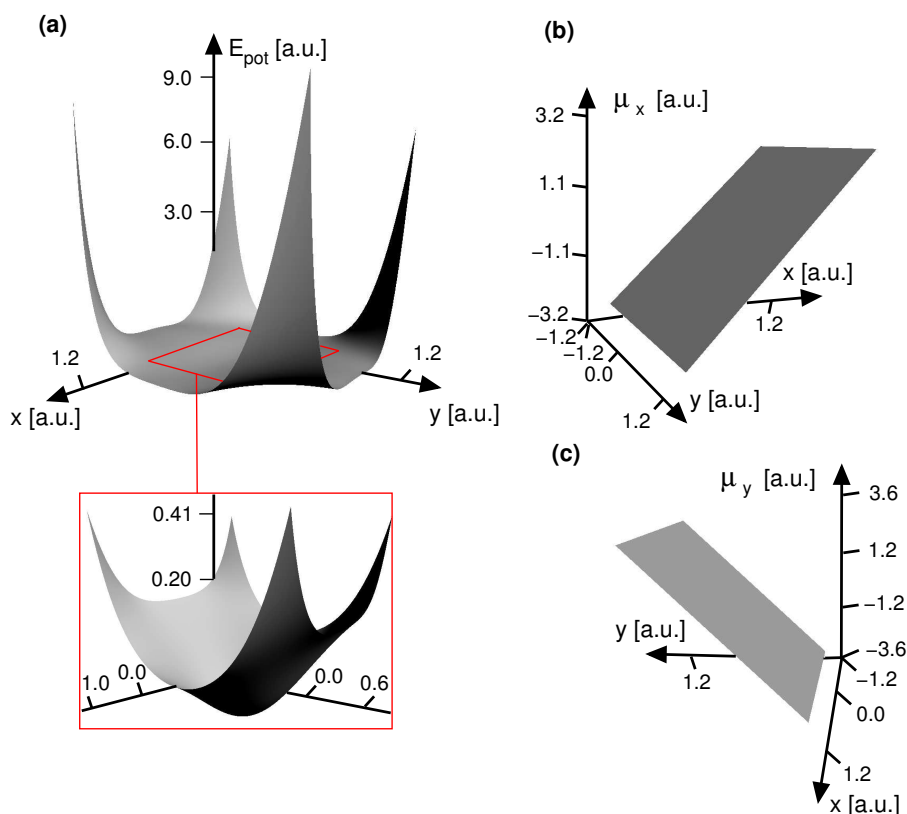


Abbildung 5.1: 2D Modell eines anharmonischen Systems mit Kopplung (Übergangsennergien: $\Delta\omega_x=1400\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\omega_y=2000\text{ cm}^{-1}$, Anharmonizitäten: $A_x=43\text{ cm}^{-1}$, $A_y=22\text{ cm}^{-1}$, Kopplung: $K_{xy}=8\text{ cm}^{-1}$). (a) Potentialfläche mit $x=[-1.2\text{ a.u.}; 1.2\text{ a.u.}]$ und $y=[-1.2\text{ a.u.}; 1.2\text{ a.u.}]$ und kleinerem, für die Wellenpaketdynamik relevanten Ausschnitt. (b) und (c) Dipolmoment-Komponenten in x - und y -Richtung.

die Lage relevanter Eigenzustände der des symmetrisch-anharmonischen Systems 43-8 entspricht [112]. Der Koordinatenbereich für das asymmetrische Potential wird auf $x, y \in [-0.8\text{ a.u.}; 1.6\text{ a.u.}]$ festgelegt.

Dipolmoment-Komponenten

Die beiden durch die Koordinaten x und y repräsentierten Qubit-Normalmoden sollen, wie schon beim Acetylen, durch unterschiedlich linear polarisiertes Laserlicht selektiv angesprochen werden können. Die zweidimensionale Fläche des veränderlichen Dipolmoments wird entsprechend aus zwei zueinander orthogonalen Komponenten mit linearer Steigung (harmonische Näherung) in x - oder y -Richtung konstruiert:

$$\mu(x, y) = a_x \cdot x + a_y \cdot y + a_0. \quad (5.5)$$

Für die Simulation der Laseranregung und die Optimierungsrechnungen wird diese Dipolmomentfläche in ihre zwei orthogonalen Anteile $\mu_x = \mu(x, y; a_y = 0)$ und

$\mu_y = \mu(x, y; a_x = 0)$ aufgeteilt (siehe Abbildung 5.1 (b) und (c)). Der Wert a_0 entspricht dem Dipolmoment des Moleküls in seiner Gleichgewichtsgeometrie. Da die Schwingungsanregung nicht von der absoluten Größe des Dipolmoments sondern der Dipolmomentänderung abhängt, wurde a_0 auf 0 a.u. festgelegt. Die Parameter $a_x = 2.2$ a.u. und $a_y = 2.5$ a.u. wurden so gewählt, dass die Übergangsdipolmomente

$$\langle \mu_x \rangle = \int \Psi_{(01)}^* \hat{\mu}_x \Psi_{(00)} d\tau \quad \text{und} \quad \langle \mu_y \rangle = \int \Psi_{(10)}^* \hat{\mu}_y \Psi_{(00)} d\tau \quad (5.6)$$

für die harmonische zweidimensionale Potentialfläche die Werte $\langle \mu_x \rangle = 0.45$ Debye und $\langle \mu_y \rangle = 0.30$ Debye annehmen. Dies entspricht starken IR-Absorbern, wie beispielsweise Carbonyl- oder OH-Gruppen [110].

Diese Dipolmoment-Flächen werden in allen Modellsystemen verwendet. Ihre Steigung wird nicht variiert, da die Kopplung an das Laserfeld linear ist (semiklassische Näherung im schwachen Feld) und dadurch die Größe der Dipolmomentänderung direkt mit der für eine Anregung benötigten Feldstärke korreliert ist. Geringere Dipolmomentänderungen erfordern dabei höhere Feldstärken bzw. Laserintensitäten, und umgekehrt. Zur Übertragung auf Systeme mit anderen IR-Absorber-Eigenschaften müssen die hier erhaltenen Laserfeldintensitäten entsprechend skaliert werden.

Numerische Genauigkeit

Ein Aspekt, der ebenfalls in die Konstruktion der Modellpotentiale und die verwendeten Parameter $p_x^{(j)}$ und $p_y^{(l)}$ und $q^{(m)}$ (sowie die analogen Parameter des Morse-Potentials) einfließt, ist die Numerik. Dies wird anhand der Berechnung der Schwingungseigenfunktionen kurz erläutert. Für die Darstellung der Systeme (Wellenfunktionen, Potentialflächen, und Dipolmomentflächen) auf einem diskreten Orts-Gitter müssen die gegenläufigen Ziele einer möglichst genauen Beschreibung (durch eine hohe Gitterpunktzahl) und der Minimierung des notwendigen Rechenaufwands gegeneinander ausbalanciert werden. Anhand von Eigenfunktionsberechnungen zu eindimensionalen, harmonischen Potentialen in x - und y -Richtung wurde die Genauigkeit der Rechnungen mit unterschiedlichen Punktzahlen durch einen Vergleich mit analytischen Werten überprüft (für eine genauere Diskussion siehe Referenz [112]). Als Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand wurde ein Ortsgitter mit 250×250 Punkten für alle nachfolgenden Berechnungen festgelegt. Hier beträgt die Abweichung von den analytischen Eigenenergien im unteren Bereich der harmonischen Potentiale ca. $+5 \text{ cm}^{-1}$. Da das Ziel der nachfolgenden Untersuchungen die Bewertung der Auswirkungen molekularer Parameter ist, und nicht die hochgenaue Berechnung von spektroskopischen Daten, ist dieser Fehler vertretbar. Die zweidimensionalen harmonischen und anharmonischen Potentialflächen wurden darüberhinaus so konstruiert, dass die Abweichung von 5 cm^{-1} durch das Wechselspiel der Parameter $p^{(j)}$ und D_x bzw. $p^{(l)}$ und D_y ausgeglichen wird.

5.2 Relevante Eigenzustände und Übergangsfrequenzen

Die Zwei-Qubit-Basis wird analog der im Acetylen-Modell gewählten Basis durch den Schwingungsgrundzustand $(00) \equiv |00\rangle$, die beiden einfach angeregten Zustände $(01) \equiv |01\rangle$ und $(10) \equiv |10\rangle$ und den Kombinationszustand $(11) \equiv |11\rangle$ kodiert. Die energetische Lage der untersten Schwingungseigenzustände und der darin eingebetteten Zwei-Qubit-Basis ist in Abbildung 5.2 für drei verschiedene 2D Potentialflächen gezeigt: harmonisch, anharmonisch ohne Kopplung und anharmonisch mit einer Kopplung von 8 cm^{-1} . Bei dem Übergang von einem harmonischen zu einem anharmonischen Potential erfolgt eine Absenkung oder sogar Vertauschung bestimmter Eigenniveaus, welche mit den gestrichelten Linien in Abbildung 5.2 angedeutet ist. Mit der Kopplung werden die Eigenenergien der Kombinationszustände zusätzlich abgesenkt, so auch die von $|11\rangle$.

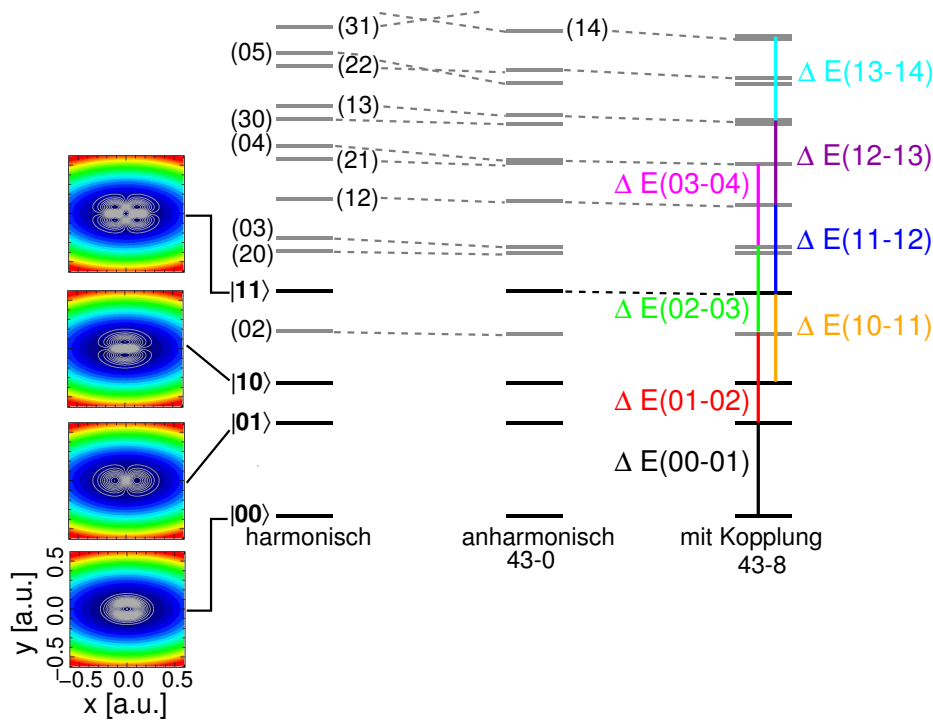


Abbildung 5.2: Energetische Lage der Eigenzustände in drei unterschiedlichen 2D Modellsystemen. Gezeigt sind die untersten Energieniveaus im harmonischen Potential, im 43-0 Potential ohne Kopplung, und im 43-8 Potential. Die Eigenfunktionen des harmonischen Potentials, welche den Qubitbasiszuständen entsprechen, sind links neben der harmonischen Leiter auf einem Ausschnitt der Potentialfläche dargestellt (die der anderen Systeme unterscheiden sich davon kaum sichtbar). Die für die Implementierung von Quantengattern auf dem Qubit-System in der x -Mode relevanten Übergänge $\Delta E(0X - 0X')$ und $\Delta E(1X - 1X')$ sind im anharmonischen, gekoppelten System farbig eingezeichnet.

Die für die Implementierung logischer Operationen auf dem zweiten Qubit relevanten Übergänge innerhalb der Schwingungsleitern ($0X$) und ($1X$) sind für das anharmonische, gekoppelte System farbig gekennzeichnet. Die Übergänge innerhalb der Qubit-Basis sind schwarz ($|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$) und gelb ($|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$) eingezeichnet. Da die für die Implementierung von Quantengattern verwendeten Laserpulse möglichst kurz sein sollen, haben sie eine bestimmte Frequenzbreite und werden dadurch intermediär auch die Obertöne der Schwingungsleitern anregen. Es hat sich bisher gezeigt, dass bis in ($Y4$) ein deutlicher intermediärer Populationstransfer stattfinden kann (siehe Mechanismen im Acetylen-Modell). Die entsprechenden Übergänge in den Obertonleitern ($0X$) bzw. ($1X$) sind rot ($|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$), grün ($|02\rangle \leftrightarrow |03\rangle$) und magenta ($|03\rangle \leftrightarrow |04\rangle$) bzw. blau ($|11\rangle \leftrightarrow |12\rangle$), violett ($|12\rangle \leftrightarrow |13\rangle$) und hellblau ($|13\rangle \leftrightarrow |14\rangle$) markiert.

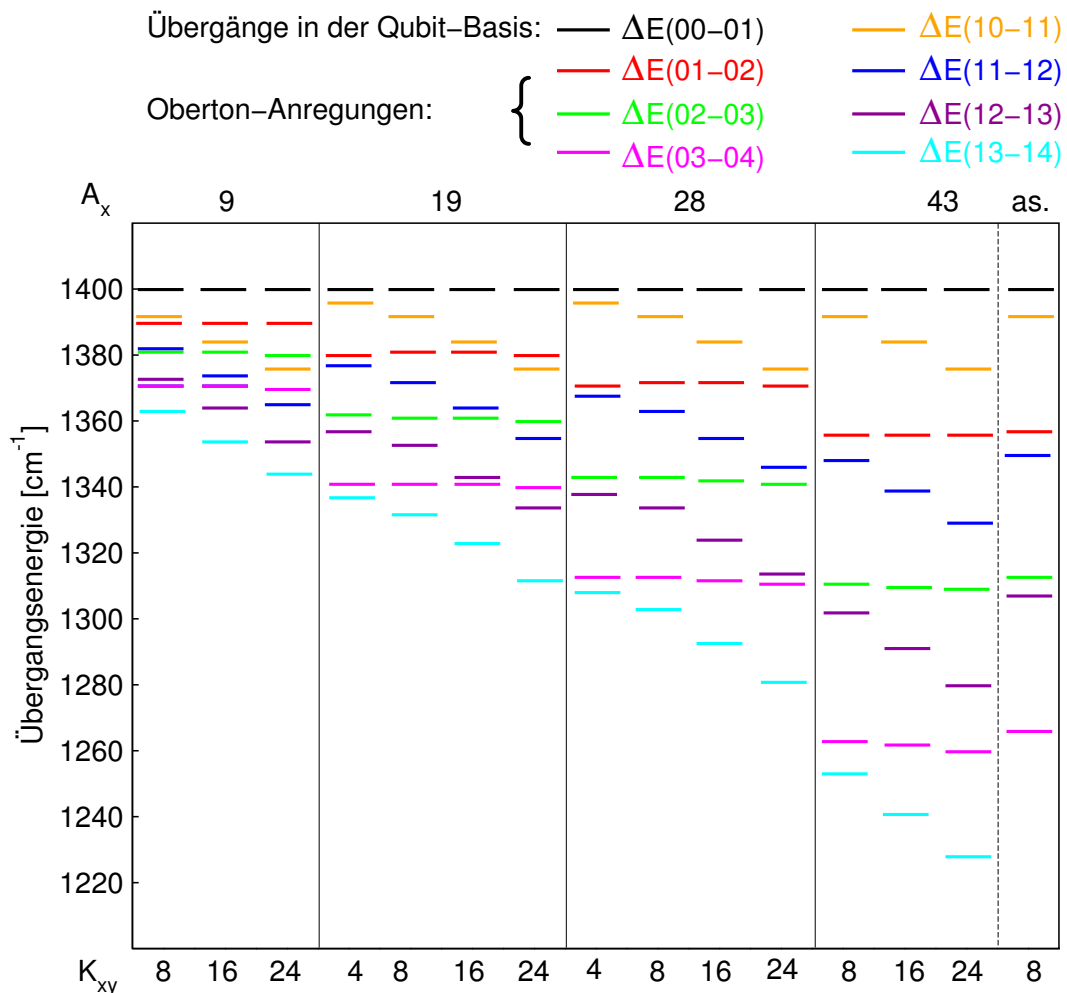


Abbildung 5.3: Energetische Lage der Übergangsfrequenzen für die x-Mode (zweites Qubit) in den unterschiedlichen Modellpotentialen. $\Delta E(00 - 01)$ entspricht ω_x und ist damit immer 1400 cm^{-1} .

Abbildung 5.3 gibt einen Überblick über die in Abbildung 5.2 farblich markierten Übergangsfrequenzen in allen konstruierten anharmonischen und gekoppelten Modellsystemen. Der Abstand der roten Linien von den schwarzen Linien, und gleichfalls die Abstände rot-grün, grün-magenta, sowie gelb-blau, blau-violett, violett-hellblau spiegeln die Anharmonizität A_x eines Modellsystems wider. Sie sind innerhalb einer Gruppe mit gleicher Anharmonizität annähernd konstant. Der Abstand schwarz-gelb wird durch die Kopplung zwischen den beiden Qubit-Moden bestimmt. Unterschiedliche Kopplungen resultieren in einer Verschiebung der Sequenzen schwarz-rot-grün-magenta der (0X)-Leiter und gelb-blau-violett-hellblau der (1X)-Leiter gegeneinander und führen somit zu einer variierenden Auffächerung der Übergangsenergien. Ist die Kopplung größer als die Anharmonizität, wie in den Systemen 9-16, 9-24 und 18-24, so liegt die Anregungsenergie des ersten Obertons ($|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$) zwischen denen der Qubit-Übergänge. Wie gut die Obertonanregungen von den Übergängen in der Qubitbasis getrennt liegen, sowie die Separation der Qubit-Basis-Übergangsfrequenzen untereinander, wird eine entscheidende Rolle für Realisierbarkeit und Komplexität der in den unterschiedlichen Systemen berechneten elementaren Quantengatter spielen.

5.3 Die Bedeutung von Anharmonizität und Kopplung: Kontrollierbarkeit

Die Bedeutung der in realen Molekülen natürlicherweise gegebenen Anharmonizität der Schwingungsbewegung und der Kopplung zwischen Normalmoden für den Ansatz des Molekularen Quantencomputings wird deutlich, wenn man die Optimierung von Schaltgattern in harmonischen und anharmonischen, ungekoppelten Systemen betrachtet. So gelingt es zum Beispiel nicht, für ein harmonisches, der x -Mode entsprechendes 1D Potential eine logische NOT-Operation $|0\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ zu optimieren. Die selektive Anregung des $|1\rangle$ -Zustandes ausgehend von $|0\rangle$ ist unmöglich, da die Grundschwingungsfrequenz ω_x sich hier nicht von den Übergangsfrequenzen der Obertöne unterscheidet und somit eine spektroskopische Auflösung der Übergänge nicht realisiert werden kann. Es wird immer Populationstransfer auch in die Obertöne bewirkt (siehe Abbildung 5.4 (a)). Dasselbe gilt für den umgekehrten Prozess, den Übergang von $|0\rangle$ nach $|1\rangle$. Dies ist konform mit den von Ramakrishna et al. aufgestellten Regeln für die Kontrollierbarkeit von Moleküldynamik [119] und mit den von Babikov durchgeführten Untersuchungen zur Anharmonizität in einem 1D Ein-Qubit-System [98].

Ebenso können in einem mehrdimensionalen System ohne eine Kopplung zwischen den Normalmoden die Schwingungsübergänge mit unterschiedlicher Quantenzahl in den passiven Moden nicht aufgelöst werden. Für das hier betrachtete Zwei-Qubit System im Potential 43-0 bedeutet dies, die Übergänge $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ und $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ sind nicht unterscheidbar, genausowenig $|00\rangle \leftrightarrow |10\rangle$ und $|01\rangle \leftrightarrow |11\rangle$. Die globale NOT-Operation, welche jeweils beide Übergänge bewirken muss, ist hier äußerst einfach zu realisieren (siehe Abbildung 5.4 (b)). Der Populationstransfer verläuft für unterschied-

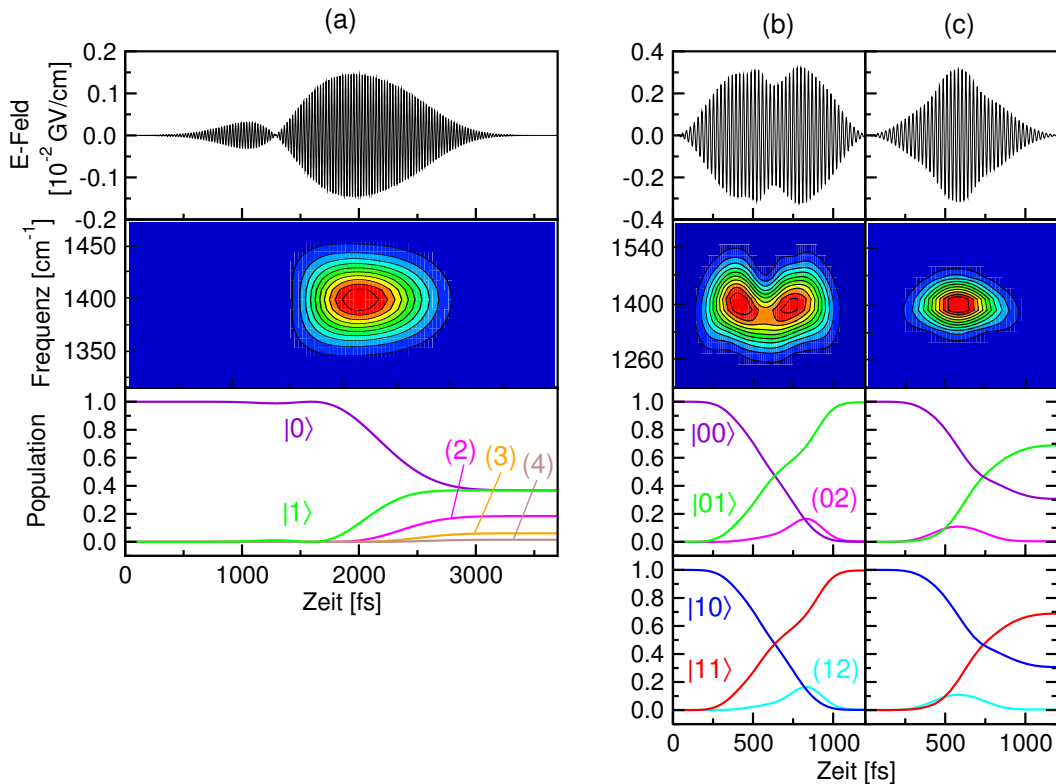


Abbildung 5.4: (a) Versuch der Optimierung eines selektiven Schaltgatters $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ in einem harmonischen 1D System mit Übergangsfrequenz 1400 cm^{-1} . (b) Optimiertes NOT-Gatter in dem 2D anharmonischen System ohne Kopplung (43-0). (c) Versuch der Optimierung eines CNOT-Gatters in dem anharmonischen 2D System 43-0.

liche Werte des passiven Qubits, das heißt unabhängig von der Lage der Übergänge in der Schwingungsleiter identisch, wie anhand der zwei gezeigten Mechanismen ausgehend von $|00\rangle$ und $|10\rangle$ zu erkennen ist. Die Implementierung einer CNOT-Operation, welche auf der Unterscheidbarkeit der Übergangsfrequenzen für unterschiedliche Werte des passiven Qubits basiert, ist hingegen unmöglich. Abbildung 5.4 (c) zeigt ein Laserfeld aus einem Optimierungsversuch für das CNOT-Gatter im Modellsystem 43-0. Betrachtet man die Wirkung des Laserfelds auf die beiden Qubit-Basiszustände $|00\rangle$ und $|10\rangle$, so ist der induzierte Populationstransfer vollkommen identisch.

Diese Beispiele zeigen, dass die molekularen Parameter Anharmonizität und Kopplung grundlegend die Kontrollierbarkeit der Schwingungsanregung und damit auch die Realisierbarkeit und die Komplexität von Quantengettern bestimmen. Generell gilt, dass gar keine oder zumindest eine geringe Kopplung vorteilhaft für die Implementierung der globalen NOT-Operation wäre, während die Realisierung einer CNOT-Operation vom Vorhandensein einer Kopplung abhängt.

5.4 Globale elementare Quantengatter in anharmonischen gekoppelten Modellsystemen

Anhand der Optimierung elementarer, globaler Quantengatter — der CNOT-, der NOT-, der Π - und der Hadamard-Operation auf dem zweiten Qubit — in den erzeugten Modellsystemen wird der Einfluss der unterschiedlichen Kombinationen von Anharmonizität A_x und Kopplung K_{xy} untersucht. Für die Optimierungen wurde der MTOCT-Algorithmus verwendet, wie er in Gleichungen (2.6) bis (2.8) vorgestellt wurde. Zusätzlich wurden für alle Quantengatter in allen Systemen die gleichen Rahmenbedingungen und Zielsetzungen festgelegt:

- Die Güte aller optimierten Übergänge sollte über 99% betragen.
- Die Laserfelder sollten mit einer möglichst geringen Gesamtdauer T optimiert werden.
- Die Zeitentwicklung sollte mit einer sehr hohen Genauigkeit von möglichst $dt = 1$ a.u. simuliert werden.
- Durch einen hohen Anfangswert von α_0 („Penalty“-Parameter, siehe Kapitel 1.4) und eine stufenweise Absenkung im Verlaufe der Optimierungen wird erreicht, dass die maximalen Laserfeld-Intensitäten im experimentell realisierbaren Bereich einiger 10^{10} W/cm² bleiben.

Im Zuge der Optimierungen zeigte sich, dass die Anzahl der notwendigen Iterationsschritte und die Komplexität der resultierenden Laserfelder stark von der vorgegebenen Gesamtdauer T der Laserfeldwechselwirkung abhängen. T ist somit für das Molekulare Quantencomputing ein sehr empfindlicher Optimierungsparameter, der im Idealfall in kleinen Schritten durchvariiert werden müsste. Um den Rechenaufwand in einem praktikablen Rahmen zu halten, wurden Start-Laserfelder mit unterschiedlichen, aus Optimierungen selektiver Schwingungsübergänge in 1D Systemen abgeleiteten Gesamtdauern T , kombiniert mit bestimmten Maximalintensitäten durchgetestet. Es handelt sich bei den gezeigten Laserfeldern um die mit dieser Methode kürzest möglichen Realisierungen der globalen Quantengatter.

In Tabelle 5.1 sind die Gesamtdauern T , sowie die maximal benötigten Feldintensitäten I_{\max} aller optimierten Quantengatter aufgelistet. Die beiden Charakteristika T und I_{\max} sind miteinander gekoppelt – eine längere Gesamtdauer T geht meist mit geringerer Maximalintensität I_{\max} einher und umgekehrt.

Tabelle 5.1 gibt einen ersten Überblick über die Realisierbarkeit der unterschiedlichen Quantengatter bei verschiedenen Anharmonizitäten und Kopplungen. Es zeichnen sich folgende generelle Trends ab:

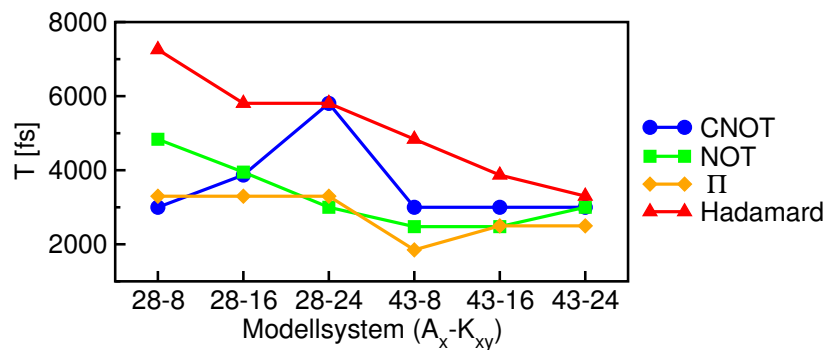
- Schon bei den CNOT-Gattern ist, unabhängig von der Größe der Kopplung, die Realisierung in den Systemen mit niedrigeren Anharmonizitäten von 9 cm^{-1} und

Tabelle 5.1: Tabelle aller optimierten Quantengatter in den Modellsystemen $A_x - K_{xy}$ zum Vergleich der Gesamtlänge T und der maximalen Laserfeldintensität I_{\max} .

Potential		Quantengatter							
Parameter		CNOT ₂		NOT ₂		Π ₂		H ₂	
A_x [cm ⁻¹]	K_{xy} [cm ⁻¹]	T [fs]	I_{\max} [10 ¹⁰ $\frac{W}{cm^2}$]	T	I_{\max}	T	I_{\max}	T	I_{\max}
9	8	-	-	-	-	-	-	-	-
	16	(8224) ¹	(1.02) ¹	-	-	-	-	-	-
	24	4354	0.27	-	-	-	-	-	-
19	4	7256 ²	1.69 ²	-	-	-	-	-	-
	8	7256	0.38	-	-	-	-	-	-
	16	7256	0.19	-	-	-	-	-	-
	24	7256	1.04	-	-	-	-	-	-
28	4	5805	0.43	-	-	-	-	-	-
	8	2999	2.55	4873	5.1	3299	8.78	7257	3.98
	16	3870	1.86	3950	13.7	3299	7.02	5806	13.80
	24	5805	0.33	2999	7.41	3299	2.60	5806	2.66
43	8	2999	1.33	2477	13.4	1850	11.19	4838	5.64
	16	2999	2.01	2477	8.78	2499	8.13	3870	4.03
	24	2999	2.23	2999	4.58	2499	2.25	3300	2.38

¹ Optimierung mit $dt = 20$ a.u., der Übergang $|01\rangle \rightarrow |01\rangle$ liegt noch bei 96%

² der Übergang $|10\rangle \rightarrow |11\rangle$ liegt noch bei 98%

**Abbildung 5.5:** Graphische Darstellung der Gesamtdauern T für jedes der elementaren Quantengatter in den Modellsystemen mit $A_x = 28, 43$ und $K_{xy} = 8, 16, 24$.

19 cm^{-1} schwierig und bedingt lange T . Die einzige Ausnahme hierzu bildet das System 9-24, auf die Gründe hierfür wird später eingegangen. Ebenfalls erwies sich die sehr geringe Kopplung von 4 cm^{-1} als ungünstig. Folglich wurden die restlichen elementaren Quantengatter ausschließlich für die Systeme mit $A_x = 43, 28\text{ cm}^{-1}$ und $K_{xy} = 8, 16, 24\text{ cm}^{-1}$ optimiert.

- Die Gesamtdauer *aller* Quantengatter nimmt tendenziell mit steigender Anharmonizität A_x ab, während sich die maximalen Laserfeld-Intensitäten eines bestimmten Quantengatters in den unterschiedlichen Systemen jeweils in ähnlichen Größenordnungen bewegen. Dies zeigt, im Einklang mit den Untersuchungen von Babikov [98], dass sich bei höherer Anharmonizität alle Quantengatter leichter implementieren lassen. Die Ursache hierfür liegt in der besseren Separation der Qubit-Basis-Übergänge von den nicht erwünschten Oberton-Übergängen (siehe hierzu Abbildung 5.3). Vor allem die Separation der Übergangsfrequenzen $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ und $|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$ sowie $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ und $|11\rangle \leftrightarrow |12\rangle$ spielt dabei eine grundlegende Rolle. Im Folgenden werden sie als „charakteristische Übergangsfrequenzen“ bezeichnet.
- Der Effekt der Kopplung ist subtiler und nicht so leicht zu vereinheitlichen. Für verschiedene Anharmonizitäten sind zum Teil gegenläufige Trends bei steigenden Kopplungen zu erkennen. Beispielsweise wurde bisher, ausgehend von den Beobachtungen im Acetylen-Modell und im ungekoppelten Modellsystem 43-0 angenommen, dass eine große Kopplung zwischen den Qubit-Normalmoden prinzipiell günstig für die Realisierung einfacher CNOT-Laserfelder ist, und sich gleichzeitig negativ auf die Implementierung von NOT-Gattern auswirkt. Dies ist jedoch nicht allgemein der Fall, wie besonders ein Vergleich der CNOT- und NOT-Realisierungen in den Reihen 28- K_{xy} und 43- K_{xy} zeigt (siehe hierzu auch die Auftragung der Gesamtdauern T für alle Quantengatter in den Systemen mit $A_x = 43, 28\text{ cm}^{-1}$ und $K_{xy} = 8, 16, 24\text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 5.5). Hier wird gerade für das CNOT-Gatter im System 28-24 eine sehr lange Gesamtdauer benötigt, während das NOT-Gatter durch ein zwar intensiveres, dafür wesentlich kürzeres Laserfeld realisiert werden kann. Im System 43-8 ist hingegen das CNOT-Laserfeld nur unwesentlich länger als das viel intensivere NOT-Laserfeld, und die Implementierung für beide Schalt-Quantengatter daher ähnlich komplex.
- Die Längen- und Intensitäts-Trends bei den Π -Gattern lassen sich ebenfalls nicht auf einen Blick in einen einfachen Zusammenhang mit Anharmonizität und Kopplung bringen. Für die Realisierung der Hadamard-Gatter scheint neben einer hohen Anharmonizität generell eine hohe Kopplung von Vorteil zu sein.

Eine nachfolgende, genauere Untersuchung der Strukturen der Laserfelder, sowie der induzierten Mechanismen liefert die Erklärung für die beobachteten Trends und Abweichungen davon. Auf dieser Basis gelingt es, die Komplexität der Realisierung elementarer Quantengatter genauer zu beurteilen und Regeln für geeignete molekulare Qubit-Systeme aufzustellen.

Globale CNOT-Gatter

Betrachtet man die Mechanismen aller CNOT-Gatter, so können zwei unterschiedliche Grundtypen identifiziert werden. Am deutlichsten sind sie für die Systeme **28-24** und **43-8** realisiert, und werden anhand dieser beispielhaft besprochen. Die beiden Systeme werden auch bei der Analyse der anderen elementaren Quantengatter als Prototypen betrachtet. In den Abbildungen 5.6 und 5.8 sind jeweils die NOT-, CNOT- und Π -Laserfelder zusammen mit den in der Qubit-Basis induzierten Mechanismen dargestellt. Die Quantengatter sind durchgehend aus mehreren kurzen, aufeinanderfolgenden bzw. ineinandergreifenden Subpulsen aufgebaut. Diese Subpulsstruktur ist bei allen optimierten Quantengattern in allen Systemen verwirklicht. Ihre Komplexität lässt sich anhand der Intensität der einzelnen Subpulse und ihrer Anzahl, sowie dem Grad der Überlagerung einstufen. Die XFROG-Bilder zeigen durch sehr kurze und intensive Subpulse zeitweise stark verbreitete Frequenzverteilungen.

Für das System **28-24** erhält man ein, auch im Vergleich zum NOT- und Π -Gatter desselben Modells, sehr langes CNOT-Laserfeld. Die maximale Feldstärke ist jedoch um einiges geringer als die der anderen Quantengatter oder des CNOT-Gatters im Vergleichssystem 43-8. Der Qubit-Basiszustand $|00\rangle$ bleibt durch die Laserfeld-Wechselwirkung weitgehend unbeeinflusst, während ausgehend von $|01\rangle$ ein starker Populationstransfer in den Oberton (02) bewirkt wird. Dieser Mechanismen-Typ wird daher als „*Obertonanregung*“ bezeichnet. Die Obertonanregung wird gleichzeitig mit den Schaltvorgängen zwischen $|10\rangle$ und $|11\rangle$ induziert, die ihrerseits fast ohne Beteiligung der Obertöne (1X) verlaufen. Durch den letzten Subpuls des CNOT-Laserfelds werden die intermediär vorliegenden Superpositionszustände $a|10\rangle + b|11\rangle$ und $c|01\rangle + d|02\rangle$ (mit unterschiedlichen komplexen Koeffizienten a bis d , abhängig vom Ausgangszustand) in den richtigen Zielzustand geschaltet.

Der im System 28-24 vorliegende CNOT-Mechanismus kann mit der energetischen Lage der charakteristischen Übergangsfrequenzen plausibel erklärt werden. Zur Verdeutlichung ist in Abbildung 5.7 (links) die spektrale Analyse des CNOT-Laserfelds gezeigt. Das System 28-24 ist durch eine ähnliche Größe der Parameter Anharmonizität und Kopplung gekennzeichnet. Durch die große Kopplung liegt eine gute Auftrennung der Übergangsenergien $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ und $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ vor (vgl. Abbildung 5.3 und 5.7, schwarz und gelb), und der gewünschte Schaltprozess kann realisiert werden, ohne einen unerwünschten Populationstransfer zwischen $|00\rangle$ und $|01\rangle$ zu induzieren. Gleichzeitig sind die Übergangsenergien für $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ (gelb) und die Obertonanregung $|01\rangle \leftrightarrow (02)$ (rot) spektroskopisch nicht aufgelöst. Die intermediär vorliegenden Superpositionen werden lediglich durch ihre Phasenentwicklung unterschieden. Diese ermöglicht, dass die Schaltprozesse $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ mit demselben Subpuls vervollständigt werden, der aus der Überlagerung $c|01\rangle + d|02\rangle$ wieder den Ausgangszustand $|01\rangle$ herstellt.

Den zum System 28-24 komplementären Fall stellt das System **43-8** dar. Hier sind die Obertonanregungen energetisch gut von den Übergangsfrequenzen des gewünschten Schaltprozesses $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ getrennt. Allerdings liegen die Übergangsfrequenzen

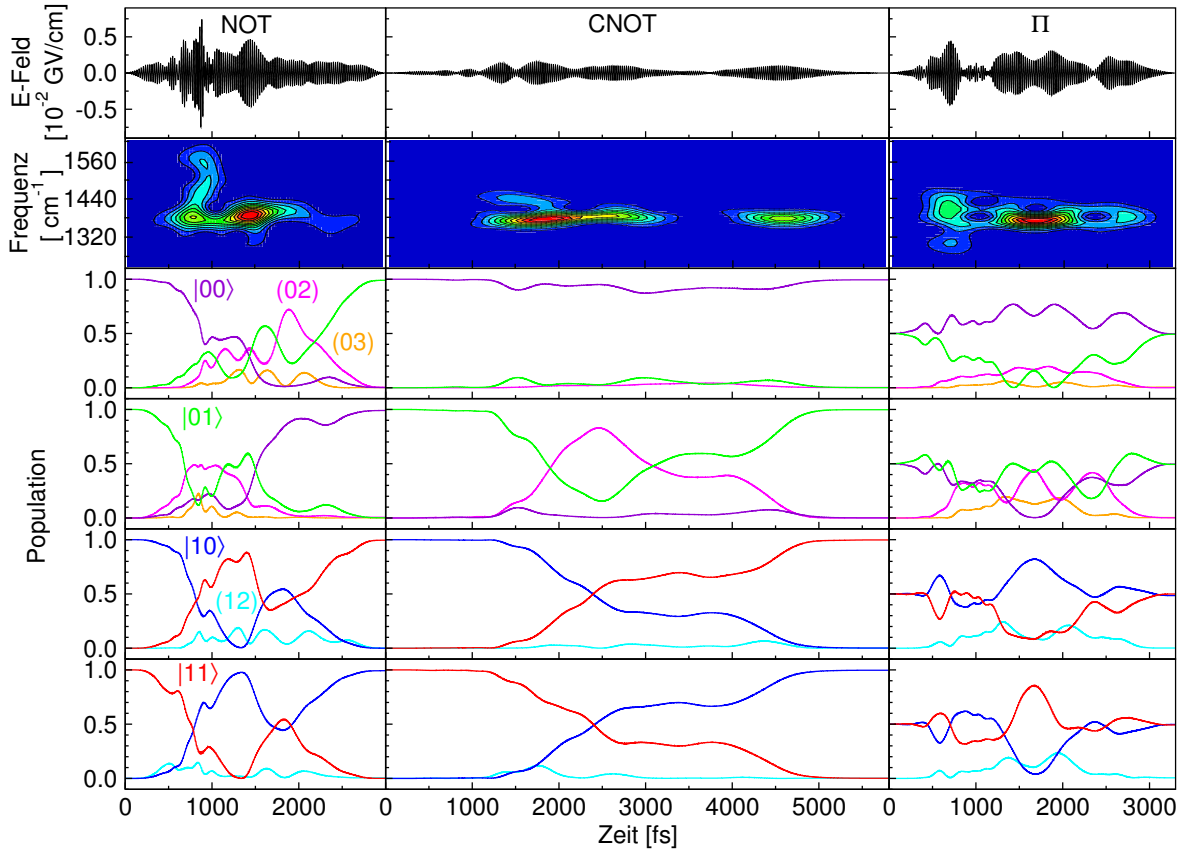


Abbildung 5.6: Globale, elementare Quantengatter auf dem zweiten Qubit im Modellsystem 28-24 mit XFROG-Darstellung. In den unteren Graphen ist jeweils der Populationstransfer ausgehend von den vier Qubit-Basiszuständen $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ und $|11\rangle$, bzw. im Fall des Π -Gatters von den Überlagerungszuständen $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle \pm |01\rangle)$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle \pm |11\rangle)$ gezeigt (von oben nach unten).

innerhalb der Qubit-Basis durch die geringere Kopplung sehr nahe beieinander (siehe Abbildungen 5.3 und 5.7, schwarz und gelb). Dennoch gelingt die Realisierung des CNOT-Gatters hier mit einer im Vergleich zum System 28-24 halbierten Gesamtdauer und nur geringfügig höherer Maximalintensität. Der Mechanismus im System 43-8 verläuft entsprechend anders als im System 28-24 (siehe Abbildung 5.8, Mitte). Gleichzeitig mit dem Schaltprozess $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ findet ein starker intermediärer Populationstransfer zwischen $|00\rangle$ und $|01\rangle$, mit jeweils einer nur äußerst geringen Beteiligung der Öbertone (02) und (12) statt. Dieser Typ wird als „*oszillatorisch*“ bezeichnet. Die ersten intensiven Subpulse von 500 bis 1000 fs bewirken ausgehend von allen Qubit-Basiszuständen einen Populationstransfer und die Ausbildung von Superpositionszuständen $a|00\rangle + b|01\rangle$, sowie $c|10\rangle + d|11\rangle$. Am Ende der CNOT-Pulssequenz wird für die Übergänge $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ die restliche Population in die Zielzustände transferiert und der Schaltprozess damit beendet. Mit demselben Subpuls werden die Überlage-

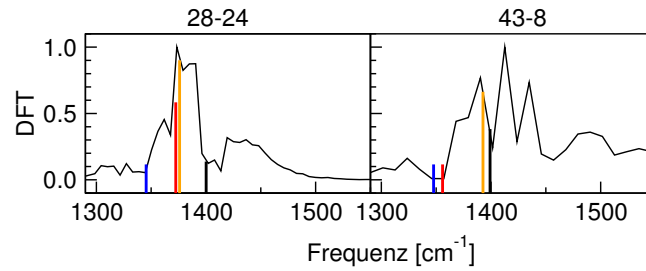


Abbildung 5.7: Spektrale Analysen der CNOT-Laserfelder in den 2D Modellsystemen 28-24 und 43-8 im relevanten Frequenzbereich mit jeweils den charakteristischen Übergangsfrequenzen: $|11\rangle \leftrightarrow |12\rangle$ (blau), $|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$ (rot), $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ (gelb) und $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ (schwarz).

rungen von $|00\rangle$ und $|01\rangle$ wieder in den Ausgangszustand geschaltet. Der Verlauf des Populationstransfers für $|Y0\rangle$ und $|Y1\rangle$ ist jeweils gleich.

Dieser CNOT-Mechanismus spiegelt sich ebenfalls in der spektralen Analyse des entsprechenden Laserfelds wider (siehe Abbildung 5.7, rechts). Das Spektrum zeigt keine Anteile an Obertonfrequenzen, die Auflösung der Qubit-Basis Übergänge von den Oberton-Übergängen ist wie erwartet gut verwirklicht. Die Übergangsfrequenzen innerhalb der Qubit-Basis $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ und $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ sind jedoch beide im Laserfeld enthalten und ihre Unterscheidung beruht, wie für $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ und $|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$ im Mechanismus „*Obertonanregung*“, nicht auf der spektralen Auflösung sondern auf der Phasenentwicklung der intermediär vorliegenden Superpositionszustände. Diese Kontrolle durch Interferenz ermöglicht eine vergleichsweise einfache Realisierung des CNOT-Gatters in dem System mit geringerer Kopplung.

Basierend auf den für die Prototypen 28-24 und 43-8 gewonnenen Erkenntnissen lassen sich auch alle anderen Modellsysteme hinsichtlich der Realisierbarkeit der CNOT-Gatter einordnen und die beobachteten Trends erklären. Eine ähnliche Aufspaltung der charakteristischen Übergangsfrequenzen $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$, $|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$, $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ und $|11\rangle \leftrightarrow |12\rangle$ führt zu analogen Mechanismen und Komplexitäten der Laserfelder. Die Modellsysteme 19-16 und 19-24 mit einer vergleichbaren Größe von Anharmonizität und Kopplung entsprechen dem Prototypen 28-24. Hier liegt jeweils ein Mechanismus vom Typ *Obertonanregung* vor. Die CNOT-Realisierung in den Systemen 28-4, 28-8 und 43-16 mit einer unterschiedlichen Größe von Anharmonizität und Kopplung folgt dem *oszillatorischen* Mechanismus des Prototyps 43-8. In den Systemen 19-4, 19-8, 28-16 und 43-24 liegen Mischtypen der Mechanismen *Obertonanregung* und *oszillatorisch* vor. Das System 9-24 stellt mit einer geringen Anharmonizität und einer wesentlich größeren Kopplung einen Sonderfall dar. Hier liegt, bedingt durch die gute Auftrennung aller charakteristischen Frequenzen, weder eine Obertonanregung noch intermediärer Populationstransfer ausgehend von $|00\rangle$ oder $|01\rangle$ vor (siehe hierzu [112]).

Zusammenfassend gilt für die CNOT-Gatter: Die Realisierbarkeit wird nicht alleine durch die Größe der Anharmonizität bzw. der Kopplung bestimmt. Ausschlaggebend ist immer die Separation aller charakteristischen Übergangsfrequenzen. Daher sinkt die Länge und Komplexität der CNOT-Laserfelder in der Reihe 19-4, 19-24, 19-16,

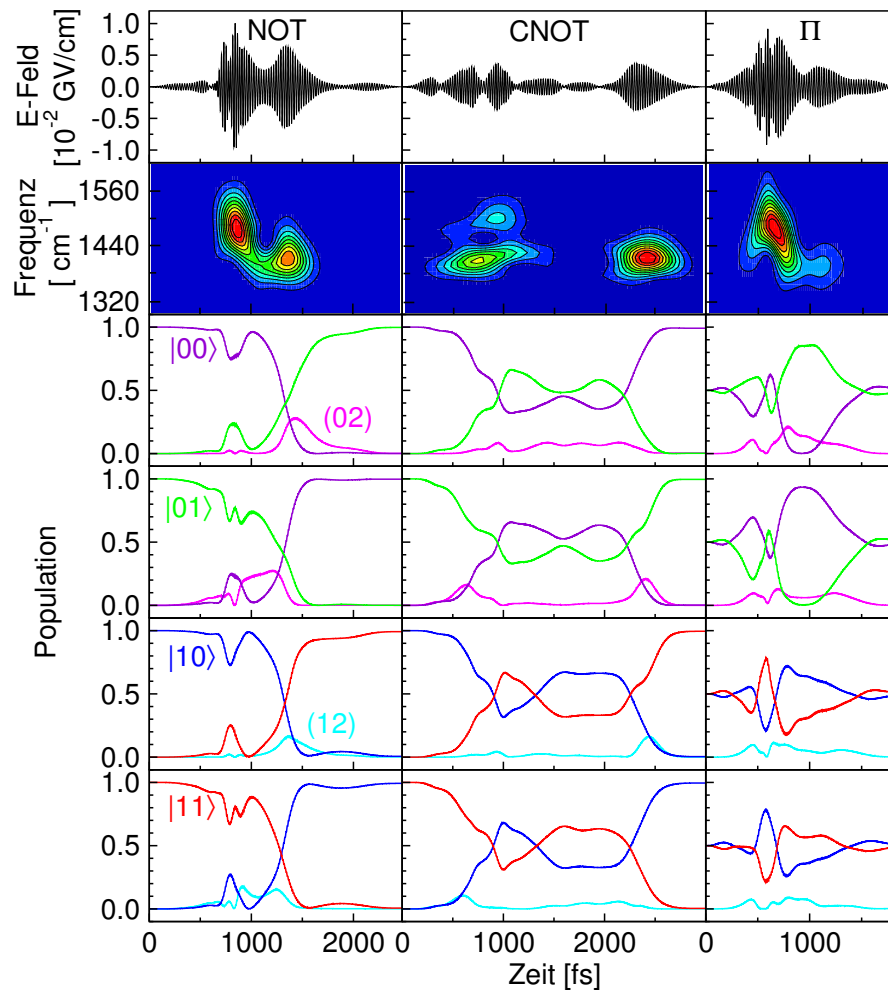


Abbildung 5.8: Elementare Quantengatter auf dem zweiten Qubit im Modellsystem 43-8, mit XFROG-Darstellung. In den unteren Graphen ist jeweils der Populationstransfer ausgehend von den vier Qubit-Basiszuständen $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ und $|11\rangle$, bzw. im Fall des Π -Gatters von den Überlagerungszuständen $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle \pm |01\rangle)$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle \pm |11\rangle)$ gezeigt (von oben nach unten)

19-8, 28-4, 28-24, 9-24, 28-16, 28-8, 43-24, 43-16, 43-8 (siehe Abbildung 5.3). Die leichtere Realisierbarkeit von CNOT-Gattern mit geringerer Kopplung erscheint zunächst kontraintuitiv, kann aber durch die unterschiedlichen Mechanismen erklärt werden. Eine Unterscheidung der Übergänge kann entweder spektral über die Auflösung mit entsprechend längeren Subpulsen bzw. Gesamtdauern oder über die unterschiedliche Phasenentwicklung in Superpositionszuständen erfolgen. Der Effekt einer geringeren Kopplung kann dadurch ausgeglichen werden. Vorteilhafte molekulare Parameter für die Realisierung von CNOT-Gattern sind folglich eine möglichst hohe Anharmonizität gekoppelt mit stark unterschiedlichen Werten von Anharmonizität und Kopplung.

Globale NOT-Gatter

Alle NOT-Gatter benötigen generell wesentlich höhere Laserfeldintensitäten als die entsprechenden CNOT-Gatter. Für NOT-Gatter in Systemen mit einer starken Aufspaltung der Übergangsfrequenzen in der Qubit-Basis $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ und $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ sind laut den Überlegungen in den Kapiteln 3.5 und 5.3 komplexere Laserfelder und Mechanismen zu erwarten. Dies ist jedoch nicht die Regel, wie anhand der Prototypen 28-24 und 43-8 im Folgenden dargelegt wird.

Im System **28-24** ist das NOT-Laserfeld nur etwa halb so lang wie das entsprechende CNOT-Laserfeld (siehe Abbildung 5.6). Durch die vergleichsweise hohe Intensität und die breite Frequenzverteilung des Laserpulses kommt es zu einer starken intermediären Besetzung des Obertons (02) ausgehend von $|00\rangle$ und $|01\rangle$. Für die Übergänge $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ verläuft der Populationstransfer hauptsächlich oszillatorisch und die Obertonanregung in der Schwingungsleiter (1X) ist gering. In beiden Fällen ist der Mechanismus mehrstufig. Die Schaltprozesse werden ausgehend von den intermediär vorliegenden Superpositionszuständen $a|01\rangle + b|02\rangle$, $c|00\rangle + d|01\rangle$, und $e|10\rangle + f|11\rangle$ jeweils zu unterschiedlichen Zeitpunkten vervollständigt. Die spektralen Analysen (DFT) des NOT-Laserfelds in Abbildung 5.9 zeigen entsprechend gleich große Anteile bei den Schaltfrequenzen in der Qubit-Basis und Frequenz $|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$ (rot), während bei der Obertonanregungsfrequenz $|11\rangle \leftrightarrow |12\rangle$ (blau) keine spektrale Intensität vorliegt.

Diesem mehrstufigen Mechanismus-Typ folgen auch die NOT-Gatter in den Systemen 28-16 und 43-24. Die Abnahme der Laserfelddauer bzw. der Maximalintensität innerhalb der Reihe 28-16, 28-24, 43-24 wird plausibel, wenn man sich verdeutlicht, dass aufgrund des Mechanismen-Typs keine Auflösung der Übergänge $|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$, $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ und $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ notwendig ist. Der $|11\rangle \leftrightarrow |12\rangle$ -Übergang, welcher in allen drei Fällen unterdrückt und daher spektroskopisch aufgelöst werden muss, liegt in dieser Reihe zunehmend besser getrennt vor.

Für das System **43-8** liegt ein vergleichsweise einfacher Mechanismus vor, der durch ein zwar intensiveres aber kürzeres und weniger komplexes NOT-Laserfeld realisiert werden kann. Abbildung 5.8 (links) zeigt das optimierte NOT-Laserfeld im System 43-8 zusammen mit den induzierten Übergängen in der Qubit-Basis. Es besteht hauptsächlich aus zwei zeitlich symmetrisch auftretenden Subpulsen, sowie zwei kurzen aber intensiven Subpulsen, welche mit dem ersten des zweier-Pulszugs stark überlappen. Diese Anordnung bewirkt eine anfängliche schwache Oszillation aller vier Übergänge in der Qubit-Basis zwischen Ausgangs- und Zielzustand. Der eigentliche Schaltprozess wird durch den zweiten Subpuls im symmetrischen Pulszug induziert. Er geschieht stufenlos und für alle vier Qubit-Basiszustände zur gleichen Zeit, da die Übergangsfrequenzen für $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ und $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ sehr ähnlich sind und spektroskopisch nicht aufgelöst werden. Sie tauchen mit ähnlich hohen Intensitäten in der spektralen Analyse auf (siehe Abbildung 5.9). Durch die vergleichsweise hohe Anharmonizität ist eine gute Auftrennung der Übergangsfrequenzen in der Qubit-Basis von denen der Obertonanregungen gewährleistet. Die spektrale Analyse zeigt entsprechend keine Anteile der Übergangsfrequenzen $|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$ und $|11\rangle \leftrightarrow |12\rangle$.

Nach dem gleichen, quasi einstufigen Mechanismus findet der Populationstransfer in den Systemen 28-8 und 43-16 statt. Die in der Reihe 28-8, 43-16, 43-8 tendenziell sinkende Laserfelddauer, verbunden mit einem Anstieg der Maximalintensität, lässt sich aus der in dieser Reihenfolge steigenden Auftrennung der Übergangsfrequenzen innerhalb der Qubit-Basis von denen der Obertonanregung ableiten (siehe Abbildung 5.3).

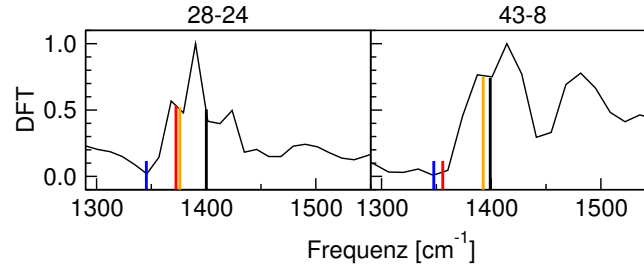


Abbildung 5.9: Spektrale Analysen der NOT-Laserfelder in den 2D Modellsystemen 28-24 und 43-8 im relevanten Frequenzbereich mit jeweils den charakteristischen Übergangsfrequenzen: $|11\rangle \leftrightarrow |12\rangle$ (blau), $|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$ (rot), $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ (gelb) und $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ (schwarz).

Insgesamt sinkt die Komplexität der NOT-Laserfelder in der Reihenfolge 28-8, 28-16, 28-24, 43-24, 43-16, 43-8 mit steigender Anharmonizität. Die Größe der Kopplung wirkt sich, je nach induziertem Mechanismus, unterschiedlich aus. Für eine Realisierung des NOT-Gatters erweist sich, wie schon beim CNOT-Gatter, das System 43-8 mit hoher Anharmonizität kombiniert mit geringer Kopplung als das Günstigste.

Globale Π -Gatter

Das Ziel eines Π -Gatters ist die Phasenrotation bestimmter Qubit-Basiszustände um π . Dies wird, wie in Kapitel 2.2 besprochen, durch die Optimierung von Übergängen zwischen Überlagerungszuständen erreicht. Für die Π -Gatter auf dem zweiten Qubit werden die folgenden vier Übergänge optimiert:

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

Die Einstellung der gewünschten relativen Phase verläuft ausgehend von einer der Überlagerungen immer über oszillatorischen intermediären Populationstransfer. Wie beim NOT-Gatter werden daher beide Übergangsfrequenzen $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ und $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ zur Realisierung des Π -Gatters benötigt. Die Gesamtdauer der Π -Gatter fällt für alle Systeme geringer aus als die der anderen Quantengatter. Die maximalen Intensitäten sind vergleichbar mit denen der NOT-Gatter. Wie in den Abbildungen 5.6 und 5.8 zu erkennen ist, korrelieren auch die Mechanismen der Π -Gatter stark mit denen der entsprechenden NOT-Gatter.

Für Systeme mit dem mehrstufigen NOT-Mechanismus (Prototyp **28-24**), mit einer ausgeprägten Obertonanregung des Zustands (02) , liegt eine solche auch bei der Einwirkung der Π -Laserfelder vor. Dies trifft auf die Reihe 28-24, 28-16, 43-24 zu. Durch die Obertonanregung wird der Populationsverlauf ausgehend von den $\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle \pm |01\rangle)$ -Zuständen asymmetrisch. In den Systemen **43-8**, 43-16 und 28-8, mit ähnlichen Übergangsfrequenzen $|00\rangle \rightarrow |01\rangle$ und $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ und dem einstufigen NOT-Mechanismus ohne signifikante Obertonanregung, ist der intermediäre Populationsverlauf für alle Überlagerungszustände symmetrisch.

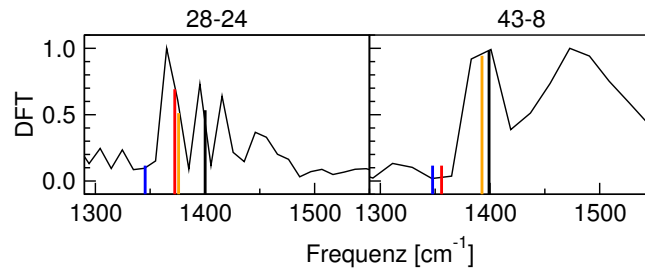


Abbildung 5.10: Spektrale Analysen der Π -Gatter in den 2D Modellsystemen 28-24 und 43-8 im relevanten Frequenzbereich mit jeweils den charakteristischen Übergangsfrequenzen: $|11\rangle \leftrightarrow |12\rangle$ (blau), $|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$ (rot), $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ (gelb) und $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ (schwarz).

Die Zuordnung zu den unterschiedlichen Mechanismen läßt sich auch für die Π -Gatter leicht anhand der DFT-Analyse und der Signalstärke der darin auftauchenden charakteristischen Übergangsfrequenzen $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ und $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$, $|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$ und $|11\rangle \leftrightarrow |12\rangle$ treffen (siehe zum Beispiel Abbildung 5.10).

Die Komplexität und Länge der Π -Gatter sinkt in der Reihe 28-8, 28-16, 28-24, 43-16, 43-24, 43-8. Bei der Realisierung der Phasenrotation wird wie beim NOT-Gatter der Einfluss der Größe der Kopplung nivelliert. Für Länge und Intensität der Π -Laserfelder ist hauptsächlich die gesamte Breite des Intervalls der charakteristischen Übergangsfrequenzen ausschlaggebend. Besonders vorteilhaft für die Realisierung des Π -Gatters ist jedoch wiederum eine hohe Anharmonizität verbunden mit einer geringen Kopplung, wie es im System 43-8 verwirklicht ist.

Globale Hadamard-Gatter

Die optimierten Hadamard-Laserfelder nehmen eine Sonderstellung bei den hier betrachteten globalen Quantengattern ein. Sie werden im Unterschied zu dem im Kapitel 3.4 vorgestellten Hadamard-Gatter im 3D Acetylen-Modell zur Verringerung des Rechenaufwands mit nur vier Übergängen, ausgehend von den H_1 -Überlagerungszuständen bzw. den maximalen Überlagerungszuständen in der Zwei-Qubit-Basis op-

timiert:

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

Dadurch wird nicht nur der richtige Verlauf des globalen Populationstransfers sowie die Einstellung der korrekten Phasenbeziehung zwischen den Qubit-Basiszuständen $|00\rangle$ und $|01\rangle$, bzw. $|10\rangle$ und $|11\rangle$ sichergestellt. Zusätzlich besteht auch noch eine Korrelation zwischen den Übergängen

$$\begin{aligned}|00\rangle &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |01\rangle) \\ |01\rangle &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |01\rangle) \\ |10\rangle &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |11\rangle) \\ |11\rangle &\leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |11\rangle).\end{aligned}\tag{5.7}$$

Die Kontroll-Aufgabe ist hier also wesentlich komplexer, als bei den bisher besprochenen CNOT-, NOT- und II-Gattern. Aufgrund dessen wurden die Hadamard-Laserfelder zunächst nur mit einer Genauigkeit von 20 a.u. pro Zeitschritt berechnet und können daher nicht direkt mit den anderen elementaren Quantengattern verglichen werden.

Es resultieren generell komplizierter strukturierte und vergleichsweise lange Laserfelder mit maximalen Intensitäten ähnlich denen der NOT- und II-Gatter. Der Verlauf der Mechanismen ist für alle Systeme komplex mit mehreren Oszillationen und teilweise starker Obertonanregung. Als Beispiel sind die beiden Hadamard-Laserfelder für die Systeme 28-24 und 43-8 mit der entsprechenden Wirkung auf die Qubit-Basiszustände in Abbildung 5.11 gezeigt. Das Hadamard-Laserfeld im System 43-8 mit geringerer Kopplung ist kürzer, bei einer geringfügig höheren Intensität. Entsprechend ist die Obertonanregung im System 43-8 stärker ausgeprägt als im System 28-24. Generell kann der Trend der Länge der Laserfelder nicht mehr durch die Auftrennung der Übergangsfrequenzen in der Qubit-Basis von den Oberton-Anregungen $|10\rangle \leftrightarrow |12\rangle$ und $|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$ erklärt werden, da sie in keinem der Modellsysteme erreicht wird. Die Laserfelddauer sinkt in der Reihe 28-8, 28-16, 28-24, 43-8, 43-16, 43-24. Daraus lässt sich folgern, dass für eine Implementierung der Hadamard-Transformation neben einer hohen Anharmonizität eine insgesamt möglichst große Auffächerung der Übergangsenergien günstig ist, wie sie im System 43-24 am besten verwirklicht ist (siehe Abbildung 5.3). Das für die Realisierung der CNOT-, NOT- und II-Gatter bisher optimalste System 43-8 nimmt hier eine mittlere Stellung ein.

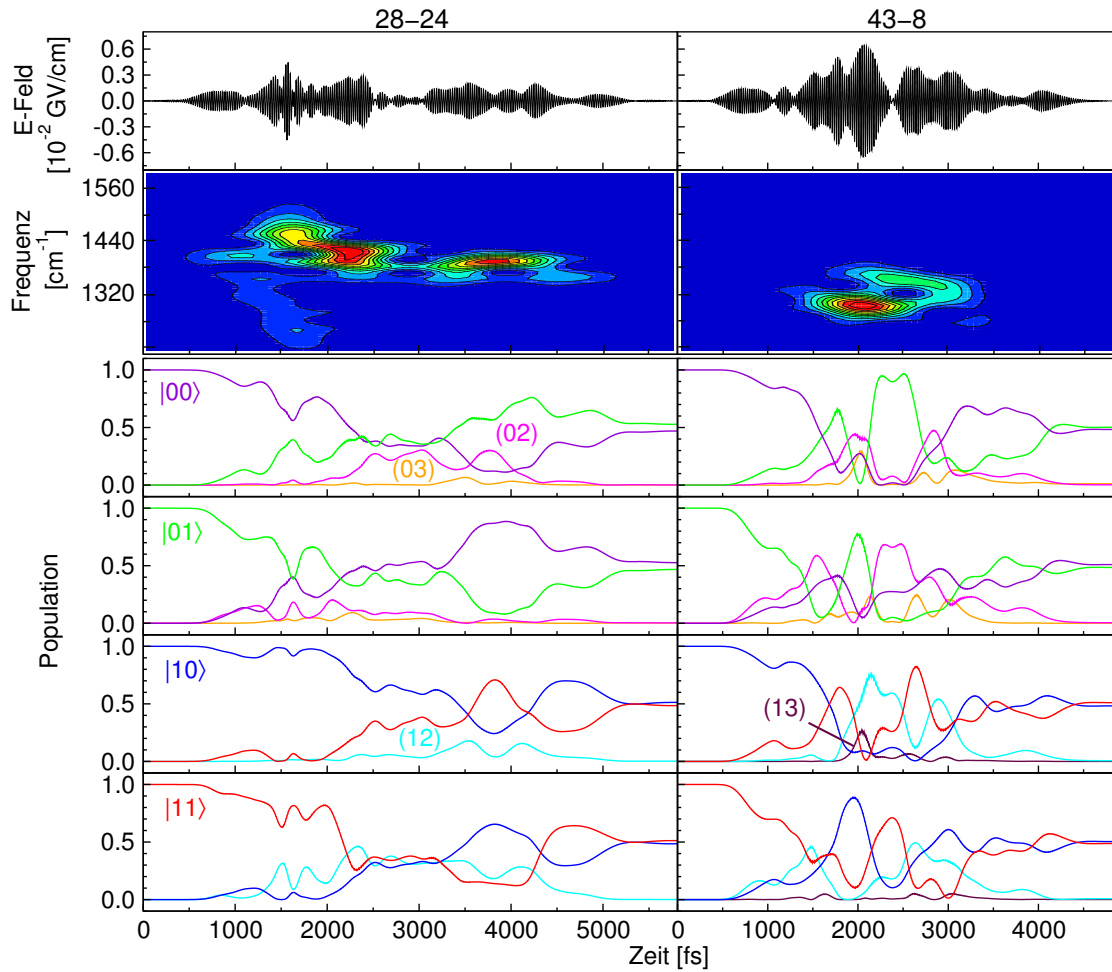


Abbildung 5.11: Optimierte Hadamard-Gatter für die Systeme 28-24 und 43-8: E-Feld und XFROG-Darstellung, Wirkung auf alle vier Zustände der Zwei-Qubit-Basis.

Globale Quantengatter im asymmetrisch-anharmonischen 43-8-System

Die Potentiale der bisher besprochenen Modellsysteme sind symmetrisch zur Gleichgewichtsgeometrie. Anhand einer asymmetrischen Potentialfläche mit an das System 43-8 angepassten Parametern wurde überprüft, ob die Implementierung der Quantengatter von der Symmetrie der Potentialfläche abhängt. Hierzu wurden die im symmetrischen 43-8-System optimierten Quantengatter auf die Qubit-Basiszustände im asymmetrischen System angewendet. Das asymmetrisch-anharmonische 43-8-System unterscheidet sich erst ab dem dritten Oberton in den beiden Schwingungsleitern ($1X$) und ($0X$) geringfügig von dem symmetrischen System (siehe Abbildung 5.3, ganz rechts). Für die CNOT-, NOT- und II-Gatter mit Mechanismen mit geringer Obertonanregung ergeben sich daher keine Unterschiede in der Wirkung der Quantengatter [112]. Die durch das Hadamard-Laserfeld im asymmetrisch-anharmonischen System induzierten Mechanismen weichen etwas von denen des symmetrisch-anharmonischen Systems ab,

das Quantengatter wird jedoch mit gleicher Güte realisiert. Dies ist durch die intermediär starke Obertonanregung und die stärkere Diskrepanz der energetischen Lage der Übergangsfrequenzen im Oberton-Bereich zu erklären. Die Übertragbarkeit der im symmetrisch-anharmonischen System 43-8 optimierten elementaren Quantengatter auf dieses Potential konnte damit verifiziert und eine Abhängigkeit ihrer Realisierbarkeit von der Symmetrie der Qubit-Normalmoden ausgeschlossen werden.

5.5 Einfach strukturierte globale Quantengatter

Die bisher optimierten Quantengatter sind aufgrund der anfangs gestellten Randbedingungen die kürzest möglichen für hohe Güten von mehr als 99%. Bei den Optimierungen war eine einfache Form der Quantengatter nicht das Hauptziel. Die komplexe Struktur der erhaltenen Quantengatter aus vielen aufeinanderfolgenden bzw. überlappenden Subpulsen zeigt sich auch in den nicht zeitlich aufgelösten spektralen Analysen (vergleiche hierzu Abbildungen 5.7 bis 5.10). Bei allen Quantengattern, unabhängig vom Systemtyp fallen große Anteile der spektralen Intensität auf relativ zur Grundübergangsfrequenz von 1400 cm^{-1} blauverschoben Frequenzen. Diese überflüssigen hochfrequenten Anteile entstehen durch die Notwendigkeit der Auflösung von den rotverschobenen Obertonanregungsfrequenzen und tragen entscheidend zur Komplexität der Laserfelder bei. Es ist daher anzunehmen, dass für verlängerte Gesamtdauern, und die dadurch gegebene Möglichkeit einer besseren spektralen Auflösung, die Komplexität der Laserfelder stark verringert werden kann. Dies wird hier anhand der CNOT-, NOT- und Hadamard-Gatter im Modell-System 43-8 demonstriert.

Quantendynamik in der Eigenzustands-Basis

Die Optimierung der Quantengatter in der Darstellung im Ortsraum auf einem 256×256 -Punkte-Gitter ist sehr zeitaufwendig, besonders bei langen Laserfeldern und sehr kleinen Zeitschritten. Aufgrund dieses Rechenaufwands wurden bisher keine Laserfelder mit einer Länge über 8000 fs und $dt = 1$ a.u. optimiert, und die Hadamard-Laserfelder mit einem größeren Zeitschritt von 20 a.u. berechnet. Eine hohe Zeitauflösung der Laserfelder und Simulationen mit Zeitschritten von 1 a.u. sind jedoch wünschenswert, um besonders die schnelle Phasenentwicklung in Überlagerungszuständen ausreichend genau zu beschreiben (siehe hierzu auch das nachfolgende Kapitel 6). Bevor eine signifikante Verlängerung der Gesamtdauer T der Laserfelder möglich ist, muss die Beschreibung des Systems daher in eine effektivere Darstellung transformiert werden.

Bei der Analyse der Mechanismen bisher vorgestellter Quantengatter konnte festgestellt werden, dass im Wesentlichen nur die ersten zwei bis drei Obertöne intermediär eine signifikante Population aufweisen. Die durch die Wirkung der Quantengatter induzierten Transformationen betreffen folglich nur einen kleinen Teil der in der Ortsdarstellung enthaltenen Eigenzustände. Eine wesentlich effizientere Simulation der

Dynamik und Laserfeldwechselwirkung kann in der Eigenzustandsbasis stattfinden (siehe auch Kapite 1.2). Sie ermöglicht lange Propagationszeiten bei hoher Zeitauflösung und ist deshalb auch für eine zukünftige Erweiterung auf größere Multi-Qubit-Systeme geeignet. In dieser Basis wird die Systemwellenfunktion Ψ durch einen Vektor mit den komplexen Koeffizienten der beitragenden Eigenfunktionen dargestellt. Es wurden zwanzig für die Simulation der Quantengatter relevante Eigenzustände ausgewählt und die Schwingungsleitern beider Qubit-Normalmoden sowie die der Kombinationsmoden ($1X$) und ($Y1$) bis zum fünften Oberton beschrieben. Der molekulare Hamiltonoperator für die Kerne ist in dieser Darstellung eine 20×20 Diagonalmatrix mit den Eigenenergien als Einträge. Die Dipolmomentoperatoren zur Beschreibung der Laserwechselwirkung sind ebenfalls 20×20 Matrizen mit Diagonalelementen gleich Null. Die Außerdiagonalelemente werden numerisch aus der Berechnung der jeweiligen Übergangsdipolmomente

$$\mu_{x(ij)} = \int \Psi_i^* \hat{\mu}_x \Psi_j d\tau \quad \text{und} \quad \mu_{y(ij)} = \int \Psi_i^* \hat{\mu}_y \Psi_j d\tau. \quad (5.8)$$

erhalten. Zur Berechnung der Quantendynamik des Systems wird der Chebychev-Propagator (siehe Kapitel 1.1) verwendet.

Optimale Laserfeldlängen und einfach strukturierte Quantengatter im Modellsystem 43-8

Die in der Eigenzustandsbasis optimierten, einfach strukturierten Quantengatter im Modellsystem 43-8 sind in Abbildung 5.12 (a) bis (c) zusammen mit den spektralen Analysen gezeigt. Die Güten der induzierten Schaltprozesse liegen wie gewünscht bei mehr als 99%. Die Gesamtdauer der Laserfelder wurde bis auf das Dreifache gegenüber dem minimal notwendigen T verlängert: im Fall des CNOT-Gatters von 2999 auf 5338 fs, für das NOT-Gatter von 2477 auf 7257 fs und für das Hadamard-Gatter von 4383 auf 9957 fs. Die Verlängerung von T geht einher mit einer Absenkung der maximalen Intensität um ca. eine Zehnerpotenz. Für die CNOT-, NOT- und Hadamard-Gatter entstehen durch die Verlängerung der Gesamtdauer jeweils einfache Abfolgen von zwei bis drei Subpulsen. Die von den Quantengattern jeweils induzierten Mechanismen sind im Anhang 10 in den Abbildungen 10.4 bis 10.6 dargestellt.

Die Struktur des CNOT-Laserfelds zeigt ähnlich der im 2D-Acetylen-Modell zwei gleich intensive und gleich lange, ineinander geschobene Subpulse. Im Falle der Übergänge $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ liegt hier ein einstufiger, adiabatischer Schaltmechanismus vor. Die spektrale Intensität der Übergangsfrequenz $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ ist gering, wobei die Frequenzauflösung allerdings nicht ausreicht, um hier einen intermediären Populationstransfer komplett zu vermeiden. Die Unterscheidung der gewünschten und unerwünschten Übergänge in der Qubit-Basis geschieht wiederum über die unterschiedliche Phasenentwicklung. Das NOT-Laserfeld besteht aus einer Sequenz von zwei stark ineinander geschobenen, wenig intensiven und kurzen Subpulsen, gefolgt von einem

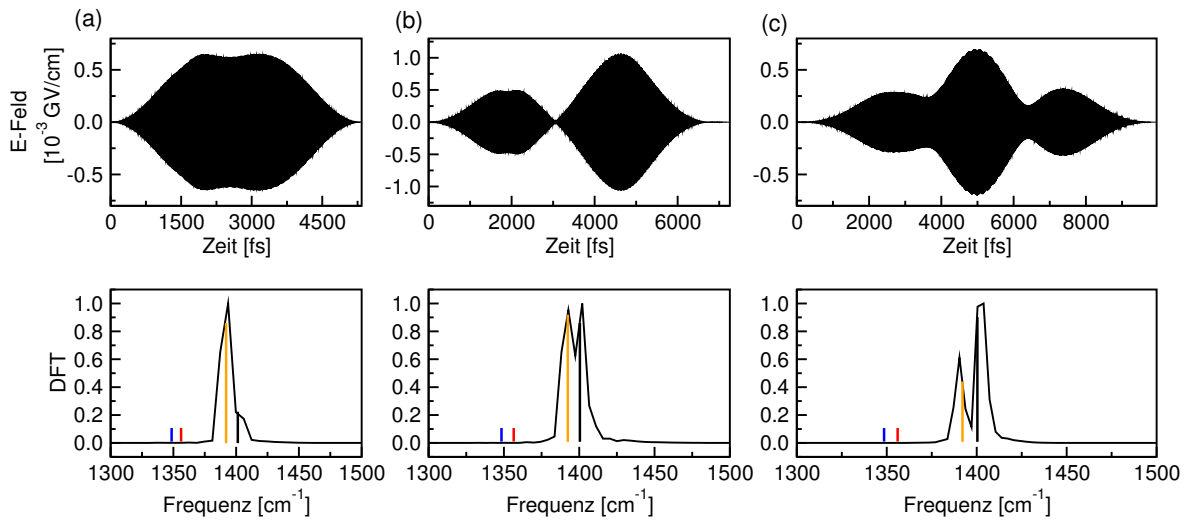


Abbildung 5.12: Einfach strukturierte Laserfelder für die globalen CNOT-, NOT- und Hadamard-Gatter auf dem zweiten Qubit im Modell-System 43-8. Die unteren Graphen zeigen jeweils die spektrale Analyse der Laserfelder (DFT) mit den eingezeichneten Lagen der charakteristischen Übergangsfrequenzen $|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle$ (schwarz) und $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ (hell-orange), $|01\rangle \leftrightarrow |02\rangle$ (blau) und $|11\rangle \leftrightarrow |12\rangle$ (rot).

mit hoher Intensität, welcher ausgehend von allen Qubit-Basiszuständen einen einstufigen, adiabatischen Schaltprozess induziert. Das Hadamard-Gatter zeigt eine annähernd symmetrische Abfolge von drei Subpulsen, von denen der mittlere der intensivste ist. Auch hier liegt entsprechend ein relativ einfacher Schaltmechanismus mit kaum Oszillationen zwischen den am Schaltprozess beteiligten Zuständen in der Qubit-Basis vor. In allen Fällen ermöglicht eine bessere Frequenzauflösung durch die längeren Subpulse (im Bereich von ~ 1500 fs FWHM) eine Vermeidung der Obertonanregung, wie in den spektralen Analysen der Laserfelder (siehe Abbildung 5.12, unten) zu erkennen ist.

Diese Ergebnisse zeigen, dass von den molekularen Parametern abhängige optimale Gesamtdauern T für die Implementierung globaler Quantengatter existieren. Für diese werden einfach strukturierte, mit den aktuell zur Verfügung stehenden experimentellen Mitteln leicht realisierbare Quantengatter erhalten. Die entsprechenden Schaltmechanismen verlaufen vornehmlich einstufig und adiabatisch. Die gleichen einfachen Strukturen der CNOT- und NOT-Laserfelder wurden auch für andere molekulare Qubit-Systeme (Acetylen und $\text{MnBr}(\text{CO})_5$ [110]) optimiert. Es ist also davon auszugehen, dass es sich um allgemein anwendbare Pulsfolgen handelt, welche durch eine Änderung der Frequenz und Subpuls-Dauern auf beliebige Zwei-Qubit-Systeme übertragbar sind.

5.6 Fazit: Günstige molekulare Eigenschaften für die Realisierung von Molekularem Quantencomputing

Durch die vorliegenden Untersuchungen wurde demonstriert, dass der relativen energetischen Lage relevanter Schwingungseigenzustände eine fundamentale Bedeutung für die Realisierbarkeit elementarer Quantengatter zukommt. Relevant sind prinzipiell alle spektroskopisch adressierbaren Eigenzustände der Qubit-Normalmoden, die Bedeutung der Obertöne sinkt mit steigender Quantenzahl. Die molekularen Eigenschaften Anharmonizität und Kopplung bestimmen die Auftrennung der Übergangsfrequenzen innerhalb der Qubit-Basis und die Separation dieser von den Obertonanregungen. Von der Größe dieser Auftrennung hängt prinzipiell die Kontrollierbarkeit des Systems und damit die Komplexität der Quantengatter ab. Die Trends der Einflüsse von Anharmonizität und Kopplung, und die daraus abgeleiteten Eigenschaften eines geeigneten Systems für die experimentelle Implementierung von Molekularem Quantencomputing, lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Generell und unabhängig von dem zu implementierenden elementaren Quantengatter ist eine gute Separation der Übergangsfrequenzen in der Qubit-Basis von den Obertonanregungen in der Schwingungsleiter wünschenswert. Dies kann durch hohe Anharmonizitäten realisiert werden. Hier wurde besonders der Bereich mittlerer Anharmonizitäten im Hinblick auf die Verwendung von CO- oder CH-Streckmoden zur Kodierung von Qubits untersucht. Im Bezug auf den Parameter Anharmonizität existieren noch wesentlich günstigere Systeme. Zum Beispiel stellen OH-Streckmoden, welche eine Anharmonizität nach der im Rahmen dieser Untersuchungen getroffenen Definition von $2\chi_e\omega \approx 180 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen, ein wesentlich besser von den Obertönen isoliertes Qubit-System dar (siehe hierzu auch die Untersuchungen von Babikov [98]).
- Neben dem Parameter der Anharmonizität spielt auch die Kopplung zwischen Qubit-Normalmoden eine Rolle für die Realisierbarkeit der Quantengatter. Hierzu zählen auch anharmonische Resonanzen. Besonders die CNOT-Gatter hängen von diesem Parameter, welcher die Verschränkung zwischen den Qubits vermittelt und damit die Schaltbedingung darstellt, ab. Im Allgemeinen ist weder eine große Anharmonizität noch eine große Kopplung alleine, sondern eine stark unterschiedliche Größe von Anharmonizität und Kopplung von Vorteil für die Realisierbarkeit von CNOT- und NOT-Gattern. Bei ähnlichen Größen von Anharmonizität und Kopplung liegen die Frequenzen für einen Übergang in der Qubit-Basis und eine Obertonanregung besonders nahe beieinander, was zu komplexeren Schaltlaserfeldern und Mechanismen mit entsprechend starker Obertonanregung führt.
- Es wurden zwei Mechanismen identifiziert, die es erlauben, zwischen gewünschten und unerwünschten Übergängen zu unterscheiden und das Qubit-System zu kon-

trollieren: Einmal über die spektrale Auflösung der relevanten Anregungsfrequenzen mit entsprechend langen Schallaserfeldern und Subpulsen, oder alternativ über die unterschiedliche Phasenentwicklung intermediär vorliegender Superpositionszustände. Dadurch wirkt sich eine geringe Kopplung nicht so negativ auf die Implementierbarkeit eines CNOT-Gatters aus, wie zunächst angenommen.

- Für die Implementierung der Π - und Hadamard-Gatter tritt der Einfluss der Kopplung mehr in den Hintergrund. Die Mechanismen der Π -Gatter laufen immer über intermediären Populationstransfer, abhängig von der Auftrennung der relevanten Übergangsenergien mit mehr oder weniger Oszillationen oder Obertonanregung. Für die Hadamard-Transformationen muss zusätzlich zum richtigen Populationstransfer auch noch die relative Phase in den erzeugten Überlagerungszuständen kontrolliert werden. Dies geht meist mit einem komplexen Mechanismus mit überaus starker Obertonanregung einher. Hohe Anharmonizitäten und Kopplungen wirken sich hier durch die weite Auffächerung der relevanten Übergangsenergien günstiger aus.
- Durch eine Verlängerung der Laser-System-Wechselwirkung über die minimal benötigte Schaltdauer T hinaus, und eine damit gekoppelte bessere spektrale Auflösung der Laserfelder, kann die Komplexität der globalen Quantengatter stark verringert werden. Es resultierten für die gezeigten Beispiele einfache Pulsfolgen, welche im Fall der CNOT- und NOT-Gatter bereits in einem anderen molekularen Qubit-System reproduziert werden konnten [110].

Generell lassen sich Schalt-Gatter in einem molekularen Qubit-System durch die verschiedensten, mehr oder weniger komplexen Pulszüge implementieren. Die gewählte Art der Implementierung wird dabei ein Kompromiss sein zwischen der kürzest möglichen Implementierung und den experimentellen Möglichkeiten. Für eine experimentelle Realisierung steht dabei bis dato die einfache Struktur im Vordergrund.

6

Phasenkontrolle und Phasenentwicklung in Multi-Qubit-Systemen

Bisher wurde in dieser Arbeit hauptsächlich die Kontrolle des globalen Populationstransfers betrachtet — abgesehen von der Kontrolle der relativen Phasen in Superpositionszuständen für Π - und Hadamard-Gatter. Für das Hintereinanderschalten von Quantengattern in einem Quantenalgorithmus muss ihre Implementierung darüber hinaus phasenrichtig erfolgen, wie in Kapitel 2.2 bereits besprochen. Prinzipiell müsste hierzu die Phasenentwicklung der einzelnen Übergänge in der Qubit-Basis genau kontrolliert werden, denn davon hängt die Basissatzunabhängigkeit der Realisierung globaler Quantengatter ab. Dieser Zusammenhang wird zur Einführung in die folgenden Untersuchungen noch einmal kurz erläutert.

Basissatzunabhängigkeit bedeutet, dass ein globales Quantengatter in jeder möglichen Qubit-Basis (mit linear unabhängigen, orthonormalen Zuständen) die richtigen Schaltvorgänge induziert. Die zwei wichtigsten Basissätze sind in der Quanteninformatik die bisher verwendete „Standard“-Basis der n -Qubit-Zustände, sowie die Fourier-Basis, welche durch n Hadamard-Transformationen aus der Standard-Basis entsteht. Für die betrachteten Zwei-Qubit Systeme lautet die Fourier-Basis:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} (|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \\ & \frac{1}{2} (|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle) \\ & \frac{1}{2} (|00\rangle + |01\rangle - |10\rangle - |11\rangle) \\ & \frac{1}{2} (|00\rangle - |01\rangle - |10\rangle + |11\rangle). \end{aligned}$$

Die in der Fourier-Basis durch ein Laserfeld bewirkten Transformationen entstehen durch die Überlagerung der einzelnen in der Standard-Basis induzierten Übergänge.

Nur für phasenkorrelierte Standard-Basis-Übergänge führt diese Überlagerung zur gewünschten unitären Transformationen und nur dann ist die Basissatzunabhängigkeit eines Quantengatters gewährleistet.

Ein CNOT_2 -Gatter beispielsweise ist in der Zwei-Qubit-Standard-Basis ein bedingtes Schaltgatter, welches die Zustände $|10\rangle$ und $|11\rangle$ ineinander überführt, also Populationstransfer bewirkt. In der Fourier-Basis jedoch überlagern sich die Pfade der Übergänge $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ so, dass kein Netto-Populationstransfer stattfindet. Es vertauschen lediglich die relativen Phasen der beiden Zustände in der Superposition, zum Beispiel:

$$\frac{1}{2} (|00\rangle - |01\rangle - |10\rangle + |11\rangle) \xrightarrow{\text{CNOT}_2} \frac{1}{2} (|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle) .$$

Die richtigen relativen Phasen im Zielzustand bilden sich dabei nur aus, wenn die Phasenentwicklung für die Standard-Basis-Übergänge

$$|00\rangle \rightarrow e^{i\varphi_1} |00\rangle \quad |01\rangle \rightarrow e^{i\varphi_2} |01\rangle \quad |10\rangle \rightarrow e^{i\varphi_3} |11\rangle \quad |11\rangle \rightarrow e^{i\varphi_4} |10\rangle$$

mit $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = \varphi_4$ identisch sind. Die Phasen φ_i lassen sich dann auf eine einzige globale Phase φ_g des erzeugten Zustands reduzieren:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (|00\rangle - |01\rangle - |10\rangle + |11\rangle) &\rightarrow \frac{1}{2} (e^{i\varphi_1} |00\rangle - e^{i\varphi_2} |01\rangle + e^{i\varphi_4} |10\rangle - e^{i\varphi_3} |11\rangle) \\ &= e^{i\varphi_g} \frac{1}{2} (|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle) \end{aligned}$$

Die globale Phase φ_g kann bis jetzt weder experimentell ermittelt werden, noch hat sie einen Einfluss auf die Wirkung nachfolgender Quantengatter. Sie spielt für die Basissatzunabhängigkeit eines Quantengatters und die Realisierung von Quantenalgorithmen keine Rolle (siehe hierzu auch [102]).

Dass Phasenrichtigkeit bzw. Basissatzunabhängigkeit essentielle Voraussetzungen für die Realisierung von Quantenalgorithmen sind, lässt sich am einfachsten anhand des Hadamard-Gatters zeigen. Es ist nur dann selbst-invers, wenn die richtige Phasenbeziehung der beiden Übergänge

$$|0\rangle \rightarrow e^{i\varphi_1} \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle) \quad \text{und} \quad |1\rangle \rightarrow e^{i\varphi_2} \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle - |1\rangle)$$

vorliegt. Hier ein Beispiel der Wirkung zweier aufeinanderfolgender H_2 -Operationen in einer Zwei-Qubit-Basis:

$$|01\rangle \xrightarrow{\text{H}_2} e^{i\varphi_2} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |01\rangle) \xrightarrow{\text{H}_2} e^{i\varphi_2} \frac{1}{2} (e^{i\varphi_1} (|00\rangle + |01\rangle) - e^{i\varphi_2} (|00\rangle - |01\rangle)) .$$

Ist $\varphi_2 = \varphi_1$, wird durch die zweite Hadamard-Transformation die Superposition auf den richtigen Qubit-Basiszustand, den Startzustand $e^{i\varphi_g} |01\rangle$ projiziert. Ist jedoch $\varphi_2 \neq \varphi_1$,

beispielsweise $\varphi_2 = \varphi_1 - \pi$, so bewirkt die zweite Hadamard-Operation nicht den richtigen Rücktransfer, sondern eine Projektion des Überlagerungszustands auf $e^{i\varphi_g}|00\rangle$:

$$\begin{aligned} e^{i\varphi_2} \frac{1}{2} (e^{i\varphi_1}(|00\rangle + |01\rangle) - e^{i\varphi_2}(|00\rangle - |01\rangle)) &= e^{i2\varphi_2} \frac{1}{2} (e^{i\pi}(|00\rangle + |01\rangle) - (|00\rangle - |01\rangle)) \\ &= e^{i\varphi_g} |00\rangle. \end{aligned}$$

Für andere Phasenbeziehungen bleiben Superpositionszustände $a|00\rangle \pm b|01\rangle$ mit unterschiedlichen komplexen Koeffizienten a und b bestehen.

Der Kontrolle der Phasenentwicklung bzw. der Phasenkorrelation aller Übergänge in der Standard-Basis kommt also eine zentrale Bedeutung für die Implementierung von Quantenlogik zu.

6.1 Möglichkeiten der Phasenkontrolle mit MTOCT

In dem folgenden Abschnitt werden unterschiedliche Möglichkeiten der Phasenkontrolle mit MTOCT vorgestellt und miteinander verglichen. Insbesondere wird die Phasenkontrolle direkt in das Optimierungsziel eingebaut. Die resultierenden MTOCT-Varianten werden mit dem nicht-phasensensitiven MTOCT-Algorithmus (Gleichung (2.6)) und der impliziten Phasenkontrolle durch einen zusätzlichen Übergang zwischen Überlagerungszuständen [100] verglichen. Diese Gegenüberstellung unterschiedlicher Optimierungsmethoden wird anhand der CNOT-Operation im 2D Acetylen-Modell durchgeführt.

Zur einheitlichen Beurteilung der Qualität von basissatzunabhängigen Quantengattern muss eine neue Definition der Güte eingeführt werden, welche alle optimierten Übergänge und deren Phasenbeziehung in einem Wert erfasst. Bisher wurde die Güte der Quantengatter anhand des niedrigsten erreichten Überlapps $|\langle \phi_{fk}(T) | \psi_{ik} \rangle|^2$ mit dem Zielzustand gemessen. Um nicht nur diesen Populationstransfer, sondern auch die Phasenrichtigkeit der Quantengatter zu erfassen, empfiehlt sich die von Palao und Kosloff für unitäre Transformationen in einem n -Qubit-System vorgeschlagene Definition der Güte [120, 121]:

$$\begin{aligned} \tau(\hat{O}, T, \varepsilon) &= \sum_{k=1}^N \langle \psi_k | \hat{O}^\dagger \hat{U}(T, \varepsilon) | \psi_k \rangle \\ &= \sum_{k=1}^N \langle \phi_{fk} | \psi_{ik}(T) \rangle \\ &= \sum_{k=1}^N c_k \end{aligned} \tag{6.1}$$

$$(\text{Güte}) = \frac{|\tau|^2}{N^2} \tag{6.2}$$

Hierbei ist \hat{O} die angestrebte unitäre Transformation und $\hat{U}(T, \varepsilon)$ die von dem optimierten Laserfeld ε induzierte. Die c_k sind die Projektionen der $N = 2^n$ propagierten n -Qubit-Zustände der Standard-Basis ψ_{ik} auf die Zielzustände ϕ_{fk} zum Endzeitpunkt T der Laserfeldwechselwirkung. Um eine unitäre Transformation phasenrichtig zu optimieren, wäre $\tau(\hat{O}, T, \varepsilon)$ das ideale Kontrollziel, allerdings ist τ im allgemeinen komplex und komplexe Zahlen (Funktionale) können nicht direkt maximiert werden. Es müssen daher alternative, einer Variationsrechnung zugängliche Zielvorgaben eingesetzt werden.

Die Abbildung 6.1 zeigt drei mit unterschiedlichen MTOCT-Methoden und unterschiedlichen Parametern T und α_0 erhaltene CNOT-Realisierungen, welche in den folgenden Abschnitten diskutiert werden. Gezeigt sind jeweils von oben nach unten das Laserfeld, die Populationsentwicklung der Standard-Basiszustände bei Anwendung des Quantengatters auf einen Fourier-Basiszustand und die zeitliche Entwicklung der nach Gleichung (6.2) definierten Güte. Darunter sind jeweils die komplexen Koeffizienten c_k (siehe Gleichung (6.1)) als Vektoren dargestellt. Sie verdeutlichen die Phasenentwicklung der einzelnen Übergänge und lassen erkennen, ob eine Phasenkorrelation vorliegt.

Die in Abbildung 6.1 (a) bis (c) dargestellten Populationsentwicklungen ausgehend von dem Fourier-Basiszustand

$$\Psi_S = \frac{1}{2} (|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle)$$

ergeben sich aus der Projektion des entsprechenden propagierten Wellenpakets auf die Zustände der Standard-Qubit-Basis, oder alternativ aus der Überlagerung der einzelnen Übergänge $\psi_k(t)$ in der Standard-Basis mit den Zielzuständen $|l\rangle$ ($l \in \{00, 01, 10, 11\}$):

$$|\langle l | \Psi_S(t) \rangle|^2 = |\langle l | \psi_{00}(t) \rangle + \langle l | \psi_{01}(t) \rangle + \langle l | \psi_{10}(t) \rangle + \langle l | \psi_{11}(t) \rangle|^2 / 4$$

Die Vorzeichen in der Überlagerung der Pfade entsprechen dabei denen in der betrachteten Superposition.

(a) Standard-MTOCT

Die bisher in dieser Arbeit vorgestellten Quantengatter (CNOT und NOT) sind alle mit dem Standard MTOCT-Algorithmus auf globalen Populationstransfer optimiert. Das Optimierungsziel des zur Berechnung globaler Quantengatter entwickelten MTOCT-Algorithmus (siehe Gleichungen (2.6) bis (2.8))

$$F(\tau) = \sum_{k=1}^N |\langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle|^2 = \sum_{k=1}^N |c_k|^2$$

erlaubt keine Kontrolle der Phase der erzeugten Zustände $\psi_{ik}(T)$.

Das entsprechend optimierte 2D CNOT-Gatter im Acetylen-Modell ist in Abbildung 6.1 (a) noch einmal abgebildet. Seine Wirkung auf den Fourier-Basiszustand ist hinsichtlich der erzeugten $|c_k|^2$ richtig. Nach einem intermediären Populationstransfer

wird am Ende der Laserfeld-Wechselwirkung wieder der maximale Überlagerungszustand erzeugt. Die Phasenbeziehung der Zielzustände stimmt jedoch noch nicht mit der durch die unitäre CNOT-Operation vorgegebenen überein, was sich in einer geringen Güte von nur circa 12% zeigt. Anhand der Vektor-Darstellung der Koeffizienten c_k erkennt man, dass für alle Qubit-Übergänge in der Standard-Basis eine unterschiedliche Phasenentwicklung erfolgt ist (die Ähnlichkeit der Koeffizienten $\langle 11|\psi_{10}(T)\rangle$ und $\langle 10|\psi_{11}(T)\rangle$ ist zufällig). Durch das Laserfeld wird folglich kein reines CNOT-Gatter, sondern ein CNOT-Gatter plus eine bestimmte, für alle Übergänge unterschiedliche Phasenrotation induziert.

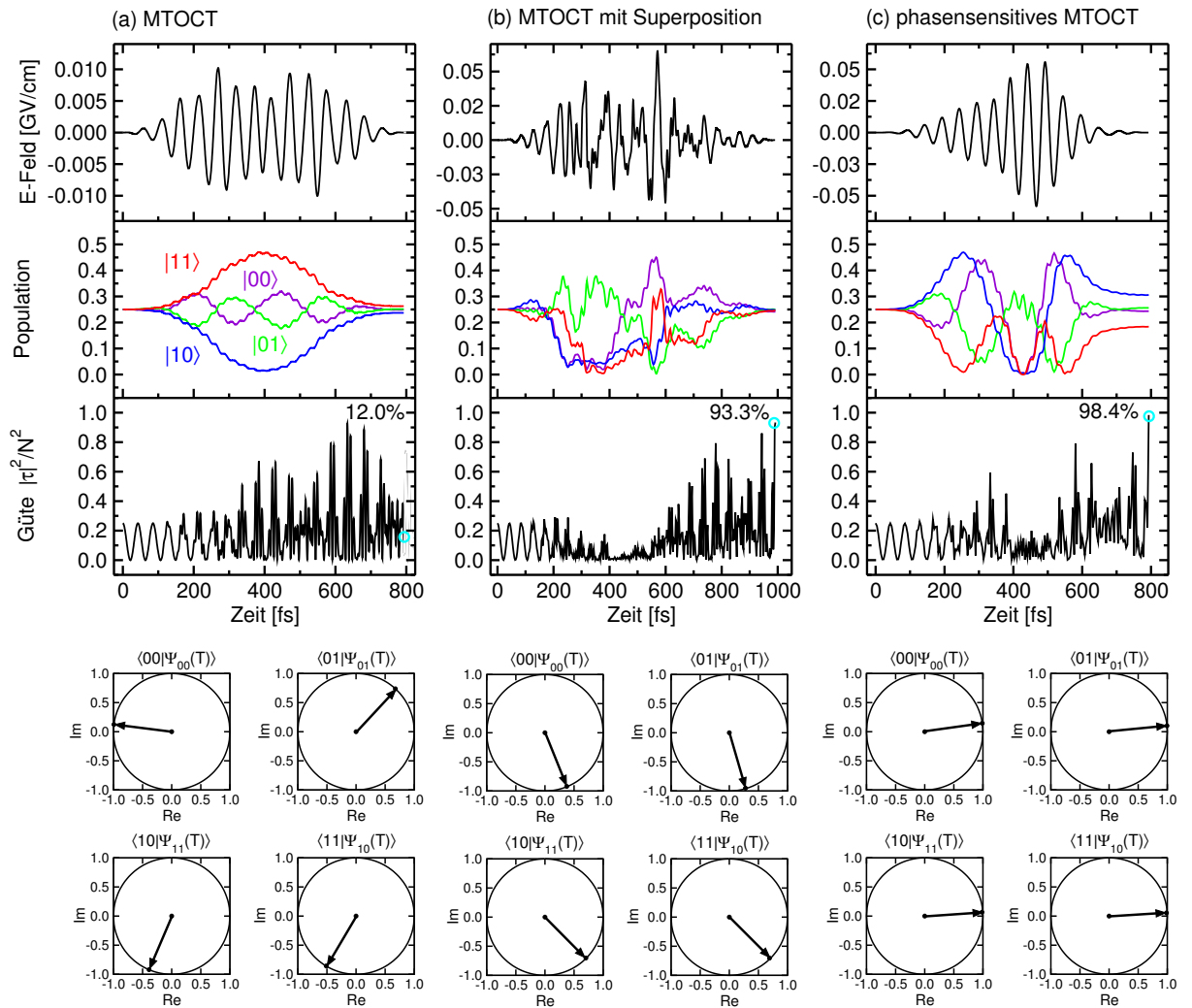


Abbildung 6.1: Implementierungen einer CNOT-Operation im 2D Acetylen-Modell, mit unterschiedlichen MTOCT-Methoden optimiert. Von oben nach unten: Laserfelder, Populationsentwicklung der Qubit-Basiszustände, zeitliche Entwicklung der Güte nach Gleichung (6.2), Vektordarstellung der Koeffizienten $\langle \phi_{fk} | \psi_{ik}(T) \rangle$.

(b) MTOCT mit Superposition

Der Zusammenhang zwischen der Phasenrichtigkeit der durch ein Laserfeld induzierten unitären Transformation und der Basissatzunabhängigkeit des entsprechenden Quantengatters wurde bereits von Tesch et al. erkannt [102, 100]. Um mit dem nicht-phasensensitiven Standard-MTOCT Algorithmus phasenrichtige und basissatzunabhängige Quantengatter zu erhalten wird ein zusätzlicher Übergang ausgehend von einem Fourier-Basiszustand mitoptimiert:

$$\begin{aligned} |00\rangle &\longrightarrow |00\rangle \\ |01\rangle &\longrightarrow |01\rangle \\ |10\rangle &\longrightarrow |11\rangle \\ |11\rangle &\longrightarrow |10\rangle \end{aligned}$$

$$\frac{1}{2} (|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \xrightarrow{\text{CNOT}_R} \frac{1}{2} (|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle).$$

Durch diese zusätzliche Optimierungsbedingung waren die basissatzunabhängigen Quantengatter im 2D Acetylen-Modell sehr viel komplexer als die ausschließlich auf globalen Populationstransfer optimierten. Das entsprechende CNOT-Laserfeld aus dem von Tesch [102] optimierten kompletten Satz basissatzunabhängiger, elementarer Quantengatter ist in Abbildung 6.1 (b) gezeigt. Es hat im Vergleich zu dem ausschließlich auf globalen Populationstransfer optimierten CNOT-Laserfeld in Abbildung 6.1 (a) eine sehr viel komplexere Struktur sowie eine höhere Intensität. Ausgehend von dem Fourier-Basiszustand $\frac{1}{2} (|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle)$ findet wiederum kein Netto-Populationstransfer statt, während die intermediäre Populationsentwicklung der Standard-Basiszustände wesentlich komplexer als in Beispiel (a) ist. Der asymmetrische Populationsverlauf lässt erkennen, dass auch Obertöne der Qubit-Normalmoden intermediär angeregt werden. Sie sind hier, um die Übersichtlichkeit zu gewährleisten, nicht gezeigt. Die Güte dieses CNOT-Gatters liegt bei 93.3%. In der Darstellung der komplexen Koeffizienten c_k erkennt man, dass die Phasen der einzelnen Übergänge besser miteinander korreliert sind als im Beispiel (a). Allen Übergängen wurde die gleiche absolute Phase aufgezwungen. Eine genaue Ausrichtung der Vektoren findet hier hauptsächlich innerhalb der Paare $\langle 00|\psi_{00}(T)\rangle$ und $\langle 01|\psi_{01}(T)\rangle$, sowie $\langle 11|\psi_{10}(T)\rangle$ und $\langle 10|\psi_{11}(T)\rangle$ statt. Untereinander sind die Phasen der beiden Paare nicht komplett synchronisiert, worauf die noch nicht optimale Güte zurückzuführen ist.

(c) Phasensensitives MTOCT

Um eine direkte Kontrolle der Phasenentwicklung einzelner Übergänge zu ermöglichen, muss der bisher verwendete MTOCT-Algorithmus modifiziert werden. Die Phasenkontrolle lässt sich am einfachsten erreichen, indem man das Kontrollziel nicht mehr durch das Betragsquadrat, sondern direkt durch den Realteil des Überlapps mit dem Zielzu-

stand definiert:

$$F(\tau) = \text{Re} \left[\sum_{k=1}^N \langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle \right] = \text{Re} \left[\sum_{k=1}^N c_k^* \right] \quad (6.3)$$

Die direkte Optimierung auf den Realteil eines Zustands zur Kontrolle der absoluten Phase hat viele Anwendungsmöglichkeiten. Dieselbe Modifikation des einfachen OCT-Algorithmus (siehe Gleichung (1.32)) wurde bereits verwendet, um den Impuls eines elektronisch angeregten Wellenpakets zu kontrollieren [122].

Aus der Maximierung des auf diese Weise veränderten MTOCT-Funktional resultieren wiederum dieselben $2N$ über das E-Feld gekoppelten Entwicklungsgleichungen der propagierten Ausgangszustände ψ_{ik} und der entsprechenden Lagrange'schen Multiplikatoren ψ_{fk} (siehe Gleichungen (2.7) und (2.8)). Allein die Konstruktion des Laserfelds wird durch die neue Ziel-Definition modifiziert:

$$\varepsilon(t) = -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0 N} \cdot \text{Im} \left[\sum_{k=1}^N \langle \psi_{fk}(t) | \mu | \psi_{ik}(t) \rangle \right]. \quad (6.4)$$

Man beachte, dass auch in diesem „phasensensitiven“ MTOCT-Algorithmus keine direkte Korrelation zwischen den k optimierten Übergängen in die Definition des Ziels einfließt. Die Basissatzunabhängigkeit beruht hier auf der Vorgabe von Zielzuständen mit gleicher absoluter Phase.

Das mit dem phasensensitiven MTOCT-Algorithmus optimierte CNOT-Laserfeld im 2D Acetylen-Modell ist in Abbildung 6.1 (c) den beiden mit der nicht-phasensensitiven Standard-MTOCT Methode erhaltenen gegenübergestellt. Es wurde mit derselben Gesamtlänge optimiert, wie das Laserfeld in Beispiel (a). Die Maximalintensität des phasensensitiv optimierten 2D CNOT-Laserfelds ist fast so hoch wie die des mit Superposition optimierten, allerdings ist die Struktur hier wesentlich einfacher. Die Wirkung auf den Überlagerungszustand zeigt dass der Populationstransfer hier noch nicht optimal realisiert ist, die Besetzung der Basiszustände am Ende der Laserfeld-Wechselwirkung weicht im Falle von $|10\rangle$ (30.6%) und $|11\rangle$ (18.4%) stark von 25% ab. Nichtsdestoweniger liegt die Güte dieses CNOT-Gatters nach Formel (6.2) bei 99.9%¹. Die Phasenentwicklung der einzelnen Übergänge in der Standard-Basis ist für alle gleich. Es wird eine globale Phase von $\varphi_g = 0$ erzeugt, wie sie durch die Zielzustände vorgegeben war.

Möglicherweise stellt diese Kontrolle der absoluten Phase ein zu strenges Kriterium für die Optimierung von globalen, basissatzunabhängigen Quantengattern dar. Im Unterschied zur MTOCT-Variante mit der zusätzlichen Optimierung einer Superposition legt man sich mit der phasensensitiven MTOCT-Variante auf eine einzige globale Phase zur Realisierung der Transformation fest. Da diese globale Phase jedoch prinzipiell

¹Die starken Abweichungen von den geforderten $|c_k|^2 = 0.25$ für $|10\rangle$ und $|11\rangle$ lassen sich mit der Güte des Quantengatters von mehr als 99% vereinbaren. Die Projektion des Teils $\sqrt{0.32}|10\rangle + \sqrt{0.18}|11\rangle$ auf die gewünschten $\sqrt{0.25}|10\rangle + \sqrt{0.25}|11\rangle$ (durch Multiplikation der jeweiligen Koeffizienten) ergibt $\sim 99\%$.

beliebig ist und (bis dato) experimentell weder gemessen noch festgelegt werden kann, wird ein Großteil der Realisierungsmöglichkeiten durch das Optimierungsziel ausgeklammert und der Suchraum künstlich verkleinert.

(d) MTOCT mit direkter Phasenkorrelation

Von Palao und Kosloff wurde ein allgemeiner OCT-Algorithmus zur Optimierung unitärer Transformationen vorgestellt [120, 121], welcher prinzipiell alle besprochenen MTOCT-Varianten abdeckt. Die mathematische Herleitung und Formulierung dieses Algorithmus ist verschieden von dem hier verwendeten Ansatz der MTOCT, lässt sich aber darauf übertragen. Zusätzlich wurde von Palao et al. ein Weg gefunden, die Phasen der N optimierten Übergänge direkt miteinander zu koppeln. Auf den in unserer Gruppe entwickelten MTOCT-Algorithmus übertragen lautet die Formulierung des entsprechenden Optimierungsziels folgendermaßen:

$$F(\tau) = |\tau|^2 = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \langle \psi_{il}(T) | \phi_{fl} \rangle \langle \phi_{fk} | \psi_{ik}(T) \rangle = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N c_l^* c_k. \tag{6.5}$$

Hierbei bezeichnen l und k jeweils zwei verschiedene Übergänge (in der Standard-Basis). Dieses Kontrollziel ist eine reelle Zahl, und maximal, wenn die komplexen Koeffizienten $c_l = |c_l|e^{i\varphi_l}$ und $c_k = |c_k|e^{i\varphi_k}$ die gleiche Phase $\varphi_l = \varphi_k$ entwickeln. Das entsprechende Funktional kann also direkt maximiert werden. Durch diese Bedingung sind alle möglichen Korrelationen zwischen den durch die unitäre Transformation bewirkten Übergängen enthalten. Eine Variation dieses modifizierten MTOCT-Funktional liefert die bereits bekannten Entwicklungsgleichungen für $\psi_{ik}(t)$ und $\psi_{fk}(t)$ (Gleichungen (2.7) und (2.8)). Das Laserfeld wird nach dieser Methode durch

$$\varepsilon(t) = -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0 N} \cdot \text{Im} \left[\sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \langle \psi_{il}(t) | \psi_{fl}(t) \rangle \langle \psi_{fk}(t) | \mu | \psi_{ik}(t) \rangle \right] \tag{6.6}$$

konstruiert.

Verhalten der MTOCT-Varianten bei gleichen Optimierungsparametern

Es stehen nun insgesamt drei Methoden zur Phasenkontrolle mit MTOCT zur Verfügung, um Laserfelder für globale, phasenrichtige und basissatzunabhängige Quantengatter zu optimieren: der nicht-phasensensitive Standard-MTOCT-Algorithmus mit einem zusätzlichen Superpositions-Übergang („Sup“), die phasensensitive MTOCT-Variante („Phase“) und die MTOCT-Variante mit Phasenkorrelation („Korr“). Ihr Optimierungsverhalten bzw. ihre Effizienz soll nun, wiederum anhand der CNOT-Operation im 2D Acetylen-Modell, untereinander verglichen werden. Hierzu werden CNOT-Laserfelder mit jeweils denselben Optimierungsparametern berechnet: einer Reihe unterschiedlicher Gesamtzeiten T , einem Penalty-Faktor $\alpha_0 = 3$ und denselben

Shapefunktionen $s(t)$ sowie Gauß-förmigen Startlaserfeldern. Die Gesamtzeit T wird zwischen 742 und 1051 fs variiert. Zum Vergleich wurde auch jeweils ausschließlich der globale Populationstransfer mit dem Standard-MTOCT-Algorithmus optimiert. Die Tabelle 6.1 zeigt die mit den unterschiedlichen Methoden für verschiedene Gesamtzeiten T in 200 Iterationen erreichten Güten.

Tabelle 6.1: Optimierungstests eines CNOT-Gatters mit unterschiedlichen MTOCT-Methoden. „TS“ ist die Anzahl der Zeitschritte à 10 a.u..

TS [$\times 10$ a.u.]	T [fs]	Güte [%]			
		Sup	MTOCT	Phase	Korr
3832	742	31.9	12.0	47.2	57.3
4134	800	63.3	20.1	73.6	91.2
4349	843	76.1	6.6	49.0	94.2
4613	893	99.1	99.1/9.6^a	99.4	99.6
4914	951	22.5	23.7	40.9	96.4
5167	1000	28.0	20.9	79.5	89.6
5431	1051	20.6	12.8	95.2	95.0

^a Der erste Wert bezieht sich auf die höchste erreichte Güte bei Iteration 112, der zweite Wert gibt die Güte bei der letzten Iteration an.

Exemplarisch sind die Optimierungsverläufe und die dabei erzeugten Laserfelder für zwei verschiedene Gesamtzeiten $T = 892.7$ fs und $T = 1051.0$ fs in Abbildung 6.2 (a) und (b) dargestellt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- Die Methode der expliziten Phasenkorrelation scheint die erfolversprechendste und robusteste im Hinblick auf die maximal erhaltene Güte zu sein (siehe auch Tabelle 6.1). Sie stellt einen Kompromiss zwischen den Varianten „MTOCT plus Superposition“ und „phasensensitive MTOCT“ dar: Es gehen weniger Überlappintegrale in die Berechnung des Laserfelds ein als bei der Optimierung mit Superposition, dafür wird die globale Phase nicht auf einen bestimmten Wert festgelegt.
- Trotz der Festlegung der globalen Phase und der dadurch strengeren Optimierungskriterien schneidet der phasensensitive MTOCT-Algorithmus im Vergleich zur Optimierung mit Superposition für die hier getesteten Parameter besser ab. Für die Methode der Optimierung mit dem nicht-phasensensitiven MTOCT-Algorithmus plus einem zusätzlichen Superpositions-Übergang sind die gewählten Optimierungsparameter augenscheinlich (in den meisten Fällen) nicht ideal. Die Laserfelder bleiben einfach strukturiert mit geringen Feldstärken und die Güte steigt dabei oft nicht über 30%, was für ein für diesen Algorithmus zu

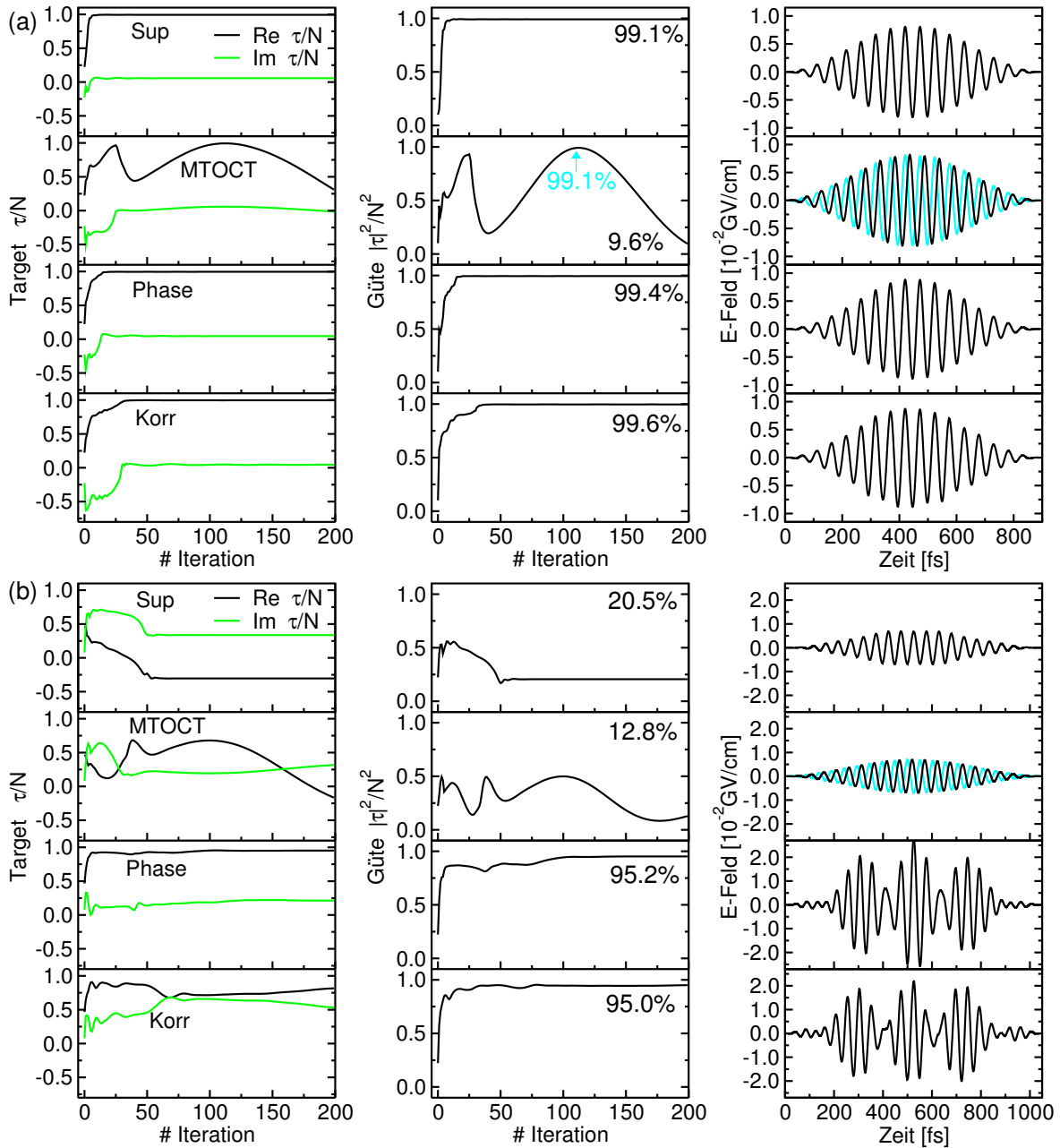


Abbildung 6.2: Vergleich verschiedener MTOCT-Algorithmen anhand der Optimierung eines CNOT-Gatters im 2D Acetylen-Modell: „Sup“ entspricht dem Standard-MTOCT mit einem zusätzlich optimierten Superpositions-Übergang, „MTOCT“ bezieht sich auf das Standard-MTOCT, „Phase“ auf die phasensensitive MTOCT-Variante und „Korr“ auf den Algorithmus mit eingebauter Phasenkorrelation. Es sind exemplarisch zwei Optimierungsläufe mit unterschiedlichen Gesamtdauern T des Laserfelds gezeigt. Dargestellt sind jeweils die Entwicklung des Real- und des Imaginär-Teils des nach Gleichung (6.1) definierten Optimierungsziels, sowie die Güte des induzierten CNOT-Gatters und das Laserfeld der 200. Iteration. (a) $T=893$ fs, (b) $T=1051$ fs. Zur Diskussion der erreichten Güten und der Komplexität der Laserfelder siehe Text.

hoch gewähltes α spricht. Ursache hierfür könnte die große Anzahl an Überlapp-Integralen sein, welche in die Berechnung des Laserfelds eingeht.

- Während mit den drei MTOCT-Methoden zur direkten Phasenkontrolle nach einer Anzahl von Iterationen immer eine Konvergenz der Güte bei einem bestimmten Wert erreicht wird, oszillieren die Güten für den Standard-MTOCT-Algorithmus immer weiter. Dies verdeutlicht, dass hier keinerlei Phasenkontrolle stattfindet und eine Korrelation der Phasen der einzelnen Übergänge daher Schwankungen unterliegt.
- Es existiert offenbar auch für die Implementierung eines phasenrichtigen Quantengatters eine optimale Gesamtdauer. Für das CNOT im 2D-Acetylenmodell liegt sie bei 893 fs. Hier werden für alle Algorithmen die höchsten Güten von über 99% erhalten, und hier finden auch alle Algorithmen das gleiche, sehr einfach strukturierte Laserfeld, bestehend aus einem einzigen Puls. Wird die Dauer der Laserfeldwechselwirkung weiter erhöht oder verringert, so sinkt die innerhalb von 200 Iterationen erreichte Güte wieder (siehe Tabelle 6.1). Es ist jedoch durchaus möglich, dass mehrere optimale Gesamtzeiten existieren.
- Interessanterweise wird bei der optimalen Gesamtdauer auch mit der Standard-MTOCT Methode in der Iteration 112 eine Güte von über 99% erreicht. Diese bleibt jedoch nicht stabil sondern oszilliert, wie schon für andere T beobachtet, weiter. Vergleicht man die im Verlauf dieser Optimierung erzeugten Laserfelder, so ist das der Iteration 112 mit höchster Güte (siehe Abbildung 6.2 (a), ganz rechts in cyan) gleich den optimalen CNOT-Laserfeldern, welche mit den anderen MTOCT-Algorithmen gefundenen werden. Auch die Laserfelder aller nachfolgenden Iterationen (beispielhaft anhand der Iteration 200 in Abbildung 6.2 (a) zu erkennen, Laserfeld in schwarz) weisen dieselbe ein-Puls Struktur, ja dieselbe Einhüllende auf. Sie unterscheiden sich nur in einer einzigen Eigenschaft von dem optimalen Laserpuls: der *Carrier-Envelope*-Phase des Laserfelds (zur Definition siehe Kapitel 1.3). Dieses Phänomen wird später erklärt, nachdem ein genaueres Verständnis der Phasenentwicklung von Multi-Qubit-Zuständen erarbeitet wird.

Dieser Abschnitt der Untersuchungen zum Molekularen Quantencomputing beschäftigte sich mit der Kontrolle der Phase durch spezielle MTOCT-Varianten. Hierbei wurde ausschließlich die Einstellung der richtigen Phasen während der Laserfeld-Wechselwirkung betrachtet. Für eine experimentelle Realisierung von molekularem Quantencomputing ist jedoch nicht nur diese Information von Interesse, sondern auch was nach der Implementierung von Quantengattern mit dem kontrolliert präparierten Systemzustand passiert. Dies gibt Anlass, sich eingehender mit der freien Evolution von definierten Zuständen eines Multi-Qubit-Systems zu beschäftigen.

6.2 Freie Phasenentwicklung von Multi-Qubit-Zuständen

Die genaue Kenntnis und Kontrolle der Phasenentwicklung spielt beim Quantencomputing deshalb eine große Rolle, weil die Information während eines Quantenalgorithmus nicht nur in der Besetzung der Standard-Basiszustände sondern auch in der relativen Phase von Überlagerungszuständen kodiert ist. Geht man davon aus, dass eine echte Phasendekohärenz durch Störprozesse (über Wechselwirkung mit der Umgebung) aufgrund der schnellen Schalt- und Messzeiten der Schwingungs-Qubits vernachlässigbar ist, besteht trotzdem die Möglichkeit der Dephasierung phasenrichtig präparierter Überlagerungszustände.

Werden alle Qubits durch identische und nicht a priori gekoppelte physikalische Systeme kodiert, wie beispielsweise bei Ionen in Fallen, so entwickeln sich alle Ein-Qubit-Zustände $|0\rangle_i$ und $|1\rangle_i$ jeweils mit der gleichen Frequenz. Die freie zeitliche Entwicklung eines Standard-Basiszustands in einem n -Qubit-System entspricht dann der freien Entwicklung identischer, einzelner Ein-Qubit-Systeme. Dies ist insoweit gegeben, solange Wechselwirkungen mit der Umgebung oder untereinander vernachlässigt werden kann. In analoger Weise kann die Zeitentwicklung von n -Qubit-Superpositionszuständen auf die eines Ein-Qubit-Superpositionszustands reduziert werden, falls nicht eine Verschränkung der Qubits vorliegt.

Im Fall des Molekularen Quantencomputings sind die Zustände der unterschiedlichen Qubits a priori (über die Potentialfläche eines Moleküls) gekoppelt und somit hat jeder definierte n -Qubit-Basiszustand eine eigene Phasenentwicklung mit der dem Schwingungseigenzustand entsprechenden Frequenz [102, 100]:

$$\hat{U}(t - t_0) |(q_1 q_2 q_3 \dots q_n)_k\rangle = e^{-i\omega_k(t-t_0)} |(q_1 q_2 q_3 \dots q_n)_k\rangle. \quad (6.7)$$

Eine Auftrennung in das direkte Produkt der Ein-Qubit-Unterräume ist daher zu keiner Zeit möglich. Eine Superposition aus k Standard-Basiszuständen entwickelt sich in einer molekularen Qubit-Basis folgendermaßen (siehe auch Kapitel 1.1):

$$\begin{aligned} \hat{U}(t - t_0) \sum_{k=1}^{2^n} c_k |(q_1 q_2 q_3 \dots q_n)_k\rangle &= \hat{U}(t - t_0) \sum_{k=1}^{2^n} |c_k| e^{i\theta_k} |\psi_k\rangle \\ &= \sum_{k=1}^{2^n} |c_k| e^{i(\theta_k - \omega_k(t-t_0))} |\psi_k\rangle. \end{aligned} \quad (6.8)$$

Die c_k sind hier beliebige komplexe Koeffizienten und beschreiben die Besetzung $|c_k|^2$ und Phasen θ_k der einzelnen Standard-Basiszustände im Anfangszustand. Die freie Entwicklung prägt den Basiszuständen in der Überlagerung unterschiedliche zusätzliche Phasen $\varphi_k = \omega_k(t - t_0)$ auf, wodurch sich die relativen Phasen in der Superposition verändern.

Die Entwicklung der relativen Phase wurde bereits von Tesch im 2D Acetylen-Modell jeweils für einen Hadamard- und einen Bell-Zustand, definierte Superpositionen

aus zwei Standard-Basiszuständen, untersucht [102]. Dabei wurde festgestellt, dass der phasenrichtige Zustand in bestimmten Zeitabständen mit einer Güte von $\approx 100\%$ wiederkehrt. Die Wiederkehr-Zeit T_W ist hierbei umgekehrt proportional zur Differenz der Eigenfrequenzen der überlagerten Basiszustände ψ_i und ψ_j :

$$T_W = \frac{2\pi}{(\omega_i - \omega_j)}. \quad (6.9)$$

Hieraus wurde gefolgert, dass keine zusätzlichen Vorkehrungen getroffen werden müssen, um die phasenrichtigen Zustände zu konservieren, da sie von selbst immer wieder entstehen. Die Entwicklung der relativen Phasen dieser Überlagerung aus zwei Standard-Basiszuständen entspricht im Prinzip der eines Ein-Qubit-Systems. Eine Untersuchung der komplexeren Fourier-Basiszustände eines Zwei-Qubit-Systems hinsichtlich der Dephasierung und Refokussierung wurde bis jetzt nicht vorgenommen. Sie wird im Folgenden diskutiert.

Freie Entwicklung eines Fourier-Basiszustands im 2D Acetylen-Modell

Die zeitliche Veränderung der relativen Phasen in einem Superpositionszustand $|\Phi\rangle$ lässt sich am besten anhand der Autokorrelation $|\langle\Phi|\Phi(t)\rangle|^2$ desselben verfolgen. Sie ist die relevante physikalische Observable, denn eine globale Phase hat, wie schon erwähnt, keine Auswirkung auf die erfolgreiche Implementierung einer nachfolgenden Quanten-logischen Operation. Die Autokorrelation von Fourier-Basiszuständen im Acetylen-Modell ist in Abbildung 6.3 (a) über einen Zeitraum von 1500 fs dargestellt. Die Wiederkehrzeit beträgt in diesem Ausschnitt der Langzeitentwicklung ungefähr 250 fs (im Vergleich zu 8 fs für die Hadamard- und Bell-Zustände [102]), wobei die zeitliche Entwicklung durch im Vergleich zur Wiederkehrzeit sehr schnelle Oszillationen moduliert ist und der gewünschte Zustand jeweils nur sehr kurz vorliegt. Auch ist die Wiederkehr nicht immer gleich gut, abhängig vom Verhältnis der Langzeitentwicklung zur Kurzzeitentwicklung. Eine Fourieranalyse der Autokorrelation in Abbildung 6.3 (b) zeigt die sechs Frequenzen, welche diese Zeitentwicklung bestimmen. Hierzu zählen die Übergangsfrequenzen in der Zwei-Qubit-Basis

$$\begin{aligned} \Delta\omega(|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle) & \quad \Delta\omega(|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle) \\ \Delta\omega(|00\rangle \leftrightarrow |10\rangle) & \quad \Delta\omega(|01\rangle \leftrightarrow |11\rangle) \end{aligned}$$

sowie die Energiedifferenzen

$$\Delta\omega(|01\rangle \leftrightarrow |10\rangle) \quad \Delta\omega(|00\rangle \leftrightarrow |11\rangle).$$

Die Autokorrelation sieht für alle Fourier-Basiszustände gleich aus, denn die jeweils beteiligten Frequenzen sind immer dieselben. Die Zeitskala der Dephasierung des Ausgangszustands ist sehr schnell, sie wird von der höchsten Normalmodenfrequenz dominiert. Ein phasenrichtig erzeugter maximaler Superpositionszustand in diesem Zwei-Qubit-System zerfällt innerhalb der ersten fünf Femtosekunden und entsteht auch

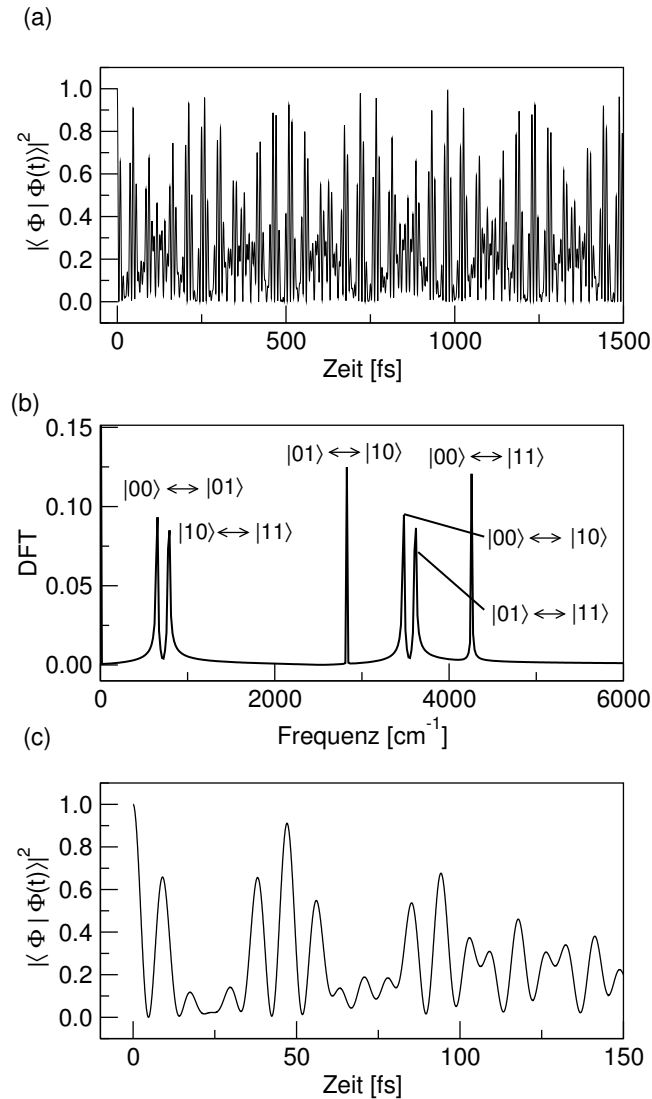


Abbildung 6.3: Autokorrelation $|\langle \Phi | \Phi(t) \rangle|^2$ von Fourier-Basiszuständen im Acetylen-Modell. (a) Langzeitentwicklung des Zustands $\frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle)$. Die Entwicklungen der anderen drei hierzu orthogonalen Fourier-Basiszustände sind identisch. (b) Fourier-Analyse der Autokorrelationsentwicklung, welche die sechs beteiligten Frequenzdifferenzen im Bereich von 600 bis 4300 cm^{-1} zeigt. (c) Kurzer Ausschnitt der ersten 250 fs der Zeitentwicklung der Autokorrelation von $\frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle)$.

während der ersten 150 fs nur unvollständig wieder, wie der kurze Zeitausschnitt in Abbildung 6.3 (c) zeigt. Für eine experimentelle Realisierung des Molekularen Quantencomputings bedeutet dies, dass eine äußerst präzise Synchronisation der Laserpulse benötigt wird um die phasenrichtigen Zustände selektiv anzusprechen – obwohl sich diese prinzipiell von selbst wieder zusammenziehen. Es stellt sich daher im Hinblick auf die Skalierbarkeit des Molekularen Quantencomputings die Frage, wie sich höherdimensionale Qubit-Systeme in ihren maximalen Überlagerungszuständen verhalten.

Freie Phasenentwicklung von Multi-Qubit-Überlagerungszuständen

Im Folgenden wird die Phasenentwicklung von Multi-Qubit-Systemen mit n Qubits genauer und verallgemeinert betrachtet. Die Zeitentwicklung der Autokorrelation liefert wieder den Anteil der gewünschten phasenrichtigen Wellenfunktion $\Phi = \sum_{k=1}^{2^n} c_k |\psi_k\rangle$. Analytisch lässt sie sich durch

$$\begin{aligned} |\langle \Phi | \hat{U}(t - t_0) | \Phi \rangle|^2 &= \left| \sum_{k=1}^{2^n} |c_k|^2 e^{-i \omega_k (t - t_0)} \right|^2 \\ &= \left(\sum_{k=1}^{2^n} |c_k|^2 \cos(\omega_k (t - t_0)) \right)^2 + \left(\sum_{k=1}^{2^n} |c_k|^2 \sin(\omega_k (t - t_0)) \right)^2 \end{aligned} \quad (6.10)$$

beschreiben. Für einen der Überlagerungszustände der sogenannten Fourier-Basis in einem n -Qubit System ergeben sich allgemein $\binom{2^n}{2} = 2^{n-1}(2^n - 1)$ unterschiedliche Frequenzdifferenzen $\Delta\omega_{kl} = \omega_k - \omega_l$, welche die Oszillation der relativen Phasen bestimmen. Damit lässt sich die Autokorrelationsentwicklung analytisch auch mit folgender Formel bestimmen:

$$|\langle \Phi | \hat{U}(t - t_0) | \Phi \rangle|^2 = \sum_{k=1}^{2^n} |c_k|^4 + \sum_{k=1}^{2^n} \sum_{l>k}^{2^n} 2|c_k|^2 |c_l|^2 \cos(\Delta\omega_{kl}(t - t_0)). \quad (6.11)$$

Wie sich ein bestimmtes n -Qubit-System in der Zeit entwickelt, kann unter Kenntnis der entsprechenden Eigenfrequenzen ω_k , bzw. der Frequenzdifferenzen $\Delta\omega_{kl}$, mit den Formeln (6.10) und (6.11) simuliert werden. Abbildung 6.4 zeigt die zeitliche Entwicklung der Autokorrelation in unterschiedlichen Modellsystemen mit zwei bis sechs Qubits.

Die betrachteten Zwei-Qubit-Systeme sind den in Kapitel 5 zur Untersuchung der Effekte molekularer Eigenschaften konstruierten Modellsystemen nachempfunden, d. h. die Übergangsenergien der beiden Qubit-Normalmoden betragen $\Delta\omega_{00-01} = 1400 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta\omega_{00-10} = 2000 \text{ cm}^{-1}$ in beiden Modellen. Sie unterscheiden sich lediglich im Kopplungsparameter voneinander, der für das System in Abbildung 6.4 (a) 8 cm^{-1} und für das in (b) 24 cm^{-1} beträgt. Die Kurzzeitentwicklung der beiden Zwei-Qubit-Systeme ist sehr ähnlich, sie wird hauptsächlich durch die größte Anregungsfrequenz

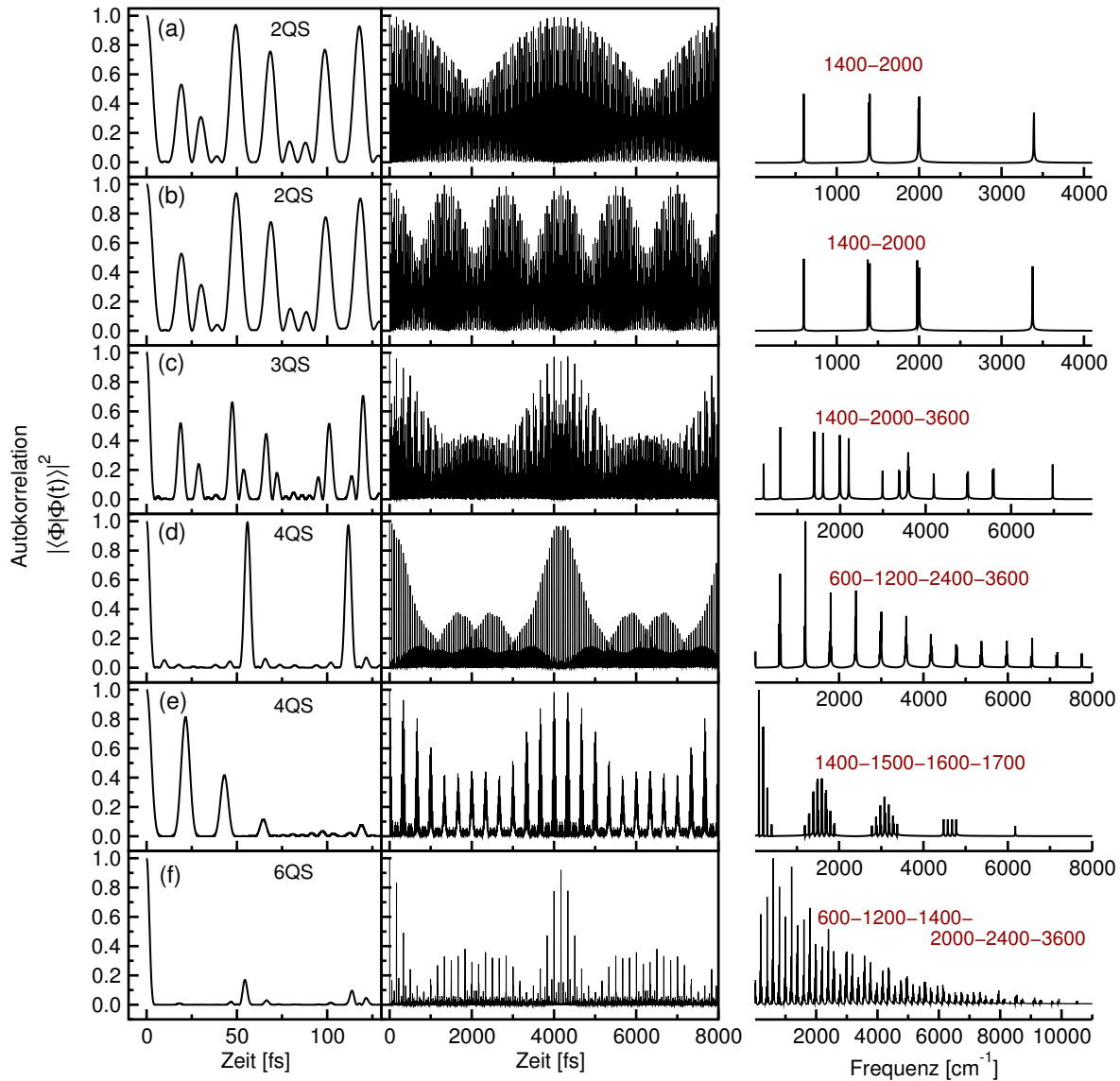


Abbildung 6.4: Autokorrelation maximaler Überlagerungszustände (der Fourier-Basiszustände) in verschiedenen Multi-Qubit-Modellen mit $n = 2, 3, 4, 6$ Qubits. Links: Kurzzeitentwicklung. Mitte: Langzeitentwicklung. Rechts: DFT-Analyse der Autokorrelation. Die Grundfrequenzen der Qubit-Normalmoden für das jeweilige Modellsystem sind in der DFT-Darstellung ($\omega_1 - \dots - \omega_n$) angegeben. Die Kopplungen zwischen den Qubit-Normalmoden betragen in den Modellsystemen (a) und (c) bis (f) jeweils 8 cm^{-1} , im Modellsystem (b) liegt die Kopplung zwischen den beiden Qubit-Moden bei 24 cm^{-1} .

(hier 2000 cm^{-1}) festgelegt. Die Langzeitentwicklung wird durch die unterschiedlichen Kopplungsparameter bestimmt, und somit fallen auf eine Wiederkehr des Ausgangszustands bei 4000 fs in System (a) drei Wiederkehrereignisse in System (b) (im Abstand von ca. 1300 fs). Die Kopplungen tauchen nicht direkt als Frequenzdifferenzen $\Delta\omega_{kl}$ in der Formel (6.11) auf, sie gehen über Interferenzen dieser in die Zeitentwicklung ein.

Für die höherdimensionalen Qubit-Systeme in Abbildungen 6.4 (c) bis (f) wurden neben den in der spektralen Analyse angegebenen Normalmodenfrequenzen durchgehend Kopplungen von 8 cm^{-1} zwischen jeweils zwei Normalmoden angenommen. Die Langzeitentwicklungen weisen somit alle dieselbe Wiederkehrzeit von circa 4000 fs auf, wie die des zwei-Qubit-Systems in (a). Durch die exponentiell wachsende Anzahl an Frequenzdifferenzen liegt zusätzlich eine immer schnellere und länger anhaltende Dephasierung des Ausgangszustands vor, wie man anhand der Kurzzeitentwicklungen in Abbildungen 6.4 (a) bis (f) links erkennen kann.

In den DFT-Analysen der Zeitentwicklungen in Abbildung 6.4 (ganz rechts) erkennt man, dass für die meisten Systeme weniger als die erwarteten $2^{n-1}(2^n - 1)$ Frequenzdifferenzen auftauchen. Dies beruht auf der Kodierung der einzelnen Qubits durch jeweils eine bestimmte Normalmode und die damit einhergehende Ähnlichkeit mehrerer $\Delta\omega_{kl}$. Die Systemeigenschaften können prinzipiell so gewählt werden, dass möglichst viele der Frequenzdifferenzen $\Delta\omega_{kl}$ zusammenfallen und sich dadurch eine vergleichsweise einfache Zeitentwicklung mit Wiederkehrereignissen hoher Güte (zumindest in der Kurzzeitentwicklung) ergibt. Dies ist am Beispiel des Vier-Qubit-Systems in Abbildung 6.4 (d) gezeigt, mit Anregungsfrequenzen, die alle Vielfache von 600 cm^{-1} sind.

Die Zeit bis zur 100%igen Wiederkehr des Ausgangszustands ist allgemein proportional zum kleinsten gemeinsamen Vielfachen der Synchronisationszeiten $2\pi/\Delta\omega_{kl}$ aller Basiszustands-Paare in der Überlagerung. Dazwischen existieren allerdings auch viele Zeitpunkte, zu denen der gewünschte phasenrichtige Zustand zu annähernd 100% vorliegt. Die Güte der Wiederkehrereignisse sind generell abhängig vom Verhältnis der Einhüllenden der Langzeitentwicklung zur Zeitskala der Kurzzeitentwicklung.

6.3 Basissatzunabhängige Quantengatter durch freie Zeitentwicklung

Die schnelle und individuelle Entwicklung der relativen Phasen in einem molekularen Qubit-System bringt nicht nur experimentelle Herausforderungen mit sich. Sie kann im Gegensatz dazu auch für eine einfachere Realisierung von basissatzunabhängigen Quantengattern sowie Phasenrotationsgattern eingesetzt werden. Dieses neue Konzept wird wieder anhand des CNOT-Gatters im 2D Acetylen-Modell eingeführt und seine Anwendbarkeit dann mit zwei weiteren Beispielen verifiziert.

Phasensynchronisation nach Schaltlaserfeldern im 2D/3D Modellsystem Acetylen

Die in Kapitel 3.2 vorgestellten Schaltgatter in den 2D und 3D Acetylen-Modellen wurden mit dem Standard MTOCT-Algorithmus optimiert, welcher nicht automatisch zu phasenrichtigen und damit basissatzunabhängigen Quantengattern führt. Meist wird dabei neben dem erwünschten Populationstransfer eine unterschiedliche Phasenrotation der individuellen Übergänge induziert. In den Abbildungen 6.5 (a) und (b) ist diese Situation noch einmal gezeigt. Am Ende des CNOT-Laserfelds liegt zwar die richtige Besetzung der Standard-Basiszustände vor, allerdings verschiedene Phasen, wodurch die Güte des Quantengatters nach Gleichung (6.2) zu diesem Zeitpunkt nur etwa 12% beträgt (hellblau).

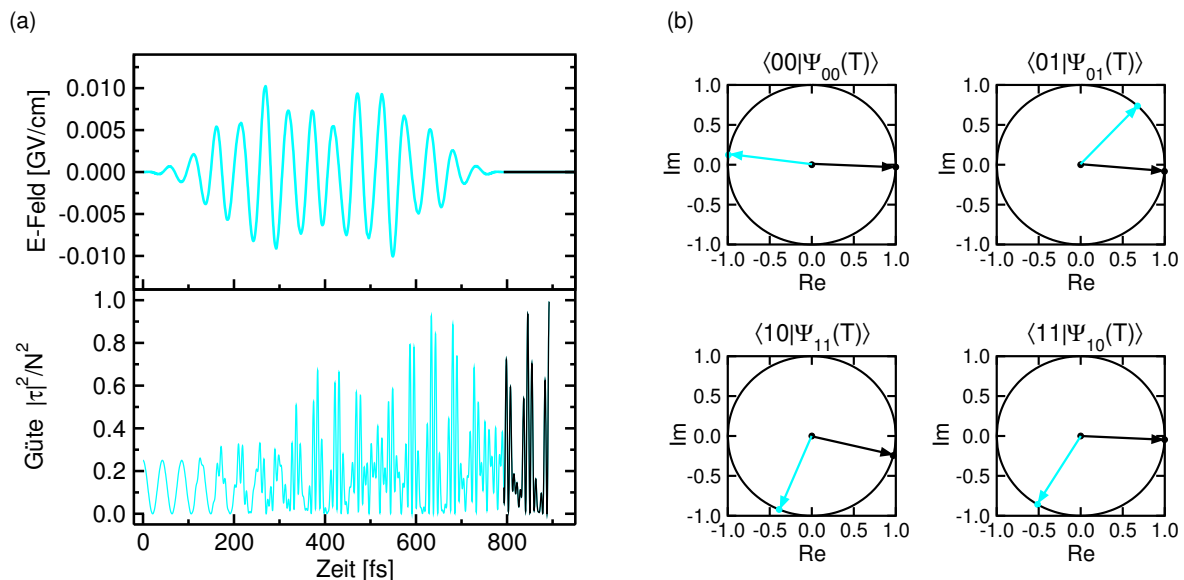


Abbildung 6.5: (a) CNOT-Laserfeld im 2D Acetylen-Modell und anschließende freie Phasenentwicklung zum Erreichen der Basissatzunabhängigkeit. (b) Darstellung der komplexen Koeffizienten der Projektionen der propagierten Zustände auf die jeweiligen Zielzustände, zum Ende der System-Laserfeld-Wechselwirkung (hellblau) und am Ende der gesamten CNOT-Transformation (schwarz).

Verfolgt man jedoch die zeitliche Entwicklung der Güte über die Dauer des Laserfelds hinaus während einer freien Propagation des Systems, so werden die Phasen der einzelnen Übergänge durch die unterschiedliche Phasenentwicklung der Standard-Basiszustände zu einem gewissen Zeitpunkt synchronisiert, so dass eine Güte von 100% vorliegt (Abbildung 6.5 (a) und (b), schwarz). Durch diese Sequenz CNOT-Laserfeld („LF“) plus freie Entwicklung („Delay“) wird eine phasenrichtige CNOT-Transformation induziert. Die Wirkung des so zusammengesetzten globalen und basissatzunabhängigen CNOT-Gatters auf einen Fourier-Basiszustand kann folgendermaßen be-

schrieben werden:

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle - |10\rangle + |11\rangle) \\
 & \quad \downarrow \text{CNOT - LF} \\
 & \frac{1}{2}(e^{i\varphi_1}|00\rangle - e^{i\varphi_2}|01\rangle + e^{i\varphi_4}|10\rangle - e^{i\varphi_3}|11\rangle) \\
 & \quad \downarrow \text{Delay} \\
 & e^{i\varphi_g} \frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle).
 \end{aligned}$$

Die dabei erzeugte globale Phase φ_g , welche auch aus der Vektordarstellung der Koeffizienten in Abbildung 6.5 (b) (schwarz) abgelesen werden kann, beeinflusst die Basissatzunabhängigkeit des CNOT-Gatters wie bereits erwähnt nicht – sie kann beliebig groß sein.

Mit dieser Methode der Phasenkorrelation bzw. -synchronisation durch eine auf das Schallaserfeld folgende freie Phasenentwicklung konnten alle in Kapitel 3 vorgestellten CNOT und NOT-Laserfelder im Acetylen-Modell zu phasenrichtigen Transformationen ergänzt werden. Die Dauer der Laserfeldwechselwirkung und die Gesamtdauern der entsprechenden basissatzunabhängigen globalen Quantengatter sowie die Güte des Populationstransfers $\min(|\langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle|^2)$ und die Güte der unitären Transformation nach Gleichung (6.2) sind in Tabelle 6.2 aufgelistet.

Tabelle 6.2: Schaltgatter im 2D und 3D Modellsystem Acetylen: Länge der gesamten unitären Transformationen und deren Güte.

Gatter	T_{Laser}	$\min(\langle \psi_{ik}(T) \phi_{fk} \rangle ^2)$	T_{Gatter}	Güte $ \tau ^2/N^2$
2D CNOT	792.6 fs	99.8%	892.7 fs	99.3%
3D CNOT	1400.0 fs	95.8%	1829.2 fs	96.7%
2D NOT	990.8 fs	95.3%	1153.1 fs	95.7%
3D NOT	1387.1 fs	96.0%	1387.6 fs	96.7%

Im Folgenden wird eine allgemeine, auf Multi-Qubit-Systeme anwendbare Formulierung der freien zeitlichen Evolution als Phasenrotationsgatter eingeführt und ihre Anwendung anhand von zwei Beispielen demonstriert.

Phasenrotationsgatter in Multi-Qubit-Systemen durch freie Entwicklung

Die freie Evolution eines n -Qubit-Systems über eine definierte Zeitspanne mit der individuellen Phasenentwicklung der Standard-Basiszustände $|(q_1 q_2 q_3 \dots q_n)_k\rangle$ kann allgemein als Phasenrotationsgatter aufgefasst werden. Die Dauer der freien Entwicklung, um eine bestimmte Phasenrotation \hat{U}_{φ_k} zu erzielen, kann aus den Simulationen der

zeitlichen Entwicklung der Güte mit

$$\begin{aligned}
 |\langle \Psi(t_0) | \hat{U}_{\varphi_k}^\dagger \hat{U}(t-t_0) | \Psi(t_0) \rangle|^2 &= \left| \sum_{k=1}^{2^n} |c_k|^2 e^{i(-\varphi_k + \theta_k - \omega_k(t-t_0))} \right|^2 \\
 &= \sum_{k=1}^{2^n} |c_k|^4 + \sum_{k=1}^{2^n} \sum_{l>k}^{2^n} 2|c_k|^2 |c_l|^2 \cos(\Delta\omega_{kl}(t-t_0) + \Delta\varphi_{kl} - \Delta\theta_{kl})
 \end{aligned} \tag{6.12}$$

abgelesen werden. Hierbei sind analog Gleichung (6.10) φ_k die gewünschten Phasen der 2^n Standard-Basiszustände eines n -Qubit-Systems, θ_k stellen die im Ausgangszustand vorliegenden Phasen dar, und die Frequenzen ω_k sind durch die Eigenenergien der Qubit-Basiszustände gegeben. Alternativ lässt sich die Entwicklung der Güte des globalen Phasenrotationsgatters auch mit Kenntnis aller im n -Qubit-System vorhandenen Frequenz-Differenzen $\Delta\omega_{kl}$, den jeweiligen Differenzen der Start-Phasen $\Delta\theta_{kl}$ und den gewünschten Phasendifferenzen $\Delta\varphi_{kl}$ berechnen, analog der Autokorrelationsentwicklung durch Gleichung (6.11). Für die Implementierung einer globalen Phasenrotation ist es eine essentielle Voraussetzung, dass die Dauer der freien Evolution, welche die gewünschte Phasenrotation bewirkt, in jeder möglichen linear unabhängigen Qubit-Basis gleich ist. Dies ist natürlicherweise gegeben, da die zur Phasenevolution beitragenden Frequenzen in einem n -Qubit-System immer die Differenzen der Eigenenergien der Standard-Basiszustände, also jeweils dieselben sind.

Anwendungsbeispiele

Mit der Formel (6.12) können nun beliebige Phasenrotationsgatter mit der Kenntnis der Parameter des entsprechenden Qubit-Systems simuliert werden, ohne Quantendynamik-Rechnungen auf einem Gitter durchzuführen².

Basissatzunabhängiges CNOT-Gatter – Ein erstes Anwendungsbeispiel ist ein CNOT₂-Laserfeld welches für das 43-8-Modellsystem ohne Phasenkontrolle optimiert wurde (s. Kapitel 5.4). Der allein durch das Laserfeld induzierte Schaltprozess ist noch kein basissatzunabhängiges Quantengatter, die Phasen der einzelnen Übergänge sind nicht synchronisiert und die Güte liegt entsprechend bei nur 37% (s. Abbildung 6.6 (a), in hellblau). Eine Phasensynchronisation kann, wie für die CNOT- und NOT-Gatter im Acetylen-Modell, durch ein zusätzliches Phasenrotationsgatter während einer freien Zeitentwicklung erreicht werden. Die Dauer dieses *Delays* wird aus einer Simulation mit Gleichung (6.12) ermittelt, und die dazu notwendigen Parameter sind in Tabelle 6.3 angegeben.

Die Simulation ergibt, dass eine erste Phasensynchronisation nach einer Dauer der freien Entwicklung von 2428.7 fs stattfindet. Insgesamt wird das phasenrichtige und

² Dies bringt den Vorteil hoher Zeitersparnis gegenüber einer Wellenpaketpropagation und anschließender Projektion auf die Eigenzustände.

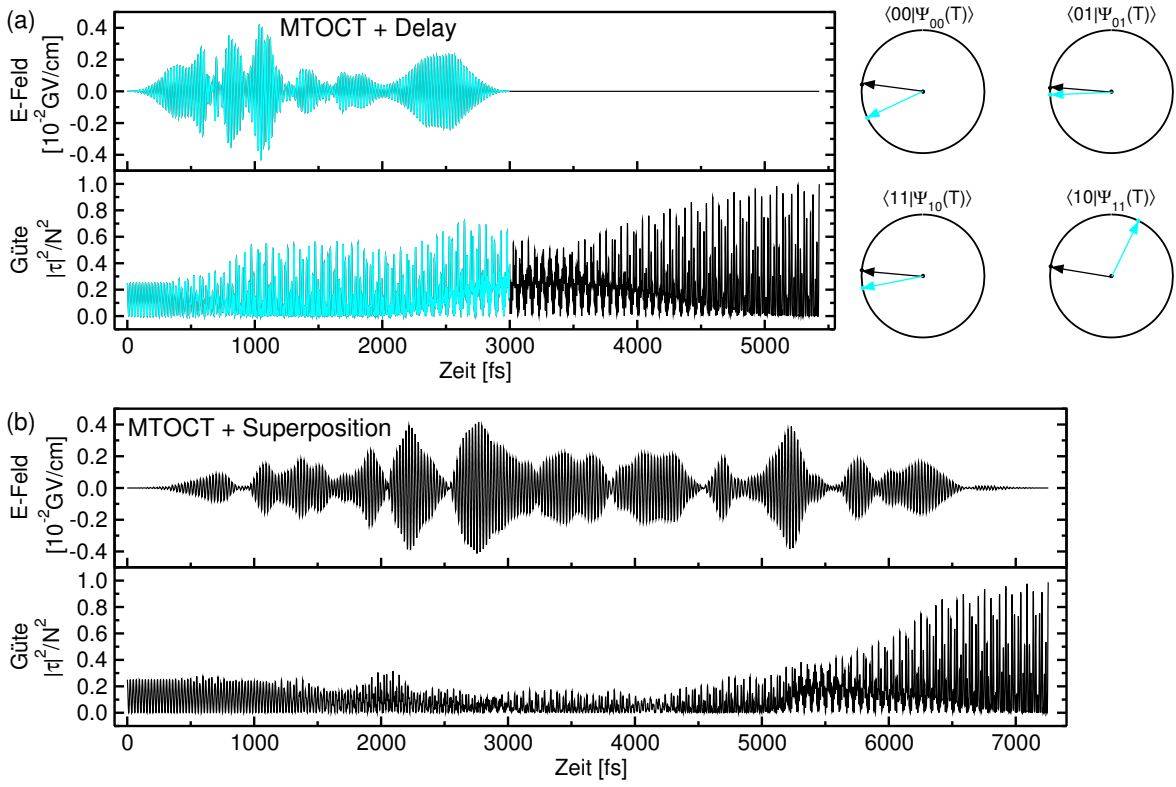


Abbildung 6.6: Vergleich der Methoden zum Erhalt basissatzunabhängiger Quantengatter für das Modellsystem 43-8 (siehe Kapitel 5). (a) Schaltlaserfeld für globalen Populationstransfer (hellblau) plus *Delay* (schwarz) zusammen mit der Entwicklung der Güte des CNOT₂-Gatters, rechts daneben die Vektordarstellung der komplexen Koeffizienten nach der Einwirkung des Laserfelds (hellblau) und nach dem zusätzlichen *Delay* (schwarz). (b) Mit Superpositions-Übergang optimiertes, und damit basissatzunabhängiges Laserfeld für das CNOT₂-Gatter zusammen mit der Entwicklung der Güte.

Tabelle 6.3: Parameter für die Simulation der zur Phasensynchronisation nötigen freien Entwicklung für das CNOT₂ im Modellsystem 43-8. a ist dabei eine beliebige Phase, aber für alle vier Übergänge gleich, beispielsweise 2π .

Standard-Basiszustand k	Eigenfrequenz ω_k	Ausgangsphase θ_k	Zielphase φ_k
$ 00\rangle$	0 cm^{-1}	1.14π	a
$ 01\rangle$	1400 cm^{-1}	1.01π	a
$ 10\rangle$	2000 cm^{-1}	0.35π	a
$ 11\rangle$	3392 cm^{-1}	1.06π	a

basissatzunabhängige CNOT₂-Gatter im Modellsystem 43-8 somit in 5427.7 fs induziert. Die unmittelbar zu diesem Zeitpunkt vorliegende Phasensynchronisation der einzelnen Übergänge in der Standard-Basis ist anhand der Vektor-Darstellung der Koeffizienten in Abbildung 6.6 (a) nachzuvollziehen. Die Vektoren sind nach dieser Zeit alle gleich ausgerichtet (schwarz) und die Güte steigt entsprechend auf einen Wert von quasi 100% (Abbildung 6.6 (a), ebenfalls in schwarz). Auch hier ist die globale Phase des Quantengatters nicht auf Null festgelegt sondern beliebig (in diesem Fall $\approx \pi$).

Die zur Phasensynchronisation benötigte Dauer der freien Entwicklung ist gegenüber dem CNOT₂-Gatter im 2D Acetylen-Modell vergleichsweise lang. Dies ist mit den verschiedenen Systemparametern zu erklären (im Acetylen ist die Wiederkehrzeit aufgrund der extrem starken Kopplung viel kürzer). Für das Modellsystem 43-8 wurde ebenfalls mit der Methode MTOCT plus Superposition ein basissatzunabhängiges CNOT₂-Laserfeld, mit einer Güte größer als 99%, direkt optimiert (s. Abbildung 6.6 (b)). Die Struktur der beiden Laserfelder zeigt eine ähnliche Komplexität und beide weisen eine vergleichbare Maximalintensität auf. Das direkt basissatzunabhängig optimierte CNOT₂-Gatter benötigt jedoch eine noch viel längere Gesamtdauer von 7256.9 fs im Vergleich zu dem aus Laserfeld und freier Entwicklung zusammengesetzten CNOT₂-Gatter. Für die experimentelle Realisierung bedeutet das neue Konzept der Unterteilung elementarer Schalt-Quantengatter in Populationstransfer und eine anschließende freie Entwicklung in diesem Fall eine Zeitersparnis.

Bedingte Phasenrotationsgatter – Bisher wurden reine Phasenrotationsgatter, wie z. B. das II-Gatter, über intermediären Populationstransfer implementiert (siehe beispielsweise Kapitel 5). Prinzipiell lassen sich beliebige Phasenrotationsgatter auch ohne Lasereinwirkung durch das eben vorgestellte Konzept der freien zeitlichen Entwicklung eines Qubit-Systems realisieren. Die Dauer der freien Entwicklung kann wieder mit der Formel (6.12) simuliert werden. Ein II-Gatter im Modellsystem 43-8 mit einer Güte von $\approx 99.9\%$ benötigt beispielsweise ein *Delay* von lediglich 2 fs (im Vergleich zur Implementierung durch Lasereinwirkung mit ≈ 1850 fs, siehe Kapitel 5).

Als weiteres, komplexeres Anwendungsbeispiel wird ein spezielles Phasenrotationsgatter simuliert, welches für die Implementierung eines grundlegenden Quantenalgorithmus bzw. -teialgorithmus, der Quanten-Fourier-Transformation, notwendig ist. Das bedingte Phasenrotationsgatter $\hat{U}_{|11\rangle}$ in einer Zwei-Qubit-Basis soll die Phase des Zustands $|11\rangle$ um $\frac{\pi}{2}$ im Vergleich zu den anderen Zuständen der Standard-Basis drehen:

$$\mathbf{U}_{|11\rangle} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{i\pi/2} \end{pmatrix}.$$

Die Simulation von $\hat{U}_{|11\rangle}$ ist in Abbildung 6.7 gezeigt. Nach einer freien Entwicklung von 1000.7 fs wird eine Güte von quasi 100% erreicht (roter Kreis).

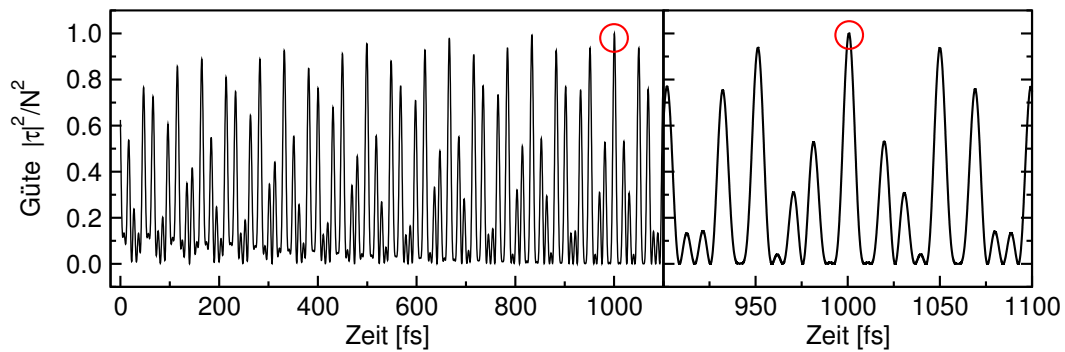


Abbildung 6.7: Simulation des konditionellen Phasenrotationsgatters für die Zwei-Qubit Quanten-Fourier-Transformation. Links: gesamte zeitliche Entwicklung, rechts: Ausschnitt um die ausgewählte Gesamtzeit. Die rote Markierung zeigt die Gesamtzeit der Phasenrotation an.

Résumé

Mit diesen zwei Anwendungsbeispielen wurde gezeigt, wie die freie Phasenentwicklung in Multi-Qubit-Systemen für die Realisierung basissatzunabhängiger und globaler Schalt- und Phasenrotationsgatter eingesetzt werden kann. Diese neue Methode stellt eine gute Alternative zu den direkt basissatzunabhängig optimierten Laserfeldern dar³. Sie erlaubt es, die meist einfacher strukturierten, und damit experimentell leichter zu verwirklichenden, nicht phasenrichtig optimierten Schaltlaserfelder zu verwenden. Die Realisierung von Quantenalgorithmen in diesem neuen Konzept ist durch zusätzliche zeitliche *Delays* einer bestimmten Länge zwischen aufeinanderfolgenden Schaltlaserfeldern möglich. Die zeitliche Verzögerung der Schaltlaserfelder muss aufgrund der schnellen Dephasierung der relativen Phasen mit gleicher Präzision eingehalten werden wie bei einem direkten Hintereinanderschalten basissatzunabhängiger Quantengatter-Laserfelder.

Die freie Phasenevolution eines molekularen Qubit-Systems ist ebenfalls eine nützliche Alternative zur Implementierung reiner Phasengatter mittels speziell geformter Laserfelder. Hierdurch können Fehler durch intermediären Populationstransfer — im Fall der durch Laserfelder induzierten Quantengatter die Hauptursache für Verluste (siehe [102]) — vermieden werden.

³Die Hadamard-Gatter nehmen hier eine Sonderstellung ein. Die Anwendung der Phasenkorrelation bzw. -synchronisation durch freie Entwicklung auf Hadamard-Gatter wird später, im Kapitel 6.6, besprochen.

6.4 Implementierung einer Quanten-Fourier-Transformation

Im letzten Abschnitt wurde ein neues Konzept zur Implementierung von globalen, basissatzunabhängigen Quantengattern unter Anwendung von getrennten Schalt- und Phasenrotations-Prozessen vorgestellt. Die Eignung der auf diese Weise implementierten CNOT- und Phasenrotationsgatter für die Realisierung von Quantenalgorithmen wird im Folgenden anhand einer Quanten-Fourier-Transformation demonstriert.

Die Quanten-Fourier-Transformation und ihre Anwendung

Eine der wichtigsten Erkenntnisse der Quanteninformationstheorie ist die Tatsache, dass sich bestimmte mathematische Transformationen auf einem Quantencomputer sehr viel effizienter implementieren lassen, als dies bisher auf einem klassischen Computer möglich ist. Eine davon ist die diskrete Fourier-Transformation, welche die Grundlage der Lösung vieler mathematischer Probleme bildet. Ihr Pendant, die Quanten-Fourier-Transformation (QFT) [123] lässt sich unter Verwendung von Hadamard-Gattern und Phasenrotationen in $\sum n(n+1)/2 + n/2$ Schritten ($\Theta(n^2)$) implementieren⁴, während die Anzahl der Rechenschritte für den besten klassischen Algorithmus, die „Fast Fourier“ Transformation, mit $\Theta(n2^n)$ deutlich schlechter skaliert. Mit der QFT lässt sich, wie mit einer klassischen Fourier-Transformation, die Periodizität einer Funktion oder eines bestimmten Inputs ermitteln:

$$\text{QFT}_{2^n}|x\rangle = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{x'=0}^{n-1} e^{2\pi i x x'/n} |x'\rangle. \quad (6.13)$$

In einer allgemeineren Formulierung der Quanten-Fourier-Transformation

$$\sum_{j=0}^{N-1} x_j |j\rangle \xrightarrow{\text{QFT}_{2^n}} \sum_{k=0}^{N-1} y_k |k\rangle \quad (6.14)$$

sind die Koeffizienten y_k die diskrete Fourier-Transformierte der quantenmechanischen Amplituden x_j . Die QFT zur schnellen Berechnung einer Fourier-Transformation klassischer Information heranzuziehen, scheitert jedoch an zwei Aspekten. Zum einen ist eine direkte Messung der Amplituden y_k in der resultierenden Überlagerung nicht möglich, da die Messung eines quantenmechanischen Systems projektiv ist. Andererseits ist schon eine Präparation des Ausgangszustands $\sum_{j=0}^{N-1} x_j |j\rangle$, welcher die klassische Information enthält, nicht effizient möglich.

Dennoch gibt es interessante Anwendungsmöglichkeiten der Quanten-Fourier-Transformation auf in der klassischen Informationstheorie bisher hochkomplexe (d. h. praktisch nicht lösbare) Probleme, z. B. die Primzahlzerlegung großer Zahlen [42] und andere „*Hidden Subgroup*“-Probleme (Analyse der Periodizität einer Funktion, für eine

⁴ n ist die Anzahl der verwendeten Qubits im Register, und damit lässt sich die Fouriertransformation für einen Datensatz der Größe 2^n berechnen.

Einführung siehe Literatur [123]). Alle diese Algorithmen basieren auf der Anwendung der inversen Quanten-Fourier-Transformation (QFT[†]). Sie überführt einen definiert erzeugten Überlagerungszustand in einen auslesbaren Zustand $\tilde{\varphi}$

$$\frac{1}{2^{r/2}} \sum_{j=0}^{2^r-1} e^{2\pi i \varphi j} |j\rangle |u\rangle \xrightarrow{\text{QFT}_{2^n}^\dagger} |\tilde{\varphi}\rangle |u\rangle. \quad (6.15)$$

Dieser ist eine gute Näherung der Phase φ der Eigenfunktion $|u\rangle$ einer bestimmten unitären Transformation \hat{U} mit Eigenwert $e^{2\pi i \varphi}$. Die Genauigkeit dieser „Phasenabschätzung“ wird durch die Anzahl der Qubits r im Quantenregister $|j\rangle$, bzw. die dadurch mögliche binäre Darstellung der Zahl φ , bestimmt [123]. Durch die inverse QFT kann also eine in einer Überlagerung kodierte, periodische Information „bequem“ ausgelesen werden.

Der folgende Abschnitt beschränkt sich auf die Implementierung der normalen QFT, die inverse QFT kann daraus durch die zeitlich umgekehrte Abfolge der entsprechenden Quantengatter-Sequenz erzeugt werden. In der Zwei-Qubit Standard-Basis bewirkt eine QFT folgende unitäre Transformation:

$$\text{QFT}_4 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & i & -1 & -i \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -i & -1 & i \end{pmatrix}.$$

Sie lässt sich, wie beispielsweise für NMR-Quantencomputing in Referenz [74] beschrieben, durch die folgende Sequenz elementarer Quantengatter realisieren:

$$\text{QFT}_4 = \text{CNOT}_2 \text{CNOT}_1 \text{CNOT}_2 \text{H}_2 \text{U}_{i|11\rangle} \text{H}_1.$$

Hierbei ist die zeitliche Abfolge der Gatter von rechts nach links zu lesen. Durch die Sequenz $\text{CNOT}_2 \text{CNOT}_1 \text{CNOT}_2$ wird eine Vertauschung der beiden Qubits („*swap*“) bewirkt, welche die Quanten-Fourier-Transformation abschließt. Die Wirkung der einzelnen Quantengatter in dieser Abfolge auf die Standard-Basiszustände ist in Tabelle 6.4 dargestellt.

Die QFT-Sequenz im System 43-8

Die QFT_4 wird für das Modell-System 43-8 aus Kapitel 5 simuliert. Die bisher dafür optimierten Quantengatter beschränkten sich auf das zweite Qubit: CNOT_2 und H_2 (siehe Kapitel 5.4). Die zusätzlich notwendigen CNOT_1 - und H_1 -Gatter wurden analog den Quantengattern auf dem zweiten Qubit berechnet (siehe Kapitel 5.4).

Für die Implementierung von globalen, basissatzunabhängigen CNOT -Gattern in der QFT_4 -Sequenz wird die neue Methode eines zusätzlichen zeitlichen *Delays*, $\text{D}(\text{CNOT}_1)$ und $\text{D}(\text{CNOT}_2)$, zur Phasensynchronisation umgesetzt, wie in Kapitel 6.3 für das CNOT_2 -Gatter beschrieben. Die Hadamard-Gatter sind bereits basissatzunabhängig optimiert worden, allerdings wurde hierzu ein relativ ungenauer Zeitschritt

Tabelle 6.4: Wirkung der elementaren Quantengatter in der QFT₄-Sequenz, ausgehend von den Standard-Basiszuständen eines Zwei-Qubit-Systems.

Gatter	Qubit-Basiszustand	
	$ 00\rangle$	$ 01\rangle$
H ₁	$\frac{1}{\sqrt{2}}(00\rangle + 10\rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(01\rangle + 11\rangle)$
U _{i 11⟩}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(00\rangle + 10\rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(01\rangle + i 11\rangle)$
H ₂	$\frac{1}{2}(00\rangle + 01\rangle + 10\rangle + 11\rangle)$	$\frac{1}{2}(00\rangle - 01\rangle + i 10\rangle - i 11\rangle)$
CNOT ₂	$\frac{1}{2}(00\rangle + 01\rangle + 10\rangle + 11\rangle)$	$\frac{1}{2}(00\rangle - 01\rangle - i 10\rangle + i 11\rangle)$
CNOT ₁	$\frac{1}{2}(00\rangle + 01\rangle + 10\rangle + 11\rangle)$	$\frac{1}{2}(00\rangle + i 01\rangle - i 10\rangle - 11\rangle)$
CNOT ₂	$\frac{1}{2}(00\rangle + 01\rangle + 10\rangle + 11\rangle)$	$\frac{1}{2}(00\rangle + i 01\rangle - 10\rangle - i 11\rangle)$
Gatter	$ 10\rangle$	$ 11\rangle$
H ₁	$\frac{1}{\sqrt{2}}(00\rangle - 10\rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(01\rangle - 11\rangle)$
U _{i 11⟩}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(00\rangle - 10\rangle)$	$\frac{1}{\sqrt{2}}(01\rangle - i 11\rangle)$
H ₂	$\frac{1}{2}(00\rangle + 01\rangle - 10\rangle - 11\rangle)$	$\frac{1}{2}(00\rangle - 01\rangle - i 10\rangle + i 11\rangle)$
CNOT ₂	$\frac{1}{2}(00\rangle + 01\rangle - 10\rangle - 11\rangle)$	$\frac{1}{2}(00\rangle - 01\rangle + i 10\rangle - i 11\rangle)$
CNOT ₁	$\frac{1}{2}(00\rangle - 01\rangle - 10\rangle + 11\rangle)$	$\frac{1}{2}(00\rangle - i 01\rangle + i 10\rangle - 11\rangle)$
CNOT ₂	$\frac{1}{2}(00\rangle - 01\rangle + 10\rangle - 11\rangle)$	$\frac{1}{2}(00\rangle - i 01\rangle - 10\rangle + i 11\rangle)$

von 20 a.u. (≈ 0.5 fs) verwendet. Da sich die für die Basissatzunabhängigkeit wichtige Phasenentwicklung auf der gleichen Zeitskala abspielt, wurden die Hadamard-Gatter mit einem kleineren Zeitschritt von 1 a.u. nachoptimiert. Die Nachoptimierung sowie die genaue Simulation der QFT₄-Sequenz ist für Rechnungen auf einem Orts-Gitter bereits sehr zeitaufwendig. Daher wurden die Optimierungen und Quantendynamik-Simulationen hierfür in der in Kapitel 5.5 vorgestellten Eigenzustandsbasis durchgeführt. Das bedingte Phasenrotationsgatter $U_{i|11\rangle}$ wird durch eine freie Zeitentwicklung realisiert, wie in Kapitel 6.3 beschrieben. Die QFT₄-Sequenz lautet für Molekulares Quantencomputing damit:

$$\text{QFT}_4 = \text{D}(\text{CNOT}_2) \text{CNOT}_2 \text{D}(\text{CNOT}_1) \text{CNOT}_1\text{-LF} \text{D}(\text{CNOT}_2) \text{CNOT}_2\text{-LF} \text{H}_2\text{-LF} \text{D}(\text{U}_{i|11\rangle}) \text{H}_1\text{-LF}.$$

Die Abbildung 6.8 zeigt die vollständige QFT₄-Sequenz mit allen Schaltlaserfeldern und *Delay*-Zeiten. Sie nimmt eine Dauer von insgesamt 33371.6 fs in Anspruch. Die Populationsentwicklung in der Standard-Basis ist ebenfalls dargestellt. Schwingungseigenzustände außerhalb der Qubit-Basis (Obertöne), welche im Laufe der Laserinduzierten Schaltprozesse intermediär besetzt werden, sind dabei nicht dargestellt. Man erkennt, dass Schaltprozesse mit (intermediärem) Populationstransfer nur während einer Laserfeld-Wechselwirkung stattfindet. Während des Phasenrotationsgatters und der auf die CNOT-Gatter folgenden *Delays* findet die Synchronisation bzw. Einstellung der relativen Phasen statt. Die Laserfelder wirken jeweils selektiv auf ein Qubit.

Bei den CNOT-Laserfeldern kann man anhand der Symmetrie der Populationsentwicklung erkennen, auf welchem Qubit sie wirken (symmetrischer Verlauf von violett-grün und rot-blau: CNOT_2 , symmetrischer Verlauf von violett-blau und grün-rot: CNOT_1). Ausgehend von $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ und $|11\rangle$ wird durch die QFT_4 -Sequenz jeweils ein maximaler Überlagerungszustand präpariert, mit bestimmten relativen Phasen entsprechend Tabelle 6.4, welche in der Darstellung der Populationsentwicklung ($|c_k(t)|^2$) in Abbildung 6.8 nicht zu erkennen sind. Dass sie richtig realisiert werden, lässt sich anhand einer nach Gleichung (6.2) berechneten Güte dieser QFT_4 -Sequenz von über 99% ableiten.

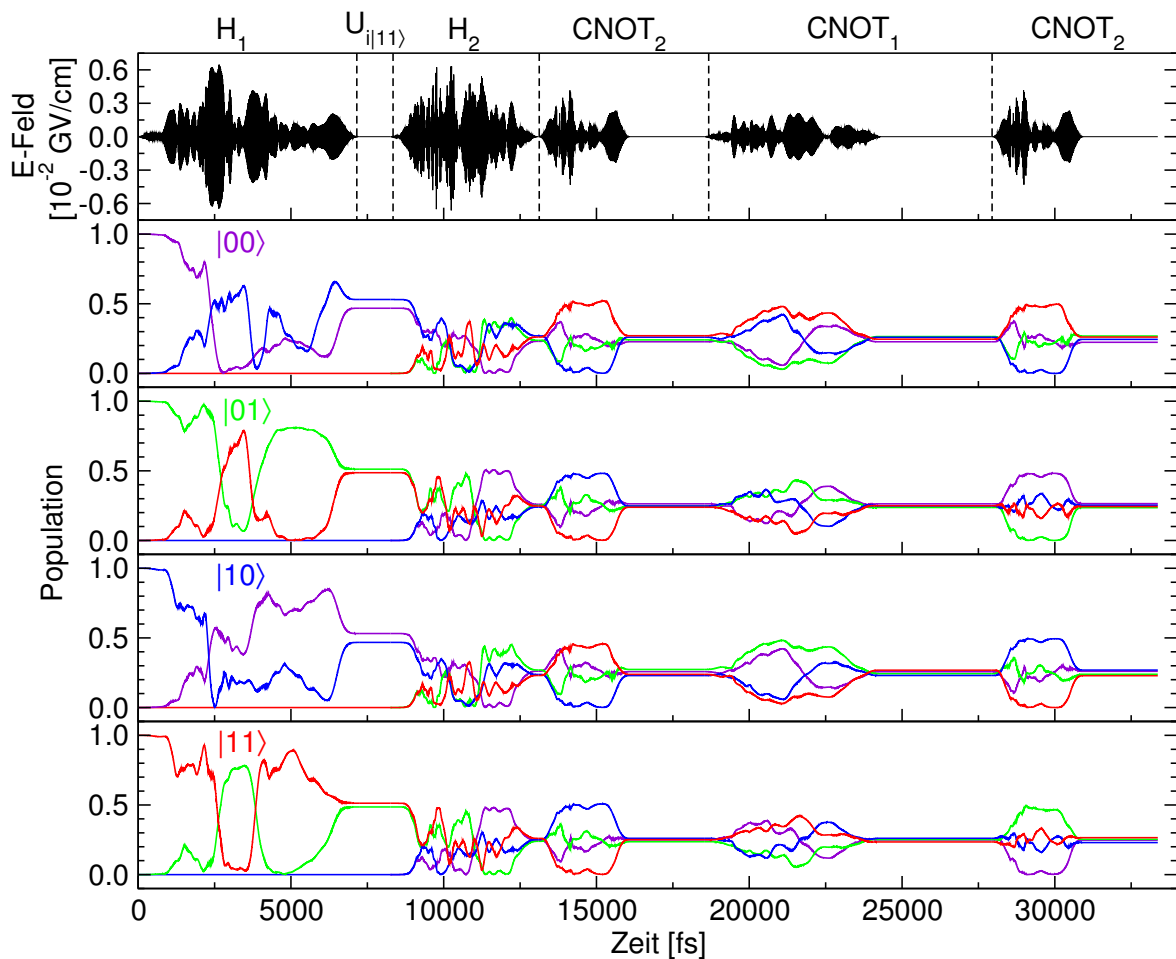


Abbildung 6.8: Zwei-Qubit Quanten-Fourier-Transformation im Modellsystem 43-8. Von oben nach unten: Laserfeld-Sequenz der Schaltgatter mit *Delays*, Populationsverlauf ($|c_k(t)|^2$) bzw. Ausbildung der maximalen Überlagerungszustände ausgehend von Zuständen der Standard-Qubit-Basis $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ und $|11\rangle$.

Hiermit wurde die erfolgreiche Anwendung der freien Phasenevolution von molekularen Qubit-Systemen zur Implementierung basissatzunabhängiger Schalt- und Phasenrotationsgatter in Quantenalgorithmen gezeigt. Gleichzeitig wurde die Realisierung

eines neuen Quantenalgorithmus im Rahmen des Molekularen Quantencomputings demonstriert.

6.5 Robuste Implementierung von Phasenrotationsgattern und Quantenalgorithmen

Angesichts der komplexen und schnellen Entwicklung der relativen Phasen in molekularen Multi-Qubit-Systemen stellt sich die Frage, wie die Dauer basissatzunabhängiger Quantengatter bzw. der Phasenrotationsgatter durch freie Entwicklung mit der Anzahl der Qubits skaliert. Die Autokorrelationsanalyse des Sechs-Qubit-Systems in Abbildung 6.4 (f) zeigt beispielsweise eine sehr ausgeprägte und langanhaltende Dephasierung. Die Implementierung von Phasenrotationsgattern durch freie Zeitentwicklung wird in diesem System dementsprechend schwieriger zu realisieren sein, als für das besprochene Zwei-Qubit-System. Wie schnell die gewünschten relativen Phasen während einer freien Zeitentwicklung entstehen, hängt zum einen von den Systemparametern (Anregungsfrequenzen und Kopplungen der Qubit-Normalmoden), und zum anderen entscheidend davon ab, wie stark sich die vorliegende Phasenrelation von der angestrebten unterscheidet (Größe und Verhältnis der $\Delta\varphi_{kl}$ im Vergleich zu den $\Delta\theta_{kl}$ in Gleichung (6.12)).

Genauer betrachtet beruht die eigentliche Komplexität der Autokorrelation eines maximalen Überlagerungszustands auf der notwendigen Korrelation aller 2^n Phasen in einem n -Qubit-System. Daraus lässt sich eine exponentiell wachsende Schwierigkeit der Implementierung von globalen Phasenrotationsgattern durch freie Evolution, sowie auch der Optimierung entsprechender basissatzunabhängiger Quantengatter ableiten. Es ist jedoch möglich, diese Anforderungen durch eine Reduktion des betrachteten Phasenraums bzw. der darin auftretenden Korrelationen zu verringern.

Reduktion des Phasenraums

Wie in Kapitel 6.2 beschrieben, wird die Phasenentwicklung eines maximalen Überlagerungszustands von allen in der Qubit-Basis auftretenden Frequenz-Differenzen beeinflusst. Von den $\binom{2^n}{2} = 2^{n-1}(2^n - 1)$ beteiligten Frequenz-Differenzen können jeweils $\frac{2^n}{2} = 2^{n-1}$ zu n Gruppen ähnlicher Frequenzen zusammengefasst werden. Es handelt sich hierbei um die Anregungsenergien der Qubit-Normalmoden, welche lediglich durch die Kopplungen im Molekül leicht moduliert werden. Für das Zwei-Qubit-System im Modell-System 43-8 (aus Abbildung 6.4 (a), Kapitel 6.2) sind dies zwei Gruppen mit jeweils zwei ähnlichen Frequenz-Differenzen:

$$\begin{array}{ll} \Delta\omega_1 \approx 1400 \text{ cm}^{-1} & \Delta\omega_2 \approx 2000 \text{ cm}^{-1} \\ |00\rangle \leftrightarrow |01\rangle & |00\rangle \leftrightarrow |10\rangle \\ |10\rangle \leftrightarrow |11\rangle & |01\rangle \leftrightarrow |11\rangle \end{array}$$

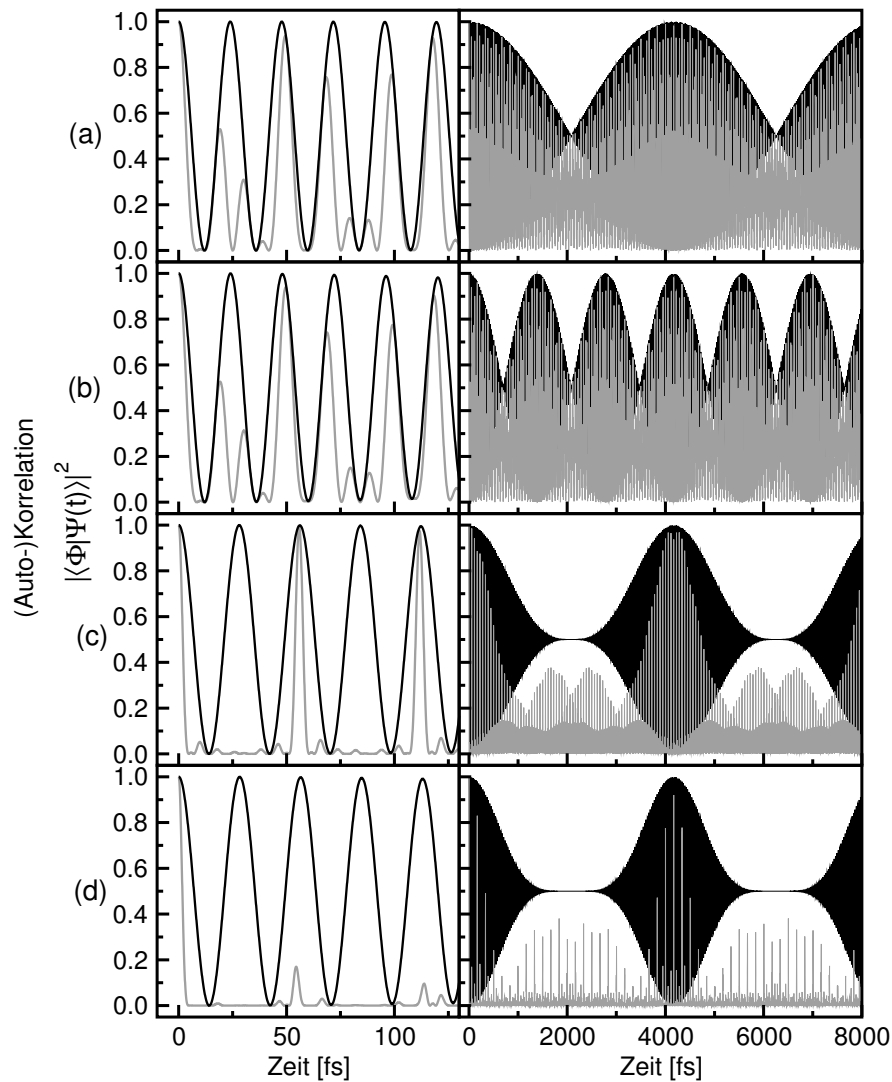


Abbildung 6.9: Gegenüberstellung der Autokorrelation maximaler Überlagerungszustände (grau, vgl. Abbildung 6.4) und der Korrelation der Phasen von Standard-Basiszuständen, die sich jeweils nur im Wert des zweiten Qubits unterscheiden („Phasensynchronisation des zweiten Qubits“, schwarz), in verschiedenen Multi-Qubit-Modellsystemen. Links: Kurzzeitentwicklung, rechts: Langzeitentwicklung. (a) Zwei-Qubit-System, Normalmodenfrequenzen $2000/1400 \text{ cm}^{-1}$ mit Kopplung 8 cm^{-1} , Phasensynchronisation von $|Y \mathbf{0}\rangle$ und $|Y \mathbf{1}\rangle$. (b) Zwei-Qubit-System, Normalmodenfrequenzen $2000/1400 \text{ cm}^{-1}$ mit Kopplung 24 cm^{-1} , ebenfalls Phasensynchronisation von $|Y \mathbf{0}\rangle$ und $|Y \mathbf{1}\rangle$. (c) Vier-Qubit-System, Normalmodenfrequenzen $3600/2400/1200/600 \text{ cm}^{-1}$ mit Kopplungen von jeweils 8 cm^{-1} , Phasensynchronisation von $|Y_4 Y_3 \mathbf{0} Y_1\rangle$ und $|Y_4 Y_3 \mathbf{1} Y_1\rangle$. (d) Sechs-Qubit-System, Normalmodenfrequenzen $3600/2400/2000/1400/1200/600 \text{ cm}^{-1}$ mit Kopplungen von jeweils 8 cm^{-1} , Phasensynchronisation aller $|Y_6 Y_5 Y_4 Y_3 \mathbf{0} Y_1\rangle$ und $|Y_6 Y_5 Y_4 Y_3 \mathbf{1} Y_1\rangle$.

Diese Übergänge in der Standard-Basis werden (bzw. das entsprechende Qubit wird) durch die Schaltlaserfelder selektiv angesprochen. Wird die freie Entwicklung eines maximalen Überlagerungszustands lediglich auf das Auftreten der richtigen relativen Phase zwischen den entsprechenden Standard-Basiszuständen mit unterschiedlichem Wert eines bestimmten Qubits untersucht, so ergibt sich ein von der Autokorrelation sehr verschiedenes Bild. Für das Zwei-Qubit-System und die Wahl des zweiten Qubits würde dies z. B. die Projektion des sich in der Zeit entwickelnden Fourier-Basiszustands

$$\frac{1}{2} (|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle)$$

auf einen Zustand

$$\frac{1}{2} (e^{i\varphi_1}(|00\rangle + |01\rangle) + e^{i\varphi_2}(|10\rangle + |11\rangle))$$

bedeuten. Bezüglich der relativen Phasen der zwei relevanten Qubit-Basiszustands-Paare $|00\rangle/|01\rangle$ bzw. $|10\rangle/|11\rangle$ liegt dabei der phasenrichtige Überlagerungszustand vor. Die restlichen vier relativen Phasen, welche durch die Kombination von φ_1 und φ_2 beschrieben werden, sind nicht von Bedeutung. Da sich diese Betrachtungsweise auf jeweils eines der n Qubits bezieht, wird im Folgenden die Einstellung der richtigen relativen Phase zwischen Paaren von Basiszuständen mit unterschiedlichem Wert ausschließlich dieses einen Qubits mit „(Phasen-)Korrelation des i -ten Qubits“ bezeichnet.

Abbildung 6.9 stellt diese Korrelation eines einzelnen Qubits der Autokorrelation, wie sie anhand Abbildung 6.4 besprochen wurde (hier in grau), gegenüber. Die Simulationen der Zeitentwicklung wurden mit Gleichung (6.11) mit der entsprechenden reduzierten Anzahl an Frequenz-Differenzen durchgeführt. Im Gegensatz zu einer immer schnelleren Dephasierung mit steigender Anzahl der Qubits (in der Abbildung von oben nach unten) und immer selteneren Wiederkehrereignissen in der Autokorrelation (grau), zeigt die Korrelation für alle n -Qubit-Systeme ein vergleichbares Verhalten, bedingt durch die Ähnlichkeit der beitragenden Übergangsfrequenzen welche der Normalmodenfrequenz des zweiten Qubits entspricht. Besonders die Kurzzeitentwicklung zeigt in jedem der Zwei- bis Sechs-Qubit-Modellsysteme für die Korrelation eines einzigen Qubits eine regelmäßige Wiederkehr hoher Güte. Ein Blick auf die Langzeitentwicklung der in Abbildung 6.9 dargestellten Korrelationen zeigt auch hier eine wesentlich geringere Komplexität mit häufigerer Wiederkehr im Vergleich zu den Autokorrelationen. Die Wiederkehrzeiten sind, bedingt durch die einheitlich gewählte Kopplung von 8 cm^{-1} , für die Systeme in Abbildung 6.9 (a), (c) und (d) gleich. Die Bereiche einer Wiederkehr mit hoher Güte werden allerdings durch die steigende Anzahl an Qubits und damit an leicht unterschiedlichen Frequenzbeiträgen zur Phasenentwicklung immer schmaler.

Die eben eingeführte eingeschränkte Betrachtungsweise der Phasenentwicklung entspricht der Projektion des Multi-Qubit-Systems auf den Unterraum eines bestimmten Qubits. Die dadurch erhaltene reduzierte Phasenentwicklung ist — zumindest in der Kurzzeit-Perspektive — analog der eines Überlagerungszustands eines Ein-Qubit-Systems und in guter Näherung unabhängig von der Anzahl der Qubits. Durch eine

derartige Verkleinerung des berücksichtigten Phasenraumes erhält man daher ähnliche Verhältnisse wie sie in anderen physikalischen Implementierungen mit Qubits kodiert in identischen Systemen vorliegen.

Robuste Phasenrotationsgatter

Die Reduktion des betrachteten Phasenraums kann auf die Implementierung von Phasenrotationsgattern durch freie zeitliche Entwicklung eines Qubit-Systems, wie sie in Kapitel 6.3 entwickelt wurde, übertragen werden. Ausschlaggebend für die Realisierung von Quantenalgorithmen ist die richtige Wirkungsweise aufeinanderfolgender Quantengatter. Obwohl für basissatzunabhängige Quantengatter prinzipiell die Phasen aller Qubit-Basiszustände (bzw. die Phasenentwicklung aller Übergänge in der Standard-Basis) richtig korreliert sein müssen, wirken die Schaltlaserfelder jeweils selektiv auf einem Qubit. Für die erfolgreiche Implementierung eines nachfolgenden Schaltprozesses ist daher lediglich die richtige relative Phase zwischen dadurch miteinander gekoppelten Qubit-Zuständen erforderlich. Die Anforderungen an die freie Zeitentwicklung, bzw. an die notwendigen Phasenrotationen zwischen einzelnen Schaltprozessen in einem Quantenalgorithmus kann daher durch die zuvor eingeführte Reduktion des betrachteten Phasenraums minimiert werden.

Beispielsweise lässt sich das bedingte Phasenrotationsgatter $U_{i|11}$ in der QFT₄-Sequenz 6.4 durch eines ersetzen, welches die Rotation der Phase des $|11\rangle$ -Zustands um $\frac{\pi}{2}$ bewirkt und dabei lediglich die Phasen des zweiten Qubits korreliert (U_{i2}):

$$\begin{aligned} |00\rangle &\xrightarrow{U_{i2}} e^{i\varphi'_{U_{i2}}} |00\rangle \\ |01\rangle &\xrightarrow{U_{i2}} e^{i\varphi'_{U_{i2}}} |01\rangle \\ |10\rangle &\xrightarrow{U_{i2}} e^{i\varphi''_{U_{i2}}} |10\rangle \\ |11\rangle &\xrightarrow{U_{i2}} e^{i\varphi''_{U_{i2}}} |11\rangle. \end{aligned}$$

Hierdurch wird die richtige Wirkungsweise des nachfolgenden H_2 -Gatters sichergestellt, oder jedes anderen Schaltlaserfelds, welches selektiv das zweite Qubit anspricht. Würde auf die bedingte Phasenrotation $U_{i|11}$ ein Laserfeld folgen, welches das erste Qubit schaltet, so müsste sie entsprechend durch ein U_{i1} -Gatter realisiert werden.

Diese robuste Realisierung des bedingten Phasenrotationsgatters mit U_{i2} wird mit den entsprechenden relevanten Frequenzdifferenzen $\Delta\omega(|00\rangle \leftrightarrow |01\rangle)$ und $\Delta\omega(|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle)$ und den gewünschten relativen Phasen $\Delta\varphi(|00\rangle - |01\rangle) = 0$ und $\Delta\varphi(|10\rangle - |11\rangle) = \pi/2$ nach Gleichung (6.12) simuliert. Die Entwicklung der Güte von U_{i2} ist in Abbildung 6.10 der des komplett phasenkorrelierten $U_{i|11}$ (siehe Kapitel 6.3) gegenübergestellt. Hier zeigt sich, dass analog dem Verhältnis Autokorrelation zu Korrelation während der freien Entwicklung eines maximalen Überlagerungszustands (Abbildung 6.9), die Güte von U_{i2} (schwarz) zu jedem Zeitpunkt höher ist, als die Güte

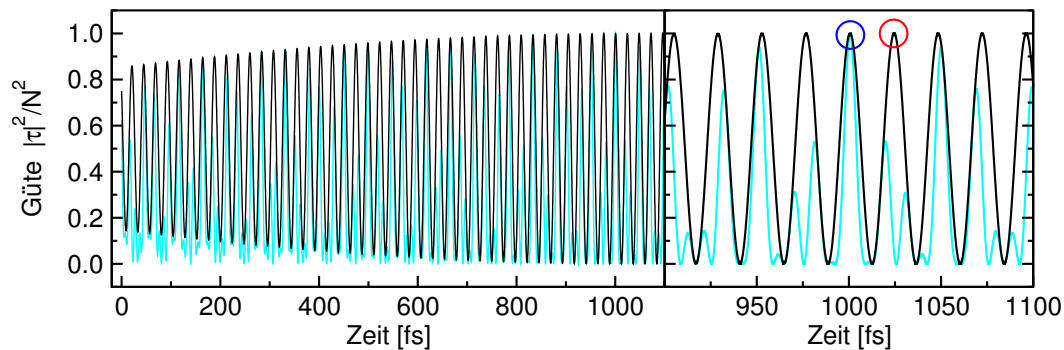


Abbildung 6.10: Simulation der robusten Realisierung des konditionellen Phasenrotationsgatters für die Zwei-Qubit Quanten-Fourier-Transformation. Links: Gesamte zeitliche Entwicklung. Rechts: Ausschnitt um die ausgewählte (optimale) Gesamtdauer des *Delays*. In hellblau: Entwicklung der Güte des basissatzunabhängigen Phasenrotationsgatters $U_{|11\rangle}$ nach Gleichung (6.2), in schwarz: Entwicklung der Güte des Phasenrotationsgatters U_{i2} mit Korrelation ausschließlich unterschiedlicher Zustände des zweiten Qubits untereinander. Der blaue Kreis markiert die Dauer der ursprünglichen Realisierung des bedingten Phasenrotationsgatters $U_{|11\rangle}$, während der rote Kreis die Gesamtdauer des neuen, vereinfachten Phasenrotationsgatters kennzeichnet. Bei der roten Markierung ist die Güte des Phasenrotationsgatters U_{i2} noch um wenige Bruchteile besser als bei der blauen Markierung, während die Güte des basissatzunabhängigen Phasenrotationsgatters $U_{|11\rangle}$ gar nicht gegeben ist. Durch diese Wahl wird sichergestellt, dass die richtige Funktionsweise der reduzierten Phasenkorrelation bewiesen werden kann.

von $U_{|11\rangle}$ (hellblau). Durch die Reduktion des betrachteten Phasenraums kann somit in jedem Fall eine mindestens gleich hohe, meist aber höhere Güte erreicht werden, als dies für die Einstellung aller richtigen relativen Phasen möglich ist. Die für die Realisierung des bedingten Phasenrotationsgatters $U_{|11\rangle}$ verwendete Gesamtdauer ist in der Darstellung des kleinen Ausschnitts in Abbildung 6.10 (rechts) mit einem blauen Kreis markiert. Hier liegt auch für das U_{i2} -Gatter eine entsprechend hohe Güte vor. Andererseits ist durch eine hohe Güte von U_{i2} nicht automatisch eine entsprechend gute Realisierung von $U_{|11\rangle}$ gegeben, eine Situation, wie sie durch den roten Kreis in Abbildung 6.10 rechts gekennzeichnet ist. Dieses *Delay* von 1024.5 fs wird für die Implementierung von U_{i2} , mit einer Güte von quasi 100%, da eine Realisierung der Transformation $U_{|11\rangle}$ zu diesem Zeitpunkt mit einer Güte von 3.8% nicht gegeben ist. Dadurch kann die richtige Wirkungsweise der reduzierten Phasenkorrelation demonstriert werden.

Alternative QFT-Sequenz

Zur Veranschaulichung und gleichzeitig zur Demonstration des Prinzips der reduzierten Phasenkorrelation dient als Beispiel wieder die Zwei-Qubit QFT im Modell-System 43-8. Die alternative QFT_4 -Sequenz unter Anwendung des Prinzips der Phasenreduktion sieht folgendermaßen aus:

$$\text{QFT}_4 = D_{12} \text{CNOT}_{2\text{-LF}} D_2 \text{CNOT}_{1\text{-LF}} D_1 \text{CNOT}_{2\text{-LF}} H_2 U_{12} H_1.$$

Die einzelnen Operationen werden wiederum in einer zeitlichen Reihenfolge von rechts nach links auf das System angewendet. Die freien zeitlichen Entwicklungen D_i dienen nun nicht mehr zur richtigen Einstellung aller Phasen, sondern ausschließlich der Synchronisation der relativen Phasen zwischen den Standard-Basiszuständen, die durch das jeweils nachfolgende Schaltgatter ineinander überführt werden können. So bezeichnet beispielsweise D_1 die Phasenkorrelation des ersten Qubits für die Sicherstellung der korrekten Wirkungsweise des nachfolgenden CNOT_1 -Lasers. Ebenfalls wird die bedingte Phasenrotation U_{12} lediglich so implementiert, dass die richtige Wirkung des H_2 -Gatters sichergestellt ist. Diese robuste QFT_4 -Sequenz und die Wirkung der aufeinanderfolgenden Schallaserfelder und *Delays* wird im Folgenden detailliert erläutert. Hierzu wird der QFT_4 -Algorithmus in zwei Teil-Sequenzen aufgetrennt, die Sequenz H_1 – *bedingte Phasenrotation* – H_2 und die *swap-Sequenz* CNOT_2 – CNOT_1 – CNOT_2 .

Die Entwicklung des Zwei-Qubit-Systems im Modell-System 43-8 bei Anwendung dieser robusten QFT_4 -Sequenz wird in Abbildung 6.11 beispielhaft ausgehend von den Standard-Basiszuständen $|00\rangle$ und $|01\rangle$ dargestellt. Anhand der Vektor-Darstellung der komplexen Koeffizienten kann Schritt für Schritt die Wirkungsweise der robusten QFT -Sequenz nachvollzogen und die nach jeder Teiloperation vorliegende Phasenkorrelation abgelesen werden. Die Vektoren der komplexen Koeffizienten sind nach der bisher üblichen Kodierung der Standard-Basiszustände farbig markiert: $|00\rangle$ violett, $|01\rangle$ grün, $|10\rangle$ blau und $|11\rangle$ rot. Die Einheitskreise sind ebenfalls zum Teil farblich kodiert: solche mit gleichem Farbton (Magenta oder Orange) weisen auf die Korrelation der entsprechenden Zustände hin, während die Einheitskreise bei fehlender Korrelation der Qubit-Basiszustände innerhalb eines Übergangs in den entsprechenden Basiszustands-Farben dargestellt sind. Man erkennt an der Farbkodierung somit sowohl die Korrelationen zwischen Qubit-Basiszuständen innerhalb eines Übergangs, als auch die Korrelation zwischen den beiden dargestellten Übergängen

$$|00\rangle \xrightarrow{\text{QFT}_4} \frac{1}{2} (|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \quad (6.16)$$

$$|01\rangle \xrightarrow{\text{QFT}_4} \frac{1}{2} (|00\rangle + i|01\rangle - |10\rangle - i|11\rangle). \quad (6.17)$$

Die Basiszustände $|00\rangle$ und $|01\rangle$ liegen anfangs mit der gleichen (absoluten) Phase vor. Man geht hierbei davon aus, dass sie entweder zu Beginn eines Quantenalgorithmus oder durch vorausgehende logische Operationen entsprechend präpariert wurden.

Alle durch die QFT_4 -Sequenz bewirkten Übergänge sind schrittweise auch im Anhang in den Tabellen 10.3 und 10.4 angegeben. Die für die ursprüngliche und für die robuste QFT_4 -Sequenz jeweils benötigten *Delays* sind ebenfalls im Anhang in Tabelle 10.5 einander gegenübergestellt.

H_1 – *bedingte Phasenrotation* – H_2 Die Hadamard-Laserfelder, welche phasenrichtig und damit basissatzunabhängig optimiert wurden, bedürfen keiner Modifizierung und werden wie bisher eingesetzt. Durch die Wirkung des H_1 -Gatters werden die

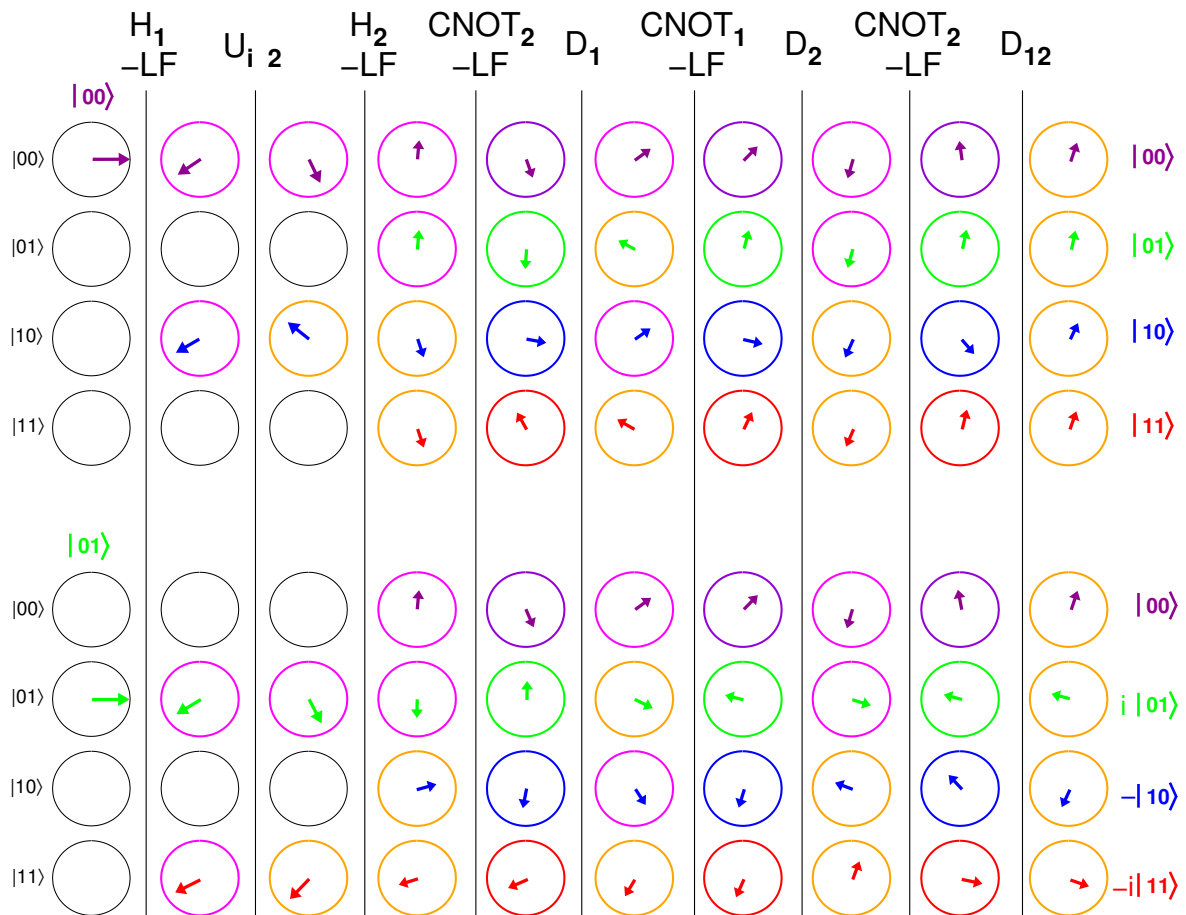


Abbildung 6.11: Alternative Implementierung der Zwei-Qubit QFT. Vektordarstellung der Koeffizienten (in Einheitskreisen) aller Qubit-Basiszustände nach jeder Teiloperation der QFT-Sequenz, ausgehend von den Startzuständen $|00\rangle$ und $|01\rangle$. Die Einheitskreise von Qubit-Zuständen mit korrelierten Phasen sind farbig gleich markiert.

Überlagerungszustände im ersten Qubit

$$\frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\varphi_g}(|00\rangle + |10\rangle) \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}e^{i\varphi_g}(|01\rangle + |11\rangle)$$

mit jeweils gleicher und damit globaler Phase φ_g erzeugt (eine globale Phase wird im Folgenden generell vernachlässigt). Die einzelnen Übergänge in der Standard-Basis sind alle miteinander korreliert (magenta-farbene Kodierung der Einheitskreise in Abbildung 6.11).

Das bedingte, nicht komplett phasenrichtige Phasenrotationsgatter U_{i2} wird auf die nach dem H_1 -Gatter vorliegenden Überlagerungszustände angewendet und bewirkt für die zwei betrachteten Übergänge folgende Transformationen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle) &\xrightarrow{U_{i2}} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(e^{i\varphi'_{U_{i2}}}|00\rangle + e^{i\varphi''_{U_{i2}}}|10\rangle\right) \\ \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |11\rangle) &\xrightarrow{U_{i2}} \frac{1}{\sqrt{2}}\left(e^{i\varphi'_{U_{i2}}}|01\rangle + e^{i\varphi''_{U_{i2}}i}|11\rangle\right). \end{aligned}$$

U_{i2} wurde so gewählt, dass die Paare $|00\rangle$ und $|01\rangle$, sowie $|10\rangle$ und $|11\rangle$ danach mit jeweils der richtigen relativen Phase vorliegen (s. vorhergehender Abschnitt). Dadurch sind die beiden betrachteten Übergänge in der Qubit-Basis (ursprünglich ausgehend von $|00\rangle$ und $|01\rangle$) miteinander korreliert, erkennbar an der Farbmarkierung in Abbildung 6.11 (magenta für die Koeffizienten von $|00\rangle$ und $|01\rangle$, sowie orange für $|10\rangle$ und $|11\rangle$). Die richtige und basissatzunabhängige Wirkungsweise des nachfolgenden H_2 -Gatters in der Standard-Basis ist dennoch sichergestellt. Die Basiszustände innerhalb der Überlagerungen in jedem der (beiden) Übergänge sind nicht richtig miteinander korreliert, hier liegt jeweils ein zusätzlicher Phasenshift von $\varphi'_{U_{i2}} - \varphi''_{U_{i2}}$ vor.

Das diese Teilsequenz abschließende basissatzunabhängige H_2 -Gatter erzeugt die maximalen Überlagerungszustände

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2}\left(e^{i\varphi'_{U_{i2}}}(|00\rangle + |01\rangle) + e^{i\varphi''_{U_{i2}}}(|10\rangle + |11\rangle)\right) \\ &\frac{1}{2}\left(e^{i\varphi'_{U_{i2}}}(|00\rangle - |01\rangle) + e^{i\varphi''_{U_{i2}}i}(i|10\rangle - i|11\rangle)\right) \end{aligned}$$

und erhält dabei die Phasenkorrelation zwischen den Zuständen $|00\rangle$ und $|01\rangle$ (magenta), sowie $|10\rangle$ und $|11\rangle$ (orange) und den zusätzlichen Phasenshift zwischen $|00\rangle$ und $|10\rangle$, sowie $|01\rangle$ und $|11\rangle$. Die Korrelation der einzelnen Übergänge in der Qubit-Basis untereinander bleibt damit wieder erhalten. Die nachfolgende Teilsequenz beginnt mit einem $CNOT_2$ -Gatter, daher wird zunächst keine zusätzliche freie Zeitentwicklung zur Phasenkorrelation des ersten Qubits benötigt.

Swap-Sequenz $CNOT_2-CNOT_1-CNOT_2$ Die basissatzunabhängigen $CNOT_2$ -Operationen in der QFT_4 -Sequenz in Kapitel 6.4 wurden jeweils in zwei Schritten — einem Schaltprozess und einer zusätzlichen freien Evolution zur Einstellung der richtigen relativen Phasen — implementiert. Für die robuste QFT_4 -Sequenz wird die Korrelation

der Phasen und damit das *Delay* abhängig vom nachfolgenden Quantengatter gewählt. Das CNOT_2 -Laserfeld bewirkt die Übergänge

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(e^{i\varphi'_{U_{i2}}} (|00\rangle + |01\rangle) + e^{i\varphi''_{U_{i2}}} (|10\rangle + |11\rangle) \right) \\ & \quad \downarrow \text{CNOT}_2 - \text{LF} \\ & \frac{1}{2} \left(e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{00})} |00\rangle + e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{01})} |01\rangle + e^{i(\varphi''_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{10})} |10\rangle + e^{i(\varphi''_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{11})} |11\rangle \right) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(e^{i\varphi'_{U_{i2}}} (|00\rangle - |01\rangle) + e^{i\varphi''_{U_{i2}}} (i|10\rangle - i|11\rangle) \right) \\ & \quad \downarrow \text{CNOT}_2 - \text{LF} \\ & \frac{1}{2} \left(e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{00})} |00\rangle - e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{01})} |01\rangle - e^{i(\varphi''_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{10})} i|10\rangle + e^{i(\varphi''_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{11})} i|11\rangle \right). \end{aligned}$$

Die Phasenentwicklung während des CNOT_2 -Laserfelds ist vollkommen willkürlich und die relativen Phasen innerhalb eines maximalen Überlagerungszustands entsprechend nicht mehr korreliert, während eine Korrelation zwischen den gleichen Basiszuständen in unterschiedlichen Übergängen weiterhin gegeben ist (siehe Farbmarkierung violett-grün-blau-rot in Abbildung 6.11).

Um die richtige Wirkung des nachfolgenden CNOT_1 -Laserfelds sicherzustellen, müssen durch das *Delay* D_1 die richtigen relativen Phasen zwischen $|00\rangle$ und $|10\rangle$, sowie $|01\rangle$ und $|11\rangle$ eingestellt werden:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{00})} |00\rangle + e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{01})} |01\rangle + e^{i(\varphi''_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{10})} |10\rangle + e^{i(\varphi''_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{11})} |11\rangle \right) \\ & \quad \downarrow D_1 \\ & \frac{1}{2} \left(e^{i\varphi'_{D_1}} (|00\rangle + |10\rangle) + e^{i\varphi''_{D_1}} (|01\rangle + |11\rangle) \right) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{00})} |00\rangle - e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{01})} |01\rangle - e^{i(\varphi''_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{10})} i|10\rangle + e^{i(\varphi''_{U_{i2}} + \varphi_{C2}^{11})} i|11\rangle \right) \\ & \quad \downarrow D_1 \\ & \frac{1}{2} \left(e^{i\varphi'_{D_1}} (|00\rangle - i|10\rangle) + e^{i\varphi''_{D_1}} (-|01\rangle + i|11\rangle) \right). \end{aligned}$$

In Abbildung 6.11 wird dies durch die magenta- und orange-farbenen Eiheitskreise symbolisiert. Das anschließende CNOT_1 -Laserfeld induziert dann die Transformationen

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(e^{i\varphi'_{D_1}} (|00\rangle + |10\rangle) + e^{i\varphi''_{D_1}} (|01\rangle + |11\rangle) \right) \\ & \quad \downarrow \text{CNOT}_1 - \text{LF} \\ & \frac{1}{2} \left(e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C1}^{00})} |00\rangle + e^{i(\varphi''_{D_1} + \varphi_{C1}^{01})} |01\rangle + e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C1}^{10})} |10\rangle + e^{i(\varphi''_{D_1} + \varphi_{C1}^{11})} |11\rangle \right) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(e^{i\varphi'_{D1}} (|00\rangle - i|10\rangle) + e^{i\varphi''_{D1}} (-|01\rangle + i|11\rangle) \right) \\ & \quad \downarrow \text{CNOT}_1 - \text{LF} \\ & \frac{1}{2} \left(e^{i(\varphi'_{D1} + \varphi_{C1}^{00})} |00\rangle + e^{i(\varphi'_{D1} + \varphi_{C1}^{01})} i|01\rangle - e^{i(\varphi'_{D1} + \varphi_{C1}^{10})} i|10\rangle - e^{i(\varphi'_{D1} + \varphi_{C1}^{11})} |11\rangle \right). \end{aligned}$$

Wie nach dem CNOT_2 -Laserfeld fehlt auch jetzt jegliche Phasenkorrelation innerhalb eines Übergangs, die Übergänge sind untereinander jedoch immer noch korreliert.

Auf das CNOT_1 -Laserfeld folgt eine freie Phasenentwicklung D_2 , welche wiederum nach demselben Schema die korrekte Wirkung des nächsten CNOT_2 -Laserfelds sicherstellt. Da das zweite CNOT_2 -Gatter die letzte Operation in der QFT_4 -Sequenz ist, wird zum Abschluss der QFT -Sequenz ein Phasenrotationsgatter benötigt, welches während einer freien Entwicklung die Phasen aller Zustände in der maximalen Überlagerung entsprechend eingestellt. Die beliebige relative Phasenentwicklung während des zweiten CNOT_2 -Laserfelds, sowie die durch das *Delay* D_2 nicht korrelierten Phasen $e^{i\varphi'_{D2}}$ und $e^{i\varphi''_{D2}}$ werden hierdurch ausgeglichen:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(e^{i(\varphi'_{D2} + \varphi_{C2}^{00})} |00\rangle + e^{i(\varphi'_{D2} + \varphi_{C2}^{01})} |01\rangle + e^{i(\varphi''_{D2} + \varphi_{C2}^{10})} |10\rangle + e^{i(\varphi''_{D2} + \varphi_{C2}^{11})} |11\rangle \right) \\ & \quad \downarrow D_{12} \\ & \frac{1}{2} (|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left(e^{i(\varphi'_{D2} + \varphi_{C2}^{00})} |00\rangle + e^{i(\varphi'_{D2} + \varphi_{C2}^{01})} i|01\rangle - e^{i(\varphi''_{D2} + \varphi_{C2}^{10})} |10\rangle - e^{i(\varphi''_{D2} + \varphi_{C2}^{11})} i|11\rangle \right) \\ & \quad \downarrow D_{12} \\ & \frac{1}{2} (|00\rangle + i|01\rangle - |10\rangle - i|11\rangle). \end{aligned}$$

Für den in Abbildung 6.11 gezeigten Übergang von $|00\rangle$ aus bedeutet dies die Synchronisation aller Phasen in dem erzeugten Überlagerungszustand, während von $|01\rangle$ aus die durch die QFT_4 -Sequenz induzierten Phasenverschiebungen um 90° jeweils erhalten bleiben.

Solch ein Phasenrotationsgatter, mit Hilfe dessen alle im Laufe einer Sequenz von Quantengattern angesammelten Phasen korreliert werden, wird jeweils für den Abschluss eines Quantenalgorithmus bzw. einer Sequenz von Quantengattern benötigt, um die Basissatzunabhängigkeit zu gewährleisten⁵.

⁵Da durch die „*swap*“-Sequenz in der Fourier-Basis netto kein Populationstransfer stattfindet, sondern lediglich ein Austausch der Phasen, könnte man versucht sein, die Abfolge von CNOT -Schaltpulsen und *Delays* zu einer einzigen Phasenrotation durch freie Entwicklung zusammenzufassen. Dies würde allerdings die universelle Einsetzbarkeit und Basissatzunabhängigkeit der „*swap*“-Sequenz zunichte machen, da sie bei Anwendung auf eine andere Basis (die Standard-Basis oder eine Überlagerung zweier Zustände) nicht mehr die richtige Transformation induzieren kann.

Diese robuste Implementierung der Quanten-Fourier-Transformation im Modell-System 43-8 erreicht ebenfalls eine Güte von über 99%. Obwohl die einzelnen Quantengatter in der Sequenz nicht komplett phasensensitiv, sondern angepasst auf den jeweils nachfolgenden Schaltprozess implementiert werden, ist die robuste QFT₄ insgesamt phasenrichtig und damit basissatzunabhängig und universell einsetzbar.

Hierdurch wurde demonstriert, dass für die erfolgreiche Implementierung von Quantengatter-Sequenzen und Quantenalgorithmus intermediär lediglich die richtige Phasenbeziehung zwischen den Qubit-Basiszuständen vorliegen muss, welche durch das nächste Laserfeld miteinander gekoppelt sind. Erst am Ende eines Quantenalgorithmus bzw. einer insgesamt basissatzunabhängigen Sequenz von Quantengattern ist eine abschließende Phasenkorrelation aller Qubits durch freie Zeitentwicklung nötig. Daraus ergeben sich mehr Variationsmöglichkeiten, bestimmte Sequenzen vereinfacht zu schalten, was besonders im Hinblick auf höherdimensionale Qubit-Systeme und die Skalierbarkeit von Molekularem Quantencomputing wichtig ist.

6.6 Die Rolle der Laserfeld-Phase

Bei den bisherigen Untersuchungen zur Rolle der Phase im Molekularen Quantencomputing wurde hauptsächlich die der Qubit-Basiszustände und die Korrelation zwischen den einzelnen Übergängen in der Standard-Basis betrachtet. Die Phase der optimierten Laserfelder spielte dabei eine untergeordnete Rolle. Ein Hinweis auf die grundlegende Bedeutung der Phase eines Laserfelds – oder genauer der „*Carrier-Envelope*“-Phase (CEP), wie sie in Kapitel 1.3 definiert ist – zeigte sich allerdings schon bei den Test-Optimierungen zur Phasenkontrolle mit verschiedenen MTOCT-Algorithmen (siehe Kapitel 6.1). Hier resultierte bei einer optimalen Gesamtdauer T für das angestrebte CNOT-Gatter auch bei Verwendung des Standard-MTOCT Algorithmus ein Laserfeld mit exakt derselben Einhüllenden wie für die phasenrichtig und basissatzunabhängig optimierten Laserfelder. Aufgrund des nicht-phasensensitiven Optimierungsziels oszillierte die CEP des Laserfelds jedoch von Iteration zu Iteration, wodurch auch die Phasenrichtigkeit bzw. die Güte des Quantengatters entsprechenden Schwankungen unterlag (siehe Abbildung 6.2 (a)). Auf die Ursache des Zusammenhangs zwischen Basissatzunabhängigkeit und CEP des Laserfelds wurde bei diesen Untersuchungen aber nicht näher eingegangen. Im Folgenden wird die Bedeutung der CEP eines Schaltlaserfelds für die Kontrolle der Phasenentwicklung genauer untersucht, nicht zuletzt hinsichtlich der Auswirkungen auf die experimentelle Realisierung von Quantengattern im Rahmen des Molekularen Quantencomputings.

2D CNOT-Rekonstruktion im Acetylen-Modell und Basissatzunabhängigkeit

In Abschnitt 6.3 wurde eine neue Methode zum Erhalt der Basissatzunabhängigkeit nicht phasensensitiv optimierter Schaltlaserfelder – mittels Phasenkorrelation durch

freie zeitliche Entwicklung – vorgestellt. Dieses Konzept wurde zuerst anhand des einfachen, mit dem Standard-MTOCT-Algorithmus optimierten CNOT-Laserfelds im Acetylen-Modell demonstriert. Es ist mit dem zur Phasenkorrelation nötigen *Delay* in Abbildung 6.12 (a) (erste Reihe) noch einmal dargestellt. Die Abbildung 6.12 (b) zeigt einen Ausschnitt der zeitlichen Entwicklung der Güte nach Gleichung (6.2) bei der optimalen Gesamtdauer von 892.7 fs (markiert durch die senkrechte gestrichelte Linie). Bei den Rekonstruktionsversuchen des CNOT-Laserfelds im 2D Acetylen-Modell (siehe Kapitel 4) zeigt sich, dass der in der Standard-Basis induzierte Populationstransfer zwar abhängig von der relativen Phase der beiden Subpulse des CNOT-Laserfelds ist, aber unabhängig von der CEP des gesamten Pulszugs. Die relative Phasenentwicklung der induzierten Übergänge wird jedoch direkt durch die CEP des gesamten Laserfelds bestimmt, und damit auch die Güte des zum Zeitpunkt T vorliegenden Quantengatters. Dies ist in Abbildung 6.12 (a) und (b) anhand von drei Rekonstruktionsbeispielen mit unterschiedlichen CEP gezeigt ⁶.

Die CEP des gesamten Pulszugs ist dabei einmal gleich der des optimierten Laserfelds, und in den beiden weiteren Beispielen jeweils um π bzw. 0.5π verschoben (die CEP ist in Abbildung 6.12 (a) ablesbar an der durch den roten Punkt markierten Stelle). Für das rekonstruierte Laserfeld mit gleicher CEP resultiert ein zum optimierten Quantengatter fast identischer Verlauf der Güte in Abbildung 6.12 (b). Auch hier wird nach 982.7 fs ein maximaler Wert von mehr als 93% erzielt (die Abweichungen entstehen durch den nicht ganz optimalen Populationstransfer des rekonstruierten CNOT-Laserfelds, siehe Kapitel 4.2) und somit die Phasenrichtigkeit und Basissatzunabhängigkeit erreicht.

Anders verhält es sich bei den Pulszügen, welche insgesamt eine von dem optimierten Laserfeld abweichende CEP haben. Für $\Delta\text{CEP} = \pi$ liegt bei einer Gesamtdauer von 982.7 fs eine zu der angestrebten Transformation fast orthogonale Transformation vor (die Güte des phasenrichtigen CNOT-Gatters liegt hier bei 0%). Mit einer um $\frac{\pi}{2}$ verschobenen Phase erzielt man bei dieser Gesamtdauer ebenfalls eine im Vergleich zu der Rekonstruktion mit optimaler CEP wesentlich geringere Güte von circa 32%. Hier zeigt sich, dass Phasenrichtigkeit und Basissatzunabhängigkeit der Quantengatter zu einem definierten Endzeitpunkt T direkt von der CEP der Schallaserfelder abhängen. Prinzipiell kann durch eine Variation der zeitlichen *Delays* nach den Schallaserfeldern, und eine daraus folgende Veränderung von T , diese Abhängigkeit wieder ausgeglichen werden.

Dieser im Acetylen-Modell beobachtete Zusammenhang zwischen der Phasenrichtigkeit eines Quantengatters und der CEP des Schallaserfelds wird im Folgenden anhand weiterer Beispiele im Modell-System 43-8 (siehe Kapitel 5.1) genauer analysiert.

⁶Die Rekonstruktionsversuche bestehen analog der besten Rekonstruktion aus einem Pulszug von zwei 147 fs-Laserpulsen (FWHM), mit einem *Delay* von 280.2 fs und einem $\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)} = \pi$.

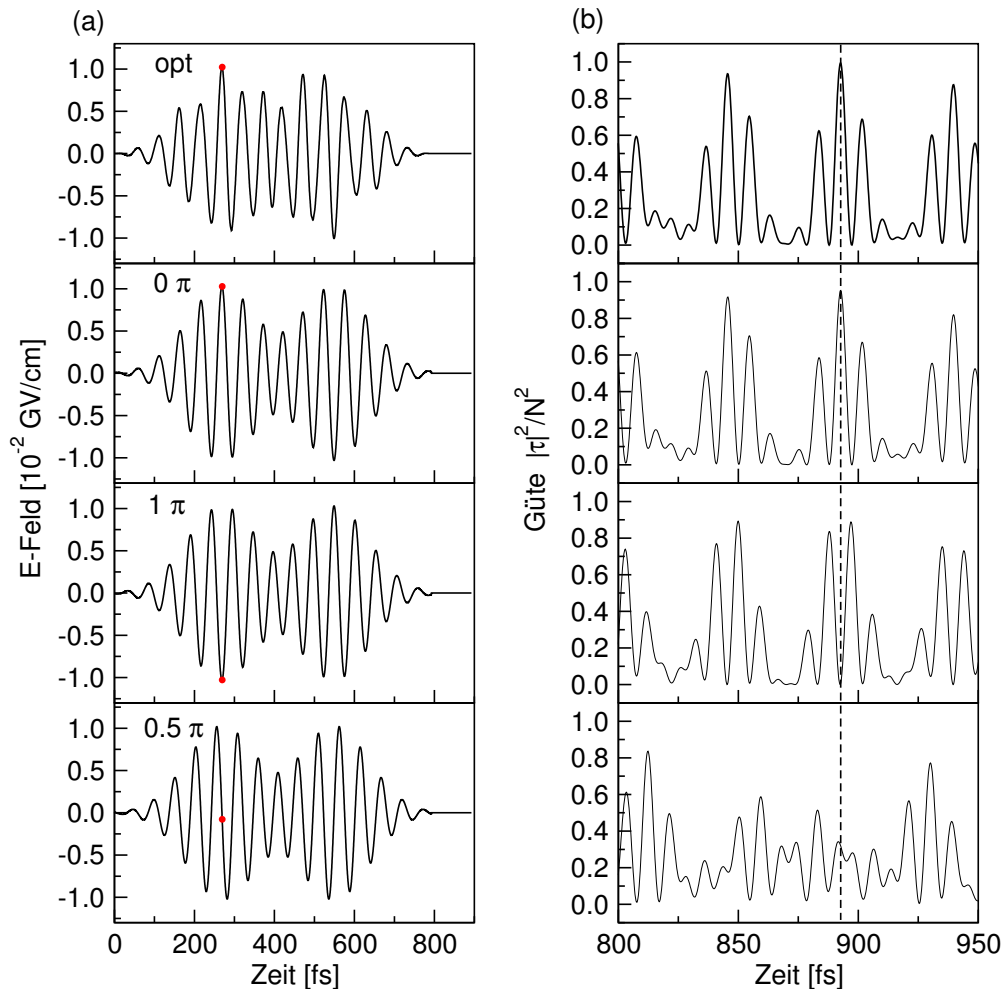


Abbildung 6.12: Rekonstruktionsversuche des einfachen, mit dem Standard-MTOCT-Algorithmus optimierten 2D CNOT-Gatters im Acetylen-Modell mit unterschiedlicher CEP der Laserfelder. (a) Optimiertes CNOT-Laserfeld mit zusätzlichem optimalen *Delay* zur Phasenkorrelation und rekonstruierte Laserfelder mit einer ΔCEP von 0 , π und 0.5π (von oben nach unten). Der rote Punkt markiert einen definierten Zeitpunkt, an dem die CEP des ersten Subpulses abgelesen wird (maximale absolute Feldstärke des ersten Subpulses des optimierten Laserfelds). Das *Delay* und die relativen Phasen der Subpulse in den Rekonstruktionsversuchen entsprechen der erfolgreichen Rekonstruktion des optimierten Laserfelds in Kapitel 4.2 (siehe auch Tabelle 10.1 im Anhang). (b) Die entsprechenden Güten der durch die Laserfelder plus *Delay* induzierten CNOT-Gatter. Die senkrechte gestrichelte Linie markiert die Gesamtdauer des optimierten, phasenrichtigen CNOT-Gatters.

Wirkung eines CNOT-Laserfelds auf einen Fourier-Basiszustand

Die Abbildung 6.13 (a) zeigt die Einhüllende eines CNOT₂-Laserfelds, welches für das Modell-System 43-8 mit der phasenkorrelierten MTOCT-Methode (6.6) optimiert wurde und damit ein phasenrichtiges und basissatzunabhängiges Quantengatter implementiert. Die jeweiligen in der Standard-Qubitbasis induzierten Mechanismen sind im Anhang in Abbildung 10.7 gezeigt. Der ausgehend von einem Fourier-Basiszustand bewirkte intermediäre Populationstransfer ist ebenfalls in Abbildung 6.13 (a) dargestellt. Die Wirkung der entsprechenden phasenverschobenen Laserfelder (mit $\Delta\text{CEP} = 0.5\pi, \pi$ und 1.326π) auf den Fourier-Basiszustand $\frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle)$ ist im Hinblick auf den intermediär induzierten Populationstransfer äquivalent. Die Entwicklung der relativen Phasen verläuft für verschiedene ΔCEP jedoch unterschiedlich, wie man anhand der Vektordarstellung der komplexen Koeffizienten in der Standard-Basis in Abbildung 6.13 (b) nachvollziehen kann.

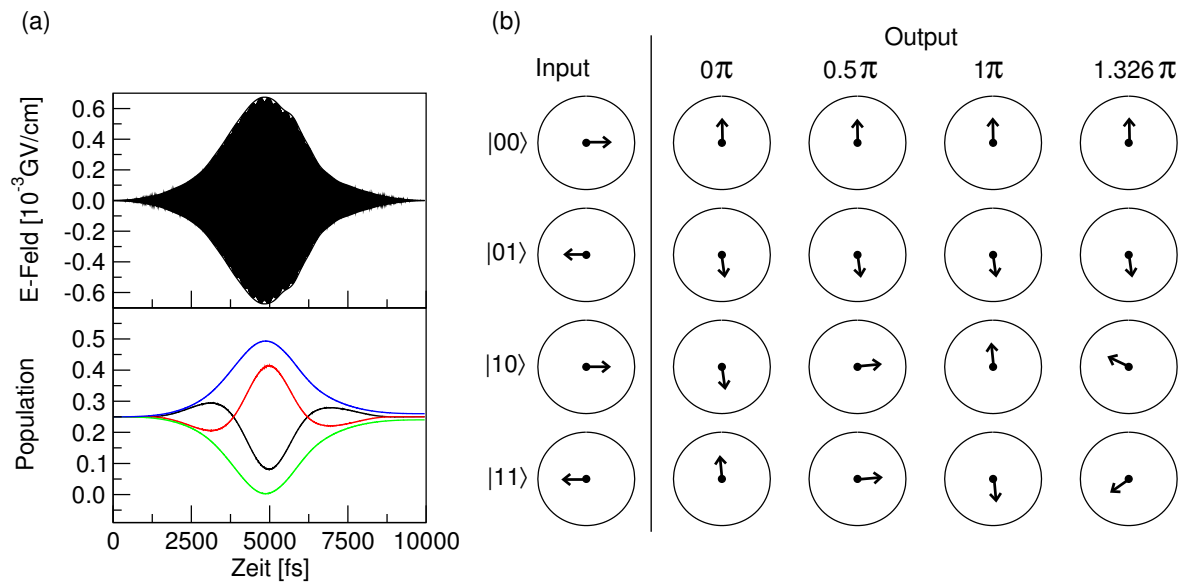


Abbildung 6.13: (a) Phasenrichtig optimiertes, einfach strukturiertes CNOT₂-Gatter im Modell-System 43-8 mit dem ausgehend von dem Überlagerungszustand $\frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle)$ induzierten Populationstransfer. (b) Wirkung phasenverschobener Laserfelder anhand der Vektordarstellung der komplexen Koeffizienten des Inputzustands und der Endzustände in der Standard-Basis. In der Beschriftung ist jeweils die Differenz zur optimierten CEP angegeben.

Die Phasenentwicklung der Standard-Basiszustände, welche durch das Laserfeld nicht komplett ineinander überführt werden — $|00\rangle$ und $|01\rangle$ — wird von der CEP des Laserfelds nicht beeinflusst (siehe Abbildung 6.13 (b), die ersten zwei Reihen). Für die induzierten Schaltprozesse $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ besteht dagegen eine direkte Abhängigkeit der Phase des jeweiligen Zielzustands von der CEP des Laserfelds (siehe Abbildung 6.13 (b),

die letzten zwei Reihen). Dadurch wird bei einer im Vergleich zum optimierten Puls verschobenen CEP nicht der gewünschte Überlagerungszustand $\frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle - |10\rangle + |11\rangle)$ erhalten, sondern einer mit davon abweichenden relativen Phasen zwischen $|10\rangle$ und $|11\rangle$. Das CNOT-Laserfeld mit einer um π verschobenen CEP hätte beispielsweise auf diesen maximalen Überlagerungszustand die Wirkung einer Identitäts-Operation, bei der sich nur die (experimentell nicht relevante) globale Phase verändert hat (siehe Abbildung 6.13, zweite Spalte von rechts).

Die durch die Abweichung von der optimalen CEP falsch erzeugten relativen Phasen wirken sich auch auf das Ergebnis nachfolgender Quantengatter aus. Man könnte eine solche Phasenabhängigkeit beispielsweise durch die Messung des nach einer Sequenz $H_1 - H_2 - \text{CNOT}_2(\Delta\text{CEP}) - H_2 - H_1$ vorliegenden Zustands beobachten. Präpariert man das System beispielsweise in $|01\rangle$ als Ausgangszustand, so würde man mit dem phasenrichtigen CNOT_2 -Gatter den Zustand $|11\rangle$ mit 100%iger Wahrscheinlichkeit messen. Das um π phasenverschobene Laserfeld dreht die relativen Phasen in dem Überlagerungszustand so, dass durch die zweite Hadamard-Sequenz der nicht erwünschte Qubit-Basiszustand $|01\rangle$ erzeugt wird. Für $\Delta\text{CEP} \neq n\pi$ findet aufgrund der Interferenz von Pfaden gar keine richtige Projektion mehr statt, sondern es bleibt ein Überlagerungszustand $c_1|00\rangle + c_2|01\rangle + c_3|10\rangle + c_4|11\rangle$ mit bestimmten komplexen Koeffizienten c_i erhalten. Eine projektive Messung würde dann einen der Qubit-Basiszustände mit jeweils der Wahrscheinlichkeit $|c_i|^2$ liefern. Der zu erwartende Verlauf der Wahrscheinlichkeiten für eine Messung des Qubit-Systems in $|11\rangle$ oder $|01\rangle$ nach der Sequenz $H_1 - H_2 - \text{CNOT}_2(\Delta\text{CEP}) - H_2 - H_1$ in Abhängigkeit von ΔCEP ist in Abbildung 6.14 dargestellt.

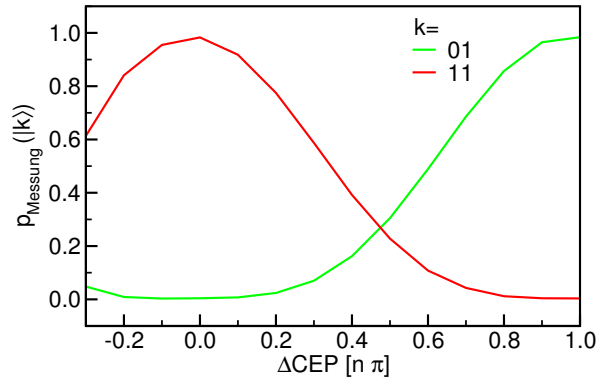


Abbildung 6.14: Wahrscheinlichkeit der Messung eines Zwei-Qubit-Systems in einem bestimmten Quantenzustand ($|01\rangle$ oder $|11\rangle$) nach einer Sequenz $H_1 - H_2 - \text{CNOT}_2(\Delta\text{CEP}) - H_2 - H_1$ in Abhängigkeit von der CEP des CNOT_2 -Laserfelds.

Die besprochene Sequenz kann, wie allgemein jeder Quantenalgorithmus, als eine Art Wellenpaket-Interferenz-Experiment interpretiert werden, für das der gewünschte Output nur bei der Sicherstellung der Phasenrichtigkeit der Quantengatter erhalten wird.

Phasenkontrolle während einer Hadamard-Transformationen

Hadamard-Gatter erfüllen in Quantenalgorithmien die Aufgabe, zwischen verschiedenen Qubit-Basen (meist zwischen Standard- und Fourier-Basis) hin- und herzuschalten und dabei die in der relativen Phase enthaltene Information in die Besetzung von Standard-Basiszuständen zu übertragen oder umgekehrt. Sie stellen daher einen besonderen Testfall für die Untersuchung der CEP-Effekte dar.

Die Phasenkontrolle während einer Hadamard-Transformation, und wie sie von der CEP des entsprechenden Laserfelds abhängt, wird im Folgenden anhand einer lokalen Hadamard-Operation (mit dem passiven Qubit in Zustand $|1\rangle$), wieder im Modell-System 43-8, untersucht. Für die lokale Hadamard-Operation auf dem zweiten Qubit wurden die beiden Übergänge

$$\begin{aligned} |10\rangle &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi_1} (|10\rangle + |11\rangle) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |11\rangle) &\rightarrow e^{i\varphi_2} |10\rangle \end{aligned}$$

mit dem Standard-MTOCT-Algorithmus (Gleichungen (2.6) bis (2.8)) optimiert. Das dadurch erhaltene Laserfeld ist in Abbildung 6.15 (a) (schwarz, $\Delta\text{CEP}=0$) dargestellt. Es ist durch die optimierten Übergänge selbst-invers und eine Phasenkorrelation der beiden Übergänge in der Standard-Basis

$$\begin{aligned} |10\rangle &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi_1} (|10\rangle + |11\rangle) \\ |11\rangle &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi_1} (|10\rangle - |11\rangle) \end{aligned}$$

ist damit automatisch gegeben. Durch das optimale, basissatzunabhängige Hadamard-Laserfeld werden sowohl die relativen Phasen in den erzeugten Überlagerungen, als auch die relative Phase zwischen den Übergängen kontrolliert. Dies zeigt sich auch in dem entsprechenden Populationsverlauf bei Anwendung auf die Zustände $|10\rangle$ und $\frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |11\rangle)$, und bei Wirkung auf den ausgehend von $|10\rangle$ erzeugten Überlagerungszustand⁷ in Abbildung 6.15 (b) (von links nach rechts, erste Reihe).

Die Wirkung von Laserfeldern mit gleicher Einhüllender und unterschiedlicher CEP auf die beiden Ausgangszustände $|10\rangle$ und $\frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |11\rangle)$ und die Resultate ihrer zweifachen Anwendung sind ebenfalls in Abbildung 6.15 (b) gezeigt und werden im Folgenden erläutert.

Der ausgehend von dem Standard-Basiszustand $|10\rangle$ induzierte Populationstransfer ist für alle Laserfelder mit unterschiedlicher CEP identisch (siehe Abbildung 6.15 (b), linke Spalte). Es wird immer ein 50:50-Überlagerungszustand erzeugt. Die Wirkung der Laserfelder auf den Überlagerungszustand $\frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |11\rangle)$ hingegen hängt direkt von der CEP der Schaltlaserfelder ab (Abbildung 6.15 (b), mittlere Spalte), er wird lediglich

⁷In diesem Fall entspricht dieser $1/\sqrt{2} (|10\rangle + |11\rangle)$ bis auf eine globale Phase.

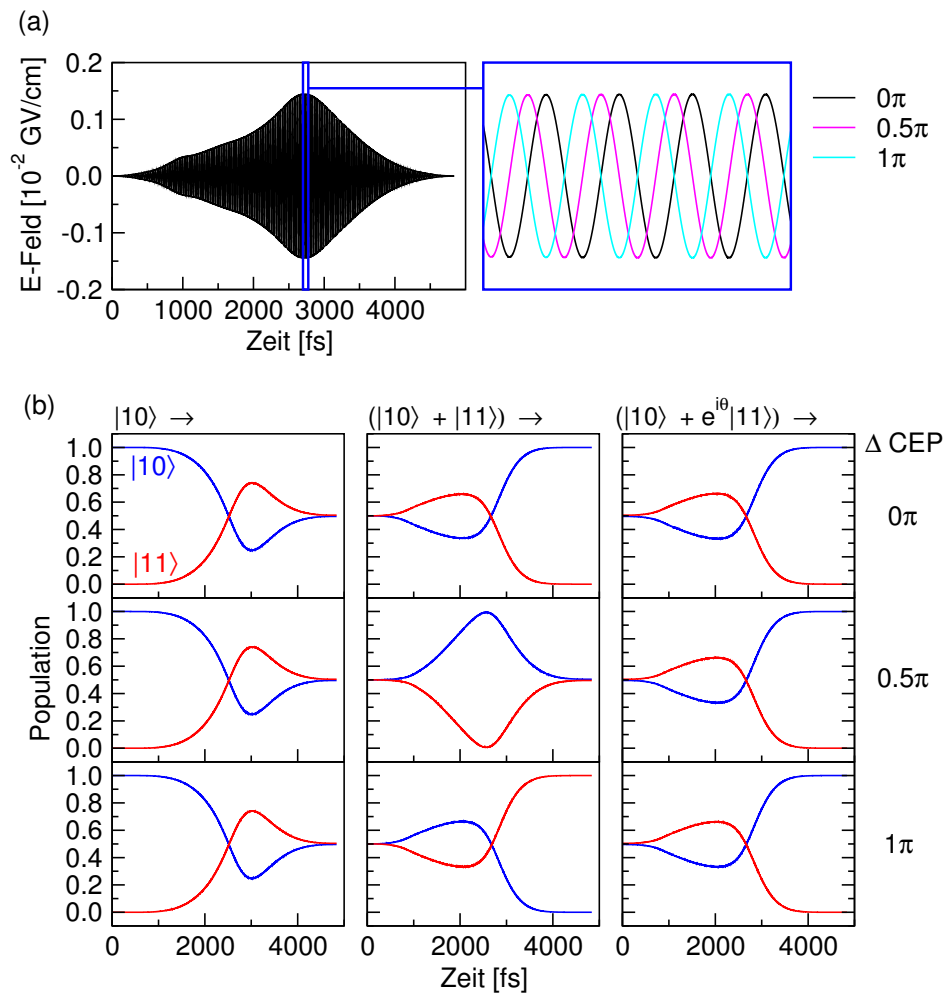


Abbildung 6.15: Lokale Hadamard-Operation auf dem zweiten Qubit (im Modell-System 43-8) und Effekte unterschiedlicher „Carrier-Envelope“-Phasen (CEP). (a) Laserfelder mit unterschiedlichen verschobenen Phasen (ΔCEP im Vergleich zum optimierten Laserfeld). (b) Wirkung der Laserfelder in der Zwei-Qubit-Basis. Von links nach rechts: Anwendung auf $|10\rangle$, Anwendung auf den Superpositionszustand $\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |11\rangle)$, Wirkung auf den durch eine erste Anwendung jeweils erzeugten Überlagerungszustand $\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + e^{i\theta}|11\rangle)$. Die Normierungsfaktoren und globalen Phasen werden in der Beschriftung jeweils weggelassen.

durch das optimierte Laserfeld auf den richtigen Zustand $|10\rangle$ projiziert. Im Falle einer um $\frac{\pi}{2}$ verschobenen CEP findet intermediärer Populationstransfer statt, so dass am Ende des Laserfelds wiederum ein 50:50-Überlagerungszustand vorliegt. Für $\Delta\text{CEP}=\pi$ erhält man statt $|10\rangle$ den dazu komplementären Basiszustand $|11\rangle$. Die Laserfelder mit verschobener CEP induzieren folglich keine korrekte lokale Hadamard-Transformation. Dies liegt nicht an einer fehlenden Korrelation der relativen Phasen der Übergänge in der Standard-Basis. Es handelt sich hier vielmehr um Interferenzeffekte in denen sich die CEP-Abhängigkeit der relativen Phasen in den ausgehend von $|10\rangle$ und $|11\rangle$ erzeugten Überlagerungszuständen widerspiegelt. Interessanterweise sind die durch die Laserfelder mit unterschiedlicher CEP erzeugten Transformationen jedoch nach wie vor selbst-invers, wie in Abbildung 6.15 (b) (ganz rechts) zu sehen ist. Bei zweimaliger Anwendung wird immer jeweils der gewünschte Basiszustand $|10\rangle$ reproduziert.

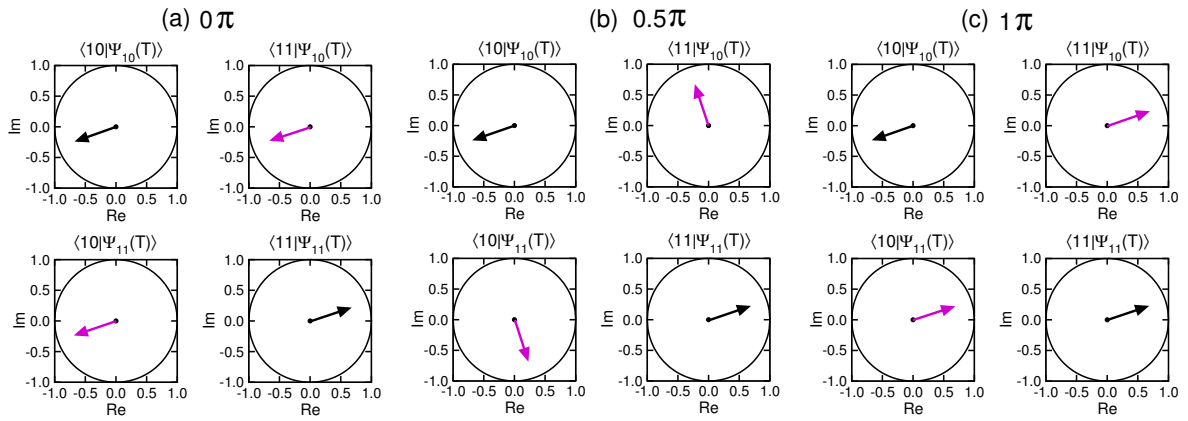


Abbildung 6.16: Vektordarstellung der komplexen Koeffizienten der durch die „Hadamard“-Laserfelder mit verschiedenen ΔCEP induzierten Übergänge, ausgehend von den Qubit-Basiszuständen $|10\rangle$ (jeweils oben) und $|11\rangle$ (jeweils unten).

Dieses Phänomen lässt sich anhand der in Abbildung 6.16 gezeigten komplexen Koeffizienten der Standard-Basiszustände in den erzeugten Überlagerungen erklären. In allen Fällen werden in der Standard-Basis die Übergänge

$$\begin{aligned}
 |10\rangle &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi} (|10\rangle + e^{-i\theta} |11\rangle) \\
 |11\rangle &\rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi} (e^{i\theta} |10\rangle - |11\rangle)
 \end{aligned}$$

mit gleicher globaler Phase φ induziert. Die absolute Phase des jeweiligen Ausgangszustands in der erzeugten Überlagerung wird nicht von der CEP des Laserfelds beeinflusst. Die Vektoren der Koeffizienten $\langle 10|\Psi_{10}(T)\rangle$ und $\langle 11|\Psi_{11}(T)\rangle$ zeigen daher immer in dieselben Richtungen, und sind immer um π zueinander gedreht (schwarze Pfeile). Dagegen sind die absoluten Phasen der in einem Übergang durch die Laserfelder angeregten Schwingungszustände abhängig von deren CEP und immer zusätzlich

um $\theta = \Delta\text{CEP}$ zu der des Ausgangszustands gedreht (magentafarbene Pfeile). Dieser Aufbau von Kohärenz zwischen angeregten Zuständen und Laserfeld wurde bereits bei der vorhergehenden Untersuchung der CEP-Effekte auf das CNOT₂-Gatter beobachtet.

Durch die mit den phasenverschobenen Laserfeldern zusätzlich erzeugten relativen Phasen θ wird ausgehend von den Überlagerungszuständen $\frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle \pm |11\rangle)$ nicht mehr die richtige Projektion in die Standard-Basis bewirkt. Die mit unterschiedlichen ΔCEP induzierten Transformationen sind durch die Interferenz der Phasen θ jedoch immer noch selbst-invers:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\varphi} (|10\rangle + e^{-i\theta}|11\rangle) &\rightarrow \frac{1}{2} e^{i\varphi} \left[e^{i\varphi} (|10\rangle + e^{-i\theta}|11\rangle) + e^{i\varphi} e^{-i\theta} (e^{i\theta}|10\rangle - |11\rangle) \right] \\ &= \frac{1}{2} e^{2i\varphi} (|10\rangle + e^{-i\theta}|11\rangle + e^{-i\theta+i\theta}|10\rangle - e^{-i\theta}|11\rangle) \\ &= e^{2i\varphi} |10\rangle. \end{aligned}$$

Die hier diskutierten Effekte wurden ebenfalls bei dem wesentlich komplexeren globalen Hadamard-Laserfeld im System 43-8 (siehe Kapitel 5.4) beobachtet. Die Kopplung der Phasenrichtigkeit logischer Transformationen an die CEP der entsprechenden Laserfelder hängt folglich nicht von deren Form oder Komplexität ab, sondern ist ein allgemeines Phänomen.

Es ist, wie schon für die CNOT-Gatter diskutiert, auch bei der Hadamard-Transformation möglich die CEP-Effekte durch eine Phasenkorrelation während freier zeitlicher Entwicklung auszugleichen. Das Hadamard-Gatter stellt hier jedoch einen Sonderfall dar, da es das Hin- und Zurückschalten zwischen zwei Qubit-Basen (der Standard-Basis und der Überlagerungsbasis) bewirken muss. Der CEP-Effekt kann daher nicht einfach durch ein auf das Hadamard-Laserfeld folgendes *Delay* ausgeglichen werden, wie es bei den Schalt-Gattern CNOT und NOT der Fall ist. Hierdurch wäre immer noch keine korrekte Wirkung des phasenverschobenen Hadamard-Laserfelds auf die Superpositions-Basis gewährleistet. Dies wird erst durch ein zusätzliches *Delay* vor der Wechselwirkung des Systems mit dem phasenverschobenen Hadamard-Laserfeld erreicht.

So bewirkt das Hadamard-Laserfeld mit einer um 0.5π verschobenen CEP nach einem *Delay* $D_1 = \frac{1.5\pi}{\Delta\omega_{|11\rangle-|10\rangle}}$, während dem die relativen Phasen in den Superpositions-Basiszuständen durch freie Entwicklung auf $|10\rangle - i|11\rangle$ bzw. $i|10\rangle - |11\rangle$ eingestellt werden, die richtige Rücktransformation in die Standard-Qubit-Basis. Für den Erhalt der richtigen relativen Phasen in den ausgehend von $|10\rangle$ und $|11\rangle$ durch die Sequenz D_1 - H_2 erzeugten Überlagerungszuständen muss ein zusätzliches *Delay* D_2 nachgeschaltet werden. Zusammengenommen bildet die Sequenz D_1 - Hadamard-Laserfeld ($\Delta\text{CEP} = 0.5\pi$) - D_2 dann eine baissatzunabhängige Hadamard-Transformation [124].

Résumé

Die Bedeutung der *Carrier-Envelope*-Phase eines Laserfelds für die Implementierung von globalen und basissatzunabhängigen Quantengattern wurde anhand von drei Beispielen besprochen. Sie lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Auf den Populationstransfer, der ausgehend von einem Standard-Basiszustand (also einem Schwingungseigenzustand) erfolgt, hat die CEP eines Schaltlaserfelds keine Auswirkung. Ihr Einfluss auf die Dynamik der molekularen Qubits zeigt sich umso deutlicher bei einer Anwendung auf Überlagerungszustände. Durch die Interferenz der einzelnen in der Standard-Basis induzierten Übergänge ist die Güte des entsprechenden Quantengatters direkt von der CEP abhängig. Phasenschwankungen der Schaltlaserpulse können daher das Ergebnis eines Quantenalgorithmus, oder einer Quantengatter-Sequenz verfälschen.
- Die Phasenverschiebung eines Schaltlaserfelds kann durch die Implementierung von Phasenrotationen während freier Entwicklung ausgeglichen und damit die Basissatzunabhängigkeit des entsprechenden Quantengatters wieder hergestellt werden. Für einfache Schaltgatter wie CNOT und NOT dient dazu ein auf das Laserfeld folgendes *Delay*, wie in Kapitel 6.3 beschrieben. Das Hadamard-Gatter nimmt als Schaltgatter zwischen der Standard- und der Fourier-Qubit-Basis eine Sonderstellung ein und benötigt zusätzlich ein vorgeschaltetes *Delay*.
- Ein Zusammenhang der Basissatzunabhängigkeit mit der CEP der Schaltlaserfelder kann somit anhand veränderlicher Ergebnisse von Quantengatter-Sequenzen beobachtet werden.

6.7 Fazit: Die Rolle der Phasen für die Realisierung von Molekularem Quantencomputing

Im Fokus dieses Kapitels stand die Rolle der verschiedenen Phasen und ihres Wechselspiels für die Realisierbarkeit von Molekularem Quantencomputing. Hierzu zählt zum einen die Phasenentwicklung in einem Multi-Qubit-System und ihre Kontrolle, und zum anderen der Einfluss der Laserfeld-Phase.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde ein neuer, phasensensitiver MTOCT-Algorithmus vorgestellt und mit zwei alternativen Möglichkeiten, der zusätzlichen Optimierung eines Superpositions-Übergangs mit dem Standard-OCT Algorithmus [100], und dem Einbau der Phasenkorrelation direkt in das Optimierungsziel [120, 121], verglichen. Bei der Optimierung eines phasenrichtigen und basissatzunabhängigen CNOT-Gatters zeigte sich eine starke Abhängigkeit der erreichten Güte von der vorgegebenen Dauer der System-Laser-Wechselwirkung. Bei einer optimalen Wahl der Dauer wurde für festgelegte Optimierungsparameter mit allen MTOCT-Algorithmen unter schneller Konvergenz dasselbe einfach geformte Kontroll-Laserfeld erhalten.

Diese starke Abhängigkeit des Optimierungsverlaufs und der Güte phasenrichtig optimierter Quantengatter von der vorgegebenen Gesamtdauer wird verständlich, wenn man die relative Phasenentwicklung in Multi-Qubit-Systemen betrachtet. Stellvertretend dafür wurden die maximalen Überlagerungszustände (Fourier-Basiszustände) untersucht. Sie sind wichtige Informationsträger im Konzept eines universellen Quantencomputers. Ihre zeitliche Entwicklung — auch nach der Einwirkung eines Quantengatters — ist folglich von großer Bedeutung für die Realisierbarkeit von Quantenalgorithmen. Für eine durch Schwingungseigenzustände repräsentierte Multi-Qubit-Basis ist die Entwicklung der relativen Phasen in den Überlagerungszuständen aufgrund der unterschiedlichen beteiligten Eigenfrequenzen sehr schnell und äußerst komplex. Dies erfordert eine genaue Synchronisation der Schaltlaserfelder. Das Zeitfenster für die Synchronisation der Laserabfolge wird von der höchsten Anregungsfrequenz der Qubit-Normalmoden dominiert. Es ist meist sehr schmal und liegt im Bereich von einigen wenigen Femtosekunden oder sogar Sub-Femtosekunden. Die Problematik, welche sich daraus für die Berechnung der Quantengatter mittels *Optimal Control*-Algorithmen ergibt, hängt mit der notwendigen Festlegung auf eine bestimmte Dauer der System-Laser-Wechselwirkung zusammen. Wird nicht eine optimale Dauer gewählt, für die neben dem globalen Populationstransfer auch die Einstellung der richtigen relativen Phasen in der Qubit-Basis leicht erfolgt, so wird — wenn überhaupt — nur für vergleichsweise komplexe Laserfelder eine hohe Güte erreicht.

Aufbauend auf der schnellen und individuellen Phasenentwicklung wurde ein neues, prinzipiell einfacheres Konzept zur Implementierung basissatzunabhängiger und globaler Quantengatter entworfen. Da während der freien Evolution eines Multi-Qubit-Systems innerhalb einer Wiederkehrzeit die verschiedensten Phasenkombinationen durchlaufen werden, können dadurch prinzipiell bestimmte Phasenrotationsgatter implementiert werden. Die vereinfachte Realisierung basissatzunabhängiger Schaltgat-

ter durch Aufteilung in einen globalen Populationstransfer und eine nachfolgende (für Hadamard-Gatter eventuell ebenfalls eine vorausgehende) freie Phasenentwicklung bedeutet zusätzlich eine Reduktion der System-Laserfeld-Wechselwirkung. Dies bedeutet eine effizientere Durchführung der Rechenprozesse mit geringerem Ressourcen-Verbrauch.

Die Sicherstellung der Phasenkorrelation sowie die Implementierung von Phasenrotationsgattern durch freie Zeitentwicklung konnte in einer robusten Variante weiter vereinfacht und in mehrere Teilprozesse aufgespalten werden. Da die Schaltlaserfelder die in unterschiedlichen Normalmoden kodierte Qubits selektiv ansprechen, müssen nur jeweils die richtigen relativen Phasen zwischen den durch das nachfolgende Schaltlaserfeld gekoppelten Standard-Basiszuständen eingestellt werden. Damit wird die komplexe Zeitentwicklung des molekularen Multi-Qubit-Systems effektiv auf die eines Ein-Qubit-Systems reduziert. Am Ende eines Quantenalgorithmus bzw. einer basissatzunabhängigen Sequenz von Quantengattern ist eine abschließende Phasenkorrelation aller Qubits durch freie Zeitentwicklung nötig. Die Anwendbarkeit der Methode der Phasenkorrelation durch freie Zeitentwicklung wurde anhand der theoretischen Implementierung der Quanten-Fourier-Transformation demonstriert.

Die individuelle Phasenentwicklung molekularer Multi-Qubit-Basiszustände spiegelt sich ebenfalls in der direkten Beeinflussung der Phasenrichtigkeit und Basissatzunabhängigkeit eines Quantengatters durch die *Carrier-Envelope*-Phase der Schaltlaserfelder wider. Während der Laser-System-Wechselwirkung wird eine Kohärenz zwischen Laserfeld und Qubit-Basis erzeugt. Die Phasenentwicklung der „angetriebenen“ Qubit-Basiszustände wird dabei direkt von der CEP des Laserpulses beeinflusst. Daraus resultiert eine bestimmte Phasenbeziehung der Qubit-Basiszustände untereinander, welche sich in der relativen Phase in einer erzeugten Superposition manifestiert. Die Wirkung des nachfolgenden Schaltlaserfelds wird durch die in dieser Phasenbeziehung kodierte Information bestimmt. Die erfolgreiche Implementierung von Quantengatter-Sequenzen und Quantenalgorithmus hängt folglich von dem richtigen Wechselspiel zwischen Laserfeld-Phase und den relativen Phasen der (überlagerten) Qubit-Basiszustände ab. Hier zeigen sich Parallelen zum Quantencomputing mit Ionen in Fallen — denn auch dafür spielt die Phasensynchronisation zwischen Laserfeld und induziertem Dipol der einzelnen Ionen (Qubits) eine entscheidende Rolle. Die dort verwendeten CW-Laser müssen dementsprechend gut stabilisiert werden. Eine Stabilisierung der CEP kurzer Laserpulse bzw. eine Beobachtung ihrer Effekte gelang bisher hauptsächlich mit Pulsen einiger weniger optischer Zyklen [125, 126, 127].

7

Zusammenfassung und Ausblick

Der erste Teil der vorliegenden Dissertation beschreibt die Weiterentwicklung eines Vorschlags zur Realisierung von Molekularem Quantencomputing, basierend auf laserkontrollierten Schwingungsübergängen.

Hierbei wurden besonders die Aspekte der zur Implementierung von Schaltgattern notwendigen (globalen) Populationskontrolle und ihre Beeinflussung durch molekulare Eigenschaften, sowie die Realisierbarkeit der mittels *Optimal Control*-Algorithmen berechneten Quantengatter im Experiment eingehend untersucht.

Die direkte molekulare Umgebung beeinflusst die Implementierung von Quantengattern durch die Obertöne der Qubit-Moden, sowie durch anharmonisch resonante Zustände. Anhand der Optimierung von global operierenden Schaltgattern in unterschiedlichen Modellsystemen wurde demonstriert, dass prinzipiell beide Faktoren durch speziell geformte Laserpulse kontrolliert werden können. Die Komplexität der Quantengatter und der induzierten Mechanismen, sowie die minimal benötigten Schaltzeiten, hängen generell von der energetischen Aufspaltung der Übergangsfrequenzen inner- und außerhalb der Qubit-Basis ab. Diese wird von dem Wechselspiel zwischen der Anharmonizität der Qubit-Normalmoden und ihrer Kopplung untereinander bestimmt. Die Anharmonizität ermöglicht die Auftrennung der Übergänge in der Qubit-Basis von den Obertonanregungen und ist damit für alle elementaren Quantengatter, das NOT-, das CNOT-, das Hadamard- und das II-Gatter, essentiell. Die Kopplung zwischen den Qubit-Normalmoden ist für die Implementierung des CNOT-Gatters erforderlich, da sie die Schaltbedingung vermittelt und die Unterscheidung der Übergänge innerhalb der Qubit-Basis ermöglicht. Eine Separation der gewünschten von den unerwünschten Übergängen erfolgt prinzipiell entweder über die spektrale Auflösung oder über die unterschiedliche Phasenentwicklung intermediär vorliegender Superpositionszustände. Zusammenfassend ist eine hohe Anharmonizität in Verbindung mit einer geringen Kopplung besonders günstig für die Implementierung der elementaren Quantengatter und damit für die Realisierung von Molekularem Quantencomputing.

Für günstige molekulare Eigenschaften oder eine signifikante Verlängerung der System-Laser-Wechselwirkung über die minimal benötigte Schaltdauer hinaus, und die damit verbundene bessere Frequenzauflösung, wurden besonders einfach geformte

Schaltlaserfelder erhalten. Sie bestehen aus einer Abfolge zeitlich überlappender Subpulse und bewirken entsprechend einfache, adiabatische Mechanismen. Die induzierten Quantengatter sind dadurch robust und für eine Realisierung in ersten Experimenten geeignet.

Für ausgewählte optimierte Schaltgatter wurde die Möglichkeit ihrer experimentellen Realisierung über die Auftrennung in der Frequenz- bzw. Zeitdomäne untersucht. Für die Rekonstruktion eines Schaltgatters aus Subpulsen mit unterschiedlichen Trägerfrequenzen ist der globale Populationstransfer unabhängig von deren relativer Phase. Hingegen sind bei einer Rekonstruktion der einfach strukturierten Schaltgatter aus einer Abfolge zeitlich überlappender, Gauß-förmiger Subpulse die relativen Phasen zwischen diesen entscheidend für die korrekte Implementierung der Schaltprozesse. Die relativen Phasen können durch unterschiedliche *Delays* zwischen den Subpulsen, gekoppelt mit definierten *Carrier-Envelope*-Phasen der einzelnen Subpulse eingestellt werden. Dementsprechend könnten beispielsweise CNOT-Gatter in einem Zwei-Qubit-System durch zwei in einem Mach-Zehnder-Interferometer erzeugte, phasengekoppelte Subpulse mit einem richtig eingestellten *Delay* realisiert werden.

Besonders wichtig für das grundlegende Verständnis von Molekularem Quantencomputing war die Aufklärung der Rolle der verschiedenen Phasen, welche sich während der Schaltprozesse entwickeln. Die Phasenrichtigkeit und Basissatzunabhängigkeit von Quantengattern ist eine Grundvoraussetzung für die Implementierbarkeit von Quantenalgorithmen. Es wurden verschiedene *Multi Target Optimal Control*-Algorithmen angewendet, welche die Optimierung der Phasenkontrolle während des Schaltprozesses ermöglichen, und somit basissatzunabhängige Quantengatter liefern. Für die korrekte Wirkung von basissatzunabhängigen Quantengattern müssen diese allerdings auch auf den phasenrichtigen Zuständen in der Qubit-Basis angewendet werden.

Da die Effizienz von Quantenalgorithmen hauptsächlich darauf beruht, dass logische Schaltoperationen auf einer Superposition aller möglichen Input- bzw. Basiszustände angewendet werden, sind die maximalen Überlagerungszustände in einer Qubit-Basis wichtige Informationsträger. Ihre zeitliche Entwicklung im Ansatz des Molekularen Quantencomputings ist aufgrund der 2^n unterschiedlichen, beitragenden Eigenfrequenzen in einer n -Qubit-Basis sehr schnell und äußerst komplex. Darüberhinaus ergibt sich für eine steigende Anzahl an Qubits eine immer schnellere und stärkere Dephasierung phasenrichtig präparierter Ausgangszustände. Dies stellt hohe Ansprüche an die Synchronisation von basissatzunabhängigen Quantengattern in einem Experiment. Die Implementierung basissatzunabhängiger Quantengatter oder Quantenalgorithmen muss jedoch nicht zwingend mittels einer genauen Phasenkontrolle während eines Schaltprozesses erfolgen. Aus der schnellen und individuellen Phasenevolution der Qubit-Basiszustände wurde eine alternative Möglichkeit entwickelt. Die Einstellung der richtigen relativen Phasen in Quantengatter-Sequenzen wird dabei durch die freie Phasenentwicklung während definierter *Delays* zwischen aufeinanderfolgenden Schaltlaserfeldern bewirkt. Dieser Ansatz wird besonders robust, wenn ausschließlich jeweils die richtigen relativen Phasen zwischen den Qubit-Basiszuständen eingestellt werden,

die durch das nachfolgende Schaltlaserfeld ineinander überführt werden können. Hierdurch wird die komplexe Phasenentwicklung eines Multi-Qubit-Systems auf die eines Ein-Qubit-Systems reduziert und die Größe der Zeitfenster für eine Synchronisation der Laserfelder maximiert. Die Realisierbarkeit von insgesamt phasenrichtigen Quantengatter-Sequenzen durch eine Kombination von Laserfeld-Wechselwirkung und freier Phasenentwicklung wurde anhand einer Zwei-Qubit-Fourier-Transformation demonstriert.

Neben der zeitlichen Entwicklung der relativen Phasen in einer molekularen Qubit-Basis stellt die Laserfeld-Phase, bzw. die *Carrier-Envelope*-Phase der Quantengatter-Pulse, eine weitere zu kontrollierende Größe dar. Auf den globalen Populationstransfer eines Schaltgatters hat eine Änderung der CEP keinen Einfluss, während die in einer Überlagerung erzeugten relativen Phasen direkt von der CEP des Schaltlaserpulses abhängen. Eine Verschiebung der CEP kann durch zusätzliche *Delays* wieder ausgeglichen werden. Aus einem anderen Blickwinkel betrachtet, müssen für die Implementierung von Quantenalgorithmen daher jeweils die richtigen relativen Phasen zwischen aufeinanderfolgenden Schaltpulsen eingehalten werden. Auf demselben Prinzip beruht auch die Kontrolle des globalen Populationstransfers durch Sequenzen aufeinanderfolgender Subpulse innerhalb eines Schaltgatters. Die Einstellung beliebiger relativer Phasen in speziell geformten Pulszügen, welche aus einem einzigen Ausgangspuls erzeugt wurden, ist mit den aktuell dem Experiment zur Verfügung stehenden Mitteln möglich. Eine exakte Einstellung der relativen Phasen von aufeinanderfolgenden Pulszügen (verschiedener Frequenzen) in einer Quantengatter-Sequenz benötigt neben der genauen zeitlichen Synchronisation der Laserpulse auch die Kontrolle oder zumindest die Stabilisierung und den Abgleich ihrer Phasen.

Zusammenfassend führten die Ergebnisse dieser Untersuchungen zu einem besseren Verständnis, welche Pfade und Phasen für die Implementierung von Quanten-logischen Operationen kontrolliert werden müssen bzw. können. Darüberhinaus stellen die aufgezeigten unterschiedlichen Möglichkeiten zur Realisierung von globalen und basissatz-unabhängigen Quantengattern durch Laserfeld-Wechselwirkung oder alternativ durch die freie Entwicklung des Systems einen weiteren Schritt in Richtung experimenteller Realisierbarkeit von Molekularem Quantencomputing dar.

Zukünftige Untersuchungen

Interessant für weiterführende Arbeiten wäre die Skalierung globaler Quantengatter auf höherdimensionale Qubit-Systeme. Aufgrund der in einem molekularen Qubit-System inhärenten Kopplung müssen mit steigender Anzahl der Qubits entsprechend mehr Übergänge kontrolliert werden. Es sollte daher überprüft werden, ob und wie sich die Komplexität der Schaltlaserfelder hierdurch verändert. Die genaue Analyse der in den bisher betrachteten Zwei-Qubit-Systemen induzierten Mechanismen zeigte, dass neben den Zuständen innerhalb der Qubit-Basis lediglich die untersten zwei bis drei Obertöne intermediär besetzt werden. Für eine effektivere Berechnung der Quantendynamik und Optimierung der Quantengatter wurde die Beschreibung des Qubit-Systems daher in

die Basis dieser relevanten Schwingungseigenzustände übertragen. Hierdurch ist eine Erweiterung der Rechnungen auf Drei-, Vier-, vielleicht sogar Sieben-Qubit-Systeme (für eine erste Demonstration von Shor's Algorithmus zur Primzahlzerlegung) möglich.

Es ist davon auszugehen, dass für eine erfolgreiche Realisierung von Molekularem Quantencomputing eine Immobilisierung der Qubit-Systeme generell von Vorteil wäre. Dies würde die Probleme der Dekohärenz der Schwingungszustände durch Rotationen und durch Stöße von vorneherein ausschließen und könnte beispielsweise durch Andocken der Moleküle auf einer Oberfläche oder alternativ in den Hohlräumen von Zeoliten stattfinden. Erste Experimente für die Realisierung einzelner logischer Operationen oder kurzer Quantengatter-Sequenzen könnten nichtsdestoweniger in der Gasphase oder in Lösung stattfinden. Eine Übertragung der mit OCT theoretisch ermittelten Laserpuls-Formen auf das Experiment sollte hierfür in Grundzügen möglich sein. Für eine alternative experimentelle Realisierung der Quantengatter mit noch kürzeren Schaltzeiten ist eine Übertragung des Schaltvorgangs auf einen anderen Wellenlängenbereich über RAMAN- oder Pump-Dump-Prozesse (Nah-IR oder UV/VIS) zu prüfen.

Letztendlich bleibt für das Molekulare Quantencomputing die Frage nach der Möglichkeit einer echten Skalierbarkeit über einige Qubits hinaus. Hierfür scheint der Wechsel von Molekülen mit möglichst vielen selektiv ansprechbaren Normalmoden zu makromolekularen Systemen mit periodisch auftretenden Qubit-Untereinheiten am vielversprechendsten. Die einzelnen (idealerweise identischen) Module mit wenigen Qubits könnten wie bisher durch speziell geformte Laserpulse kontrolliert geschaltet werden. Ein Informationstransfer bzw. die Wechselwirkung zwischen den Qubit-Untereinheiten soll über molekulare Brücken stattfinden. Der zweite Teil dieser Arbeit gibt einen Ausblick auf eine mögliche Realisierung dieses Vorschlags. Darüberhinaus wird ein Ansatz zur modularen Beschreibung der bei einem Informationstransfer über molekulare Brücken stattfindenden Prozesse vorgestellt.

Teil II

Schwingungsenergie- und Informationstransport über Molekulare Brücken

8

Molekulare Brücken und Quantenkanäle

Das Verständnis von intramolekularen Energietransportprozessen, welche auf der Umverteilung von Schwingungsenergie (IVR) beruhen, ist von grundlegender Bedeutung für chemische, physikalisch-chemische und biochemische Fragestellungen. Hierzu zählen mit der Schwingungsumverteilung gekoppelte Reaktionen in komplexen (bio)molekularen Systemen [128, 129], sowie die Beteiligung von IVR-Prozessen am Ladungstransport in molekularen Drähten [130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137] oder Excitonentransport in optisch aktiven Makromolekülen [138, 139, 140, 141]. Von besonderem Interesse sind als quasi eindimensionale Strukturen molekulare Ketten beziehungsweise molekulare Brücken bezüglich ihres Energietransport- und Wärmeleitvermögens [142, 143], sowie im Hinblick auf die Möglichkeit der Erzeugung von Solitonen, welche entlang dieser Ketten propagieren [144]. Über die Dynamik von Solitonen ließen sich beispielsweise Informationen über Schwingungs- und Struktureigenschaften von Makromolekülen erhalten.

Durch die Entwicklung von Technologien zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse eröffnete sich die Möglichkeit, IVR-Prozesse nach lokaler Anregung zeitaufgelöst zu untersuchen [145, 146, 147, 148, 149]. Die Methoden der multidimensionalen IR- und Raman-Spektroskopie, als Analoga zu den in der Kernspin-Resonanz entwickelten Techniken, ermöglichen die Untersuchung von Schwingungs-Kopplungen und Energietransfer-Prozessen in großen Molekülen [150, 151, 152, 153, 154, 155, 156]. Sie finden speziell Anwendung in der Strukturanalyse von Proteinen in Lösung [150, 157, 158, 159], wobei die Kopplungen zwischen lokalisierten Schwingungsmoden ausgenutzt werden. In aktuellen Mehr-Farben Pump-Probe Experimenten konnte bereits Schwingungsenergie transport durch molekulare Brücken zeitaufgelöst verfolgt werden [143, 142]. Gleichzeitig scheint mit einer neu entwickelten Methode zur Kontrolle des optischen Nah-Felds von Nanostrukturen [160] eine experimentelle Möglichkeit in Reichweite, solche Prozesse nicht nur zeit- sondern auch orts aufgelöst zu beobachten. Es liegt somit im Bereich experimenteller Möglichkeiten, Schwingungsenergie-Transport in molekularen Ketten direkt und lokal zu untersuchen und in Zukunft vielleicht sogar zu

steuern.

Im Laufe der letzten Jahre wurden zahlreiche theoretische Arbeiten über den möglichen Einsatz von eindimensionalen Spin-Ketten als Quantenkanäle publiziert [10, 161, 162, 11, 163, 164]. Auch für eindimensionale Ketten von Systemen, welche durch gekoppelte harmonische Oszillatoren beschrieben werden können, wurde die Erzeugung und der Transport von Quanteninformation (Verschränkung) theoretisch eingehend untersucht [165, 166]. Mögliche physikalische Realisierungen solcher eindimensionaler Quantenkanäle stellen nanomechanische Oszillatoren [167], gekoppelte Atom-Hohlraumresonator-Systeme („atom-cavity QED“), photonische Kristalle, oder auch Schwingungsmoden in molekularen Ketten dar.

Im Zusammenhang mit der im ersten Teil dieser Arbeit behandelten Thematik „Molekulares Quantencomputing“, ist somit die Untersuchung von molekularen Brücken hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Quantenkanal interessant. Ließen sich bestimmte molekulare Brücken zur Übertragung von Quanteninformation beziehungsweise Verschränkung zwischen zwei räumlich getrennten Untereinheiten, welche als Quantenregister fungieren, nutzen, so könnte dadurch eine Skalierbarkeit des Ansatzes des Molekularen Quantencomputings erreicht werden.

Bevor die Möglichkeit der Kontrolle von Schwingungs- und Informationstransfer-Prozessen über molekulare Brücken untersucht werden kann, muss eine geeignete Beschreibung der Schwingungsdynamik gefunden werden. Die Mechanismen effektiver Transfer-Prozesse müssen identifiziert werden. Hieraus lassen sich Aussagen über für den Schwingungs- und Informationstransfer günstige molekulare Brückeneigenschaften treffen. In diesem Teil der Dissertation werden IVR- und Schwingungsenergietransfer-Prozesse in molekularen Brücken am Beispiel linearer Kohlenstoff-Ketten untersucht. Zunächst wird ein Ausblick gegeben und ein Konzept aufgestellt, wie der Schwingungsenergietransport zwischen Qubit-Untersystemen beschrieben werden kann und durch Laseranregung kontrolliert werden soll.

8.1 Realisierungsvorschlag und theoretische Beschreibung

Für die Skalierung von Molekularem Quantencomputing auf mehr als einige Qubits wird es notwendig sein, von sich wiederholenden Qubit-Untereinheiten auszugehen, welche durch Quantenkanäle verbunden sind. Eine Möglichkeit, diese Quantenkanäle zu realisieren, ist die Zusammenfassung der Qubit-Untereinheiten in einem Makromolekül, verbunden durch molekulare Brücken über welche der Informationstransport verläuft. Ein erstes, einfaches Modell besteht aus zwei durch eine molekulare Brücke verbundene, endständigen Molekülgruppen, in deren lokalisierten Schwingungseigenzuständen jeweils Ein-Qubit-Untereinheiten kodiert sind. Die Qubit-Einheiten repräsentieren gleichzeitig mit einem Laserfeld wechselwirkende Chromophore, während die direkte Anregung der Brückenmoden spektroskopisch entweder nicht möglich oder gut von der der Chromophore getrennt sein soll. Da auch eine selektive Anregung der beiden Qubit-Einheiten beziehungsweise Chromophore untereinander möglich sein soll, müssen sie je nach experimentellen Gegebenheiten entweder unterschiedliche spektrale Eigenschaften aufweisen oder räumlich weit voneinander entfernt sein, so dass sie mit den aktuell entwickelten Nahfeld-Methoden [160] orts aufgelöst angesprochen werden können.

In Abbildung 8.1 ist ein schematisches Modell für den Informationstransfer über molekulare Brücken dargestellt. Die energetisch niedrigsten Schwingungseigenzustände A_0 und A_1 beziehungsweise B_0 und B_1 der zwei Qubit-Einheiten A und B sind gut von der Kette entkoppelt und ihre Besetzung kann durch Laseranregung gesteuert werden (symbolisiert durch blaue und grüne Pfeile). Die lokalen Brückenmoden, dargestellt durch die schwarzen Energieniveaus, wechselwirken über die kinetischen und potentiellen Kopplungen im Molekül miteinander (rote und violette Pfeile) und mit den höher angeregten Schwingungseigenzuständen A_2 und B_2 der Qubit-Einheiten A und B (braune Pfeile). Für die Weiterleitung von Schwingungsenergie, sowie den Transport von Quanteninformation ist es sinnvoll anzunehmen, dass die Brückemoden nicht direkt durch Laserfeldeinwirkung kontrolliert werden. Sobald durch Laseranregung die energetisch höherliegenden Zustände A_2 oder B_2 der Qubit-Einheiten angeregt werden, soll durch die molekularen Kopplungen die Schwingungsenergie oder die Information automatisch über die Brücke übertragen werden.

Die Beiträge zum gesamten Hamiltonoperator \hat{H}_{ges} , zusammengesetzt aus System-Hamiltonoperator \hat{H} und dem über das veränderliche Dipolmoment $\hat{\mu}$ an das Molekül koppelnde Laserfeld $\varepsilon(t)$

$$\hat{H}_{\text{ges}} = \hat{H} - \hat{\mu} \varepsilon(t), \quad (8.1)$$

bestimmen die Dynamik eines solchen Systems. Sie lassen sich als Matrix in der Basis der in Abbildung 8.1 gezeigten Schwingungszustände folgendermaßen darstellen:

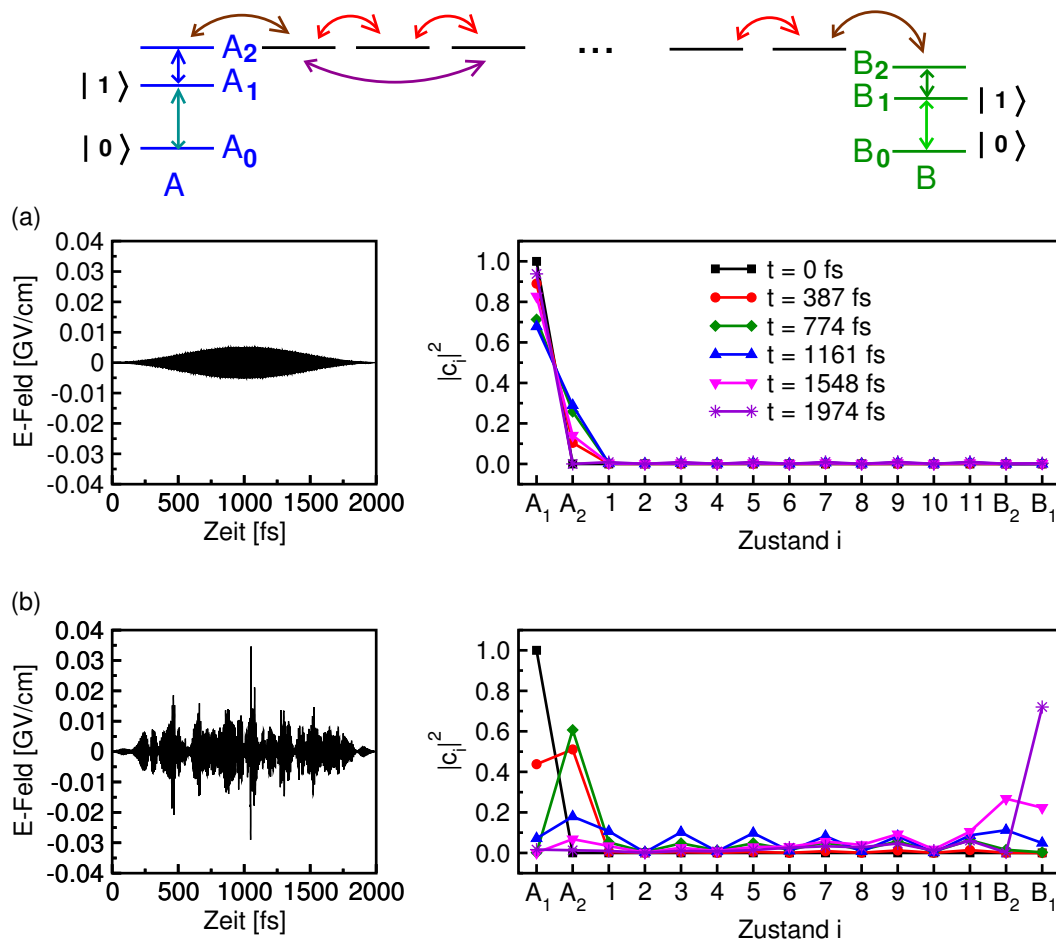


Abbildung 8.1: Modell für zwei Chromophore, beziehungsweise Qubit-Einheiten A und B, verbunden durch lokalisierte Brückenmoden 1,2...11. (a) Wirkung eines kurzen (circa 1000 fs FWHM), Fourier-limitierten Laserpulses auf den Ausgangszustand mit der gesamten Schwingungsanregung lokalisiert im $|1\rangle$ -Zustand der Untereinheit A. (b) Wirkung eines mit OCT auf den Transfer in den $|1\rangle$ -Zustand der Untereinheit B optimierten, gleichlangen Laserfelds.

Koeffizienten $c_i = \langle \Phi_i | \Psi \rangle$ dargestellt:

$$\Psi = \begin{pmatrix} \langle \Phi_{A_0} | \Psi \rangle \\ \langle \Phi_{A_1} | \Psi \rangle \\ \langle \Phi_{A_2} | \Psi \rangle \\ \langle \Phi_1 | \Psi \rangle \\ \langle \Phi_2 | \Psi \rangle \\ \langle \Phi_3 | \Psi \rangle \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \langle \Phi_{B_1} | \Psi \rangle \\ \langle \Phi_{B_2} | \Psi \rangle \\ \langle \Phi_{B_1} | \Psi \rangle \\ \langle \Phi_{B_0} | \Psi \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{A_0} \\ c_{A_1} \\ c_{A_2} \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{B_1} \\ c_{B_2} \\ c_{B_1} \\ c_{B_0} \end{pmatrix}$$

Diese Beschreibung ist prinzipiell beliebig erweiterbar auf mehrere Schwingungseigenzustände pro Qubit-Einheit und Brücken-Lokalmode. Die Berechnung der zeitlichen Entwicklung des Systems in dieser Darstellung geschieht mit Hilfe des Chebychev-Propagators (siehe 1.16, Kapitel 1.1).

Die Abbildungen 8.1 (a) und (b) zeigen die Steuerung des Populationstransfers von A_1 nach B_1 mit Hilfe ultrakurzer Laserfelder in einem Modellsystem mit Übergangsfrequenzen von jeweils 3700 cm^{-1} und 3500 cm^{-1} in der A - und B -Mode, und entarteten Energien der Brücken-Moden von 3600 cm^{-1} relativ zu den Zuständen A_1 und B_1 . Die Kopplungselemente zwischen erster beziehungsweise letzter Brückenmode und Qubit-Einheit A beziehungsweise B – $k_{1,A}$, $k_{A,1}$, $k_{B,n}$ und $k_{n,B}$ – betragen jeweils 20 cm^{-1} , die Wechselwirkungen zwischen benachbarten Bindungen ($k_{i,i+1}$) 300 cm^{-1} und die Kopplungen zwischen übernächsten Nachbarn ($k_{i,i+2}$) 40 cm^{-1} . Die Übergangsdipolmomente μ_j wurden jeweils auf 1 a.u. gesetzt. Die Kopplungen zwischen den Obertönen der Qubit-Einheiten und den Brücken-Moden sind im Vergleich zum Energieunterschied (100 cm^{-1}) nur sehr gering. Daher erfolgt durch einen einfachen Gauß-Puls mit einer Länge von ca. 2000 fs und einer Trägerfrequenz gleich der Energie der Brückenmoden (3600 cm^{-1} , 40 cm^{-1} FWHM) zwar eine geringe Schwingungsanregung innerhalb der Qubit-Einheit A von circa 30% in den Zustand A_2 (nach 1161 fs), jedoch keinerlei Transport über die molekulare Brücke (siehe Abbildung 8.1 (a), rechts). Erst durch die Anwendung des Standard-OCT Algorithmus (siehe Gleichung (1.32), 99 Iterationen) wird der Laserpuls so moduliert, dass nach 2000 fs circa 71% der Schwingungsanregung über die Kette bis in den Schwingungszustand B_1 transferiert werden. Da die Brückenmoden nicht direkt durch Laserwechselwirkung beeinflusst werden, geschieht der Transfer durch das selektive Besetzen und Entleeren der mit der Kette koppelnden Chromophor-Zustände A_2 und B_2 .

Die Simulationen in diesem Modellbeispiel zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, den Schwingungsenergie transfer über molekulare Ketten zu kontrollieren, wenn die

Kopplungen zwischen Qubit-Einheiten und Brücke über angeregte Zustände (hier A_2 und B_2) durch Laserwechselwirkung selektiv an- und ausgeschaltet werden können. Der guten Entkopplung der Qubit-Zustände $|0\rangle$ und $|1\rangle$ in den einzelnen Chromophoren und den Prozessen des Ein- und Auskoppelns kommt folglich eine zentrale Bedeutung zu. Darüberhinaus ist die Identifizierung effizienter Transferprozesse über molekulare Ketten und ihre Abhängigkeit von den Ketteneigenschaften, welche durch molekulares Design variiert werden können, von besonderem Interesse. Ein Transfer von Information über eine molekulare Kette beruht jedoch nicht nur auf „Populationstransfer“, welcher in dem gegebenen Beispiel beeinflusst wurde. Für den Informations- oder Verschränkungs-Transfer müsste auch die relative Phase in Überlagerungszuständen kontrollierbar sein (siehe Diskussion zu den Phasen im Teil „Molekulares Quantencomputing“). Die Frage nach einer möglichen Kontrolle der Phase bei Schwingungsenergietransfer über molekulare Brücken kann jedoch ebenfalls erst mit einem genauen Verständnis der Transfermechanismen angegangen werden.

Bevor man sich also den Fragen der möglichen effizienten Energie- oder Informationsübertragung über molekulare Brücken widmen kann, muss zunächst eine möglichst flexible und physikalisch sinnvolle Beschreibung für die Schwingungsenergietransferprozesse innerhalb der Brückeneinheit entwickelt werden, welche auch eine problemlose Erweiterung um die Qubit-Einheiten beziehungsweise Chromophore miteinschließt. Ziel der folgenden Untersuchungen ist daher die Ableitung einer modularen quantendynamischen Beschreibung unterschiedlicher Arten von molekularen Brücken und Brückenlängen.

Die theoretische Beschreibung von Energietransfer- beziehungsweise IVR-Prozessen wurde quantendynamisch bisher hauptsächlich anhand kleiner Moleküle in wenigen (bis zu vier) Dimensionen entwickelt [168, 169, 170, 171, 172], während für größere Moleküle meist klassische oder semiklassische Moleküldynamik-Simulationen zur Anwendung kommen [173, 129, 153, 174, 142]. Der Solitonen- oder Informationstransport in Systemen gekoppelter Oszillatoren wurde überwiegend anhand der Entwicklung von Impuls- und Orts-Erwartungswerten der betrachteten lokalen Oszillatoren (meist im Heisenberg- oder Operator-Formalismus) und deren Quantenkorrelation untersucht [144, 166]. Ein Ansatz zur modularen Beschreibung von IVR in linearen Kohlenstoff-Ketten wurde von Schwartz et al., ebenfalls in einer Orts-/Impulsdarstellung, aufgestellt [175, 176]. Für eine Beschreibung der Schwingungstransfer-Prozesse in molekularen Ketten, welche mit den im Rahmen des Molekularen Quantencomputings aufgestellten Konzepten kompatibel ist, wird der direkte Zugriff auf die Population und Phase von Schwingungszuständen benötigt. Daher wird hier eine Darstellung der Schwingungsenergietransfer-Prozesse in der Basis bestimmter Schwingungszustände angestrebt, wie im vorangehenden Beispiel demonstriert. Die Vorgehensweise ist dabei folgende: Es wird von Quantendynamik-Simulationen auf niedrigdimensionalen, ab initio berechneten Potentialflächen ausgegangen. Hierdurch kann der Einfluss der Systemcharakteristika über die Potentialfläche und den kinetischen Hamiltonoperator genau beschrieben werden. Die quantenchemisch ermittelten Charakteristika werden in eine Lokalmodendarstellung übertragen und ein modulare Beschreibung

hochdimensionaler Systeme wird vorgeschlagen.

9

Die Octatetrain-Kohlenstoff-Kette als Molekulare Brücke

Molekulare Ketten mit konjugierten Kohlenstoff-Kohlenstoff-(„CC-“)Mehrfachbindungen werden seit einigen Jahren hinsichtlich ihrer Verwendung als molekulare Drähte zum Elektronentransport diskutiert [177, 178, 179, 180]. Es existieren die verschiedensten Synthesemethoden, um molekulare Brücken mit konjugierten Mehrfachbindungen als Verbindung zwischen Metallzentren [181, 182] oder zwischen Chromophoren in Makromolekülen [183, 184, 185] herzustellen. Daher ist es naheliegend, dass sich diese experimentell zugänglichen und bereits gut charakterisierten molekularen Brücken auch zum Schwingungsenergie- oder Informations-Transfer zwischen molekularen Qubit-Untereinheiten eignen könnten. Als Modell für einen Ausschnitt aus der denkbar einfachsten, linearen Kohlenstoff-Brücke dient hier das Octatetrain-Molekül mit den CC-Streckschwingungen als Transportmoden. Die Octatetrain-Kohlenstoff-Kette hat sowohl endständige als auch in der Mitte der Kette eingebettete CC-Dreifach- und Einfach-Bindungen. Somit kann auch gleichzeitig der Einfluss der Molekülumgebung in einer Kette aus konjugierten CC-Dreifachbindungen abgeschätzt werden.

9.1 Quantenchemische Charakterisierung

Als Grundlage für die Quantendynamik-Rechnungen zur Simulation der IVR-Prozesse in der Kohlenstoff-Kette des Octatetrains dienen quantenchemisch berechnete ab initio Potentiale. Für die effiziente Berechnung von Schwingungs-spektroskopischen und quantenchemischen Eigenschaften konjugierter Polyene und Polyine sind die Methoden der Dichtefunktional-Theorie besonders geeignet; sie sind in zunehmenden Maße in der Literatur vertreten [186, 187, 188]. Einen guten Überblick über die Methoden der Dichtefunktional-Theorie erhält man in den Review-Artikeln [189, 190] und [191].

Die Tabellen 10.6 und 10.7 im Anhang zeigen eine Gegenüberstellung der mit unterschiedlichen quantenchemischen Methoden und Basissätzen erhaltenen Gleichgewichtsgeometrien und Schwingungs-Normalmoden des Octatetrain-Moleküls und Werten aus

der Literatur. Die Rechnungen wurden mit den kommerziellen Quantenchemie-Paketen Gaussian98/03 [101, 192] durchgeführt. Für Systeme konjugierter Polyene und Polyine liefert das b3lyp-Funktional zwar bessere Werte für eine Geometrie-Optimierung, das bp86-Funktional jedoch die bessere Beschreibung der Potentialform. Daher wurde für die folgenden Rechnungen das bp86-Funktional mit einem 6-31G(d,p)-Basissatz verwendet.

Sieben der Schwingungs-Normalmoden von Octatetrain (drei Σ_u , vier Σ_g) sind hauptsächlich Streckerschwingungen der Kohlenstoff-Kette. Ihre Frequenzen liegen im Bereich von 485 cm^{-1} bis 2218 cm^{-1} . An einigen dieser Brücken-Normalmoden (bei 2025 cm^{-1} , 2112 cm^{-1} und 2218 cm^{-1}) sind, wie aus den Normalkoordinaten (siehe Abbildung 10.8 im Anhang) zu erkennen ist, gleichfalls Änderungen der CH-Bindungslängen beteiligt. Dies bedeutet, es liegt eine Kopplung der CH-„Chromophore“ mit der Kohlenstoff-Kette vor. Für die Beobachtung von Schwingungsaustausch oder Informationstransfer über eine solche molekulare Brücke wären daher andere Reste besser geeignet. Weitere Normalmodenanalysen mit chromophoren Resten wie Halogen-, Säureamid-, Phenyl-, Phenole-, Polyphenole-, Benzaldehyd-, Benzonitril-Resten, sowie einer aromatisch verbrückten zusätzliche Octatetrain-Kette zeigen, dass die Normalmoden der „Chromophore“ immer stark in diesen lokalisiert bleiben und damit die Schwingungen der Kohlenstoff-Kette auch fast nicht beeinflussen [193].

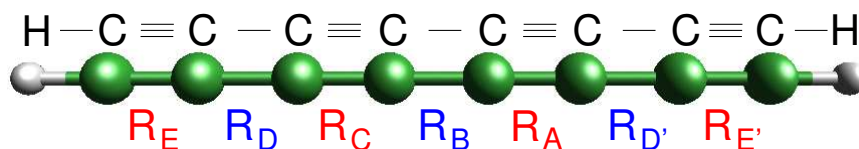


Abbildung 9.1: Lokalmoden-Koordinaten R_i für das Octatetrain-Molekül. Die Koordinaten der CC-Dreifachbindungen sind rot, die der CC-Einfachbindungen blau gekennzeichnet.

Für einen tieferen Einblick in die Mechanismen des Schwingungsenergie transfers in der Kohlenstoff-Kette sind Lokalmoden die natürliche Wahl. Somit sind die für die quantendynamische Beschreibung der Octatetrain-Kette relevanten Koordinaten, wie in Abbildung 9.1 dargestellt, die CC-Bindungsabstände R_i mit $i = A, B, C, D, E, D', E'$ bei linearer Geometrie (die Biege-Moden werden hier komplett vernachlässigt). Aufgrund der Symmetrie des Octatetrain-Moleküls müssen lediglich die Potentiale für die Koordinaten R_A bis R_E berechnet werden.

1D Potentiale der CC-Streck-Lokalmoden

Eine erste modellhafte Vorstellung des Schwingungsenergie transfers geht von gekoppelten anharmonischen lokalen Oszillatoren der Brücken-Koordinaten R_A bis R_E aus. In Abbildung 9.2 (a) sind die Potentialkurven für die lokalen Brückenmoden, wie sie aus den quantenchemischen Rechnungen erhalten werden, dargestellt. Durch die Symmetrie der Octatetrain-Brücke sind jeweils die Potentiale der Koordinaten R_A/R_C und $R_E/R_{E'}$, sowie $R_D/R_{D'}$ identisch, R_B ist als mittlere Bindung nur einmal vertreten. Die

Dreifachbindungen R_A, R_C, R_E und $R_{E'}$ weisen kürzere Gleichgewichts-Abstände auf als die Einfachbindungen R_B, R_D und $R_{D'}$, während letztere aufgrund der schwächeren Bindung die höheren Anharmonizitäten und somit flacheren Potentialkurven besitzen. Auch innerhalb der Gruppen der Dreifach- und Einfachbindungen erkennt man Abweichungen in der Gleichgewichts-Bindungslänge und der Potentialform, je nach Lage der Bindung in der Octatetraen-Brücke. So ist der Einfach- und Dreifachbindungscharakter der endständigen Bindungen $R_D (R'_D)$ und $R_E (R'_E)$ im Vergleich zu den innerhalb der Kette liegenden Bindungen $R_A (R_C)$ und R_B jeweils stärker ausgeprägt. Diese Abweichungen in der Form der Potentiale sind auf die unterschiedliche lokale Umgebung und die daraus folgende unterschiedliche Anpassung der Elektronen (Orbitale) an die Auslenkung der Kerne zurückzuführen [193].

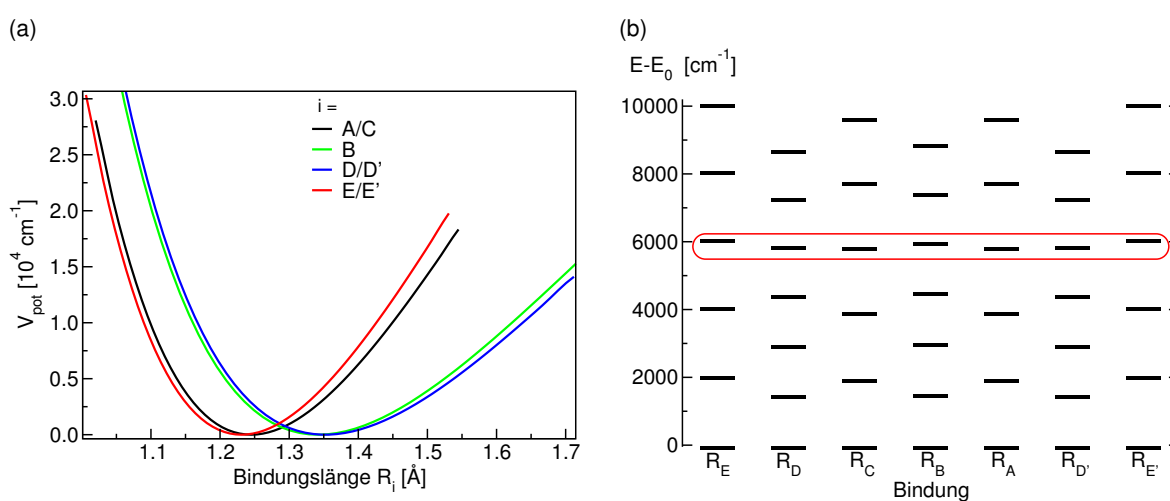


Abbildung 9.2: Quantenchemisch (Gaussian03, bp86/6-31G(d,p)) berechnete Potentialkurven der lokalen Oszillatoren in der Kohlenstoff-Kette von Octatetraen (a) und energetische Lage der Schwingungseigenenergien in diesen Potentials (b).

Um die Lage der Eigenenergien der lokalen Oszillatoren zu ermitteln, werden für die 1D Potentialkurven die Eigenfunktionen nach Gleichung (1.20), Kapitel 1.1 berechnet. Der lokale kinetische Hamiltonoperator für die CC-Bindungen lautet:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{m_C} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2}. \quad (9.1)$$

Abbildung 9.2 (b) zeigt die energetische Lage der untersten sechs beziehungsweise sieben Schwingungseigenzustände der Lokalmode jeweils relativ zum Schwingungsgrundzustand (die genauen Werte sind in Tabelle 10.8 im Anhang angegeben).

Wie wird nun Schwingungsenergie zwischen diesen lokalen Oszillatoren weitergegeben? Man erkennt eine Abfolge energetisch fast resonanter Schwingungszustände (Abb. 9.2 (b), rot umrandet) mit jeweils drei Quanten in den CC-Dreifachbindungen und vier Quanten in den CC-Einfachbindungen. Hier könnte ein schneller Schwingungsenergie-transport, wie über eine Art Leitungsband, das sich aus der Kopplung

der entsprechenden Zustände ergibt, stattfinden. Um die Frage nach dem tatsächlichen Transfermechanismus und den Kopplungspfaden zu beantworten, muss geklärt werden,

- welche Schwingungszustände der lokalen Oszillatoren miteinander koppeln,

und

- wie groß beziehungsweise effektiv die Kopplungen sind.

In einem ersten Schritt werden für die Analyse der Wechselwirkungen jeweils Paare von lokalen Oszillatoren – also ausschließlich Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen – betrachtet.

2D Potentiale gekoppelter Lokalmoden

Die Wechselwirkung zwischen benachbarten CC-Einfach- und Dreifachbindungen in der betrachteten molekularen Brücke („nearest neighbour“ beziehungsweise NN) wird hauptsächlich durch das gemeinsame C-Atom vermittelt und ist damit vorwiegend kinetischer Natur. Der entsprechende kinetische Hamiltonoperator lautet:

$$\hat{T}_{\text{NN}} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{2}{m_{\text{C}}} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + \frac{2}{m_{\text{C}}} \frac{\partial^2}{\partial R_j^2} - \frac{2}{m_{\text{C}}} \frac{\partial}{\partial R_i} \frac{\partial}{\partial R_j} \right), \quad (9.2)$$

mit den Bindungspaaren $ij = AB, BC, CD (AD'), DE (D'E')$. Für Bindungspaare ohne gemeinsames C-Atom („NXN“, X ist hier die Anzahl dazwischenliegender Bindungen) gilt ein vollkommen entkoppelter, quasi-kartesischer kinetischer Hamiltonoperator:

$$\hat{T}_{\text{NXN}} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{2}{m_{\text{C}}} \frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + \frac{2}{m_{\text{C}}} \frac{\partial^2}{\partial R_j^2} \right). \quad (9.3)$$

Dies bedeutet jedoch nicht, dass innerhalb der entsprechenden Systeme der Bindungspaare $ij = AC, BD (BD'), CE (AE')$ (N1N), sowie $AD (CE'), BE (BE')$ (N2N) und $AE (CE')$ (N3N) keine Wechselwirkungen vorliegen. Die Anpassung der Elektronen an die gleichzeitige Auslenkung von Kern-Koordinaten führt zu Kopplungen, welche ausschließlich über die Potentialfläche $\hat{V}_{\text{NN/NXN}}$ vermittelt werden.

Die Wirkung der kinetischen und potentiellen Kopplungen wird deutlich, wenn man die entsprechenden berechneten Eigenfunktionen und Eigenenergien betrachtet. Die Werte der Eigenenergien aller relevanten Lokalmoden-Paare sind im Anhang in den Tabellen 10.9 bis 10.11 angegeben. Die Verschiebung der Energieniveaus ist für benachbarte Bindungen am größten und liegt im Bereich einiger 100 cm^{-1} . Die Eigenenergien der 2D Systeme nicht benachbarter, ausschließlich über die Potentialfläche gekoppelter CC-Bindungen (NXN) zeigen lediglich für die N1N Systeme nennenswerte Abweichungen von den 1D Eigenenergien lokaler Oszillatoren (im Bereich von 10 cm^{-1}), am ausgeprägtesten bei dem Paar AC identischer und damit energetisch entarteter Lokalmoden. Zusammenfassend kann man feststellen, dass in der Octatetrain-Brücke hauptsächlich zwei Arten von Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen vorliegen, die der nächsten Nachbarn

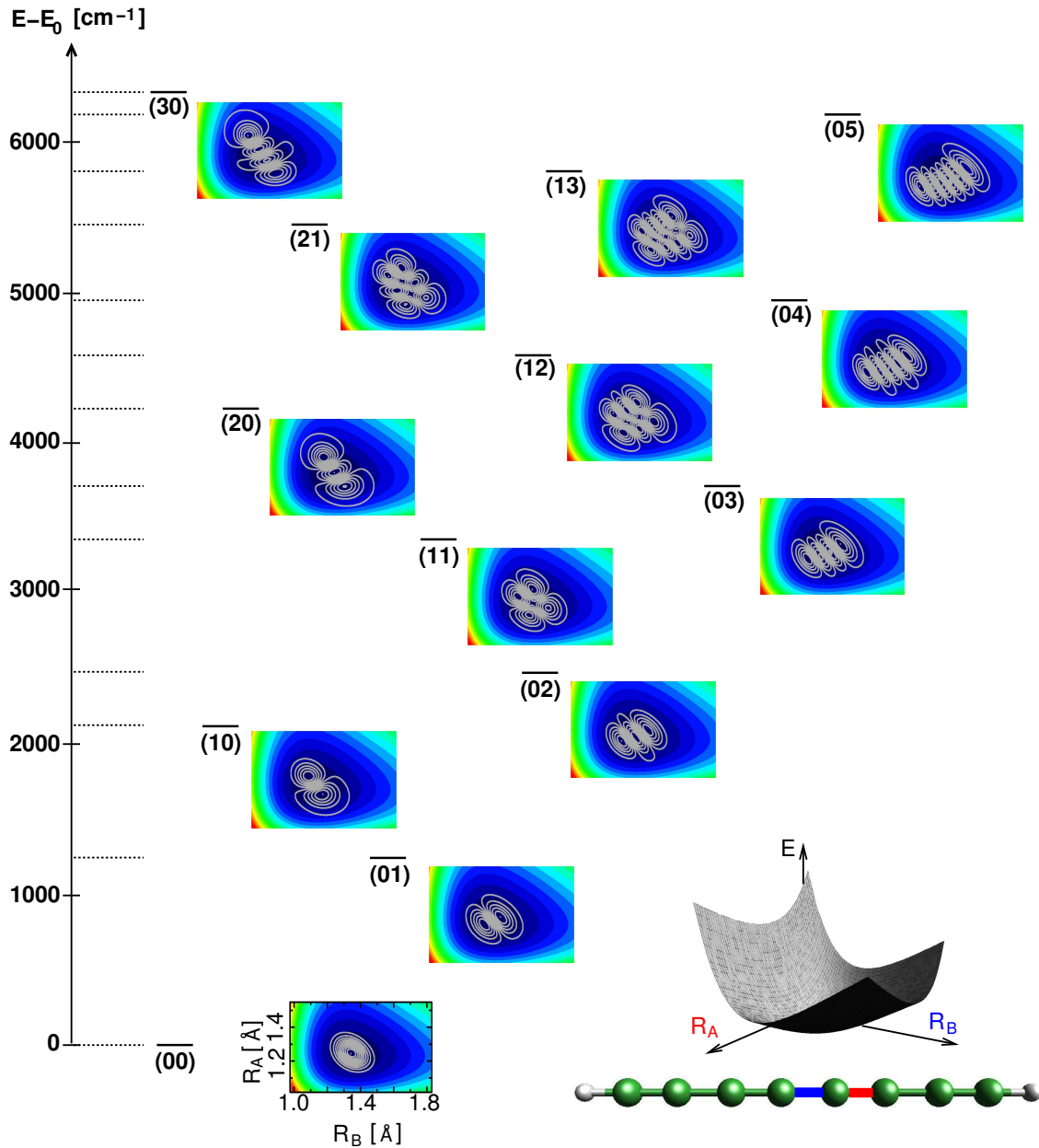


Abbildung 9.3: Eigenfunktionen $(n_a n_s)$ der AB -Fläche als 2D Ausschnitt aus der Octatetrayn-Brücke. Die Notation beschreibt die Anzahl der Knoten n_a in der asymmetrischen und n_s in der symmetrischen C-C≡C-Streckschwingung.

über kinetische Kopplung und die Kopplung gleichartiger, nicht benachbarter CC-Bindungen über die Potentialfläche. Diese über die Potentialfläche vermittelte Kopplung nimmt mit zunehmendem Abstand der Bindungen in der Kohlenstoff-Kette ab.

Die Abbildungen 9.3 und 9.4 zeigen beispielhaft für diese zwei Kopplungstypen die ersten dreizehn Eigenfunktionen der 2D Systeme AB und AC . Die Kopplung zwischen den Lokalmode R_A und R_B beziehungsweise R_A und R_C sind nicht nur an der Verschiebung der Energieniveaus, sondern auch an der schrägen Lage der Knotenebenen relativ zu den Koordinatenachsen zu erkennen. Diese Knotenebenen beschreiben die 2D „Normalkoordinaten“, die symmetrische und die höherfrequente asymmetrische Schwingungsbewegung der beiden CC-Bindungen (mit oder ohne gemeinsames C-Atom). In beiden Darstellungen steigt jeweils nach links oben die Anzahl der Knoten n_a in der asymmetrischen Streckmode, und nach rechts oben die Anzahl der Knoten n_s in der symmetrischen Streckmode. Mittig sind immer die Kombinationszustände dargestellt. Die Eigenfunktionen sind laut der Normalmodennotation mit $(n_a n_s)$ bezeichnet.

In einer molekularen Brücke wechselwirken im Unterschied zu den bisher in der Literatur diskutierten Spin-Ketten und Anordnungen nanomechanischer Oszillatoren, nicht nur benachbarte Bindungen beziehungsweise Teilchen (NN) miteinander. Zusätzliche Wechselwirkungen (NXN) werden über das elektronische Potential vermittelt, und ihre Stärke kann aus quantenchemischen Rechnungen ermittelt werden. Im Sinne von Quantenkanälen stellen molekulare Brücken daher eine neue, interessante Variation der in [166] vorgeschlagenen Ketten harmonischer Oszillatoren dar. Anhand der asymmetrischen Energieaufspaltung der 2D Eigenzustände im Vergleich zu den Eigenenergien der lokalen Oszillatoren ist zu erkennen, dass darüberhinaus ein lokaler Schwingungszustand mit mehreren Schwingungszuständen einer anderen Lokalmode koppelt. Die genaue Matrixbeschreibung einer molekularen Brücke im Lokalmodebild ist folglich wesentlich komplexer, als in dem einfachen Modell in Abschnitt 8.1 dargestellt. Die beschriebenen AB - und AC -Systeme dienen als Prototypen der diskutierten kinetischen und potentiellen Wechselwirkungen und lange lineare Kohlenstoff-Ketten könnten in erster Näherung als aus diesen zweidimensionalen Systemen zusammengesetzt betrachtet werden.

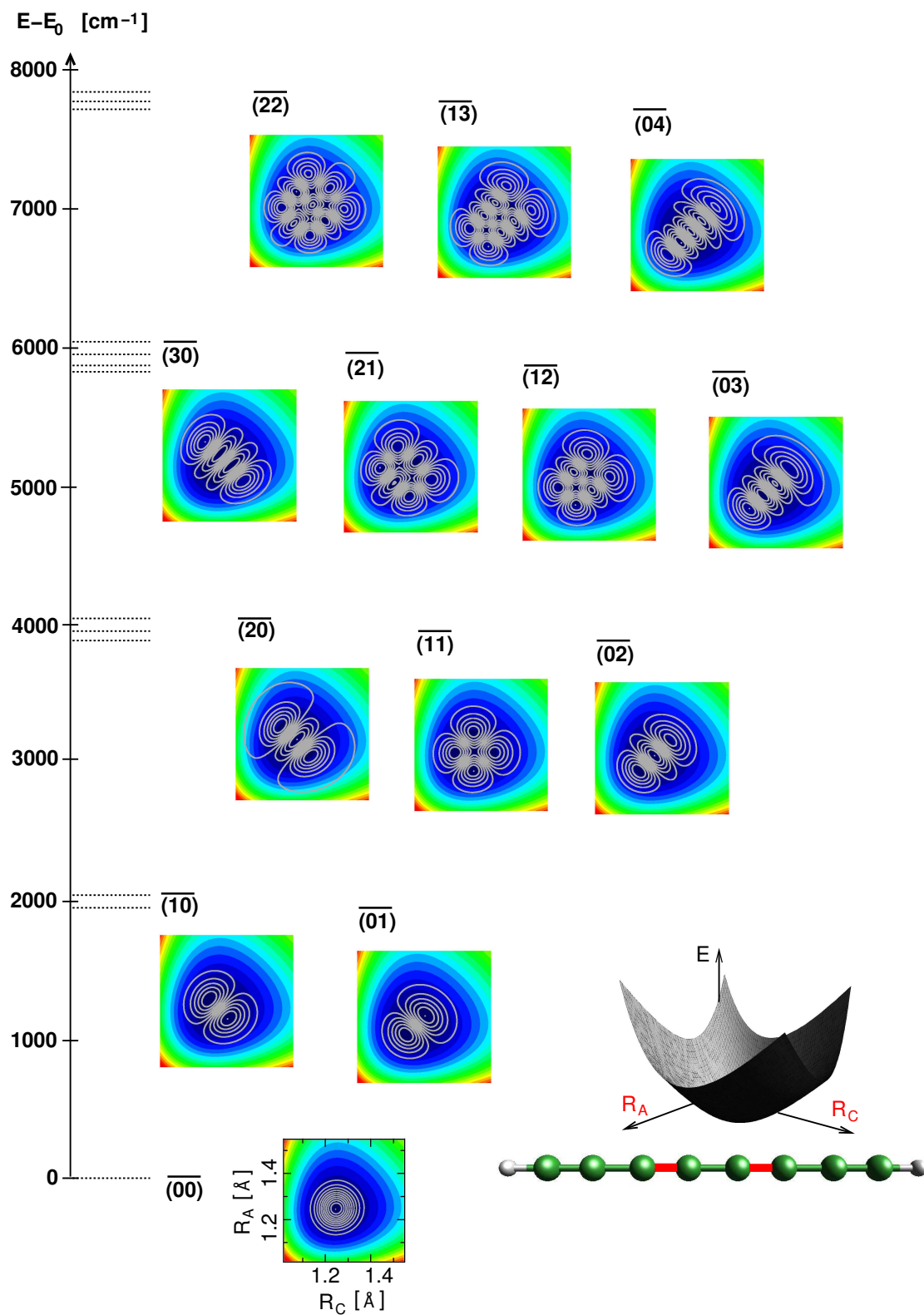


Abbildung 9.4: Eigenfunktionen ($n_a n_s$) der AC-Fläche als 2D Ausschnitt aus der Octatetrayn-Brücke. Die Notation beschreibt die Anzahl der Knoten n_a in der asymmetrischen und n_s in der symmetrischen $\text{C}\equiv\text{C}/\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung.

9.2 Quantendynamik gekoppelter Lokalmoden

Die Eigenfunktionen der 2D Systeme zeigen die Auswirkung der Kopplungen zwischen den jeweiligen Lokalmoden statisch. Zur dynamischen Betrachtung des Schwingungsenergie-transfers müssen Lokalmode-Wellenfunktionen als Ausgangszustände gewählt werden. Hierzu eignet sich ein Produktansatz aus den 1D Eigenfunktionen ϕ_l^L der lokalen Oszillatoren L . l ist dabei die Schwingungs-Quantenzahl des lokalen Oszillators, sprich die Anzahl der Knoten in der Lokalmode L . Die entsprechenden Wellenfunktionen der Produktbasis lauten

$$\Phi_i = \prod_L \phi_l^L. \quad (9.4)$$

Einige ausgewählte Beispiele solcher Produktbasis-Funktionen sind in Abbildung 9.5 für das 2D System AB gezeigt. Die Knoten der Wellenfunktionen liegen hier, im Gegensatz zu denen der Eigenfunktionen der 2D Systeme, senkrecht zu den Koordinatenachsen.

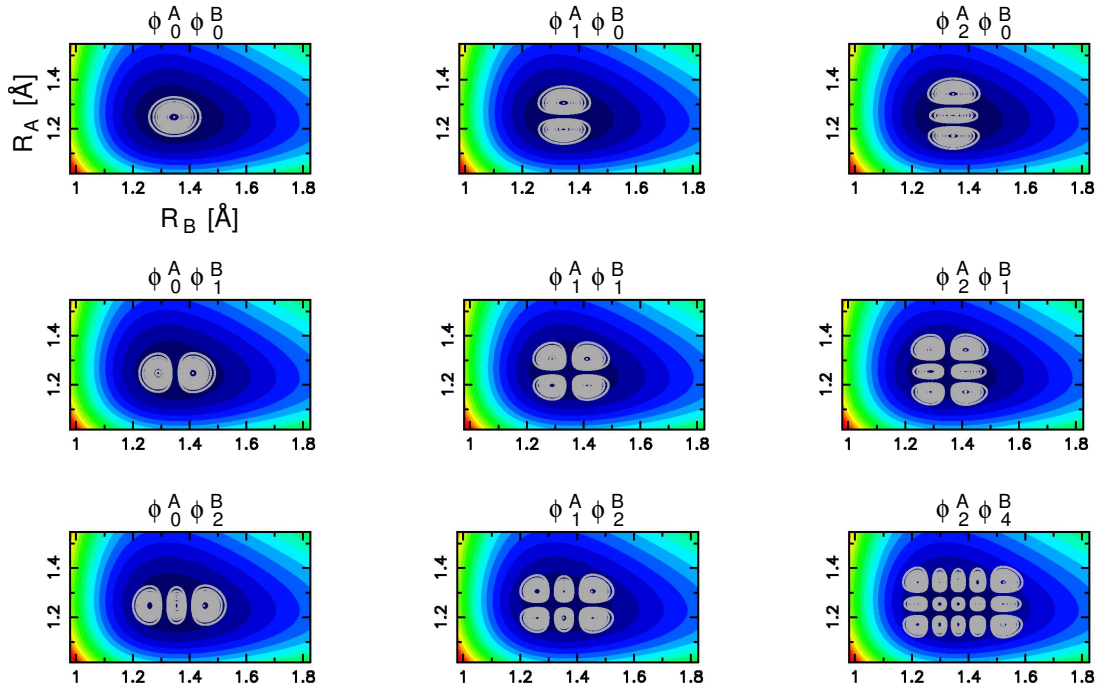


Abbildung 9.5: Ausgewählte Wellenfunktionen der Lokalmodenbasis, welche aus einem Produktansatz $\Phi_i = \prod_{L=A,B} \phi_l^L$ der 1D Eigenfunktionen erhalten werden, auf der Fläche $R_A R_B$. l ist die Anzahl der Knoten in der jeweiligen Lokalmode L .

Der Hamiltonoperator eines gekoppelten Brücken-Systems lautet allgemein:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{coup}}. \quad (9.5)$$

Der lokale Hamiltonoperator \hat{H}_0 der gesamten molekularen Kette ist zusammengesetzt

aus jeweils dem kinetischen und potentiellen Anteil der lokalen CC-Brückenmoden

$$\hat{H}_0 = \sum_i H_i = \sum_i (\hat{T}_i + \hat{V}_i). \quad (9.6)$$

Betrachtet man, wie zuvor festgelegt, ausschließlich Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen, so beschreibt \hat{H}_{coup} die kinetischen und potentiellen Kopplungen zwischen jeweils zwei Lokalmoden. Die Produktbasis-Zustände Φ_i der Lokalmoden bilden die Diagonalebasis beziehungsweise sind Eigenfunktionen zu dem lokalen Hamiltonoperator \hat{H}_0 . Die Wirkung des Terms \hat{H}_{coup} auf die Produktbasis Φ_i kann daher direkt anhand der Quantendynamik auf den 2D Potentialflächen im Ortsraum beobachtet werden.

Quantendynamik von Paaren gekoppelter Lokalmoden

Die Dynamik eines 2D Systems mit kinetischer Kopplung ist am Beispiel des Produktzustands $\Phi_{02} = \phi_0^A \phi_2^B$ auf der $R_A R_B$ -Fläche in Abbildung 9.6 dargestellt. Das Wellenpaket verändert hier seine Form sehr schnell, wie die Schnappschüsse in Abbildung 9.6 (a) in Zeitabständen von circa 5 fs zeigen. Der Schwerpunkt des Wellenpakets bleibt während der zeitlichen Entwicklung weitgehend lokalisiert wobei es eine oszillatorische, annähernd 90°-Rotation zwischen den Koordinaten R_A und R_B vollführt, welche an der Drehung der Knotenebenen zu erkennen ist. Eine Oszillationsperiode dauert 39 fs, es wird innerhalb des betrachteten Zeitraums keine 100%ige Wiederkehr erreicht. Die Abbildung 9.6 (b) zeigt die Projektion des Schwingungswellenpakets während der zeitlichen Entwicklung auf Zustände der Produktbasis mit gleicher Gesamtknotenanzahl $N = \sum_L l$: den Ausgangszustand Φ_{02} , den Kombinationszustand Φ_{11} und den Zustand Φ_{20} , mit vollständig übertragener Schwingungsenergie. Der Verlauf der Projektionen legt nahe, dass Φ_{02} und Φ_{20} nicht direkt, sondern über den delokalisierten Φ_{11} -Zustand miteinander koppeln. Die Dauer des Schwingungsenergie transfers beträgt hier 19 fs. Die restliche Schwingungsenergie verteilt sich zu circa 21% auf den Zustand Φ_{11} , sowie auf Zustände mit einer von $N=2$ verschiedenen Gesamtknotenanzahl, welche in Abbildung 9.6 (b) nicht dargestellt sind. Die Übertragung der Schwingungsenergie von der Lokalmode R_B auf die Lokalmode R_A ist somit ebenfalls nicht vollständig, sondern findet lediglich zu circa 46% statt.

Die Verteilung von Schwingungsenergie auf Zustände mit höherer Gesamtknotenanzahl wird aus der Darstellung in Abbildung 9.7 ersichtlich. Hier sind die aufsummierten Anteile der Produktbasis-Zustände $\sum |c_N(t)|^2 = \sum |\langle \Phi_N | \Psi(t) \rangle|^2$ mit jeweils gleicher Gesamtknotenanzahl $N = 0$ bis $N = 5$, relativ zu ihren Ausgangswerten $\sum |c_N(0)|^2 = |\sum \langle \Phi_N | \Psi(0) \rangle|^2$, aufgetragen. Die Änderung der Anteile der Basisfunktionen mit $N = 2$ ist dadurch negativ (Abnahme), während sich der zunehmende Anteil von Basisfunktionen mit $N \neq 2$ durch eine positive Differenz zeigt. Anhand der Oszillationen der Beiträge $\sum |c_N(t)|^2$ lässt sich erkennen, dass die Schwingungsenergie außerhalb der Gruppen gleicher Gesamtknotenanzahl N hauptsächlich zwischen Produktbasis-Zuständen mit $\Delta N = \pm 2$ (hier $N = 2$ und $N = 4$) ausgetauscht wird. Eine Übertragung der Schwingungsanregung in Zustände mit $\Delta N = 1$ (hier

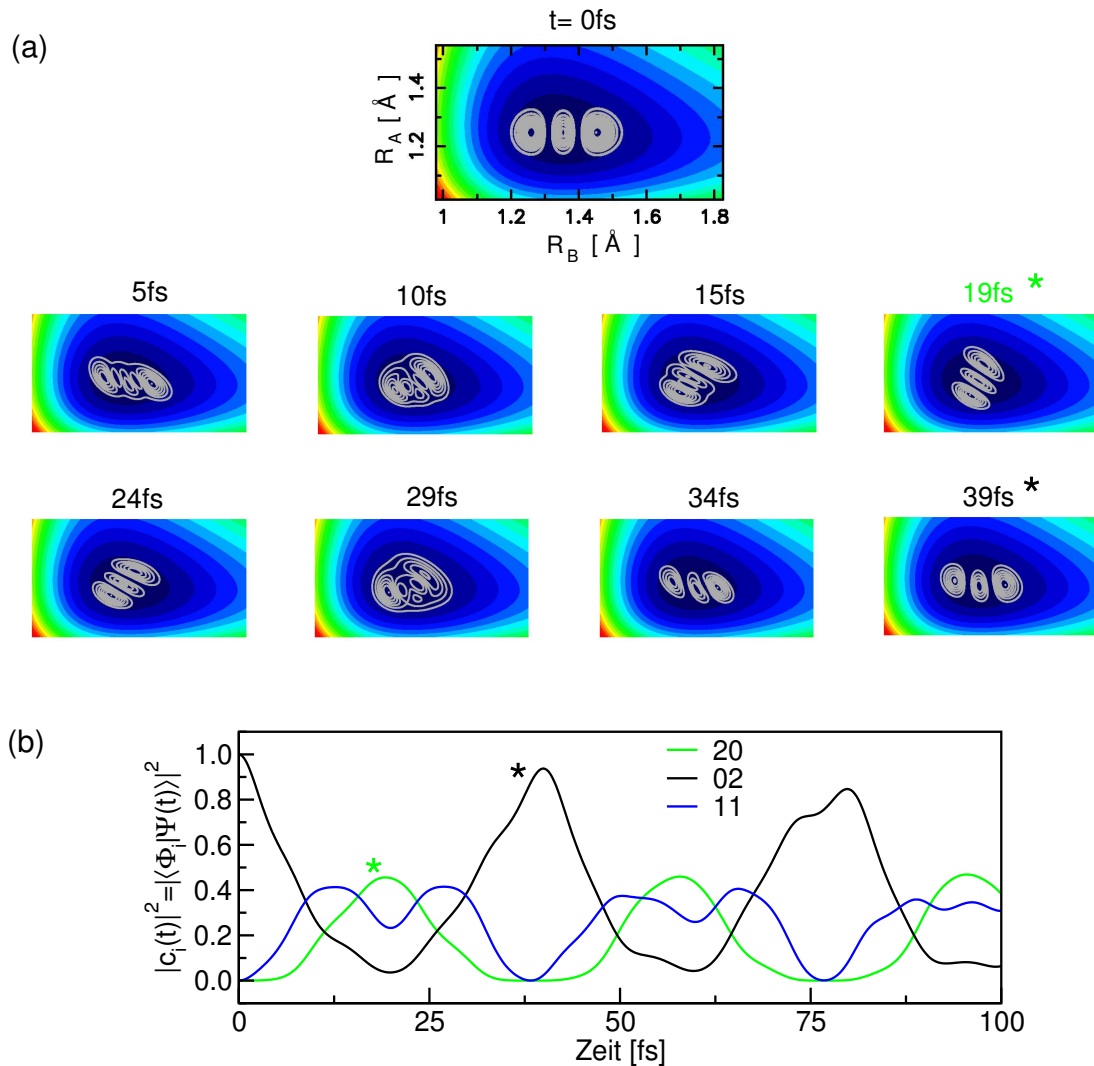


Abbildung 9.6: Dynamik gekoppelter, benachbarter Lokalmoden im 2D System $R_A R_B$ durch hauptsächlich kinetische Kopplung. (a) Kontur-Darstellung des propagierten 2D Wellenpakets mit der Produktfunktion $\Phi_{02} = \phi_0^A \phi_2^B$ als Startwellenfunktion. (b) Projektion auf die Produktbasis-Funktionen mit einer Gesamtknotenanzahl von $N = 2$. Die Sterne markieren ausgezeichnete Schnappschüsse mit nahezu maximalem Anteil komplementärer Produktbasis-Zustände Φ_{02} und Φ_{20} .

$N = 3$) findet auf einer wesentlich langsameren Zeitskala statt, wie an dem kontinuierlichen Anstieg der Beiträge $\sum |c_3(t)|^2$ zu erkennen ist. Eine Wechselwirkung mit Produktbasis-Zuständen von $|\Delta N| > 2$ ist gering, aber auch bis $N > 5$ vorhanden, wie die Gesamtsumme mit $N = 0 - 5$ in Abbildung 9.7 zeigt.

Die zeitliche Entwicklung eines 2D Systems, welches ausschließlich über die Potentialfläche gekoppelt ist, findet auf einer wesentlich langsameren Zeitskala statt. Dies ist in Abbildung 9.8 beispielhaft anhand der Propagation der Produktbasis-Funktion

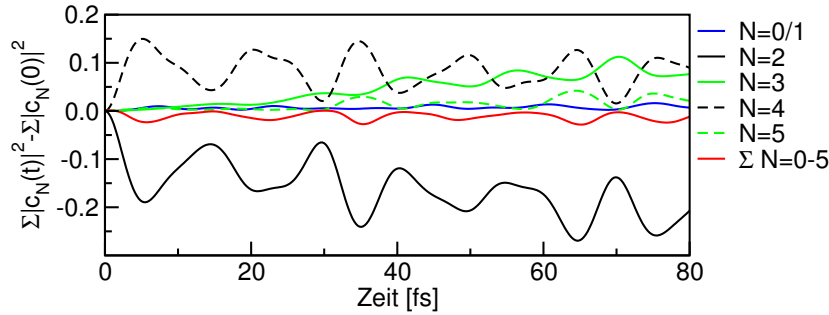


Abbildung 9.7: Änderung der Anteile der Produktbasis-Funktionen $|c_N(t)|^2 = |\langle \Phi_N | \Psi(t) \rangle|^2$ mit gleicher Gesamtknotenanzahl N .

$\Phi_{02} = \phi_0^A \phi_2^C$ des Systems AC zweier gekoppelter CC-Dreifachbindungen gezeigt. In Teil (a) sind Schnappschüsse der Wellepaketbewegung in Abständen circa 59 fs dargestellt. Der Schwerpunkt des Wellepakets bleibt während der zeitlichen Entwicklung, wie im Fall benachbarter, kinetisch gekoppelter Bindungen, annähernd erhalten, während die Richtung der Knotenebenen zwischen R_A und R_C oszilliert. Intermediär sind hier auch Wellepakete mit einer 1×1 -Knotenstruktur mit Knotenebenen in Richtung der symmetrischen und asymmetrischen Normalmoden zu erkennen (zum Beispiel bei 352 fs, vgl. Eigenfunktion (11) in Abbildung 9.4). Nach einer Oszillationsperiode von 470 fs wird wieder annähernd der Ausgangszustand Φ_{02} erreicht. Wie in Abbildung 9.8 (b) anhand der Projektion des propagierten Wellepakets auf die Produktbasis-Zustände mit $N = 2$ zu erkennen ist, ist die Umverteilung der Schwingungsenergie nach 253 fs im AC -System vollständiger als im System AB , aufgrund der Symmetrie von AC . Der Schwingungsenergietransfer von Φ_{02} nach Φ_{20} verläuft wiederum nicht direkt, sondern im Wesentlichen über den Kombinationszustand Φ_{11} . Die Wiederkehr des Ausgangszustands Φ_{02} ist nicht mehr so stark ausgeprägt, wie beim AB System. Darüberhinaus sind in dem betrachteten Zeitintervall mit circa 99% fast ausschließlich die Produktbasis-Zustände mit gleicher Gesamtknotenanzahl ($N = 2$) am Schwingungsenergietransfer beteiligt und höher angeregte Zustände spielen praktisch keine Rolle.

Die zwei vorgestellten Mechanismen des Schwingungstransfers über kinetische und potentielle Kopplung werden auch bei den nicht dargestellten 2D Systemen beobachtet. So zeigen die weiteren NN-Systeme $BC, CD, DE, D'A, E'D'$ den Mechanismus des AB -Systems, während die N2N-Systeme $E'C, CE$, sowie auch $D'B, BD$ (mit erhöhter Transferdauer) dem Mechanismustyp des Systems AC folgen.

Quantendynamik drei kinetisch gekoppelter Lokalmoden

Als ein größerer Ausschnitt aus der molekularen Octatetrain-Kette wird nun ein System von drei gekoppelten Bindungen betrachtet. Anhand der 2D Simulationen wurde festgestellt, dass der Transfer von Schwingungsenergie über kinetische Kopplungen um circa einen Faktor sechs schneller verläuft als der über die Potentialfläche vermittelte. Daher werden im Folgenden die potentiellen Kopplungen vernachlässigt und die

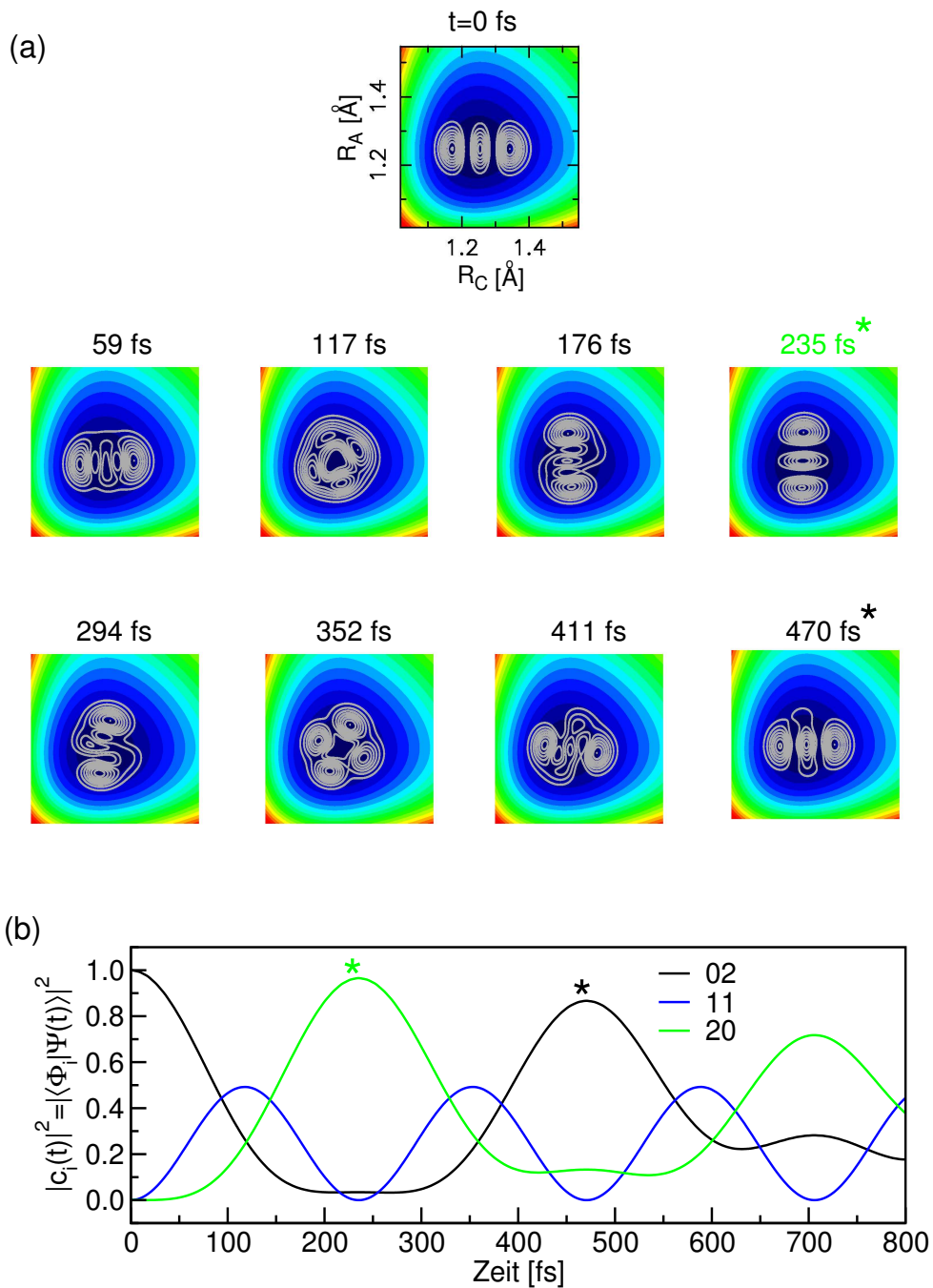


Abbildung 9.8: Dynamik gekoppelter, nicht benachbarter Lokalmode im 2D System AC mit Wechselwirkung ausschließlich über die Potentialfläche. (a) Kontur-Plots des 2D Wellenpakets mit der Produktfunktion $\Phi_{02} = \phi_0^{(A)} \phi_2^{(C)}$ als Startwellenfunktion. (b) Projektion auf die Produktbasis-Funktionen mit einer Gesamtknotenanzahl von $N = 2$. Die Sterne markieren ausgezeichnete Schnappschüsse mit maximalem Anteil komplementärer Produktbasis-Zustände Φ_{02} und Φ_{20} .

Quantendynamik unter Einfluss der kinetischen Kopplung auf einer ungekoppelten, analytisch rekonstruierten $R_A R_B R_C$ -Potentialfläche simuliert. Die 3D-Potentialfläche wurde dazu aus Morse-Funktionen, angepasst an die quantenchemisch berechneten 1D Potentiale, additiv zusammengesetzt:

$$\hat{V}_{3D} = \sum_{i=A,B,C} D_i (1 - e^{-a_i(R_i - R_{i,Ggw})})^2. \quad (9.7)$$

Die Parameter D_i (Potentialtiefe), a_i (Krümmung) und $R_{i,Ggw}$ (Gleichgewichts-Bindungsabstand) sind in nachstehender Tabelle 9.1 angegeben.

Tabelle 9.1: Parameter für die 1D Morse-Potentiale der Lokalmoden R_A (R_C) und R_B .

i=	D_i [a.u.]	a_i [a.u.]	$R_{i,Ggw}$ [a.u.]
A/C	0.4264 ± 0.0021	1.027 ± 0.003	2.353 ± 0.000
B	0.2573 ± 0.0018	1.039 ± 0.004	2.533 ± 0.001

Der zugehörige kinetische Hamiltonoperator gekoppelter Lokalmoden lautet:

$$\hat{T}_{3D} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{2}{m_C} \frac{\partial^2}{\partial R_A^2} + \frac{2}{m_C} \frac{\partial^2}{\partial R_B^2} + \frac{2}{m_C} \frac{\partial^2}{\partial R_C^2} - \frac{2}{m_C} \frac{\partial}{\partial R_A} \frac{\partial}{\partial R_B} - \frac{2}{m_C} \frac{\partial}{\partial R_B} \frac{\partial}{\partial R_C} \right). \quad (9.8)$$

In Abbildung 9.9 (oben) ist für das ausgehend vom Produktbasis-Zustand $\Phi_{200} = \phi_2^A \phi_0^B \phi_0^C$ propagierte Wellenpaket die Projektion auf die Basiszustände $\Phi_i = \phi_a^A \phi_b^B \phi_c^C$ mit gleicher Gesamtknotenanzahl $N = 2$ gezeigt. Die Übertragung der Schwingungsenergie vom Ausgangszustand Φ_{200} auf den am anderen Ende des Kettenausschnitts lokalisierten Zustand Φ_{002} findet wiederum indirekt über stärker delokalisierte Zustände, wie Φ_{110} , Φ_{101} und Φ_{011} statt. Der Φ_{020} -Zustand mit einer in der Mitte der Kette lokalisierten Schwingungsenergie erreicht intermediär den geringsten maximalen Anteil. Das erste Maximum des Anteils an Φ_{002} taucht mit circa 25% bereits nach etwa 22 fs auf, schneller als die doppelte Transferzeit im AB -System. Der größte Anteil von Φ_{002} erscheint jedoch mit circa 75% nach ungefähr 50 fs, einem im Vergleich zu dem 2D $R_A R_B$ System mehr als doppelt so langen Zeitraum. Die Ursache hierfür ist, dass die Kopplungen in der Kette zwar sehr effektiv aber nicht gerichtet sind, und ausgehend von der mittleren angeregten Lokalmode eine symmetrische Delokalisierung der Schwingungsenergie (hauptsächlich und langanhaltend in den Zustand Φ_{101}) erfolgt. Die Effekte, welche sich durch eine indirekte Kopplung zweier Lokalmoden über eine dritte ergeben, haben folglich sowohl die Transferzeit als auch die -effizienz im Vergleich mit den gekoppelten 2D Systemen grundlegend verändert.

Die relative Änderung der Anteile von Produktbasis-Funktionen mit gleicher Gesamtknotenanzahl N am Wellenpaket (Abbildung 9.9, unten) zeigt wiederum

hauptsächlich einen Austausch zwischen Produktbasis-Zuständen die sich in der Gesamtknotenanzahl um zwei unterscheiden (hier $N = 2$ mit $N = 4$). Die Beteiligung hochangeregter Produktbasis-Zustände mit $N > 5$ liegt bei weniger als 10%.

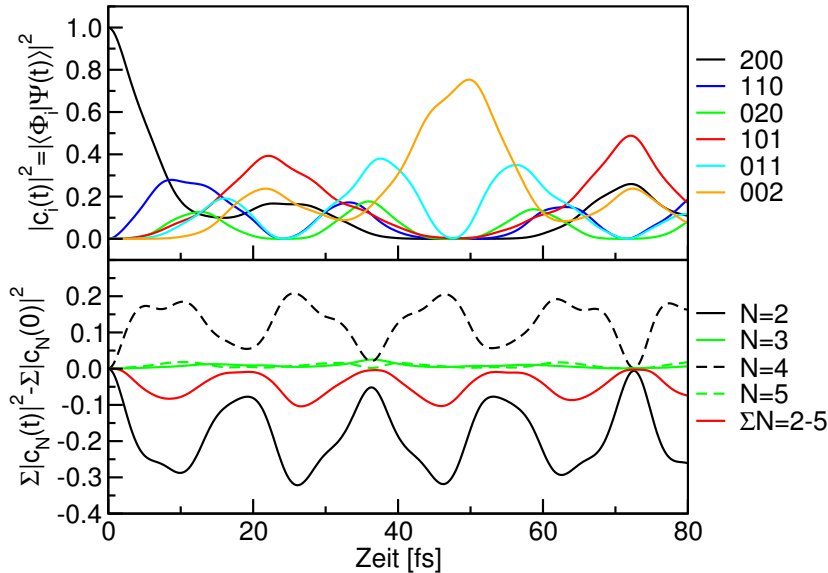


Abbildung 9.9: Propagation der Produktfunktion $\Phi_{200} = \phi_0^A \phi_2^B \phi_2^C$ auf der 3D $R_A R_B R_C$ -Potentialfläche ohne potentielle Kopplungen: Projektion auf die Produktbasis-Zustände mit Gesamtknotenanzahl 2 und relative Änderung der Anteile mit gleicher Gesamtknotenanzahl N . Wie für die 2D Systeme beobachtet, wechselwirken die Wellenfunktionen mit $\Delta N = 2$ am stärksten.

Die Interpretation der Projektionsanalyse hinsichtlich der Bedeutung der Produktbasis-Zustände für den Schwingungsenergie-transport ist nicht trivial. Geringe Anteile $|c_i|^2$ sind nicht automatisch mit einer geringen Beteiligung der entsprechenden Zustände an dem Schwingungstransfer gleichzusetzen. Bei einer effektiven (im Vergleich zur energetischen Aufspaltung von Produktbasis-Zuständen großen) Kopplung kann die Schwingungsanregung quasi instantan weitergegeben werden, so dass der Zustand nicht in der Projektionsanalyse auftaucht. Da man letztendlich jedoch daran interessiert ist, die Schwingungsenergie wieder in einer bestimmten lokalisierten Mode zu konzentrieren, ist die Projektionsanalyse zur Beschreibung des Schwingungsenergie-Transfers gerechtfertigt.

Der Transfer durch eine größere molekulare Brücke, zum Beispiel die Octatetrain Kohlenstoff-Kette, wäre analog den vorgestellten 2D und 3D Rechnungen mit quantendynamischen Simulationen auf ab initio berechneten oder analytischen Potentialflächen genau zu verfolgen. Der Aufwand der Quantenchemie- und Quantendynamik-Rechnungen auf einem Ortsgitter steigt für n -dimensionale Systeme mit $n > 3$ allerdings enorm. Wie für das einfache Modell des Schwingungsenergie- und Informationstransfers in Kapitel 8.1 vorgeschlagen, ist eine effizientere Propagation des Systems direkt in der Produktbasis der Eigenzustände der Lokalmode möglich. Für den Trans-

fer in diese Darstellung müssen die notwendigen Molekülparameter für das Aufstellen der Hamiltonmatrix in der Lokalmodenbasis aus der Ortsdarstellung extrahiert werden: die Energien beziehungsweise Energieerwartungswerte $\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_i \rangle = H_{ii} = \epsilon_i$ der Lokalmodenzustände auf der Diagonalen, sowie die Kopplungselemente $\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle = H_{ij} = k_{ij}$, mit $i \neq j$, auf den Außerdiagonalen.

9.3 Übertragung der quantendynamischen Beschreibung in die Lokalmodenbasis

Bei den Quantendynamik-Simulationen in der Ortsdarstellung sind alle kinetischen und potentiellen Kopplungen enthalten. In den Eigenfunktionen und in den Propagationen von Produktbasis-Zuständen wird die Auswirkung der Kopplungen im Molekül sichtbar. Nachfolgend werden zwei Möglichkeiten diskutiert, diese Kopplungen aus der Darstellung im Ortsraum zu extrahieren und zu quantifizieren.

Basistransformation

Die Matrixdarstellung \mathbf{H}_{diag} des Hamiltonoperators in der Diagonalbasis eines Ausschnitts einer molekularen Kette ist bekannt, sobald man die Eigenfunktionen und damit die Eigenenergien in der Ortsdarstellung ermittelt hat. Eine Basistransformation zwischen der Produktbasis der lokalen 1D Eigenfunktionen $\{|\Phi_i\rangle\}$ und der Eigenfunktionsbasis der mehrdimensionalen (Ausschnitte der) Kette $\{|\Phi_\alpha\rangle\}$

$$\mathbf{H}_{\text{LM}} = \mathbf{U} \mathbf{H}_{\text{diag}} \mathbf{U}^\dagger \quad (9.9)$$

liefert die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators \mathbf{H}_{LM} in der Produktbasis der Lokalmoden, mit den Energieerwartungswerten $H_{ii} = \epsilon_i$ der Produktbasis-Zustände den Kopplungselementen $H_{ij} = k_{ij}$. Die Koeffizienten $U_{i\alpha}$ der Transformationsmatrix \mathbf{U} erhält man durch Projektion der Eigenfunktionen Φ_α auf die Produktbasis-Funktionen Φ_i im Ortsraum:

$$U_{i\alpha} = \langle \Phi_i | \Phi_\alpha \rangle = \langle i | \alpha \rangle. \quad (9.10)$$

Voraussetzung für eine solche Basistransformation ist zum einen die Orthonomierung der beiden Basissätze:

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij} \quad \text{und} \quad \langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}. \quad (9.11)$$

Darüber hinaus sollte jede Basisfunktion eines Basissatzes vollständig in der anderen Basis dargestellt werden können:

$$\sum_i |i\rangle \langle i | \alpha \rangle = 1 | \alpha \rangle \quad \text{und} \quad \sum_\alpha | \alpha \rangle \langle \alpha | i \rangle = 1 | i \rangle. \quad (9.12)$$

Die Orthonormierung ist im Falle der Eigenfunktionsbasis und der Produktbasis aus 1D Eigenfunktionen automatisch gegeben. Die zweite Bedingung der Vollständigkeit

kann für die betrachteten Systeme und die endlichen Basissätze $\{|i\rangle\}$ und $\{|\alpha\rangle\}$ nur bedingt erfüllt werden. Bei der Wahl der Basissatz-Ausschnitte muss hierauf besonders geachtet werden.

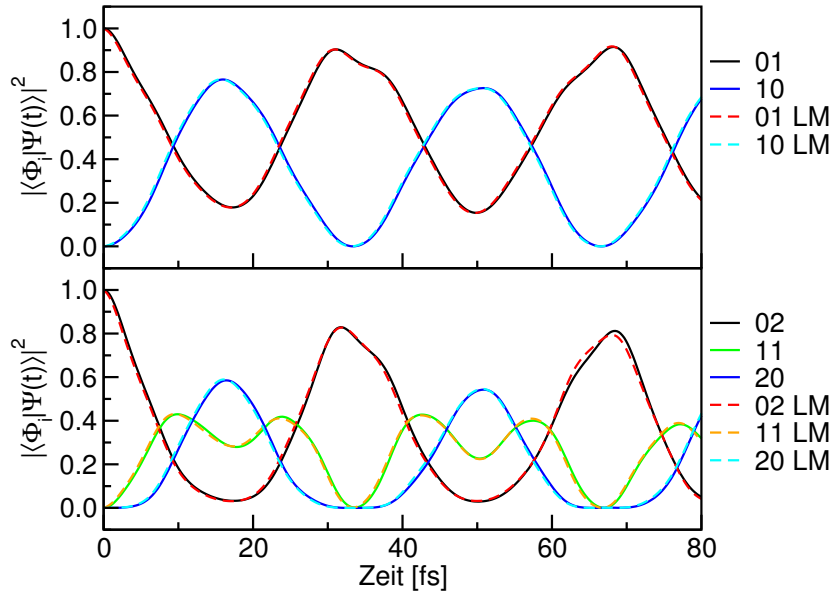


Abbildung 9.10: Vergleich der Propagationen im ausschließlich kinetisch gekoppelten 2D AB -System auf dem Ortsgitter (128×128) mit der Rechnung in der Lokalmodenbasis („LM“, 48 Zustände). Oben: Startwellenfunktion Φ_{01} , unten: Startwellenfunktion Φ_{02} . Dargestellt ist die zeitliche Entwicklung der Koeffizienten $|c_i|^2$ für Produktbasis-Zustände mit einer zur Startwellenfunktion identischen Gesamtknotenanzahl.

Die Systemwellenfunktion ist in der Lokalmoden-Darstellung, wie in den Kapiteln 1.2 und 8.1 bereits beschrieben, ein Vektor der komplexen Koeffizienten c_i , welche die Projektion auf die Produktbasis-Wellenfunktionen repräsentieren. Die Dynamik des Systems in der Lokalmodenbasis wird wieder mit der Chebyshev-Methode numerisch berechnet (siehe Kapitel 1.1).

Der Vergleich der Propagation in einem ausschließlich kinetisch gekoppelten AB -System in der Lokalmodenbasis mit der Wellenpaketpropagation auf dem Ortsgitter ist in Abbildung 9.10, ausgehend von Φ_{01} (oben) und Φ_{02} (unten), gezeigt. Für die aus einer Basistransformation erhaltene Hamiltonmatrix \mathbf{H}_{LM} mit 48 Zuständen (bis zu 5 Knoten in der A -Mode und 7 Knoten in der B -Mode), ist die Übereinstimmung mit der Propagation auf einem 128×128 Ortsgitter im Bereich geringer Schwingungsanregung sehr gut. Für Ausgangszustände mit höher angeregten Lokalmoden müsste die Beschreibung auf entsprechend mehr Produktbasis-Zustände erweitert werden.

Direkte Berechnung der Matrixelemente

Die Methode der Basistransformation zwischen zwei endlichen und damit nicht abgeschlossenen Basissätzen beinhaltet die Problematik einer unvollständigen Beschreibung

des Systems, und die sich daraus ableitenden Fehlermöglichkeiten. Die Abbildung der Funktionen der Diagonalebasis auf die Produktbasis der Lokalmoden und umgekehrt ist nicht symmetrisch. Vor allem jeweils die höchsten angeregten der betrachteten Zustände können in einer endlichen Basis nicht vollständig repräsentiert werden. Eine bessere Methode ist es daher, die benötigten Matrixelemente durch Anwendung des Hamiltonoperators auf die Produktbasis-Wellenfunktionen im Ortsraum, wie sie jeder Propagationsrechnung prinzipiell zugrunde liegt, direkt auszuwerten:

$$\begin{aligned} (\mathbf{H}_{\text{LM}})_{ij} &= \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \\ &= \langle \Phi_i | \hat{V} | \Phi_j \rangle + \langle \Phi_i | \hat{T} | \Phi_j \rangle. \end{aligned} \quad (9.13)$$

Hierbei wird die Wirkung des Potentials \hat{V} , wie im Teil „Methoden“ (Kapitel 1.1) beschrieben, durch punktweise Multiplikation mit der Wellenfunktion $|\Phi_j\rangle$ im Ortsraum und die Wirkung des kinetischen Hamiltonoperators \hat{T} durch punktweise Multiplikation im Impulsraum numerisch berechnet. So kann die Hamiltonmatrix in einer beliebigen Auswahl eines Satzes von Produktbasis-Funktionen beschrieben werden. Dieser Basissatz kann von vornherein auf die für die Dynamik relevanten Zustände beschränkt werden, während für die Basistransformation zunächst ein möglichst vollständiger und entsprechend großer Satz an Produkt- und Eigenzustands-Basisfunktionen aufgestellt werden muss.

Vergleicht man die durch Basistransformation erhaltene Hamilton-Matrix des AB -Systems mit der direkt berechneten Matrix, so stellt man wie erwartet signifikante Abweichungen der Diagonalelemente und Außerdiagonalelemente erst bei höher angeregten Produktbasis-Zuständen fest, je nach gewählter maximaler Anzahl an Knoten der Produktbasisfunktionen in der Basistransformation.

Hamiltonoperator in der Lokalmodenbasis und Kopplungsschemata

Durch die Matrixdarstellung des Hamiltonoperators in der Lokalmoden-Basis hat man direkten Zugriff auf die Information, welche der Lokalmoden-Zustände miteinander wechselwirken, sowie auf die Größe der Kopplungselemente. Die Hamiltonmatrix in der Lokalmodendarstellung ist keinesfalls spärlich besetzt, nur wenige Matrixelemente sind gleich Null. Es lassen sich jedoch die relevanten Matrixelemente von sehr kleinen, in erster Näherung vernachlässigbaren abgrenzen, und damit die relevanten Transfer-Pfade identifizieren. Die Beschreibung kann so genähert und die Zahl der zu berechnenden Matrixelemente minimiert werden.

Für den in Abbildung 9.10 dargestellten Schwingungstransfer in dem 2D AB -System ausgehend von Φ_{01} beziehungsweise Φ_{02} ergeben sich beispielsweise die in Abbildung 9.11 (a) und (b) dargestellten Kopplungsschemata. Die schwarzen Linien geben die relative energetische Lage der Produktbasis-Zustände Φ_i an. Diese sind durch den Energieerwartungswert in dieser Basis, also die Diagonalelemente $\epsilon_i = H_{ii}$ der Hamiltonmatrix gegeben. Die roten Linien verbinden Zustände Φ_i und Φ_j , für welche die

Außerdiagonalelemente der Hamiltonmatrix $k_{ij} = H_{ij}$, mit $i \neq j$, nicht vernachlässigbar sind ($< 10^{-4}$ a.u. beziehungsweise 22 cm^{-1})¹. Die Effektivität der Kopplung hängt allerdings nicht nur von der Größe der Kopplungselemente ab, sondern ist auch umgekehrt proportional zum Energieunterschied der wechselwirkenden Zustände. Daher ist es sinnvoll, die relative Kopplungsstärke

$$k_{\text{rel}} = |k_{ij}/(\epsilon_i - \epsilon_j)| \quad (9.14)$$

zu betrachten, welche besser als die Absolutwerte der Außerdiagonalelemente die Schwingungstransfer-Pfade beschreibt. Wechselwirkungen mit $k_{\text{rel}} > 1$ sind in Abbildung 9.11 (a) und (b) mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet, während solche mit $0 < k_{\text{rel}} < 1$ mit gestrichelten Linien dargestellt sind.

Im Rahmen der beschriebenen Näherung koppeln aufgrund der Art des Wechselwirkungsoperators (ausschließlich Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen) nur Zustände, welche sich in den Knotenanzahlen a und b beider Bindungen R_A und R_B um eins unterscheiden. Sowohl ausgehend vom Produktbasis-Zustand Φ_{01} , als auch ausgehend von Φ_{02} , bestehen die hauptsächlichen Transferpfade zwischen Zuständen mit gleicher Gesamtknotenanzahl ($\Phi_{01} - \Phi_{10}$ direkt, und $\Phi_{02} - \Phi_{11} - \Phi_{20}$). Dies entspricht den Aussagen, welche anhand der Projektionen der im Ortsraum propagierten Wellenpakete im Kap. 9.2 getroffen wurden. Die schwächere Wechselwirkung zwischen Zuständen mit Änderung der Gesamtknotenanzahl um $\Delta N = \pm 2$ (beispielsweise $\Phi_{01} - \Phi_{12}$, $\Phi_{02} - \Phi_{13}$ und $\Phi_{11} - \Phi_{22}$), wurde ebenfalls schon bei der Projektionsanalyse der Propagationen im Ortsraum festgestellt (siehe Kapitel 9.2). Diese Kopplungen sind aufgrund der großen Energiedifferenz der beteiligten Zustände weniger effektiv (gestrichelte Linien), und spielen dennoch eine nicht zu vernachlässigende Rolle.

In Abbildung 9.11 sind lediglich Ausschnitte der relevanten Kopplungsschemata gezeigt, welche im Prinzip unendlich in Richtung steigender Knotenanzahlen a und b erweiterbar wären. Die Verteilung der Schwingungsenergie in die Obertöne mit zunehmender Zeit wird durch diese Kopplungs-Kaskaden mit steigender Gesamtknotenanzahl bedingt, wobei die effektive Kopplung, bezogen auf den Ausgangszustand (Produkt aller effektiven Kopplungen eines Pfades), immer geringer wird. Die Auswirkungen der Kopplung an hochangeregte Lokalmodenzustände sind sehr klein, wirken auf einer vergleichsweise langen Zeitskala und können somit in guter Näherung vernachlässigt werden (für die vorgestellten Simulationen lagen a_{max} und b_{max} bei 5) [194].

Aus den bisherigen Untersuchungen der Hamiltonmatrix in der Lokalmoden-Produktbasis für 2D Systeme koppelnder Lokalmoden lassen sich Faustregeln für die Größenordnung sowie die Relevanz der Außerdiagonalelemente ableiten:

1. Die Diagonalelemente entsprechen den Energieerwartungswerten ϵ_i der Produktbasis-Funktionen und setzen sich näherungsweise additiv aus den Eigenenergien der

¹Die Größenordnung der wirksamen Kopplungselemente (kinetische Wechselwirkung zwischen benachbarten Bindungen) liegt im Vergleich dazu im Bereich von einigen 100 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} . Im Falle der Betrachtung langer Ketten oder langreichweitiger potentieller Kopplungen kann die hier vernachlässigte Größenordnung jedoch wieder eine Rolle spielen. Dies ist im Einzelfall zu prüfen.

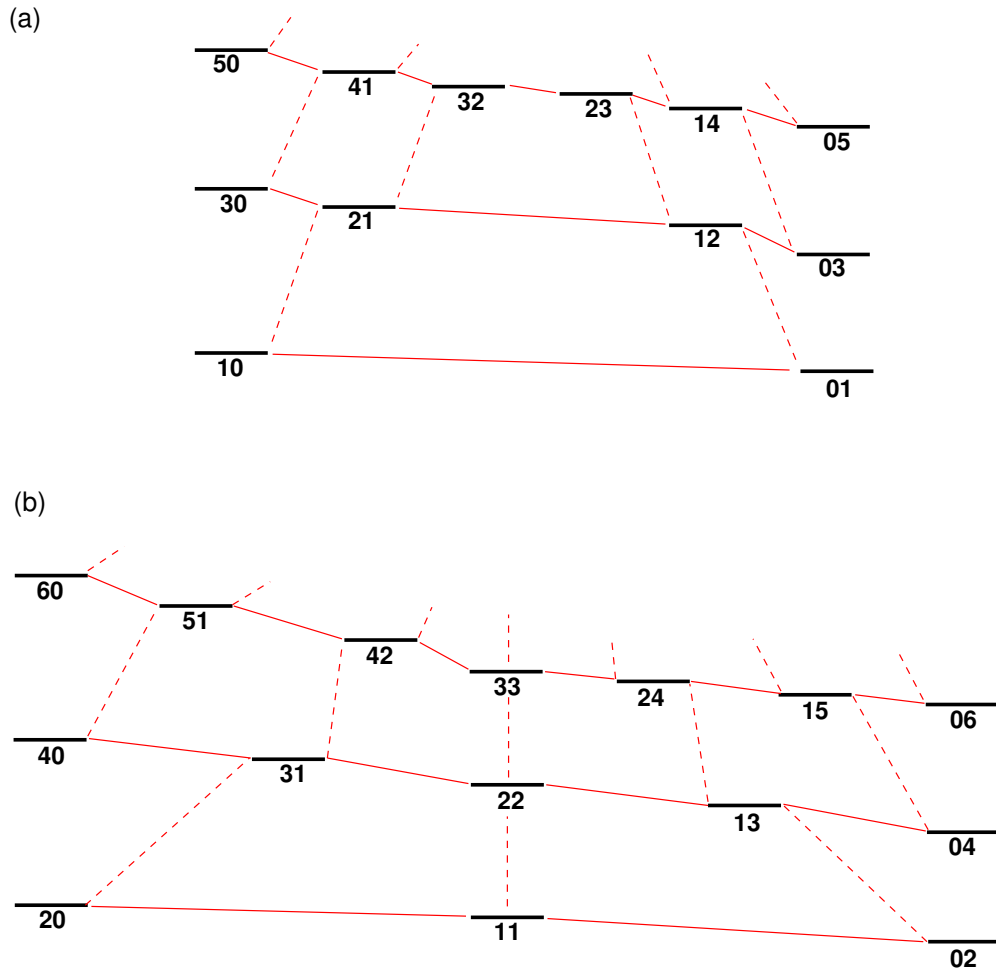


Abbildung 9.11: Kopplungsschemata im 2D AB -System für die Propagation ausgehend von den Produktbasis-Zuständen (a) Φ_{01} und (b) Φ_{02} . Die schwarzen Linien geben die relative energetische Lage (Energieerwartungswerte ϵ_i) der Produktbasis-Zustände Φ_i an, die Zahlen bezeichnen die Knoten $i = ab$ in R_A und R_B . Die durchgezogenen roten Linien stellen relative Kopplungsstärken $k_{\text{rel}} = |k_{ij}/(\epsilon_i - \epsilon_j)| > 1$ dar, die gestrichelten roten Linien kennzeichnen relative Kopplungsstärken $k_{\text{rel}} < 1$.

einzelnen Lokalmode-Eigenfunktionen mit a Knoten in R_A und b Knoten in R_B zusammen:

$$\begin{aligned}\epsilon_i &= \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_i \rangle \\ &= \langle \phi_a^A \phi_b^B | (\hat{H}_A + \hat{H}_B) | \phi_a^A \phi_b^B \rangle \\ &= \epsilon_a^A + \epsilon_b^B\end{aligned}$$

2. Zur Dynamik des Schwingungsenergie-Transfers in einem über Zwei-Teilchen Wechselwirkung gekoppelten System von Lokalmode tragen ausschließlich die Außerdiagonalelemente

$$\begin{aligned}k_{ij} &= \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle \\ &= \langle \phi_a^A \phi_b^B | \hat{H}_{\text{coup}} | \phi_r^A \phi_s^B \rangle \\ &= k_{ab,rs}^{AB}\end{aligned}$$

mit $a \neq r$ und $b \neq s$ bei.

3. Hierbei wechselwirken am stärksten die Zustände von Φ_i und Φ_j mit einer geraden Differenz der Gesamtknotenanzahl ($\Delta N = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$).
4. Darüberhinaus sinkt die Bedeutung der k_{ij} für eine ansteigende Änderung der Gesamtknotenanzahl. In guter Näherung sind nur Kopplungen zwischen Φ_i und Φ_j mit $\Delta N = 0, \pm 2$ relevant.

Im Folgenden wird anhand des 3D ABC -Systems überprüft, inwieweit diese Faustregeln in einer modularer Beschreibung größerer Brückensysteme angewendet werden können, beziehungsweise erweitert werden müssen.

9.4 Modulare Beschreibung des Schwingungsenergie-transfers in der Lokalmodebasis

Zur Beschreibung von Schwingungstransfer in molekularen Ketten mit periodischer Struktur und beliebiger Länge wäre ein modularer Ansatz wünschenswert, für den lediglich Matrixelemente niederdimensionaler und zeitlich und numerisch effizient berechenbarer Untersysteme ermittelt werden müssten. Ein Vergleich der Hamiltonmatrix \mathbf{H}_{LM} des 3D ABC -Systems mit der der 2D AB - und BC -Systeme zeigt, wie die Matrixelemente des 3D Systems mit denen der 2D-Systeme zusammenhängen und sich aus diesen berechnen lassen.

Dieser Vergleich wird beispielhaft anhand des in Abbildung 9.12 dargestellten Kopplungsschemas für den Zustand Φ_{100} im ABC -System diskutiert. Der wichtigste Schwingungstransfer-Pfad verläuft, wie im 2D AB System, direkt zwischen den Zuständen

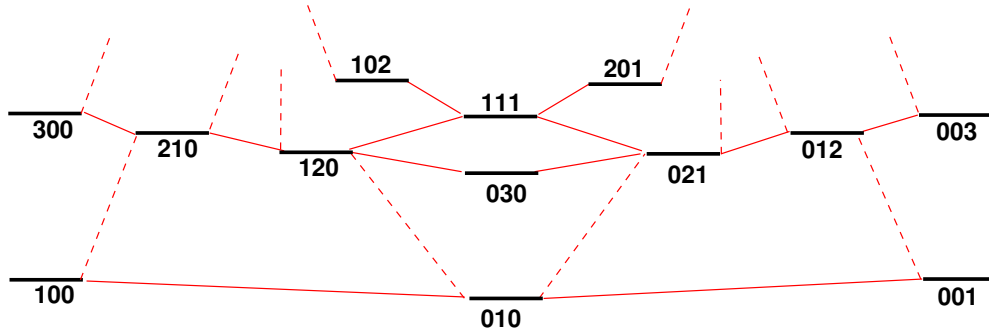


Abbildung 9.12: Kopplungsschema im 3D ABC -System (nur kinetische Kopplung benachbarter Bindungen), für die Propagation ausgehend vom Produktbasis-Zustand Φ_{100} . Die schwarzen Linien geben die relative energetische Lage der Produktbasis-Zustände an (Energieerwartungswert des Hamiltonoperators), die Zahlen die Knoten in R_A , R_B und R_C . Die durchgezogenen roten Linien stellen relative Kopplungsstärken $k_{\text{rel}} > 1$ dar, die gestrichelten roten Linien beschreiben relative Kopplungsstärken $k_{\text{rel}} < 1$.

$\Phi_{100} - \Phi_{010} - \Phi_{001}$ mit gleicher Gesamtknotenanzahl $N = 1$. Die Außerdiagonalelemente $k_{100,010}^{ABC}$ und $k_{010,001}^{ABC}$ der Hamiltonmatrix im ABC -System lassen sich auf die Matrixelemente $k_{10,01}^{AB}$ des AB -Systems zurückführen:

$$\begin{aligned} k_{100,010}^{ABC} &= \langle \Phi_{100} | \hat{H}_{\text{coup}} | \Phi_{010} \rangle \\ &= \langle \phi_1^A \phi_0^B | \hat{H}_{\text{coup}} | \phi_0^A \phi_1^B \rangle \langle \phi_0^C | \phi_0^C \rangle \\ &= k_{10,01}^{AB} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} k_{010,001}^{ABC} &= \langle \Phi_{010} | \hat{H}_{\text{coup}} | \Phi_{001} \rangle \\ &= \langle \phi_1^B \phi_0^C | \hat{H}_{\text{coup}} | \phi_0^B \phi_1^C \rangle \langle \phi_0^A | \phi_0^A \rangle \\ &= k_{10,01}^{BC}. \end{aligned}$$

Aufgrund der Symmetrie des gewählten Modells ist BC lediglich ein zu AB invertiertes System, und damit $k_{10,01}^{BC} = k_{01,10}^{AB} = k_{10,01}^{AB}$. Eine direkte Wechselwirkung zwischen Φ_{100} und Φ_{001} ist, gemäß Regel Nr. 1 des vorhergehenden Abschnitts, nicht zu beobachten. In dem in Abbildung 9.12 dargestellten 3D Kopplungsschema erkennt man zwei zusammengesetzte $R_A R_B$ Systeme, welche jeweils die Zustände Φ_{100} , Φ_{010} , Φ_{210} , Φ_{120} , Φ_{300} und Φ_{030} beziehungsweise Φ_{001} , Φ_{010} , Φ_{012} , Φ_{021} , Φ_{003} und Φ_{030} beinhalten (vgl. 9.11 (a)). Der Schwingungsenergie transfer zwischen diesen beiden Untersystemen findet in der zweiten Kaskade mit $N = 3$ sowohl über den lokalisierten Φ_{030} Zustand, als auch über den komplett delokalisierten Zustand Φ_{111} statt. Die Matrixelemente $k_{120,111}^{ABC}$ und $k_{111,021}^{ABC}$ lassen sich wiederum aus Matrixelementen des 2D Systems konstruieren:

$$\begin{aligned}
k_{120,111}^{ABC} &= \langle \Phi_{120} | \hat{H}_{\text{coup}} | \Phi_{111} \rangle \\
&= \langle \phi_2^B \phi_0^C | \hat{H}_{\text{coup}} | \phi_1^B \phi_1^C \rangle \langle \phi_1^A | \phi_1^A \rangle \\
&= k_{20,11}^{BC}
\end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned}
k_{111,021}^{ABC} &= \langle \Phi_{111} | \hat{H}_{\text{coup}} | \Phi_{021} \rangle \\
&= \langle \phi_1^A \phi_1^B | \hat{H}_{\text{coup}} | \phi_0^A \phi_2^B \rangle \langle \phi_1^C | \phi_1^C \rangle \\
&= k_{11,02}^{AB} = k_{20,11}^{BC}.
\end{aligned}$$

Der Zustand Φ_{111} ist damit Bestandteil zweier zusätzlicher Untersysteme, welche der untersten Kaskade des Kopplungsschemas im AB -System ausgehend von Φ_{02} beziehungsweise Φ_{20} entsprechen (siehe Abb.9.11 (b)). Durch dieses Ineinandergreifen der in den 2D Systemen getrennten Kopplungs-Kaskaden mit $N = 1, 3$ und $N = 2$ über den delokalisierten Zustand Φ_{111} werden im 3D System zusätzliche Wege für den Schwingungsenergie-transfer eröffnet.

Für die Konstruktion der Hamiltonmatrix des ABC Systems lassen sich folgende allgemeine Regeln aufstellen:

1. Die Diagonalelemente entsprechen wieder den Energieerwartungswerten ϵ_i^{ABC} der Produktbasis-Funktionen und lassen sich wie im Fall des 2D Systems näherungsweise auf die Energien der Eigenfunktionen lokaler 1D Oszillatoren mit a Knoten in R_A , b Knoten in R_B und c Knoten in R_C zurückführen:

$$\epsilon_i^{ABC} = \epsilon_a^A + \epsilon_b^B + \epsilon_c^C.$$

2. Die Außerdiagonalelemente lassen sich aus denen der 2D Systeme berechnen:

$$\begin{aligned}
k_{ij}^{ABC} &= \langle \phi_a^A \phi_b^B \phi_c^C | \hat{H}_{\text{coup}} | \phi_r^A \phi_s^B \phi_t^C \rangle \\
&= \langle \phi_a^A \phi_b^B | \hat{H}_{\text{coup},AB} | \phi_r^A \phi_s^B \rangle \langle \phi_c^C | \phi_t^C \rangle + \langle \phi_b^B \phi_c^C | \hat{H}_{\text{coup},BC} | \phi_s^B \phi_t^C \rangle \langle \phi_a^A | \phi_r^A \rangle \\
&= k_{ab,rs}^{AB} \delta_{ct} + k_{bc,st}^{BC} \delta_{ar}
\end{aligned}$$

mit $a \neq r$, $b \neq s$ und $c \neq t$.

Die Abbildung 9.13 zeigt eine Gegenüberstellung von Simulationen des Schwingungsenergie-Transfers ausgehend von Φ_{100} in der Lokalmodenbasis mit der entsprechenden Propagation auf dem Ortsgitter. Es sind nur jeweils die Anteile der Zustände Φ_{100} , Φ_{001} und Φ_{001} am Wellenpaket dargestellt. Für die Rechnungen in der Lokalmodenbasis wurde einmal von der direkt auf dem Ortsgitter ausgewerteten Hamiltonmatrix ausgegangen („LM“). Zum Vergleich wurde ein modularer Ansatz („mod“) getestet, für den die Matrixelemente aus denen der 2D AB und BC Systeme nach den oben aufgestellten Regeln zusammengesetzt wurden. Dabei wurden die Kopplungspfade über

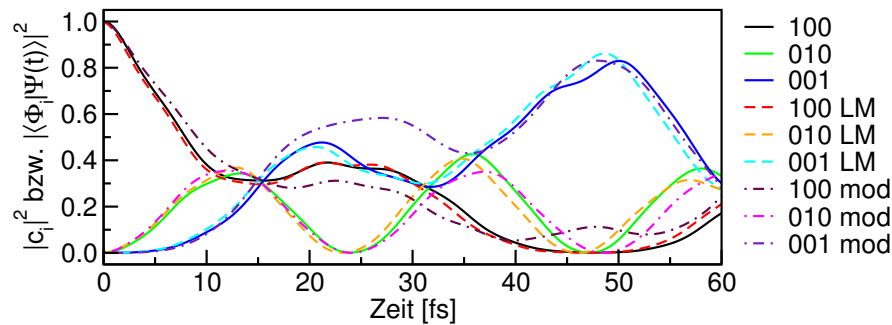


Abbildung 9.13: Vergleich der Propagationen auf dem Gitter mit der Rechnung in der Lokalmodenbasis („LM“) und einer aus 2D Systemen AB und BC modular zusammengesetzten Hamilton-Matrix („mod“, 89×89): Propagation der Lokalmoden-Wellenfunktion Φ_{100} des Systems $R_A R_B R_C$.

komplett delokalisierte Zustände zunächst vernachlässigt. In diesem Fall ist die Übereinstimmung mit der Propagation auf dem Ortsgitter nicht mehr so gut wie bei der Direktberechnung der Matrixelemente. Die Zeitskalen des Schwingungstrfers, sowie die relativen Anteile werden allerdings noch sehr gut reproduziert. Eine bessere Näherung kann durch das Miteinbeziehen der Kopplungen an die stärker delokalisierten Produktbasis-Zustände erreicht werden.

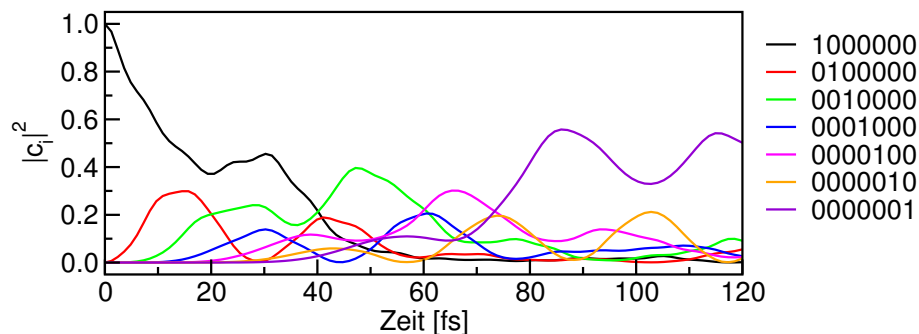


Abbildung 9.14: Propagation in der Lokalmodenbasis: Schwingungstrfer in der Octatetrain-Kohlenstoff-Kette ausgehend vom Zustand $\Phi_{1000000}$. Die 88×88 Hamiltonmatrix wurde modular aus der Lokalmoden-Darstellung von 2D Systemen unter Vernachlässigung der Wechselwirkungspfade über komplett delokalisierte Zustände erzeugt.

Für eine erste Simulation des Schwingungsenergie transfers über die gesamte Octatetrain-Brücke wurde die Hamiltonmatrix in der Basis der sieben Lokalmoden analog dem 3D ABC System modular aus Kopplungselementen und Eigenenergien der entsprechenden 2D Teilsysteme aufgebaut. Zusätzlich zu der kinetischen Kopplung zwischen benachbarten Bindungen (AB) wurde hierbei noch die potentielle Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn (AC) berücksichtigt. Dabei wurden, wie in dem modular aufgebauten 3D System, alle Transferpfade mit Zuständen, die über mehr als zwei Bindungen delokalisiert sind, vernachlässigt. Der Transfer der Schwingungsanregung,

ausgehend von dem lokalisierten Produktbasis-Zustand $\Phi_{1000000}$ über alle Zustände mit $N = 1$, ist in Abbildung 9.14 gezeigt. Man erkennt, wie die einfach angeregten Zustände der Lokalmode nacheinander besetzt werden, und dass bedingt durch die Isotropie der Kopplungen auch immer wieder ein Rücktransfer stattfindet (Oszillationen der Anteile der lokalisierten Produktzustände). Der Transfer durch die Octatetrain-Kette bis zu einer ersten maximalen Besetzung des $\Phi_{0000001}$ -Zustands von circa 55% erfolgt mit 85 fs wesentlich schneller, als sich durch die Summe der Transferzeiten in den einzelnen 2D AB -Teilsystemen ergibt. Der Schwingungsenergie transfer ist ohne die zusätzlichen Pfade über delokalisierte Schwingungszustände sehr effizient und schnell.

Für eine genauere Beschreibung des Schwingungsenergie transfers in der Octatetrain-Kette, müsste der Einfluss delocalisierter Schwingungszustände mit einer um diese Zustände und die entsprechenden Kopplungen erweiterten Hamiltonmatrix untersucht werden. Im Folgenden werden die daher bisher aufgestellten Regeln zur Konstruktion der entsprechenden Matrixelemente aus niederdimensionalen Systemen allgemein formuliert.

9.5 Allgemeine Regeln zur Aufstellung der Matrixelemente

Die Aufteilung des Hamiltonoperators in einen kopplungsfreien Anteil \hat{H}_0 und einen Wechselwirkungsoperator \hat{H}_{coup} ist für beliebige Brückenlängen beziehungsweise eine beliebige Anzahl an koppelnden Lokalmode möglich. Betrachtet man die Struktur der Produktbasis-Funktionen Φ_i und die Wirkung der verschiedenen Teile des Hamiltonoperators genauer, so lässt sich die Berechnung der Matrixelemente in hochdimensionalen Systemen stark vereinfachen.

Die Wirkung des kopplungsfreien und damit lokalen Anteils $\hat{H}_0 = \sum_L \hat{H}_L$ des Hamiltonoperators in der Lokalmode-Produktbasis kann folgendermaßen zusammengefasst werden:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i | \hat{H}_0 | \Phi_j \rangle &= \sum_L \langle \phi_a^A \dots \phi_l^L \dots \phi_c^C | \hat{H}_L | \phi_r^A \dots \phi_s^L \dots \phi_t^C \rangle \\ &= \sum_L \langle \phi_l^L | \hat{H}_L | \phi_l^L \rangle \langle \phi_a^A \dots \phi_c^C | \phi_r^A \dots \phi_t^C \rangle \\ &= \sum_l \epsilon_l \delta_{ar} \dots \delta_{ct} \end{aligned} \quad (9.15)$$

Der Term $\langle \Phi_i | \hat{H}_0 | \Phi_j \rangle$ ist nur dann ungleich Null, wenn $a = r$, $l = s$, $c = t$ etc. gilt. Dadurch sind diese Terme ausschließlich für die Diagonalelemente relevant. Die Diagonalelemente der Hamiltonmatrix eines beliebigen hochdimensionalen Systems setzen sich folglich, analog den beschriebenen 2D und 3D Systemen, näherungsweise additiv aus den entsprechenden Eigenenergien der 1D Lokalmode zusammen. Durch die Wirkung von Kopplungstermen im Hamiltonoperator könnten hier zusätzliche Terme

anfallen. Ob diese ebenfalls berücksichtigt werden müssen, hängt von ihrer relativen Größe zu den Lokalmoden-Eigenwerten ab. Es ist zu erwarten, dass der Einfluss der Kopplungsterme auf die Diagonalelemente mit steigender Anregung der Lokalmoden zunimmt.

Der Wechselwirkungsoperator \hat{H}_{coup} ist durch die kinetischen Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen und die Kopplung über die Potentialfläche gegeben. Letztere kann sowohl Zwei- als auch Mehr-Teilchen-Wechselwirkungen vermitteln:

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_i | \hat{H}_{\text{coup}} | \Phi_j \rangle &= \langle \phi_a^A \dots \phi_c^C | \hat{T}_{\text{coup}} | \phi_r^A \dots \phi_t^C \rangle + \langle \phi_a^A \dots \phi_c^C | \hat{V}_{\text{coup}} | \phi_r^A \dots \phi_t^C \rangle \\
&= \sum_{KL} \langle \phi_a^A \dots \phi_k^K \dots \phi_l^L \dots \phi_c^C | \hat{T}_{KL} | \phi_r^A \dots \phi_s^K \dots \phi_q^L \dots \phi_t^C \rangle \\
&\quad + \sum_{KL} \langle \phi_a^A \dots \phi_k^K \dots \phi_l^L \dots \phi_c^C | \hat{V}_{KL} | \phi_r^A \dots \phi_s^K \dots \phi_q^L \dots \phi_t^C \rangle \\
&\quad + \sum_{KLM} \langle \phi_a^A \dots \phi_k^K \dots \phi_l^L \dots \phi_m^M \dots \phi_c^C | \hat{V}_{KLM} | \phi_r^A \dots \phi_s^K \dots \phi_q^L \dots \phi_w^M \dots \phi_t^C \rangle + \dots \\
&= \sum_{KL} \langle \phi_k^K \phi_l^L | \hat{T}_{KL} | \phi_s^K \phi_q^L \rangle \delta_{ar} \dots \delta_{ct} + \sum_{KL} \langle \phi_k^K \phi_l^L | \hat{V}_{KL} | \phi_s^K \phi_q^L \rangle \delta_{ar} \dots \delta_{ct} \\
&\quad + \sum_{KLM} \langle \phi_k^K \phi_l^L \phi_m^M | \hat{V}_{KLM} | \phi_s^K \phi_q^L \phi_w^M \rangle \delta_{ar} \dots \delta_{ct} + \dots \\
&= \sum_{KL} k_{kl,sq}^{KL} \delta_{ar} \dots \delta_{ct} + \sum_{KLM} k_{klm,sqw}^{KLM} \delta_{ar} \dots \delta_{ct} + \dots \tag{9.16}
\end{aligned}$$

Diese Terme werden auf jeden Fall ungleich Null, wenn gilt, dass $k \neq s$ und $l \neq q$ beziehungsweise $m \neq w$ und gleichzeitig $a = r$ bis $c = t$. Sie sind daher hauptsächlich für die Außerdiagonalelemente der gesamten Hamiltonmatrix relevant. Die beiden Produktbasis-Zustände Φ_i und Φ_j müssen sich genau in den Knotenanzahlen derjenigen Lokalmoden unterscheiden, die durch die Wechselwirkung miteinander gekoppelt sind. Die Abhängigkeit der Größenordnung der Kopplungselemente von der Differenz der Gesamtknotenanzahl $\Delta N = |N_i - N_j|$ ermöglicht die Reduktion der Summe einer n -Teilchen-Wechselwirkung auf die relevanten Terme. Die Regeln hierfür können analog zu den im Abschnitt 9.3 für Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen aufgestellten Regeln formuliert werden. Für eine n -Teilchen-Wechselwirkung sind demnach hauptsächlich Kopplungsterme zwischen Zuständen mit $\Delta N = \pm 0, \pm xn$ mit $x \in \{1, 2, 3, \dots\}$ relevant, die Größenordnung beziehungsweise die Relevanz sinkt mit steigendem x .

Die Aufteilung von \hat{V}_{coup} in n -Teilchen-Wechselwirkungen erlaubt eine beliebige Wahl der Genauigkeit der Beschreibung durch den Abbruch der Reihe nach einem bestimmten n . Die Abbruchbedingung ist abhängig von der Quantenchemie des Systems beziehungsweise von dem Verhältnis der Zeitskala der betrachteten Dynamik im Vergleich zur Größenordnung der Kopplungselemente. Dies entspricht dem Abbruch der Reihenentwicklung zur Beschreibung einer Potentialfläche ab einer bestimmten Potenz.

10

Zusammenfassung und Ausblick

Dieser Teil der Dissertation behandelt die Entwicklung einer modularen Beschreibung von Schwingungsenergie transfer über molekulare Brücken im Bild lokaler Schwingungsmoden. Als Beispiel wurden lineare Kohlenstoff-Ketten mit den Streckmoden als Transfermoden gewählt und als Modell für einen Ausschnitt einer solchen molekularen Brücke diente das Octatetrain-Molekül.

Die Dynamik und die zugrundeliegenden Mechanismen des Schwingungsenergie transfers wurden zunächst anhand quantendynamischer Rechnungen auf quantenchemisch berechneten Potentialflächen gekoppelter, zweidimensionaler Lokalmodensysteme untersucht. Es wurden zwei Hauptmechanismen der Übertragung der Schwingungsanregung identifiziert: durch kinetische Kopplung zwischen benachbarten CC-Bindungen und durch die über die Potentialfläche vermittelte Wechselwirkung zwischen übernächsten Nachbarn. Die Projektion der Quantendynamik in der Ortsdarstellung auf die Produktbasis der Lokalmoden-Eigenfunktionen lieferte einerseits die Möglichkeit einer effizienteren Simulation der Schwingungstransfer-Prozesse. Darüber hinaus wurden aus der Hamiltonmatrix im Lokalmoden-Bild die Kopplungselemente extrahiert und damit die relevanten Schwingungsenergie transferpfade identifiziert. In den betrachteten Kopplungsschemata kristallisierten sich zwei verschiedene Strukturen von Transferpfaden heraus:

1. Der schnelle Transferpfad zwischen Lokalmoden-Basiszuständen unter Erhalt der Gesamtknotenanzahl, über delokalisierte Schwingungszustände.
2. Die weniger effektive Kopplung an (geringer oder) höher angeregte Schwingungszustände mit einer entsprechend der maximal betrachteten n -Teilchen-Wechselwirkung einhergehenden Änderung der Gesamtknotenanzahl von $\pm n$.

Ausgehend von einem Vergleich der Kopplungselemente und Transferpfade in zwei- und dreidimensionalen Systemen wurden allgemeine Regeln für die Größe und Relevanz der Matrixelemente höherdimensionaler Systeme aufgestellt. Hierbei wurde wiederum eine Unterteilung der Kopplungen in kinetische Wechselwirkungen (im Falle benachbarter Streckschwingungen sind dies Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen) und solche, welche

über die Potentialfläche eines Moleküls vermittelt werden, vorgenommen. Die voll-dimensionalen Potentialflächen enthalten meist auch n -Teilchen-Wechselwirkungen mit n größer zwei. Es besteht die Möglichkeit, diese Wechselwirkungen ab einem bestimmten n zu vernachlässigen.

Man kann in erster Näherung ausschließlich die Zwei-Teilchen-Wechselwirkungen betrachten. Aus den Matrixelementen der entsprechenden zweidimensionalen Systeme können dann die Matrixelemente der Hamiltonoperatoren der gesamten n -dimensionalen molekularen Kette nach den aufgestellten Regeln erzeugt werden. Durch diese modulare Berechnung lässt sich der Transfer von Schwingungsenergie und ein möglicher Informationstransfer in einer linearen Kohlenstoff-Kette variabler Länge und mit unterschiedlichen Chromophor-Resten flexibel beschreiben und effizienter als in der Ortsdarstellung simulieren. Die Systemeigenschaften, z.B. Kopplungen welche über das elektronische Potential vermittelt werden, können nach wie vor aus quantenchemisch berechneten Potentialflächen sehr genau ermittelt werden. Das entwickelte Konzept kann nicht nur auf lineare Ketten mit konjugierten CC-Dreifachbindungen, wie in dem vorliegenden Beispiel, angewendet werden. Prinzipiell können auch andere lokale Kettengeometrien (beispielsweise konjugierte CC-Zweifachbindungen oder noch komplexere Systeme wie Polyamide) in gleicher Weise auf eine modulare Beschreibung gebracht werden.

Der nächste wichtige Schritt zur Beschreibung eines kontrollierten Schwingungsenergie- oder Informationstransfers entlang molekularer Ketten ist die Beschreibung des Einkopplungsprozesses von Schwingungsanregung aus lokalisierten Normalmoden in die molekulare Kette. Dies sollte, wie in einem einfachen Modell in Kapitel 8.1 beschrieben, über höher angeregte und dadurch mit den Brückenmoden wechselwirkende Schwingungszustände dieser Normalmoden erfolgen. Eine alternative Möglichkeit wäre die Ankopplung über eine elektronische Anregung und der Schwingungstransfer im elektronisch angeregten Zustand. Eine Kopplung des Schwingungstransfers an einen Excitonttransfer ist denkbar. Die hier aufgestellten Regeln für IVR-Kopplungspfade sind prinzipiell auf die Beschreibung der Schwingungsdynamik in elektronisch angeregten Zuständen übertragbar.

Die Möglichkeit eines Informationstransfers über molekulare Brücken ist an die Kontrollierbarkeit solcher Systeme aus Chromophoren beziehungsweise Qubit-Einheiten, verbunden durch molekulare Ketten, gekoppelt. Die Kontrolle des Systems sollte über die Laseranregung der mit der Brücke koppelnden Obertöne der Qubit-Einheiten verlaufen. Zur Berechnung der Kontroll-Laserfelder sind die in Kapiteln „Methoden“ und „Molekulares Quantencomputing“ vorgestellten und angewendeten Methoden der *Optimal Control*-Theorie einsetzbar. Es könnte in einem ersten Test beispielsweise untersucht werden, ob der Transport von Verschränkung durch die molekulare Kette möglich ist.

Anhang

A Anhang zum Kapitel Quantencomputing

Berechnung von Schwingungseigenfunktionen in naher anharmonischer Resonanz

Das Relaxations-Diagonalisierungs-Verfahren, welches zur Berechnung der Eigenfunktionen dient, wurde bereits im Kapitel 1 „Methoden und Theoretische Grundlagen“ beschrieben. Hier wird seine Anwendung bei Vorliegen anharmonischer Resonanzen anhand der Zustände $|11\rangle$ und $|11^*\rangle$ im 3D Acetylen-Modell (siehe Kapitel 2.2) genauer diskutiert. Ist eine Auftrennung anharmonisch resonanter Zustände in die Eigenzustände des Systems noch nicht komplett gelungen, so erhält man Oszillationen in der zeitlichen Entwicklung der Autokorrelation berechneter „Eigenfunktionen“, hier mit Ψ_{11} bzw. Ψ_{11^*} bezeichnet. Statt orthonormaler Eigenfunktionen liegt noch ein Wellenpaket bzw. eine Überlagerung aus den zwei richtigen Eigenfunktionen $|11\rangle$ und $|11^*\rangle^*$ vor. Deren relative Phase in der Superposition ändert sich durch die unterschiedlichen Eigenenergien mit $\cos(\Delta\omega t)$, mit der Differenzfrequenz $\Delta\omega = E_{11} - E_{11^*}$, was zu den Oszillationen in der Autokorrelation oder auch in der Korrelationen mit dem komplementären Zustand führt. Dies ist in Abbildung 10.1 (a) für die zeitliche Entwicklung der Autokorrelation von Ψ_{11} , bzw. dessen Korrelation mit Ψ_{11^*} (blau) gezeigt. Im Vergleich dazu bleibt die Autokorrelation des mit ausreichender numerischer Genauigkeit berechneten Zustands $|11\rangle$ (schwarz) immer konstant bei einem Wert von 1, seine Korrelation mit $|11^*\rangle$ liegt bei 0. Schwankt die Autokorrelation für Eigenfunktionen lediglich noch im Bereich von 10^{-8} (Abb.10.1 (b)) so kann davon ausgegangen werden, dass sie mit ausreichend hoher Güte berechnet wurden. Eine solche Untersuchung ist für den Fall, dass anharmonische Resonanzen erwartet werden, auf jeden Fall sinnvoll.

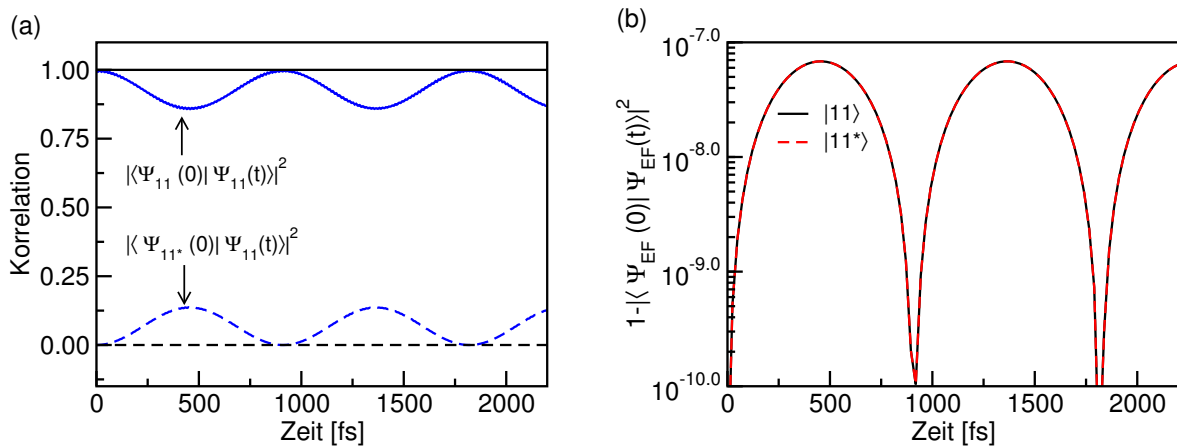


Abbildung 10.1: (a) Autokorrelation (durchgezogen) der berechneten Eigenfunktion Ψ_{11} , sowie Korrelation mit dem komplementären Zustand Ψ_{11^*} (gestrichelt), jeweils für noch nicht ausreichend aufgelöste Eigenfunktionen (blau), und für gut aufgelöste Eigenfunktionen (schwarz) mit $\Psi_{11} = |11\rangle$ und $\Psi_{11^*} = |11^*\rangle$. (b) Minimale Abweichung der Autokorrelation der mit hoher Güte berechneten Eigenfunktionen zu $|11\rangle$ und $|11^*\rangle$ von 1.

Rekonstruktion optimierter Laserfelder im 2D- und 3D-Acetylen-Modell

Tabelle 10.1: Rekonstruktionsversuche für das indirekte Shapen des 2D CNOT-Laserfelds aus zwei Gauß-förmigen Subpulsen. Gemeinsame Pulsparameter: $\varepsilon_{0,1} = \varepsilon_{0,2} = 0.01028$ GV/cm, $\tau_{G,1} = \tau_{G,2} = 147$ fs, $\omega_{0,1} = \omega_{0,2} = 632$ cm⁻¹. Die Güte der Übergänge $|00\rangle \rightarrow |0\rangle$ und $|01\rangle \rightarrow |01\rangle$ liegt in jedem Fall über 99 %. Die Güte der Schaltprozesse $|10\rangle \leftrightarrow |11\rangle$ ist in der letzten Spalte angegeben.

Parameter	$t_{0,1}$ [fs]	$t_{0,2}$ [fs]	$\Delta t_{0(1,2)}$ [fs]	$\varphi_{\text{CEP},1}$ [$n \cdot \pi$]	$\varphi_{\text{CEP},2}$ [$n \cdot \pi$]	$\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)}$ [$n \cdot \pi$]	$\Delta\varphi_{1,2}$ [$n \cdot 2\pi$]	Güte
$\Delta\varphi_{\text{CEP}(1,2)}$	269	549	280.2	0	1	1	5.809	≥ 93 %
	269	549	280.2	0	0	0	5.309	≤ 3 %
	269	549	280.2	0	0.5	0.5	5.559	≥ 62 %
CEP Pulszug	269	549	280.2	0.5	1.5	1	5.809	≥ 93 %
	269	549	280.2	1	0	1	5.809	≥ 93 %
	269	549	280.2	0.44224	1.44224	1	5.809	≥ 93 %
$\Delta t_{0(1,2)}$	269	443	174.6	0	1	1	3.809	≥ 91 %
	269	496	227.4	0	1	1	4.809	≥ 93 %
	269	569	300.0	0	1	1	6.184	≥ 24 %
	269	602	333.0	0	1	1	6.809	≥ 92 %
	269	655	385.8	0	1	1	7.809	≥ 94 %
	269	707	438.6	0	1	1	8.809	≥ 96 %
	269	760	491.3	0	1	1	9.809	≥ 94 %
	269	813	544.1	0	1	1	10.809	≥ 88 %

Tabelle 10.2: Rekonstruktion des 3D CNOT-Laserfelds aus fünf Gauß-förmigen Subpulsen.

Puls Nr. k	1	2	3	4	5
Parameter					
$\varepsilon_{0,k}$ [10^{-2} GV/cm]	0.617	1.954	2.468	1.286	0.771
$t_{0,k}$ [fs]	278	496	676	806	1083
$\tau_{G,k}$ [fs]	169	145	145	121	206
$\omega_{0,k}$ [cm ⁻¹]	790	702	680	713	768
$\varphi_{\text{CEP},k}$ [$n \cdot \pi$]	0	0.1	0.9	1	0
$\Delta\varphi_{\text{CEP}(k-1,k)}$ [$n \cdot \pi$]	-	0.1	0.8	0.1	1
$\Delta\varphi_{k-1,k}$ [$n \cdot 2\pi$]	-	5.207	4.194	2.690	6.443

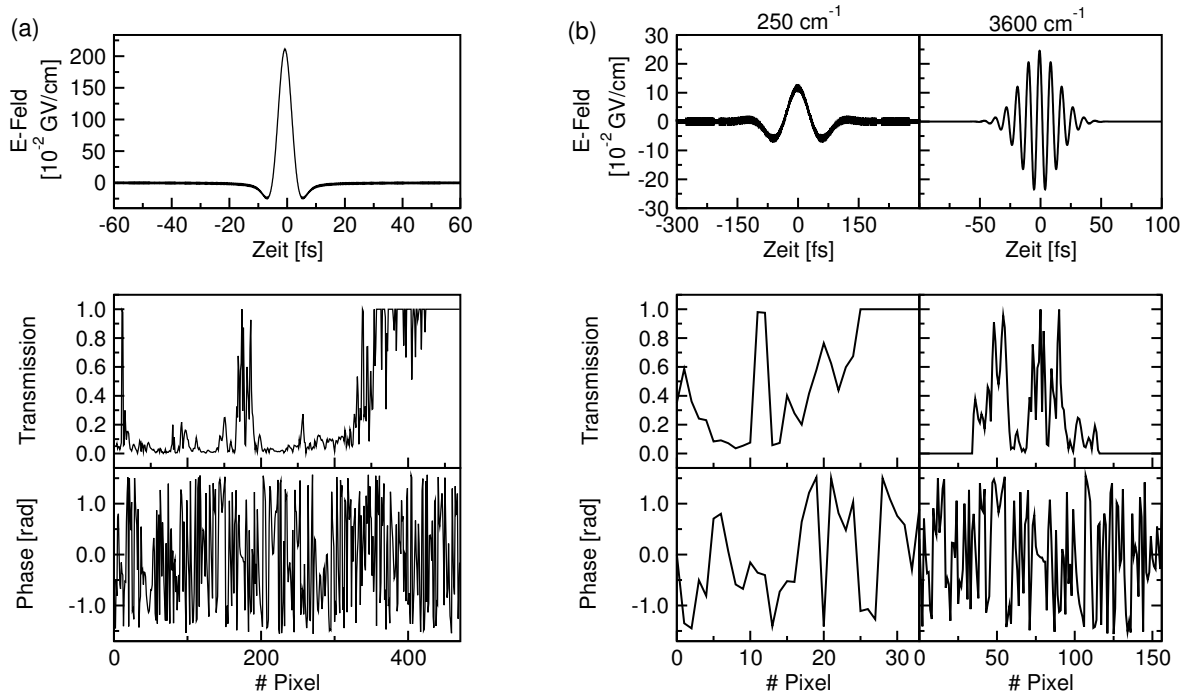


Abbildung 10.2: (a) Fourier-limitierte (FL) Ausgangspulse und Maskenfunktionen für das H_2 -Laserfeld im 3D Acetylen-Modell, (b) FL-Ausgangspulse und Maskenfunktionen für die Subpulse bei 250 cm^{-1} und 3600 cm^{-1} .

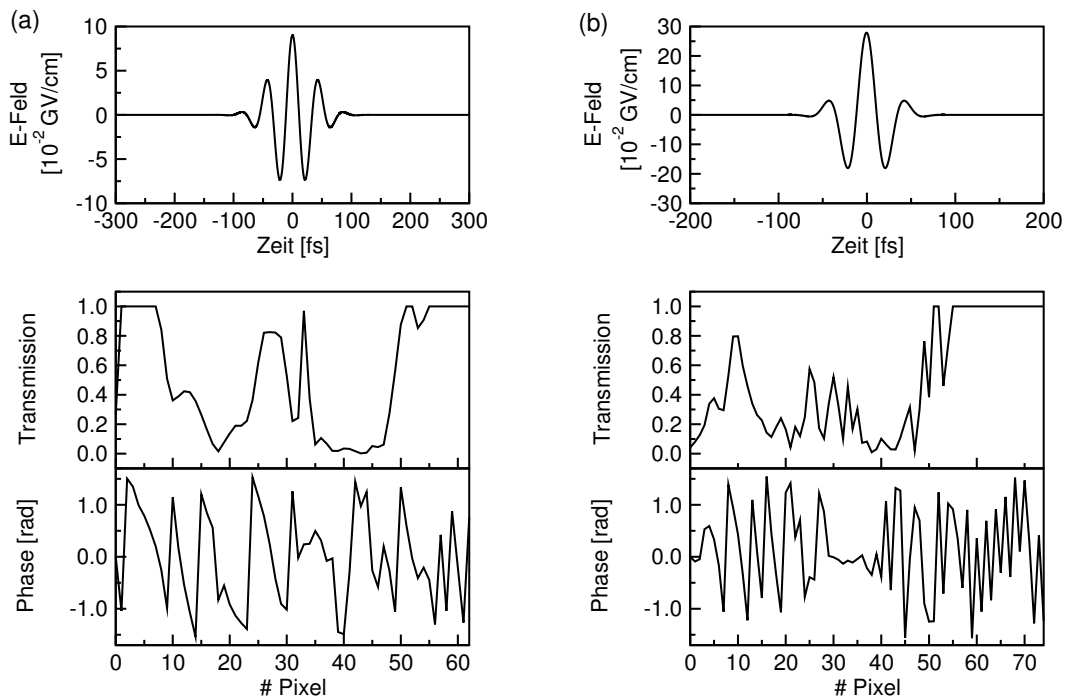


Abbildung 10.3: (a) FL-Ausgangspulse und Maskenfunktionen für das $CNOT_B$ -Laserfeld im 3D Acetylen-Modell, (b) FL-Ausgangspulse und Maskenfunktionen für das NOT_B -Laserfeld im 3D Acetylen-Modell.

Mechanismen einfacher Quantengatter im Modellsystem 43-8

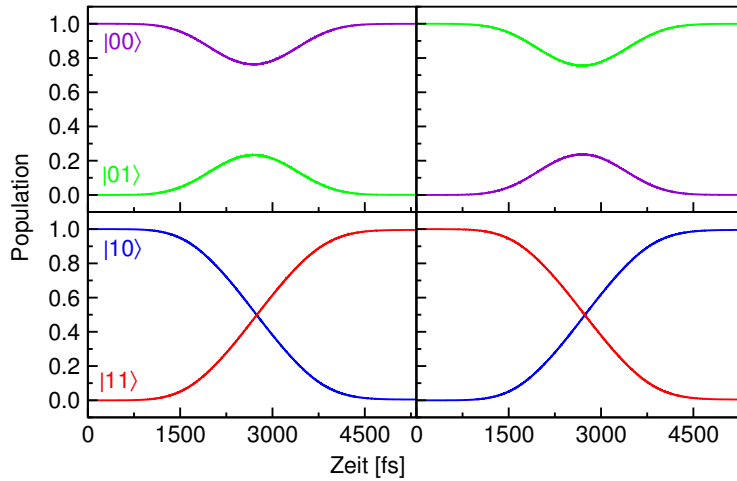


Abbildung 10.4: Modellsystem 43-8: Mechanismen der durch das einfach strukturierte CNOT-Laserfeld aus Kapitel 5.5 induzierten Schaltvorgänge in der Standard-Qubit-Basis.

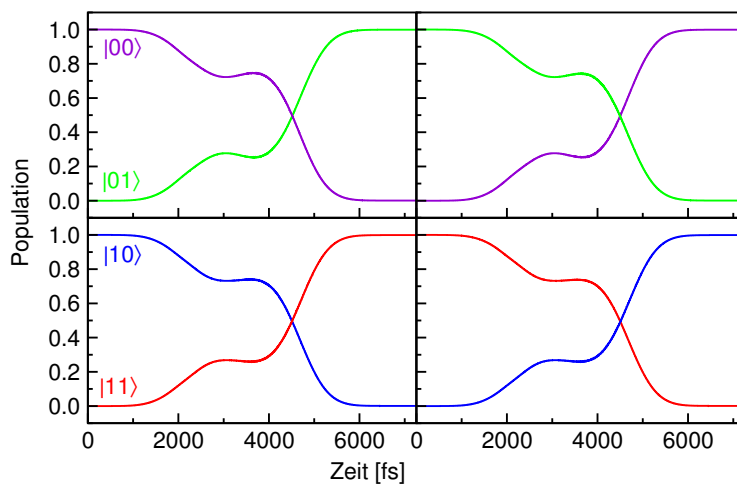


Abbildung 10.5: Modellsystem 43-8: Mechanismen der durch das einfach strukturierte NOT-Laserfeld aus Kapitel 5.5 induzierten Schaltvorgänge in der Standard-Qubit-Basis.

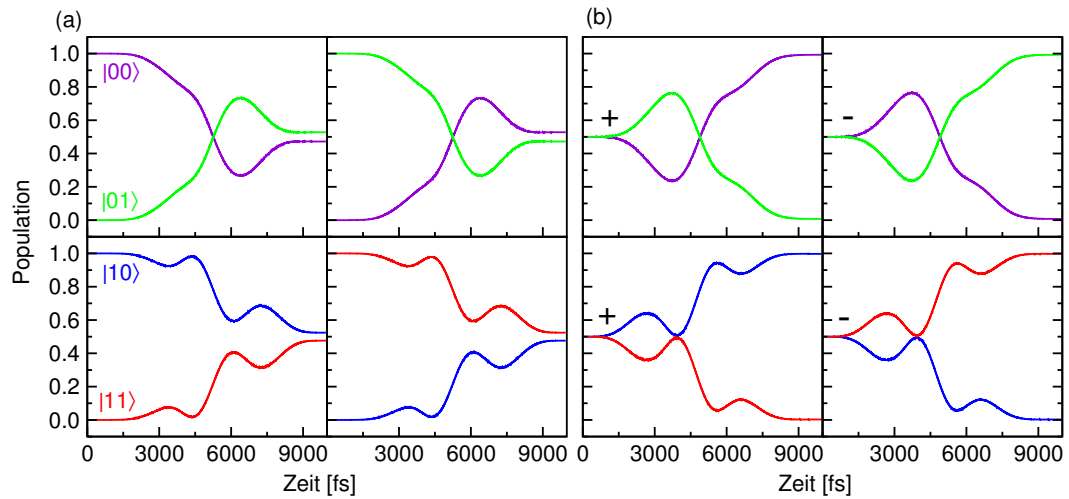


Abbildung 10.6: Modellsystem 43-8: Mechanismen der durch das einfach strukturierte Hadamard-Laserfeld aus Kapitel 5.5 induzierten Schaltvorgänge (a) in der Standard-Qubit-Basis, (b) ausgehend von den Hadamard-Zuständen $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle \pm |01\rangle)$ und $\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle \pm |11\rangle)$.

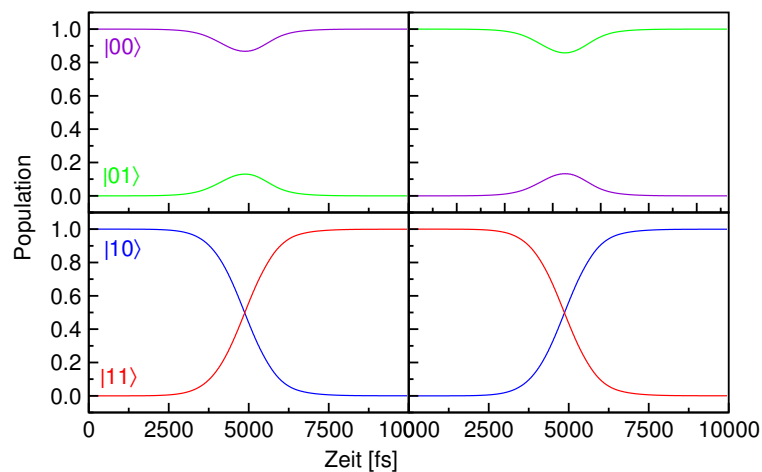


Abbildung 10.7: Einfach strukturiertes, phasenrichtig optimiertes CNOT₂-Gatter in dem Modellsystem 43-8: In der Standard-Qubit-Basis induzierte Schalt-Mechanismen.

Robuste Implementierung der QFT

Tabelle 10.3: Wirkung der Quantengatter und *Delays* (Phasenkorrelation ausschließlich eines bestimmten Qubits) in der alternativen, robusten QFT₄-Sequenz, ausgehend von den Standard-Basiszuständen $|00\rangle$ und $|01\rangle$. Ohne die zusätzlich erzeugten Phasen $e^{i\varphi_k}$ gelesen, ergibt sich die QFT₄ zusammengesetzt aus basissatzunabhängigen Quantengattern (siehe Tabelle 6.4).

	Qubit-Basiszustand
Gatter	$ 00\rangle$
H ₁	$\frac{1}{\sqrt{2}}(00\rangle + 10\rangle)$
U _{i2}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\varphi'_{U_{i2}}} 00\rangle + e^{i\varphi''_{U_{i2}}} 10\rangle)$
H ₂	$\frac{1}{2}(e^{i\varphi'_{U_{i2}}} (00\rangle + 01\rangle) + e^{i\varphi''_{U_{i2}}} (10\rangle + 11\rangle))$
CNOT ₂	$\frac{1}{2}(e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{00})} 00\rangle + e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{01})} 01\rangle + e^{i(\varphi''_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{10})} 10\rangle + e^{i(\varphi''_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{11})} 11\rangle)$
D ₁	$\frac{1}{2}(e^{i\varphi'_{D_1}} (00\rangle + 10\rangle) + e^{i\varphi''_{D_1}} (01\rangle + 11\rangle))$
CNOT ₁	$\frac{1}{2}(e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{00})} 00\rangle + e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{01})} 01\rangle + e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{10})} 10\rangle + e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{11})} 11\rangle)$
D ₂	$\frac{1}{2}(e^{i\varphi'_{D_2}} (00\rangle + 01\rangle) + e^{i\varphi''_{D_2}} (10\rangle + 11\rangle))$
CNOT ₂	$\frac{1}{2}(e^{i(\varphi'_{D_2} + \varphi_{C_2}^{00})} 00\rangle + e^{i(\varphi'_{D_2} + \varphi_{C_2}^{01})} 01\rangle + e^{i(\varphi''_{D_2} + \varphi_{C_2}^{10})} 10\rangle + e^{i(\varphi''_{D_2} + \varphi_{C_2}^{11})} 11\rangle)$
D ₁₂	$\frac{1}{2}e^{i\varphi_g} (00\rangle + 01\rangle + 10\rangle + 11\rangle)$
Gatter	$ 01\rangle$
H ₁	$\frac{1}{\sqrt{2}}(01\rangle + 11\rangle)$
U _{i2}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\varphi'_{U_{i2}}} 01\rangle + e^{i\varphi''_{U_{i2}}} i 11\rangle)$
H ₂	$\frac{1}{2}(e^{i\varphi'_{U_{i2}}} (00\rangle - 01\rangle) + e^{i\varphi''_{U_{i2}}} (i 10\rangle - i 11\rangle))$
CNOT ₂	$\frac{1}{2}(e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{00})} 00\rangle - e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{01})} 01\rangle - e^{i(\varphi''_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{10})} i 10\rangle + e^{i(\varphi''_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{11})} i 11\rangle)$
D ₁	$\frac{1}{2}(e^{i\varphi'_{D_1}} (00\rangle - i 10\rangle) + e^{i\varphi''_{D_1}} (- 01\rangle + i 11\rangle))$
CNOT ₁	$\frac{1}{2}(e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{00})} 00\rangle + e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{01})} i 01\rangle - e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{10})} i 10\rangle - e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{11})} 11\rangle)$
D ₂	$\frac{1}{2}(e^{i\varphi'_{D_2}} (00\rangle + i 01\rangle) + e^{i\varphi''_{D_2}} (-i 10\rangle - 11\rangle))$
CNOT ₂	$\frac{1}{2}(e^{i(\varphi'_{D_2} + \varphi_{C_2}^{00})} 00\rangle + e^{i(\varphi'_{D_2} + \varphi_{C_2}^{01})} i 01\rangle - e^{i(\varphi''_{D_2} + \varphi_{C_2}^{10})} 10\rangle - e^{i(\varphi''_{D_2} + \varphi_{C_2}^{11})} i 11\rangle)$
D ₁₂	$\frac{1}{2}e^{i\varphi_g} (00\rangle + i 01\rangle - 10\rangle - i 11\rangle)$

Tabelle 10.4: Wirkung der Quantengatter und *Delays* (Phasenkorrelation ausschließlich eines bestimmten Qubits) in der alternativen, robusten QFT₄-Sequenz, ausgehend von den Standard-Basiszuständen $|10\rangle$ und $|11\rangle$. Ohne die zusätzlich erzeugten Phasen $e^{i\varphi_k}$ gelesen, ergibt sich die QFT₄ zusammengesetzt aus basissatzunabhängigen Quantengattern (siehe Tabelle 6.4).

	Qubit-Basiszustand
Gatter	$ 10\rangle$
H ₁	$\frac{1}{\sqrt{2}}(00\rangle - 10\rangle)$
U _{i2}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\varphi'_{U_{i2}}} 00\rangle - e^{i\varphi''_{U_{i2}}} 10\rangle)$
H ₂	$\frac{1}{2}(e^{i\varphi'_{U_{i2}}} (00\rangle + 01\rangle) - e^{i\varphi''_{U_{i2}}} (10\rangle + 11\rangle))$
CNOT ₂	$\frac{1}{2}(e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{00})} 00\rangle + e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{01})} 01\rangle + e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{10})} 10\rangle - e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{11})} 11\rangle)$
D ₁	$\frac{1}{2}(e^{i\varphi'_{D_1}} (00\rangle - 10\rangle) + e^{i\varphi''_{D_1}} (01\rangle - 11\rangle))$
CNOT ₁	$\frac{1}{2}(e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{00})} 00\rangle - e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{01})} 01\rangle - e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{10})} 10\rangle + e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{11})} 11\rangle)$
D ₂	$\frac{1}{2}(e^{i\varphi'_{D_2}} (00\rangle - 01\rangle) - e^{i\varphi''_{D_2}} (10\rangle - 11\rangle))$
CNOT ₂	$\frac{1}{2}(e^{i(\varphi'_{D_2} + \varphi_{C_2}^{00})} 00\rangle - e^{i(\varphi'_{D_2} + \varphi_{C_2}^{01})} 01\rangle + e^{i(\varphi'_{D_2} + \varphi_{C_2}^{10})} 10\rangle - e^{i(\varphi'_{D_2} + \varphi_{C_2}^{11})} 11\rangle)$
D ₁₂	$\frac{1}{2}e^{i\varphi_g} (00\rangle - 01\rangle + 10\rangle - 11\rangle)$
Gatter	$ 11\rangle$
H ₁	$\frac{1}{\sqrt{2}}(01\rangle - 11\rangle)$
U _{i2}	$\frac{1}{\sqrt{2}}(e^{i\varphi'_{U_{i2}}} 01\rangle - e^{i\varphi''_{U_{i2}}} i 11\rangle)$
H ₂	$\frac{1}{2}(e^{i\varphi'_{U_{i2}}} (00\rangle - 01\rangle) - e^{i\varphi''_{U_{i2}}} (i 10\rangle - i 11\rangle))$
CNOT ₂	$\frac{1}{2}(e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{00})} 00\rangle - e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{01})} 01\rangle + e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{10})} i 10\rangle - e^{i(\varphi'_{U_{i2}} + \varphi_{C_2}^{11})} i 11\rangle)$
D ₁	$\frac{1}{2}(e^{i\varphi'_{D_1}} (00\rangle + i 10\rangle) - e^{i\varphi''_{D_1}} (01\rangle + i 11\rangle))$
CNOT ₁	$\frac{1}{2}(e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{00})} 00\rangle - e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{01})} i 01\rangle + e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{10})} i 10\rangle - e^{i(\varphi'_{D_1} + \varphi_{C_1}^{11})} 11\rangle)$
D ₂	$\frac{1}{2}(e^{i\varphi'_{D_2}} (00\rangle - i 01\rangle) + e^{i\varphi''_{D_2}} (i 10\rangle - 11\rangle))$
CNOT ₂	$\frac{1}{2}(e^{i(\varphi'_{D_2} + \varphi_{C_2}^{00})} 00\rangle - e^{i(\varphi'_{D_2} + \varphi_{C_2}^{01})} i 01\rangle - e^{i(\varphi'_{D_2} + \varphi_{C_2}^{10})} 10\rangle + e^{i(\varphi'_{D_2} + \varphi_{C_2}^{11})} i 11\rangle)$
D ₁₂	$\frac{1}{2}e^{i\varphi_g} (00\rangle - i 01\rangle - 10\rangle + i 11\rangle)$

Tabelle 10.5: Vergleich der *Delay*-Zeiten in den zwei alternativen Realisierungen der Zwei-Qubit Quanten-Fourier-Transformation.

QFT ₄	T [fs]	robuste QFT ₄	T [fs]
U _{i11}	1000.7	U _{i2}	1024.5
D ₁₂ (CNOT ₂)	2428.7	D ₁	2421.3
D ₁₂ (CNOT ₁)	3626.5	D ₂	3600.1
D ₁₂ (CNOT ₂)	2428.7	D ₁₂	2428.5
$\sum T_{Delay}$	9474.5	$\sum T_{Delay}$	9474.4

B Anhang zum Kapitel Molekulare Brücken

Quantenchemie zum Octatetrain

Tabelle 10.6: Vergleich der Optimierungsrechnungen mit verschiedenen Methoden und Literatur [186] (kursiv). Die Energieangaben sind auf 2 cm^{-1} genau. Die optimierten Bindungslängen wurden wie in der Literatur angegeben auf die dritte Nachkommastelle gerundet.

Methode	Energie [a.u.]	Bindungsabstand [\AA] / Ende, Mitte			
		C-C E	C-C M	C \equiv C E	C \equiv C M
<i>B3LYP/cc-pVTZ [186]</i>	–	<i>1.352</i>	<i>1.343</i>	<i>1.208</i>	<i>1.219</i>
RHF/3-21G	-302.176166	1.369	1.362	1.191	1.193
B3LYP/6-31G	-305.7371464	1.357	1.349	1.221	1.231
B3LYP/6-31G(d,p)	-305.803610	1.357	1.348	1.216	1.227
B3LYPW91/6-31G(d,p)	-305.667330	1.355	1.347	1.216	1.228
BP86/6-31G(d,p)	-305.800892	1.352	1.342	1.231	1.245
B3P86/6-31G(d,p)	-306.675993	1.354	1.345	1.216	1.227
MP2/6-31G(d,p)	-304.866386	1.363	1.355	1.229	1.239

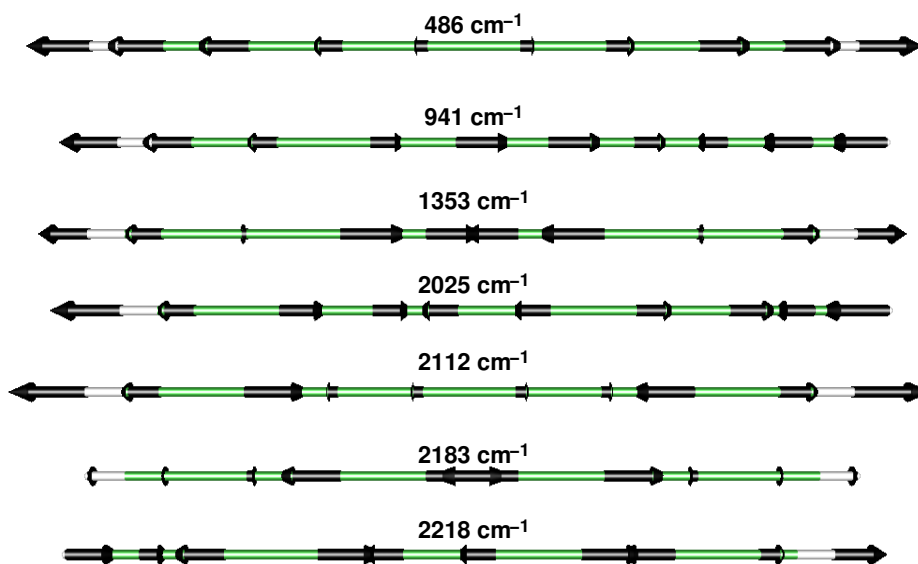


Abbildung 10.8: Auslenkungsvektoren der CC-Streck-Normalmoden der Octatetrain-Brücke (Gaussian03 bp86/6-31G(d,p)-Werte skaliert mit einem Faktor 10).

Tabelle 10.7: Vergleich der Normalmodenanalyse von Octatetrain mit verschiedenen Methoden, sowie Werten in der Literatur [186] (kursiv). Die Normalmoden mit Π -Symmetrie sind jeweils zweifach entartet (Biege-Moden). Die für die quantenchemische Berechnung der Potentiale in Kapitel 8 verwendete Methode ist fett gekennzeichnet, die Frequenzen der für die Octatetrain-Kohlenstoff-Kette relevanten CC-Streck-Normalmoden zusätzlich in kursiv.

Methoden	Frequenz [cm^{-1}]				
Symmetrie	Π_g				
<i>BP86/cc-pVTZ [186]</i>	<i>163</i>	<i>438</i>	<i>510</i>	<i>586</i>	
B3LYP/6-31G	164	558	715	1390	
B3LYP/6-31G(d,p)	177	559	631	937	
B3LYPW91/6-31G(d,p)	175	551	650	923	
BP86/6-31G(d,p)	171	524	556	837	
B3P86/6-31G(d,p)	176	555	654	943	
MP2/6-31G(d,p)	180	447	553	–	
Symmetrie	Π_u				
<i>BP86/cc-pVTZ [186]</i>	<i>62</i>	<i>284</i>	<i>492</i>	<i>585</i>	
B3LYP/6-31G	58	283	659	873	
B3LYP/6-31G(d,p)	68	315	607	748	
B3LYPW91/6-31G(d,p)	67	310	623	749	
BP86/6-31G(d,p)	66	302	534	685	
B3P86/6-31G(d,p)	67	313	624	762	
MP2/6-31G(d,p)	67	334	556	–	
Symmetrie	Σ_g				
<i>BP86/cc-pVTZ [186]</i>	<i>481</i>	<i>1338</i>	<i>2099</i>	<i>2168</i>	<i>3391</i>
B3LYP/6-31G	489	1354	2188	2303	3505
B3LYP/6-31G(d,p)	490	1355	2192	2272	3487
B3LYPW91/6-31G(d,p)	493	1363	2198	2284	3493
BP86/6-31G(d,p)	486	1353	2112	2183	3412
B3P86/6-31G(d,p)	494	1367	2202	2289	3497
MP2/6-31G(d,p)	479	1329	2103	2178	3530
Symmetrie	Σ_u				
<i>BP86/cc-pVTZ [186]</i>	<i>933</i>	<i>2018</i>	<i>2205</i>	<i>3390</i>	
B3LYP/6-31G	945	2102	2312	3505	
B3LYP/6-31G(d,p)	949	2116	2298	3487	
B3LYPW91/6-31G(d,p)	954	2118	2307	3493	
BP86/6-31G(d,p)	941	2025	2218	3411	
B3P86/6-31G(d,p)	957	2122	2312	3497	
MP2/6-31G(d,p)	929	2019	2208	3530	

Schwingungseigenzustände der 1D und 2D Potentiale

Tabelle 10.8: Energien der ersten 14 Eigenzustände in 1D Potentialen der Octatetraim-Lokalmoden R_A bis R_E .

Bindung	R_A	R_B	R_D	R_E
Knoten	Energie E-E ₀ [cm ⁻¹]			
0 (E ₀)	995	771	757	1035
1	1975	1528	1501	2054
2	3930	3036	2982	4087
3	5866	4526	4446	6102
4	7783	5998	5982	8097
5	9681	7452	7321	10073
6	11557	8888	8732	12028
7	13440	10306	10125	13979
8	15250	11707	11501	15878
9	17312	13090	12851	17946
10	18946	14456	14132	19717
11	21697	15806	15232	22354
12	22932	17141	16262	23780
13	26840	18474	17472	27492

Tabelle 10.9: Eigenenergien der untersten Eigenzustände in den 2D Potentialflächen benachbarter CC-Bindungen der Octatetraim-Kette. n_s bezeichnet die Knoten in der symmetrischen, n_a die Knoten in der asymmetrischen Streckschwingung.

2D System NN	$R_A R_B$	$R_C R_D$	$R_D R_E$
$(n_s n_a)$	Energie E-E ₀ [cm ⁻¹]		
(00) (E ₀)	1687	1677	1712
(01)	1235	1212	1228
(10)	2110	2113	2167
(02)	2465	2419	2450
(11)	3332	3312	3382
(03)	3689	3621	3667
(20)	4203	4208	4317
(12)	4549	4505	4591
(04)	4907	4817	4879
(21)	5413	5394	5519
(13)	5760	5693	5794
(05)	6120	6008	6086
(30)	6279	6287	6450

Tabelle 10.10: Eigenenergien der 2D Potentialflächen übernächster CC-Bindungen der Octatetrain-Kette. n_s bezeichnet die Knoten in der symmetrischen, n_a die Knoten in der asymmetrischen Streckschwingung.

2D System N1N	$R_A R_C$	$R_B R_D$	$R_C R_E$
$(n_s n_a)$	Energie E-E ₀ [cm ⁻¹]		
(00) (E ₀)	1989	1528	2029
(01)	1937	1487	1961
(10)	2010	1540	2064
(02)	3863	2961	3907
(11)	3927	3013	4016
(20)	4009	3068	4113
(03)	5777	4422	5835
(12)	5833	4477	5955
(21)	5909	4526	6054
(30)	5999	4587	6149
(04)	7681	5867	7747
(13)	7727	5933	7879
(22)	7797	5974	7983
(31)	7882	6030	8076

Tabelle 10.11: Eigenenergien der 2D Potentialflächen der N2N- und N3N-Systeme der Octatetrain-CC-Kette. n_s bezeichnet die Knoten in der symmetrischen, n_a die Knoten in der asymmetrischen Streckschwingung.

2D System N2N	$R_A R_D$	$R_B R_E$	2D System N3N	$R_A R_E$
$(n_s n_a)$	Energie E-E ₀ [cm ⁻¹]		$(n_s n_a)$	E-E ₀ [cm ⁻¹]
(00) (E ₀)	1752	1806	(00)	2029
(01)	1500	1527	(01)	1973
(10)	1975	2054	(10)	2054
(02)	2982	3036	(02)	3928
(11)	3476	3582	(11)	4026
(20)	3931	4089	(20)	4089
(03)	4445	4526	(03)	5863
(12)	4958	5091	(12)	5980
(21)	5433	5618	(21)	6059
(30)	5869	5999	(30)	6107
(04)	5892	6105	(04)	7781
(13)	6423	6583	(13)	7916
(22)	6916	7128	(22)	8012
(05)	7321	7453	(31)	8072

Literatur

- [1] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*, J. Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000).
- [2] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus und K. Kompa, *Whither the Future of Controlling Quantum Phenomena?*, Science **288**, 824 (2000).
- [3] D. J. Tannor, V. Kazakov und V. Orlov, *Time Dependent Quantum Molecular Dynamics*, Kap. Control of photochemical branching: novel procedures for finding optimal pulses and global upper bounds, S. 347ff, Plenum, New York (1992).
- [4] W. Zhu, J. Botina und H. Rabitz, *Rapidly convergent iteration methods for quantum optimal control of population*, J. Chem. Phys. **108**, 1953 (1998).
- [5] R. Feynman, *Simulating physics with computers*, Int. J. Theor. Physics **21**, 467 (1982).
- [6] D. Deutsch, *Quantum Theory, the Church-Turing principle and the universal quantum computer*, Proc. Roy. Soc. London A **400**, 97 (1985).
- [7] J. I. Cirac und P. Zoller, *Quantum Computations with Cold Trapped Ions*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4091 (1995).
- [8] 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).
- [9] C. M. Tesch und R. de Vivie-Riedle, *Quantum Computation with Vibrationally Excited Molecules*, Phys. Rev. Lett. **89** (2002).
- [10] S. Bose, *Quantum Communication through an Unmodulated Spin Chain*, Phys. Rev. Lett. **91**, 207901 (2003).
- [11] M. Christandl, N. Datta, A. Ekert und A. J. Landahl, *Perfect State Transfer in Quantum Spin Networks*, Phys. Rev. Lett. **92**, 187902 (2004).

- [12] D. Kosloff und R. Kosloff, *A Fourier Method Solution for the Time Dependent Schrödinger Equation as a Tool in Molecular Dynamics*, J. Comput. Phys. **52**, 35 (1983).
- [13] R. Kosloff, *Time-Dependent Quantum-Mechanical Methods for Molecular Dynamics*, J. Phys. Chem. **92**, 2087 (1988).
- [14] 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).
- [15] K. Sundermann, *Parallele Algorithmen zur Quantendynamik und optimalen Laserpulssteuerung chemischer Reaktionen*, Doktorarbeit, Freie Universität Berlin (1998).
- [16] J. Manz, K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle, *Quantum Optimal Control Strategies for Photoisomerization via Electronically Excited States*, Chem. Phys. Lett. **290**, 415 (1998).
- [17] J.-C. Diels und W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena*, Kap. 1, Optics and Photonics, Academic Press, Inc., San Diego (1995).
- [18] 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).
- [19] 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. A. B **14**, 935 (1997).
- [20] V. Wong und I. A. Walmsley, *Ultrashort-pulse characterization from dynamic spectrograms by iterative phase retrieval*, J. Opt. Soc. Am. B **14**, 944 (1997).
- [21] 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).
- [22] 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(R) (2002).
- [23] W. S. Warren, H. Rabitz und M. Dahleh, *Coherent Control of Quantum Dynamics: The Dream is Alive*, Science **259**, 1581 (1993).
- [24] P. Brumer und M. Shapiro, *Laser Control of Chemical Reactions*, Scientific American **3**, 34 (1995).

- [25] A. M. Weiner, D. E. Leaird, J. S. Patel und J. R. Wullert II, *Programmable shaping of femtosecond optical pulses by use of 128-element liquid crystal phase modulator*, IEEE Journal of Quantum Electronics **28**, 908 (1992).
- [26] A. M. Weiner, *Femtosecond optical pulse shaping and processing*, Prog. Quant. Electr. **19**, 161 (1986).
- [27] 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).
- [28] 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).
- [29] T. Brixner, N. H. Damrauer, P. Niklaus und G. Gerber, *Photosensitive adaptive femtosecond quantum control in the liquid phase*, Nature **414**, 57 (2001).
- [30] 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).
- [31] 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).
- [32] J. L. White, B. J. Pearson und P. H. Bucksbaum, *Extracting quantum dynamics from genetic learning algorithms through principal control analysis*, quant-ph/0401018 (2004).
- [33] W. Wohlleben, T. Buckup, J. L. Herek und M. Motzkus, *Coherent Control for Spectroscopy and Manipulation of Biological Dynamics*, ChemPhysChem **6**, 850 (2005).
- [34] D. Tannor und S. A. Rice, *Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution*, J. Chem. Phys. **83**, 5013 (1985).
- [35] 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).
- [36] T. Hornung, *Optimal control with ultrashort laser pulses: Theory and experiment*, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München (2002).
- [37] K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle, *Extensions to quantum control algorithms and applications to special problems in state selective molecular dynamics*, J. Chem. Phys. **110**, 1896 (1999).

- [38] D. M. Greenberger, M. A. Horne und A. Zeilinger, *Multiparticle Interferometry and The Superposition Principle*, Physics Today (1993).
- [39] P. W. Shor, *Algorithms for Quantum Computation: Discrete Logarithms and Factoring*, Proceedings of the 34th Annual Symposium on the Foundations of Computer Science (IEEE Computer Society Press, Los Alamitos S. 124 (1994).
- [40] D. Deutsch und R. Josza, *Rapid solution of problems by quantum computation*, Proc. Roy. Soc. London A **74**, 553 (1992).
- [41] L. K. Grover, *A fast quantum mechanical algorithm for database search*, Proceedings of the 28th ACM Symposium of Computing, Philadelphia (1996).
- [42] P. W. Shor, *Polynomial-time Algorithms for Prime Factorization and Discrete Logarithms on a Quantum Computer*, SIAM Journal on Computing **26**, 1484 (1997).
- [43] S. Somaroo, C. H. Tseng an T. F. Havel, R. Laflamme und D. G. Cory, *Quantum Simulations on a Quantum Computer*, Phys. Rev. Lett **82**, 5381 (1999).
- [44] T. Jennewein, C. Simon, G. Weihs, H. Weinfurter und A. Zeilinger, *Quantum Cryptography with Entangled Photons*, Phys. Rev. Lett. **84**, 4729 (2000).
- [45] A. Poppe, A. Fedrizzi, R. Ursin, H. R. Böhm, T. Lorünser, O. Maurhardt, M. Peev, M. Suda, C. Kurtsiefer, H. Weinfurter, T. Jennewein und A. Zeilinger, *Practical quantum key distribution with polarization entangled photons*, Optics Express **12**, 3865 (2004).
- [46] M. D. Barrett, J. Chiaverini, T. Schaetz, J. Britton, W. M. Itano, J. D. Jost, E. Knill, C. Langer, D. Leibfried, B. Ozeri und D. J. Wineland, *Deterministic quantum teleportation with atomic qubits*, Nature **429**, 737 (2004).
- [47] K. J. Resch, M. Lindenthal, B. Blauensteiner, H. R. Böhm, A. Fedrizzi, C. Kurt-siefer, A. Poppe, T. Schmitt-Manderbach, M. Taraba, R. Ursin, P. Walther, H. Weier, H. Weinfurter und A. Zeilinger, *Distributing entanglement and single photons through an intra-city, free-space quantum channel*, Optics Express **13**, 202 (2005).
- [48] P. Trojek, C. Schmid, M. Bourennane, C. Brukner, M. Żukowski und H. Weinfurter, *Experimental quantum communication complexity*, Phys. Rev. A **72**, 05030(R) (2005).
- [49] D. Stucki, N. Gisin, O. Guinnard, G. Ribordy und H. Zbinden, *Quantum Key Distribution over 67 km with a plug&play system*, N. J. Phys. **4** (2002).

- [50] H. de Riedmatten, I. Marcikic, W. Tittel, H. Zbinden, D. Collins und N. Gisin, *Long Distance Quantum Teleportation in a Quantum Relay Configuration*, Phys. Rev. Lett. **92**, 047904 (2004).
- [51] J. A. Jones und M. Mosca, *Implementation of a quantum algorithm on a nuclear magnetic resonance quantum computer*, J. Chem. Phys. **109**, 1648 (1998).
- [52] L. M. K. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, C. S. Yannoni, M. H. Sherwood und I. L. Chuang, *Experimental realization of Shor's quantum factoring algorithm using nuclear magnetic resonance*, Nature **414**, 883 (2001).
- [53] 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).
- [54] 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).
- [55] Quantum Information and Technology Experts Panel, *A Quantum Information Science and Technology Roadmap*, Techn. Ber, ARDA (2002), Report of the Quantum Information and Technology Experts Panel.
- [56] J. P. Barnes und W. S. Warren, *Automatic Quantum Error Correction*, Phys. Rev. Lett. **85**, 856 (2000).
- [57] J. Chiaverini, D. Leibfried, T. Schaetz, M. D. Barrett, R. B. Blakestad, J. Britton, W. M. Itano, J. D. Jost, E. Knill, C. Langer, R. Ozeri und D. J. Wineland, *Realization of quantum error correction*, Nature **432**, 602 (2004).
- [58] 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).
- [59] D. P. DiVincenzo, *Quantum Computation*, Science **5234**, 255 (1995).
- [60] R. Raussendorf, D. E. Browne und H.-J. Briegel, *Measurement-based quantum computation on cluster states*, Phys. Rev. A **68**, 022312 (2003).
- [61] 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“, S. 163–176, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2000).
- [62] 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*, Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition Jointly with the 17th European Frequency and Time Forum S. 68–71 (2003).

- [63] D. Jaksch, H.-J. Briegel, J. I. Cirac, C. W. Gardiner und P. Zoller, *Entanglement of Atoms via Cold Collisions*, Phys. Rev. Lett. **82**, 1975 (1999).
- [64] 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).
- [65] 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).
- [66] 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).
- [67] D. Kielpinski, C. Monroe und J. Wineland, *Architecture for a large-scale ion-trap quantum computer*, Nature (2002).
- [68] 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**, 06502 (2005).
- [69] 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).
- [70] D. G. Cory, A. F. Fahmy und T. F. Havel, *Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **94**, 1634 (1997).
- [71] R. Marx, A. F. Fahmy, J. M. Myers, W. Bermel und S. J. Glaser, *Realization of a 5-Bit NMR Quantum Computer using a New Molecular Architecture*, Phys. Rev. A **62** (2000).
- [72] J. A. Jones, *NMR quantum computation*, Prog. NMR Spectrosc. **38**, 325 (2001).
- [73] D. E. Chang, L. M. K. Vandersypen und M. Steffen, *NMR implementation of a building block for scalable quantum computation*, Chem. Phys. Lett. **338**, 337 (2001).
- [74] Y. S. Weinstein, M. A. Pravia, E. M. Fortunato, S. Lloyd und D. G. Cory, *Implementation of the Quantum Fourier Transform*, Phys. Rev. Lett. **86**, 1889 (2001).
- [75] G. M. Leskowitz, N. Ghaderi, R. A. Olsen und L. J. Mueller, *Three-qubit nuclear magnetic resonance quantum information processing with a single-crystal solid*, J. Chem. Phys. **119**, 1643 (2003).

- [76] N. Khaneja, R. Brockett und S. Glaser, *Time optimal control in spin systems*, Phys. Rev. A **63**, 032308 (2001).
- [77] N. Khaneja, S. J. Glaser und R. Brockett, *Sub Riemannian geometry and time optimal control of three spin systems: Quantum gates and coherence transfer*, Phys. Rev. A **65**, 032301 (2002).
- [78] N. Khaneja, F. Kramer und S. J. Glaser, *Optimal Experiments for Maximizing Coherence Transfer Between Coupled Spins*, J. Magn. Reson. **173**, 116 (2005).
- [79] T. Schulte-Herbrüggen, A. Spörl, N. Khaneja und S. J. Glaser, *Optimal Control-Based Efficient Synthesis of Building Blocks of Quantum Algorithms Seen in Perspective from Network Complexity towards Time Complexity*, quant-ph/0502104 (2005).
- [80] P. Zanardi und F. Rossi, *Quantum Information in Semiconductors: Noiseless Encoding in a Quantum-Dot-Array*, Phys. Rev. Lett. **81**, 4752 (1998).
- [81] E. Biolatti, R. C. Iotti, P. Zanardi und F. Rossi, *Quantum Information Processing with Semiconductor Macroatoms*, Phys. Rev. Lett. **85**, 5647 (2000).
- [82] 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).
- [83] G. Burkard, H.-A. Engel und D. Loss, *Spintronics and Quantum Dots for Quantum Computing and Quantum Communication*, Fortschr. Phys. **48**, 965 (2000).
- [84] D. D. Awschalom, D. Loss und N. Samarth (Hrsg.), *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*, NanoScience and Technology, Springer-Verlag (2002).
- [85] V. Cerletti, W. A. Coish, O. Gywat und D. Loss, *Recipes for spin-based quantum computing*, Nanotechnology **16**, R27 (2005).
- [86] Y. Makhlin, G. Schön und A. Shnirman, *Josephson-junction qubits with controlled couplings*, Nature **398**, 305 (1999).
- [87] 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).
- [88] 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).
- [89] J. M. Raimond, M. Brune und S. Haroche, *Manipulating quantum entanglement with atoms and photons in a cavity*, Rev. Mod. Phys. **73**, 565 (2001).

- [90] 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**, 23405 (2003).
- [91] D. DeMille, *Quantum computation with trapped polar molecules*, Phys. Rev. Lett. **88** (2002).
- [92] P. O. Schmidt, T. Rosenband, C. Langer, W. M. Itano, J. C. Bergquist und D. J. Wineland, *Spectroscopy Using Quantum Logic*, Science **309**, 749 (2005).
- [93] 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).
- [94] R. Zadoyan, D. Kohen, D. A. Lidar und V. A. Apkarian, *The manipulation of massive ro-vibronic superpositions using time-frequency-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering (TFRCARS): from quantum control to quantum computing*, Chem. Phys. **266**, 323 (2001).
- [95] Z. Bihary, D. R. Glenn, D. A. Lidar und V. A. Apkarian, *An implementation of the Deutsch-Jozsa algorithm on molecular vibronic coherences through four-wave mixing: a theoretical study*, Chem. Phys. Lett. **360**, 459 (2002).
- [96] 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 superpositions*, Phys. Rev. A **66**, 062316 (2002).
- [97] 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).
- [98] D. Babikov, *Accuracy of gates in a quantum computer based on vibrational eigenstates*, J. Chem. Phys. **121**, 7577 (2004).
- [99] C. M. Tesch, K.-L. Kompa und R. de Vivie-Riedle, *Design of optimal infrared femtosecond laser pulses for the overtone excitation of acetylene*, Chem. Phys. **267**, 173 (2001).
- [100] C. M. Tesch und R. de Vivie-Riedle, *Vibrational molecular quantum computing: Basis set independence and theoretical realization of the Deutsch-Jozsa algorithm*, J. Chem. Phys. **121**, 12158 (2004).
- [101] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, J. T. O. Farkas, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo,

- S. Clifford, J. Ockerski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fo, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Head-Gorden, E. S. Replogle und J. A. Pople, *Gaussian98, Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).
- [102] C. M. Tesch, *Entwicklung von Molekularem Quantencomputing*, Doktorarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2002).
- [103] U. Troppmann, *Molekulares Quantencomputing: Quantengatter im 2D-/3D-Modellsystem Acetylen*, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München (2002).
- [104] U. Troppmann, C. M. Tesch und R. de Vivie-Riedle, *Preparation and addressability of molecular vibrational qubit states in the presence of anharmonic resonance*, Chem. Phys. Lett. **378**, 273 (2003).
- [105] 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).
- [106] 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*, Optics Letters (2006), Preprint Version.
- [107] T. Witte, D. Zeidler, D. Proch, K.-L. Kompa und M. Motzkus, *Programmable amplitude and phase modulated fs laser pulses in the mid-infrared*, Opt. Lett. **27**, 131 (2002).
- [108] H.-S. Tan, E. Schreiber und W. S. Warren, *High-resolution indirect pulse shaping by parametric transfer*, Opt. Lett. **27**, 439 (2002).
- [109] 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).
- [110] B. Korff, U. Troppmann, K. Kompa und R. de Vivie-Riedle, *Manganese-pentacarbonyl-bromide as candidate for a molecular qubit system operated in the infrared regime*, J. Chem. Phys. **123**, 244509 (2005).
- [111] 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).
- [112] C. Gollub, *Molekulares Quantencomputing: Effekte molekularer Eigenschaften anhand analytischer parametrisierter Modellpotentiale*, Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität, München (2005).

- [113] M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh (Hrsg.), *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995).
- [114] S. B. Rai und P. K. Srivastava, *Overtone spectroscopy of butanol*, *Spectrochim. Acta Part A* **55**, 2793 (1999).
- [115] S. C. de Araujo und Y. Kawano, *Near-Infrared Spectra of Poyamide 6, Poly(vinyl chloride) and Polychlorotrifluorethylene*, *J. Appl. Polym. Sci.* **85**, 199 (2002).
- [116] N. Akai, Y. Katsumoto, K. Ohno und M. Aida, *Vibrational anharmonicity of acetic acid studied by matrix-isolation near-infrared spectroscopy and DFT calculation*, *Chem. Phys. Lett.* **413**, 367 (2005).
- [117] D. Rueda, O. V. Boyarkin und T. R. Rizzo, *Vibrational overtone spectroscopy of jet-cooled methanol from 5000 to 14000 cm^{-1}* , *J. Chem. Phys.* **122**, 044314 (2005).
- [118] P. Atkins, *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company, New York (1994).
- [119] V. Ramakrishna, M. V. Salapaka, M. Daleh, H. Rabitz und A. Peirce, *Controllability of molecular systems*, *Phys. Rev. A* **51**, 960 (1995).
- [120] J. P. Palao und R. Kosloff, *Quantum Computing by an Optimal Control Algorithm for Unitary Transformations*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 188301 (2002).
- [121] J. P. Palao und R. Kosloff, *Optimal control theory for unitary transformations*, *Phys. Rev. A* **68**, 062308 (2003).
- [122] D. Geppert und R. de Vivie-Riedle, *Velocity control of ultrafast reactions: manipulation of the nuclear wave packets momentum with phase-sensitive Optimal Control Theory*, *Chem. Phys. Lett.* **404**, 289 (2005).
- [123] M. A. Nielsen und I. L. Chuang (Hrsg.), *Quantum Computation and Quantum Information*, Cambridge University Press (2000).
- [124] P. von den Hoff, *Molekulares Quantencomputing: Erweiterung auf Multi-Qubit-Systeme und ergänzende Untersuchungen zur Phasenentwicklung*, Forschungs-Praktikum, Ludwig-Maximilians-Universität, München (2006).
- [125] A. Baltuška, T. Fuji und T. Kobayashi, *Controlling the Carrier-Envelope Phase of Ultrashort Light Pulses with Optical Parametric Amplifiers*, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 133901 (2002).
- [126] S. Adachi, P. Kumbhakar und T. Kobayashi, *Quasi-monocyclic near-infrared pulses with a stabilized carrier-envelope phase characterized by noncollinear cross-correlation frequency-resolved optical gating*, *Opt. Lett.* **29**, 1150 (2004).

- [127] S. Adachi und T. Kobayashi, *Carrier-envelope phase-controlled quantum interference in optical poling*, Phys. Rev. Lett. **94**, 153903 (2005).
- [128] H. Frauenfelder, S. G. Singer und P. G. Wolynes, *The Energy Landscapes and Motions of Proteines*, Science **254**, 1598 (1991).
- [129] K. Moritsugu, O. Miyashita und A. Kidera, *Vibrational Energy Transfer in a Protein Molecule*, Phys. Rev. Lett. **85**, 3970 (2000).
- [130] S. Alavi, B. Larade, J. Taylor, H. Guo und T. Seideman, *Current-triggered vibrational excitation in single-molecule transistors*, Chem. Phys. **281**, 293 (2002).
- [131] N. Agrait, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger und S. Vieira, *Electron transport and phonons in atomic wires*, Chem. Phys. **281**, 231 (2002).
- [132] H. Ness und A. J. Fisher, *Coherent electron injection and transport in molecular wires: inelastic tunneling and electron-phonon interactions*, Chem. Phys. **281**, 279 (2002).
- [133] H. M. Pastawski, L. E. F. F. Torres und E. Medina, *Electron-phonon interaction and electronic decoherence in molecular conductors*, Chem. Phys. **281**, 257 (2002).
- [134] A. Pecchia, M. Gheorghe, A. D. Carlo und P. Lugli, *Role of thermal vibrations in molecular wire conduction*, Phys. Rev. B. **68**, 235321 (2003).
- [135] A. Nitzan und M. A. Ratner, *Electron Transport in Molecular Wire Junctions*, Science **300**, 1384 (2003).
- [136] M. Cížek, M. Thoss und W. Domcke, *Theory of vibrationally inelastic electron transport through molecular bridges*, Phys. Rev. B **70**, 125406 (2004).
- [137] M. Gheorghe, R. Gutiérrez, N. Ranjan, A. Pecchia, A. D. Carlo und G. Cuniberti, *Vibrational effects in the linear conductance of carbon nanotubes*, Europhys. Lett. **71**, 438 (2005).
- [138] M. Tommasini, G. Zerbi, V. Chernyak und S. Mukamel, *Excited-State Molecular Dynamics Simulations of Conjugated Oligomers Using the Electronic Density Matrix*, J. Phys. Chem. A **105**, 7057 (2001).
- [139] A. Tortschanoff und S. Mukamel, *Pump-Probe Simulation Study of the Two-Exciton Manifold of Dendrimers*, J. Phys. Chem. A **106**, 7521 (2002).
- [140] E. Atas, Z. Peng und V. D. Kleiman, *Energy Transfer in Unsymmetrical Phenylene Ethynylene Dendrimers*, J. Phys. Chem. B **109**, 13553 (2005).

- [141] T. G. Goodson, *Optical excitations in organic dendrimers investigated by time-resolved and nonlinear optical spectroscopy*, Accounts of Chemical Research **38**, 99 (2005).
- [142] D. Schwarzer, P. Kutne, C. Schröder und J. Troe, *Intramolecular vibrational energy redistribution in bridged azulene-anthracene compounds: Ballistic energy transport through molecular chains*, J. Chem. Phys. **121**, 1754 (2004).
- [143] Z. Wang, A. Pakoulev und D. D. Plott, *Watching Vibrational Energy Transfer in Liquids with Atomic Spatial Resolution*, Science **296**, 2201 (2002).
- [144] D. Neuhauser, R. Baer und R. Kosloff, *Quantum soliton dynamics in vibrational chains: Comparison of fully correlated, mean field, and classical dynamics*, J. Chem. Phys. **118**, 5729 (2003).
- [145] A. Laubereau und W. Kaiser, *Vibrational dynamics of liquids and solids investigated by picosecond light pulses*, Rev. Mod. Phys. **50**, 607 (1978).
- [146] P. Hamm, M. Lim und R. M. Hochstrasser, *Structure of the Amide I Band of Peptides Measured by Femtosecond Nonlinear-Infrared Spectroscopy*, J. Phys. Chem. B **102**, 6123 (1998).
- [147] S. Woutersen, U. Emmerichs und H. J. Bakker, *Femtosecond Mid-IR Pump-Probe Spectroscopy of Liquid Water: Evidence for a Two-Component Structure*, Science **278**, 658 (1997).
- [148] D. Bingemann, M. P. Gorman, A. M. King und F. F. Crim, *Time-resolved vibrationally mediated photodissociation of HNO₃: Watching vibrational energy flow*, J. Chem. Phys. **107**, 661 (1997).
- [149] M. M. Heckscher, L. Sheps, D. Bingemann und F. F. Crim, *Relaxation of the C-H stretching fundamental vibrations of CHI₃, CH₂I₂, and CH₃I in solution*, J. Chem. Phys. **117**, 8917 (2002).
- [150] P. Hamm, M. Lim, W. F. DeGrado und R. M. Hochstrasser, *The two-dimensional IR nonlinear spectroscopy of a cyclic penta-peptide in relation to its three-dimensional structure*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **96**, 2036 (1999).
- [151] K. Okomura, A. Tokmakoff und Y. Tanimura, *Structural information from two-dimensional fifth-order Raman spectroscopy*, J. Chem. Phys. **111**, 492 (1999).
- [152] S. Woutersen und P. Hamm, *Isotope-edited two-dimensional vibrational spectroscopy of trialanine in aqueous solution*, J. Chem. Phys. **114**, 2727 (2001).
- [153] S. Woutersen, Y. Mu, G. Stock und P. Hamm, *Hydrogen-bond lifetime measured by time-resolved 2D-IR spectroscopy: N-methylacetamide in methanol*, Chem. Phys. **266**, 137 (2001).

- [154] S. Mukamel, *Multidimensional Femtosecond Correlation Spectroscopies of Electronic and Vibrational Excitations*, Annu. Rev. Phys. Chem. **51**, 691 (2000).
- [155] S. Mukamel und R. M. Hochstrasser (Edts.), *Special Issue on Multidimensional Spectroscopies*, Chem. Phys. **266** (2001).
- [156] O. Golonzka, M. Khalil, N. Demirdöven und A. Tokmakoff, *Vibrational Anharmonicities Revealed by Coherent Two-Dimensional Infrared-Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **86**, 2154 (2001).
- [157] M. T. Zanni und R. M. Hochstrasser, *Two-dimensional infrared spectroscopy: a promising new method for the time resolution of structures*, Curr. Opin. Struct. Biol. **11**, 516 (2001).
- [158] S. Woutersen und P. Hamm, *Structure Determination of Trialanine in Water Using Polarization Sensitive Two-Dimensional Vibrational Spectroscopy*, J. Phys. Chem. B **104**, 11316 (2000).
- [159] C. Scheurer und S. Mukamel, *Infrared analogs of heteronuclear nuclear magnetic resonance coherence transfer experiments in peptides*, J. Chem. Phys. **116**, 6803 (2002).
- [160] T. Brixner, F. J. García de Abajo, J. Schneider und W. Pfeiffer, *Nanoscopic Ultrafast Space-Time-Resolved Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **95**, 093901 (2005).
- [161] L. F. Santos und M. I. Dykman, *Two-particle localization and antiresonance in disordered spin and qubit chains*, Phys. Rev. B **68**, 214410 (2003).
- [162] V. Subrahmanyam, *Entanglement dynamics and quantum-state transport in spin chains*, Phys. Rev. A **69**, 034304 (2004).
- [163] L. F. Santos, *Entanglement versus chaos in disordered spin chains*, Phys. Rev. A **69**, 042304 (2004).
- [164] M. B. Plenio und F. L. Semião, *High efficiency transfer of quantum information and multiparticle entanglement generation in translation-invariant quantum chains*, N. J. Phys. **7** (2005).
- [165] K. Audenaert, J. Eisert, M. B. Plenio und R. F. Werner, *Entanglement properties of the harmonic chain*, Phys. Rev. A **66**, 042327 (2002).
- [166] M. B. Plenio, J. Hartley und J. Eisert, *Dynamics and manipulation of entanglement in coupled harmonic systems with many degrees of freedom*, N. J. Phys **6**, 36 (2004).
- [167] J. Eisert, M. B. Plenio, S. Bose und J. Hartley, *Towards Quantum Entanglement in Nanoelectromechanical Devices*, Phys. Rev. Lett. **93**, 190402 (2004).

- [168] J. S. Hutchinson, E. L. S. III und J. T. Hynes, *Quantum dynamics of energy transfer between bonds in coupled Morse oscillator systems*, J. Chem. Phys. **81**, 1314 (1984).
- [169] R. Marquardt und M. Quack, *The Wave Packet Motion and intramolecular vibrational redistribution in CHX_3 molecules under infrared multiphoton excitation*, J. Chem. Phys. **95**, 4854 (1991).
- [170] A. A. Stuchebrukhov und R. A. Marcus, *Theoretical study of intramolecular vibrational relaxation of acetylenic CH vibration for $v=1$ and 2 in large polyatomic molecules $(CX_3)_3YCCH$, where $X=H$ or D and $Y=C$ or Si* , J. Chem. Phys. **98**, 6044 (1993).
- [171] A. Beil, H. Hollenstein, O. L. A. Monti, M. Quack und J. Stohner, *Vibrational spectra and intramolecular vibrational redistribution in highly excited deuterobromochlorofluoromethane $CDBrClF$: Experiment and theory*, J. Chem. Phys. **113**, 2701 (2000).
- [172] J. Pochert, M. Quack, J. Stohner und M. Willeke, *Ab initio calculation and spectroscopic analysis of the intramolecular vibrational redistribution in 1,1,1,2-tetrafluoroiodoethane CF_3CHFI* , J. Chem. Phys. **113**, 2719 (2000).
- [173] C. Heidelberg, V. S. Vikhrenko, D. Schwarzer und J. Schroeder, *Molecular dynamics simulation of vibrational relaxation of highly excited molecules in fluids. II. Nonequilibrium simulation of azulene in CO_2 and Xe* , J. Chem. Phys. **110**, 5286 (1999).
- [174] P. H. Nguyen und G. Stock, *Nonequilibrium molecular-dynamics study of the vibrational energy relaxation of peptides in water*, J. Chem. Phys. **119**, 11350 (2003).
- [175] D. Antoniou und S. D. Schwartz, *Vibrational energy transfer in linear hydrocarbon chains: New quantum results*, J. Chem. Phys. (1995).
- [176] S. Mitra und S. D. Schwartz, *A mixed momentum-position space representation to study quantum vibrational energy transfer*, J. Chem. Phys. **104**, 7539 (1996).
- [177] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin und J. M. Tour, *Conductance of a Molecular Junction*, Science **278**, 252 (1997).
- [178] C. Joachim, J. K. Gimzewski und A. Aviram, *Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices*, Nature **408**, 541 (2000).
- [179] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor und H. v. Löhneysen, *Driving Current through Single Organic Molecules*, Phys. Rev. Lett. **88**, 176804 (2002).

- [180] R. A. Wassel und C. B. Gorman, *Eine molekulare Grundlage für die molekulare Elektronik*, Angew. Chem. **116**, 5230 (2004).
- [181] A. Harriman und R. Ziessel, *Making photoactive molecular-scale wires*, Chemical Communications **15**, 1707 (1996).
- [182] J. Stahl, J. C. Bohling, E. B. Bauer, T. B. Peters, W. Mohr, J. M. Martín-Alvarez, F. Hampel und J. A. Gladysz, *sp Carbon Chains Surrounded by sp³ Carbon Double Helices: A Class of Molecules that are Accessible by Self-Assembly and Models for „insulated“ Molecular-Scale Devices*, Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 1871 (2002).
- [183] K. T. Wong, Y. R. Lu und Y. L. Liao, *Synthesis and properties of pyrimidine-containing linear molecules*, Tetrahedron Letters **42**, 6341 (2001).
- [184] R. Juárez, R. Gómez, L. Segura und C. Seoane, *Synthesis and electrochemical characterization of donor-acceptor phenylazomethine dendrimers*, Tetrahedron Lett. **46**, 8861 (2005).
- [185] U. H. F. Bunz, *Synthesis and structure of PAEs*, Advances in Polymer Science **117**, 1 (2005).
- [186] V. Schettino, F. L. Gervasio, G. Cardini und P. R. Salvi, *Density functional calculation of structure and vibrational spectra of polyenes*, J. Chem. Phys. **110**, 3241 (1999).
- [187] A. Scemama, P. Chaquin, M.-C. Gazeau und Y. Bénilan, *Theoretical Study of the Structure and Properties of Polyynes and Monocyano- and Dicyanopolyynes: Predictions for Long Chain Compounds*, J. Phys. Chem. A **106**, 3828 (2002).
- [188] J. Neugebauer und M. Reiher, *Mode Tracking of Preselected Vibrations of One-Dimensional Molecular Wires*, J. Phys. Chem. A **108**, 2053 (2004).
- [189] J. P. Perdew, *Generalized gradient approximations for exchange and correlation - a look backward and forward*, Physica B **172**, 1 (1991).
- [190] L. J. Sham, *Density Functionals beyond the Local Approximation*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A **334**, 481 (1991).
- [191] M. Ernzerhof, J. P. Perdew und K. Burke, *Density functionals: Where do they come from, why do they work?*, Topics in Current Chemistry **180**, 1 (1996).
- [192] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, 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, H. 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, *Gaussian 03, Revision B.03*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (2003).
- [193] M. Lubner, *Quantenchemische und quantendynamische Untersuchungen am Octatetraen und Normalmodenanalyse an von Octatetraen abgeleiteten Verbindungen*, Forschungs-Praktikum, Ludwig-Maximilians-Universität München, Fakultät für Chemie und Pharmazie (2004).
- [194] M. Kowalewski, *Module zur quantendynamischen Behandlung von Octatetraen*, Forschungs-Praktikum, Ludwig-Maximilians-Universität München, Fakultät für Chemie und Pharmazie (2005).

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den letzten Jahren, während der Entstehung meiner Doktorarbeit auf die unterschiedlichste Weise unterstützt und damit zum Gelingen dieses Projekts beigetragen haben:

Zuallerst gilt mein Dank Prof. Regina de Vivie-Riedle, die es mir ermöglicht hat, über dieses interessante Thema zu promovieren. Ihre fachliche Betreuung durch Diskussionen, Ratschläge und Denkanstöße, und besonders auch ihr menschliches Engagement haben einen wesentlichen Teil zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen. Das mir entgegengebrachte Vertrauen, die vielen Konferenzen, auf denen ich meine Arbeit vorstellen konnte, und dass ich sie sogar auf einer Konferenz in den USA vertreten durfte, haben mich gefordert und gleichzeitig in meinem Vorankommen sehr unterstützt.

Bei allen alten, intermediären und neuen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe möchte ich mich für die tolle Atmosphäre, die Diskussionsbereitschaft und eine gute Zusammenarbeit, sowie den ein oder anderen leckeren Kuchen bedanken (von alt nach neu): Lukas, Angelika, Carmen, Thomas, Dorothee, Brigitte, Lena, Caroline, Judith, Tobi und Benny. Nicht zu vergessen sind dabei auch meine drei F-Praktikanten Markus, Markus und Philipp, und Marius, der seine Bachelorarbeit bei mir angefertigt hat. Es hat wirklich Spaß gemacht, mit Euch allen zu arbeiten!

Ganz besonders möchte ich mich bei Dorothee, meiner langjährigen Mitstreiterin, für die vielen wichtigen und konstruktiven Diskussionen und die gute Freundschaft bedanken, die das Arbeiten in schwierigeren Zeiten angenehmer gemacht hat.

Ein großes Extra-Dankeschön geht auch an Caroline, die mich durch ihre Diplomarbeit unterstützt hat.

Nicht zuletzt danke ich Brigitte, Caroline, Dorothee und Judith für die kritische Durchsicht des Manuskripts und ihre konstruktiven Vorschläge.

Meinen Eltern und Jens danke ich für die liebevolle Unterstützung, sowie für das Ertragen meiner Launen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Ulrike Troppmann
Geburtsdatum	13.07.1977
Geburtsort	München
Familienstand	ledig
Nationalität	deutsch

Schulabschluss

1996	Abitur, Allgemeine Hochschulreife Carl-Orff-Gymnasium, Unterschleißheim
------	--

Hochschulausbildung

1996 – 2002	Chemie-Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität, München
1998	Vordiplom in Chemie
2001	Hauptdiplom in Chemie
Sep. 2001 – März 2002	Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. R. de Vivie-Riedle am Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching <i>Molekulares Quantencomputing: Quantengatter im 2D/3D-Modellsystem Acetylen</i>
Juni 2002 – Feb. 2006	Anfertigung der Doktorarbeit bei Prof. R. de Vivie-Riedle an der Ludwig-Maximilians-Universität, München <i>Studien zur Realisierbarkeit von Molekularem Quantencomputing</i>