

# **Entwicklung von Molekularem Quantencomputing**

Dissertation  
an der Fakultät für Physik  
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Carmen M. Tesch**

München, 30.08.2002

1. Gutachterin: Prof. R. de Vivie-Riedle
2. Gutachter: Prof. J. von Delft

Tag der mündlichen Prüfung: 25.11.2002

# Zusammenfassung

Diese Dissertationsschrift ist dem Bereich des Quantencomputings zuzuordnen, einem Forschungsschwerpunkt der innovativen Quanteninformationstheorie. Dokumentiert wird die Entwicklung eines neuen Realisierungsansatzes auf dem Gebiet des Molekularen Quantencomputings in einem Ensemble. Bei diesem werden die Qubits mittels Molekülschwingungen definiert. Als Quantengatter dienen geformte Femtosekunden Laserpulse im Infrarot. Diese werden mit Hilfe der sog. Optimal Control Theorie berechnet. Die intramolekulare Wechselwirkung zwischen verschiedenen Qubits ist bei Molekularem Quantencomputing eine System-inhärente Eigenschaft, die sich in den Charakteristika der Schwingungseigenfunktionen ausdrückt. Die Wechselwirkung ist elektromagnetischer Natur und wird über die Bindungen im Molekül vermittelt.

Als zweidimensionales Modellsystem dient das Acetylenmolekül, dessen IR-aktive Moden der *cis*-Biegeschwingung und der asymmetrischen CH-Streckschwingung zur Definition der Qubits herangezogen werden. Die Berechnung der Potentialfläche sowie des Dipolmomentes des Moleküls erfolgt mittels *ab initio*-Methoden und enthält daher alle Informationen über molekulare Charakteristika der elektronischen und der Kernbewegung sowie ihrer Wechselwirkungen.

Der Deutsch-Katalog kann bei Molekularem Quantencomputing erfüllt werden: Der Präparationsschritt eines ausgewählten Anfangszustandes ist mit geformten Laserpulsen wahlweise möglich für die Fundamentalen, Obertöne und Kombinationsmoden. Zur Zustandsdetektion können Standardverfahren der Laserdiagnostik eingesetzt werden, wie beispielsweise LIF, SEP oder REMPI.

Ein universell einsetzbarer Satz von Quantengattern wurde mit Hilfe der Optimal Control Theorie berechnet, deren Funktional zu diesem Zweck auf ein Multi-Target Funktional erweitert wurde. Die erzielten Ausbeuten liegen je nach gewähltem Qubitsystem im Bereich von  $\geq 88\%$  bzw.  $\geq 94\%$ .

Bei den erhaltenen Quantengattern handelt es sich um geformte Laserpulse auf der Femtosekundenzeitskala. Eine Berechnung der Maskenfunktionen, dem Bindeglied zwischen Theorie und Experiment, ergab für sie eine handhabbare innere Komplexität.

Der intramolekulare Mechanismus der Quantengatter beruht auf einer zwischenzeitlichen Obertonanregung im Molekül, die einem Leiterschema folgt.

Weiterführende Untersuchungen wiesen die Basissatzunabhängigkeit der Quantengatter nach, und der Deutsch-Jozsa-Algorithmus wurde erfolgreich simuliert.

Als mögliche Quellen der Dekohärenz wurden Stöße zwischen Molekülen und Resonanzen untersucht. Stöße erweisen sich als vernachlässigbar, in anharmonischer Resonanz befindliche Schwingungseigenzustände können ebenfalls hochselektiv präpariert und kontrolliert werden. Dekohärenz ist also keine Kernschwierigkeit.

Molekulares Quantencomputing präsentiert sich somit insgesamt als neuer, realistischer und vielversprechender Ansatz, dessen experimenteller Realisierung man erwartungsvoll entgegenblicken darf.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Theoretischer Hintergrund</b>	<b>11</b>
2.1	Quantenchemie und ab initio Potentialflächen . . . . .	11
2.2	Stationäre Eigenfunktionen . . . . .	15
2.3	Quantendynamik . . . . .	17
2.4	Optimal Control-Theorie . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Quantencomputing</b>	<b>21</b>
3.1	Computing: vom Bit zum Qubit . . . . .	22
3.2	Realisierungsansätze . . . . .	23
3.3	Deutsch's Anforderungen an einen Quantencomputer . . . . .	24
3.4	Molekulares Quantencomputing . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Das Acetylen-Modell</b>	<b>29</b>
4.1	Bisheriger Kenntnisstand . . . . .	29
4.2	Koordinatenwahl . . . . .	31
4.3	Ab initio-Rechnungen . . . . .	33
4.3.1	2D-Potentialfläche . . . . .	33
4.3.2	Dipolmomentvektorfeld . . . . .	35
4.3.3	Schwingungseigenfunktionen . . . . .	36
<b>5</b>	<b>Zustandspräparation und Obertonanregung von Acetylen</b>	<b>39</b>
5.1	Optimierungspraxis . . . . .	39
5.2	Obertonanregung in der asymmetrischen CH-Streckschwingung . . . . .	40
5.2.1	Die optimierten Laserpulse . . . . .	40
5.2.2	Mechanismen der Obertonanregung . . . . .	46
5.2.3	Maskenfunktionen der optimierten Laserpulse . . . . .	49
<b>6</b>	<b>Erste logische Operationen</b>	<b>55</b>
6.1	Zwei-Qubit-System im Acetylen-Molekül . . . . .	55

6.2	Annäherung an eine Hadamard Transformation . . . . .	57
6.3	NOT-Operationen . . . . .	60
6.4	Phasenshifts . . . . .	62
6.5	Präparation verschränkter Zustände . . . . .	62
<b>7</b>	<b>Globale Quantengatter im Acetylen-Molekül: oberes Qubitsystem</b>	<b>67</b>
7.1	Das Multi-Target-Funktional . . . . .	67
7.2	Globale Quantengatter im oberen Qubit-System . . . . .	70
7.2.1	Globale Quantengatter im zweiten Qubit . . . . .	71
7.2.1.1	Hadamard-Gatter im zweiten Qubit . . . . .	71
7.2.1.2	NOT-Gatter im zweiten Qubit . . . . .	73
7.2.1.3	$\Pi$ -Gatter im zweiten Qubit . . . . .	75
7.2.1.4	CNOT-Gatter mit zweitem Qubit als Schaltqubit . . . . .	78
7.2.2	Globale Quantengatter im ersten Qubit . . . . .	82
7.2.2.1	Hadamard-Gatter im ersten Qubit . . . . .	82
7.2.2.2	NOT-Gatter im ersten Qubit . . . . .	84
7.2.2.3	$\Pi$ -Gatter im ersten Qubit . . . . .	84
7.2.2.4	CNOT-Gatter mit erstem Qubit als Schaltqubit . . . . .	87
<b>8</b>	<b>Globale Quantengatter im Acetylen-Molekül: unteres Qubitsystem</b>	<b>91</b>
8.1	Das untere Qubit-System . . . . .	91
8.2	Globale Quantengatter im unteren Qubit-System . . . . .	93
8.2.1	Globale Quantengatter im zweiten Qubit . . . . .	93
8.2.1.1	CNOT-Gatter mit zweitem Qubit als Schaltqubit . . . . .	93
8.2.1.2	Alternatives CNOT-Gatter (ACNOT) mit zweitem Qubit als Schaltqubit . . . . .	97
8.2.1.3	$\Pi$ -Gatter im zweiten Qubit . . . . .	100
8.2.1.4	NOT-Gatter im zweiten Qubit . . . . .	104
8.2.1.5	Hadamard-Gatter im zweiten Qubit . . . . .	104
8.2.2	Globale Quantengatter im ersten Qubit . . . . .	107
8.2.2.1	CNOT-Gatter mit erstem Qubit als Schaltqubit . . . . .	107
8.2.2.2	Alternatives CNOT-Gatter mit erstem Qubit als Schaltqubit	111
8.2.2.3	$\Pi$ -Gatter im ersten Qubit . . . . .	115
8.2.2.4	NOT-Gatter im ersten Qubit . . . . .	118
8.2.2.5	Hadamard-Gatter im ersten Qubit . . . . .	121
8.3	Fazit . . . . .	125
<b>9</b>	<b>Relative Phasenkontrolle und Basissatzunabhängigkeit</b>	<b>127</b>
9.1	Bedeutung der Phase nach dem Einsatz von Quantengattern . . . . .	127
9.2	Phasenentwicklung von Qubitzuständen . . . . .	129
9.3	Phasenkontrolle im Acetylen-Modell . . . . .	131
9.3.1	Phasenkorrigiertes $\Pi$ -Gatter . . . . .	131
9.3.2	Phasenkorrigiertes NOT-Gatter . . . . .	134

---

9.3.3	Phasenkorrigiertes ID-Gatter . . . . .	137
9.4	Basissatzunabhängigkeit . . . . .	141
<b>10</b>	<b>Der Deutsch-Jozsa-Algorithmus</b>	<b>145</b>
10.1	Theorie des Deutsch-Jozsa-Algorithmus . . . . .	145
10.2	Realisierung des Deutsch-Jozsa-Algorithmus im 2D-Acetylen-Modell . .	149
<b>11</b>	<b>Verluste und Dekohärenz</b>	<b>155</b>
11.1	Verluste durch unvollkommene Quantengatter . . . . .	155
11.2	Dekohärenz . . . . .	157
11.2.1	Zeitentwicklung von Superpositionszuständen . . . . .	157
11.2.2	Quellen der Dekohärenz . . . . .	160
<b>12</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>165</b>
<b>13</b>	<b>Anhang A</b>	<b>169</b>
13.1	Obertonanregung in der cis-Biegeschwingung . . . . .	169
13.1.1	Die optimierten Laserpulse . . . . .	169
13.1.2	Mechanismen der Obertonanregung . . . . .	173
13.1.3	Maskenfunktionen der optimierten Laserpulse . . . . .	176
<b>14</b>	<b>Anhang B</b>	<b>181</b>
	<b>Literatur</b>	<b>199</b>



# 1

## Einleitung

Begründet von Max Planck im Jahre 1900, erlebte die Quantenmechanik ihre erste große Blütezeit in der ersten Hälfte des vorangegangenen Jahrhunderts. Nachdem sie lange Jahre der reinen Grundlagenforschung zuzuordnen war, hielt sie in der jüngeren Vergangenheit Einzug in die technischen Errungenschaften unserer Zivilisation. In gewisser Weise gehört diese faszinierende Theorie mittlerweile zum technischen und kulturellen Allgemeingut einer ganzen Generation.

Dennoch ist die Quantenmechanik ein physikalisches Forschungsgebiet, das zu jeder Zeit den Geist - und die Gemüter - bewegt hat. Der Wunsch nach ihrem tieferen Verständnis ist in der Physikergemeinde tief verwurzelt und bis zum heutigen Tage nur unvollkommen erreicht.

Um zu einem besseren Verständnis quantenmechanischer Systeme zu gelangen, ist es hilfreich, sie zu simulieren. Solche Simulationen sind aufgrund der Quantenparallelität mit klassischen Mitteln äußerst aufwendig. Richard Feynman schlug deshalb vor, quantenmechanische Systeme selbst mit der ihnen innewohnenden Quantenparallelität und Verschränkung zu Simulationen heranzuziehen [19]. Allerdings hatte er an der praktischen Realisierbarkeit seines Vorschlages in naher Zukunft erhebliche Zweifel.

Kurze Zeit später gelangte auch der Physiker David Deutsch zur Quantenmechanik, und zwar auf seiner Suche nach einer universellen Rechenmaschine, die jedes endliche realisierbare System exakt simulieren könnte (strenge Church-Turing-Hypothese, [15]).

Die Bedeutung eines solchen Quantencomputers war somit erkannt. Und dennoch lag diese revolutionäre Idee zunächst brach. Es fehlten die entscheidenden Ideen zur Realisierung einer solchen Rechenmaschine.

Grundsätzlich gesucht war ein physikalisches System, mit dessen Hilfe die quantenmechanische Informationseinheit, das Qubit, kodiert werden konnte. Die größte Schwierigkeit bestand jedoch im Auffinden einer steuerbaren Wechselwirkung zwischen verschiedenen Qubits, um logische Operationen vornehmen zu können. Die Implementierung eines sog. universellen Satzes von Quantengattern garantierte die Ausführbarkeit eines jeden Quantenalgorithmus.

Im Jahre 1995 unterbreiteten I. Cirac und P. Zoller den ersten Vorschlag zur Realisierung eines Quantencomputers mittels Ionen in Paul-Fallen [11]. Der Bann war gebrochen: Zahl-

reiche weitere Vorschläge wurden seitdem erarbeitet und erste Experimente wurden durchgeführt. Die bekanntesten Ansätze beruhen auf Ionenfallen [11, 49], Hohlraum-Quantenelektrodynamik [8], NMR-Techniken [30, 43], Quantenpunkten [75] und Makroatomen [4].

Auch andere Zweige der Quantenmechanik erfuhren kürzlich einen ungeahnten Auftrieb. Gedankengänge, die vormals geradezu verpönt waren oder als unmöglich galten, wurden neu bzw. zu Ende gedacht. Ein Paradebeispiel hierfür ist die Entwicklung der Quantenteleportation [2, 6]. Aber auch die Quantenkryptographie zur abhörsicheren Übertragung von Nachrichten erlebte einen ungeahnten Innovationsschub [3]. Im Falle des Quantencomputings ist nach wie vor offen, welcher Ansatz letztlich die beste Realisierung erlaubt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Entwicklung eines neuen Ansatzes auf dem Gebiet des Molekularen Quantencomputings nachgezeichnet. Entstanden ist diese Idee nach Vorarbeiten auf dem Gebiet der Molekularen Reaktionskontrolle mit Hilfe von Femtosekunden Laserpulsen. Die sog. Femtochemie zählt zu den derzeit innovativsten Forschungsrichtungen. Einer ihrer Pioniere, A. Zewail, wurde für seine bahnbrechenden experimentellen Arbeiten erst kürzlich mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt [76].

Den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit bildeten Untersuchungen zur selektiven Schwingungszustandspräparation von Acetylen. Hierzu wurden sog. geformte Femtosekunden Laserpulse im Infrarot eingesetzt, die mittels der sog. Optimal Control Theorie berechnet werden konnten.

Im Oktober 2000 schließlich wies die Idee zu Molekularem Quantencomputing dieser Arbeit eine weitergehende Zielrichtung. Bei diesem neuen Ansatz zum Quantencomputing werden die Qubits über Molekülschwingungen definiert und die geformten Laserpulse zu ihren Manipulationen als Quantengatter eingesetzt.

Nach einer Einführung in die Methodik werden im Rahmen dieser Dissertationsschrift die verschiedenen Entwicklungsschritte des neuen Molekularen Quantencomputings dargestellt. Begonnen wird mit Fragen der Zustandpräparation und Zustandsdetektion.

Anschließend werden erste logische Operationen untersucht, die wichtige Hinweise zur Konstruktion von globalen Quantengattern liefern. Nach einer Erweiterung des bisher verwendeten Optimal Control Funktionals hin zu einem Multi-Target Funktional werden in zwei verschiedenen Zwei-Qubitsystemen universelle Sätze von Quantengattern berechnet. Ihre Struktur und Wirkungsweise wird eingehend untersucht.

Nach einzelnen logischen Operationen erfolgt der Schritt zur Realisierung eines Algorithmus. Der Deutsch-Jozsa-Algorithmus, dem die Rolle eines ersten Demonstrationsalgorithmus zufällt, wird mittels Molekularem Quantencomputing simuliert.

Abschließend werden die wichtigsten Fragen bezüglich einer tatsächlichen Realisierung von Molekularem Quantencomputing diskutiert. Hierzu zählen u.a. Dekohärenz und Skalierungsverhalten.

## Veröffentlichungen

In Zusammenhang mit dieser Dissertation sind folgende Publikationen entstanden:

- Carmen M. Tesch, Karl-Ludwig Kompa and Regina de Vivie-Riedle:  
*Design of Optimal Femtosecond Laser Pulses for the Overtone Excitation in Acetylene*,  
Chem. Phys. **267**, 173-185 (2001).
- Carmen M. Tesch, Lukas Kurtz and Regina de Vivie-Riedle:  
*Applying Optimal Control Theory for Elements of Quantum Computation in Molecular Systems*  
Chem. Phys. Lett. **343**, 633-641 (2001).
- Regina de Vivie-Riedle, Thomas Hornung, Angelika Hofmann and Carmen M. Tesch:  
*Adapting Optimal Control Theory to a Variety of Molecular Applications*  
in: Femtosecond Chemistry and Physics of Ultrafast Processes, Ed. A. Douhal  
(World Scientific Singapore. 2002), im Druck.
- Carmen M. Tesch and Regina de Vivie-Riedle:  
*Quantum Computation with Vibrationally Excited Molecules*  
Phys. Rev. Lett. **89**, 15, 157901 (2002).
- Regina de Vivie-Riedle and Carmen M. Tesch:  
*Molecular Quantum Computing: Implementation of Global Quantum Gates Applying Optimal Control Theory*  
Ultrafast Phenomena XIII, 2002, Vancouver, Canada, Optical Society of America.
- Carmen M. Tesch and Regina de Vivie-Riedle:  
*Molecular Quantum Computing Applying Optimal Control Theory: Theoretical Realization of Quantum Gates and Algorithms in the Model System Acetylene*  
Proceedings of the 6th International Conference on Quantum Communication, Measurement and Computing, Rinton Press,  
erscheint im Dezember 2002.
- Ulrike Troppmann, Carmen M. Tesch and Regina de Vivie-Riedle:  
*Preparation and Addressability of Molecular Vibrational Qubit States in the Presence of Anharmonic Resonances*  
eingereicht bei Chem. Phys. Lett.
- Carmen M. Tesch and Regina de Vivie-Riedle:  
*Molecular Quantum Computing: Theoretical Realization of the Deutsch-Jozsa Algorithm*  
eingereicht bei J. Chem. Phys.

- Carmen M. Tesch, Ulrike Troppmann and Regina de Vivie-Riedle:  
*Molecular Quantum Computing: Realization of Global Quantum Gates in the Model System Acetylene*  
einzureichen bei J. Chem. Phys.

# 2

## Theoretischer Hintergrund

Diese Dissertationsschrift beschäftigt sich mit der Entwicklung von Molekularem Quantencomputing, eines neuen vielversprechenden Ansatzes zur Realisierung eines Quantencomputers. Zur Definition der Qubits werden Schwingungszustände von Molekülen herangezogen, die sich zeitlich unter der Einwirkung von Laserpulsen entwickeln.

Die theoretischen Untersuchungen dieser Vorgänge basieren im wesentlichen auf quantenchemischen *ab initio* Methoden und numerischer molekularer Quantendynamik sowie Optimal Control Theorie (OCT). Einen Überblick über die Grundlagen zu diesen Themen vermittelt dieses Kapitel.

Begonnen wird mit einer kurzen Darstellung der Quantenchemie und den mit ihrer Hilfe berechneten *ab initio* Potentialflächen, die den Ausgangspunkt der hier vorgestellten Untersuchung bilden. Weiter führt uns der Weg zur Berechnung von stationären Schwingungseigenzuständen auf diesen Hyperflächen, deren zeitliche Entwicklung schließlich mit Hilfe der Quantendynamik beschrieben werden kann.

Das Einstrahlen eines Laserfeldes in ein molekulares System stellt einen äußeren Eingriff dar, der sich auf die zeitliche Entwicklung von Schwingungsbewegungen auswirkt. Eine gezielte Steuerung dieser Dynamik ist möglich durch Verwendung der OCT, die es erlaubt, entsprechende Laserpulse zu formen, die später als Quantengatter Verwendung finden werden. OCT soll deshalb auch in ihren Grundzügen in diesem Kapitel dargelegt werden.

### 2.1 Quantenchemie und *ab initio* Potentialflächen

Die Quantenchemie untersucht die elektronischen Eigenschaften chemischer Systeme, welche Aufschluß liefern über Bindungseigenschaften, Geometrien und Anregungs- und Ionisierungsenergien sowie über andere wesentliche Kenngrößen eines Moleküls wie beispielsweise Dipolmomente und Rotationskonstanten. Grundlage einer jeden quantenchemischen Untersuchung ist die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$H\Psi = E\Psi. \tag{2.1}$$

Der molekulare Hamiltonoperator  $H$  setzt sich (unter Vernachlässigung relativistischer Effekte und Spineffekte) aus folgenden Anteilen zusammen:

$$H = T_{\text{el}} + T_{\text{nuc}} + V_{\text{el}} + V_{\text{nuc}} + V_{\text{el,nuc}}. \quad (2.2)$$

Die kinetischen Anteile für die Elektronen  $T_{\text{el}}$  und für die Kerne  $T_{\text{nuc}}$  berechnen sich (in atomaren Einheiten) gemäß<sup>1</sup>

$$T_{\text{el}} = - \sum_i \frac{1}{2m_i} \partial_{x_i}^2 \quad (2.3)$$

$$T_{\text{nuc}} = - \sum_k \frac{1}{2m_k} \partial_{x_k}^2 \quad (2.4)$$

und die potentiellen Anteile aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung für Elektronen  $V_{\text{el}}$  bzw. Kerne  $V_{\text{nuc}}$  gemäß

$$V_{\text{el}} = \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{x_{ij}} \quad (2.5)$$

$$V_{\text{nuc}} = \sum_{k<l} \frac{q_k q_l}{x_{kl}}. \quad (2.6)$$

Der elektrostatische Wechselwirkungsterm zwischen Elektronen und Nukleonen  $V_{\text{el,nuc}}$  ergibt sich zu

$$V_{\text{el,nuc}} = - \sum_i \sum_k \frac{q_i q_k}{x_{ik}}. \quad (2.7)$$

Dabei bezeichnet  $x_{ik}$  den Abstand zwischen den Teilchen  $i$  und  $k$  mit den Ladungen  $q_{i,k}$ . Zur Lösung der molekularen Schrödingergleichung ist in der Quantenchemie die *Born-Oppenheimer-Näherung* von zentraler Bedeutung. Sie beruht auf der Tatsache, daß sich in einem Molekül die Elektronen auf einer etwa hundertfach schnelleren Zeitskala bewegen als die massereicheren Kerne. In guter Näherung bewegen sich die Elektronen also um eine statische Kernkonfiguration, oder, anders betrachtet, die Kerne bewegen sich in einem zeitlich gemittelten Potentialfeld der Elektronen. Somit können Kern- und Elektronenbewegung mathematisch voneinander getrennt werden, die Kernkoordinaten stellen für letztere lediglich Parameter dar. Zur Entwicklung der Gesamtwellenfunktion  $\Psi$  ist der folgende Ansatz naheliegend:

$$\Psi(\mathbf{x}_{\text{el}}, \mathbf{x}_{\text{nuc}}) = \sum_k \psi_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) \Phi_k(\mathbf{x}_{\text{el}}; \mathbf{x}_{\text{nuc}}). \quad (2.8)$$

Hierbei stellt  $\psi_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}})$  den Kernanteil dar und  $\Phi_k(\mathbf{x}_{\text{el}}; \mathbf{x}_{\text{nuc}})$  den nur parametrisch von den Kernkoordinaten  $\mathbf{x}_{\text{nuc}}$  abhängenden elektronischen Anteil (angedeutet durch das Semikolon).

---

<sup>1</sup>Es gilt  $\partial_{x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}$ .

Der Hamiltonoperator aus Gleichung (2.2) vereinfacht sich gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung zu

$$H = T_{\text{nuc}} + \underbrace{T_{\text{el}} + V_{\text{el,nuc}}}_{H_{\text{el}}}, \quad (2.9)$$

und man erhält die *nukleare Schrödingergleichung*

$$H\psi_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) = E_{\text{nuc}}\psi_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}}). \quad (2.10)$$

$H_{\text{el}}$  aus Gl. (2.9) bezeichnet den Hamiltonoperator der sogenannten *elektronischen Schrödingergleichung*

$$(T_{\text{el}} + V_{\text{el,nuc}}(\mathbf{x}_{\text{el}}; \mathbf{x}_{\text{nuc}})) \Phi_k(\mathbf{x}_{\text{el}}; \mathbf{x}_{\text{nuc}}) = V_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) \Phi_k(\mathbf{x}_{\text{el}}; \mathbf{x}_{\text{nuc}}). \quad (2.11)$$

Die elektronische Schrödingergleichung kann durch kommerziell erhältliche Quantenchemie-Programme approximativ gelöst werden. Die erhaltenen Eigenwerte  $V_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}})$  werden als *Potentialflächen* des elektronischen Zustandes  $k$  bezeichnet. In den meisten Fällen beruht die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung auf einem sogenannten *Hartree-Fock* (HF)-Ansatz. Dieses Verfahren spielt in der Quantenchemie eine grundlegende Rolle und soll im folgenden kurz dargelegt werden.

Wenn auch der nichtrelativistische Hamiltonoperator aus Gleichung (2.11) keinen Spinanteil enthält, so gehorchen doch alle Elektronen dem Pauli-Prinzip, und der Spinanteil muß in der Wellenfunktion berücksichtigt werden. Eine Einteilchenwellenfunktion (auch als Spinorbital bezeichnet) wird daher als Produktansatz aus einer Ortswellenfunktion (oder Raumorbital)  $\phi(\mathbf{x} = \mathbf{x}_{\text{el}})$  und einer Spinfunktion beschrieben:

$$\chi = \phi(\mathbf{x}) \cdot \begin{cases} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{cases} \quad (2.12)$$

Die so definierten Spinfunktionen  $|\uparrow\rangle$  und  $|\downarrow\rangle$  bilden eine Orthonormalbasis im zweidimensionalen Spinraum, oft werden sie auch als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Elektronen bezeichnet. Um aus diesen Spinorbitalen nun einen  $N$ -Elektronenzustand aufzubauen, der die für Fermionen erforderliche Antisymmetrie aufweist, ist der einfachste und naheliegendste Ansatz die Bildung einer sogenannten *Slater-Determinante*:

$$\Phi^{\text{HF}}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \langle \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N | \Phi^{\text{HF}} \rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \langle \mathbf{x}_1 | \chi_1 \rangle & \dots & \langle \mathbf{x}_1 | \chi_N \rangle \\ \vdots & & \vdots \\ \langle \mathbf{x}_N | \chi_1 \rangle & \dots & \langle \mathbf{x}_N | \chi_N \rangle \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

bzw. in geläufiger Kurzschreibweise

$$|\Phi^{\text{HF}}\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle. \quad (2.14)$$

In dieser Hartree-Fock-Wellenfunktion  $\Phi^{\text{HF}}$  ist die Bewegung von Elektronen mit parallellem Spin korreliert (sog. Austausch-Korrelation). Unberücksichtigt bleibt hingegen die Korrelation der Bewegung von Elektronen mit verschiedenem Spin, weshalb die Aufenthaltswahrscheinlichkeit zweier Elektronen mit antiparallelem Spin am selben Ort ungleich Null ist. Aus diesem Grunde wird  $\Phi^{\text{HF}}$  gelegentlich auch als unkorrelierte Wellenfunktion bezeichnet. Durch Variationsrechnung werden nun die Einteilchenfunktionen  $\chi_n$  bestimmt: Die besten Näherungen für die exakten Spinorbitale werden durch die Minimierung der elektronischen Gesamtenergie

$$E = \langle \Phi^{\text{HF}} | H_{\text{el}} | \Phi^{\text{HF}} \rangle \quad (2.15)$$

erhalten, wobei die Orthonormalität der Spinorbitale

$$\langle \chi_m | \chi_n \rangle = \delta_{mn} \quad (2.16)$$

als Nebenbedingung Berücksichtigung findet. Auf diese Weise gelangt man schließlich zu den sogenannten Hartree-Fock-Gleichungen

$$F\chi_n = \epsilon_n\chi_n \quad (2.17)$$

mit den Einteilchenenergien  $\epsilon_n$  und dem Fock-Operator

$$F = H_0 + V^{\text{HF}}, \quad (2.18)$$

$$V^{\text{HF}} = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{m=1}^N (J_m - K_m), \quad (2.19)$$

wobei  $H_0$  den Hamiltonoperator für ein einziges Elektron im Feld der Kerne darstellt. Das Hartree-Fock-Potential  $V^{\text{HF}}$  beschreibt die gemittelte elektrostatische Wechselwirkung eines Elektrons im Spinorbital  $\chi_n$  mit allen übrigen  $N - 1$  Elektronen in den verbleibenden Spinorbitalen. Für ein bestimmtes Elektron  $n$  ergibt sich bezüglich des Coulomb-Operators  $J_m$  und des Austausch-Operators  $K_m$  eine Abhängigkeit von allen anderen Elektronen  $m$ . Aus diesem Grunde können die HF-Gleichungen lediglich iterativ nach dem *Self Consistent Field* (SCF)-Verfahren gelöst werden. Zur Beschreibung molekularer Systeme werden die Eielektronen-Ortswellenfunktionen oftmals durch Linearkombinationen aus Atomorbitalen dargestellt (*Linear Combination of Atomic-Orbitals*, LCAO-Ansatz).

Bei der Durchführung einer sogenannten *Restricted Hartree-Fock* (RHF)-Berechnung, wobei jeweils zwei Elektronen mit orthogonalen Spinwellenfunktionen dieselbe Ortswellenfunktion besitzen, kann der Spin eliminiert werden, und man erhält die sogenannten *Roothaan-Gleichungen*. Diese Gleichungen sind es, die schließlich im Laufe des gesamten SCF-Verfahrens gelöst werden. Aus ihnen erhält man die Einteilchenenergien  $\epsilon_n$  als Erwartungswerte des Fock-Operators sowie überdies die Einteilchenorbitale  $\chi_n$  und letztlich auch die Gesamtwellenfunktion  $\Phi^{\text{HF}}$ .

Eine gemäß dem bisher vorgestellten Hartree-Fock-Verfahren durchgeführte Rechnung berücksichtigt die Elektronenkorrelation nicht (s.o.). Dies schränkt die Güte der Berechnungen in manchen Fällen deutlich ein. Es gibt jedoch verschiedene Wege, die Elektronenkorrelation nachträglich in den Rechnungen zu berücksichtigen. Eine Möglichkeit bietet

die störungstheoretische Beschreibung der Elektronenkorrelation (z.B. nach Møller und Plesset, siehe [64]). Eine andere Möglichkeit eröffnet sich durch die Verwendung eines Variationsansatzes, bei dem die Wellenfunktion nicht mehr nur durch eine einzige Slater-Determinante, sondern durch eine Linearkombination aus mehreren Konfigurationen beschrieben wird (*Configuration Interaction* (CI)-Verfahren):

$$|\Phi\rangle = a_0|\Phi^{\text{HF}}\rangle + \sum_i a_i|\Phi_i\rangle. \quad (2.20)$$

Die  $\Phi_i$  bezeichnen zusätzliche Slater-Determinanten und werden dabei durch Substitution besetzter Orbitale durch unbesetzte (*virtuelle*) Orbitale erzeugt. Beim sogenannten MCSCF-Verfahren (*Multi Configuration Self Consistent Field*) werden hierbei die Koeffizienten  $a_i$  sowie ebenfalls die Molekülorbitale optimiert. Für die Substitution wird jedoch nur der sogenannte *aktive Raum* herangezogen, d.h. nur eine sinnvolle Auswahl der Orbitale wird für die Berechnungen eingesetzt. Ein besonders umfangreiches MCSCF-Verfahren ist das sogenannte CASSCF-Verfahren (*Complete Active Space Self Consistent Field*), bei dem innerhalb des aktiven Raumes alle kombinatorischen Möglichkeiten in die Substitutionen mit einbezogen werden.

Einen ausgezeichneten Überblick über die in diesem Kapitel vorgestellten Konzepte der Quantenchemie bietet beispielsweise [64].

## 2.2 Stationäre Eigenfunktionen

Um die stationären Eigenfunktionen zu ermitteln, welche die Schwingungen, Rotationen und Translationen von Molekülen beschreiben, betrachten wir erneut die Schrödingergleichung der Kernbewegung

$$H\psi_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) = E_{\text{nuc}}\psi_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}}) \quad (2.21)$$

mit dem Hamiltonoperator

$$H = T_{\text{nuc}} + T_{\text{el}} + V_{\text{el,nuc}} \quad (2.22)$$

$$= T_{\text{nuc}} + V_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}}). \quad (2.23)$$

$V_k(\mathbf{x}_{\text{nuc}})$  ist hierbei die mit *ab initio* Methoden berechnete Potentialfläche des elektronischen Zustandes  $k$  wie in Abschnitt 2.1 beschrieben.

Das Hauptproblem beim Lösen von Gl. (2.21) besteht darin, einen geeigneten Basissatz  $B$  zu wählen. Eine Möglichkeit stellt die sogenannte *Fourier*-Basis dar, weil der Hamiltonoperator in diesem Fall auf einfache Weise geschrieben werden kann [42]. Oftmals ist dieser Basissatz für Berechnungen jedoch zu umfangreich. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung eines sogenannten DVR-Basissatzes (*Discrete Variable Representation*). Hierbei liegt der Operator der potentiellen Energie in Diagonalform vor, der Operator des kinetischen Teils des Hamiltonoperators ist annähernd diagonal [16, 38]. Ein wesentlicher Nachteil des DVR-Verfahrens ist jedoch, daß der Basissatz jeweils sehr speziell auf ein

Problem angepaßt werden muß. Überdies ist die Verwendung eines DVR-Basissatzes erschwert in Fällen, in denen ein Potential mehrere Minima aufweist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Lösung der stationären Schrödingergleichung eine Relaxationsmethode basierend auf Propagation in imaginärer Zeit verwendet. Diese Technik hat den Vorteil, daß sie sehr vielseitig einsetzbar ist, insbesondere ist sie nicht an das Vorhandensein eines bestimmten Potentialtypes geknüpft. Die Relaxationsmethode ist die Methode der Wahl, wenn es darum geht, Eigenfunktionen zu ermitteln, die alle in einem bestimmten Energiebereich angesiedelt sind. Große Basissätze sind hierbei unnötig, was eine rechenzeitaufwendige Matrixdiagonalisierung umgeht. Die von uns eingesetzte Relaxationsmethode soll im folgenden näher betrachtet werden.

In einem ersten Schritt wird eine beliebige Startwellenfunktion  $\psi_0$  gewählt, die aus einer Superposition von Eigenzuständen besteht. Wird nun  $\psi_0$  in imaginärer Zeit propagiert, so nimmt der Anteil von energetisch höher liegenden Eigenfunktionen schneller ab als der Anteil von energetisch tiefer angesiedelten Eigenfunktionen:

$$\phi_0 = e^{(-i \cdot H(-i \cdot dt))} \psi_0 \quad (2.24)$$

Die nachfolgenden Schritte sind iterativ und beinhalten eine Orthonormierung der an der Propagation beteiligten  $N$  Eigenzustände mittels Anwendung des Projektionsoperators  $P_k$ :

$$\phi_i = \left( 1 - \sum_{k=0}^{i-1} P_k \right) \times e^{(-i \cdot H(-i \cdot dt))} \times \left( 1 - \sum_{k=0}^{i-1} P_k \right) \psi_0 \quad (2.25)$$

$$\theta_k = \frac{\phi_k}{\|\phi_k\|} \quad (2.26)$$

Im Idealfall handelte es sich bei den berechneten  $\theta_k$  bereits um die gesuchten Eigenzustände. Fehler treten jedoch auf aufgrund des endlichen Zeitschrittes bei der Propagation sowie bei der Ausprojizierung der Eigenzustände. Deshalb werden die  $\theta_k$  als Basissatz benutzt, mit dem der Hamiltonoperator nun endgültig diagonalisiert werden kann:

$$B = \{\theta_k \mid 0 \leq k < N\} \quad (2.27)$$

Auf diese Weise erhält man eine sehr gute Näherung für die exakten Eigenzustände.

## 2.3 Quantendynamik

Für quantendynamische Berechnungen ist die zeitabhängige nicht-relativistische Schrödingergleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = H \Psi(t) \quad (2.28)$$

zu lösen. Dies geschieht in der Regel auf numerischem Wege. Ist der Hamiltonoperator  $H = T_{\text{nuc}} + V$  während eines Zeitschrittes  $\Delta t = t - t_0$  zeitunabhängig, so wird die Zeitentwicklung formal durch den Zeitentwicklungsoperator  $U(t, t_0)$  beschrieben:

$$\Psi(t) = U(t, t_0) \Psi(t_0) \quad (2.29)$$

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)}. \quad (2.30)$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Wellenfunktion auf einem endlichen Raum-Zeit-Gitter diskretisiert als  $\Psi(q_i, t_i)$  dargestellt mit Raumschritten  $\Delta q$  und Zeitschritten  $\Delta t$ . Eine derartige Darstellungsweise der Wellenfunktion hat sich in der Vergangenheit gut bewährt. Zur zeitlichen Propagation der Wellenfunktion auf dem Gitter gibt es verschiedene Propagationmethoden, einen guten Überblick erhält man in [37]. In der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich der sogenannte Split-Operator (SPO)

$$U(\Delta t) = e^{-i(T_{\text{nuc}}+V) \Delta t} \quad (2.31)$$

$$\approx e^{-iT_{\text{nuc}} \Delta t/2} e^{-iV \Delta t} e^{-iT_{\text{nuc}} \Delta t/2} + O(\Delta t^3) \quad (2.32)$$

verwendet. Hierbei wird der Hamiltonoperator in seinen kinetischen und potentiellen Anteil aufgespalten. Der durch Nicht-Kommutieren der beiden Operatoren  $T_{\text{nuc}}$  und  $V$  verursachte Fehler wird durch die symmetrische Art der Berechnung auf die Ordnung  $O(\Delta t^3)$  minimiert. Der Split-Operator zeichnet sich durch eine hohe Stabilität und seine normerhaltende Wirkung aus, was relativ große Zeitschritte  $\Delta t$  ermöglicht. Eine zwingende Voraussetzung zur Anwendung des SPO ist das Vorliegen eines karthesischen Hamiltonoperators, was im Falle des in dieser Arbeit betrachteten Acetylen-Modelles der Fall ist.

Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion  $\Psi(q_i, t_i)$  wird nun schrittweise für jeden Zeitschritt  $\Delta t$  berechnet. Von großem Vorteil ist bei der Verwendung des Split-Operators die Tatsache, daß man jeweils die einfach zu handhabenden diagonalen Darstellungen des kinetischen und des potentiellen Teiles des Hamiltonoperators verwendet: Der Operator der potentiellen Energie  $V(q_i)$  ist im Konfigurationsraum  $q_i$  diskret bzw. in Matrixdarstellung diagonal. Er kann daher einfach Punkt für Punkt mit der Wellenfunktion  $\Psi(q_i, t_i)$  multipliziert werden. Um die Wirkung des kinetischen Teiles des Hamiltonoperators auf die Wellenfunktion  $\Psi(q_i, t_i)$  zu berechnen, wird diese zuerst mittels einer Fourier-Transformation vom Orts- in den Impulsraum transferiert, in welchem der Operator in einer diagonalen Matrix-Darstellung vorliegt:

$$T_{\text{nuc}} = - \sum_i \frac{1}{2m} \partial_{x_i}^2 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}. \quad (2.33)$$

Die zur Propagation der Wellenfunktion erforderlichen Fourier-Transformationen vom Orts- in den Impulsraum und zurück wurden im Rahmen dieser Arbeit mittels FFTW (*Fastest Fourier Transform in the West* [23]) durchgeführt.

## 2.4 Optimal Control-Theorie

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt 2.3 dargelegt worden ist, mit welchen Methoden die zeitliche Entwicklung eines quantenmechanischen Systems berechenbar ist, soll es in diesem Abschnitt darum gehen, auf welche Weise diese Entwicklung mit Hilfe von Laserpulsen aktiv beeinflusst und gesteuert werden kann. Die Zielsetzung ist oftmals die selektive Präparation eines ausgewählten Zustandes des Quantensystems bzw. der gezielte Übergang zwischen zwei Zuständen. Dies kann durch die Wechselwirkung des elektrischen Feldes des Laserlichtes mit dem Quantensystem erreicht werden, wenn es gelingt, durch die Wechselwirkung auftretende konstruktive und destruktive Interferenzen zugunsten eines gewünschten Zielzustandes zu verändern.

Viele verschiedene Ansätze zur Realisierung von Laserfeldern mit obigen Eigenschaften wurden bereits publiziert [50, 66, 65, 29]. Unseren quantendynamischen Berechnungen zur kohärenten Kontrolle von Molekülsystemen liegt die sogenannte *Optimal Control*-Theorie (OCT) [32, 77, 78, 41, 63] zugrunde. Sie wurde bereits in mehreren Fällen erfolgreich auf Moleküle angewandt [13, 62, 52]. Das Prinzip der OCT soll im folgenden dargelegt werden.

Eine mögliche Zielsetzung der OCT ist es, ein Laserfeld  $\epsilon(t)$  zu berechnen, das ein System von einem Ausgangszustand  $\psi_i(0) = \phi_i$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  innerhalb eines Zeitraumes  $T$  in einen Zielzustand  $\psi_i(T) = \phi_f$  transferiert. Mathematisch kann diese Aufgabenstellung als Optimierungsproblem behandelt werden. Zu diesem Zweck wird ein Funktional aufgestellt, das es zu maximieren gilt<sup>2</sup>:

$$K(\psi_i(t), \psi_f(t), \epsilon(t)) = |\langle \psi_i(T) | \phi_f \rangle|^2 - \alpha \cdot \int_0^T |\epsilon(t)|^2 dt - 2\text{Re} \left\{ \langle \psi_i(T) | \phi_f \rangle \int_0^T \langle \psi_f(t) | \left[ \frac{i}{\hbar} [H_0 - \mu\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} \right] | \psi_i(t) \rangle dt \right\}, \quad (2.34)$$

Der erste Term stellt das Optimierungsziel dar, den größtmöglichen Überlapp der lasergetriebenen Wellenfunktion  $\psi_i(t)$  mit dem gewünschten Zielzustand  $\phi_f$ . Der zweite Term repräsentiert das Laserfeld  $\epsilon(t)$ . Es koppelt über das Dipolmoment  $\mu$  an die Potentialfläche des Moleküls und ist für den Transfer vom Anfangs- zum Zielzustand verantwortlich. Der Kontrollparameter  $\alpha$  dient dazu, die Intensität des Feldes möglichst gering zu halten. Der darauffolgende Term,  $\langle \psi_i(T) | \phi_f \rangle$ , wird aus Gründen der mathematischen Eleganz eingeführt und vereinfacht die später zu lösenden Differentialgleichungen, wenn es

<sup>2</sup>In diesem Abschnitt werden aus historischen Gründen SI-Einheiten verwendet.

darum geht, das Funktional zu maximieren. Die Wellenfunktion  $\psi_f(t)$  stellt einen Lagrangeschen Multiplikator dar. Der letzte Term (das Integral) stellt sicher, daß die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(t) = [H_0 - \mu \epsilon(t)] \psi_i(t) \quad (2.35)$$

von der lasergesteuerten Wellenfunktion  $\psi_i(t)$  zu jeder Zeit erfüllt wird.

Experimentelle Forderungen an das Laserfeld, wie zum Beispiel das Anschwing- und Abschwingverhalten, können durch die Einführung einer Zeitabhängigkeit des Parameters  $\alpha$  erreicht werden [13, 62]. Dem Laserfeld wird beispielsweise eine Einhüllende  $s(t)$  aufgeprägt:

$$\alpha = \alpha(t) = \frac{\alpha_0}{s(t)} \quad (2.36)$$

mit

$$s(t) = \sin^2 \left( \pi \cdot \frac{t}{T} \right). \quad (2.37)$$

Eine Variation des Funktionals  $K$  bezüglich der Variablen  $\psi_i(t)$ ,  $\psi_f(t)$  und  $\epsilon(t)$  führt auf das folgende System von Differentialgleichungen:

$$\epsilon(t) = -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \text{Im} \{ \langle \psi_i(T) | \phi_f \rangle \langle \psi_f(t) | \mu | \psi_i(t) \rangle \} \quad (2.38)$$

$$= -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \text{Im} \{ \langle \psi_i(t) | \psi_f(t) \rangle \langle \psi_f(t) | \mu | \psi_i(t) \rangle \} \quad (2.39)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_i(t) = [H_0 - \mu \epsilon(t)] \psi_i(t), \quad \psi_i(0) = \phi_i \quad (2.40)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_f(t) = [H_0 - \mu \epsilon(t)] \psi_f(t), \quad \psi_f(T) = \phi_f. \quad (2.41)$$

Gleichung (2.38) gibt Auskunft über die Bildung des Laserfeldes  $\epsilon(t)$ ; bei den Gleichungen (2.40) und (2.41) handelt es sich jeweils um zeitabhängige Schrödingergleichungen, die von den Wellenfunktionen  $\psi_i(t)$  und  $\psi_f(t)$  mit Nebenbedingungen zu erfüllen sind.

Das obige Differentialgleichungssystem wird nun iterativ gelöst. Begonnen wird mit einer Rückwärtspropagation von  $\psi_f(t)$  (siehe Abschnitt (2.3)) unter Einwirkung des Startlaserfeldes  $\epsilon_0(t)$ . Anschließend erfolgt eine gemeinsame Vorwärtspropagation von  $\psi_i(t)$  und  $\psi_f(t)$ , wobei schrittweise das neue Laserfeld  $\epsilon_1(t)$  aufgebaut wird. Man erhält nach mehreren Iterationen schließlich das optimale Laserfeld als selbstkonsistente Lösung für das Optimierungsproblem.



# 3

## Quantencomputing

Die Geburtsstunde der Quantenmechanik im Jahre 1900 kann zweifellos als eine der größten Sternstunden der Physik betrachtet werden. Max Plancks Erklärung der Schwarzkörper-Strahlung gab den Anstoß zu einer rasanten Entwicklung, die ihre erste große Blütezeit in den zwanziger und dreißiger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts erlebte. Die Idee der Quantelung aller in der Natur bzw. im Mikrokosmos beobachtbaren Größen sowie das offenbar vorhandene Element des Zufalls zwangen die Physiker, das bis dato herrschende Weltbild neu zu überdenken. Die Konzepte von Kausalität und Determinismus wichen in der Quantenwelt der Unbestimmtheit, dem Zufall und einer rein statistischen Vorhersagemöglichkeit.

Einen Eindruck von der Bedeutungsschwere der neuen Theorie erhält selbst der naturwissenschaftliche Laie bei einem Blick auf die Historie der Nobelpreisverleihung für Physik. Allein in den Jahren 1918 bis 1933 wurden acht Nobelpreise für herausragende Arbeiten auf dem Gebiet der Quantentheorie vergeben. Zu den Preisträgern zählen Max Planck, Albert Einstein, Niels Bohr, James Franck und Gustav Hertz, Arthur Compton, Louis de Broglie, Werner Heisenberg, Paul Dirac und Erwin Schrödinger.

Woran liegt es nun, daß eine mittlerweile mehr als 100 Jahre alte Theorie immer noch eine solche Aufmerksamkeit genießt? Einer der Gründe liegt sicher darin, daß die Voraussagen der Quantenmechanik für den Mikrokosmos vielem, was wir in unserer Welt als alltägliche Erfahrung kennen und intuitiv auch auf atomaren Skalen erwarten, zuwider laufen. Die hierdurch hervorgerufene Faszination kann sich auch im Laufe der Jahre nicht abnutzen.

Viele Voraussagen der Quantenmechanik sind erst in den vergangenen Jahren der experimentellen Überprüfung zugänglich geworden. Gemeinsam mit der Relativitätstheorie kann die Quantenmechanik heute als die am besten überprüfte (und bisher unwiderlegte) naturwissenschaftliche Theorie betrachtet werden.

Ihre brisante Aktualität erhält die Quantenmechanik durch die Entwicklung eines neuen Forschungsgebietes: der Quanteninformationstheorie. Mit fortschreitender Technologisierung eröffnen sich in der heutigen Zeit erstmals handfeste Anwendungsmöglichkeiten für die bis dahin recht abstrakte Quantentheorie. Zu den derzeitigen Forschungsschwerpunkten gehören Quantenkryptographie, Quantenteleportation und Quantencomputing.

Die vorliegende Dissertationsschrift gehört in den Bereich des Quantencomputings und

ebnet den Weg zu einer neuen Möglichkeit, Quantencomputing zu implementieren. Zum besseren Verständnis werden in dem nachfolgenden Abschnitt zunächst einige grundlegende Begrifflichkeiten und Sachverhalte zum Thema Quantencomputing behandelt. Es folgt eine Übersicht über bereits existierende Realisierungsansätze für Quantencomputer, bevor der Deutsch-Katalog und elementare Quantengatter vorgestellt werden. In Abschnitt 3.4 werden dann die Grundzüge des neuen Vorschlags zu *Molekularen Quantencomputing* vorgestellt.

### 3.1 Computing: vom Bit zum Qubit

Die Entwicklung der Computertechnologie verläuft in beeindruckend rasantem Tempo. Auch zukünftig wird die Geschwindigkeit der Rechenprozesse weiter steigen, und damit unweigerlich verknüpft ist die ständige Verkleinerung der Komponenten, mit deren Hilfe die logischen Operationen ausgeführt werden. Die Entwicklungskette verlief bisher von Zahnrädern über Relais zu Röhren, Transistoren und integrierten Schaltkreisen. Bereits in wenigen Jahren dürfte der Punkt erreicht sein, an dem logische Gatter nur noch aus wenigen Atomen bestehen. In dieser Größenordnung treten unweigerlich Quanteneffekte auf, die in Rechenprozesse miteinbezogen werden müssen. Soll die Rechengeschwindigkeit auch künftig weiter verbessert werden, so muß eine neue *Quantentechnologie* die heute verwendeten Technologien ergänzen wenn nicht gar ersetzen.

Es hat sich überdies herausgestellt, daß eine solche Quantentechnologie nicht nur dazu von Nutzen ist, immer kleinere und schnellere Mikroprozessoren zu konstruieren, sondern daß sie vollkommen neue und faszinierende Typen von Berechnungen ermöglicht. Neue *Quantenalgorithmen*, die kein klassisches Analogon besitzen, werden in den heutigen Tagen bereits entwickelt.

Um den Unterschied zwischen klassischen und quantenmechanisch arbeitenden Computern zu verstehen, wird die Basiseinheit der Information betrachtet: das Bit. Von einem physikalischen Standpunkt aus betrachtet, handelt es sich bei einem Bit um ein Zwei-Zustands-System, das durch zwei unterscheidbare logische Werte 0 und 1 repräsentiert werden kann. In klassischen Computern wird hierzu das Anliegen bzw. Nichtanliegen einer Spannung benutzt. Ein Bit an Information kann aber auch durch Quantensysteme kodiert werden, wie z.B. durch zwei verschiedene elektronische Anregungszustände in Atomen oder durch zwei unterschiedliche Orientierungen eines Spins. Im Gegensatz zum klassischen Fall können in quantenmechanischen Systemen die zwei zur Informationskodierung verwendeten Zustände auch in einer kohärenten Überlagerung vorliegen: Statt eines klassischen Bits liegt ein quantenmechanisches Bit, ein sogenanntes *Qubit* vor:

$$|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle, \quad |\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1; \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C} \quad (3.1)$$

Demnach existieren prinzipiell unendlich viele mögliche Zustände  $\psi$ , in denen sich ein Qubit befinden kann. Während man klassisch durch  $N$  Bits nur einen  $2N$ -dimensionalen Zustandsraum erhält, bilden  $N$  Qubits einen  $2^N$ -dimensionalen Hilbert-Raum. Die beim Durchlaufen eines Quantenalgorithmus gegebene Möglichkeit der simultanen Kodierung

verschiedener Zustände und Entwicklungsabläufe wird als *Quantenparallelität* bezeichnet. Sie ist einer der Gründe für die große Effizienz von Quantenalgorithmen. Allerdings kollabiert beim Ausleseprozeß nach einer quantenmechanischen Rechnung die Wellenfunktion  $\psi$  statistisch in einen ihrer Basiszustände  $|0\rangle$  oder  $|1\rangle$ , so daß keine superpositionierten Zustände gemessen werden können, die Quantenparallelität also nur während des eigentlichen Rechenprozesses von Nutzen ist. Um Ergebnisse eines quantenmechanischen Rechenprozesses zu ermitteln, wird deshalb so vorgegangen, daß durch logische Operationen die Wahrscheinlichkeit, das *interessierende* Resultat zu erhalten, auf nahezu Eins erhöht wird.

Eine weitere Besonderheit der quantenmechanischen Welt ist das berühmte Phänomen der *Quantenkorrelation* oder *Verschränkung*. Hierbei handelt es sich um Multi-Qubit-Zustände, bei denen im Falle einer Messung die Meßwerte für die einzelnen Qubits nicht mehr unabhängig voneinander sind. Trotzdem ist das Ergebnis einer Einzelmessung weiterhin rein statistisch. Mathematisch bedeutet dies, daß die verschränkten Zustände nicht als direktes Produkt der Einzelsysteme geschrieben werden können. Beispielsweise ist es nicht möglich,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  und  $b_2$  zu finden, so daß gilt:

$$(a_1|0\rangle + b_1|1\rangle) \otimes (a_2|0\rangle + b_2|1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle) . \quad (3.2)$$

Die wohl bekanntesten verschränkten Zustände sind die sogenannten *Bell-Zustände*:

$$|\Phi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle \pm |11\rangle) \quad (3.3)$$

$$|\Psi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle \pm |10\rangle) . \quad (3.4)$$

Verschränkung zwischen Quantenzuständen ist eine Eigenschaft, die bei vielen Quantenalgorithmen eine bedeutende Rolle spielt wie z.B. bei Shors Algorithmus zur Primfaktorzerlegung [56].

## 3.2 Realisierungsansätze

Um einen Quantencomputer zu realisieren, sind zunächst zwei fundamental wichtige Aufgaben zu lösen. Erstens muß ein geeignetes physikalisches System zur Repräsentierung der Qubits gefunden werden, zweitens sind Quantengatter zwischen diesen Qubits zu implementieren. Die Implementierung von Quantengattern setzt eine wie auch immer geartete steuerbare Wechselwirkung zwischen den Einzelqubits voraus, die sich in der Zeit zwischen logischen Operationen möglichst dekohärenzfrei, d.h. ohne störende Wechselwirkung mit ihrer Umgebung, entwickeln sollen.

Drei verschiedene Ansätze können bisher erste Erfolge bei der experimentellen Realisierung verbuchen. Sie basieren auf Hohlraum-Quantenelektrodynamik (*Cavity QED*; [8]), Ionenfallen [11, 49] und Kernspin-Resonanz (NMR; *Nuclear Magnetic Resonance Experiments* [30, 43]). Ansätze aus dem Bereich der Festkörper- und Halbleiterphysik (z. B.

mittels Quantenpunkten [75] oder Makroatomen [4]) liegen ebenfalls vor, sind aber in der experimentellen Realisierung noch nicht so weit fortgeschritten. Auf letztere soll deshalb im nachfolgenden nicht weiter eingegangen werden.

Die ersten beiden Ansätze sind einander recht ähnlich. Zur Definition der Qubits werden jeweils elektronisch angeregte Zustände der Atome bzw. Ionen benutzt. Die Wechselwirkung zwischen den Qubits wird in beiden Fällen durch das Ankoppeln an einen Oszillator erreicht. Im Falle der Cavity QED handelt es sich um das Photonenfeld in der Cavity, in den Ionenfallen werden die Ionen zu harmonischen Schwingungsbewegungen angeregt und wechselwirken durch die Coulomb-Abstoßung.

Die Qubitsysteme bei NMR-Quantencomputing werden über verschiedene Orientierungen der Kernspins in einem Ensemble von Molekülen definiert. Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Kernspins erfolgt über die sog. starke Spin-Kopplungs-Wechselwirkung. Hinsichtlich der Implementierung von Quantenalgorithmen ist die Entwicklung von NMR-Quantencomputing am weitesten gediehen [30].

### 3.3 Deutsch's Anforderungen an einen Quantencomputer

Ein Quantencomputer muß bestimmte Bedingungen erfüllen, um jede beliebige Rechenoperation durchführen zu können. Der von David Deutsch im Jahre 1985 aufgestellte Katalog von Anforderungen (Deutsch's requirements [15]) soll in diesem Abschnitt kurz vorgestellt werden.

#### 1. Präparation eines definierten Anfangszustandes $\Psi = |00\dots 0\rangle$

Die Forderung nach einem definierten Anfangszustand ist unmittelbar einleuchtend und erscheint oberflächlich betrachtet nahezu trivial. In der Vergangenheit aber hat sich diese Forderung als die größte Schwierigkeit beim NMR-Quantencomputing erwiesen. Unbedingt ist diesem Punkt große Aufmerksamkeit zu widmen, denn ein Fehler in der Anfangsformation eines Algorithmus kann unter Umständen den Erfolg einer ganzen Rechnung zu Nichte machen.

#### 2. Implementierung eines Satzes von universellen Quantengattern

Um einen Satz von universellen Quantengattern zu implementieren, genügt es, verschiedene fundamentale Ein-Qubit-Quantengatter und ein Zwei-Qubit-Quantengatter zu realisieren [57]. Bei allen Quantengattern handelt es sich um reversible unitäre Transformationen. Fundamentale Ein-Qubit-Quantengattern sind:

$$\text{ID: } |0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1| \quad (\text{Identität}) \quad (3.5)$$

$$\text{NOT: } |0\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 0| \quad (\text{Qubit-Flip}) \quad (3.6)$$

$$\text{II: } |0\rangle\langle 0| - |1\rangle\langle 1| \quad (\text{Phasenshift um } \pi) \quad (3.7)$$

$$\text{H: } \frac{1}{\sqrt{2}} [(|0\rangle + |1\rangle)\langle 0| + (|0\rangle - |1\rangle)\langle 1|] \quad (\text{Hadamard-Gatter}) \quad (3.8)$$

Die Identitäts- und die NOT-Operation sind uns bereits von den klassischen logischen Operationen her bekannt. Die Phasenverschiebung um  $\pi$  bewirkt einen Vorzeichenwechsel, falls das Qubit vom Betrag her den Wert 1 aufweist. Die Hadamard-Transformation erzeugt einen 50:50 Überlagerungszustand zwischen dem  $|0\rangle$ - und  $|1\rangle$ -Zustand eines Qubits. Wird sie auf jedes Qubit einmal angewandt, so ist das Ergebnis die Präparation eines maximalen  $2^N$ -dimensionalen Überlagerungszustandes. Nachfolgende Rechenoperationen operieren daher auf allen  $2^N$  möglichen Qubitzuständen gleichzeitig. Das Hadamard-Gatter ist also das entscheidende Werkzeug zur Ausschöpfung der Quantenparallelität.

Ein Zwei-Qubit-Quantengatter, das zusammen mit obigen Ein-Qubit-Quantengattern einen universellen Satz von Quantengattern bildet, ist das sog. CNOT-Gatter (*Controlled NOT*):

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

(3.9)

Diese Realisierungsform der CNOT-Transformation ändert den Zustand des zweiten Qubits (Schaltqubit), falls das erste Qubit (Kontrollqubit) sich im Zustand  $|1\rangle$  befindet. Es korreliert also Zustände verschiedener Qubits miteinander und ermöglicht unter anderem die Präparation von verschränkten Zuständen.

### 3. Auslesen der Qubits nach Durchführung von logischen Operationen

Das Auslesen von Zuständen muß möglichst fehlerfrei und auch mit hoher Nachweiswahrscheinlichkeit geschehen. Bei Realisierungsansätzen, die einzelne Teilchen zur Kodierung von Qubits benutzen (Cavity-QED und Ionenfallen), ist die geforderte Nachweiswahrscheinlichkeit eines Zustandes praktisch Eins. Ausgelesen werden nur reine Zustände.

Ansätze, die von einem Ensemble ausgehen (NMR), sind bezüglich des Auslesens naturgemäß fehlertoleranter und robuster. Bei hinreichend großem Ensemble kann bereits bei noch vorliegenden restlichen Superpositionen ausgelesen werden, unterschiedliche Signalstärken sorgen für eine Unterscheidbarkeit der Qubitzustände.

## 3.4 Molekulares Quantencomputing

In diesem Abschnitt soll es darum gehen, die grundlegenden Ideen bezüglich des neuen Molekularen Quantencomputings in einem Ensemble darzulegen. Zunächst wird das physikalische System, das die Qubits repräsentiert, vorgestellt. Im Anschluß wird die Erfüllung der Deutsch'schen Anforderungen an einen Quantencomputer untersucht.

In einem nichtlinearen  $N$ -atomigen Molekül können  $(3N-6)$  Normalmoden  $\nu_i$  gefunden werden, in einem linearen Molekül sind es  $(3N-5)$  wegen eines fehlenden Rotationsfreiheitsgrades. Sämtliche Schwingungseigenfunktionen eines Moleküls können durch Anre-

gungen der Normalmoden beschrieben werden. Oft wird hierzu die sog. Normalmodennotation benutzt:

$$(n_1 n_2 n_3 \dots n_{3N-6})$$

$n_i$  gibt die Anzahl der Schwingungsquanten in der jeweiligen Normalmode  $\nu_i$  an. Alle Schwingungseigenfunktionen sind naturgemäß orthogonal zueinander.

Jede Normalmode kann dazu benutzt werden, ein Qubit zu definieren: Einem bestimmten Anregungsgrad einer Schwingungsmode wird der logische Wert 0, einem anderen Anregungszustand derselben Mode der logische Wert 1 zugeordnet. Für verschiedene Qubits können diese Anregungsgrade durchaus verschieden gewählt werden.

Die zwei zur Definition eines Qubits herangezogenen Anregungsgrade einer Schwingungsmode  $\nu_i$  spannen den zweidimensionalen Hilbertraum  $\mathcal{H}_{\nu_i}$  auf. Auf das gesamte Molekül mit seinen  $(3N-6)$  Normalmoden bezogen ergibt sich der  $2^{(3N-6)}$ -dimensionale Hilbertraum  $\mathcal{H}$  als direktes Produkt der Teilräume  $\mathcal{H}_{\nu_i}$ :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\nu_1} \otimes \mathcal{H}_{\nu_2} \otimes \mathcal{H}_{\nu_3} \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_{\nu_{3N-6}} . \quad (3.10)$$

Zur Illustration betrachten wir eine Qubitdefinition, die für jede Normalmode identisch ist. Gar keine Anregung definiere die 0, eine einfache Anregung definiere die 1. Es gelten dann folgende Zuordnungen:

$$\begin{aligned} (000\dots 0) &\equiv |0\rangle \otimes |0\rangle \otimes |0\rangle \otimes \dots \otimes |0\rangle = |000\dots 0\rangle \\ (100\dots 0) &\equiv |1\rangle \otimes |0\rangle \otimes |0\rangle \otimes \dots \otimes |0\rangle = |100\dots 0\rangle \\ &: \\ (111\dots 1) &\equiv |1\rangle \otimes |1\rangle \otimes |1\rangle \otimes \dots \otimes |1\rangle = |111\dots 1\rangle \end{aligned}$$

Natürlich kommen in diesem quantenmechanischen System auch die für Qubits geforderten Überlagerungszustände vor, beispielsweise

$$\frac{1}{\sqrt{3}} (|000\dots 0\rangle + |100\dots 0\rangle + |111\dots 1\rangle) .$$

Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Qubits ist eine System-inhärente Eigenschaft des Moleküls. Sie wird über die Bindungen zwischen den einzelnen Atomen vermittelt. Anschaulich bedeutet dies, daß auf das Schwingungsverhalten einer einzelnen Mode die Anregungsgrade aller anderen Moden einen Einfluß ausüben. Dieser Einfluß kann dazu benutzt werden, Bedingungen in die Quantenrechnungen zu implementieren.

Nach der Qubit- und Hilbertraumdefinition bei Molekularem Quantencomputing und der Wechselwirkungsfrage widmen wir uns nun den Anforderungen von Deutsch und beginnen mit den so wesentlichen Quantengattern.

Quantengatter dienen dazu, Qubitzustände in definierter Art und Weise zu verändern bzw. zu schalten. Der Übergang von einem Schwingungszustand in einen anderen stellt einen solchen Schaltprozeß dar. Diese Übergänge sind mit Hilfe von geformten IR-Laserpuls

auf der Femtosekunden-Zeitskala realisierbar. Mit Hilfe der in Abschnitt 2.4 vorgestellten Optimal Control-Theorie können entsprechende Laserpulse zumindest prinzipiell berechnet werden [67, 61]. Experimentell sind solche modellierten Laserpulse bereits mit Hilfe von sog. Pulsformern realisiert worden [73, 33].

Die geforderte Unitarität und Reversibilität beim Einsatz von Quantengattern  $G$  ist ebenfalls gewährleistet. Die Qubit-Zustände  $\Psi(t_0)$  entwickeln sich zeitlich unter dem Einfluß des Zeitentwicklungsoperators  $U(t, t_0) = G$  gemäß:

$$U(t, t_0)\Psi(t_0) = e^{-iH(t-t_0)}|\Psi(t_0)\rangle \quad (3.11)$$

$$= e^{-i(H_0 - \mu\epsilon(t))(t-t_0)}|\Psi(t_0)\rangle. \quad (3.12)$$

$\mu$  ist das Dipolmoment des Moleküls,  $\epsilon(t)$  bezeichnet das als Quantengatter agierende Laserfeld. Das Laserfeld ist innerhalb des Zeitschrittes  $\Delta t = t - t_0$  näherungsweise zeitunabhängig, es gilt also  $\epsilon(t) = \epsilon(t_0)$ .

Wird nun  $U^+(t, t_0)$  zusätzlich angewandt,

$$U^+(t, t_0)U(t, t_0)\Psi(t_0) = e^{+i(H_0 - \mu\epsilon(t))(t-t_0)} e^{-i(H_0 - \mu\epsilon(t))(t-t_0)}|\Psi(t_0)\rangle \quad (3.13)$$

$$= ID|\Psi(t_0)\rangle \quad (3.14)$$

so ergibt sich die Identitätsoperation ID, welche  $\Psi(t_0)$  unverändert läßt. Die Quantengatter  $G = U(t, t_0)$  bei Molekularem Quantencomputing sind also unitär.

Abschließend wird nun auf die Fragen der definierten Zustandspräparation und des Ausleseprozesses eingegangen. Zur Präparation eines Anfangszustandes  $\Psi = |00\dots 0\rangle$  können ebenfalls geformte Laserpulse eingesetzt werden. Der Präparationsschritt ist in seinen Anforderungen vollkommen analog zu den bereits beschriebenen Quantengattern zu sehen und kann auf gleiche Weise realisiert werden. Schwingungszustandspräparation ist wahlweise möglich für den schwingungslosen Grundzustand, die Fundamentalen, Obertöne und Kombinationsmoden.

Zum Auslesen der Schwingungszustände stehen Standardverfahren der Laserdiagnostik bereit, z.B. zeitaufgelöste IR-Spektroskopie [17], laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie (*Laser Induced Fluorescence spectroscopy*, LIF [70]), Stimulierte Emissions-Spektroskopie (*Stimulated Emission Pumping*, SEP) oder resonante Multi-Photonen-Ionisation (*Resonant Multi Photon Ionization*, REMPI [1]).

Zumindest prinzipiell ist Molekulares Quantencomputing also realisierbar. Die in diesem Abschnitt skizzierten Ideen werden in den nun folgenden Kapiteln auf ein konkretes System angewandt, an dem bereits Untersuchungen zur Schwingungszustandspräparation durchgeführt worden waren, als die Idee für Molekulares Quantencomputing dieser Dissertation eine neue Richtung wies: Acetylen.



# 4

## Das Acetylen-Modell

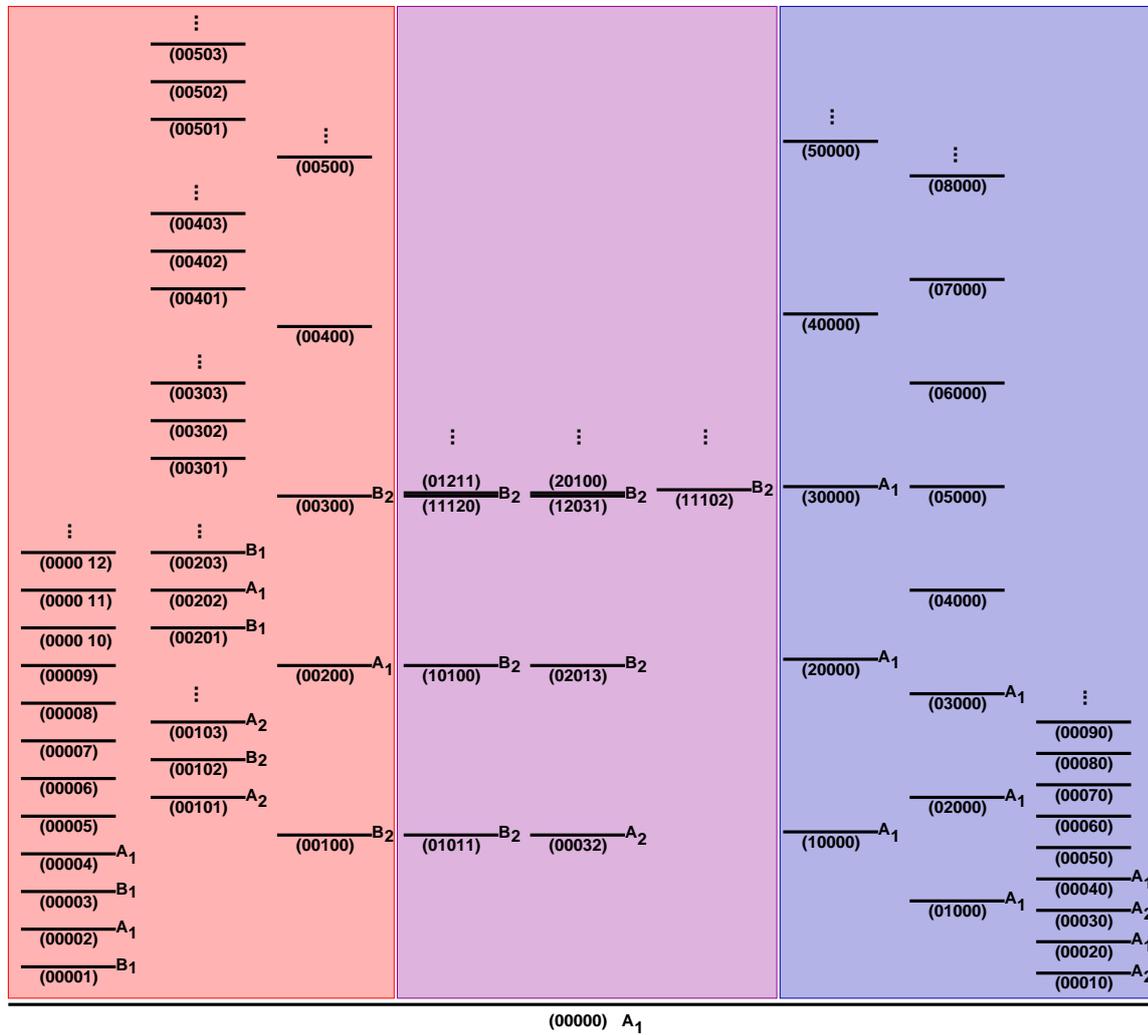
In diesem Kapitel wird das Modellsystem Acetylen  $C_2H_2$  vorgestellt, an dem die Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden sind. Hierzu gehören die geeignete Koordinatenwahl zur Beschreibung des 2D-Modells sowie Potentialflächen-, Dipolmoment- und Eigenfunktionsberechnung. Einleitend wird der bisherige Kenntnisstand aus vorangegangenen Arbeiten in knapper Form umrissen.

### 4.1 Bisheriger Kenntnisstand

Acetylen und seine Chemie ist ein prominenter Kandidat, soll es darum gehen, Grundzustandsreaktionen zu untersuchen. Es ist von hoher Relevanz bei radikalischen Kettenreaktionen in Verbrennungsprozessen. Acetylen verfügt über ein reiches Vibrationsspektrum, das teilweise durch direkte Photoabsorptions-Spektroskopie [27, 53, 58, 7, 74, 10] oder durch stimulierte Emissionspumpen (*Stimulated Emission Pumping*, SEP) beobachtet worden ist.

Das Schwingungsverhalten wird durch fünf Normalmoden ( $n_1n_2n_3n_4n_5$ ) beschrieben.  $n_1$  und  $n_3$  geben die Anzahl der Schwingungsquanten in der symmetrischen (Symmetrie  $A_1$ ) bzw. asymmetrischen CH-Streckschwingung ( $B_2$ ) an,  $n_2$  korrespondiert mit der symmetrischen CC-Streckschwingung ( $A_1$ ),  $n_4$  und  $n_5$  beschreiben die *trans*- ( $A_2$ ) bzw. *cis*-Biegeschwingung ( $B_1$ ) des Moleküls, welche jeweils zweifach entartet sind. Planares Acetylen ist ein Mitglied der Punktgruppe  $D_{2h}$ . Werden die zwei Konfigurationen, die dem Austausch der zwei Wasserstoff-Atome zuzuordnen sind, verboten bzw. von der Beschreibung ausgenommen, so ist die relevante Sub-Punktgruppe  $C_{2v}$ . Einen Eindruck von der Reichhaltigkeit des Schwingungsspektrums von Acetylen vermittelt Abb. 4.1. Die Schwierigkeit der Aufgabe, selektiv ein einziges Schwingungsniveau zu bevölkern, wird nunmehr nachvollziehbar: Das Spektrum liegt nicht nur dicht, es sind auch Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Schwingungsniveaus aufgrund von anharmonischen Resonanzen (Fermi-Resonanzen) zu berücksichtigen.

Einige theoretische Arbeiten zur selektiven Anregung von Schwingungsmoden im Acetylen-Molekül wurden bereits durchgeführt, wobei in allen Fällen Hand-



(0000x) cis-Biege- Schwingung	(00x0x) Kombinations- Schwingung	(00x00) asymmetrische CH-Streck- Schwingung	(nnxn) Kombinations- Schwingung	(x000) symmetrische CH-Streck- Schwingung	(0x00) CC-Streck- Schwingung	(000x0) trans-Biege- Schwingung
IR-aktive Schwingungsmoden im 2D-Modell enthalten			IR-aktive Kombinations- Schwingungsmoden in naher anharmonischer Resonanz	IR-inaktive Schwingungsmoden		

**Abbildung 4.1:** Schwingungsspektrum von Acetylen im elektronischen Grundzustand. Dargestellt sind die fünf Normalschwingungsmoden und ihre Obertöne sowie einige wichtige Kombinationschwingungen.

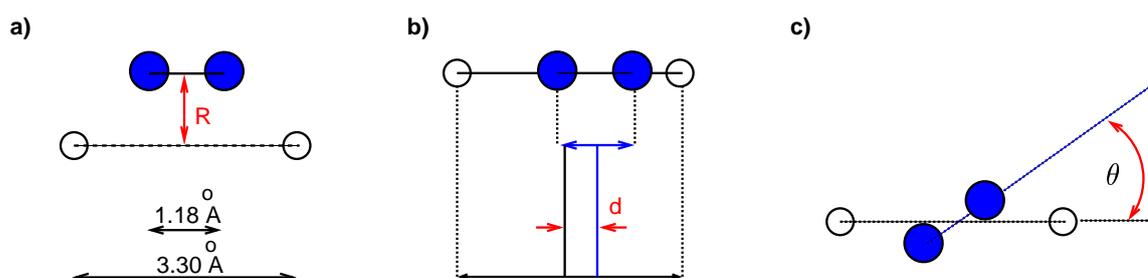
Optimierungen des die Anregung steuernden Laserfeldes durchgeführt wurden. Variierbare Parameter waren die elektrische Feldstärke, die Laserfrequenz und die Pulsdauer [35, 34, 39, 40]. Von experimenteller Seite wurde kürzlich über die selektive Anregung von Schwingungsmoden im elektronischen Grundzustand von Polymeren des Diacetylen berichtet, wobei CARS (*Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy*) im Femtosekundenbereich eingesetzt wurde [36].

## 4.2 Koordinatenwahl

Um das Acetylen-Molekül theoretisch mit allen Schwingungsfreiheitsgraden zu beschreiben, benötigte man fünf unabhängige (Jacobi-) Koordinaten, was fünfdimensionale Rechnungen nach sich zöge. Für eine erste Studie mittels OCT ist eine solche Strategie zu umfangreich, einerseits was die Komplexität des Problems, vor allem aber was die Rechenzeit betrifft. Es muß eine geeignete Vereinfachung des Koordinatensystems gefunden werden, die wesentliche Aussagen zumindest über einige Schwingungsmoden erlaubt.

Von den fünf Normalmoden des Acetylen sind zwei IR-aktiv und von daher im Experiment direkt zugänglich. Es handelt sich um die asymmetrische CH-Streckschwingung ( $3289\text{ cm}^{-1}$ ) und um die zweifach entartete *cis*-Biegeschwingung ( $727\text{ cm}^{-1}$ ). Diese beiden Schwingungsmoden sollen in einem zweidimensionalen Modell des Acetylen möglichst akkurat beschrieben werden.

Eine Normalmodenanalyse mit dem Quantenchemiepaket GAUSSIAN98 [24] zeigt, daß bereits je eine Koordinate zur Beschreibung einer IR-aktiven Schwingung ausreichend ist. Die relativen Abstände zwischen den zwei Wasserstoffatomen und die relative Distanz der zwei Kohlenstoffatome zueinander bleibt während der IR-aktiven Schwingungsbewegungen unverändert.



**Abbildung 4.2:** Koordinaten für das 2D/3D Acetylenmodell. Die Koordinate  $R$  beschreibt die *cis*-Biegeschwingung,  $d$  die asymmetrische CH-Streckschwingung gemäß einer Normalmodenanalyse exakt. Der relative Abstand der Wasserstoffatome zueinander sowie die relative Distanz der Kohlenstoffatome zueinander bleibt bei einer Schwingungsbewegung unverändert.  $R$  und  $d$  dienen zur Beschreibung des 2D-Acetylen-Modells. Die dritte Koordinate  $\Theta$  beschreibt die *trans*-Biegeschwingung und ist erst beim 3D-Modell von Bedeutung. In diesem letzten Fall ist die Beschreibung der Normalmode nur näherungsweise korrekt.

Atome gleicher Spezies können also allein durch ihren gemeinsamen Schwerpunkt beschrieben werden. Entscheidend ist letztlich nur die relative Bewegung dieser beiden Schwerpunkte zueinander. Abb. 4.2 illustriert die gewählten Koordinaten.  $R$  wird im folgenden die *cis*-Biegeschwingung,  $d$  die asymmetrische CH-Streckschwingung beschreiben. Die dritte Koordinate  $\Theta$  beschreibt in relativ guter Näherung die *trans*-Biegeschwingung und wird erst später benötigt, wenn es darum geht, das 2D-Modell auf ein 3D-Modell zu erweitern, um den Einfluß von anharmonischen Resonanzen zu untersuchen.

Die Koordinaten  $R$  und  $d$  (sowie  $\Theta$ ) sind karthesisch, deshalb ist der kinetische Teil des Hamilton-Operators sehr einfach:

$$T_{\text{nuc}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\partial^2}{\partial d^2} \right) \quad (4.1)$$

mit

$$\mu = \frac{2m_H m_C}{m_H + m_C} . \quad (4.2)$$

$m_H$  und  $m_C$  bezeichnen jeweils die Massen des Wasserstoff- bzw. des Kohlenstoffatoms. Der dreidimensionale Fall wird durch die Erweiterung von Gl. 4.1 beschrieben [68]:

$$T_{\text{nuc}} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\partial^2}{\partial d^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_\Theta} \frac{\partial^2}{\partial \Theta^2} \quad (4.3)$$

mit

$$\mu_\Theta = \frac{m_H H^2 m_C C^2}{2m_H H^2 + 2m_C C^2} . \quad (4.4)$$

$H$  und  $C$  bezeichnen hierbei die Abstände der Wasserstoff- bzw. der Kohlenstoffatome zueinander.

## 4.3 Ab initio-Rechnungen

Um den Hamiltonoperator für das 2D-Acetylen-Modell zu vervollständigen, müssen die Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes (potentieller Anteil des Hamiltonoperators) und das Dipolmomentvektorfeld (Wechselwirkungsterm) mit den in Kapitel 2 beschriebenen *ab initio* Methoden berechnet werden. Alle *ab initio*-Rechnungen wurden unter Verwendung des Quantenchemie-Programmpaketes GAUSSIAN98 [24] im Rechenzentrum der Max-Planck-Gesellschaft in Garching auf dem dortigen IBM SP2-Cluster durchgeführt.

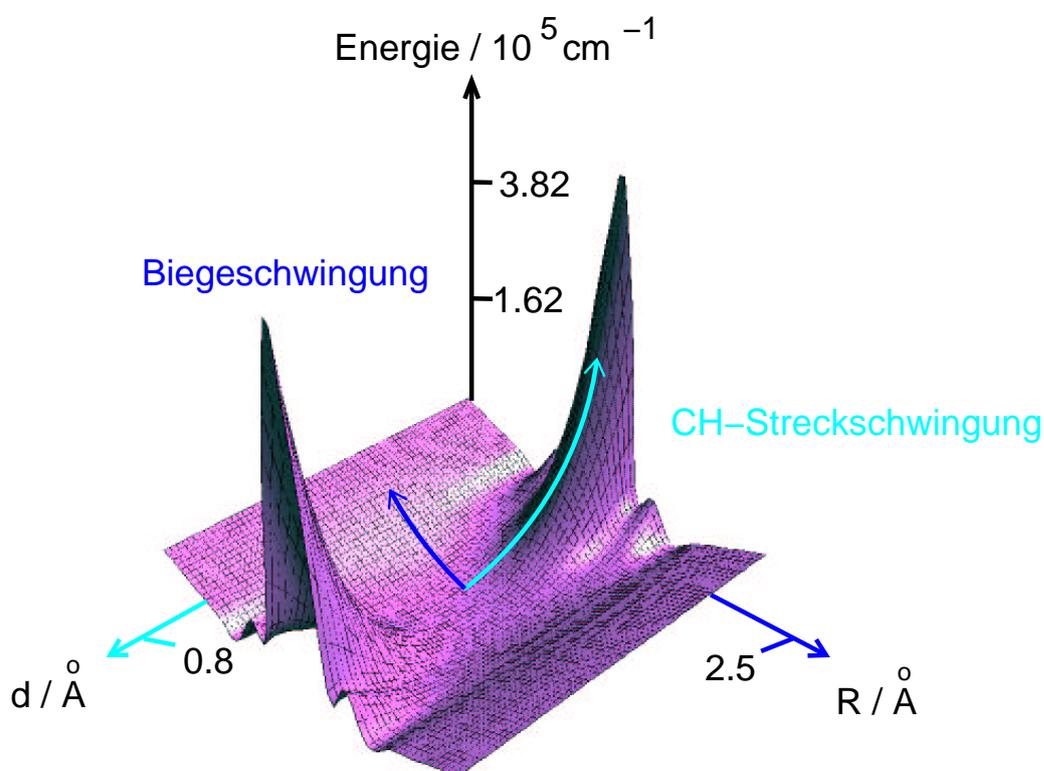
### 4.3.1 2D-Potentialfläche

Die *ab initio*-Rechnungen zur Ermittlung der Potentialfläche wurden auf dem RHF MP2-Niveau unter Verwendung eines 6-31G\*\* Basissatzes durchgeführt. Der zweidimensionale Scan in den Koordinaten  $R$  und  $d$  umfaßte 441 Punkte. Die Energiewerte der Fläche wurden anschließend interpoliert und für ein 64x64 Gitter ermittelt. Zur Interpolation wurde eine sogenannte *Thin Plate Splines*-Methode [20, 21, 22] benutzt, die erhaltene Potentialfläche ist in Abb. 4.3 dargestellt. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um die Superposition zweier harmonischer Anteile. Der flache Teil des Potentials beschreibt die Anregung der niederenergetischeren *cis*-Biegeschwingung (in Richtung der Koordinate  $R$ ), der steile Anteil entspricht einer Anregung der höherenergetischen asymmetrischen CH-Streckschwingung ( $d$ ).

Für einige kritische Punkte (im Potentialminimum und in den Randregionen) wurde die Rechnung zum Vergleich auch mit anderen Methoden und verschiedenen Basissätzen durchgeführt (siehe Tabelle 4.1).

Bezüglich des Minimums wurden die Ergebnisse mit denen von Köppel *et al.* [55] verglichen. Die Heidelberger Gruppe verwendete Coupled-Cluster Methoden (CCSD(T)) und einen großen Basissatz (cc-pVTZ), um eine sehr präzise Minimumsenergie zu berechnen und nahm hierfür eine sehr lange Rechenzeit in Kauf.

Für unsere Belange der Pulsoptimierung ist allerdings vielmehr die Form der Potentialfläche entscheidend, weniger die absoluten Energiewerte. Deshalb ist es in unserem Fall nicht angebracht, die gesamte Fläche auf dem CCSD(T)-Niveau zu berechnen. Zusätzlich wurde die Qualität unserer *ab initio*-Rechnung durch Vergleich der Minimumsenergie auf dem CASSCF und CASSCF/MP2-Niveau bewertet. Der Hauptunterschied, verglichen mit dem schließlich verwendeten RHF/6-31G\*\*MP2 Verfahren, liegt in einer um den Faktor 20 längeren Rechenzeit. Das beste Resultat für die Minimumsenergie auf dem MP2-Niveau wurde durch Verwendung eines um diffuse Funktionen erweiterten Basissatzes erhalten (6-31G++\*\*). Dieser Basissatz führt jedoch an den Randbereichen der Potentialfläche zu einem unphysikalischen Verhalten. Zusammengefaßt ist für den gewählten Anwendungsbe- reich also die RHF/6-31G\*\*MP2 Rechnung am besten geeignet.



**Abbildung 4.3:** Potentialfläche von Acetylen im 2D-Modell. Das *ab initio* PES wurde mit GAUSSIAN98 auf dem RHF/6-31G\*\*MP2 Niveau berechnet. Der flache Bereich (*R*-Richtung) entspricht einer Anregung der *cis*-Biegeschwingung, der steile Bereich (*d*-Richtung) einer Anregung der asymmetrischen CH-Streckschwingung.

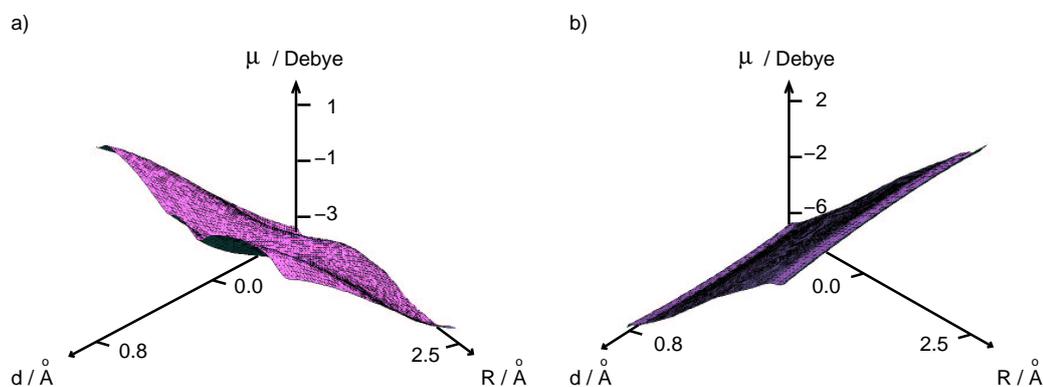
**Tabelle 4.1:** Minimum-Energie der 2D-Potentialfläche von Acetylen: Vergleich von verschiedenen Methoden und Basissätzen

Methode	Basissatz	Minimum-Energie / <i>a.u.</i>
RHF	6-31G**	-76.822
RHF MP2	6-31G**	-77.079
RHF MP2	6-31++G**	-77.086
CASSCF	6-31G**	-76.927
CASSCF MP2	6-31G**	-77.082
CCSD(T) [54]	cc-pVTZ	-77.218

### 4.3.2 Dipolmomentvektorfeld

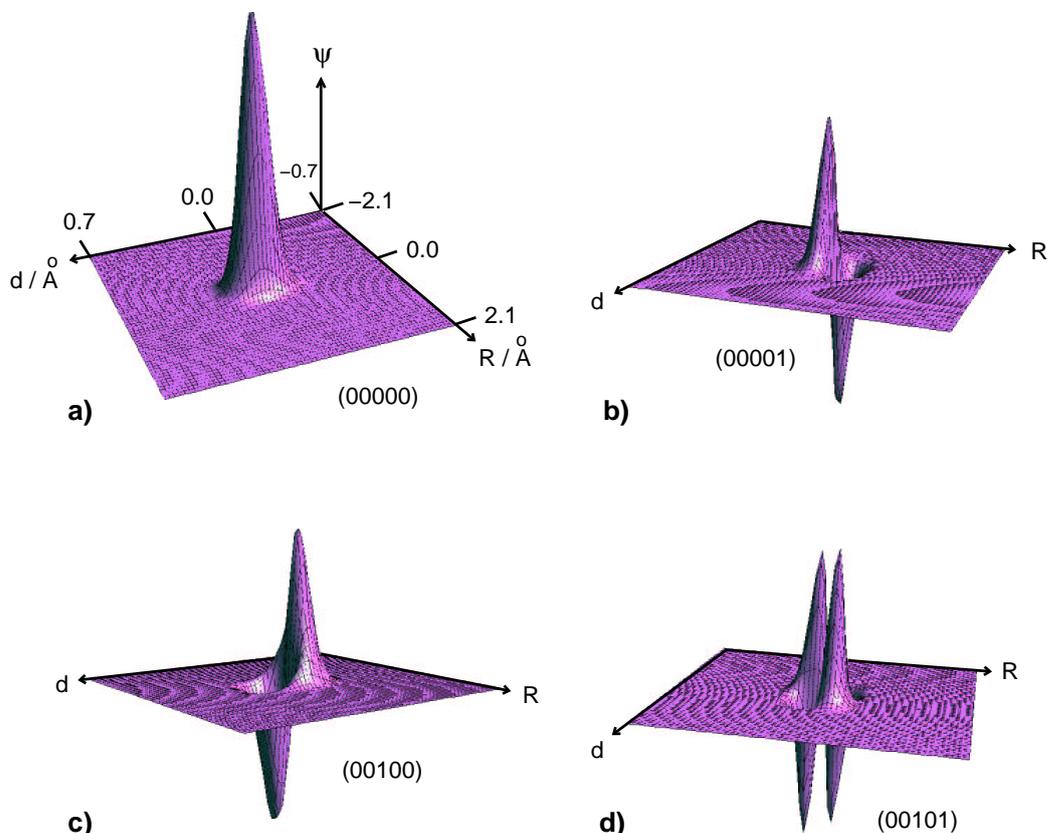
In seiner Gleichgewichtslage besitzt Acetylen kein Dipolmoment. Diese Situation ändert sich, wenn sich das Molekül in einem Laserfeld befindet, mit diesem in Wechselwirkung tritt und zu schwingen beginnt.  $C_2H_2$  wird polar, wobei die negative Partialladung zwischen den Kohlenstoffatomen konzentriert ist. Die positive Partialladung befindet sich entsprechend zwischen den beiden Wasserstoffatomen. Die Richtung des Dipolmomentes ist von der Art der Schwingungsanregung abhängig: Eine Anregung der *cis*-Biegeschwingung führt zu einem Dipolmoment in *R*-Richtung, eine Anregung der asymmetrischen CH-Streckschwingung ist mit einem Dipolmoment in *d*-Richtung verknüpft.

Bei *R* und *d* handelt es sich um zwei karthesische Koordinaten. Deshalb kann das resultierende Dipolmoment an allen Punkten der Fläche sehr bequem in zwei Anteile zerlegt werden. Dieser Sachverhalt hat eine entscheidende Konsequenz für eine selektive Schwingungsanregung: Je nach anzuregender Schwingungsmode (und Laserfrequenz) koppelt das elektrische Feld des Lasers nur an eine Komponente des Dipolmomentes, das Skalarprodukt zwischen dem anderen Anteil des Dipolmomentes und dem elektrischen Feld ist Null. Die *R* und *d*-Komponenten des Dipolmomentvektorfeldes wurden -wie bereits die Potentialfläche- auf dem RHF/6-31G\*\*MP2 Niveau berechnet, die erhaltenen Werte anschließend interpoliert und auf dem 64x64 Gitter dargestellt. Die Ergebnisse sind in Abb.4.4 gezeigt. Im wesentlichen handelt es sich um zwei im Raum gekippte Ebenen, deren Gradienten zueinander orthogonal sind. Die Größe der Gradienten ist etwa um den Faktor 2 verschieden. Das stärkere Dipolmoment wird durch Anregung der asymmetrischen CH-Streckschwingung hervorgerufen.



**Abbildung 4.4:** Dipolmomente von Acetylen. Die *ab initio*-Flächen wurden mit GAUSSIAN98 auf dem RHF/6-31G\*\*MP2 Niveau berechnet. Das komplette Dipolmoment kann in zwei zueinander orthogonale Anteile aufgespalten werden. Der links gezeigte Anteil ist verantwortlich für das in Folge einer Anregung der *cis*-Biegeschwingung auftretende Dipolmoment, der rechts gezeigte Anteil tritt auf bzw. ermöglicht eine Anregung der asymmetrischen CH-Streckschwingung.

### 4.3.3 Schwingungseigenfunktionen



**Abbildung 4.5:** Schwingungseigenfunktionen von Acetylen. Insgesamt wurden 80 Eigenfunktionen durch eine Relaxationsmethode 2.2 berechnet. In dieser Abbildung sind gezeigt: (a) schwingungsloser Grundzustand (00000); (b) (00001); (c) (00100); (d) (00101)

Auf der Potentialfläche (Abb. 4.3) wurden mit der in Abschnitt 2.2 erläuterten Relaxationsmethode 80 Schwingungseigenfunktionen bis zu einer maximalen Energie von  $23150 \text{ cm}^{-1}$  berechnet. Einige von ihnen sind in Abb. 4.5 dargestellt.

Für spätere Anwendungen ist es sinnvoll, sich einmal den Aufbau dieser mehrdimensionalen Eigenfunktionen zu verdeutlichen. Im schwingungslosen Grundzustand (00000) liegt eine Verteilung um das Maximum ( $d=0$ ,  $R=0$ ) herum vor. Sie kommt im wesentlichen durch die von der Heisenbergschen Unschärferelation geforderte Ortsungenauigkeit zustande. Analog verhält es sich bei den Fundamentalen (00100) und (00001), die entlang des nichtangeregten Freiheitsgrades eine Verschmierung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit bzw. der Wellenfunktion aufweisen.

Alle Moden jedoch besitzen gegenüber der klassischen Welt eine Besonderheit, die besonders bei Kombinationsmoden wie (00101) offenbar wird: Sie werden nicht durch simple Superposition von Amplituden, sondern durch Bildung des direkten Produktes aus den

eindimensionalen Fällen ermittelt. (00101) besitzt daher nicht zwei Extrema entlang der Diagonalen, sondern vier Extrema.

Die errechneten Energieeigenwerte der Wellenfunktionen wurden mit experimentellen Daten verglichen. Sie zeigen eine hinreichend gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten [9]. Fehler rühren unter anderem von der Vernachlässigung der restlichen drei Normalmoden in der Rechnung her. Einige Energieeigenwerte sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Genauigkeit der berechneten Eigengenfunktionen bezogen auf die berechnete Potentialfläche kann abgeschätzt werden [60]. Man erhält für die verwendeten Eigenfunktionen stets Genauigkeiten im Bereich  $10^{-10}$  bis  $10^{-7}$ .

**Tabelle 4.2:** Energieeigenwerte einiger berechneter Eigenfunktionen im 2D-Modell von Acetylen im Vergleich zum Experiment [9].

Normalmode	$E_n - E_0 / \text{cm}^{-1}$	$E_n - E_{n-1} / \text{cm}^{-1}$	$E_n - E_0 / \text{cm}^{-1}$
	Theorie	Theorie	Experiment
(00001)	771	-	726
(00002)	1616	854	1449
(00003)	2516	900	2167
(00004)	3457	941	2879
(00005)	4431	974	3587
(00100)	3551	-	3289
(00200)	7146	3595	-
(00101)	4191	bzgl. (00100) 640	4006
(00102)	4935	741	-
(00103)	5748	813	-
(00201)	7636	bzgl. (00101) 3445	-
(00301)	11084	3448	-
(00401)	14501	3417	-



# 5

## Zustandspräparation und Obertonanregung von Acetylen

In diesem Kapitel wird die selektive Schwingungsanregung im elektronischen Grundzustand von Acetylen untersucht. Die Zielsetzung ist es, prinzipielle Kenntnisse über das Molekül zu erwerben, die in späteren Kapiteln für die Realisierung von Quantengattern von unschätzbarem Nutzen sein werden. Überdies führt dieses Kapitel in unsere Auswertungsmethoden ein und macht den Leser vertraut mit FROG-Darstellungen und Maskenfunktionen.

Die Zustandspräparation ist der erste wichtige Schritt zu einer Realisierung von Molekularem Quantencomputing. Sie stellt außerdem auch ohne nachfolgende Anwendung im Bereich Quantencomputing eine für sich genommen hochinteressante Grundlagenuntersuchung für spektroskopische Anwendungen dar.

In vielen Experimenten werden Fourier-limitierte Pulse oder sog. “chirped pulses” eingesetzt. Letztere sind Laserpulse, bei denen bestimmte Frequenzanteile anderen zeitlich prinzipiell vorseilen. Mit diesen beiden Pulstypen ist eine selektive Zustandspräparation erwiesenermaßen nicht durchführbar. Üblicherweise kommt es zu einer Präparation von Wellenpaketen. Es gilt also zu untersuchen, ob vielleicht geformte Laserpulse für Zustandspräparationen verwendet werden können.

### 5.1 Optimierungspraxis

Allen Optimierungen dieser Arbeit gemeinsam ist eine Form von generellem Input: die Potentialfläche und jeweils eine Komponente des Dipolmomentes, die mit *ab initio*-Methoden in Abschnitt 4.3 berechnet worden sind. Zur Untersuchung der Obertonanregung wird weiterhin jeweils eine Start- und eine Zielwellenfunktion aus den Schwingungseigenfunktionen ausgewählt.

Bei der Optimierungsprozedur selbst werden die folgenden Parameter vorgegeben:

- Frequenz des Startlaserfeldes

- Pulsdauer des Startlaserfeldes bzw. Größe der Zeitschritte und ihre Anzahl
- Form der Einhüllenden des Startlaserfeldes, insbesondere auch Anzahl von Knoten
- Größe des Kontrollparameters  $\alpha$  zur Intensitätskontrolle des Laserfeldes
- Maximale elektrische Feldstärke des Startlaserfeldes

Molekülrotationen können prinzipiell bei Optimierungen berücksichtigt werden [12]. Sie werden im Rahmen dieser Arbeit jedoch vernachlässigt, da es sich in erster Linie um eine prinzipielle Studie handelt.

Was sich bereits nach der Zerlegung des Dipolmomentes von Acetylen in zwei Anteile abgezeichnet hatte, wurde in den ersten Testrechnungen bestätigt: Die Schwingungsobertöne können selektiv mit dem ihnen zugehörigen Dipolmoment angeregt werden, das jeweils andere Dipolmoment zeigt keinerlei Effekt. Deshalb bietet es sich an, die folgende Untersuchung in zwei Teile zu gliedern: In diesem Kapitel wird die Obertonanregung der asymmetrischen CH-Streckschwingung untersucht. Die Behandlung der Obertonanregung in der *cis*-Biegeschwingung erfolgt analog und führt zu ähnlichen Resultaten. Sie ist ausführlich in Anhang A dargestellt. Eine Tabelle über alle Optimierungen und ihre Parameter befindet sich im Anhang B (s. Tabelle 14.1).

## 5.2 Obertonanregung in der asymmetrischen CH-Streckschwingung

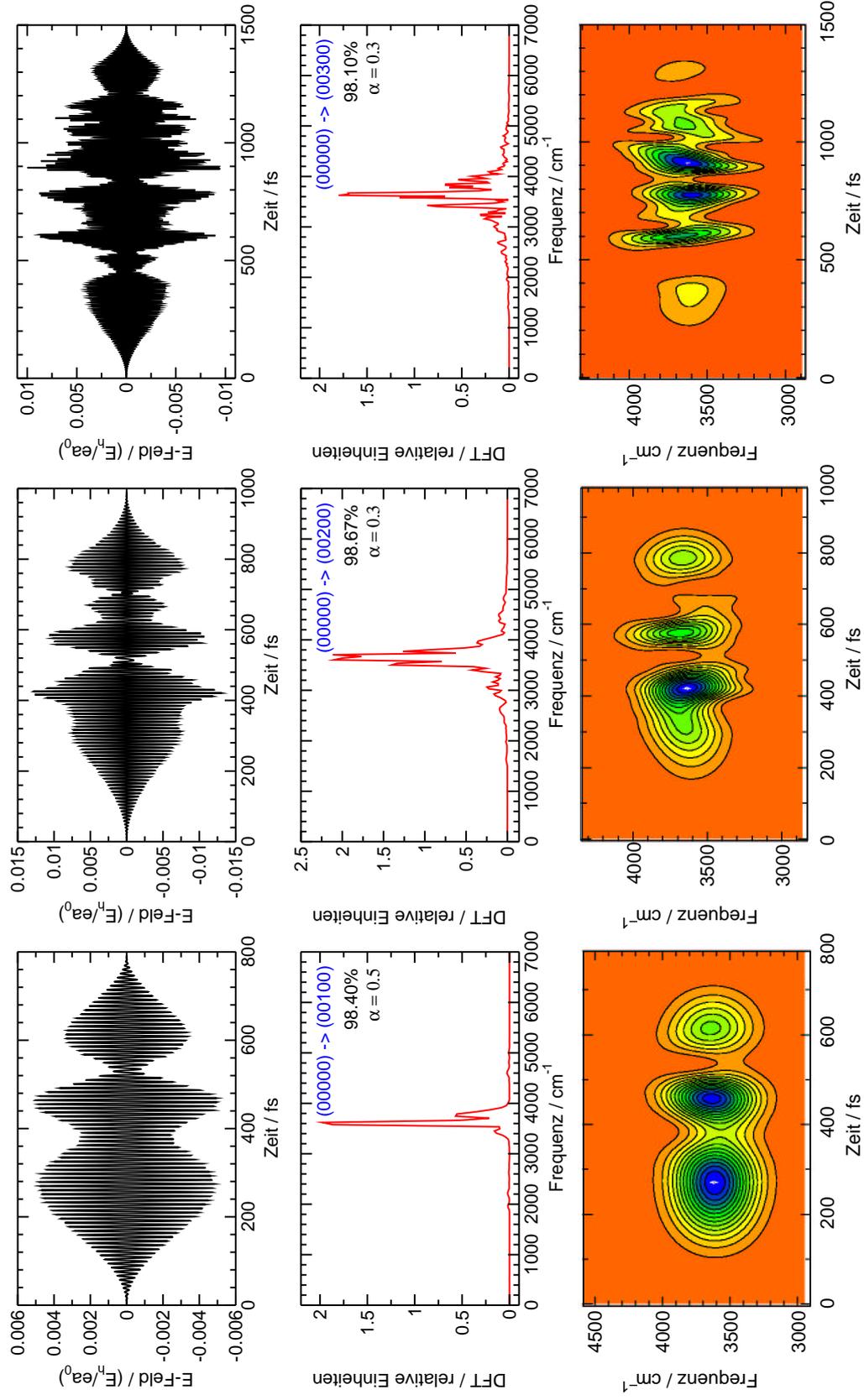
### 5.2.1 Die optimierten Laserpulse

In einem ersten Schritt wurde der schwingungslose Grundzustand (00000) als Startwellenfunktion und die Fundamentalschwingung (00100) als Zielzustand der Optimierung gewählt. Der Startlaserpuls besaß eine sinusförmige Einhüllende ohne Knoten, als Frequenz diente die Energiedifferenz zwischen den beiden Schwingungszustände.

Der erreichte Transfer, also das Betragsquadrat des Überlapps zwischen Start und Zielwellenfunktion  $|\langle \psi_i(T) | \phi_f \rangle|^2$ , betrug 98.40%. Der optimierte Puls ist von 800 fs Dauer und zeigt eine deutliche Struktur aus drei Subpulsen (siehe Abb. 5.1). Es handelt sich also um einen sog. geformten Puls.

Die maximal erreichte elektrische Feldstärke des Laserpulses liegt bei 0.005 a.u., das entspricht etwa  $8.92 \cdot 10^{11} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ . Der Kontrollparameter  $\alpha$  betrug 0.5. Das ist ein relativ niedriger Wert, der dem Algorithmus während der Optimierung größere Freiheiten bei der Verteilung der insgesamt zur Verfügung stehenden Laserintensität zugesteht.

Gegenüber Variationen des Kontrollparameter  $\alpha$  ist die Optimierung verhältnismäßig unempfindlich. Möglich sind Variationen bis hin zum Faktor 3 ohne nennenswerte Verluste, obwohl es einen optimalen Wert für  $\alpha$  durchaus gibt. Ein empfindlicher Optimierungsparameter ist hingegen die Gesamtpulsdauer  $T$ . Variationen im 10% Bereich ziehen bereits deutliche Ausbeute-Einbußen von bis zu 20% nach sich.



**Abbildung 5.1:** Obertonanregung in der asymmetrischen CH-Streckschwingung. Sie folgt einem Leiter-Schema. Dargestellt ist das elektrische Feld des Laserpulses in der Zeitdomäne, seine Fourier-Transformierte in den Frequenzbereich sowie eine FROG-Darstellung, die Aufschluß über die zeitliche Abfolge der verschiedenen Frequenzen gibt.

Zur weiteren Analyse des berechneten optimalen Laserfeldes wird standardmäßig eine Fouriertransformation in den Frequenzraum durchgeführt. Eine solche ist in Abb. 5.1 gezeigt. Für obigen Puls ergibt sich eine Frequenzverteilung um  $3600\text{ cm}^{-1}$  herum. Dies entspricht recht genau der erwarteten Übergangsfrequenz. Nennenswerte Frequenzanteile treten zwischen  $3300$  und  $3900\text{ cm}^{-1}$  auf (Genauerer hierzu später).

Um eine Aussage über die zeitliche Abfolge der unterschiedlichen Frequenzanteile treffen zu können, wird eine sogenannte FROG-Analyse (*Frequency Resolved Optical Gating*) durchgeführt. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um eine gefensterete Fouriertransformation. Das Ergebnis der FROG-Analyse ist ebenfalls in Abb. 5.1 dargestellt. Sehr gut ist die Struktur des Laserpulses bestehend aus den bereits vorher erkannten Subpulsen zu sehen. Die einzelnen Subpulse sind von ihrer Form her elliptisch mit zu den Achsen des Diagrammes parallelen großen- und kleinen Halbachsen. Die Subpulse weisen also praktisch keinerlei Chirp Charakteristika auf, keine Frequenzanteile einer Farbe eilen denen einer anderen grundsätzlich voraus.

Der zweite untersuchte Übergang  $(00000) \rightarrow (00200)$  wurde zu 98.67% realisiert. Wieder weist der Pulse eine deutliche Substruktur auf, es handelt sich ebenfalls um einen geformten Laserpuls (s. Abb. 5.1 Mitte). Der optimale Wert von  $\alpha$  verringerte sich und betrug nun 0.3. Um eine hohe Ausbeute zu erzielen, mußte die Gesamtpulsdauer um 25% auf 1000 fs erhöht werden.

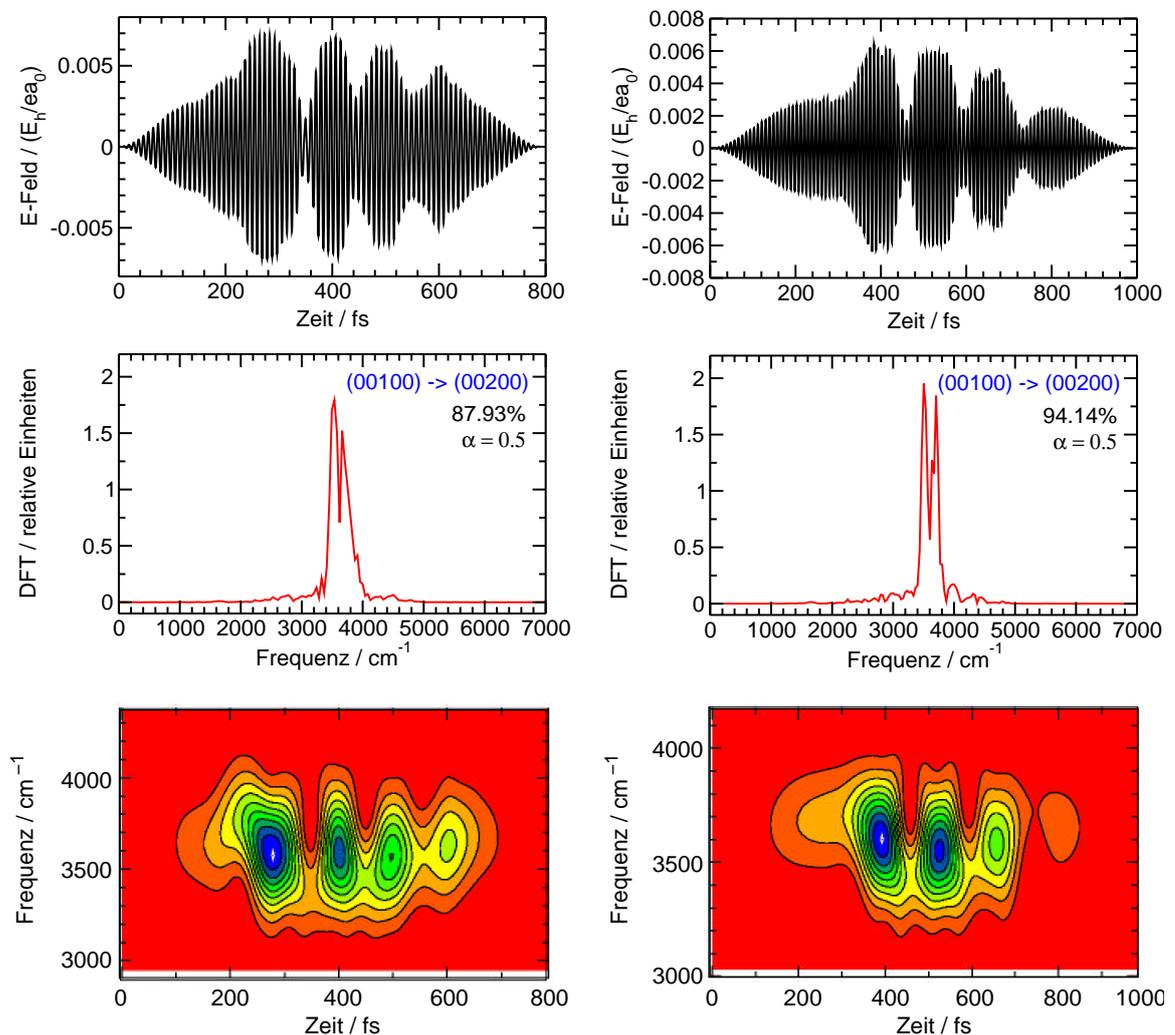
Die Hauptfrequenz des Pulses liegt wieder bei ca.  $3600\text{ cm}^{-1}$ , was auf einen Zweiphotonenübergang hindeutet. Dies war auch zu erwarten: Der direkte Einphotonenübergang  $(00000) \rightarrow (00200)$  ist aus Symmetriegründen verboten. Aus der DFT-Darstellung ist ersichtlich, daß die Pulsbreite im Frequenzraum recht deutlich zugenommen hat.

Von gesteigertem Interesse ist nunmehr die Optimierung des Überganges  $(00000) \rightarrow (00300)$ . Ein Einphotonenübergang ist nunmehr symmetrieerlaubt. In ersten Versuchen wurde die Laserfrequenz der energetischen Differenz der beiden Schwingungseigenzustände angepaßt, eine Optimierung war jedoch nicht erfolgreich. Wenn auch der Ratepuls mit hohen Feldstärken eine Ausbeute im Bereich von 40% erzielte, so konvergierte der Algorithmus dennoch nicht gegen einen Einphotonenübergang. Stattdessen endete die Prozedur schließlich wieder bei einer Anregung in Mehrphotonenschritten gemäß dem Leiter-Schema.

Wurde gleich mit einer Frequenz um  $3600\text{ cm}^{-1}$  begonnen, so war das Ergebnis qualitativ dem obigen ähnlich. Der optimale Puls für die Anregung  $(00000) \rightarrow (00300)$  ist in Abb. 5.1 rechts dargestellt. Erreicht wurde eine Poulation des Zielzustandes von 98.10%. Die Pulsdauer hat sich gegenüber dem Übergang  $(00000) \rightarrow (00100)$  nahezu verdoppelt und beträgt nun 1500 fs. Die Struktur des geformten Pulses weist nunmehr etliche Maxima und Taillierungen auf. Im Frequenzraum zeigt sich die erneute spektrale Verbreiterung des Pulses in bezug auf energetisch tiefer liegende Übergänge.

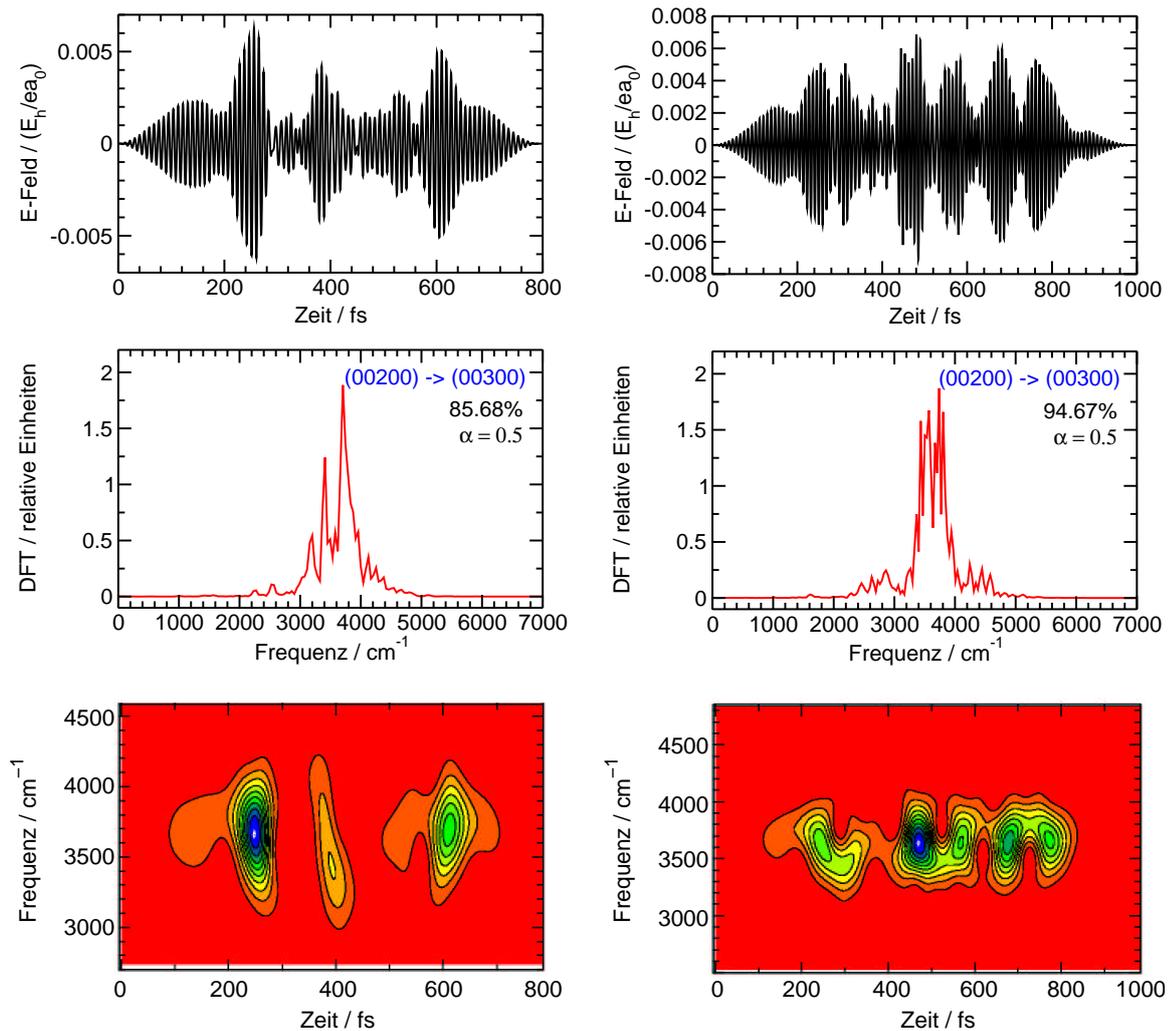
Die direkte Obertonanregung vom schwingungslosen Grundzustand aus ist in der asymmetrischen CH-Streckschwingung also möglich und folgt einem Leiter-schema. Interessant ist nun, ob die Obertonanregung auch schrittweise gemäß  $(00000) \rightarrow (00100) \rightarrow (00200) \rightarrow (00300)$  erfolgen kann, und wenn ja, mit welchen Ausbeuten und Pulsen.

Zunächst wurde der Übergang  $(00100) \rightarrow (00200)$  optimiert. Als Parameter wurden versuchsweise diejenigen gewählt, die sich bei der Optimierung des Überganges  $(00000) \rightarrow (00100)$  als optimal herausgestellt hatten:  $\alpha=0.5$  und  $T=800$  fs. Der so berechnete Laserpuls erbrachte dennoch nur eine Ausbeute von 87.93%. Eine anschließende Anpassung der Optimierungsparameter erzielte eine Popolation von 94.14%. Wesentlich für den Erfolg war eine längere Pulsdauer von 1000 fs. Die Laserpulse für beide Fälle sind in Abb. 5.2 dargestellt.



**Abbildung 5.2:** Optimierte Laserpulse für den Übergang  $(00100) \rightarrow (00200)$ . Die deutlich bessere Ausbeute wird bei einer längeren Pulsdauer von 1000 fs erzielt. Die Struktur beider Laserpulse ist einander sehr ähnlich. Ein signifikanter Unterschied ist nur in Fourier-Darstellung (Mitte) zu erkennen, bei der der optimale Puls eine geringere spektrale Breite aufweist.

Betrachtet man das elektrische Feld der Pulse und die FROG-Darstellung, so ist die Struktur der geformten Pulse einander auffallend ähnlich. Die vier Subpulse sind bei dem effektiveren und längeren Puls lediglich zeitlich etwas gedehnt, die maximale elektrische Feldstärke liegt in beiden Fällen bei ca. (0.007 a.u.). Einen signifikanten Unterschied erkennt man bei der Betrachtung der Fouriertransformation: Der optimale Puls weist eine deutlich geringere spektrale Breite auf.



**Abbildung 5.3:** Optimierte Laserpulse für den Übergang  $(00200) \rightarrow (00300)$ . Die deutlich bessere Ausbeute wird bei einer längeren Pulsdauer von 1000 fs erzielt. Die Struktur beider Laserpulse weist bis auf ähnliche Feldstärken keinerlei Gemeinsamkeiten auf. In der Fourier-Darstellung (Mitte) ist bei dem optimalen Puls eine geringere spektrale Breite zu erkennen.

Betrachten wir abschließend den Übergang  $(00200) \rightarrow (00300)$ . Auch hier ergibt sich für eine längere Pulsdauer  $T=1000$  fs eine bessere Ausbeute (94.67%) als bei  $T=800$  fs

(85.68%), der Wert von  $\alpha$  betrug wiederum 0.5. Die Pulse mit unterschiedlichen Pulsdauern und Ausbeuten sind einander in Abb 5.3 gegenübergestellt. Die taillierte Struktur der beiden Pulse weist keinerlei offenkundige Gemeinsamkeiten auf, nur die maximalen elektrischen Feldstärken bewegen sich wieder im selben Bereich (0.007 a.u.). Bemerkenswert kann allerdings, daß sich wie im Falle des Überganges  $(00100) \rightarrow (00200)$  die spektrale Breite des Pulses mit zunehmender Pulsdauer verringert.

Zusammenfassend läßt sich bei der Obertonanregung der asymmetrischen CH-Streckschwingung also Folgendes feststellen: Zur erfolgreichen Anregung sind geformte IR-Laserpulse auf der Femtosekunden-Zeitskala erforderlich.

Die optimierten Pulse sind bezüglich des jeweiligen Überganges, für den sie berechnet wurden, höchst selektiv. Nur deshalb ist es überhaupt möglich, eine Population von mehr als 50% in einen angeregten Zustand zu transferieren.

Der sensitive Optimierungsparameter ist die Pulsdauer  $T$ , die bei der direkten Anregung in Obertöne aus dem Grundzustand  $(00000)$  kommend mit zunehmendem Anregungsgrad ansteigt. Der Kontrollparameter  $\alpha$  hingegen reagiert verhältnismäßig unempfindlich.

Das Schema der Anregung verläuft in allen Fällen nach einem Leiter-Mechanismus, ein direkter Einphotonenübergang  $(00000) \rightarrow (00300)$  ist offenbar ungünstig und konnte nicht optimiert werden. Die direkte Obertonanregung mit einem einzigen geformten Laserpuls ist der schrittweisen Anregung vorzuziehen: Direkt konnte z.B. der Übergang  $(00000) \rightarrow (00300)$  zu 98.10% realisiert werden, während schrittweise mit drei geformten Pulsen nur  $98.40\% \cdot 94.14\% \cdot 94.67\% = 87.70\%$  zu erreichen waren.

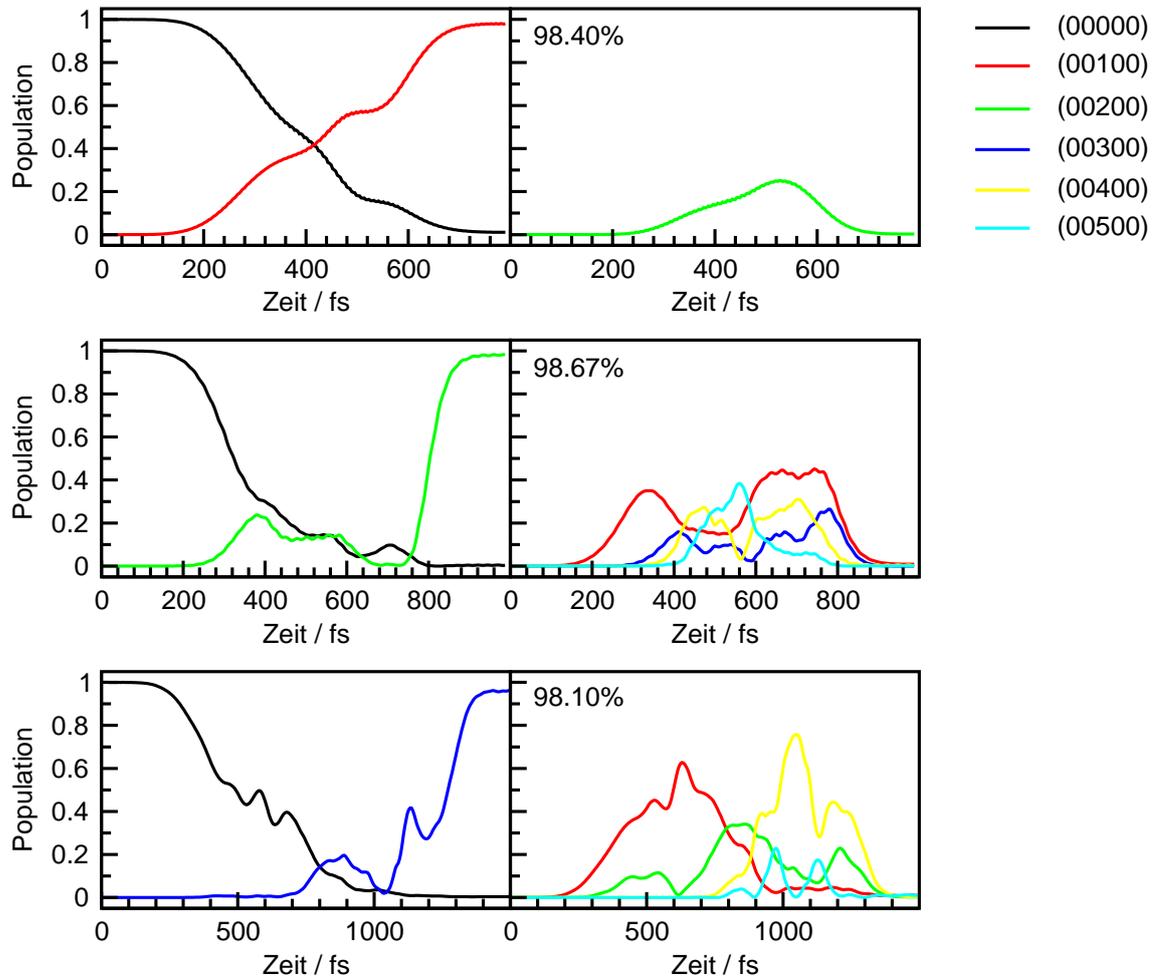
## 5.2.2 Mechanismen der Obertonanregung

In diesem Abschnitt sollen die Mechanismen der Obertonanregung genauer untersucht werden. Beantwortet werden soll dabei unter anderem die Frage, weshalb eine höhere Obertonanregung in einem Zuge günstiger ist als ein schrittweises Anregen durch Anwendung mehrerer Laserpulse.

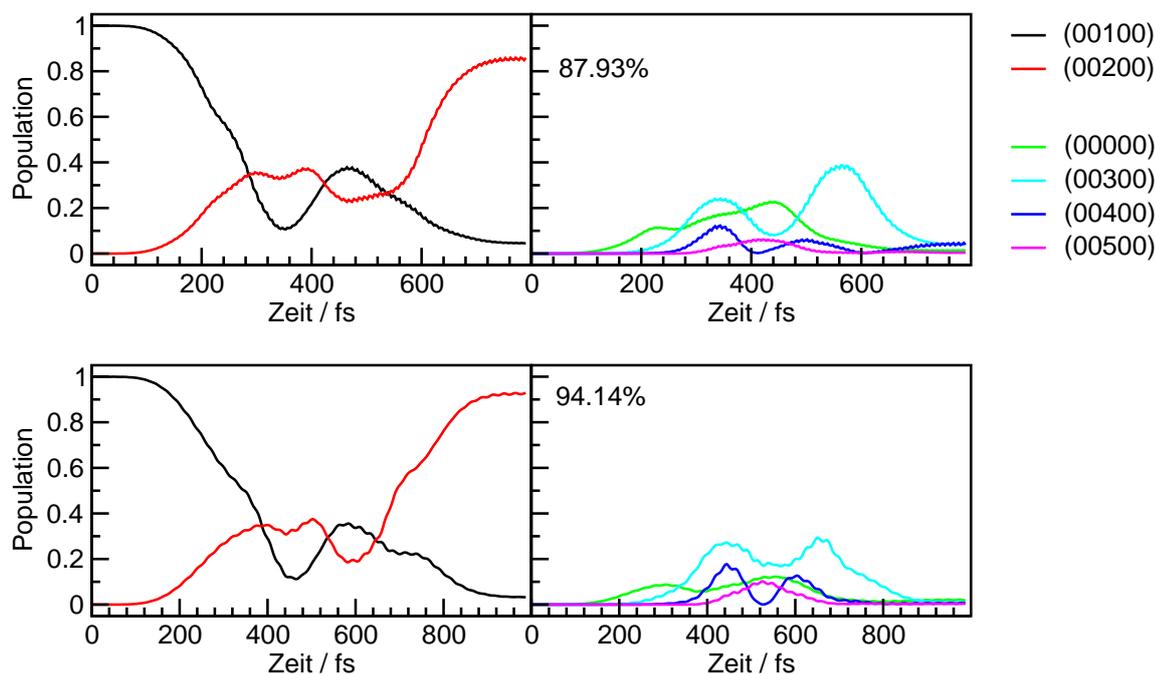
Um die Mechanismen aufzuklären, wurde der Ausgangszustand mit dem optimalen Laserfeld in der Zeit vorwärts propagiert. Während der Propagation wurde der aktuelle Zustand der sich entwickelnden Wellenfunktion zu mehreren Zeitpunkten ermittelt und auf die ungestörten Schwingungseigenfunktionen projiziert. Das Ergebnis ist eine zeitaufgelöste Populationsanalyse der Schwingungszustände. Das Resultat im Falle der direkten Obertonanregungen  $(00000) \rightarrow (00x00)$  ist in Abb. 5.4 dargestellt.

Betrachtet wird zunächst der einfachste Fall  $(00000) \rightarrow (00100)$  (s. Abb. 5.4 oben). Nach etwa 120 fs beginnt die Wechselwirkung des Lasers mit dem Molekül Wirkung zu zeigen. Die Population des Ausgangszustandes  $(00000)$  nimmt nunmehr stetig ab, während sich die Besetzung des Zielzustandes  $(00100)$  zunächst nahezu spiegelbildlich erhöht. Nach 420 fs überkreuzen sich die Populationskurven von  $(00000)$  und  $(00100)$ . Interessant ist, daß nach ca. 300 fs auch ein Transfer  $(00100) \rightarrow (00200)$  und damit über den Zielzustand hinaus erfolgt. Diese Besetzung erreicht nach ca. 520 fs ihren Maximalwert mit etwa 25% und wird zum Ende des Laserpulses wieder abgebaut zugunsten des Zielzustandes  $(00100)$ . Die Populationsanalyse der Übergänge  $(00000) \rightarrow (00200)$  (s. Abb. 5.4 Mitte) und  $(00000) \rightarrow (00300)$  (s. Abb. 5.4 unten) zeigt eine andere Charakteristik. Die Entvölkerung des Ausgangszustandes setzt jeweils nach etwa 200 fs ein. Dabei werden schrittweise gemäß eines Leiterschemas die zwischen dem Anfangs- und Zielzustand angesiedelten Schwingungsniveaus besetzt, bevor die Population des Zielzustandes aufgebaut wird. Ein Großteil der Anregung erfolgt stufenweise über den Zielzustand hinaus bis hin zum vierten Oberton der asymmetrischen CH-Streckschwingung. Beim Übergang  $(00000) \rightarrow (00200)$  erreicht die Population von  $(00500)$  40%, beim Übergang  $(00000) \rightarrow (00300)$  wird der direkt benachbarte Zustand  $(00400)$  zu 80% besetzt. Tatsächlich sind zwischenzeitlich der Anfangs- und Zielzustand der Optimierung zeitgleich annähernd unbesetzt.

Betrachtet wird nun der Mechanismus des schrittweisen Überganges  $(00100) \rightarrow (00200)$ . Er ist in Abb.5.5 dargestellt. Verglichen werden die Mechanismen der (im obigen Abschnitt vorgestellten) Pulse mit 87.93% bzw. 94.14% Ausbeute. Wie schon die Laserpulsstruktur, so sind sich die Mechanismen dieser beiden Pulse sehr ähnlich. Es erfolgt nicht nur ein Wechsel der Population vom Zustand  $(00100)$  in den Zustand  $(00200)$ , sondern auch eine sehr starke Anregung von energetisch höher und auch tiefer liegenden Zuständen der Progression  $(00x00)$ . Die Güte einer Optimierung entscheidet sich offenbar im letzten Abschnitt der Laser-Molekül-Wechselwirkung: Hier wird die Population aus den zwischenzeitlich besetzten Schwingungsniveaus in den eigentlichen Zielzustand der Optimierung zurück transferiert. Im Falle des 800 fs langen Pulses in Abb.5.5 oben gelingt dies nur teilweise, die Zeit für den Rücktransfer ist offenbar zu kurz, und die Verluste der Optimierung verteilen sich gleichmäßig über verschiedene Anregungsgrade der asymmetrischen CH-Streckschwingung. Im zweiten Fall der 1000 fs langen Optimierung (s. Abb.5.5 unten)



**Abbildung 5.4:** Populationsanalyse zur Aufklärung der Mechanismen der direkten Obertonanregung in der asymmetrischen CH-Streckschwingung. Deutlich erkennbar ist ein Leiter-Mechanismus. Auch energetisch höher als der Zielzustand liegende Zustände werden intermediär besetzt. Oben: Übergang (00000)  $\rightarrow$  (00100) Mitte: Übergang (00000)  $\rightarrow$  (00200) unten: Übergang (00000)  $\rightarrow$  (00300)



**Abbildung 5.5:** Mechanismus der Optimierung (00100)  $\rightarrow$  (00200). Intermediär werden sowohl energetisch höher als auch tiefer liegende Zustände der Progression (00x00) besetzt. Entscheidend für den Erfolg einer Optimierung ist die erfolgreiche Rückführung der Population aus den intermediär besetzten Zuständen in den gewählten Zielzustand.

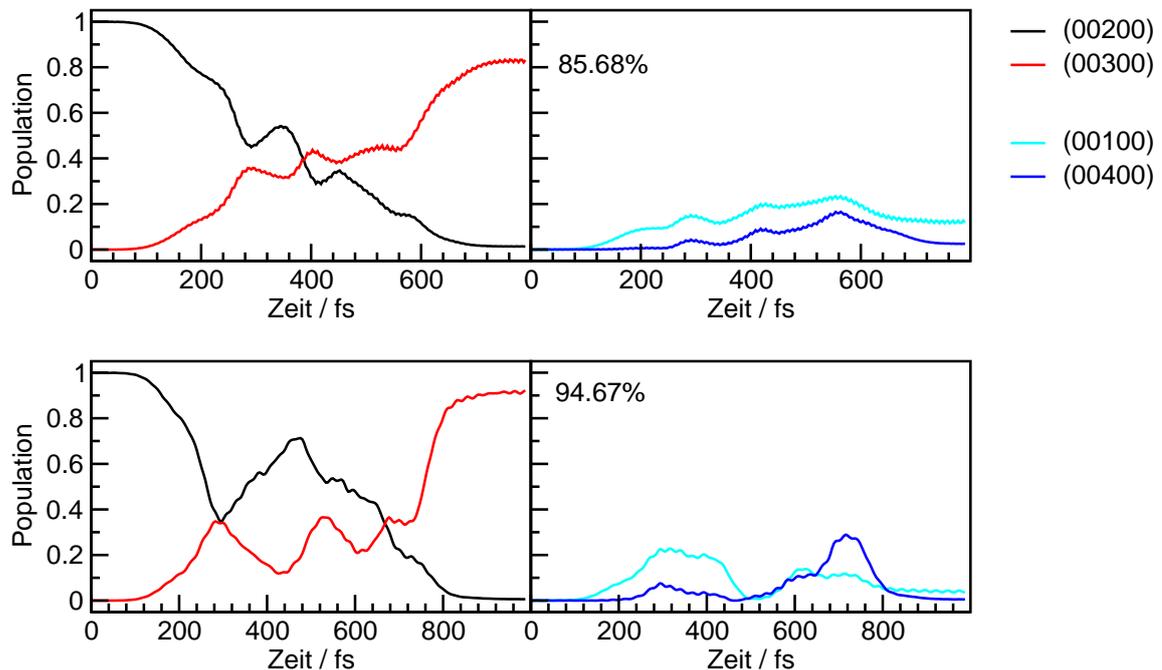
hingegen gelingt die stufenweise Rückführung in den Zielzustand.

Der Mechanismus des Überganges (00200)  $\rightarrow$  (00300) ist für die im obigen Abschnitt vorgestellten Pulse mit 85.68% ( $T=800$  fs) bzw. 94.67% Ausbeute ( $T=1000$  fs) in Abb. 5.6 dargestellt. Man erkennt erneut eine zwischenzeitliche Besetzung energetisch höher (00400) und tiefer liegender Zustände (00100). Im Falle des längeren Pulses ( $T=1000$  fs) gelingt der Rücktransfer in den Zielzustand, im Falle des 800 fs langen Pulses ist die Wechselwirkungszeit zu kurz, der Verbleib der Population in den Zuständen (00100) und (00400) erklärt die Verluste in der Größenordnung von 15%.

Zusammenfassend kann bezüglich der Mechanismen der Obertonanregung in der asymmetrischen CH-Streckschwingung Folgendes festgestellt werden: Die Anregung folgt prinzipiell einem Leiter-Mechanismus. Hierbei werden aber zusätzlich zu den unbedingt erforderlichen Leiterschritten auch energetisch höher als der Zielzustand und/oder energetisch tiefer als der Ausgangszustand liegende Schwingungsniveaus zeitweise bevölkert.

Über den Erfolg einer Optimierung entscheidet die Rückführung dieser zusätzlichen intermediär besetzten Zustände auf die Hauptleiter bzw. in den Zielzustand. Die Hauptherausforderung besteht bei einer Obertonanregung also nicht darin, einen Leiter-Prozess zu initiieren, sondern diesen in geeigneter Weise im richtigen Zustand zu beenden.

Somit ist auch einsichtig, weshalb bei einer Anregung ausgehend vom schwingungslosen



**Abbildung 5.6:** Mechanismus der Optimierung (00200)  $\rightarrow$  (00300). Intermediär werden sowohl der energetisch höher liegende Zustand (00400) als auch der tiefer liegende Zustand (00100) besetzt. Die Rückführung der Population aus diesen zwischenzeitlich besetzten Zuständen gelingt im Falle des 1000 fs langen Laserpulses zufriedenstellend (Ausbeute 94.67%), während bei dem 800 fs langen Puls der Verbleib der Besetzung in den Zuständen (00100) und (00400) die relativ hohen Verluste im 15%-Bereich erklärt.

Grundzustand (00000) in höherer Obertöne (00x00) in einem Zuge mit Hilfe eines einzigen geformten IR-Laserpulses höhere Ausbeuten erzielt werden können als bei einer schrittweise Anregung mit mehreren Laserpulsen.

### 5.2.3 Maskenfunktionen der optimierten Laserpulse

Nachdem nunmehr von theoretischer Seite her geklärt ist, daß Obertonanregung in der asymmetrischen CH-Streckschwingung von Acetylen möglich ist, und auch, gemäß welchen Mechanismen sie erfolgt, wenden wir uns nun der Frage nach der experimentellen Realisierbarkeit der optimierten Laserpulse zu. Hierzu soll im folgenden zunächst kurz auf die prinzipielle Erzeugung von geformten Laserpuls eingegangen werden. Insbesondere wird auf die Bedeutung und Berechnung der sog. Maskenfunktionen als Schnittstelle zwischen Experiment und Theorie eingegangen. Abschließend werden die Maskenfunktionen für alle in Abschnitt 5.2.1 optimierten Laserpulse berechnet und ausgewertet.

Um geformte Laserpulse zu erzeugen, werden sog. Pulsformer (engl. *pulse shaper*) benötigt. Im spektralen Bereich von 430 nm bis 1.6  $\mu\text{m}$  sind sog. Flüssig-Kristall-Modulatoren (*Liquid Crystal Modulators, LCM*) bereits kommerziell erhältlich. Sie

verfügen typischerweise über 128 diskrete Pixel, also über 128 Flüssigkristallzellen, an die gezielt elektrische Spannungen zur Manipulation eines hindurchtretenden Laserfeldes angelegt werden können. Prototypen weiterentwickelter LCMs verfügen mittlerweile über 640 Pixel [18].

Leistungsstarke Laser im mittleren IR-Bereich existieren bereits (*Free Electron Laser FELIX* (4-250  $\mu\text{m}$ ) [71]), und es scheint nur eine Frage der Zeit zu sein, bis die Entwicklung von Pulsformern im mittleren und fernen Infrarot von Erfolg gekrönt sein wird. Die Entwicklung eines neuen Typus von nichtlinearen Kristallen zeigt bereits vielversprechende Resultate in dieser Richtung [52]. Welcher Ansatz auch immer aber letztlich zum Ziel führen wird, auf alle Fälle wird die Realisierung eines Pulsformers im mittleren und fernen Infrarot einem Pixelschema folgen.

Die Funktion, die beschreibt, auf welche Weise die einzelnen Pixel eines Pulsformers am hindurchtretenden Laserfeld operieren, ist die sog. Maskenfunktion. Sie ist damit das direkte Interface zwischen Theorie und Experiment und ermöglicht die Formung von Pulsen, die mit Hilfe der Optimal Control Theorie berechnet worden sind.

Um die Maskenfunktion zur Erzeugung eines bestimmten Pulses zu ermitteln, wird zunächst das (in unserem Fall reelle) elektrische Feld Fourier-transformiert, um sein (komplexes) Spektrum im Frequenzraum zu erhalten. Um diese Frequenzverteilung herum wird ein Gauß-förmiges Spektrum als Einhüllende angepaßt. Diese Anpassung repräsentiert das Spektrum eines in seiner Bandbreite limitierten Kurzzeit-Pulses, der normalerweise für Pulsformungsexperimente als Ausgangspuls generiert wird. Während des Pulsformungsprozesses werden einzelne Komponenten seines Spektrums abgeschwächt und/oder verzögert.

Die Maskenfunktion beschreibt diese Amplituden- und Phasenmodulation und wird gemäß

$$M(\omega) = \epsilon^+(\omega)/\epsilon_{in}(\omega) \quad (5.1)$$

berechnet. Hierbei bedeutet  $\epsilon^+(\omega)$  den um die zentrale Laserfrequenz  $\omega_0$  liegenden Part des Spektrums, um den herum der Gauß-förmige nicht phasenmodulierte Puls  $\epsilon_{in}(\omega)$  angepaßt wurde.  $M(\omega)$  ist eine komplexe Funktion

$$M_n = T_n e^{i\phi_n} , \quad (5.2)$$

wobei  $n$  den Pixel-Index bezeichnet.  $T_n$  steht für das Transmissionsmuster im Bereich  $[0,1]$ ,  $\phi_n$  ist die zugehörige Phase im Intervall  $[-\pi, \pi]$ .

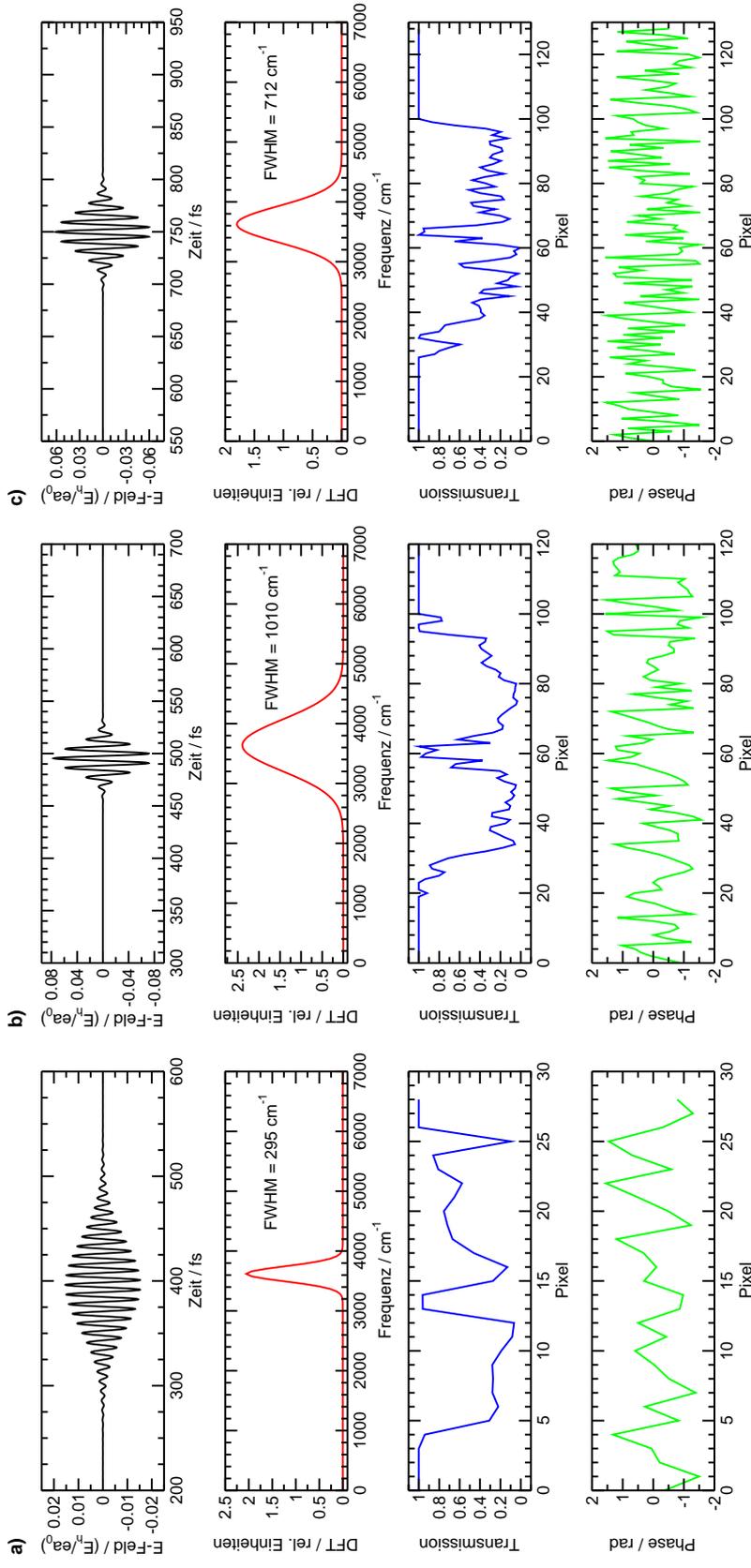
Der Zusammenhang zwischen der Gesamtpixelzahl  $n_{max}$  und der Frequenzbreite des ursprünglichen Laserfeldes  $\epsilon(t)$  mit einer signifikanten Amplitude im Intervall  $[\omega_0 - \Delta\omega_{in}, \omega_0 + \Delta\omega_{in}]$  ergibt sich zu

$$n_{max} = \frac{2\Delta\omega_{in}}{d\omega} , \quad (5.3)$$

wobei gilt

$$d\omega = \frac{2\pi}{N dt} . \quad (5.4)$$

$N$  bezeichnet die Zahl der diskreten Punkte des Laserfeldes  $\epsilon(t)$ ,  $dt$  ist seine zeitliche Diskretisierung.

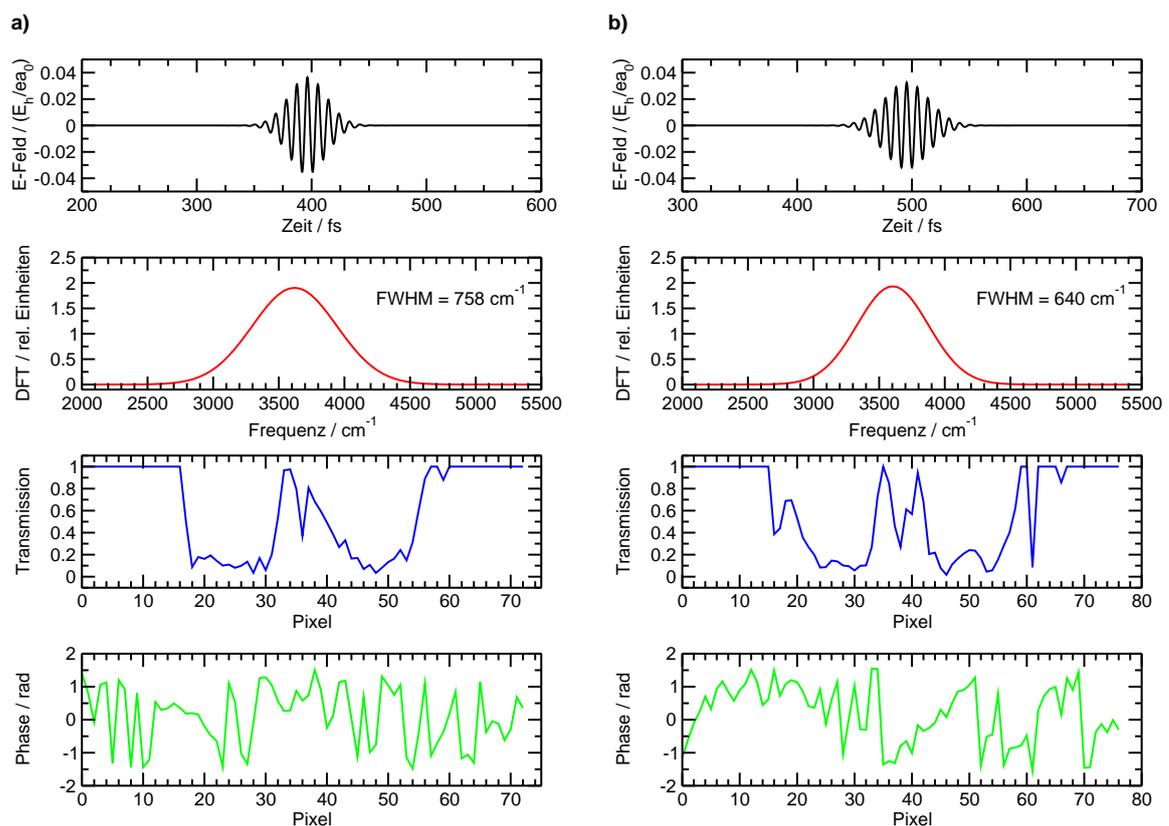


**Abbildung 5.7:** Maskenfunktionen zur Pulserzeugung für die direkte Obertonanregung. Dargestellt ist jeweils in der oberen Hälfte der Grafik der ungeformte Fourier-limitierte Ausgangslaserpuls und sein Frequenzspektrum. Die untere Hälfte stellt jeweils die Maskenfunktionen dar, die sich aus dem Transmissions- und dem Phasenmuster zusammensetzen. (a) Übergang  $(00000) \rightarrow (00100)$ ; (b)  $(00000) \rightarrow (00200)$ ; (c)  $(00000) \rightarrow (00300)$

Nach dem soeben beschriebenen Verfahren wurden zunächst die Maskenfunktionen für die direkte Obertonanregung  $(00000) \rightarrow (00x00)$  berechnet. Sie sind in Abb. 5.7 zusammen mit den Fourier-limitierten Ausgangspulsen für den Formungsprozeß dargestellt.

Die Maskenfunktion des optimierten Pulses für den Übergang  $(00000) \rightarrow (00100)$  ist sehr simpel. Bereits 28 Pixel sind für eine Erzeugung dieses Pulses ausreichend. Der Fourier-limitierte Ausgangslaserpuls weist eine spektrale Halbwertsbreite von  $295 \text{ cm}^{-1}$  auf, seine Gesamtpulsdauer beträgt ca. 280 fs.

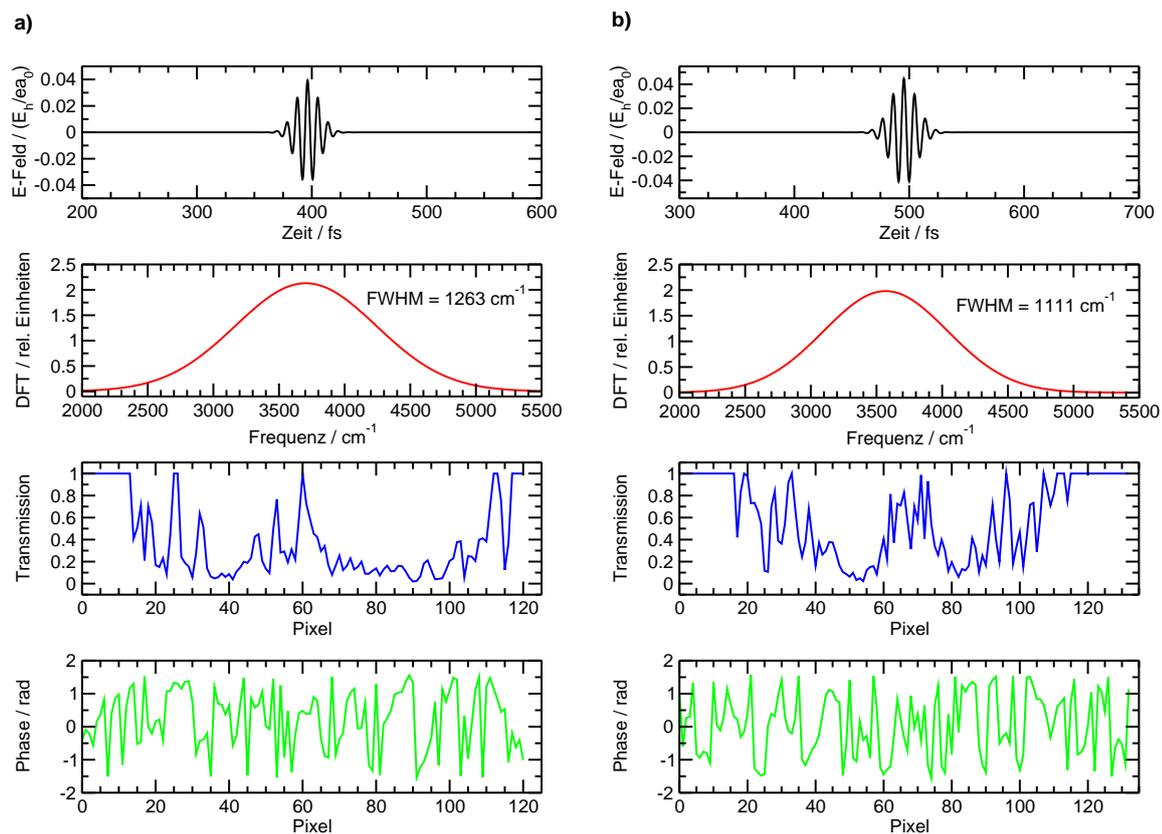
Die Spektren der optimierten Pulse für die Übergänge  $(00000) \rightarrow (00200)$  und  $(00000) \rightarrow (00300)$  waren bereits deutlich breiter als beim Übergang  $(00000) \rightarrow (00100)$  (s. Abb. 5.1). Entsprechend sind es die Fourier-limitierten Pulse zu ihrer Erzeugung mit Halbwertsbreiten von  $1010 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $712 \text{ cm}^{-1}$ . In der Zeitdomäne entspricht dies Gesamtpulsdauern von ca. 90 fs bzw. 120 fs. Die Anzahl der Pixel hat sich somit auch erhöht, es sind nunmehr 116 bzw. 126 von Nöten. Diese Anzahl ist aber immer noch als gering einzustufen.



**Abbildung 5.8:** Maskenfunktionen zur Realisierung der Anregung  $(00100) \rightarrow (00200)$ . (a) Ausbeute des geformten Pulses 87.93%; (b) Ausbeute 94.14%.

Die Berechnung der Maskenfunktionen für eine schrittweise Obertonanregung der asymmetrischen CH-Streckschwingung ergab für den Übergang  $(00100) \rightarrow (00200)$   $785 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $640 \text{ cm}^{-1}$  als Halbwertsbreiten der Fourier-limitierten Pulse (s. Abb. 5.8). Die Pixelzahl betrug 72 bzw. 76 für den besseren Puls mit 94.14% Ausbeute. Der Übergang  $(00200) \rightarrow (00300)$  kann mit 120 bzw. bei 94.67% Ausbeute mit 128 Pixeln realisiert werden (s. Abb. 5.9). Die Halbwertsbreiten der Fourier-limitierten Pulse betragen  $1263 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1111 \text{ cm}^{-1}$  und sind somit gegenüber dem tiefer liegenden Übergang  $(00100) \rightarrow (00200)$  erhöht.

Zusammenfassend ergibt sich somit folgendes Bild: Die zur erfolgreichen Obertonanregung der asymmetrischen CH-Streckschwingung erforderlichen geformten Pulse sind von verhältnismäßig geringer Komplexität. Eine schrittweise Anregung der Obertöne ist, was die Erzeugung der Maskenfunktionen betrifft, nicht von Vorteil gegenüber einer direkten Anregung. Jeder einzelne optimierte Puls könnte mit Maskenfunktionen erzeugt werden, deren Pixelzahlen denen der heute bereits für andere spektrale Bereiche existierenden LCMs entsprechen.



**Abbildung 5.9:** Maskenfunktionen zur Realisierung der Anregung  $(00200) \rightarrow (00300)$ . (a) Ausbeute des geformten Pulses 85.68%,  $T=800 \text{ fs}$ ; (b) Ausbeute 94.67%,  $T=1000 \text{ fs}$ .

# 6

## Erste logische Operationen

In diesem Kapitel werden die ersten logischen Operationen im Acetylen-Molekül beschrieben. Bei diesen Untersuchungen wird sich herausstellen, daß weitere Anstrengungen hinsichtlich der Konstruktion globaler Quantengatter lohnenswert sind.

### 6.1 Zwei-Qubit-System im Acetylen-Molekül

Die Beschreibung des Acetylen-Moleküls erfolgt im Rahmen dieser Arbeit in einem zweidimensionalen Modell, das die IR-aktiven Schwingungsmoden des Acetylen umfaßt. Jede dieser beiden Normalmoden kann nun dazu verwendet werden, ein Qubit zu definieren wie bereits allgemein in Kapitel 3.4 beschrieben.

Die erste gewählte Definition der Qubitzustände ging von der Fundamentalen und dem ersten Oberton jeder IR-aktiven Schwingung aus: Einem einzigen Schwingungsquant wurde der logische Wert Null, zwei Schwingungsquanten der logische Wert Eins zugeordnet.

Das erste Qubit wird durch Anregungen der asymmetrischen CH-Steckschwingung beschrieben:  $|0\rangle_S$  und  $|1\rangle_S$ . Diese beiden Zustände spannen zusammen den zweidimensionalen Hilbertraum  $\mathcal{H}_S$  auf. Entsprechend ergeben sich für eine einfache bzw. zweifache Anregung der *cis*-Biegeschwingung die Definitionen  $|0\rangle_B$  und  $|1\rangle_B$ , die gemeinsam den ebenfalls zweidimensionalen Hilbertraum  $\mathcal{H}_B$  beschreiben.

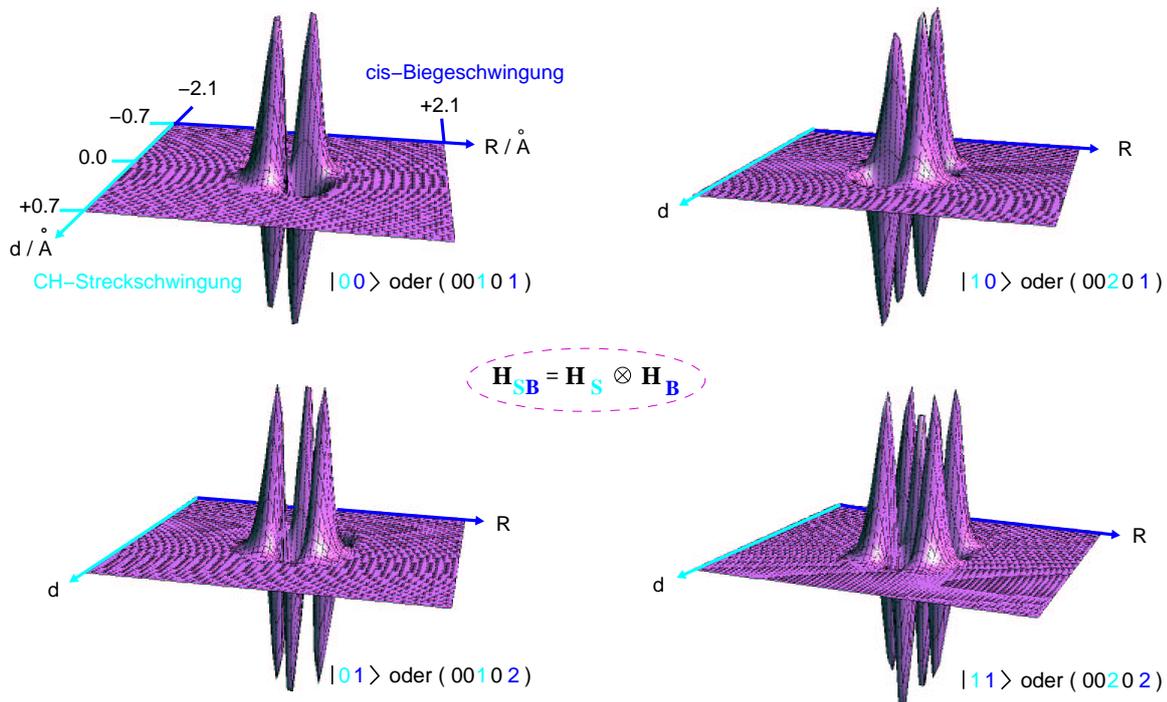
Das gesamte Zwei-Qubit-System wird somit beschrieben durch das direkte Produkt aus den Teilräumen  $\mathcal{H}_S$  und  $\mathcal{H}_B$ :

$$\mathcal{H}_{SB} = \mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_B \quad (6.1)$$

Der Hilbertraum  $\mathcal{H}_{SB}$  ist somit vierdimensional, und es gelten folgende Zuordnungen:

$$\begin{aligned} |00\rangle_{SB} &\equiv (00101) \\ |01\rangle_{SB} &\equiv (00102) \\ |10\rangle_{SB} &\equiv (00201) \\ |11\rangle_{SB} &\equiv (00202) \end{aligned} \quad (6.2)$$

In Abb. 6.1 sind die vier Basiszustände des Qubitsystems veranschaulicht.



**Abbildung 6.1:** Basiszustände des Zwei-Qubit-Systems. Die Grafik zeigt die reellen Schwingungseigenfunktionen von Acetylen, die zu einer ersten Definition der Qubitbasis herangezogen wurden.

Der Hilbertraum  $\mathcal{H}_{SB}$  ist der einzige Raum, indem die Berechnungen dieser Arbeit ausgeführt werden, Berechnungen in den Teilräumen  $\mathcal{H}_S$  und  $\mathcal{H}_B$  sind nicht möglich und auch nicht sinnvoll: In einem realen Molekül sind grundsätzlich alle Schwingungsmoden gegenwärtig, sie gehören alle zu demselben Quantensystem und beeinflussen sich gegenseitig<sup>1</sup>. Der Index (SB) wird daher im folgenden weggelassen.

<sup>1</sup>Dies wirkt sich bei der Berechnung der Schwingungseigenfunktionen aus, bedeutet jedoch nicht, daß danach grundsätzlich störende Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Schwingungsmoden auftreten!

## 6.2 Annäherung an eine Hadamard Transformation

In unserem Zwei-Qubit-System müssen zwei verschiedene Hadamard-Transformationen verwirklicht werden. In diesem Abschnitt wird die Hadamard-Transformation im zweiten Qubit, das durch die Anregungen in der *cis*-Biegeschwingung definiert ist, einer eingehenderen Betrachtung unterzogen (der andere Fall ist analog).

Gesucht wird genau ein einziger global einsetzbarer Laserpuls, der alle im folgenden aufgelisteten Transformationen gleichzeitig leisten kann:

$$|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle + |01\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle + |01\rangle ] \rightarrow |00\rangle \quad (6.3)$$

$$|01\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle - |01\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle - |01\rangle ] \rightarrow |01\rangle \quad (6.4)$$

$$|10\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |10\rangle + |11\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |10\rangle + |11\rangle ] \rightarrow |10\rangle \quad (6.5)$$

$$|11\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |10\rangle - |11\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |10\rangle - |11\rangle ] \rightarrow |11\rangle \quad (6.6)$$

Alle diese Transformationen operieren ausschließlich auf dem zweiten Qubit. Die Tatsache, daß es sich bei der Hadamard-Transformation um eine unitäre hermitesche Operation handelt, legt nahe, nach zeitlich symmetrischen Laserfeldern zu suchen.

Zu Beginn werden nun zwei Einzeltransformationen aus obigem System untersucht. Um den ersten "Hadamard"-Laserpuls zu designen, dienten  $|00\rangle$  als Anfangs- und  $\frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle + |01\rangle ]$  als Zielzustand. Die Propagationszeit wurde aufgrund der Erfahrungen bei der Obertonanregung zu 500 fs gewählt. Als Startlaserfeld diente ein Puls moderater Intensität mit einer Trägerfrequenz von  $700 \text{ cm}^{-1}$  und gaußförmiger Einhüllenden.

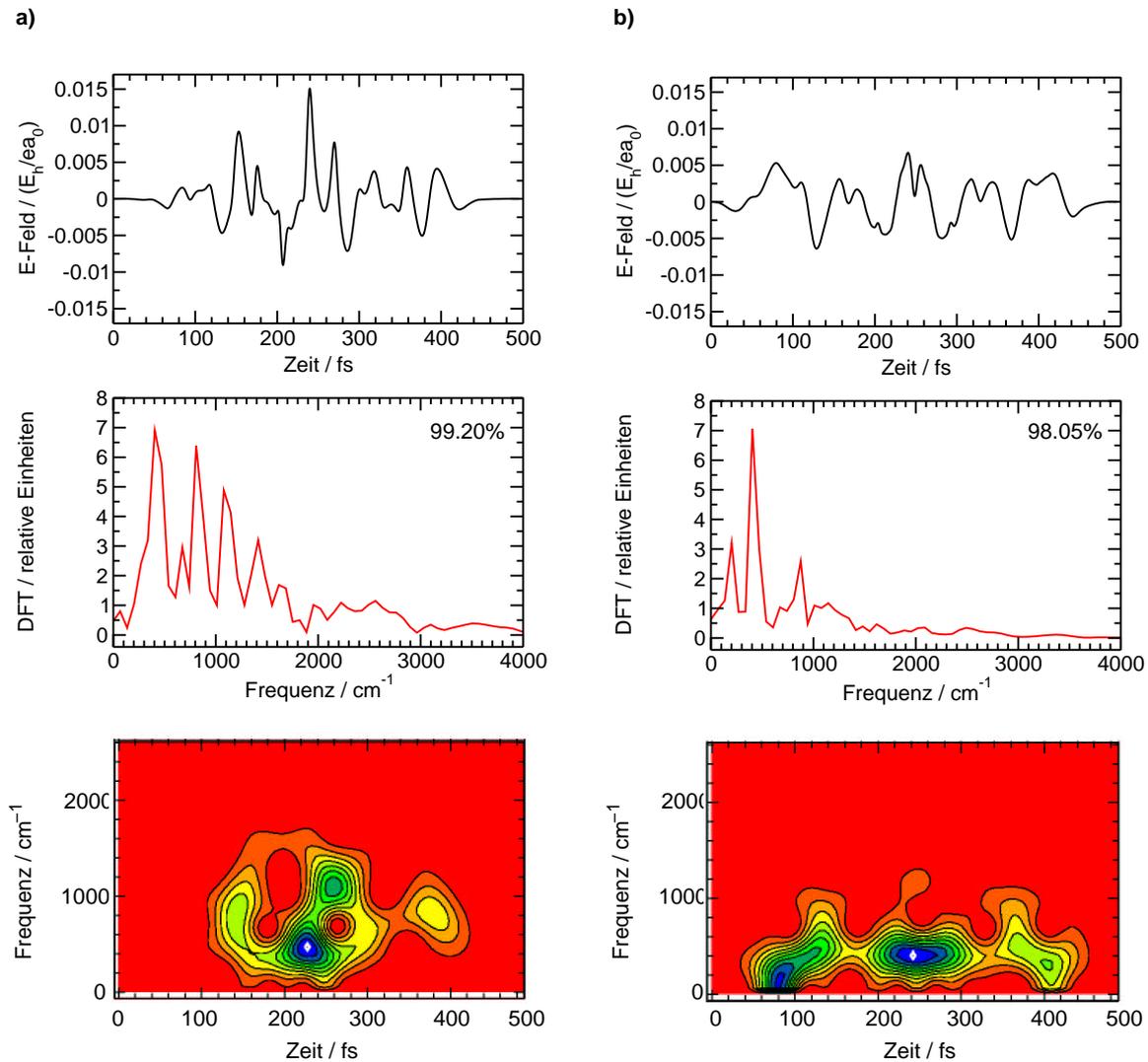
Die Konvergenz des OCT-Algorithmus ist sehr schnell, nur neun Iterationen sind notwendig, um die Population zu 99.20% in den gewählten Zielzustand zu befördern.

Als zweiter Testübergang für eine Hadamard-Transformation im zweiten Qubit wurde der Übergang  $|01\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle - |01\rangle ]$  gewählt. Der Erfolg ist ähnlich: eine schnelle Konvergenz und eine hohe Population von 98.05% im Zielzustand.

Beide optimalen Laserpulse sind vergleichend in Abb. 6.2 dargestellt. Beide Übergänge unterscheiden sich nur in dem Wert ihres passiven ersten Qubits, das durch die Transformation nicht verändert wird. Dennoch sind die beiden optimierten Laserpulse hinsichtlich ihrer Struktur sehr verschieden.

Diese Tatsache liefert einen wichtigen Hinweis zur Konstruktion von globalen Quantengattern: Sofern es darum geht, ein globales Ein-Qubit-Gatter zu berechnen, muß der Einfluß des passiven Qubits weitestgehend eliminiert werden. Im Falle der Implementierung eines Zwei-Qubit-Gatters, das eine Schaltbedingung enthält, ist dieser Einfluß hingegen von großem Nutzen.

Weiterhin fällt auf, daß beide "Hadamard"-Pulse zu einer zeitlichen Symmetrie tendieren, was besonders gut aus der FROG-Darstellung abzulesen ist. Diese Symmetrieneigung erscheint hilfreich hinsichtlich der Eigenschaft der Hermitizität der Hadamard-Transformation.

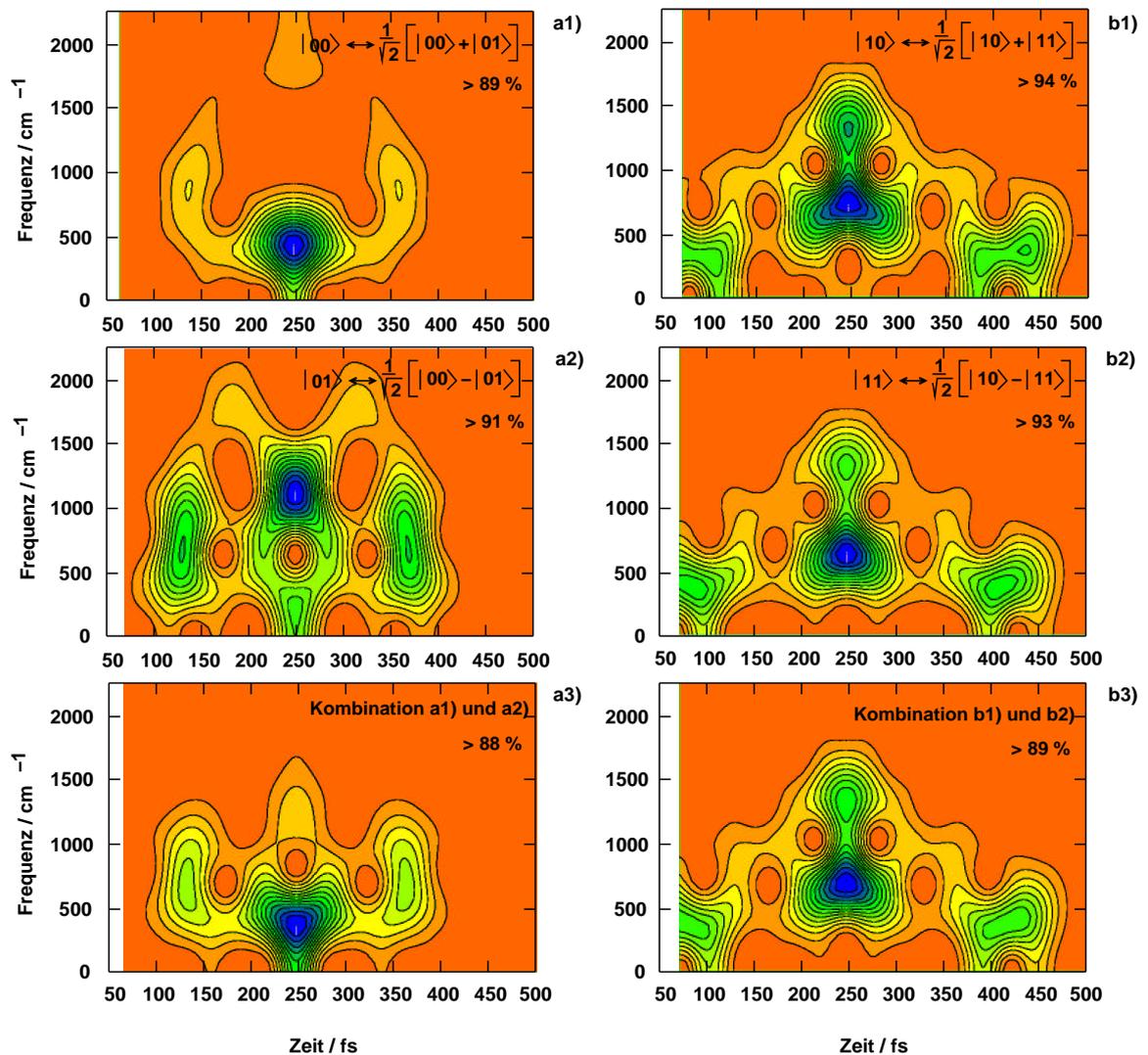


**Abbildung 6.2:** “Hadamard”-Transformationen im zweiten Qubit. Die beiden optimierten Übergänge unterscheiden sich nur hinsichtlich des Wertes des bei dieser Transformation passiven ersten Qubits. Deutlich erkennbar ist der Einfluß dieses passiven Qubits auf die Pulsstruktur. Bei der Konstruktion globaler Ein-Qubit-Gatter muß dieser weitestgehend unterdrückt werden, bei der Realisierung von Zwei-Qubit-Gattern ist er von Nutzen. Die Tendenz zur zeitlichen Symmetrie ist bei beiden Pulsen gut erkennbar, was der geforderten Eigenschaft der Hermitezität des Hadamard-Gatters entgegenkommt..

(a) Übergang  $|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|00\rangle + |01\rangle]$ , Ausbeute 99.20%;

(b) Übergang  $|01\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|00\rangle - |01\rangle]$ , Ausbeute 98.05%.

Der bisher verwendete Optimal Control-Algorithmus kann nur einen Übergang zur Zeit optimieren. Als Quantengatter dienende Laserpulse müssen aber mehrere Übergänge gleichzeitig steuern können. Bevor darüber entschieden wurde, ob eine Weiterentwicklung des Funktionals zur Multi-Target-Optimierung sinnvoll war, wurde per Hand versucht, einen globalen Hadamard-Puls zu erzeugen bzw. festzustellen, ob damit zu rechnen ist, daß eine allgemeine Lösung für ein Multi-Target-Problem dieser Art überhaupt existiert.



**Abbildung 6.3:** Zeitlich symmetrisierte Hadamard-Transformationen in der FROG-Darstellung. Die Operationen mit passivem Qubit  $|0\rangle_S$  sind im linken Teil der Abbildung, die mit  $|1\rangle_S$  im rechten Teil dargestellt.

Durch simple mathematische Operationen wie Mittelwertbildung und Spiegelung wurde versucht, zeitlich symmetrische Pulse zu erhalten, sodaß zumindest schon einmal die Hin- und Rücktransformationen, die im obigen Gleichungssystem in der gleichen Zeile aufgeführt sind, mit dem selben Laserpuls erfolgen können. Anschließend wurden Transformationen mit dem gleichen Wert im passiven Qubit zusammengefaßt. Die erhaltenen Laserpulse sind in Abb.6.3 dargestellt. Da die Gesamtstruktur eines geformten Pulses am besten in der FROG-Darstellung erkannt werden kann, wurde diese Darstellungsform gewählt. Alle zeitlich symmetrisierten Pulse erzielen Ausbeuten von 88% oder mehr. In der linken Hälfte der Abbildung sind alle symmetrisierten Übergänge mit dem passiven Qubit  $|0\rangle_S$  dargestellt, rechts die Übergänge mit  $|1\rangle_S$ .

Die Struktur der Pulse mit  $|1\rangle_S$  ist einander bereits bei den unabhängig voneinander optimierten Übergängen gemäß Gl. 6.5 und 6.6 sehr ähnlich, und es überrascht nicht, daß ein Puls gefunden werden kann, der gleichzeitig alle durch sie bewirkten Transformationen durchführt. Im Falle der Übergänge gemäß Gl. 6.5 und 6.6 mit  $|0\rangle_S$  sind die gefundenen Pulse sehr verschieden. Beispielsweise sind die Hauptfrequenzen deutlich gegeneinander verschoben. Dennoch gelingt es bereits durch einfache mathematische Operationen, einen Puls zu konstruieren, der die Charakteristika beider Einzelpulse in ausreichender Form in sich vereint.

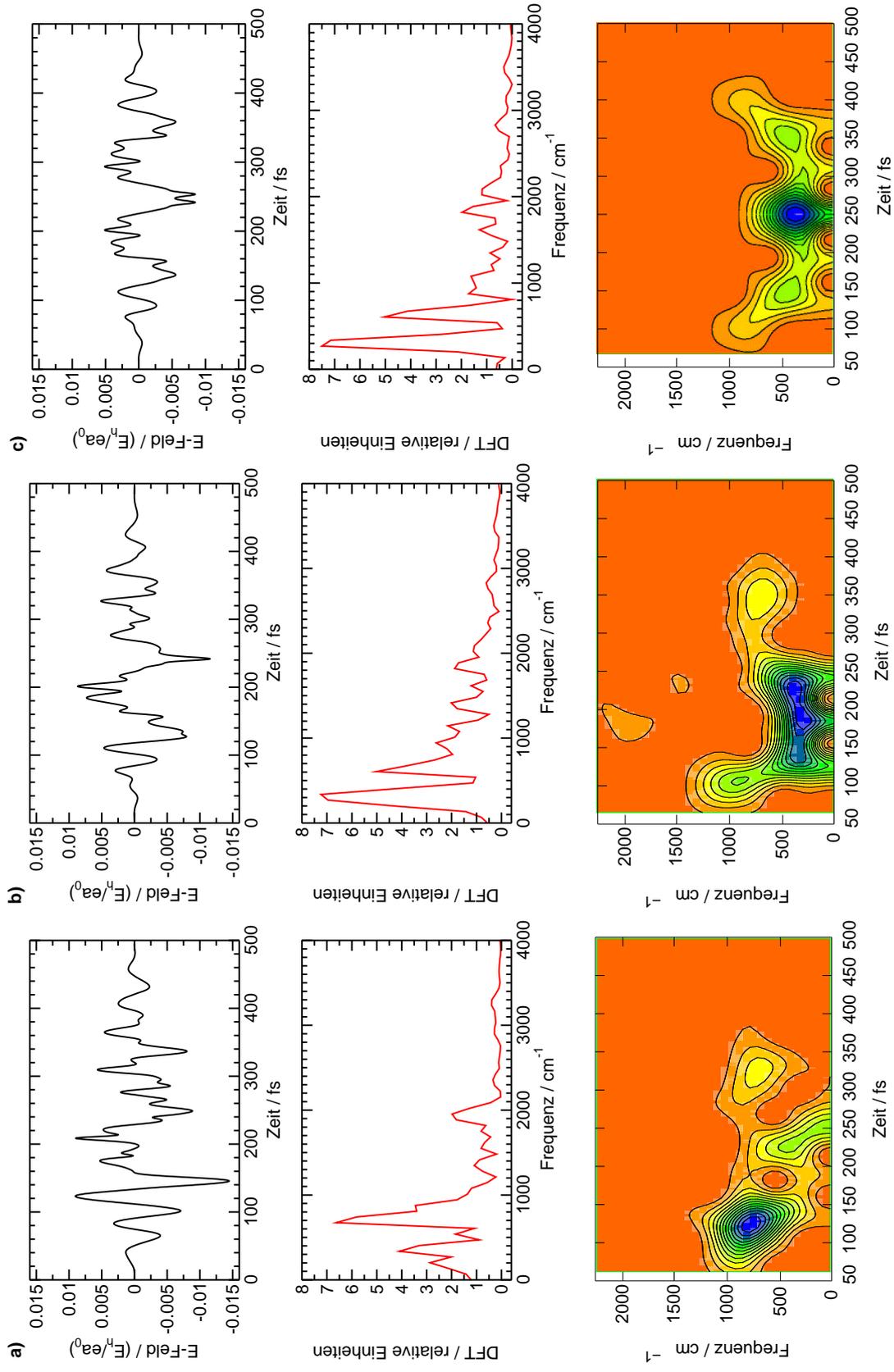
Der letzte Schritt auf dem Weg zu einem globalen Hadamard-Gatter, nämlich die Vereinigung der Pulse aus Abb. 6.3 a3 und b3, gelingt mit diesen einfachen Mitteln allerdings nicht in ausreichendem Maße (nur zu etwa 60%). Dennoch bleibt zu vermuten, daß ein solcher vereinheitlichender Puls existiert und mit den entsprechenden Algorithmen auch gefunden werden könnte.

### 6.3 NOT-Operationen

Daß NOT-Operationen im Acetylen-Modell prinzipiell durchgeführt werden können, ist bereits bekannt, da es sich hierbei letztlich um einfache Schaltvorgänge handelt, die bereits im Kapitel 5 bei der Obertonanregung untersucht worden sind.

In diesem Abschnitt wird eine logische NOT-Operation auf ihre eventuelle Abhängigkeit vom Wert des passiven Qubits untersucht. Als Testübergänge dienen  $|01\rangle \rightarrow |00\rangle$  und  $|11\rangle \rightarrow |10\rangle$ . Die optimierten Pulse sind in Abb. 6.4 gezeigt. Die erzielten Ausbeuten sind mit 94.20% bzw. 99.00% wiederum sehr hoch. Die Substruktur der Pulse ist sehr verschieden. Gemeinsam ist ihnen jedoch die optimale Gesamtpulsdauer  $T=500$  fs. Die Laserfeldstärken bewegen sich im selben Bereich.

Eine Symmetrisierung eines einzelnen Überganges ist in diesen Fällen sehr schwer, da die Pulse der NOT-Operation von sich aus keine Neigung zu zeitlicher Symmetrie aufweisen. Dennoch ist eine solche Symmetrisierung möglich, wenn auch mit hohen Verlusten. Beispielhaft ist in Abb. 6.4c die Symmetrisierung des Überganges  $|11\rangle \rightarrow |10\rangle$  dargestellt. Die noch erzielte Ausbeute beträgt 71.30%.



**Abbildung 6.4:** NOT-Operationen. (a) Übergang  $|01\rangle \rightarrow |00\rangle$ , Ausbeute 94.20%; (b)  $|11\rangle \rightarrow |10\rangle$ , Ausbeute 99.00% (c) Symmetrisierter Übergang  $|11\rangle \rightarrow |10\rangle$ , Ausbeute 71.30%.

## 6.4 Phasenschifts

Erste Phasenschift-Operationen wurden ebenfalls untersucht. Zur Erinnerung sei bemerkt, daß eine  $\Pi$ -Operation die Phase eines Zustandes genau dann um  $\pi$  ändert, wenn der Wert des Qubits, auf das sie angewendet wird, den Betrag Eins besitzt.

Da es bisher nicht möglich ist, die Phase einer Wellenfunktion bei Schwingungszuständen direkt zu messen, enthält der OCT-Algorithmus als Optimierungsziel das Betragsquadrat des Überlappes zwischen lasergesteuerten Wellenfunktion und vordefinierter Zielwellenfunktion:

$$|\langle \psi_i(T) | \phi_f \rangle|^2 . \quad (6.7)$$

Konsequenterweise ist die Optimierung von Phasenschifts mit dem vorliegenden Algorithmus für die Basiszustände unseres Zwei-Qubit-Systems nicht möglich. Es ist aber möglich, Phasenschifts für beliebige Überlagerungszustände zu optimieren wie beispielsweise

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |01\rangle) . \quad (6.8)$$

Eine Extrapolation auf Basiszustände ist theoretisch denkbar.

Der optimierte Puls für obigen Übergang ist in Abb. 6.5 gezeigt. Er ist 500 fs lang, besitzt ein breites Frequenzspektrum und keinerlei augenfällige zeitliche Symmetrie. Eine Symmetrisierung des Pulses ist dennoch möglich und mit einer Ausbeute von 80.30% sogar recht erfolgreich.

Die Erfahrungen dieses Kapitels lehren, daß es global einsetzbare Quantengatter vermutlich gibt. Im Falle der Hadamard-Transformation ist es beinahe gelungen, sie mit sehr einfachen Symmetrisierungsmethoden zu berechnen. Es ist von daher sinnvoll, das OCT-Funktional weiterzuentwickeln, so daß Multi-Target-Optimierungen und damit Quantengatter-Berechnungen direkt durchgeführt werden können.

## 6.5 Präparation verschränkter Zustände

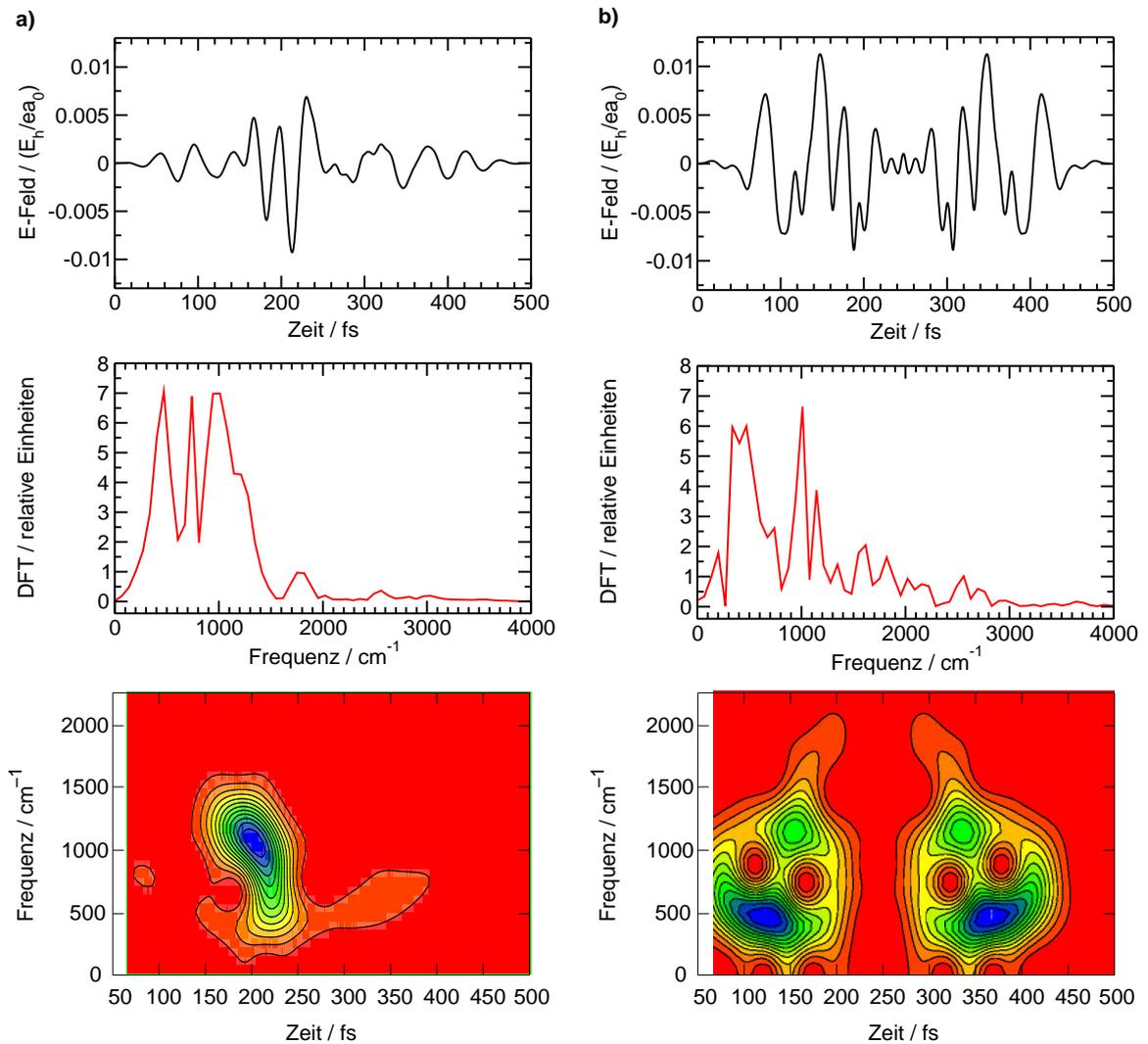
Nach einer entsprechenden Realisierung von Quantengattern sollte es möglich sein, auch beliebige verschränkte Zustände zu erzeugen. Diese sind in Quantenalgorithmen von großer Bedeutung, wenn auch nicht in allen Quantenalgorithmen erforderlich.

Die bekanntesten verschränkten Zustände sind die sogenannten Bell-Zustände in Zwei-Qubitsystemen:

$$|\Phi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle \pm |11\rangle) \quad (6.9)$$

$$|\Psi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle \pm |10\rangle) . \quad (6.10)$$

Sie können aus den vier Qubitbasiszuständen in zwei Schritten hergestellt werden. Zunächst wird eine Hadamard-Transformation in einem beliebigen Qubit angewandt. Anschließend kommt in dem anderen Qubit ein CNOT-Gatter zum Einsatz.



**Abbildung 6.5:** Phasenshift um  $\pi$ . Da das Optimierungsziel des OCT-Funktional das Betragsquadrat des Überlappes zwischen lasergesteuerte Wellenfunktion und Zielwellenfunktion ist, können Phasenshifts nicht für Basiszustände berechnet werden. Für Superpositionszustände hingegen ist dies möglich.

(a)  $\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |01\rangle)$ , Ausbeute 99.60%;

(b) symmetrisierter Übergang  $\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) \rightleftharpoons \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |01\rangle)$ , Ausbeute 80.30%.

Um beispielsweise den Zustand  $|\Phi^+\rangle$  zu erzeugen, gibt es demzufolge die Möglichkeiten

$$|00\rangle \xrightarrow{H_B} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) \xrightarrow{\text{CNOT}_S} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle) \quad (6.11)$$

$$\text{und } |00\rangle \xrightarrow{H_S} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |10\rangle) \xrightarrow{\text{CNOT}_B} \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle) . \quad (6.12)$$

Zum jetzigen Zeitpunkt liegen zwar noch keine globalen Quantengatter vor. Bei bekanntem Anfangs- und Zielzustand können aber bereits jetzt verschränkte Zustände erzeugt werden. Beispielhaft soll der Zustand  $|\Phi^+\rangle$  gemäß Gl. 6.12 optimiert werden. Dabei soll das Hauptaugenmerk in diesem Abschnitt nicht der Pulsanalyse gelten, es gilt vielmehr, die Möglichkeit zur Erzeugung von Bell-Zuständen prinzipiell zu demonstrieren.

Der erste Schritt besteht in der Präparation eines Hadamard-Zustandes, die in Abb. 6.6 dargestellt ist:

$$|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |10\rangle) . \quad (6.13)$$

Der entsprechende Laserpuls operiert im ersten Qubit der asymmetrischen CH-Streckschwingung. Die Population des Hadamard-Zustandes wird mit ihm zu 98.80% verwirklicht. Der geformte Puls ist von ca. 1000 fs Dauer und besteht aus mehreren Subpulsen. Seine Hauptfrequenz liegt bei ca.  $3470 \text{ cm}^{-1}$ .

Gemeinsam mit dem Laserpuls sind in Abb. 6.6 Momentaufnahmen des Realteiles der Wellenfunktion  $\psi$  gezeigt. Dies vermittelt einen guten Eindruck von der Schwingungsdynamik innerhalb des Acetylen-Moleküls. Gut zu erkennen ist das zunächst langsame Anschwingen in der Streckschwingung. Nach ca. 250 fs bilden sich die ersten zusätzlichen Knoten in der Streckschwingung aus, d.h. Obertöne der Progression (00x01) werden zunehmend besetzt. Nach 800 fs klingt diese hohe Anregung langsam wieder ab, bis nach ca. 1000 fs der Hadamard-Zustand voll ausgebildet ist.

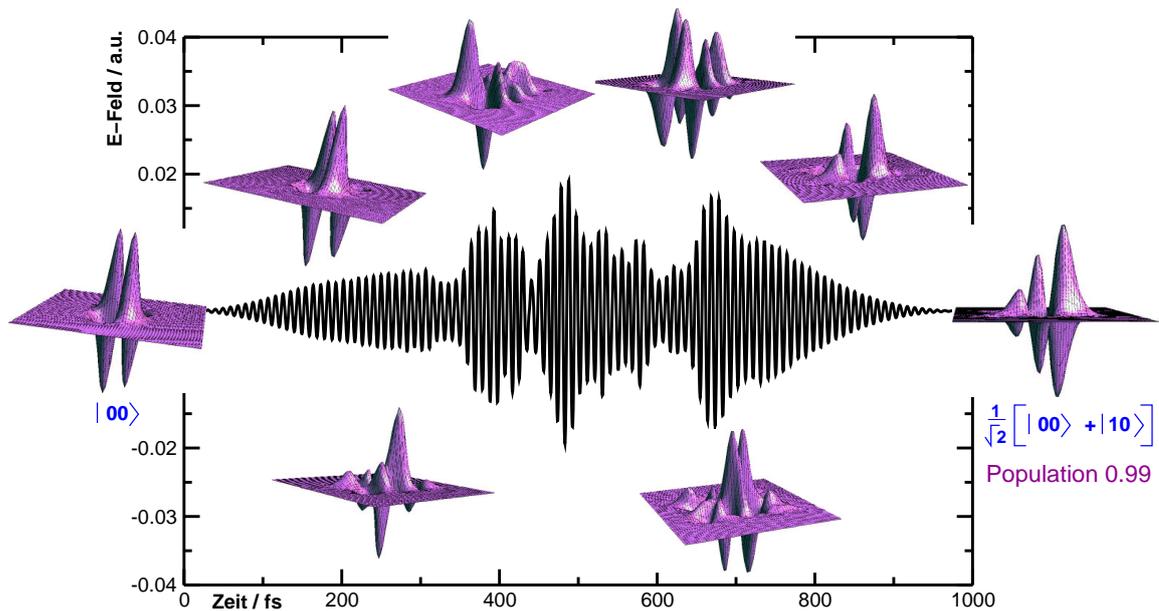
Im zweiten Schritt wird ausgehend vom Hadamard-Zustand der Bell-Zustand  $|\Phi^+\rangle$  präpariert:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |10\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle) . \quad (6.14)$$

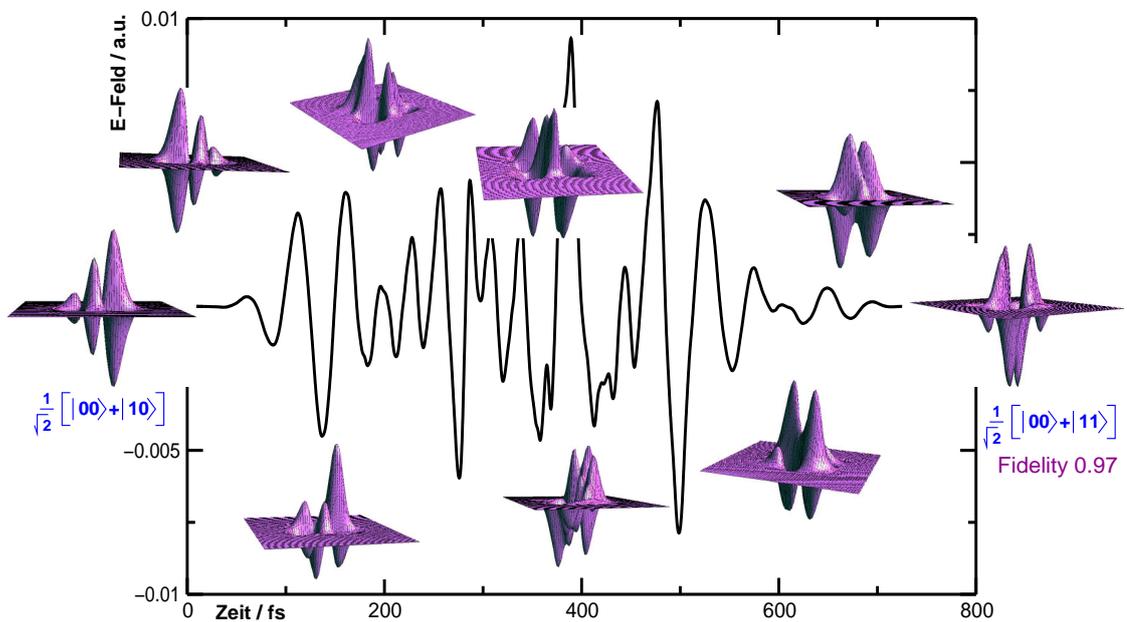
Der optimierte Laserpuls ist gemeinsam mit Schnappschüssen der Wellenfunktion in Abb. 6.7 dargestellt. Seine Effizienz ist mit 97% äußerst hoch. Der geformte Puls operiert in der *cis*-Biegeschwingung und weist eine hohe Frequenzbreite auf, er ist insgesamt von 725 fs Länge.

In den Momentaufnahmen zur Schwingungsdynamik ist gut zu erkennen, daß die zwei Knoten in der asymmetrischen CH-Streckschwingung die ganze Zeit über erhalten bleiben. In der *cis*-Biegeschwingung bilden sich zwischenzeitlich mehrere zusätzliche Knoten aus, was auf eine Obertonanregung der Form (0010x) und (0020x) schließen läßt. Am Pulsende wird schließlich der hochsymmetrische und ästhetische Bell-Zustand  $|\Phi^+\rangle$  erreicht.

Die anderen drei Bell-Zustände konnten mit ähnlich guten Resultaten ebenfalls erzeugt werden. Die Präparation von verschränkten Zuständen ist im 2D-Acetylenmodell also gut



**Abbildung 6.6:** Präparation eines Hadamard-Zustandes. Durch Momentaufnahmen des Realteiles der Wellenfunktion wird die innermolekulare Schwingungsanregung illustriert.



**Abbildung 6.7:** Präparation eines Bell-Zustandes. Die Schnappschüsse illustrieren seine Entstehung. Die Fidelität des verschränkten Zustandes ist mit 0.97 extrem hoch.

realisierbar. Die Möglichkeiten von Molekularem Quantencomputing werden durch die Präparation von Bell-Zuständen um ein nützliches und spannendes Feature erweitert.

# 7

## Globale Quantengatter im Acetylen-Molekül: oberes Qubitsystem

In diesem Kapitel werden globale Quantengatter, d.h. Quantengatter, die unabhängig vom Inputzustand der Qubits auf richtige Weise logisch operieren, berechnet. Zu diesem Zweck wird das bisher verwendete OCT-Funktional zu einem Multi-Target-Funktional erweitert. Anschließend erfolgt eine Berechnung der Gatter im oberen Qubitsystem, also dem System, in dem auch die ersten logischen Operationen vorgenommen worden sind. Quantengatter in einem alternativen energetisch tiefer liegenden System (sog. unteres Qubitsystem) werden gesondert im darauffolgenden Kapitel 8 behandelt. Im folgenden Kapitel befindet sich auch ein allgemeines Fazit über die Optimierung von globalen Quantengattern in beiden Qubitsystemen.

### 7.1 Das Multi-Target-Funktional

Das bisher verwendete OCT-Funktional

$$K(\psi_i(t), \psi_f(t), \epsilon(t)) = |\langle \psi_i(T) | \phi_f \rangle|^2 - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt \quad (7.1)$$
$$- 2\text{Re} \left\{ \langle \psi_i(T) | \phi_f \rangle \int_0^T \langle \psi_f(t) | \left[ \frac{i}{\hbar} [H_0 - \mu\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} \right] | \psi_i(t) \rangle dt \right\},$$

kann nur zur Optimierung eines einzelnen Überganges

$$\psi_i(t=0) = \phi_i \rightarrow \psi_f(t=T) = \Phi_f \quad (7.2)$$

eingesetzt werden. Im Kapitel 6 wurde es von daher zur Berechnung einzelner logischer Operationen eingesetzt, die noch keine globalen Quantengatter darstellten.

Kennzeichnend für globale Quantengatter ist, daß alle Zustände einer Qubit-Basis gleichzeitig in richtiger Art und Weise transformiert werden können. Dabei wird auf die Entwicklung der Phasen zunächst keinerlei Druck ausgeübt. Die Qubitbasiszustände werden also jeweils als Startzustände benutzt, die entsprechenden Zielzustände hängen vom jeweiligen Quantengatter ab.

Im Falle eines  $m$ -dimensionalen Hilbertraumes sind also (mindestens)  $m$  Übergänge durch einen einzigen Laserpuls zu realisieren:

$$\psi_{ik}(t=0) = \phi_{ik} \rightarrow \psi_{fk}(t=T) = \Phi_{fk}, \quad k = 1 \dots m. \quad (7.3)$$

Erstrebenswert ist es, ein Funktional zu entwickeln und in den OCT-Algorithmus zu implementieren, das die Möglichkeit bietet zu einer Multi-Target-Optimierung. Es muß folglich  $m$  Optimierungsziele

$$|\langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle|^2, \quad k = 1 \dots m \quad (7.4)$$

enthalten. Die lasergesteuerten Wellenfunktionen  $\psi_{ik}(t)$  müssen jeweils als Nebenbedingung die zugehörige zeitabhängige Schrödingergleichung erfüllen, es sind daher  $m$  Lagrangesche Multiplikatoren  $\psi_{fk}(t)$  in das Funktional einzubringen. Zur Steuerung wird jedoch nach wie vor nur ein einziges Laserfeld benutzt. Somit ergibt sich das folgende Funktional:

$$\begin{aligned} K(\psi_{ik}(t), \psi_{fk}(t), \epsilon(t)) &= \sum_{k=1}^m \left\{ |\langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle|^2 - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt \right. \\ &\quad \left. - 2\text{Re} \left\{ \langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle \int_0^T \langle \psi_{fk}(t) | \left[ \frac{i}{\hbar} [H_0 - \mu\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} \right] | \psi_{ik}(t) \rangle dt \right\} \right\}. \quad (7.5) \end{aligned}$$

Eine Variation dieses Funktionals bezüglich seiner Variablen  $\psi_{ik}$ ,  $\psi_{fk}$  und  $\epsilon(t)$  führt auf einen Satz von  $2m+1$  gekoppelten Differentialgleichungen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{ik}(t) = [H_0 - \mu\epsilon(t)] \psi_{ik}(t), \quad \psi_{ik}(0) = \phi_{ik}, \quad k = 1 \dots m \quad (7.6)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{fk}(t) = [H_0 - \mu\epsilon(t)] \psi_{fk}(t), \quad \psi_{fk}(T) = \phi_{fk}, \quad k = 1 \dots m \quad (7.7)$$

$$\begin{aligned} \epsilon(t) &= \sum_{k=1}^m \left\{ -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \text{Im} \{ \langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle \langle \psi_{fk}(t) | \mu | \psi_{ik}(t) \rangle \} \right\} \\ &= \sum_{k=1}^m \left\{ -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \text{Im} \{ \langle \psi_{ik}(t) | \psi_{fk}(t) \rangle \langle \psi_{fk}(t) | \mu | \psi_{ik}(t) \rangle \} \right\} \\ &= -\frac{m s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \sum_{k=1}^m \left\{ \text{Im} \{ \langle \psi_{ik}(t) | \psi_{fk}(t) \rangle \langle \psi_{fk}(t) | \mu | \psi_{ik}(t) \rangle \} \right\} \\ &= -\frac{s(t)}{\hbar\tilde{\alpha}_0} \cdot \sum_{k=1}^m \left\{ \text{Im} \{ \langle \psi_{ik}(t) | \psi_{fk}(t) \rangle \langle \psi_{fk}(t) | \mu | \psi_{ik}(t) \rangle \} \right\} \quad (7.8) \end{aligned}$$

Die  $2m$  Differentialgleichungen 7.6 und 7.7 sind strukturell identisch mit denen des herkömmlichen Funktionals. Der entscheidende Unterschied bei einer Multi-Target-Optimierung ist der andere Aufbau des elektrischen Feldes  $\epsilon(t)$  gemäß 7.8. Es wird eine Summation über alle Übergänge  $k$  durchgeführt, denn das elektrische Feld hängt von jedem einzelnen zu optimierenden Übergang bzw. dessen Eigenschaften ab.

Im Falle unseres Zwei-Qubit-Systems Acetylen und seines  $2^2=4$ -dimensionalen Hilbertraumes sind im allgemeinen  $m=4$  Übergänge für die Basiszustände  $|00\rangle$ ,  $|01\rangle$ ,  $|10\rangle$  und  $|11\rangle$  zu optimieren. Die zugehörigen vier Zielzustände werden gemäß dem jeweiligen Quantengatter bestimmt.

In Kapitel 5 haben wir festgestellt, daß Verluste bei Optimierungen oft infolge einer Obertonanregung entstehen. Population, die zwischenzeitlich in andere Zustände als den Zielzustand transferiert wird, kann in einigen Fällen nur unvollkommen wieder zurückgewonnen werden. Es tritt bei der Optimierung also ein ungewollter Übergang auf. Es ist wünschenswert, einen solchen Übergang zu unterdrücken. Dadurch kann vermutlich die Güte einer Optimierung gesteigert werden. Zu diesem Zweck wurde die Möglichkeit einer Übergangsunterdrückung in das Multi-Target-Funktional eingebaut und in den entsprechenden Algorithmus implementiert.

Es seien  $n$  Übergänge zu unterdrücken. Zu minimieren sind also die folgenden Ausdrücke

$$|\langle \psi_{il}(T) | \phi_{fl} \rangle|^2, \quad l = 1 \dots n. \quad (7.9)$$

Als Nebenbedingung muß erneut die jeweilige Schrödingergleichung erfüllt werden, es sind also  $n$  weitere Lagrangesche Multiplikatoren in das Funktional einzufügen. Die Struktur der Einfügung wird vom bereits bekannten Multi-Target-Funktional übernommen, allerdings erhält sie ein positives Vorzeichen, da es sich um keine Maximierung, sondern um eine Minimierung handelt.

Insgesamt ergibt sich nun das folgende Funktional:

$$\begin{aligned} K(\psi_{ik}(t), \psi_{il}(t), \psi_{fk}(t), \psi_{fl}(t), \epsilon(t)) &= \sum_{k=1}^m \left\{ |\langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle|^2 - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt \right. \\ &\quad \left. - 2\text{Re} \left\{ \langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle \int_0^T \langle \psi_{fk}(t) | \left[ \frac{i}{\hbar} [H_0 - \mu\epsilon(t)] \right] \right\} \right\} \\ &+ \sum_{l=1}^n \left\{ - |\langle \psi_{il}(T) | \phi_{fl} \rangle|^2 - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt \right. \\ &\quad \left. + 2\text{Re} \left\{ \langle \psi_{il}(T) | \phi_{fl} \rangle \int_0^T \langle \psi_{fl}(t) | \left[ \frac{i}{\hbar} [H_0 - \mu\epsilon(t)] \right] \right\} \right\}. \quad (7.10) \end{aligned}$$

Die Variation bezüglich aller Variablen führt erneut auf einen Satz von  $(2(n+m)+1)$  gekop-

pelten Differentialgleichungen. Die ersten  $2(n+m)$  Gleichungen lauten:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{ik}(t) = [H_0 - \mu\epsilon(t)] \psi_{ik}(t), \quad \psi_{ik}(0) = \phi_{ik}, \quad k = 1 \dots m \quad (7.11)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{fk}(t) = [H_0 - \mu\epsilon(t)] \psi_{fk}(t), \quad \psi_{fk}(T) = \phi_{fk}, \quad k = 1 \dots m \quad (7.12)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{il}(t) = [H_0 - \mu\epsilon(t)] \psi_{il}(t), \quad \psi_{il}(0) = \phi_{il}, \quad k = 1 \dots l \quad (7.13)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_{fl}(t) = [H_0 - \mu\epsilon(t)] \psi_{fl}(t), \quad \psi_{fl}(T) = \phi_{fl}, \quad k = 1 \dots l \quad (7.14)$$

Es handelt sich erneut um zeitabhängige Schrödingergleichungen mit entsprechenden Nebenbedingungen. Die Konstruktionsvorschrift für das elektrische Feld ist allerdings eine andere geworden:

$$\begin{aligned} \epsilon(t) = & -\frac{m s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \sum_{k=1}^m \left\{ \text{Im} \left\{ \langle \psi_{ik}(t) | \psi_{fk}(t) \rangle \langle \psi_{fk}(t) | \mu | \psi_{ik}(t) \rangle \right\} \right\} \\ & + \frac{n s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \sum_{l=1}^n \left\{ \text{Im} \left\{ \langle \psi_{il}(t) | \psi_{fl}(t) \rangle \langle \psi_{fl}(t) | \mu | \psi_{il}(t) \rangle \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (7.15)$$

Die nachfolgenden Optimierungen von globalen Quantengattern wurden zunächst mit dem einfachen Multi-Target-Funktional gemäß Gl. 7.5 vorgenommen. Im Bedarfsfall kam nach einigen Iterationen dann zusätzlich das erweiterte Multi-Target-Funktional zum Einsatz, wenn es galt, gezielt spezielle Übergänge zu unterdrücken und Verluste zu verhindern.

## 7.2 Globale Quantengatter im oberen Qubit-System

In diesem Abschnitt werden globale Quantengatter in dem bisher verwendeten oberen Qubitsystem vorgestellt. Begonnen wird mit Quantengattern, die im zweiten Qubit operieren. Die dabei erhaltenen Pulse können somit mit den logischen Operationen aus Kapitel 6 direkt verglichen werden. Zur Analyse der Quantengatter werden primär die Darstellungen des geformten Laserpulses in der Zeit- und Frequenzdomäne herangezogen. Weitergehende Auswertungen bezüglich der Mechanismen und Maskenfunktionen werden nur in ausgewählten Fällen präsentiert. Eine Übersicht über die besten optimierten Quantengatter befindet sich im Anhang B in Tabelle 14.2.

## 7.2.1 Globale Quantengatter im zweiten Qubit

### 7.2.1.1 Hadamard-Gatter im zweiten Qubit

Mit dem in Abschnitt 7.1 vorgestellten Multi-Target-Funktional wurde zunächst ein globales Hadamard-Gatter realisiert. Folgende acht Übergänge waren gleichzeitig zu optimieren:

$$|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle + |01\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle + |01\rangle ] \rightarrow |00\rangle \quad (7.16)$$

$$|01\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle - |01\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle - |01\rangle ] \rightarrow |01\rangle \quad (7.17)$$

$$|10\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |10\rangle + |11\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |10\rangle + |11\rangle ] \rightarrow |10\rangle \quad (7.18)$$

$$|11\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |10\rangle - |11\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |10\rangle - |11\rangle ] \rightarrow |11\rangle \quad (7.19)$$

Der iterative Prozeß verlief recht zügig, die Hadamard-Transformation scheint eine Art “natürliche Transformation” im Acetylen-Molekül zu sein, was sich mit der Tatsache in Einklang bringen läßt, daß bereits mit Hilfe des Single-Target-Funktionals und einfachen Handoptimierungen mehrere Übergänge der Hadamard-Transformation gleichzeitig zu realisieren waren. Das Resultat ist in Abb. 7.1 gezeigt.

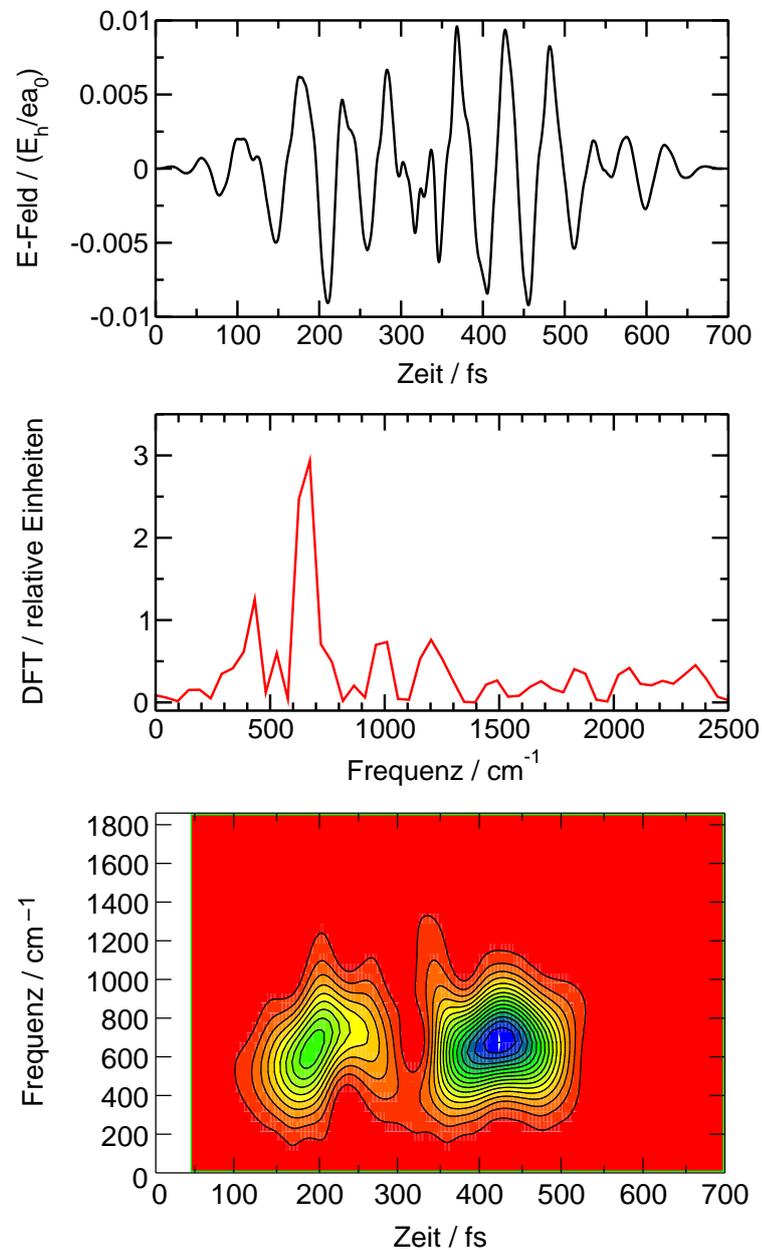
Der gefundene Laserpuls weist nur eine grobe zeitliche Symmetrie auf, die aufgrund der Unitarität und Hermitezität der Hadamard-Transformation von Vorteil wäre. Eine völlige zeitliche Symmetrie ist aber für das Hadamard-Gatter (und alle anderen) auch nicht zwingend erforderlich. Es ist nur entscheidend, daß die jeweiligen Zustände korrekt geschaltet werden. Die im Molekül ablaufenden Mechanismen für ein Vor- bzw. Zurückschalten können durchaus verschieden sein, was sich in einer nicht vorhandenen zeitlichen Symmetrie manifestieren könnte. Ob ein Hadamard-Gatter mit besserer Ausbeute zeitlich symmetrischer aussehen würde, bleibt an dieser Stelle offen.

Der geformte Laserpuls unterscheidet sich deutlich von den per Hand symmetrisierten Pulsen (s. Abb. 6.3). Seine Substruktur ist um ein Vielfaches einfacher, sie besteht nur noch aus zwei Subpulsen. Die Pulslänge beträgt nun 700 fs (statt vorher 500 fs), die spektrale Breite ist deutlich verringert (Ein weiterer optimierter Puls von 600 fs Gesamtlänge befindet sich im Anhang in Abb. 14.2.).

Der Multi-Target-OCT-Algorithmus ist offenbar dazu in der Lage, aus einer Vielzahl von Strukturen, die bei Optimierungen einzelner Übergänge auftreten, die wirklich wichtigen und charakteristischen herauszukristallisieren. Diese Grundstrukturen sind für eine erfolgreiche Optimierung bereits ausreichend.

Der Mechanismus der Hadamard-Transformation ist mit einer intermediären starken Anregung der *cis*-Biegeschwingung verknüpft. Eine Anregung von bis zu fünf Schwingungsquanten wird beobachtet. Zwischenzeitlich sind die Ausgangs- und Zielzustände des Quantengatters praktisch komplett entvölkert.

Die Maskenfunktion des Hadamard-Gatters ist einfach. 37 Pixel sind zur Pulsgenerierung ausreichend.



**Abbildung 7.1:** Globales Hadamard-Gatter des zweiten Qubits im oberen Qubit-System. Die erzielte Ausbeute beträgt für alle acht optimierten Übergänge 90% oder mehr. Der optimierte Puls weist verglichen mit den vorher per Hand symmetrisierten “Hadamard”-Pulsen eine sehr einfache Substruktur auf. Der Multi-Target-OCT-Algorithmus extrahiert aus komplizierten Strukturen von Einfachübergängen offenbar die wesentlichen Charakteristika, die zu einer erfolgreichen Optimierung bereits ausreichend sind.

### 7.2.1.2 NOT-Gatter im zweiten Qubit

Ein globales NOT-Gatter, das im zweiten Qubit operiert, muß simultan die folgenden Übergänge ermöglichen:

$$|00\rangle \rightarrow |01\rangle \quad (7.20)$$

$$|01\rangle \rightarrow |00\rangle \quad (7.21)$$

$$|10\rangle \rightarrow |11\rangle \quad (7.22)$$

$$|11\rangle \rightarrow |10\rangle \quad (7.23)$$

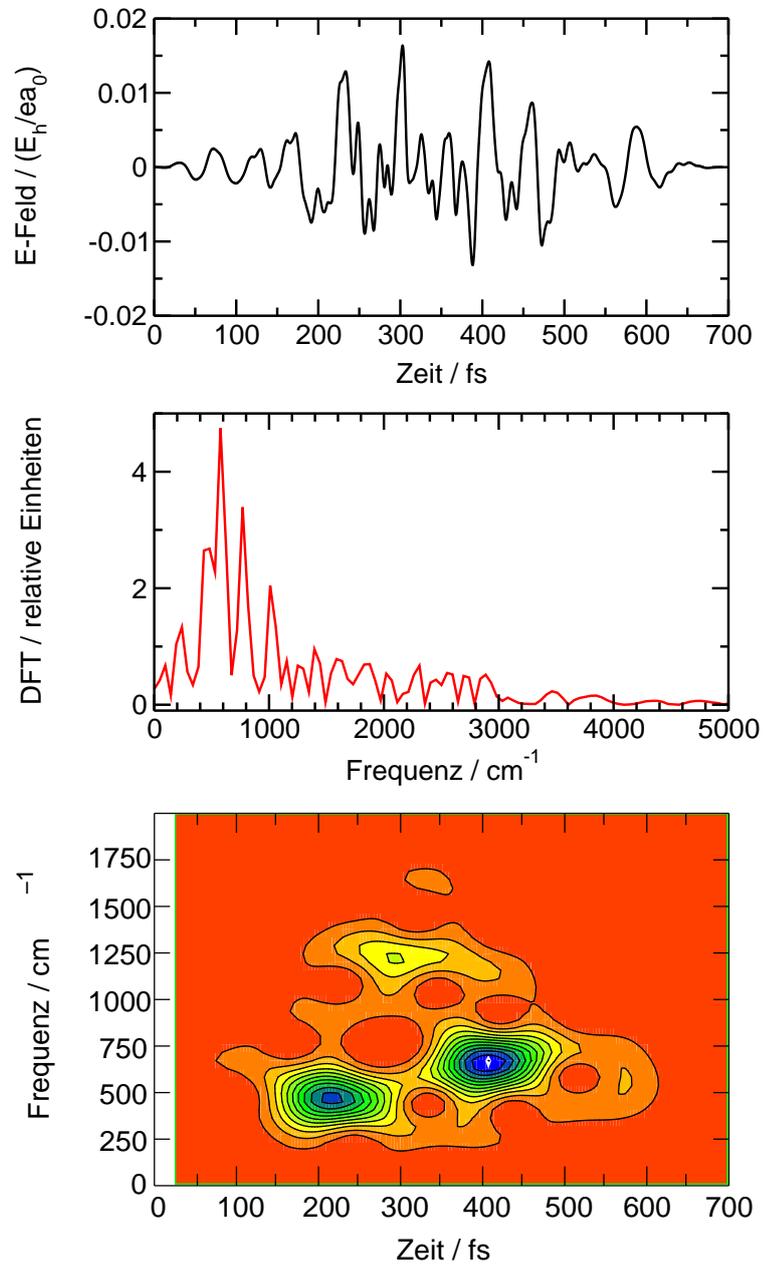
Das so einfach erscheinende NOT-Gatter erweist sich als das am schwersten zu optimierende. Mehr als 300 Iterationen sind nach dem Auffinden der optimalen Parameter notwendig, um eine Konvergenz des Algorithmus zu erhalten. Der erhaltene geformte Laserpuls ist in Abb. 7.2 dargestellt.

Die Gesamtpulsdauer ist 700 fs. Die Pulsintensität ist sehr hoch, die maximale elektrische Feldstärke beträgt 0.0164 a.u., das entspricht ca.  $9.60 \cdot 10^{12} \frac{W}{cm^2}$ . Eine Ionisation des Acetylenmoleküls ist gemäß einer Abschätzung bzw. Erfahrungswerten allerdings erst im Bereich  $10^{13} - 10^{14} \frac{W}{cm^2}$  zu erwarten. Dennoch dürfte die experimentelle Erzeugung solch intensiver Pulse Schwierigkeiten bereiten.

Der Frequenzbereich des NOT-Gatters umfaßt gut  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , wie aus der FROG-Darstellung zu erkennen ist. Auch besitzen die Subpulse des Gatters stark unterschiedliche Trägerfrequenzen mit ca.  $500 \text{ cm}^{-1}$ ,  $700 \text{ cm}^{-1}$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$ .

Eine Analyse des Mechanismus offenbart eine beinahe als chaotisch zu bezeichnende Art und Weise der Gatterschaltung. Hohe Obertonanregungen, mehrfaches Besetzen und Entleeren aller Zustände sind kennzeichnend. Es sind Verluste in der Größenordnung von 10% zu verzeichnen.

Die Maskenfunktion für den optimierten Puls wurde ebenfalls berechnet. Sie umfaßt 115 Pixel. Allerdings ist der ursprüngliche Fourier-limitierte Puls sehr intensiv ( $0.103 \text{ a.u.}$ , entsprechend  $3.79 \cdot 10^{14} \frac{W}{cm^2}$ ) und kurz, er umfaßt nur knapp zwei Schwingungszyklen des elektrischen Feldes. Das NOT-Gatter in diesem Qubit-System ist also kein Wunschkandidat zu einer erstmaligen Gatterrealisierung im Experiment.



**Abbildung 7.2:** Globales NOT-Gatter des zweiten Qubits im oberen Qubit-System. Die erzielte Ausbeute beträgt für alle vier optimierten Übergänge 89% oder mehr. Der Puls weist eine auffallend große Breite im Frequenzraum auf.

### 7.2.1.3 $\Pi$ -Gatter im zweiten Qubit

Die Wirkung eines  $\Pi$ -Gatters kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$|0\rangle\langle 0| - |1\rangle\langle 1|. \quad (7.24)$$

Im wesentlichen wird also die Phase eines Qubits mit Wert Eins um den Wert  $\pi$  gedreht, Qubits vom Wert Null bleiben unverändert. Da der OCT-Algorithmus die Maximierung des Betragsquadrats des Überlappes zwischen lasergesteuerter Wellenfunktion und Zielwellenfunktion zum Ziel hat, ist es nicht möglich,  $\Pi$ -Transformationen für die Qubitbasiszustände direkt zu optimieren. Stattdessen werden folgende Übergänge verwendet:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |01\rangle) \quad (7.25)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |01\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) \quad (7.26)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle - |11\rangle) \quad (7.27)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle - |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |11\rangle) \quad (7.28)$$

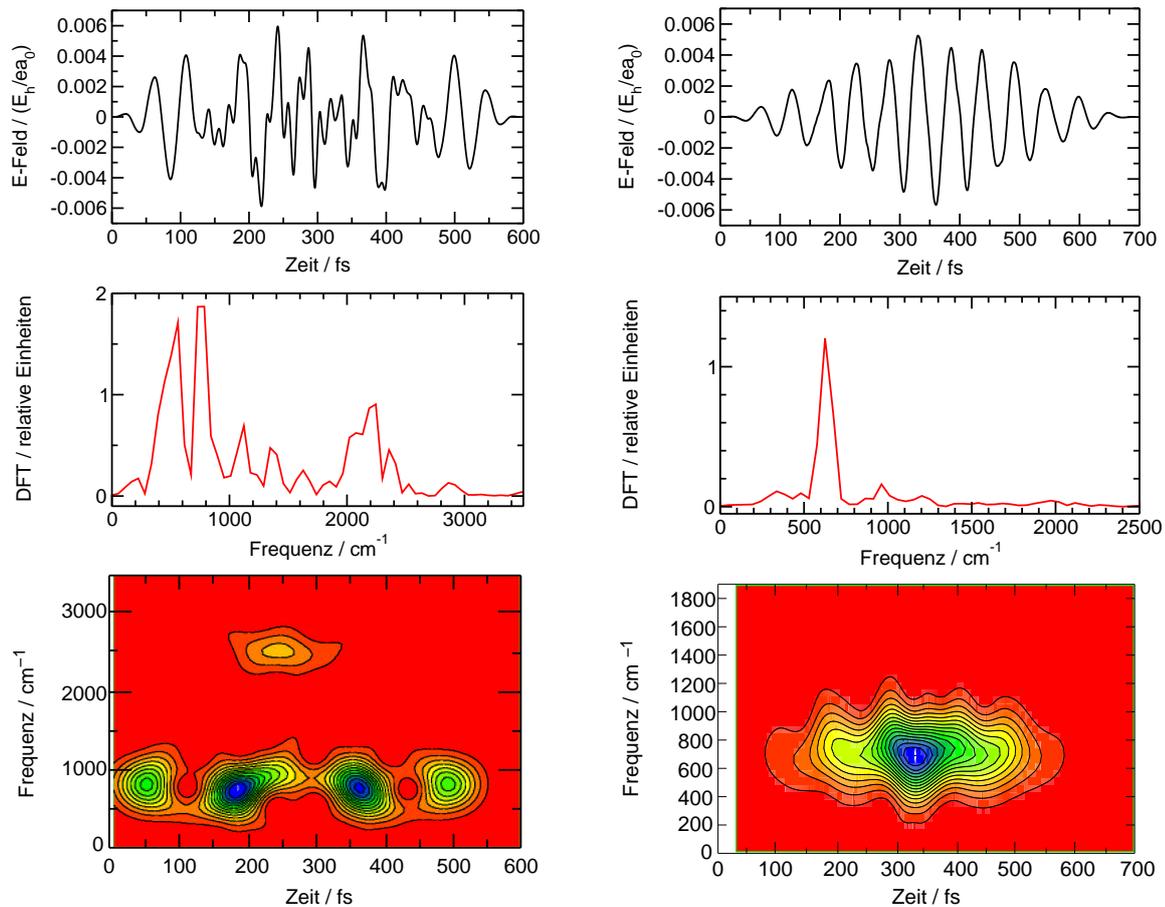
Zwei optimierte Pulse, basierend auf obigen Übergängen, sind in Abb. 7.3 dargestellt. Betrachtet wir zunächst der 600 fs lange Puls. Er erreicht eine Population des Zielzustandes von mindestens 88%. Die Pulsintensität ist mit 0.006 a.u. sehr moderat. Im Frequenzspektrum treten zwei verschiedene Trägerfrequenzen auf: eine bei ca.  $750 \text{ cm}^{-1}$ , eine weitere bei  $2250 \text{ cm}^{-1}$ , was dem Dreifachen der ersten Anregungsfrequenz entspricht. Dies deutet nicht nur die Möglichkeit eines Leiter-Prozesses an, sondern auch eine direkte Anregung eines um drei Energiequanten höher liegenden Schwingungsniveaus.

In der FROG-Darstellung sind diese beiden verschiedenen Trägerfrequenzen ebenfalls gut zu erkennen. Augenfällig ist weiterhin eine nahezu perfekte zeitliche Symmetrie der Subpulse.

Wird die Pulsdauer  $T$  im Rahmen einer weiteren Optimierung auf 700 fs erhöht, so erhöht sich die Ausbeute in den Zielzuständen auf mindestens 97%. Die Feldstärke des geformten Pulses reduziert sich auf 0.0055 a.u., seine Struktur wird wesentlich vereinfacht. Bei diesem besseren  $\Pi$ -Gatter handelt es sich um lediglich einen einzigen langgezogenen Puls mit einer Hauptfrequenz bei ca.  $620 \text{ cm}^{-1}$ .

Die hier beobachtete Tendenz einer Pulsvereinfachung bei gleichzeitiger Effizienzsteigerung ist ein Phänomen, das bei den Optimierungen im Rahmen dieser Arbeit regelmäßig auftritt. Es gelingt dem OCT-Algorithmus bei richtiger Parameterwahl stets besser, die wesentlichen Strukturen eines Laserpulses für bestimmte Übergänge zu erkennen. Entsprechend einfach ist die Struktur des optimierten Pulses bei höherer Ausbeute.

Die Maskenfunktion des Pulses mit 97% Ausbeute ist denkbar einfach. Bereits 14 Pixel sind zur Formung eines solchen Pulses ausreichend. Der Ausgangspuls ist spektral schmal mit einer Halbwertsbreite  $\text{FWHM}=144 \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist mit Abstand der bisher für einen Übergang in der *cis*-Biegeschwingung schmalbandigste Puls (s. Abb. 7.4).

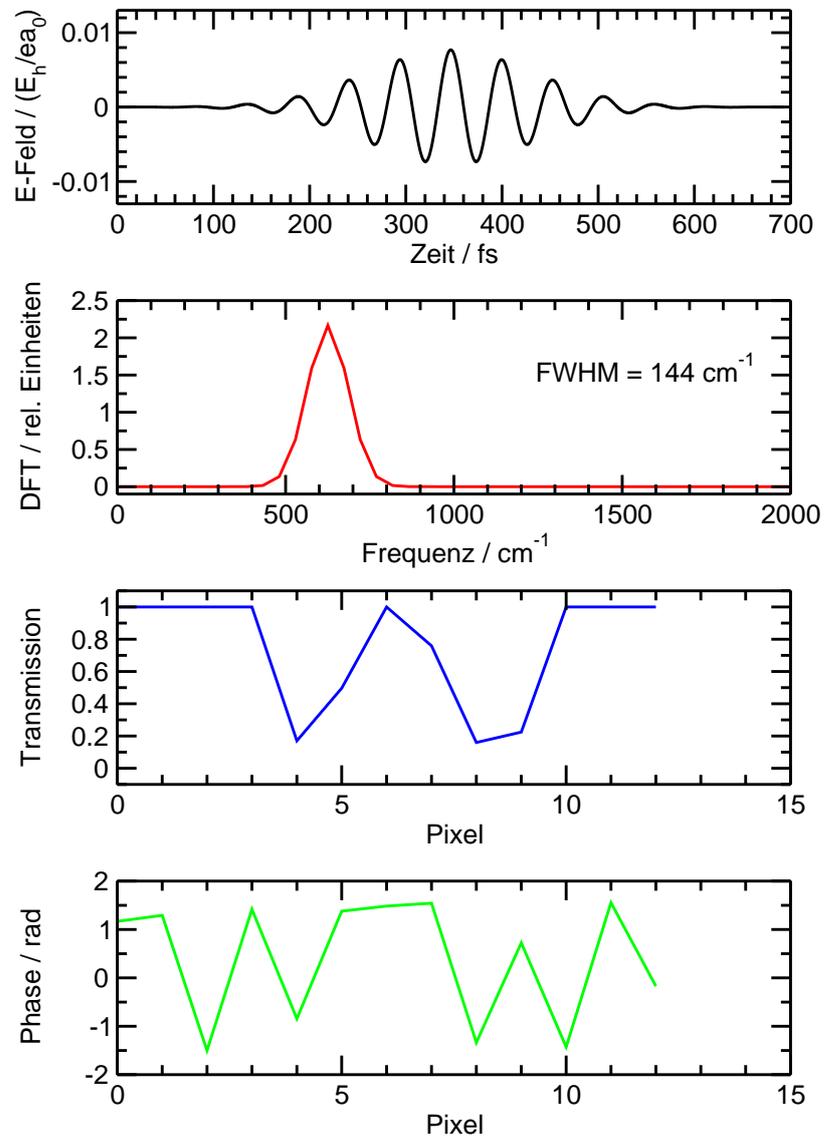


**Abbildung 7.3:** Globale  $\Pi$ -Quantengatter für das zweite Qubit im oberen Qubit-System. Eine höhere Population der Zielzustände ist mit dem strukturell einfacheren und schmalbandigeren Laserpuls erreichbar. Dieser Sachverhalt entspricht einer generell zu beobachtenden Tendenz bei allen Quantengatter-Optimierungen.

links: Ausbeute mindestens 88%

rechts: Ausbeute mindestens 97%

Der Mechanismus des  $\Pi$ -Gatters besteht zum einen in einem mehrfachen Austausch der Population zwischen den beiden Zuständen, aus denen die Anfangs- bzw. Zielzustände aufgebaut sind. Weiterhin wird intermediär Population auch in andere Zustände der Progressionen (0010x) bzw. (0020x) transferiert.



**Abbildung 7.4:** Globales II-Gatter des zweiten Qubits im oberen Qubit-System. Dieses Gatter ist bisher das strukturell einfachste und spektral schmalste.

### 7.2.1.4 CNOT-Gatter mit zweitem Qubit als Schaltqubit

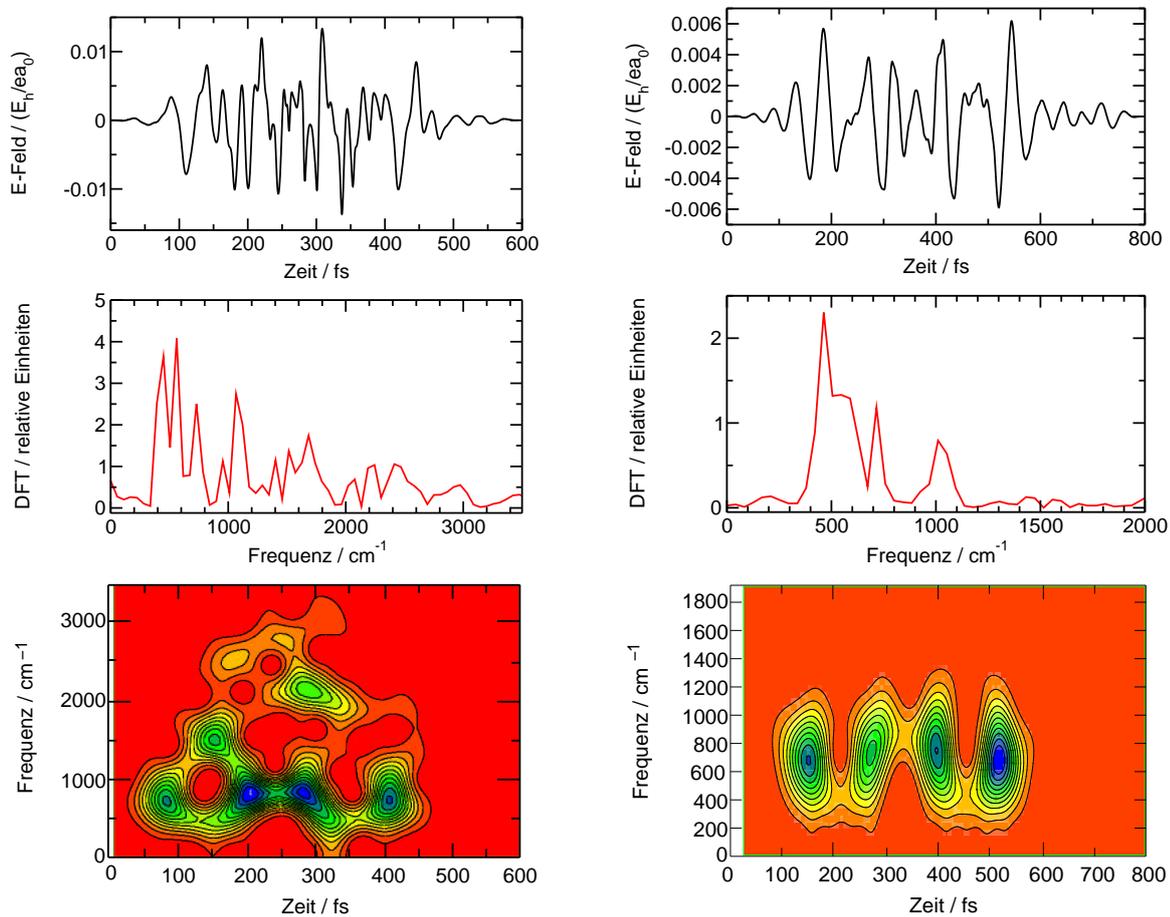
Bei der Realisierung eines CNOT-Gatters wird sich erweisen, ob man den bei den ersten logischen Operationen in Kapitel 6 beobachteten Einfluß des passiven Qubits tatsächlich wie vermutet dazu nutzen kann, eine Bedingung in Schaltvorgänge zu implementieren. Dient das erste Qubit als passives Qubit und das zweite als aktives, so sind die folgenden Übergänge gleichzeitig zu optimieren:

$$|00\rangle \rightarrow |00\rangle \quad (7.29)$$

$$|01\rangle \rightarrow |01\rangle \quad (7.30)$$

$$|10\rangle \rightarrow |11\rangle \quad (7.31)$$

$$|11\rangle \rightarrow |10\rangle \quad (7.32)$$



**Abbildung 7.5:** Globale CNOT-Quantengatter. Das erste Qubit dient als Kontrollqubit, im zweiten Qubit wird aktiv geschaltet. Dargestellt sind zwei Quantengatter mit vergleichbarer Ausbeute, die sich aber in der Komplexität der Pulsstruktur deutlich unterscheiden.

links: Ausbeute  $\geq 90\%$ , Pulsdauer  $T=600$  fs

rechts: Ausbeute  $\geq 91\%$ , Pulsdauer  $T=800$  fs

Die Optimierung gelang bis hin zu einer Populatin von  $\geq 91\%$ . Zwei optimierte Quantengatter sind in Abb. 7.5 dargestellt.

Der zunächst erhaltene Puls war 600 fs lang. Seine maximale Intensität war vergleichsweise hoch mit 0.0133 a.u.. Die Fourier-Tarnsformation zeigt ein breites Spektrum mit nennenswerten Frequenzanteilen zwischen 400 und 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Wie aus der FROG-Darstellung ersichtlich, handelt es sich um mehrere Subpulse unterschiedlicher Trägerfrequenzen.

Eine Optimierung mit einer Pulsdauer von 800 fs brachte bezüglich der Population ein ähnliches Ergebnis. Der Transfer in den Zielzustand wurde zu  $\geq 91\%$  erreicht. Allerdings hat sich die Charakteristik des Pulses deutlich positiv verändert: Die Maximalfeldstärke wurde auf 0.0062 a.u. reduziert, das entspricht ca.  $1.37 \cdot 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ . Das Frequenzspektrum ist schmaler, es kommen nur noch Subpulse einer einzigen Hauptfrequenz bei ca. 700  $\text{cm}^{-1}$  vor. Die FROG-Darstellung zeigt eine schöne symmetrische Struktur der Subpulse, lediglich die Symmetrieachse ist zeitlich ein wenig nach vorn zu 350 fs hin verschoben.

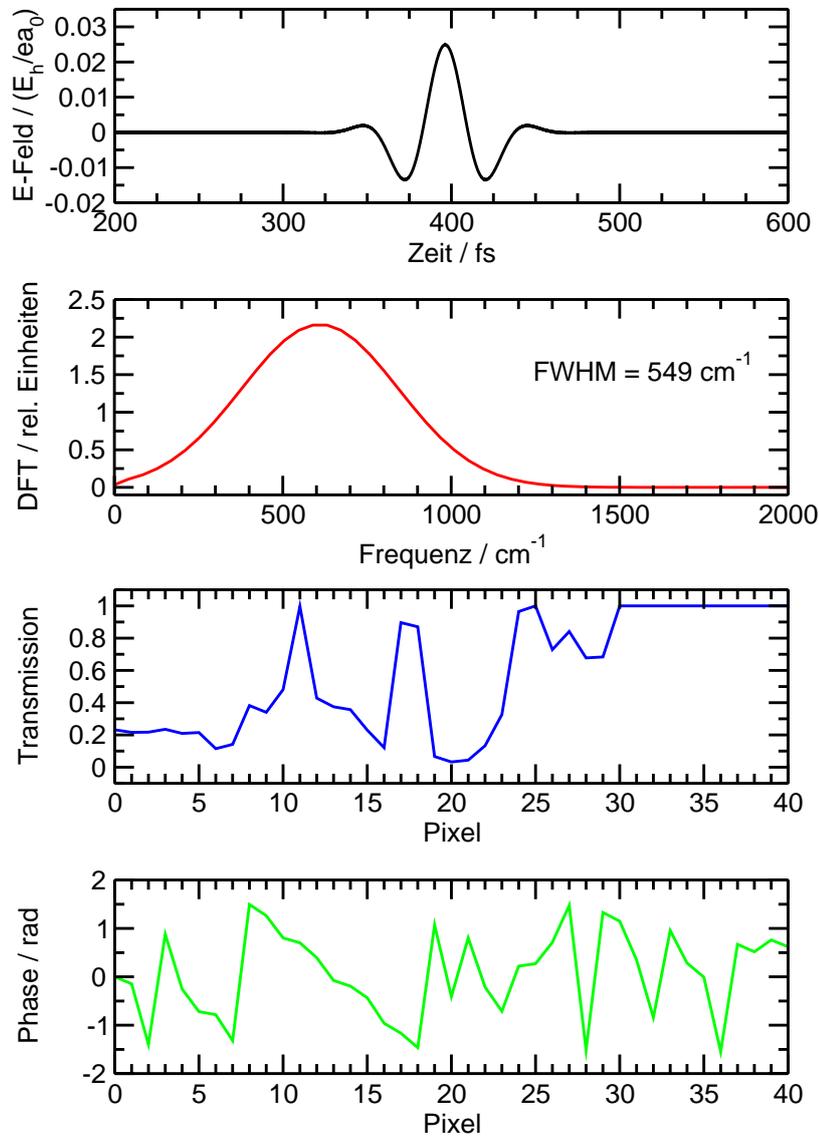
Die Ästhetik dieses zuletzt betrachteten Pulses wurde zum Anlaß genommen, auch die Maskenfunktion und den Mechanismus dieses Quantengatters vorzustellen.

Die Maskenfunktion ist in Abb. 7.6 dargestellt. Der experimentelle Ausgangspuls besteht aus nur zweieinhalb Schwingungszyklen des elektrischen Feldes, er ist knapp 150 fs kurz und deshalb spektral relativ breit, FWHM=549  $\text{cm}^{-1}$  mit einer Hauptfrequenz von 610  $\text{cm}^{-1}$ . Die Maskenfunktion umfaßt nur 40 Pixel, was als äußerst einfach zu bezeichnen ist.

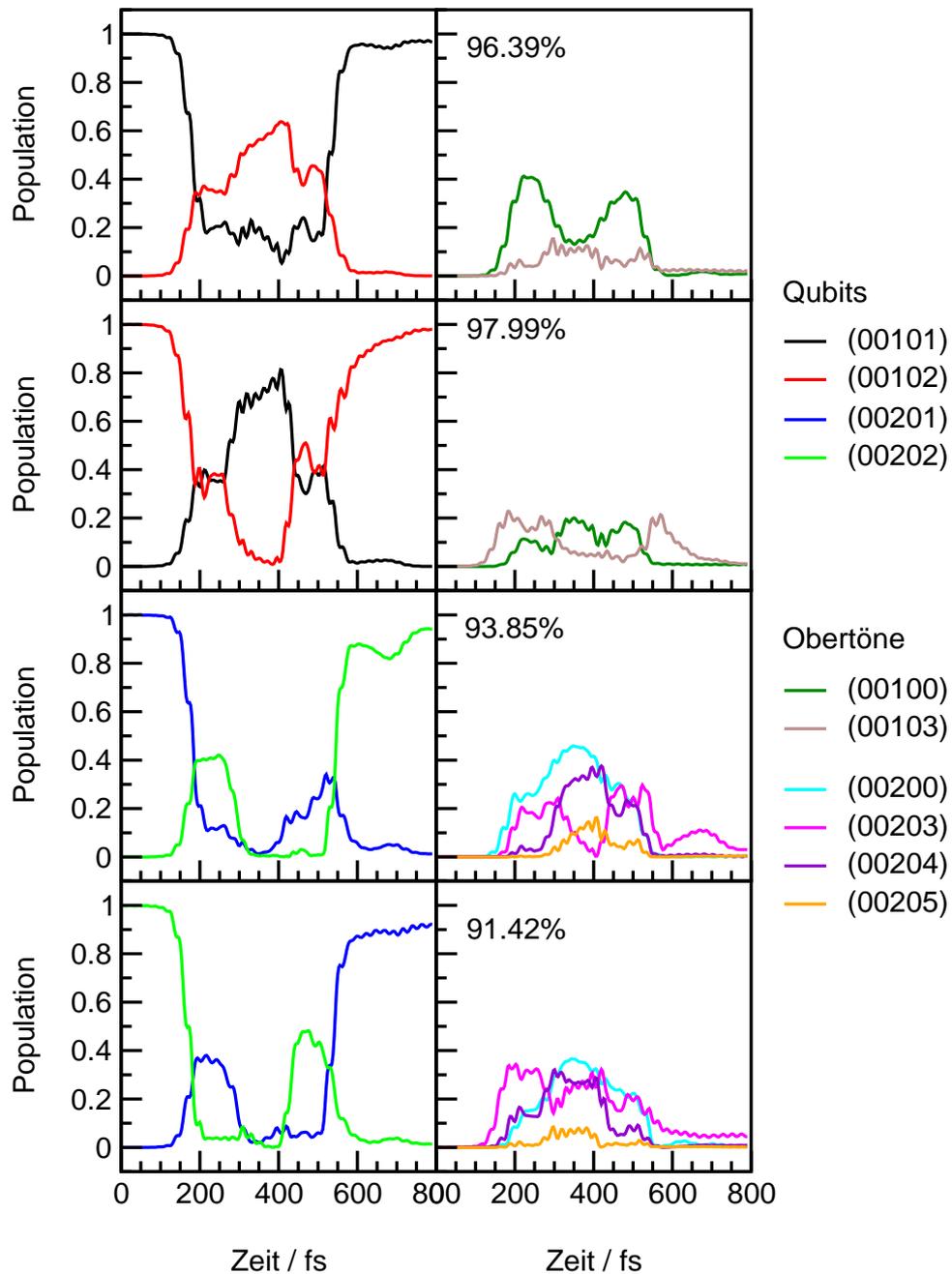
Der Mechanismus des CNOT-Gatters ist in Abb. 7.7 gezeigt. In den zwei oberen Darstellungen ist das Kontrollqubit im Zustand  $|0\rangle_S$ , es soll somit kein Schaltvorgang im zweiten Qubit erfolgen. Die Population verbleibt in diesen beiden Fällen jedoch nicht einfach im Ausgangszustand, sondern erfährt zwischenzeitlich einen Austausch mit dem jeweils anderen Zustand des Qubit-Basissystems. Zusätzlich kommt es zu einem Transfer in den nächsthöheren bzw. nächstniedrigeren Zustand der Progression (0010x). Der gesamte Vorgang ist zeitlich annähernd symmetrisch.

In den beiden unteren Darstellungen von Abb. 7.7 befindet sich das Kontrollqubit im Zustand  $|1\rangle_S$ , was ein Schalten im aktiven Qubit auslöst. Der Ausgangszustand wird zunächst zügig entleert und der Zielzustand dabei zu etwa 40% besetzt. Anschließend wird auch letzterer wieder entleert, sodaß sich nun praktisch die gesamte Population in außerhalb des Qubitsystems liegenden Zuständen der Progression (0020x) befindet. Dies ist nach ca. 350 fs der Fall, was mit dem Symmetriepunkt des Laserpulses zusammenfällt. Anschließend läuft der eben beschriebene Vorgang rückwärts ab, wobei nun die Rollen von Ausgangs- und Zielzustand vertauscht sind.

Zusammenfassend soll Folgendes festgestellt werden: Der Einfluß des passiven Qubits auf die Laserpulsstruktur bei Einzelübergängen konnte erfolgreich dazu genutzt werden, eine Bedingung in Form des CNOT-Gatters bei Molekularem Quantencomputing zu implementieren. Somit ist für das zweite Qubit erstmals ein kompletter Satz von globalen Quantengattern erzeugt worden. Dies ist der erstmalige Beweis, daß Molekulares Quantencomputing mit Hilfe von Schwingungsmoden als Qubit-Repäsentanten tatsächlich möglich ist.



**Abbildung 7.6:** Maskenfunktion des CNOT-Gatters im zweiten Qubit bei  $\geq 91.42\%$  Ausbeute. Der Ausgangspuls besitzt eine spektrale Halbwertsbreite von  $\text{FWHM}=549 \text{ cm}^{-1}$ , seine Gesamtlänge in der Zeitdomäne beträgt 150 fs. Die Maskenfunktion ist mit nur 40 Pixeln sehr einfach zu realisieren.



**Abbildung 7.7:** Mechanismus des CNOT-Gatters. Die Population der nicht zu schaltenden Qubits wird zwischenzeitlich dennoch transferiert. In allen Fällen sind Anregungen von Schwingungszuständen außerhalb des Qubit-Basissystems maßgeblich mit am Mechanismus des Schaltvorganges beteiligt.

## 7.2.2 Globale Quantengatter im ersten Qubit

Zur weiteren Vervollständigung des ersten Satzes globaler Quantengatter sollen nun die Gatter im ersten Qubit kurz vorgestellt werden.

### 7.2.2.1 Hadamard-Gatter im ersten Qubit

Zur Realisierung eines globalen Hadamard-Gatters wurden die folgenden acht Übergänge gleichzeitig optimiert:

$$|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle + |10\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle + |10\rangle ] \rightarrow |00\rangle \quad (7.33)$$

$$|01\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |01\rangle + |11\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |01\rangle + |11\rangle ] \rightarrow |01\rangle \quad (7.34)$$

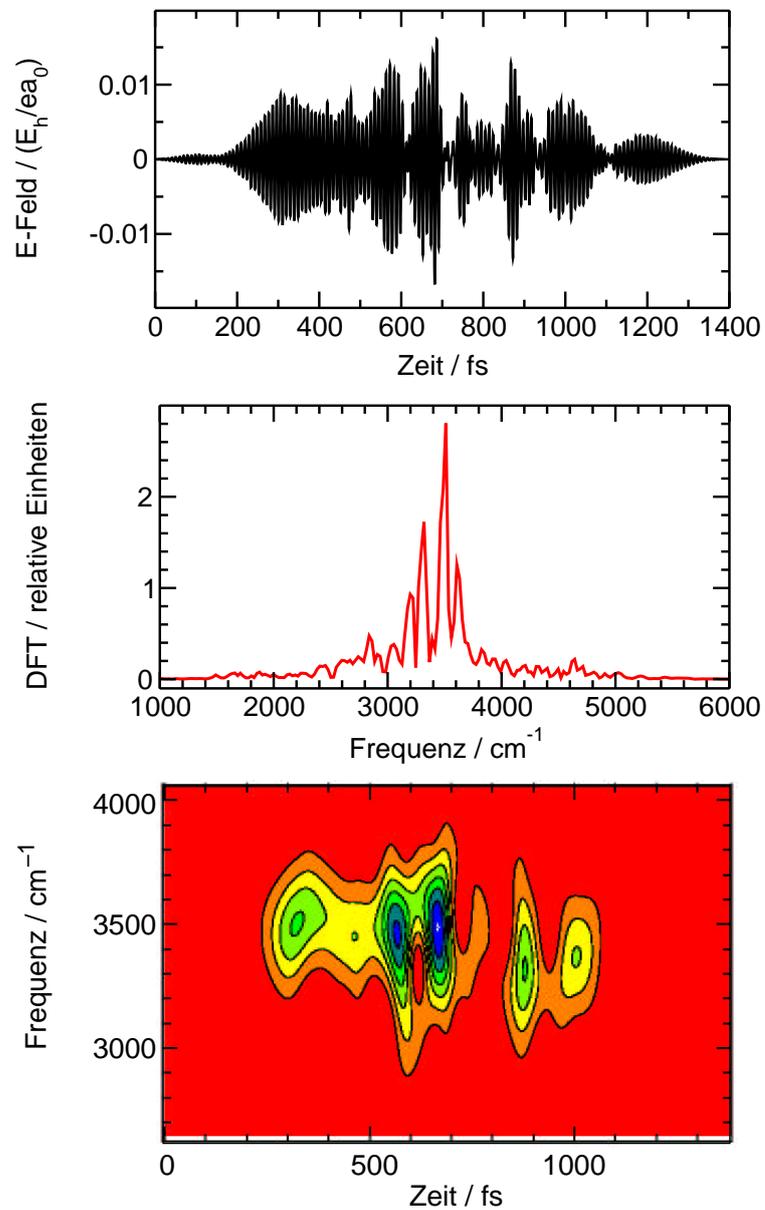
$$|10\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle - |10\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle - |10\rangle ] \rightarrow |10\rangle \quad (7.35)$$

$$|11\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |01\rangle - |11\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |01\rangle - |11\rangle ] \rightarrow |11\rangle \quad (7.36)$$

Der optimierte Puls ist in Abb. 7.8 gezeigt. Seine Pulsdauer beträgt 1400 fs, die maximale elektrische Feldstärke ist 0.0169 a.u., das entspricht  $1.02 \cdot 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . Nennenswerte Frequenzanteile sind in einem Bereich von fast  $1000 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. Anders als das Hadamard-Gatter im zweiten Qubit läßt dasjenige im ersten Qubit keinerlei zeitliche Symmetrie erkennen.

Eine Berechnung der Maskenfunktion ergab 139 Pixel und eine spektrale Breite des Ausgangspulses von  $\text{FWHM}=836 \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist zwar immer noch beachtlich, aber da die Trägerfrequenz mit ca.  $3500 \text{ cm}^{-1}$  deutlich höher liegt als bei Übergängen im zweiten Qubit ( $600\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ ), ist bei Quantengattern im ersten Qubit die relative Beziehung zwischen Hauptfrequenz und Pulsbreite deutlich günstiger und einfacher zu realisieren.

Der Mechanismus des Quantengatters ist Leiter-Klettern und intermediäre Obertonanregung, ohne daß eine besonders prägnante Struktur gefunden werden könnte.



**Abbildung 7.8:** Globales Hadamard-Gatter im ersten Qubit des oberen Qubit-Systems. Die erzielte Ausbeute ist in allen Fällen  $\geq 93.93\%$ . Eine Symmetrie des Gatters in der Zeitdomäne ist hier - anders als im zweiten Qubit - nicht zu erkennen.

### 7.2.2.2 NOT-Gatter im ersten Qubit

Um ein NOT-Gatter im ersten Qubit zu realisieren, müssen die folgenden vier Übergänge gleichzeitig optimiert werden:

$$|00\rangle \rightarrow |10\rangle \quad (7.37)$$

$$|01\rangle \rightarrow |11\rangle \quad (7.38)$$

$$|10\rangle \rightarrow |00\rangle \quad (7.39)$$

$$|11\rangle \rightarrow |01\rangle \quad (7.40)$$

Das optimierte Quantengatter ist in Abb. 7.9 dargestellt. Der erreichte Populationstransfer in die Zielzustände ist  $\geq 88.71\%$ . Das NOT-Gatter ist vergleichsweise schwer zu optimieren. Die Pulslänge ist  $T=1400$  fs. Die maximale Feldstärke beträgt  $0.0338$  a.u., das entspricht ca.  $4.08 \cdot 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . Das Frequenzspektrum ist gegenüber dem Hadamard-Gatter aus Abschnitt 7.2.2.1 verschmälert.

Die Berechnung der Maskenfunktion ergab 100 Pixel und eine spektrale Halbwertsbreite von  $FWHM=601 \text{ cm}^{-1}$ . Der Schaltmechanismus ist Leiter-Klettern bzw. zwischenzeitliche Besetzung von energetisch höher und tiefer gelegenen Schwingungszuständen.

### 7.2.2.3 $\Pi$ -Gatter im ersten Qubit

Zur Berechnung eines globalen  $\Pi$ -Gatters muß erneut auf Superpositionszustände als Ausgangs- und Zielzustände der Optimierung zurückgegriffen werden. Die zu optimierenden Übergänge lauteten damit folgendermaßen:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |10\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |10\rangle) \quad (7.41)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |10\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |10\rangle) \quad (7.42)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle + |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle - |11\rangle) \quad (7.43)$$

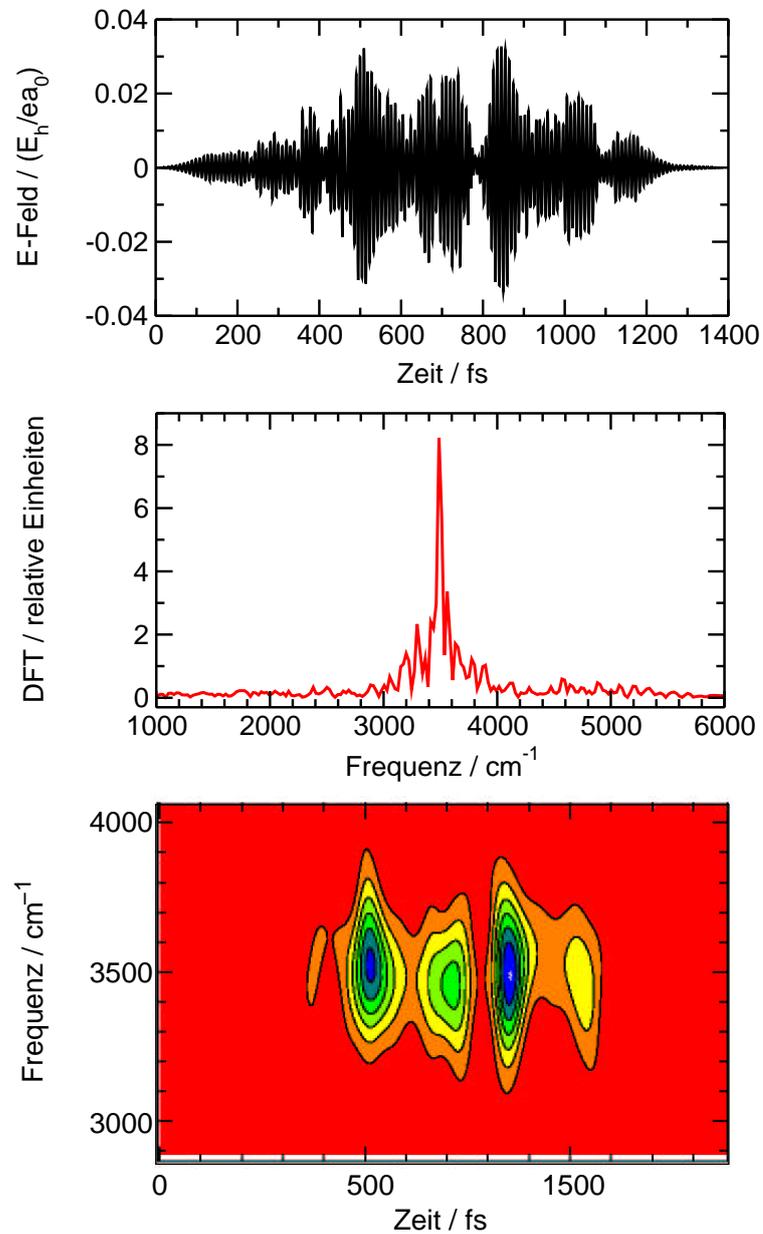
$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle - |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle + |11\rangle) \quad (7.44)$$

Dieses Quantengatter ist anscheinend leicht zu realisieren. Seine Berechnung verlief problemlos, der erhaltene optimale Puls ist in Abb. 7.10 dargestellt. Er weist eine augenfällige Symmetrie auf.

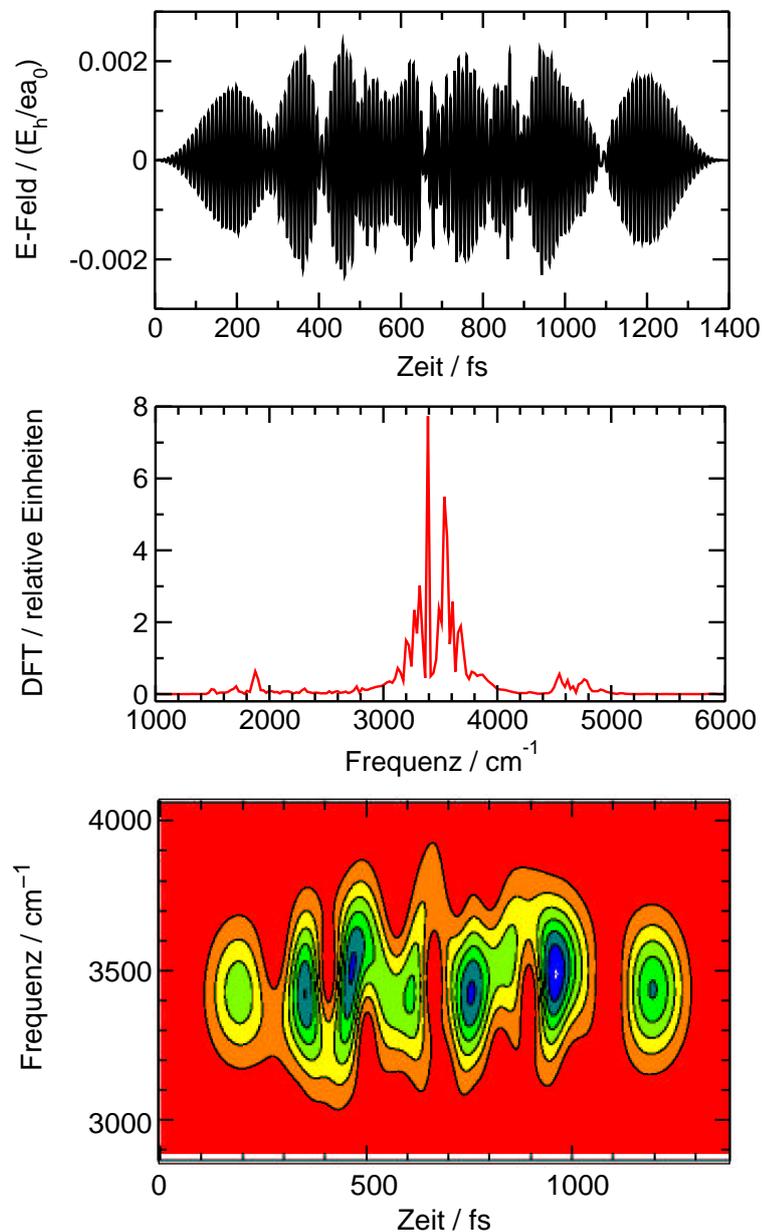
Die Pulslänge beträgt wiederum  $1400$  fs. Die maximale Feldstärke ist außerordentlich niedrig mit  $0.0024$  a.u., das entspricht lediglich  $2.06 \cdot 10^{11} \frac{W}{cm^2}$ . Nennenswerte Frequenzanteile erstrecken sich über einen Bereich von ca.  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Berechnung der Maskenfunktion ergab eine Pixelzahl von 80. Der ursprüngliche Fourier-limitierte Puls ist  $FWHM=481 \text{ cm}^{-1}$  breit. Das ist der schmalste Wert aller Quantengatter im ersten Qubit des oberen Qubitsystems.

Der Mechanismus ist unspektakulär: Austausch der Population zwischen Qubit-Basiszuständen und anderen Anregungen der Progressionen  $(00x01)$  und  $(00x02)$ .



**Abbildung 7.9:** Globales NOT-Gatter im ersten Qubit des oberen Qubit-Systems. Die erzielte Ausbeute ist in allen Fällen  $\geq 88.71\%$ . Der optimierte Puls ist von relativ hoher Intensität, aber geringer spektraler Breite.



**Abbildung 7.10:** Globales  $\Pi$ -Gatter im ersten Qubit des oberen Qubit-Systems. Die erzielte Ausbeute ist in allen Fällen  $\geq 91.20\%$ . Der optimierte Puls ist von äußerst niedriger Intensität, spektral verhältnismäßig schmal und weist eine große Anzahl von deutlichen Taillierungen auf. Seine zeitliche Struktur ist annähernd symmetrisch zur zeitlichen Pulsmitte.

### 7.2.2.4 CNOT-Gatter mit erstem Qubit als Schaltqubit

Abschließend soll eine weitere Variante des CNOT-Gatters betrachtet werden. Im Prinzip ist bei einem Zwei-Qubit-System die Realisierung eines einzigen CNOT-Gatters ausreichend, da es lediglich darum geht, überhaupt eine Schaltbedingung, die die Zustände beider Qubits miteinander verknüpft, zu implementieren.

Selbstverständlich ist es trotzdem lohnenswert, ein weiteres CNOT-Gatter zu betrachten. Ein solches ist beispielsweise:

$$|00\rangle \rightarrow |00\rangle \quad (7.45)$$

$$|01\rangle \rightarrow |11\rangle \quad (7.46)$$

$$|10\rangle \rightarrow |10\rangle \quad (7.47)$$

$$|11\rangle \rightarrow |01\rangle \quad (7.48)$$

Das erhaltene Quantengatter ist in Abb. 7.11 dargestellt. Die Pulsdauer ist gegenüber den anderen besten Quantengattern im ersten Qubit geringfügig erhöht, sie beträgt 1422 fs. Die Feldstärke ist relativ hoch mit 0.0302 a.u., das entspricht ca.  $3.26 \cdot 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ .

Die spektrale Breite des Pulses ist für das erste Qubit als durchschnittlich zu bezeichnen. Die Hauptfrequenz liegt bei ca.  $3500 \text{ cm}^{-1}$ .

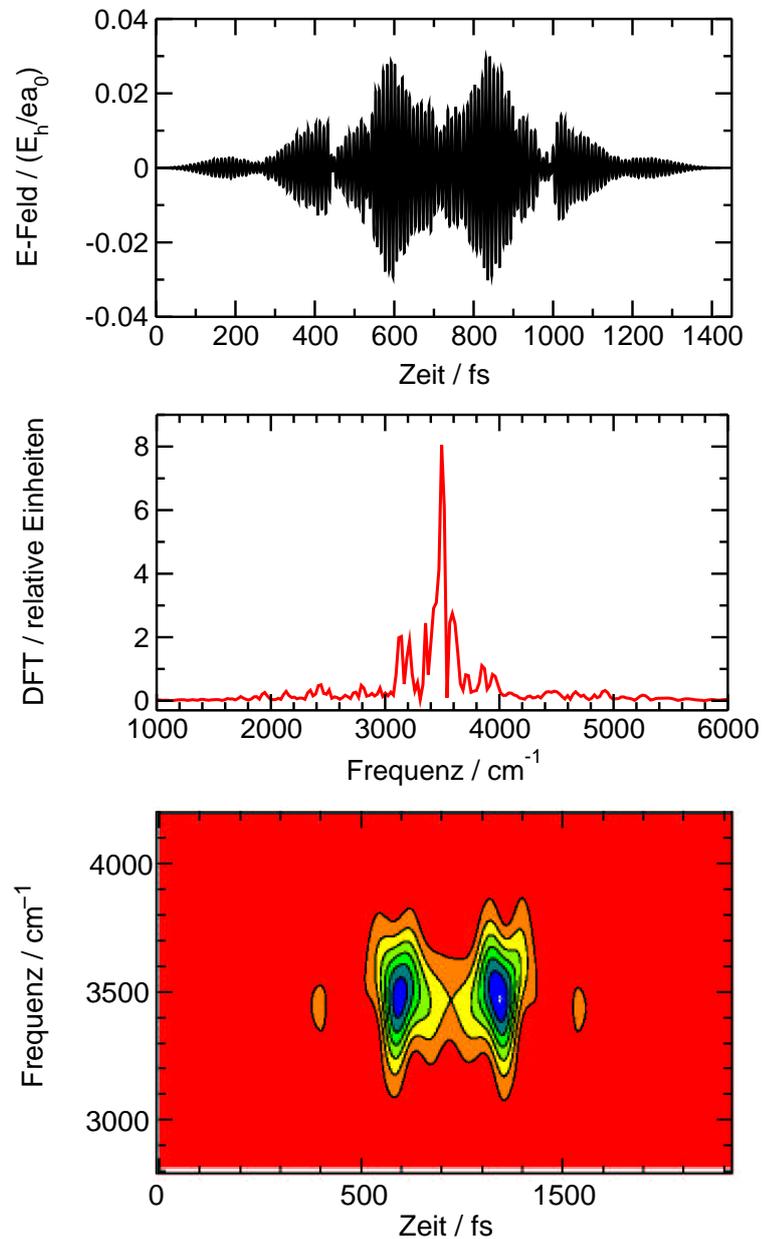
Das Quantengatter weist eine zeitliche Symmetrie auf, die sowohl in der Darstellung der elektrischen Feldstärke gegenüber der Zeit als auch in der FROG-Darstellung sehr gut zu erkennen ist. Dies wird für eine Darstellung der Maskenfunktion und des Mechanismus zum Anlaß genommen, außerdem ist ein direkter Vergleich mit dem CNOT-Gatter im zweiten Qubit aus Abschnitt 7.2.2.4 möglich.

Die berechnete Maskenfunktion ist in Abb. 7.12 dargestellt. Exakt 128 Pixel, so viel wie heutige Masken besitzen, sind zur Erzeugung des CNOT-Gatters heranzuziehen. Die Phase der Maskenfunktion verläuft über große Pixelzahlen annähernd stetig. Der Fourierlimitierte Puls ist insgesamt ca. 120 fs lang, seine Halbwertsbreite im Frequenzraum beträgt  $\text{FWHM}=750 \text{ cm}^{-1}$ .

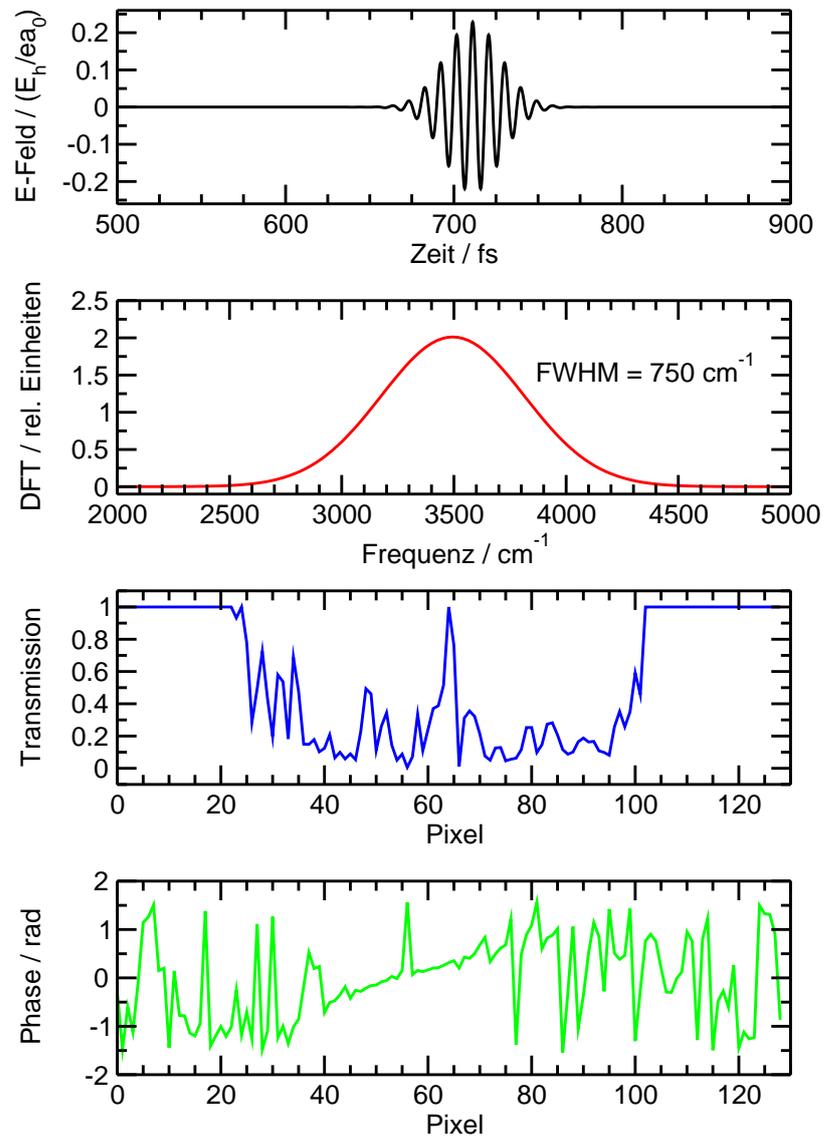
Der Mechanismus des CNOT-Gatters ist in Abbildung 7.13 gezeigt. Die sehr ausgeprägte zeitliche Symmetrie des Quantengatters legt die Vermutung eines gut beschreibbaren Mechanismus nahe. Dies trifft nur insofern zu, als daß bei allen Übergängen die Zustände, die das Qubit-Basis-System definieren, zwischenzeitlich praktisch vollständig entvölkert werden. Der (Wieder-) Aufbau der Zielpopulation erfolgt relativ spät, dafür aber dann allerdings recht schnell innerhalb von ca. 300 fs.

Der prinzipielle Mechanismus erfolgt wie bei allen anderen Qubitgattern gemäß einem Leiter-Schema. Außerhalb des Qubit-Basis-Systems liegende Zustände werden sehr stark bis zu einer Rate von  $\geq 75\%$  (Zustand (00002)) bevölkert.

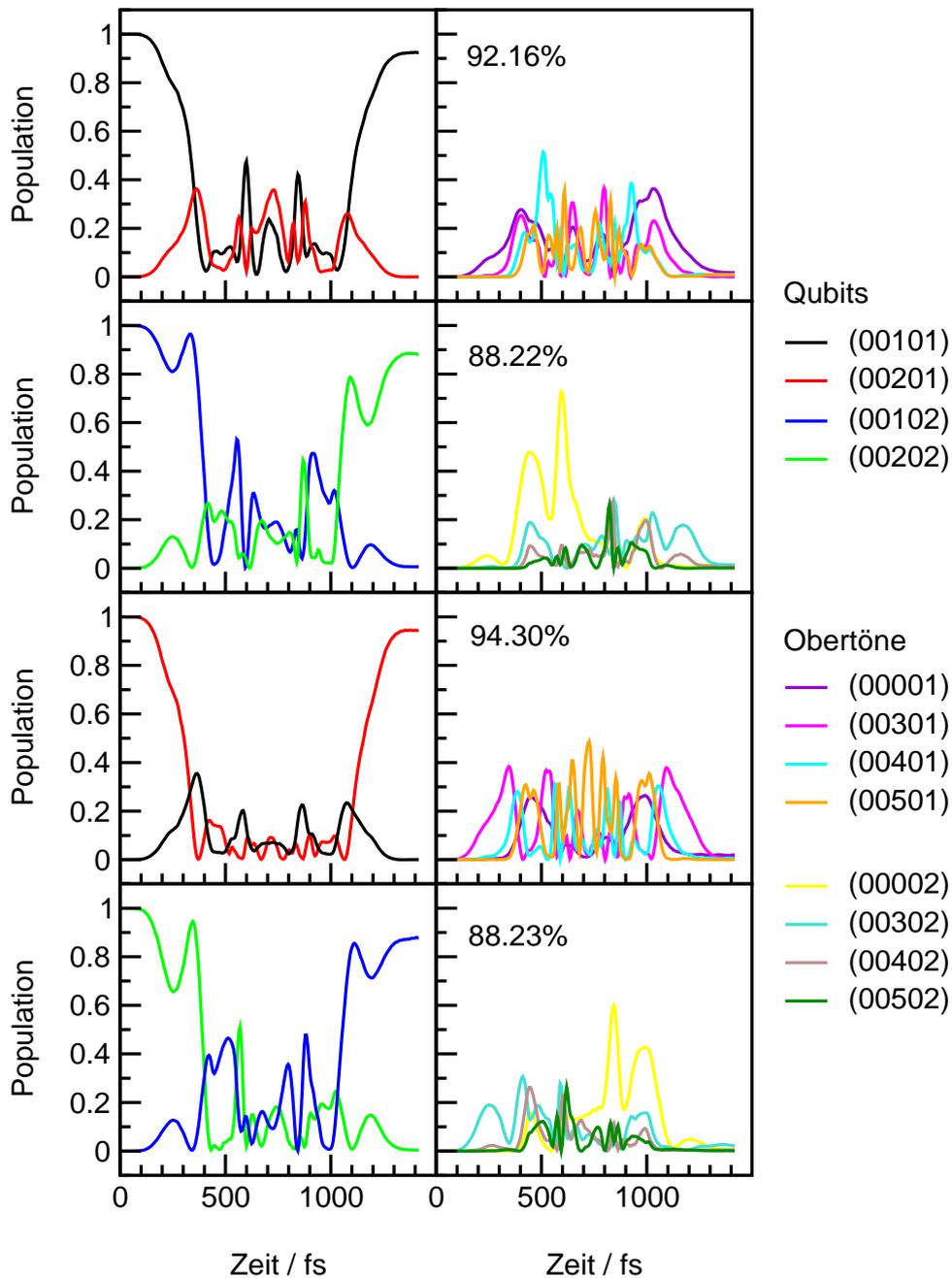
Es kann festgestellt werden, daß auch im ersten Qubit ein vollständiger globaler Satz von Quantengattern existiert. Bezüglich der Pixelzahlen und Pulsintensitäten sind sie experimentell vermutlich schwieriger, bezüglich der Hauptfrequenzen der Laserpulse und der spektralen Breiten allerdings einfacher zu realisieren als die Gatter im zweiten Qubit.



**Abbildung 7.11:** Globales CNOT-Gatter mit dem ersten Qubit als Schaltqubit. Die erzielte Ausbeute ist in allen Fällen  $\geq 88.20\%$ . Der optimierte Puls ist relativ intensitätsstark, weist aber eine auffällige zeitliche Symmetrie auf.



**Abbildung 7.12:** Maskenfunktion des CNOT-Gatters mit dem ersten Qubit als Schaltqubit.



**Abbildung 7.13:** Mechanismus des CNOT-Gatters mit dem ersten Qubit als Schaltqubit. Die Bevölkerung von außerhalb des Qubitsystems liegenden Schwingungszuständen wird sehr stark zur Realisierung des Quantengatters benötigt.

# 8

## Globale Quantengatter im Acetylen-Molekül: unteres Qubitsystem

### 8.1 Das untere Qubit-System

Das bisher verwendete Qubit-System ist nur eines von vielen möglichen im 2D-Acetylen-Modell. Es kann keinerlei Aussage darüber getroffen werden, ob es sich bei dem bisher benutzten System auch um ein sehr günstiges handelt. Deshalb soll zum Vergleich ein globaler Satz von Quantengattern in einem anderen Qubit-System berechnet werden.

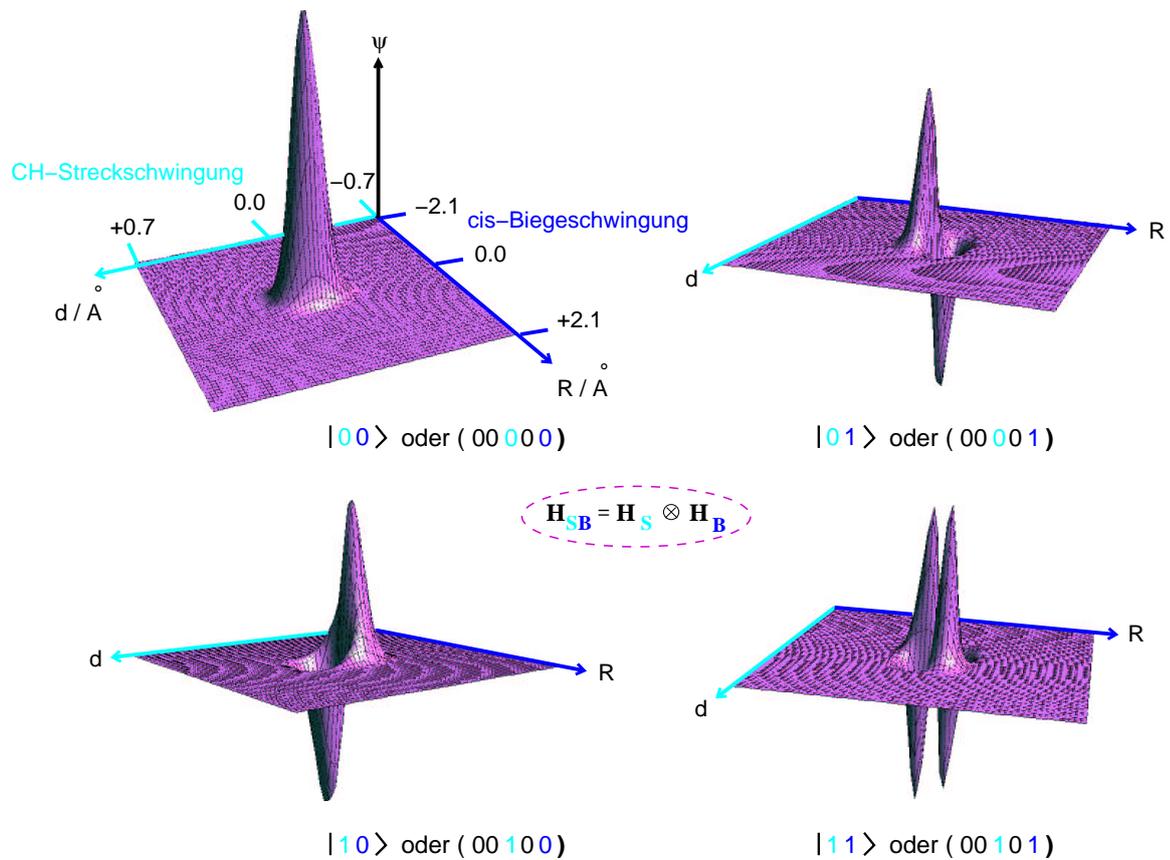
Die asymmetrische CH-Streckschwingung wird erneut zur Definition des ersten Qubits, die *cis*-Biegeschwingung zur Definition des zweiten Qubits herangezogen. Null Schwingungsquanten wird jeweils der logische Wert Null, einem Schwingungsquant jeweils der logische Wert Eins zugeordnet. Es ergibt sich somit insgesamt:

$$\begin{aligned} |00\rangle_{SB} &\equiv (00000) \\ |01\rangle_{SB} &\equiv (00001) \\ |10\rangle_{SB} &\equiv (00100) \\ |11\rangle_{SB} &\equiv (00101) \end{aligned} \tag{8.1}$$

Das so definierte Qubit-System ist in Abb. 8.1 dargestellt.

Gewählt wird also ein energetisch tiefer liegendes System. Bei den Gatteroptimierungen auftretende Verluste können dabei - anders als vorher - nur in energetisch höher liegende Schwingungszustände entweichen, was auf bessere Quantenausbeuten in diesem System hoffen läßt.

In den folgenden Abschnitten werden die optimierten globalen Quantengatter vorgestellt. In dieser Dissertationsschrift enthalten sind alle Pulsdarstellungen in der Zeit- und Frequenzdomäne, alle Mechanismen und sämtliche Maskenfunktionen. Sie befinden sich entweder im fortlaufenden Text oder bei weniger Informationsgehalt im Anhang B. Bei der



**Abbildung 8.1:** Basiszustände des unteren Qubit-Systems im Acetylen Modell. Die Grafik zeigt die reellen Schwingungseigenfunktionen der Qubits.

Berechnung der Quantengatter im zweiten Qubit hat Ulrike Troppmann im Rahmen ihrer Diplomarbeit maßgeblich mitgewirkt [68].

## 8.2 Globale Quantengatter im unteren Qubit-System

### 8.2.1 Globale Quantengatter im zweiten Qubit

#### 8.2.1.1 CNOT-Gatter mit zweitem Qubit als Schaltqubit

Betrachtet wird die Optimierung der Übergänge

$$|00\rangle \rightarrow |00\rangle \quad (8.2)$$

$$|01\rangle \rightarrow |01\rangle \quad (8.3)$$

$$|10\rangle \rightarrow |11\rangle \quad (8.4)$$

$$|11\rangle \rightarrow |10\rangle \quad (8.5)$$

im unteren Qubitsystem. Die optimierten Parameter aus dem oberen Qubitsystem ( $T=800$  fs und  $\alpha=3.0$ ) wurden zur Optimierung übernommen. Die erzielte Ausbeute der Optimierung stieg um ca. 9% auf nunmehr  $\geq 99.17\%$ . Der erhaltene Laserpuls ist in Abb. 8.2 dargestellt.

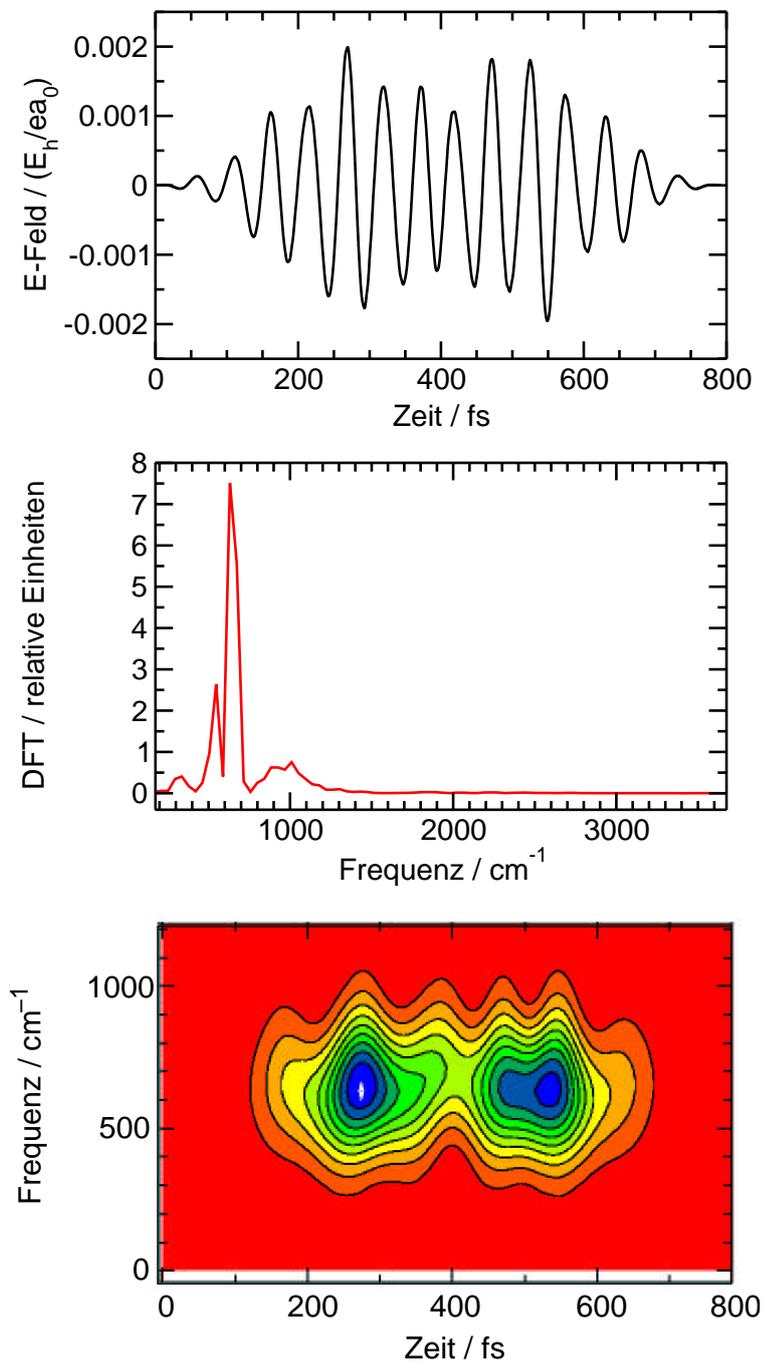
Das Quantengatter besteht aus zwei Subpulsen und ist zeitlich äußerst symmetrisch. Die maximale elektrische Feldstärke ist gering mit  $0.0020$  a.u., das entspricht  $1.43 \cdot 10^{11} \frac{W}{cm^2}$ . Die spektrale Breite des Gatters ist gegenüber dem oberen Qubitsystem deutlich verringert. Nennenswerte Frequenzanteile erstrecken sich über einen Bereich von ca.  $400 \text{ cm}^{-1}$ , die Hauptfrequenz befindet sich bei ca.  $650 \text{ cm}^{-1}$ .

Für diesen strukturell so ästhetischen Puls wurde die Maskenfunktion berechnet, sie ist in Abb. 8.3 dargestellt. Der ursprüngliche Fourier-limitierte Puls besitzt die Hauptfrequenz  $632 \text{ cm}^{-1}$  und hat eine spektrale Breite von  $\text{FWHM}=463 \text{ cm}^{-1}$ . In der Zeitdomäne beträgt seine Gesamtlänge entsprechend etwa 170 fs. Die Pixelzahl der Maske beträgt 37. Es handelt sich also um einen relativ leicht zu formenden Puls.

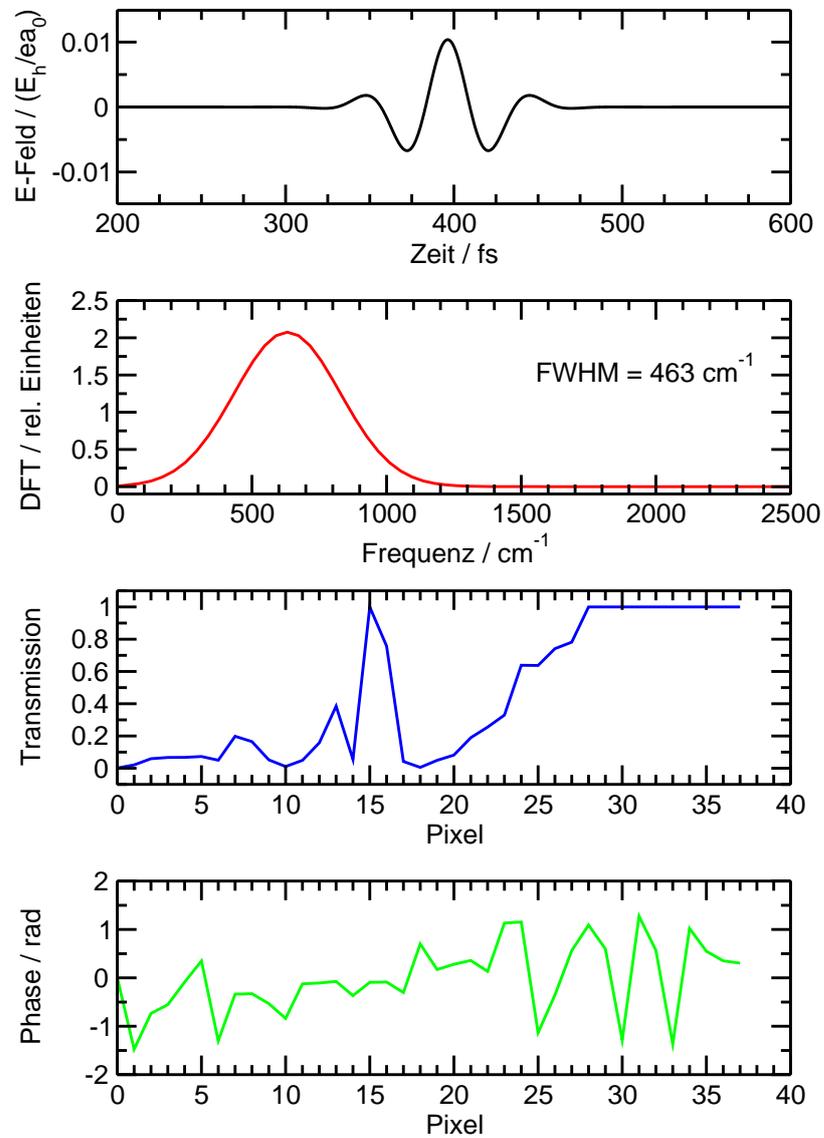
Der Aufklärung des Schaltmechanismus ist in Abb. 8.4 gezeigt. Der einfachen Struktur des Quantengatters entspricht ein klarer und überschaubarer Mechanismus. Im Falle der Ausgangszustände  $|00\rangle$  und  $|01\rangle$ , die nicht geschaltet werden sollen, bleibt die Population der Zustände einfach im ursprünglichen Zustand erhalten. Ein Transfer in andere Zustände ist vernachlässigbar.

Bilden die Qubit-Zustände  $|10\rangle$  bzw.  $|11\rangle$  den Ausgangszustand, so erfolgt eine Schaltung in die entsprechenden Zielzustände. Die Population des Anfangszustandes wird beginnend nach ca. 150 fs stetig und mit konstanter Rate entleert, während spiegelsymmetrisch der Zielzustand aufgebaut wird. Zur zeitlichen Mitte des Gatters sind beide Qubit-Zustände bereits gleichermaßen besetzt, der gesamte Populationsaustausch ist nach ca. 650 fs praktisch abgeschlossen.

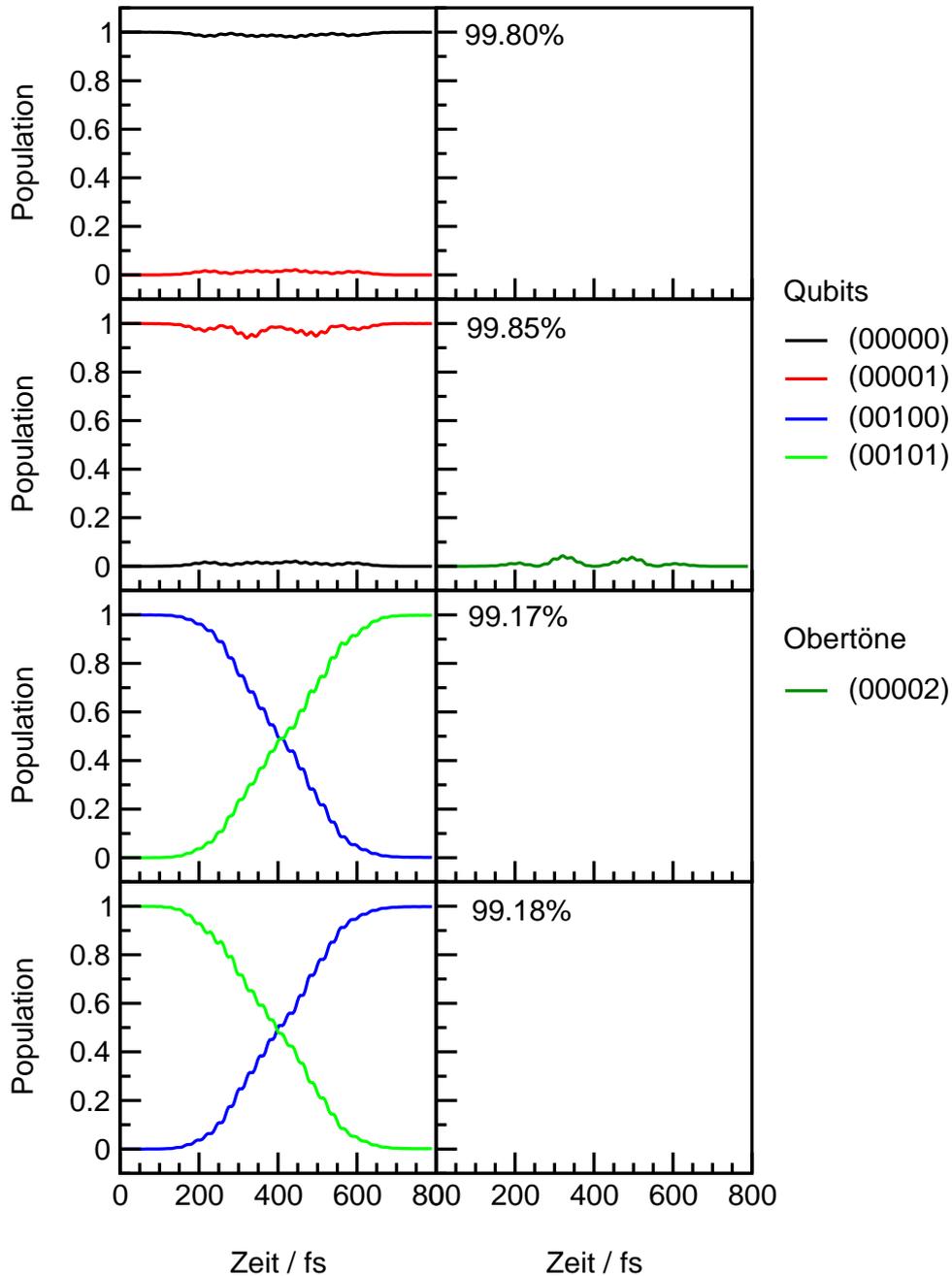
Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das CNOT-Gatter mit dem als Schaltqubit dienenden zweiten Qubit in diesem energetisch tiefer liegenden Qubit-System deutlich besser und leichter zu realisieren ist als im oberen Qubit-System. Die einfachere Gatterstruktur geht einher mit einem einfacheren Schaltmechanismus, bei dem weniger Verluste auftreten und der somit für die sehr hohe Effizienz des Quantengatters mit  $\geq 99.17\%$  verantwortlich ist.



**Abbildung 8.2:** CNOT-Gatter im unteren Qubitsystem mit dem zweiten Qubit als Schaltqubit. Die erzielte Population der Zielzustände ist  $\geq 99.17\%$ . Der Pulse zeigt eine geringe spektrale Breite und eine schöne zeitliche Symmetrie.



**Abbildung 8.3:** Fourier-limitierter Puls und Maskenfunktion des CNOT-Gatters im unteren Qubitsystem. Das zweite Qubit fungiert als Schaltqubit. Der Fourier-limitierte Puls ist mit  $\text{FWHM}=463 \text{ cm}^{-1}$  verhältnismäßig schmal, die Pixelzahl der Maskenfunktion mit 37 gering.



**Abbildung 8.4:** Mechanismus des CNOT-Gatters im unteren Qubitsystem. Das zweite Qubit dient als Schaltqubit. Ist die Schaltbedingung durch das erste Qubit nicht erfüllt, so verbleibt die Population die ganze Zeit hinweg im Ausgangszustand. Wird geschaltet, so erfolgt ein spiegelsymmetrischer Abbau bzw. Aufbau der Population in den entsprechenden Qubit-Zuständen.

### 8.2.1.2 Alternatives CNOT-Gatter (ACNOT) mit zweitem Qubit als Schaltqubit

Im Prinzip ist es nur eine Frage der Definition, ob beim CNOT-Gatter das Kontrollqubit zum Auslösen eines Schaltvorganges den logischen Wert Null oder Eins besitzen muß. Beide Varianten erlauben zusammen mit den entsprechenden Ein-Qubit-Quantengattern die Zusammenstellung eines globalen Satzes von Quantengattern.

Es ist also von Vorteil, die Realisierbarkeit eines ACNOT ebenfalls zu untersuchen, da eventuell strukturell einfachere Pulse bzw. bessere Optimierungsergebnisse zu erhalten sind.

Das ACNOT wird folgendermaßen definiert:

$$|00\rangle \rightarrow |01\rangle \quad (8.6)$$

$$|01\rangle \rightarrow |00\rangle \quad (8.7)$$

$$|10\rangle \rightarrow |10\rangle \quad (8.8)$$

$$|11\rangle \rightarrow |11\rangle \quad (8.9)$$

Das berechnete Quantengatter ist in Abb. 8.5 dargestellt. Die Pulsdauer beträgt wie bei dem herkömmlichen CNOT-Gatter  $T=800$  fs. Unterschiedlich ist allerdings der Parameter  $\alpha=5.0$  (vormals 3.0).

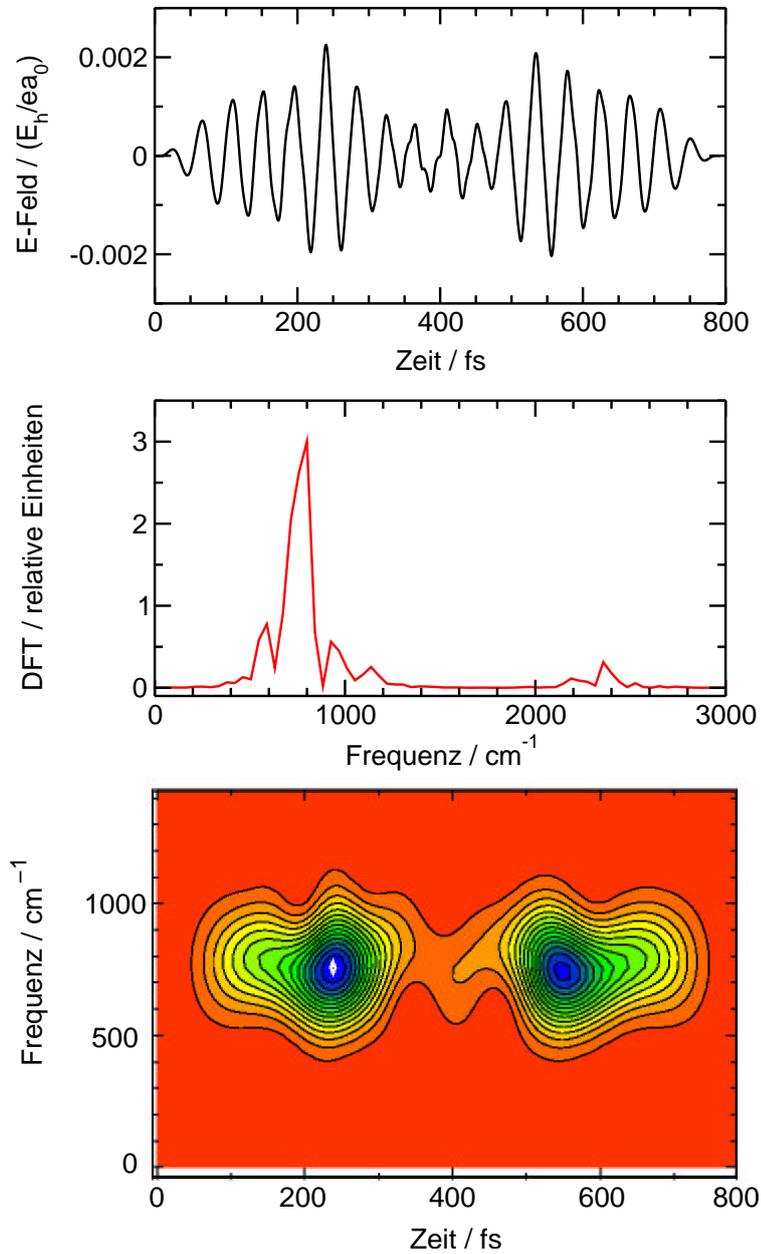
Strukturell ist der geformte Laserpuls des ACNOT dem des CNOT-Gatters ähnlich, er besteht ebenfalls aus zwei zeitlich symmetrischen Subpulsen vergleichbarer Intensität. Die zugehörige Maskenfunktion des ACNOT befindet sich im Anhang B in Abb. 14.3.

Die mit dem ACNOT-Gatter erzielte Population der Zielzustände beträgt  $\geq 92.79\%$ . Der Grund für diese geringere Ausbeute wird deutlich, wenn man den Mechanismus des ACNOT-Gatters betrachtet. Dieser ist in Abb. 8.6 dargestellt.

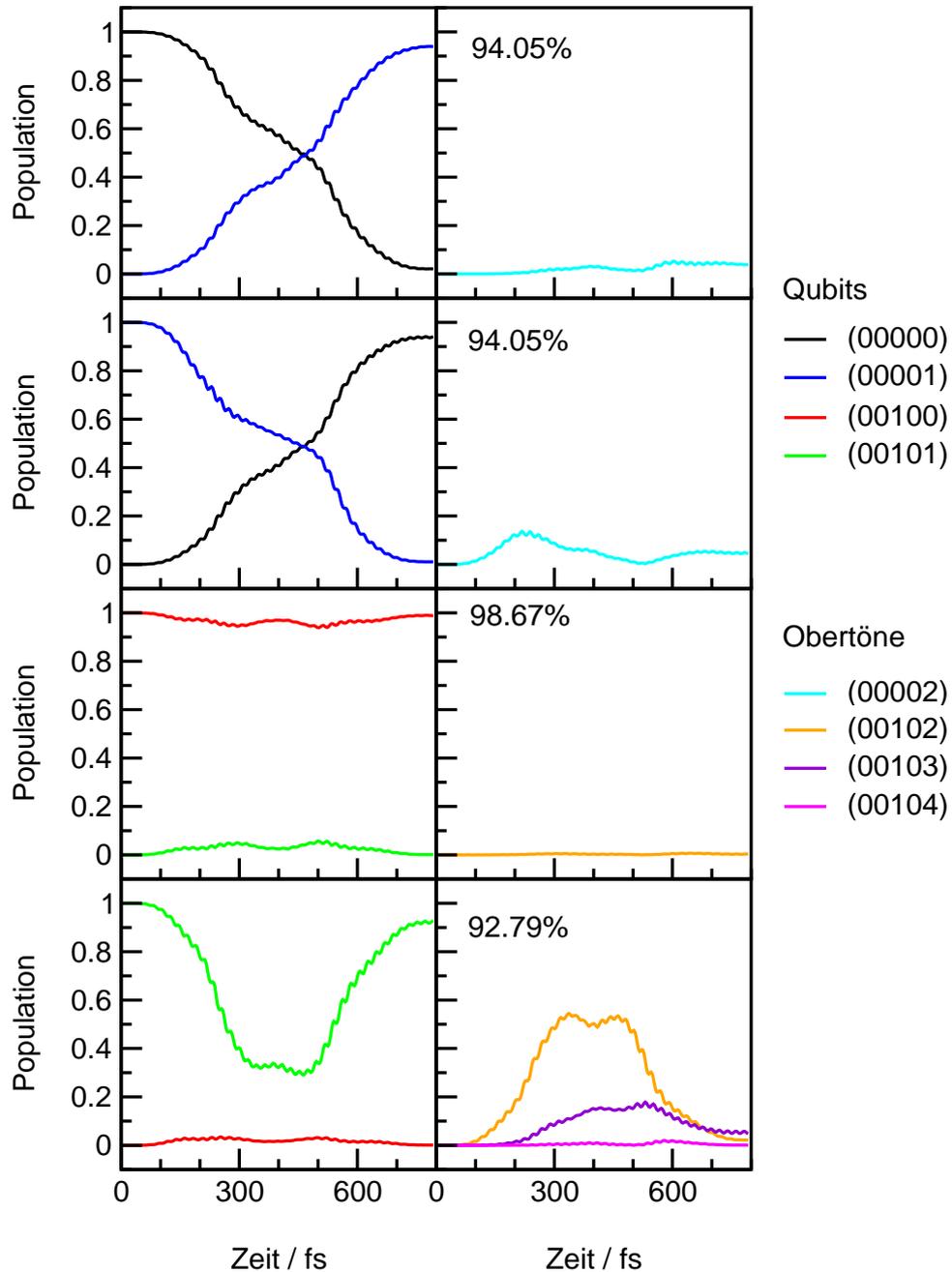
Die Schaltbedingung wird von den Zuständen  $|00\rangle$  und  $|01\rangle$  erfüllt. Beim Austausch der Population zwischen diesen beiden Zuständen wird allerdings - anders als beim CNOT-Gatter - ein Oberton miteinbezogen. Der Populationsaustausch verläuft deshalb nicht so regelmäßig wie beim CNOT. Dies führt zu kleinen Verlusten von ca. 6%.

Wird das Gatter nicht geschaltet, so verbleibt die Population des Ausgangszustandes  $|10\rangle$  praktisch unberührt in diesem Zustand. Die Effizienz dieses Prozesses ist mit 98.67% entsprechend hoch. Anders verhält es sich mit dem Ausgangszustand  $|11\rangle$ . Die Population wird zwischenzeitlich zu ca. 60% in energetisch höher liegende Zustände der Progression (0010x) transferiert. Die Rückführung dieser Population gelingt nur unvollkommen, weshalb in diesem Fall nur eine Population des Zielqubits von 92.79% erreicht wird. Die schlechtere Realisierung dieses (Nicht-) Überganges ist die tiefere Ursache für die schlechtere Ausbeute des ACNOT-Gatters gegenüber dem herkömmlichen CNOT.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß das CNOT-Gatter einem ACNOT-Gatter im unteren Qubitsystem vorzuziehen ist, sofern das zweite Qubit als schaltendes Qubit genutzt wird. Durch den anderen Mechanismus beim ACNOT entstehen Verluste, die beim CNOT-Gatter nicht aufgetreten sind.



**Abbildung 8.5:** Alternatives CNOT-Gatter (ACNOT). Strukturell weist dieses Gatter eine große Ähnlichkeit mit dem CNOT-Gatter auf, die erzielte Ausbeute ist allerdings mit  $\geq 92.79\%$  deutlich geringer.



**Abbildung 8.6:** Mechanismus des ACNOT-Gatters im unteren Qubitsystem. Das zweite Qubit dient als Schaltqubit. Anders als beim CNOT wird bereits im Schaltungsfall ein Oberton in den Mechanismus leicht mit einbezogen. Wird nicht geschaltet, so bleibt für  $|11\rangle$  als Ausgangszustand die Population nicht einfach dort gespeichert, sondern wird zu etwa 60% intermediär in Obertöne transferiert. Der Rücktransfer in den Zielzustand ist nur unvollkommen. Hieraus resultieren die relativ hohen Verluste dieses Gatters.

### 8.2.1.3 $\Pi$ -Gatter im zweiten Qubit

Zur Optimierung eines  $\Pi$ -Gatters im zweiten Qubit werden die folgenden Übergänge optimiert:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |01\rangle) \quad (8.10)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |01\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) \quad (8.11)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle - |11\rangle) \quad (8.12)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle - |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|10\rangle + |11\rangle) \quad (8.13)$$

Bereits im oberen Qubitsystem wurde für dieses Gatter ein schmalbandiger, einfach strukturierter Puls hoher Ausbeute ( $\geq 97.67\%$ ) gefunden. Das Quantengatter für das untere Qubitsystem ist in Abb. 8.7 dargestellt.

Es handelt sich um einen geformten Laserpuls mit ähnlich positiven Eigenschaften. Er besteht aus zwei in der Zeit symmetrisch angeordneten Subpulsen mit Trägerfrequenzen von ca.  $700 \text{ cm}^{-1}$  und erreicht eine Population der Zielzustände von  $\geq 97.68\%$ . Die Pulsdauer beträgt  $700 \text{ fs}$ , die maximale elektrische Feldstärke ist  $0.0044 \text{ a.u.}$ , das entspricht  $6.91 \cdot 10^{11} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  und ist damit noch geringer als im oberen Qubitsystem.

Die geringe spektrale Breite des Pulses gewährleistet eine einfache Erstellung der Maskenfunktion, die in Abb. 8.8 gezeigt ist. Sie umfaßt 33 Pixel. Die Hauptfrequenz des Fourierlimitierten Puls ist  $722 \text{ cm}^{-1}$ , seine Breite FWHM= $433 \text{ cm}^{-1}$ . Das entspricht einer Gesamtpulslänge in der Zeitdomäne von ca.  $210 \text{ fs}$ .

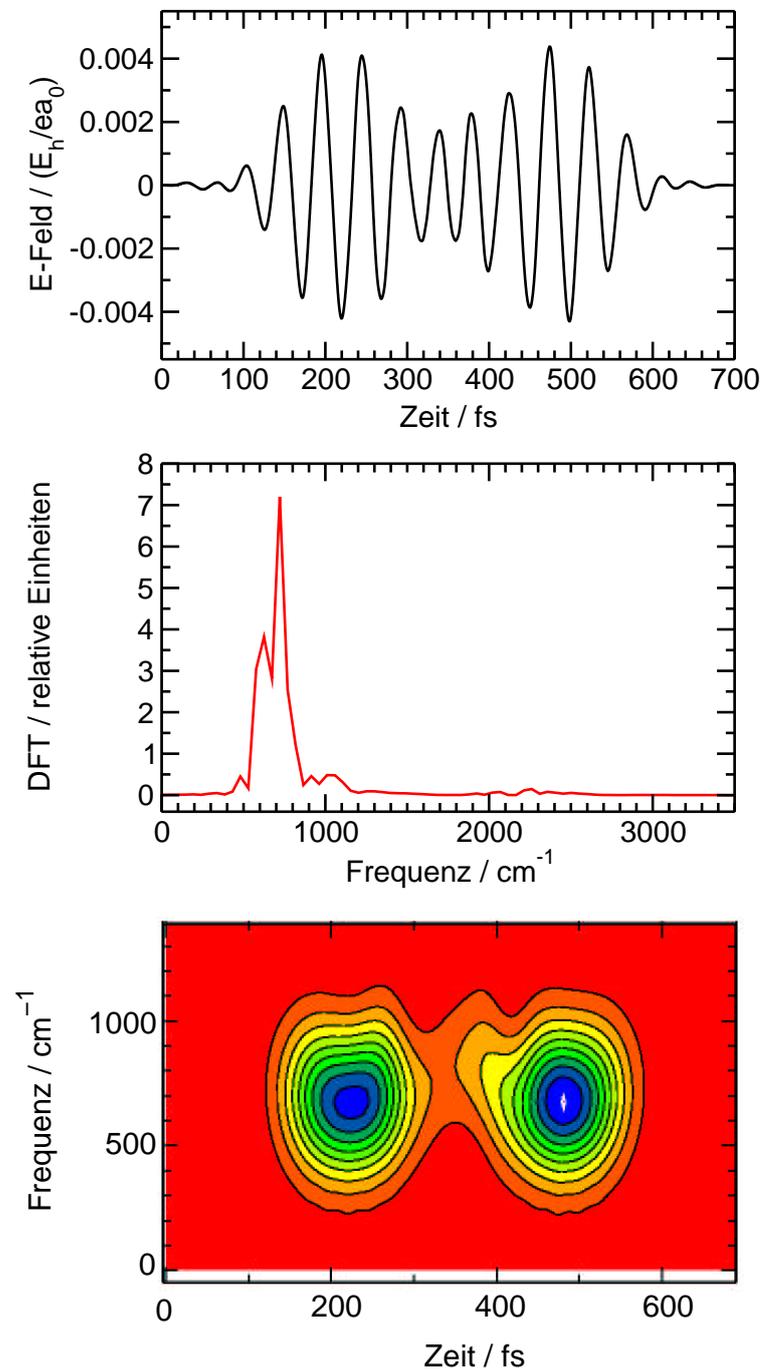
Der Mechanismus des  $\Pi$ -Gatters ist im unteren Qubitsystem recht übersichtlich und soll im folgenden vorgestellt werden (siehe Abb. 8.9).

Bei der Realisierung eines  $\Pi$ -Gatters ändern sich letztlich nicht die prozentualen Zusammensetzungen der Ausgangs- bzw. Zielzustände, sondern nur die relative Phasen ihrer Anteile. Entsprechend wird bei den vier optimierten Übergängen des Gatters jeweils mit einer 50:50 Zusammensetzung begonnen und (nach Möglichkeit) auch geendet.

Im Falle der Übergänge  $1/\sqrt{2} (|00\rangle + |01\rangle) \rightleftharpoons 1/\sqrt{2} (|00\rangle - |01\rangle)$  liegt ein mehrfacher oszillatorischer Austausch zwischen den Zuständen  $|00\rangle$  und  $|01\rangle$  vor, der seine größte Diskrepanz zur zeitlichen Pulsmitte erfährt: Hier beträgt das Populationsverhältnis 3:97. Die Mechanismen beider Übergänge sind praktisch deckungsgleich, lediglich die Rollen von  $|00\rangle$  und  $|01\rangle$  sind vertauscht. Eine untergeordnete Rolle spielt ein leichter intermediärer Besetzungstransfer in den Zustand  $(00002)$ .

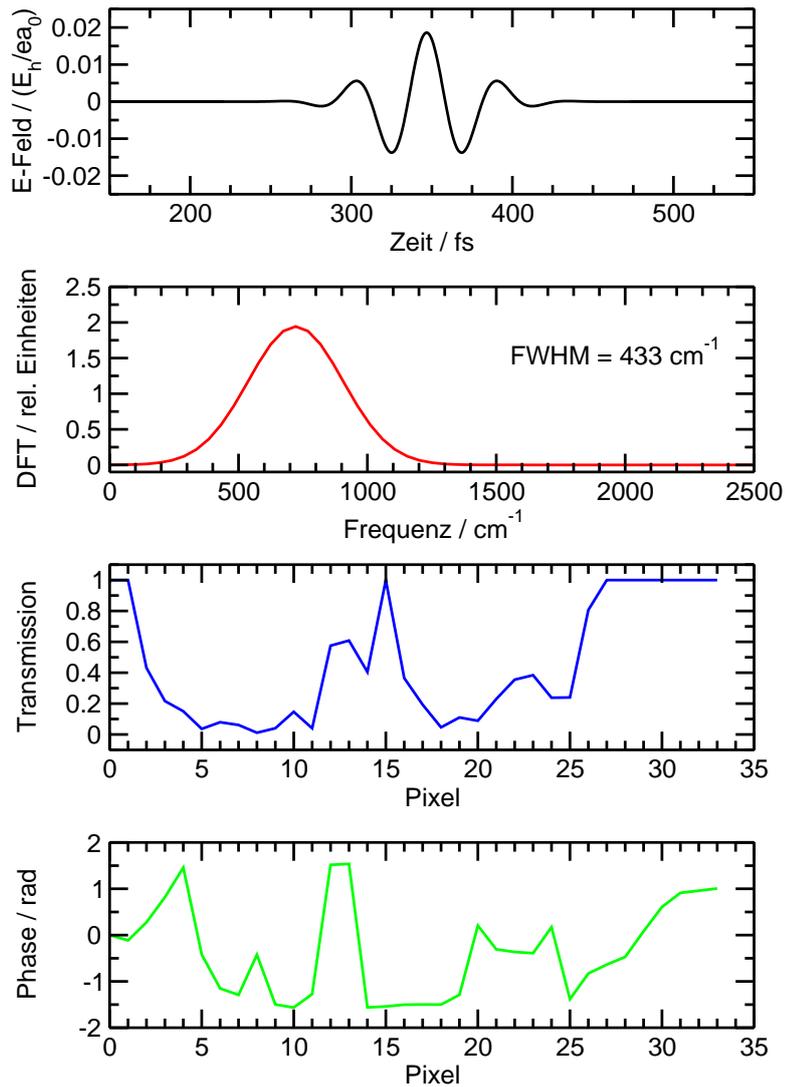
Ein ähnliches oszillatorisches Verhalten wird beim Mechanismus des Überganges  $1/\sqrt{2} (|10\rangle + |11\rangle) \rightarrow 1/\sqrt{2} (|10\rangle - |11\rangle)$  beobachtet. Allerdings erfolgt ein großer Populationstransfer zweifach (Verhältnis ca. 5:85), und zur Pulsmitte hin bei  $350 \text{ fs}$  ist das Besetzungsverhältnis annähernd 50:50.

Man könnte nun für den Übergang  $1/\sqrt{2} (|10\rangle - |11\rangle) \rightarrow 1/\sqrt{2} (|10\rangle + |11\rangle)$  ein ähnliches Verhalten erwarten. Der gefundene Mechanismus ist allerdings ein völlig an-

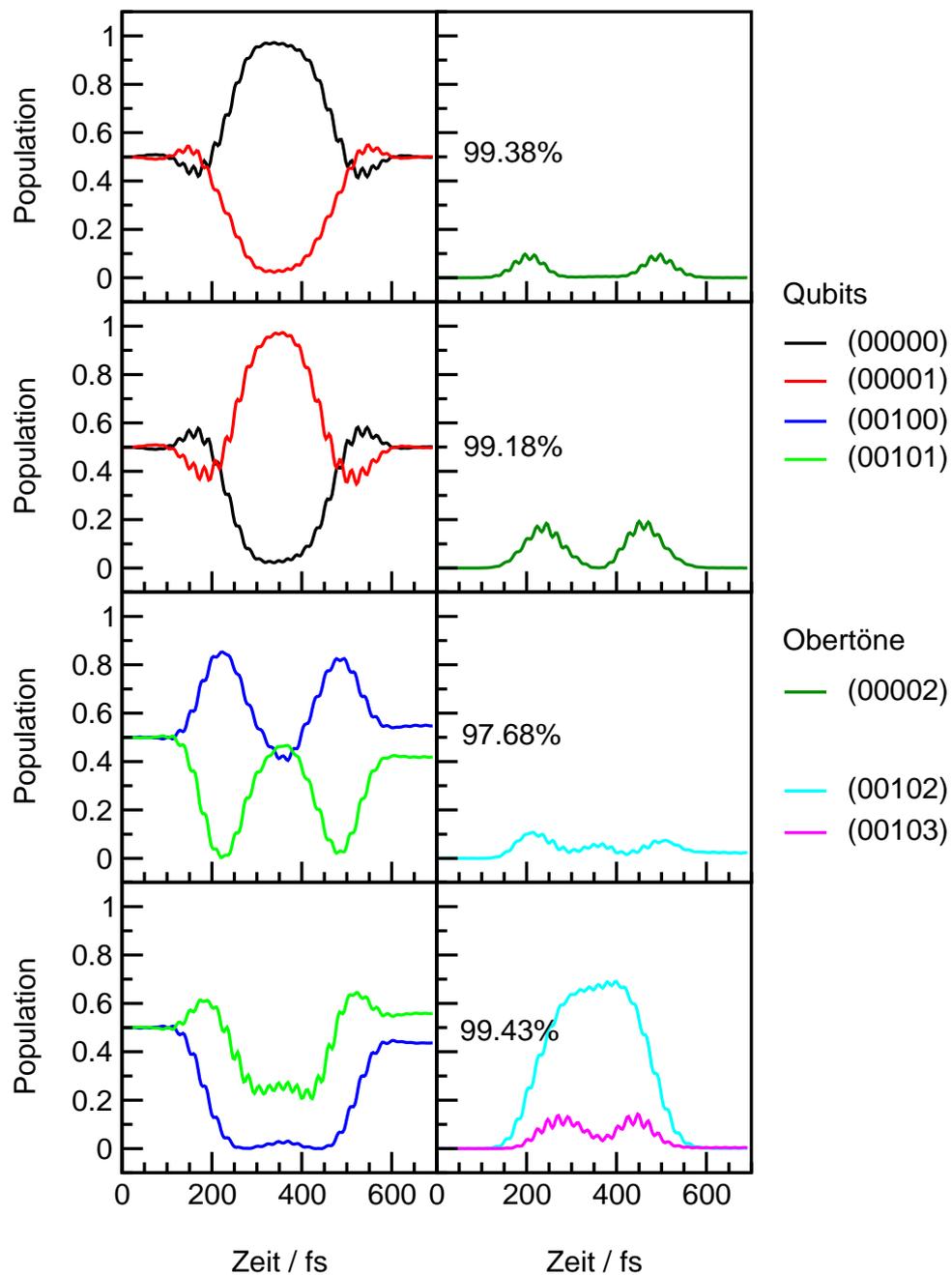


**Abbildung 8.7:** II-Gatter im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Die erzielte Ausbeute beträgt  $\geq 97.68\%$ . Das Quantengatter ist zeitlich symmetrisch strukturiert, schmalbandig und von geringer Laserintensität, was seine Realisierung begünstigt.

derer: Der oszillierende Austausch zwischen den beiden Zuständen  $|10\rangle$  und  $|11\rangle$  findet nicht statt, stattdessen beobachtet man eine hohe Obertonanregung der Zustände (00102) und (00103) über einen langen Zeitraum hinweg von insgesamt etwa 70%.



**Abbildung 8.8:** Maskenfunktion des II-Gatters im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Die Realisierung des Quantengatters ist mit 33 Pixeln und einer geringen spektralen Bandbreite verhältnismäßig leicht.



**Abbildung 8.9:** Mechanismus des  $\Pi$ -Gatters im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. In drei Fällen wird ein oszillatorisches Verhalten zwischen den beteiligten Qubitzuständen beobachtet, im letzten Fall ist dieses durch eine starke Obertonanregung ersetzt.

### 8.2.1.4 NOT-Gatter im zweiten Qubit

Ein globales NOT-Gatter, das im zweiten Qubit operiert, muß simultan die folgenden Übergänge ermöglichen:

$$|00\rangle \rightarrow |01\rangle \quad (8.14)$$

$$|01\rangle \rightarrow |00\rangle \quad (8.15)$$

$$|10\rangle \rightarrow |11\rangle \quad (8.16)$$

$$|11\rangle \rightarrow |10\rangle \quad (8.17)$$

Im unteren Qubitsystem fällt die Realisierung dieses Gatters erheblich leichter als im oberen. Die erzielte Ausbeute beträgt  $\geq 96.56\%$ . Der optimierte Puls ist in Abb. 8.10 dargestellt.

Die Pulsdauer beträgt 1000 fs und ist damit gegenüber dem oberen Qubitsystem um 300 fs verlängert. Die Pulsintensität ist gesunken, maximal werden 0.0079 a.u. erreicht, das entspricht ca.  $2.23 \cdot 10^{12} \frac{W}{cm^2}$ .

Die spektrale Breite des Pulses ist zwar immer noch groß, aber gegenüber dem oberen Qubitsystem ebenfalls verringert und stärker abzugrenzen. Nennenswerte Frequenzanteile sind im Bereich von  $400 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1200 \text{ cm}^{-1}$  zu verzeichnen. Die Maskenfunktion für dieses NOT-Gatter befindet sich im Anhang B in Abb. 14.4. Sie umfaßt 81 Pixel. Der Fourier-limitierte Puls hat die Hauptfrequenz  $606 \text{ cm}^{-1}$  und eine Breite im Frequenzraum von  $\text{FWHM}=1010 \text{ cm}^{-1}$ .

Der Mechanismus des NOT-Gatters beruht für die energetisch tiefer liegenden Qubits vornehmlich auf einem direkten Populationstransfer zwischen den schaltenden Qubits (s. Abb. 14.5 im Anhang B). Für die energetisch höher liegenden Qubitzustände  $|10\rangle$  und  $|11\rangle$  spielt die zwischenzeitliche Anregung der Zustände  $(00102)$  und  $(00103)$  eine wesentliche Rolle.

### 8.2.1.5 Hadamard-Gatter im zweiten Qubit

Das Hadamard-Gatter wurde bezüglich der folgenden acht Übergänge optimiert:

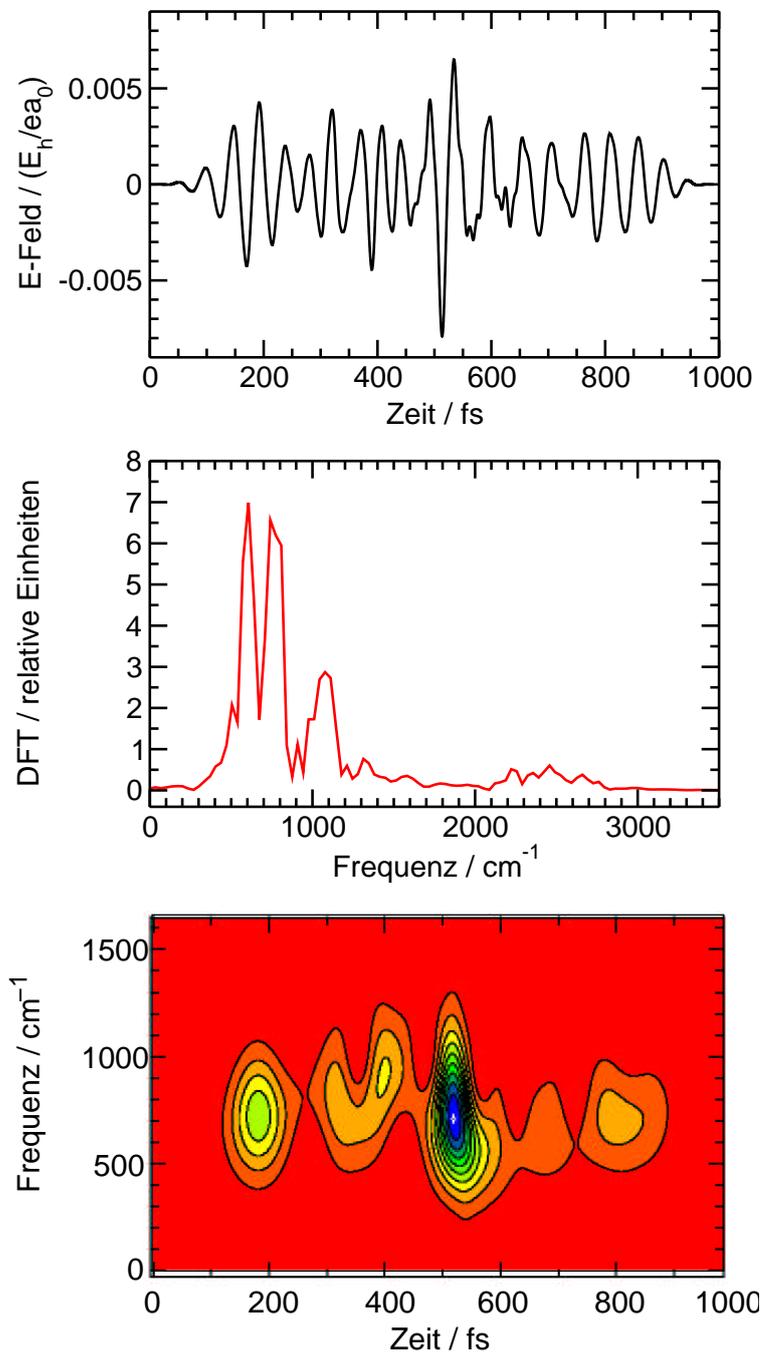
$$|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|00\rangle + |01\rangle] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [|00\rangle + |01\rangle] \rightarrow |00\rangle \quad (8.18)$$

$$|01\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|00\rangle - |01\rangle] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [|00\rangle - |01\rangle] \rightarrow |01\rangle \quad (8.19)$$

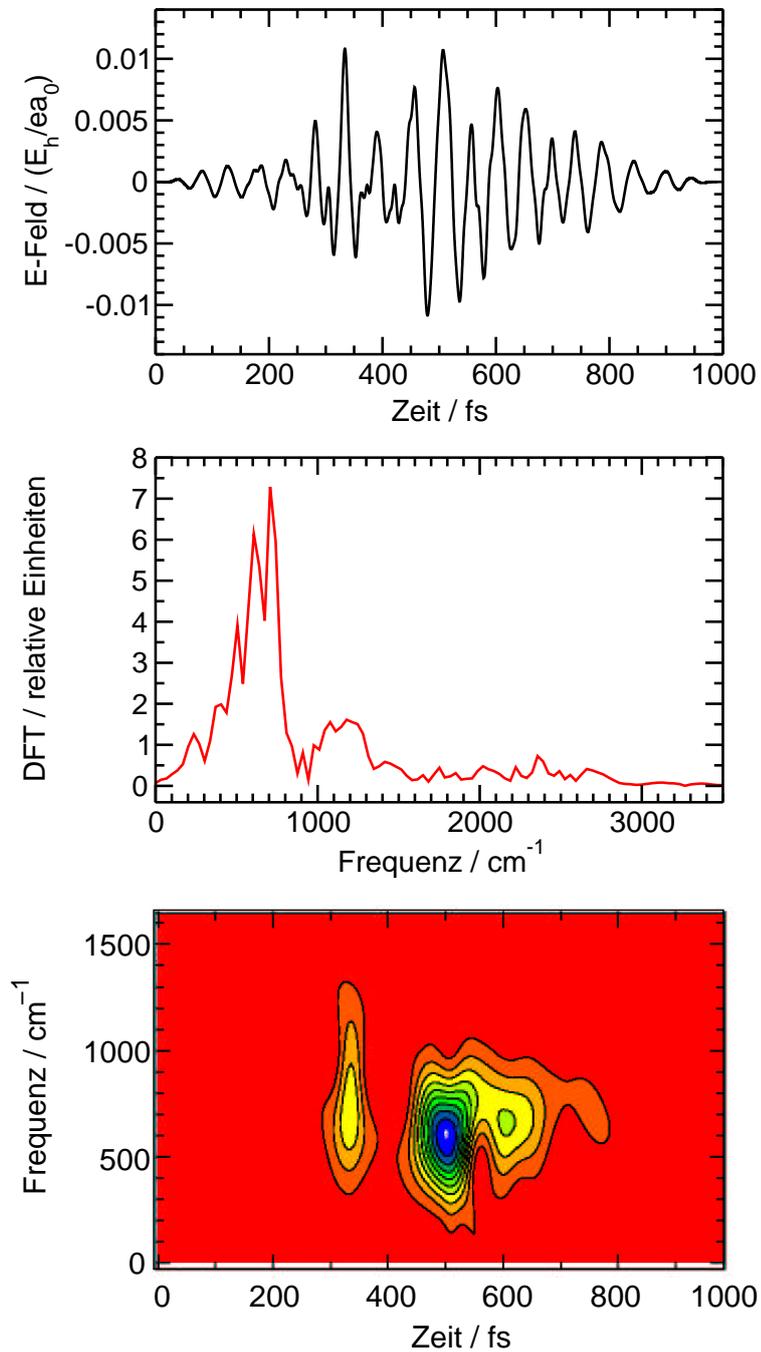
$$|10\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|10\rangle + |11\rangle] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [|10\rangle + |11\rangle] \rightarrow |10\rangle \quad (8.20)$$

$$|11\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [|10\rangle - |11\rangle] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [|10\rangle - |11\rangle] \rightarrow |11\rangle \quad (8.21)$$

Der optimierte Puls ist in Abbildung 8.11 gezeigt. Der Laserpuls ist von 1000 fs Dauer, seine maximale elektrische Feldstärke beträgt 0.0109 a.u., das entspricht ca.  $4.24 \cdot 10^{12} \frac{W}{cm^2}$ .



**Abbildung 8.10:** NOT-Gatter im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Die erzielte Population der Zielzustände beträgt  $\geq 96.56\%$ .



**Abbildung 8.11:** Hadamard-Gatter im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Die erzielte Population der Zielzustände beträgt  $\geq 95.41\%$ . Das Hadamard-Gatter ist das einzige Gatter des zweiten Qubits, das beim Übergang vom oberen auf das untere Qubitsystem keine Reduzierung der Laserintensität und der spektralen Pulsbreite erfahren hat.

Das Hadamard-Gatter ist somit das einzige Quantengatter im zweiten Qubit, bei dem die Laserintensität durch den Wechsel vom oberen in das untere Qubitsystem nicht verringert werden konnte.

Das Frequenzspektrum des Quantengatters ist sehr breit, Frequenzanteile zwischen  $200\text{ cm}^{-1}$  und  $1300\text{ cm}^{-1}$  spielen eine Rolle. Dies schlägt sich bei der Berechnung der Maskenfunktion nieder. Die Anpassung eines gaußförmigen Fourier-limitierten Pulses erweist sich als schwierig. Der gefundene experimentelle Ausgangspuls weist eine spektrale Breite von  $\text{FWHM}=1010\text{ cm}^{-1}$  auf, seine Trägerfrequenz ist  $708\text{ cm}^{-1}$ . Die benötigte Pixelzahl der Maske ist 81 (s. Abb. 14.6 in Anhang B).

War im oberen Qubitsystem noch eine Tendenz des Quantengatters zu zeitlicher Symmetrie zu erkennen, so fehlt diese im unteren Qubitsystem völlig. Dies wirkt sich auch auf den Mechanismus des Hadamard-Gatters aus, dieser ist verhältnismäßig kompliziert und weist keinerlei Symmetrie zwischen den Hin- und Rücktransformationen auf (s. Abb. 14.7 und 14.8 in Anhang B).

Im wesentlichen oszilliert die Population zwischen den beiden Qubitzuständen, die an der Schaltung beteiligt sind, unregelmäßig hin und her. Weiterhin kommt es zu vielfachen Obertonanregungen in außerhalb des Qubitsystems liegende Zustände. Die intermediäre Obertonanregung ist bei den energetisch höher liegenden Zuständen  $|10\rangle$  und  $|11\rangle$  besonders stark ausgeprägt. Dort sind zwischenzeitlich 90% der Gesamtpopulation in die Obertöne transferiert. Bei den tiefer liegenden Zuständen  $|00\rangle$  und  $|11\rangle$  bzw. den Schaltvorgängen, an denen diese Zustände aktiv beteiligt sind, sind es nur bis zu 50%.

## 8.2.2 Globale Quantengatter im ersten Qubit

### 8.2.2.1 CNOT-Gatter mit erstem Qubit als Schaltqubit

Dient das erste Qubit als Schaltqubit, so hat ein CNOT-Gatter folgende Operationen durchzuführen:

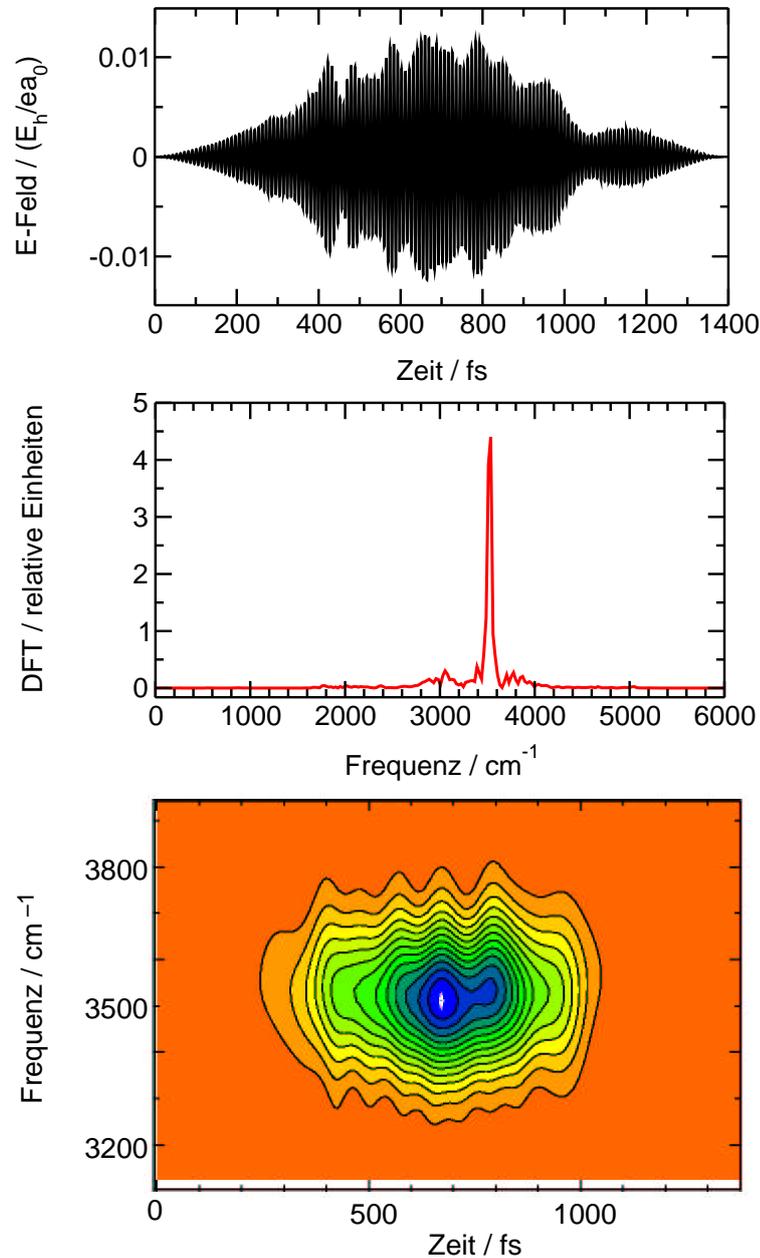
$$|00\rangle \rightarrow |00\rangle \quad (8.22)$$

$$|01\rangle \rightarrow |11\rangle \quad (8.23)$$

$$|10\rangle \rightarrow |10\rangle \quad (8.24)$$

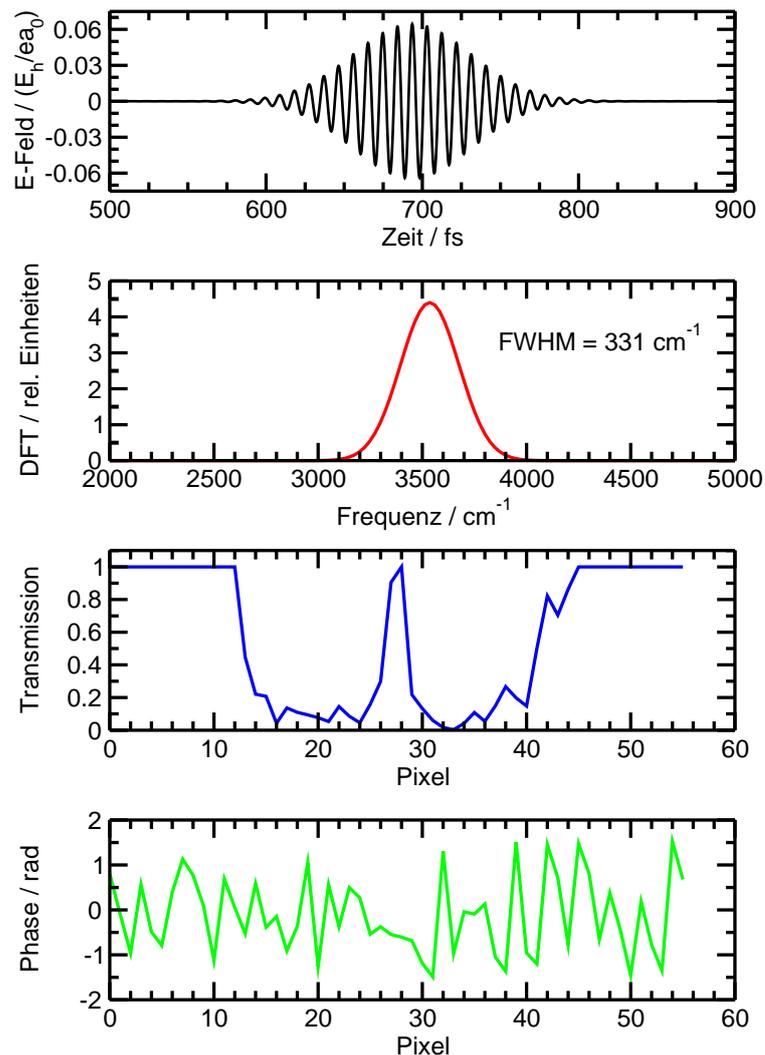
$$|11\rangle \rightarrow |01\rangle \quad (8.25)$$

Das mit OCT berechnete Quantengatter ist in Abb. 8.12 dargestellt. Die erzielte Ausbeute ist  $\geq 97.03\%$ . Der Laserpuls besitzt eine sehr gefällige Charakteristik. Der 1400 fs lange Puls besitzt keine stark ausgeprägten Knoten, sondern nur leichte Taillierungen, die seine Einhüllende modulieren. Gut zu erkennen ist dies auch in der FROG-Darstellung, die nur einen einzigen Subpuls zeigt, dessen spektrale Breite leicht moduliert wird. Die maximal erreichte elektrische Feldstärke beträgt  $0.0123\text{ a.u.}$ , das entspricht  $\text{ca. } 5.40 \cdot 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ . Sie wird nach  $\text{ca. } 670\text{ fs}$  erreicht, das ist näherungsweise zur Pulsmitte. Die Hauptfrequenz des Laserpulses liegt bei  $\text{ca. } 3500\text{ cm}^{-1}$ . Er ist spektral überaus schmal. Die bei anderen Quantengattern oftmals gefundenen ausgeprägten Linienflügel fehlen fast vollständig.

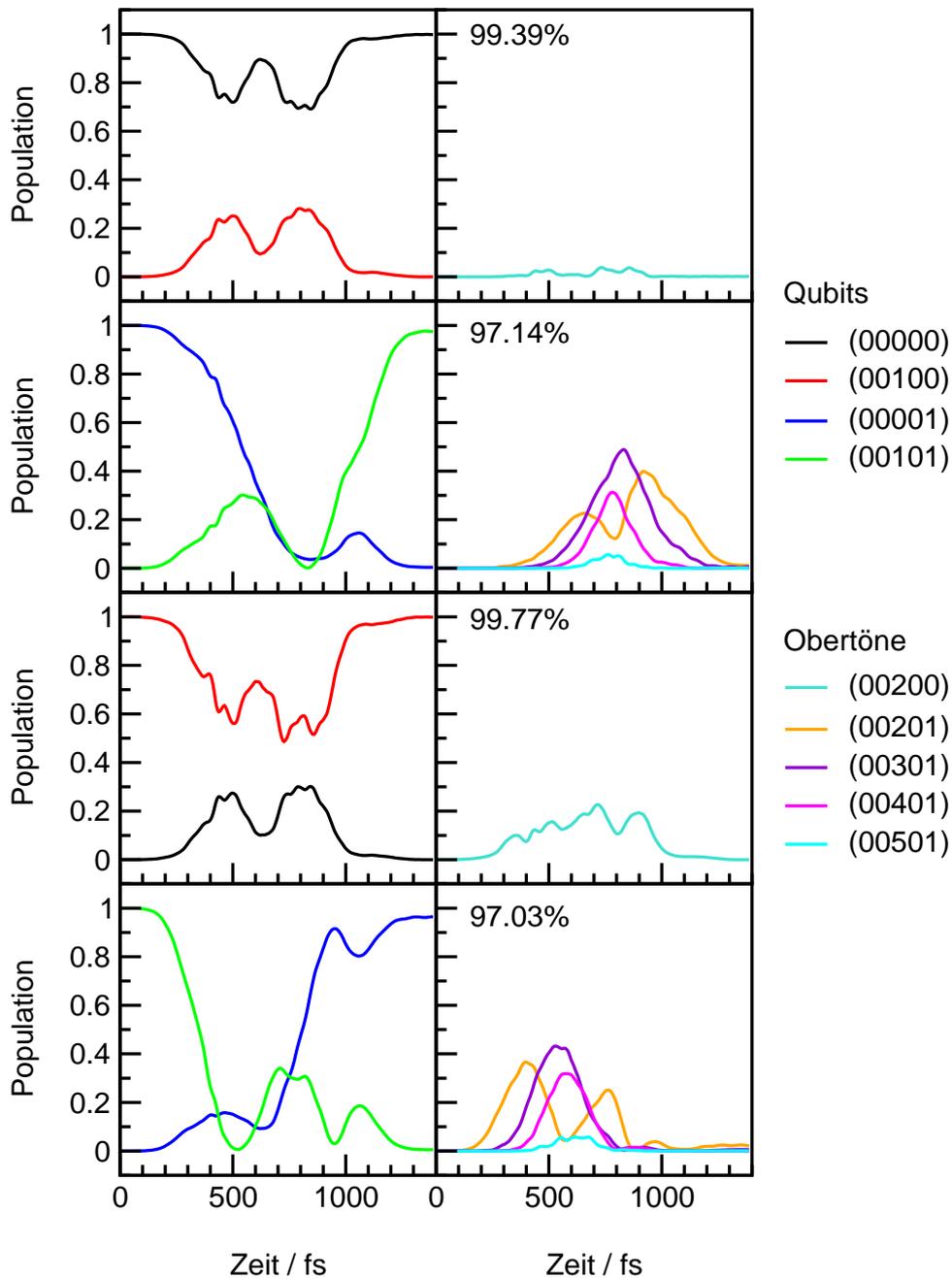


**Abbildung 8.12:** Globales CNOT-Gatter mit dem ersten Qubit als Schaltqubit im unteren Qubitsystem. Die erzielte Ausbeute ist in allen Fällen  $\geq 97.03\%$ . Der optimierte Laserpuls besitzt eine auffällige Charakteristik. Er weist keine aufgeprägten Konten, sondern nur leichte Taillierungen auf, ist von moderater Intensität und spektral überaus schmal.

Die Anpassung eines Gaußprofils an das schmalbandige Frequenzspektrum zur Berechnung der Maskenfunktion ist beim CNOT-Gatter im ersten Qubit einfach. Als experimentellen Ausgangspuls zur Pulsformung erhält man einen insgesamt 277 fs langen Fourier-limitierten Puls. Seine Hauptfrequenz liegt bei  $3535\text{ cm}^{-1}$ , seine Halbwertsbreite im Frequenzraum beträgt  $\text{FWHM}=331\text{ cm}^{-1}$ . Dies ist sehr wenig im Vergleich zu bisher untersuchten Quantengattern im ersten Qubit des oberen Qubitsystems. Die Pixelzahl der Maskenfunktion beträgt 55. Der Fourier-limitierte Ausgangspuls und die Maskenfunktion sind in Abb. 8.13 gezeigt.



**Abbildung 8.13:** Maskenfunktion des CNOT-Gatters im ersten Qubit des unteren Qubitsystems. Der Fourier-limitierte Ausgangspuls ist ca. 277 fs lang, besitzt eine Hauptfrequenz von  $3535\text{ cm}^{-1}$  und ist überaus schmalbandig. Die Pixelzahl der Maskenfunktion ist mit 55 sehr niedrig, der Puls also leicht zu realisieren.



**Abbildung 8.14:** Mechanismus des CNOT-Gatters im ersten Qubit des unteren Qubitsystems. Die nicht zu schaltenden Zustände  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$  tauschen zwischenzeitlich Population miteinander aus. Der Schaltprozeß der Qubits  $|01\rangle$  und  $|11\rangle$  erfolgt in zwei Stufen, wobei intermediär die Gesamtpopulation fast vollständig in Obertöne transferiert wird.

Der Mechanismus des CNOT-Gatters ist in Abb. 8.14 dargestellt. Die Qubits  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$  sollen bei dem CNOT-Gatter nicht geschaltet werden. Die Population bleibt in diesen Qubitzuständen jedoch nicht einfach unangetastet erhalten, während das Quantengatter wirkt. Es kommt in beiden Fällen zu einem symmetrischen Austausch mit dem jeweils anderen nicht zu schaltenden Qubit. Zweimal wird die Population des Zielzustandes auf diese Weise abgesenkt, und zwar um bis zu 30% im Falle  $|00\rangle$  und bis zu 50% im Falle  $|10\rangle$ . Im letzten Fall ist zusätzlich ein leichter Transfer in den Oberton (00200) zu beobachten.

Im Falle der zu schaltenden Qubits  $|01\rangle$  und  $|11\rangle$  verläuft der Auf- und Abbau der Population in zwei Stufen. Betrachtet wird exemplarisch der Schaltprozeß  $|01\rangle \rightarrow |11\rangle$ . Während der Ausgangszustand zunächst stetig entleert wird, gelangt Population erstmalig in den Zielzustand. Nach ca. 500 fs wird aber auch diese wieder abgebaut und in energetisch höher liegende Obertöne transferiert, während die Entvölkerung des Anfangszustandes weiter fortgesetzt wird. Das hat zur Folge, daß nach ca. 800 fs praktisch die gesamte Population in außerhalb des Qubitsystems liegenden Zuständen der Progression (00x01) zwischengelagert wird. Danach beginnt in einem Schritt der stetige Aufbau der Zielpopulation, indem die Bevölkerung der Obertöne zurückgeführt wird. Kurzfristig wird auch der Anfangszustand bis zu 15% erneut populiert, bevor auch diese Population erfolgreich in den Zielzustand überführt wird. Der Mechanismus des Überganges  $|11\rangle \rightarrow |01\rangle$  ist im Prinzip derselbe, ist allerdings nicht ganz so klar ausgeprägt.

### 8.2.2.2 Alternatives CNOT-Gatter mit erstem Qubit als Schaltqubit

Alternativ zum herkömmlichen CNOT-Gatter wird ein alternatives CNOT-Gatter (ACNOT) betrachtet, das ebenfalls im ersten Qubit schaltet:

$$|00\rangle \rightarrow |10\rangle \quad (8.26)$$

$$|01\rangle \rightarrow |01\rangle \quad (8.27)$$

$$|10\rangle \rightarrow |00\rangle \quad (8.28)$$

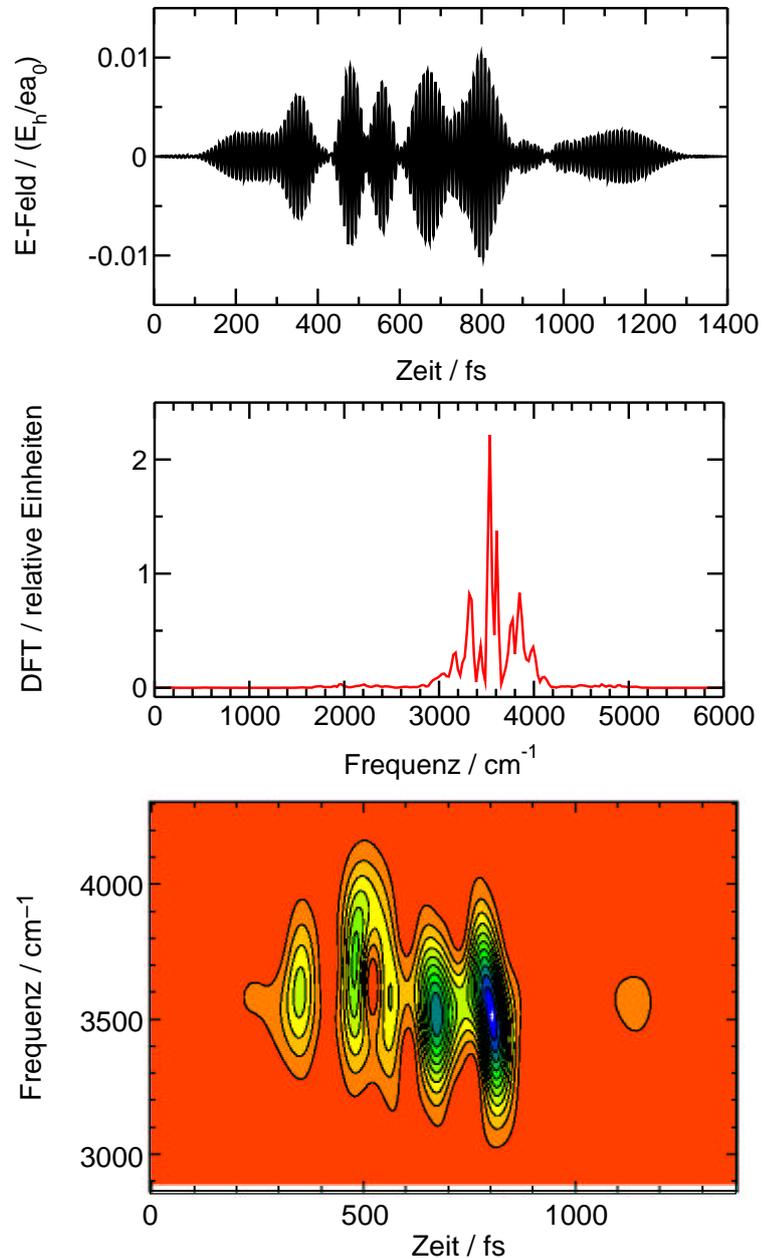
$$|11\rangle \rightarrow |11\rangle \quad (8.29)$$

Das optimierte Quantengatter ist in Abb. 8.15 dargestellt. Es erreicht eine Ausbeute von  $\geq 98.68\%$  und ist damit um 1.65 Prozentpunkte besser als das herkömmliche CNOT.

Der Laserpuls ist 1400 fs lang und weist zahlreiche deutliche Knoten auf. Seine maximale elektrische Feldstärke beläuft sich auf 0.0103 a.u., das entspricht etwa  $3.79 \cdot 10^{12} \frac{W}{cm^2}$ . Die maximale elektrische Feldstärke beträgt somit nur ca. 70% derjenigen des herkömmlichen CNOT-Gatters. Die Gesamtintensität des Laserpulses ist aufgrund der Knoten ebenfalls deutlich reduziert.

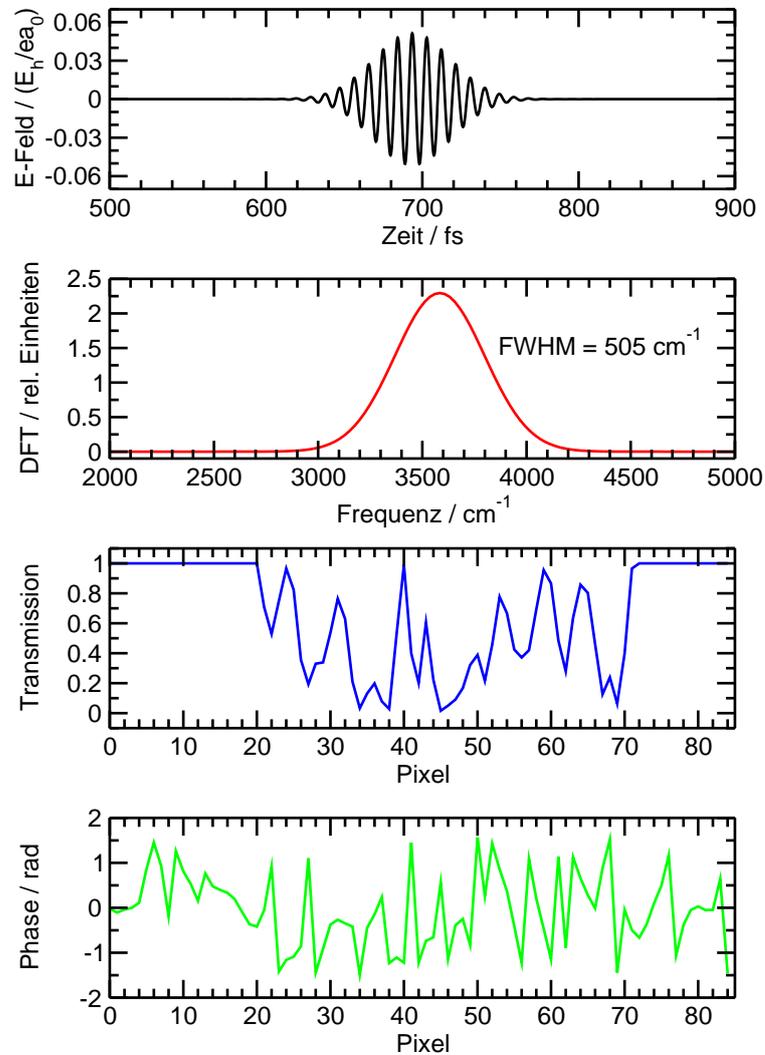
Das Frequenzspektrum weist allerdings beim ACNOT-Gatter eine größere Breite auf. Nennenswerte Frequenzanteile sind über einen Bereich von ca.  $1000 \text{ cm}^{-1}$  hinweg zu finden, die Hauptfrequenz liegt bei etwa  $3550 \text{ cm}^{-1}$ . Die spektrale Breite und die Folge der unterschiedlich starken Subpulse sind auch in der FROG-Darstellung gut zu erkennen.

Eine Berechnung der Maskenfunktion (siehe Abb. 8.16) ergibt eine Pixelzahl von 84, was einer einfachen Pulsstruktur entspricht. Der Fourier-limitierte Puls ist in der



**Abbildung 8.15:** ACNOT-Gatter im ersten Qubit des unteren Qubitsystems. Die erreichte Ausbeute beträgt  $\geq 98.68\%$ . Im Gegensatz zum herkömmlichen CNOT-Gatter verfügt dieser Laserpuls über deutliche Knoten und eine niedrigere Gesamtintensität, allerdings ist seine spektrale Breite im Frequenzraum erhöht.

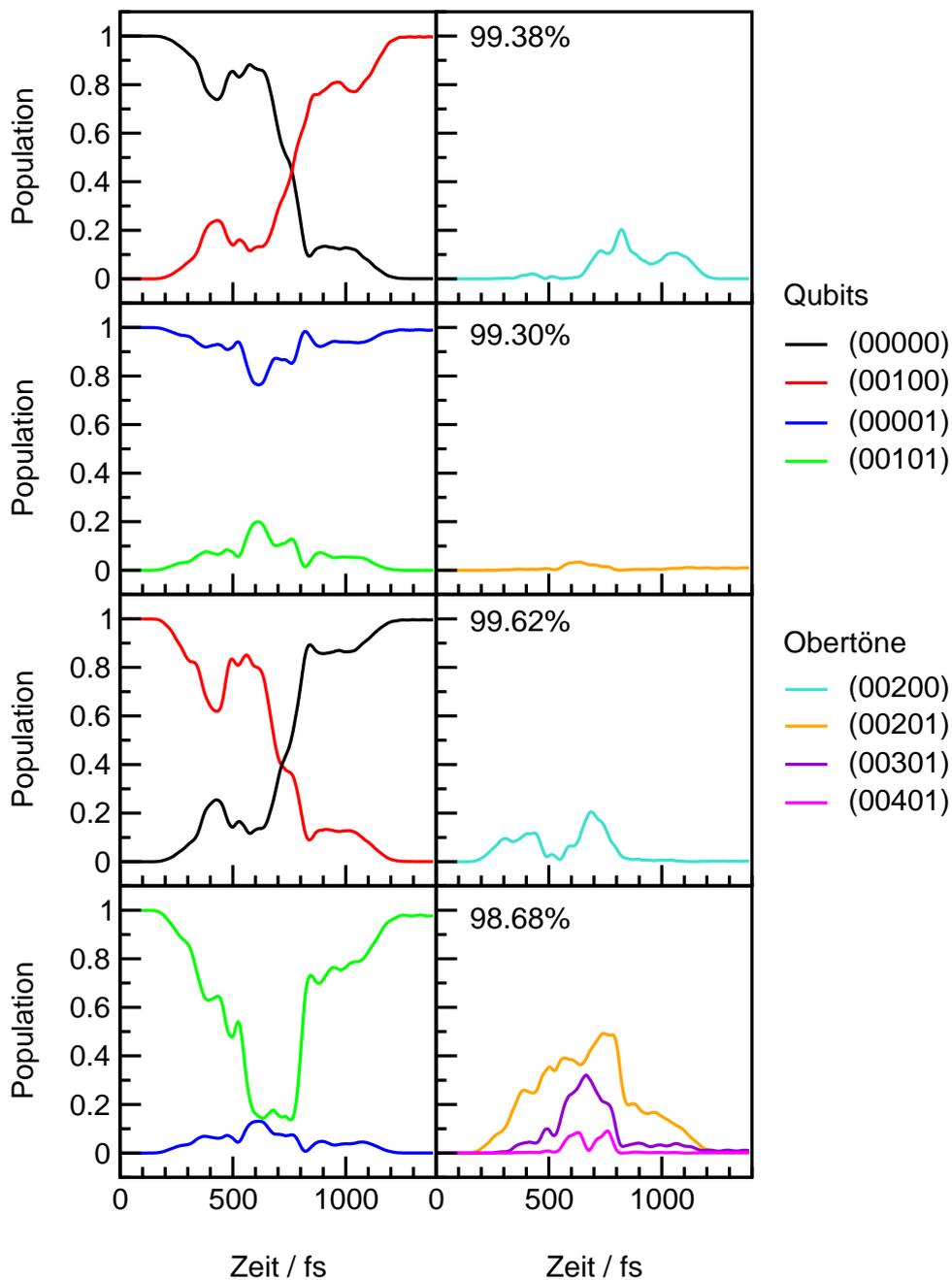
Zeitdomäne insgesamt 239 fs lang, seine spektrale Breite im Frequenzraum beträgt  $\text{FWHM}=505 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Hauptfrequenz von  $3584 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 8.16:** Maskenfunktion des ACNOT-Gatters. Die Gesamtlänge des Fourier-limitierten Pulses beträgt 239 fs, seine Hauptfrequenz ist  $3584 \text{ cm}^{-1}$  bei einer spektralen Breite von  $505 \text{ cm}^{-1}$ . Die Pixelzahl der Maske ist 84.

Abschließend soll der Mechanismus des alternativen CNOT-Gatters untersucht werden. Er ist in Abb. 8.17 dargestellt.

Die zu schaltenden Zustände sind  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$ . Am Schaltmechanismus sind diese beiden Qubits selbst maßgeblich beteiligt, eine Obertonanregung von (00200) spielt mit einer intermediären Anregung von maximal 20% ebenfalls eine Rolle. Der Austausch zwischen  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$  erfolgt symmetrisch zur (zwischenzeitlich leicht abgesenkten) 50:50 Sym-



**Abbildung 8.17:** Mechanismus des alternativen CNOT-Gatters im unteren Qubitsystem, das erste Qubit dient als Schaltqubit. Der Mechanismus im Falle eines Schaltprozesse involviert hauptsächlich die Qubitzustände selbst, und zwar in einer recht kantigen und abrupten Art und Weise. Beim Nichtschalten bleibt die Population im Falle von  $|01\rangle$  weitestgehend in dem Zustand erhalten, während bei  $|11\rangle$  intermediäre Obertonaregung für den Mechanismus kennzeichnend ist.

metrielinie, und zwar in mehreren recht kantigen Stufen. Die eigentliche Inversion der Population erfolgt sehr schnell innerhalb von ca. 200 fs etwa zur Pulsmitte nach 700-800 fs. Der nicht zu schaltende Qubitzustand  $|01\rangle$  tauscht, während das Quantengatter operiert, Population mit dem Qubitzustand  $|11\rangle$  aus. Die Rate des Austausches bewegt sich um 20%. Obertonanregung ist in diesem Fall vernachlässigbar.

Der ebenfalls nicht zu schaltende Zustand  $|11\rangle$  verhält sich beim ACNOT-Gatter anders: Er wird während der Einwirkung des Laserpulses zu mehr als 80% entvölkert. Seine Population wird dabei zu mehr als 60% in Obertöne der Progression (00x01) transferiert, der Qubitzustand  $|01\rangle$  wird zu ca. 15% besetzt. Die Rückführung dieser Besetzungen in den Zielzustand  $|11\rangle$  gelingt mit 98.68% sehr gut.

Die Entscheidung, welches CNOT-Gatter sich besser zu einer Realisierung eignet, muß individuell getroffen werden. Einer etwas besseren Ausbeute und geringeren Intensität des ACNOT steht ein spektral schmalere CNOT-Puls mit einer etwas einfacheren Maskenfunktion gegenüber.

### 8.2.2.3 $\Pi$ -Gatter im ersten Qubit

Zur Berechnung eines globalen  $\Pi$ -Gatters muß erneut auf Superpositionszustände als Ausgangs- und Zielzustände der Optimierung zurückgegriffen werden. Die zu optimierenden Übergänge lauteten damit folgendermaßen:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |10\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |10\rangle) \quad (8.30)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle - |10\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |10\rangle) \quad (8.31)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle + |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle - |11\rangle) \quad (8.32)$$

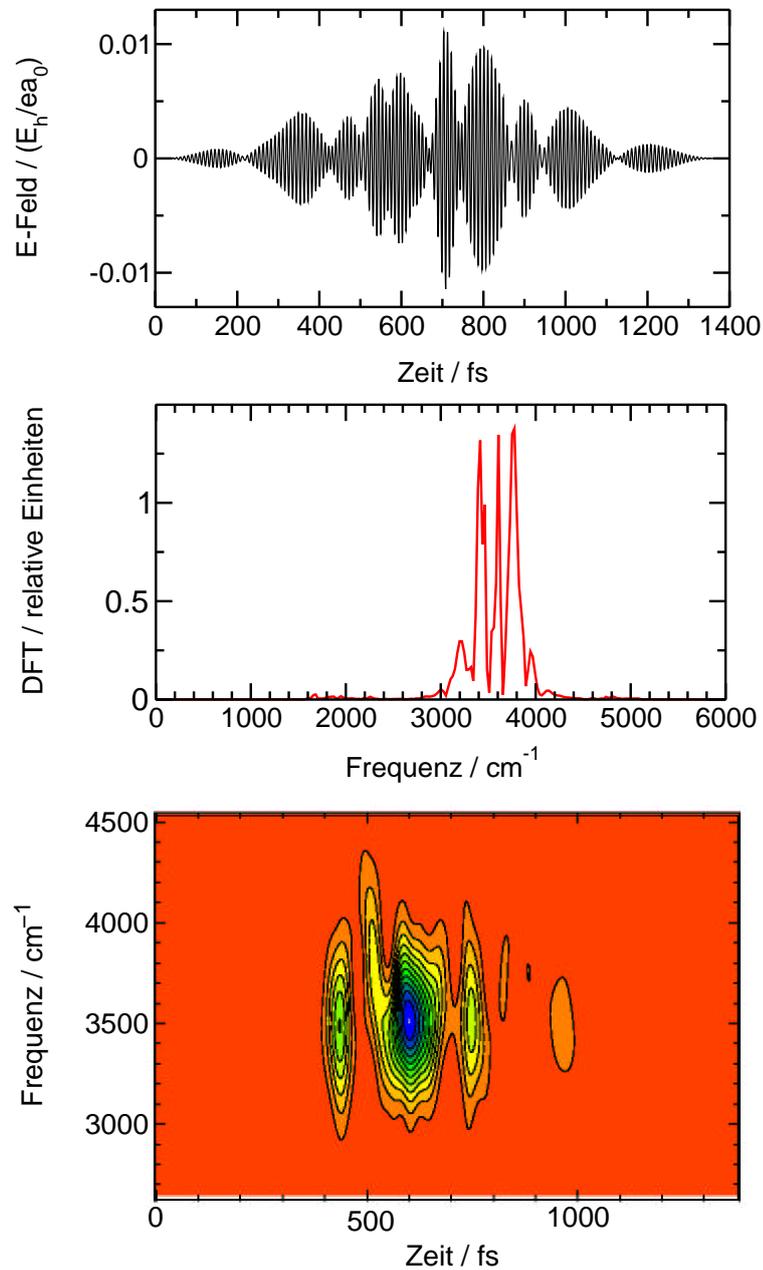
$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle - |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle + |11\rangle) \quad (8.33)$$

Der optimierte Laserpuls erreicht eine Population der Zielzustände von  $\geq 98.62\%$ . Das Quantengatter ist in Abb.8.18 dargestellt.

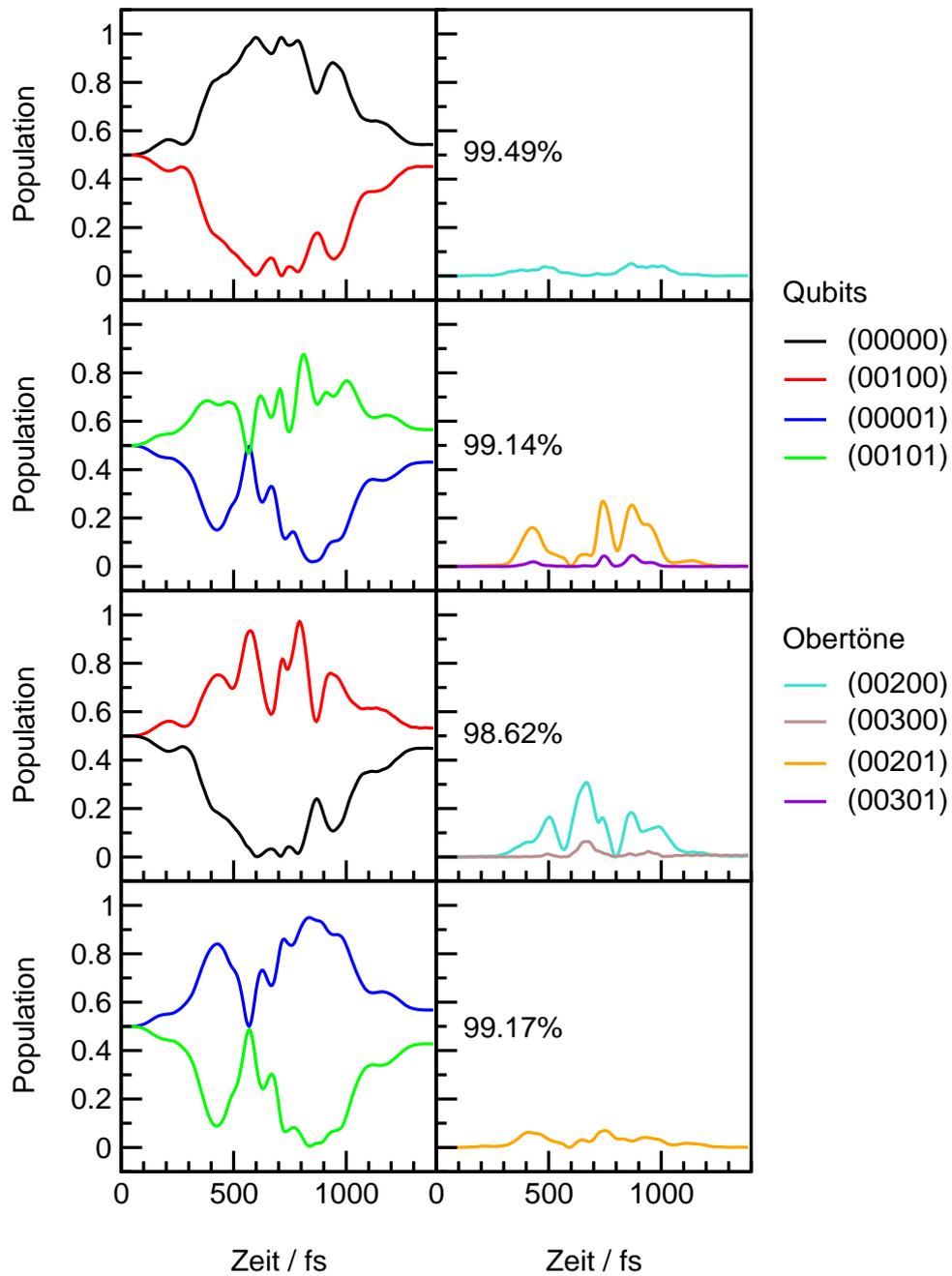
Zu erkennen ist ein geformter 1400 fs langer Laserpuls mit charakteristischen Knoten. Die maximale Feldstärke des elektrischen Feldes wird nach etwa 700 fs erreicht, sie beträgt 0.0114 a.u., das entspricht ca.  $4.64 \cdot 10^{12} \frac{W}{cm^2}$ .

Aus der Fourier-Transformation und der FROG-Darstellung ist eine gesamte spektrale Breite von ca.  $1000 \text{ cm}^{-1}$  abzulesen. Frequenzen zwischen  $3400 \text{ cm}^{-1}$  und  $3800 \text{ cm}^{-1}$  sind etwa gleich stark vertreten.

Die Ermittlung der Maskenfunktion (siehe Abb. 14.9 in Anhang B) ergibt eine Pixelzahl von 88. Der Fourier-limitierte Ausgangspuls ist insgesamt von 180 fs Dauer, die entsprechende spektrale Breite im Frequenzraum beträgt FWHM=529  $\text{cm}^{-1}$ . Die Hauptfrequenz liegt bei  $3608 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Werte liegen im Rahmen der bisher gefundenen Werte für Operationen im ersten Qubit.



**Abbildung 8.18:** II-Gatter im ersten Qubit des unteren Qubitsystems. Die erzielte Ausbeute beträgt  $\geq 98.62\%$ . Es handelt sich um einen stark geformten Laserpuls mittlerer Intensität und spektraler Breite.



**Abbildung 8.19:** Mechanismus des  $\Pi$ -Gatters im ersten Qubit des unteren Qubitsystems. In allen Übergängen kann eine 50%-Symmetrielinie beobachtet werden. Diese wird in zwei Fällen gar nicht überkreuzt, in den anderen Fällen zwischenzeitlich genau einmal berührt. Wesentlich für die Durchführung der Phasenverschiebung um  $\pi$  ist also der Populationsaustausch zwischen den Qubit-zuständen.

Der Mechanismus des  $\Pi$ -Gatters weist eine signifikante Charakteristik auf. Er ist in Abb. 8.19 dargestellt.

Bei allen Übergängen kann eine Symmetrie zur 50:50 Populationslinie festgestellt werden. In manchen Fällen ist diese Symmetrielinie durch Obertonanregung leicht abgesenkt.

Bei der Realisierung von Übergängen, an denen die Qubits  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$  beteiligt sind bzw. den Anfangs- und Zielzustand aufbauen, wird die Population zwischen den beiden Zuständen einmalig ausgetauscht. Die Populationslinien beginnen jeweils bei exakt 50% und haben dann einen bogenförmigen Verlauf mit mehreren kleinen Einkerbungen, um sich bei Pulsende wieder der 50% Marke anzunähern.

Der Mechanismus zur Realisierung von Übergängen, an denen die  $|01\rangle$  und  $|11\rangle$  Zustände beteiligt sind, verläuft andersartig. Zwar ist auch hier die 50%-Symmetrielinie zu finden. Dieser nähern sich die Populationen aber bereits vor Erreichen des Zielzustandes einmal sehr exakt an, ohne sie jedoch zu überschreiten und sich zu kreuzen. Es scheint, als würden sich die beiden Populationskurven voneinander abstoßen. Gegen Ende des Laserpulses nach 1400 fs werden die gewünschten Zielzustände asymptotisch bevölkert.

#### 8.2.2.4 NOT-Gatter im ersten Qubit

Um ein NOT-Gatter im ersten Qubit zu realisieren, müssen die folgenden vier Übergänge gleichzeitig optimiert werden:

$$|00\rangle \rightarrow |10\rangle \quad (8.34)$$

$$|01\rangle \rightarrow |11\rangle \quad (8.35)$$

$$|10\rangle \rightarrow |00\rangle \quad (8.36)$$

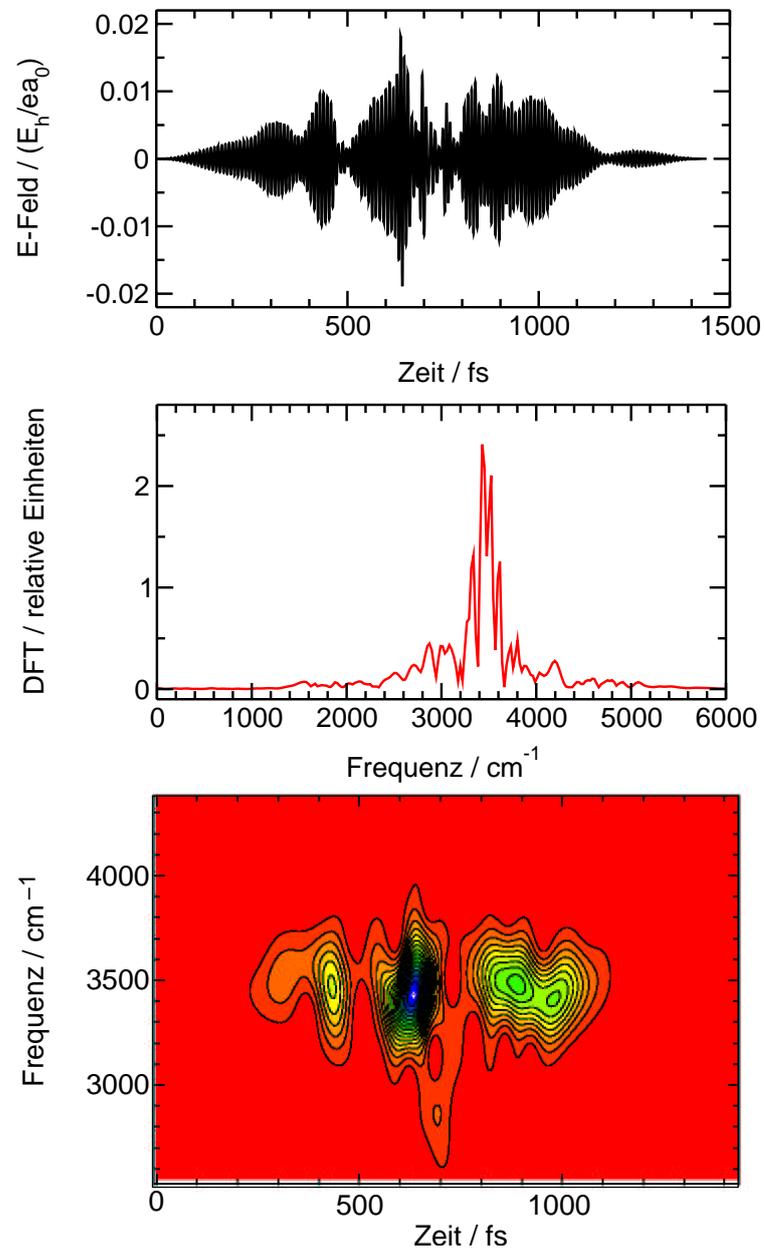
$$|11\rangle \rightarrow |01\rangle \quad (8.37)$$

Das optimierte Quantengatter ist in Abb. 8.20 dargestellt. Die mit ihm erzielte Population der Zielzustände beträgt  $\geq 94.03\%$ . Das ist der niedrigste Wert für ein Quantengatter, das im unteren Qubitsystem im ersten Qubit operiert.

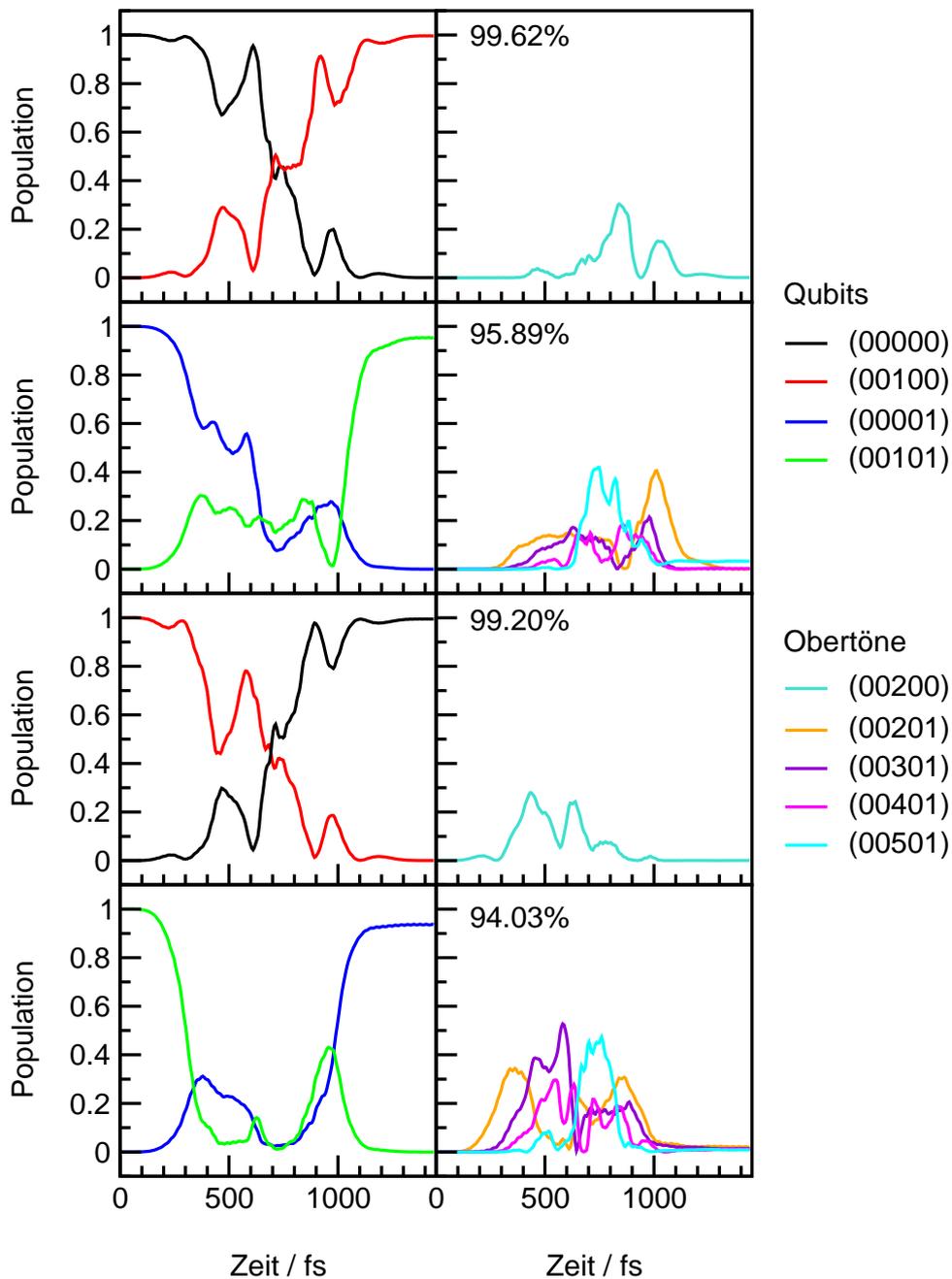
Der Laserpuls ist 1440 fs lang, seine maximale elektrische Feldstärke beträgt 0.0189 a.u., das entspricht ca.  $1.28 \cdot 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . Der Puls ist also von vergleichsweise hoher Intensität.

Seine innere Struktur besteht aus mehreren Subpulsen. Er weist mehrere Knoten und Taillierungen auf, die allerdings nicht so scharf voneinander abzugrenzen sind wie beim ACNOT- oder  $\Pi$ -Gatter. Dieser etwas "fransigen" Struktur verdankt das Quantengatter seine große spektrale Breite sowie insbesondere die weit auslaufenden Linienflügel, die in der Fourier-transformierten Darstellung des Pulses zu erkennen sind.

Die Berechnung der Maskenfunktion ergab demzufolge einen relativ breiten und dafür zeitlich kurzen Fourier-limitierten Ausgangspuls. Seine Länge beträgt ca. 787 fs, seine spektrale Breite ist  $FWHM=742 \text{ cm}^{-1}$ . Die Hauptfrequenz ist  $3477 \text{ cm}^{-1}$ . Die zur Darstellung des geformten Pulses notwendige Pixelzahl beläuft sich auf 128. Dies ist noch nicht wirklich viel, aber dennoch sind es 30 bis 60 Pixel mehr als bei den bisher vorgestellten Quantengattern des ersten Qubits im unteren Qubitsystem. Die Maskenfunktion und der Fourier-limitierte Ausgangspuls sind in Abb. 14.10 im Anhang B dargestellt.



**Abbildung 8.20:** NOT-Gatter im ersten Qubit des unteren Qubitsystems. Die erreichte Population der Zielzustände ist  $\geq 94.03\%$ . Der Puls ist spektral relativ breit, seine Struktur etwas fransig.



**Abbildung 8.21:** Mechanismus des NOT-Gatters im ersten Qubit des unteren Qubitsystems. Die vier Einzelmechanismen sind aus anderen Operationen bereits bekannt: Für Übergänge beginnend mit  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$  aus dem Mechanismus des ACNOT, für  $|01\rangle$  und  $|11\rangle$  aus dem Mechanismus des CNOT-Gatters.

Der Mechanismus des NOT-Gatters ist in Abb. 8.21 gezeigt. Er setzt sich aus bereits bekannten Einzelmechanismen zusammen, die in anderen Quantengattern beobachtet worden sind: Die Übergänge  $|00\rangle \rightarrow |10\rangle$  und  $|10\rangle \rightarrow |00\rangle$  kamen beim alternativen CNOT-Gatter vor, die anderen beiden Übergänge  $|01\rangle \rightarrow |11\rangle$  und  $|11\rangle \rightarrow |01\rangle$  sind bereits beim herkömmlichen CNOT-Gatter optimiert worden.

Die jetzt beim NOT-Gatter gefundenen Mechanismen entsprechen den dort beobachteten Vorgängen. Die Populationskurven sind in ihrer Ausführung lediglich nicht so glatt, sondern etwas zackiger. Am Prinzip hingegen ändert sich nichts. Kurvenkreuzungen und Kurvenform bleiben bei der Entwicklung der Qubitbasiszustände erhalten, die Obertonanregung geschieht in bekannter Gesamtstärke und in die gleichen Zustände. Lediglich die Verteilung der Population in die Obertöne verschiebt sich leicht. Beim NOT-Gatter wird - anders als beim CNOT - eine Anregung des Zustandes (00501) mit bis zu 50% gefunden, beim CNOT waren es nur etwa 8%. Beim CNOT war stattdessen die intermediäre Besetzung von (00401) stärker ausgeprägt.

Die sehr starke Obertonanregung auch in höchste Zustände [(00501)] kann beim NOT-Gatter nicht fehlerlos in den Zielzustand zurück überführt werden. Hier liegt die Fehlerquelle, die zu der verhältnismäßig niedrigen Ausbeute des Quantengatters führt.

### 8.2.2.5 Hadamard-Gatter im ersten Qubit

Zur Realisierung eines globalen Hadamard-Gatters müssen die folgenden acht Übergänge gleichzeitig zu schalten sein:

$$|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle + |10\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle + |10\rangle ] \rightarrow |00\rangle \quad (8.38)$$

$$|01\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |01\rangle + |11\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |01\rangle + |11\rangle ] \rightarrow |01\rangle \quad (8.39)$$

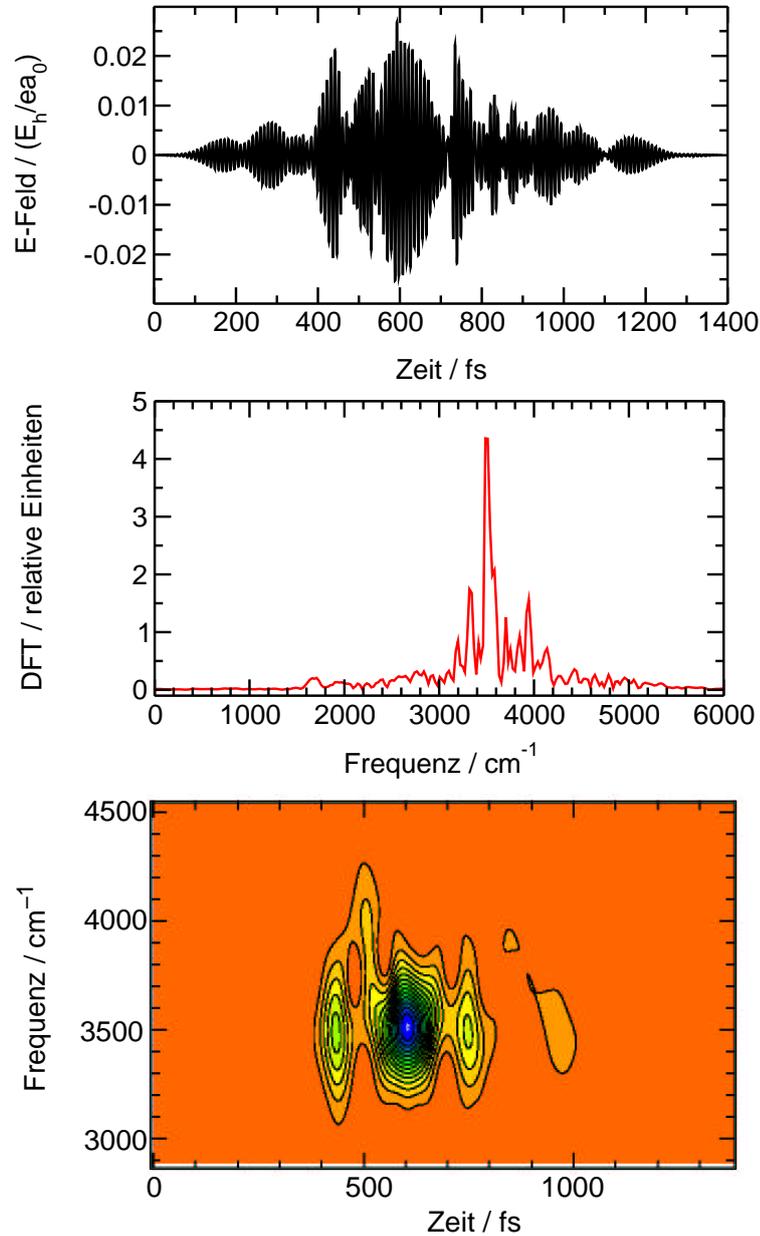
$$|10\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle - |10\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |00\rangle - |10\rangle ] \rightarrow |10\rangle \quad (8.40)$$

$$|11\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} [ |01\rangle - |11\rangle ] , \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [ |01\rangle - |11\rangle ] \rightarrow |11\rangle \quad (8.41)$$

Das optimierte Quantengatter ist in Abb. 8.22 dargestellt. Für jeden der obigen acht Übergänge wurde eine Population des Zielzustandes von  $\geq 96.05\%$  erreicht.

Strukturell besteht der 1400 fs lange Laserpuls aus zahlreichen kurzen und längeren Subpulsen sehr unterschiedlicher Intensität. Eine zeitliche Symmetrie dieser Subpulse ist nicht zu erkennen. Der intensivste Subpuls erreicht eine maximale elektrische Feldstärke von 0.0268 a.u., das entspricht etwa  $2.56 \cdot 10^{13} \frac{W}{cm^2}$ . Dies ist die mit Abstand größte Feldstärke aller Quantengatter.

Die Fourier-Transformation zeigt ein relativ breites Frequenzspektrum mit nennenswerten Frequenzanteilen zwischen  $3200 \text{ cm}^{-1}$  und  $4200 \text{ cm}^{-1}$ . Der größten Frequenzanteil befindet sich bei ca.  $3500 \text{ cm}^{-1}$ .



**Abbildung 8.22:** Globales Hadamard-Gatter im ersten Qubit des unteren Qubit-Systems. Die erzielte Ausbeute ist in allen Fällen  $\geq 96.05\%$ . Eine Symmetrie des Gatters in der Zeitdomäne ist hier - anders als im zweiten Qubit - nicht zu erkennen.

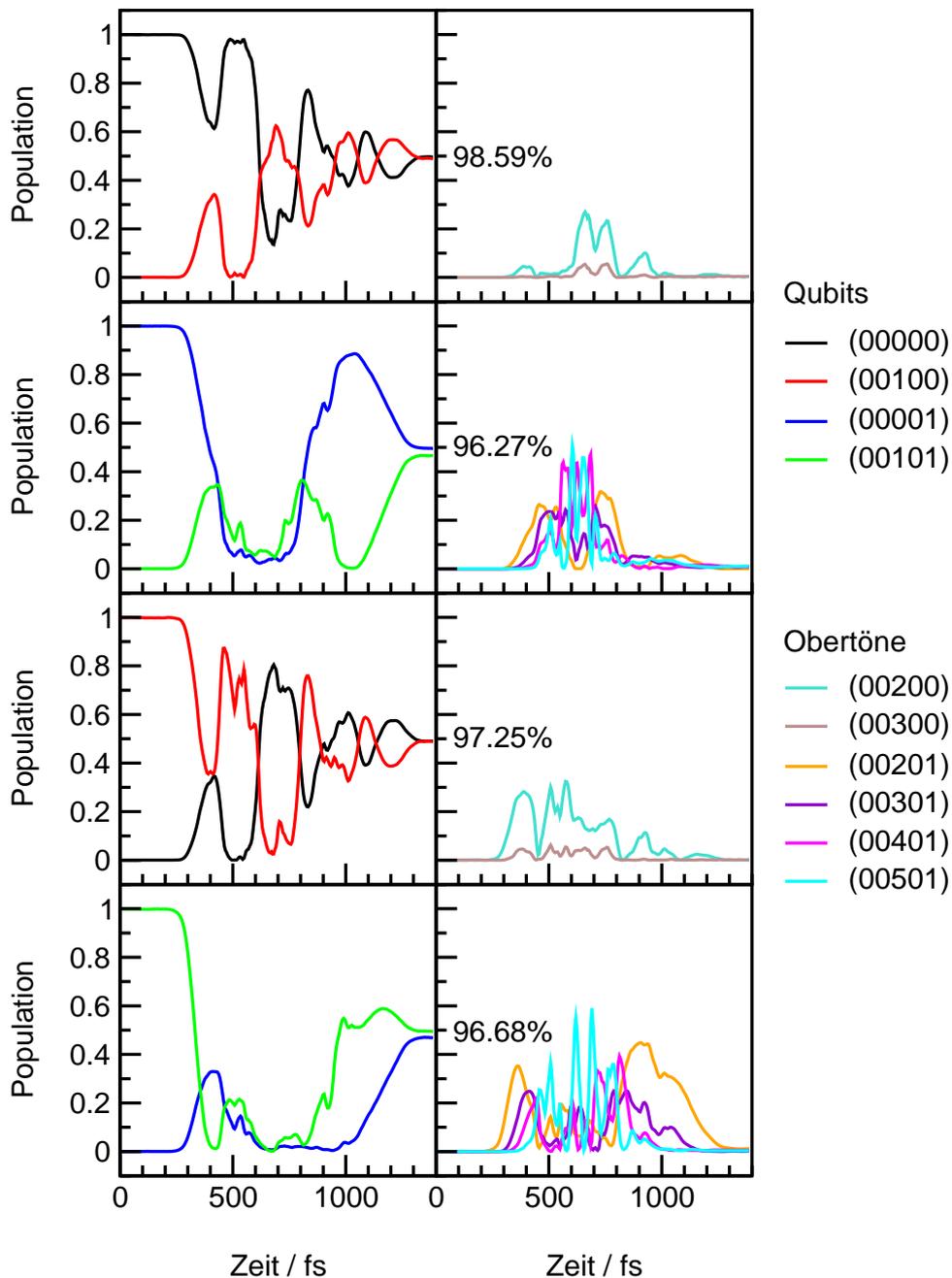
Die FROG-Darstellung zeigt lediglich die zeitliche Abfolge der intensivsten Subpulse. Eine Auflösung der weniger intensiven Strukturen ist aufgrund der Größenordnungen überdeckenden unterschiedlichen Intensität der Subpulse nicht gleichzeitig möglich.

Die Berechnung der Maskenfunktion ist trotz der relativen spektralen Breite des geformten Laserpulses gut durchführbar (s. Abb. 14.11 in Anhang B). Letztlich resultiert das daraus, daß das relative Verhältnis von Pulshauptfrequenz und spektraler Breite nach wie vor günstig ist. Der Fourier-limitierte Ausgangspuls ist insgesamt ca. 127 fs lang, seine spektrale Breite ist  $\text{FWHM}=721 \text{ cm}^{-1}$ , die Hauptfrequenz liegt bei  $3584 \text{ cm}^{-1}$ . Die Pixelzahl der Maske selbst ist 120.

Eine Untersuchung des Mechanismus des Hadamard-Gatters zeigt, daß die auftretenden Mechanismen der Einzelübergänge in zwei Gruppen unterteilt werden können. Der Mechanismus der Hintransformationen (s.o.) ist in Abb. 8.23 dargestellt. Eine Darstellung der Rücktransformation beginnt sich im Anhang B (s. Abb. 14.12).

In Fällen, bei denen die Start- und Zielwellenfunktionen durch die Qubitzustände  $|01\rangle$  und  $|11\rangle$  beschrieben werden, wird der Startzustand innerhalb kürzester Zeit entleert. Zeitweise ist die gesamte Population in Anregungen der Progression (00x01) transferiert. Dies ist nach ca. 600 fs der Fall, koinzidiert also mit der größten Laserintensität.

Bei den übrigen Übergängen, die durch  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$  beschrieben werden, dominiert ein oszillatorischer Austausch der Population zwischen diesen Zuständen selbst. Der zunächst starke Populationsaustausch zu Beginn klingt mit der Zeit stetig weiter ab, bis nach 1400 fs schließlich eine Gleichbesetzung der Zustände  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$  erreicht wird.



**Abbildung 8.23:** Mechanismus des Hadamard-Gatter im ersten Qubit des unteren Qubit-Systems: Hintransformation. Sind die Anfangs- und Zielzustände aus  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$  aufgebaut, so dominiert ein oszillatorischer Austausch mit abklingender Amplitude zwischen diesen beiden Zuständen. Im anderen Fall ( $|01\rangle$  und  $|11\rangle$ ) ist zwischenzeitlich die gesamte Population in Obertöne der Progression (00x01) transferiert.

## 8.3 Fazit

Mit Hilfe des Multi-Target-Funktionalis ist es erstmalig gelungen, einen Satz von globalen Quantengattern für Molekulares Quantencomputing basierend auf Schwingungsanregungen zu präsentieren. Die Berechnungen wurden für zwei verschiedene Qubitsysteme erfolgreich durchgeführt. Das energetisch höher liegende wurde durch zweifache und einfache Schwingungsanregung, das energetisch tiefer liegende System durch einfache und gar keine Anregung in den IR-aktiven Moden definiert.

Bei der Analyse der Quantengatter bezüglich Pulsstruktur und ihrer Generierbarkeit durch Maskenfunktionen sowie durch die Aufklärung der Schaltmechanismen konnten die folgenden Sachverhalte festgestellt werden:

- Die Optimierung der Quantengatter gelang im oberen Qubitsystem mit einer Güte von  $\geq 88.20\%$  bis  $\geq 97.67\%$ . Im unteren Qubitsystem waren die erhaltenen Resultate im Schnitt um 5.57% besser, die Populationen lagen im Bereich von  $\geq 94.03\%$  bis  $\geq 99.17\%$ .
- Für jedes Qubitsystem und Quantengatter ergeben sich individuell verschiedene Optimierungsparameter  $T$  bzw.  $\alpha$ .
- Die maximalen elektrischen Feldstärken der Quantengatter sind im unteren Qubitsystem tendentiell niedriger als im oberen und unter diesem Gesichtspunkt deshalb leichter zu erzeugen.
- Die Berechnung von Maskenfunktionen zur Pulsgenerierung ist prinzipiell möglich, die Pixelzahlen liegen in einem heute üblichen Bereich, wenn auch noch keine Masken im Infrarot zu erhalten sind. Dies bedeutet, daß die innere Struktur der Quantengatter eine handhabbare Komplexität aufweist.
- Die Maskenfunktionen für Quantengatter des ersten Qubits sind leichter und exakter zu berechnen als die des zweiten Qubits. Der Grund hierfür ist das bessere relative Verhältnis zwischen der Trägerfrequenz des Laserpulses und seiner spektralen Breite (erstes Qubit: ca.  $3550/600 \text{ cm}^{-1}$ ; zweites Qubit: ca.  $700/800 \text{ cm}^{-1}$ ).
- Mit den besseren Optimierungsergebnissen gehen klarer zu charakterisierende Mechanismen einher. Einfache Mechanismen führen zu geringeren Verlusten.
- Die meisten Verluste entstehen durch eine sehr hohe intermediäre Obertonanregung. Die Population dieser Zustände wird nur unvollkommen in die Zielzustände der Optimierung zurückgeführt.
- Je höher ein Qubitsystem bzw. ein einzelner Qubitzustand energetisch angesiedelt ist, desto mehr intermediäre Obertonanregung wird beobachtet und desto mehr Verluste treten auf. Unter diesem Gesichtspunkt ist die Wahl eines energetisch möglichst tief liegenden Qubitsystems sinnvoll.



# 9

## Relative Phasenkontrolle und Basissatzunabhängigkeit

### 9.1 Bedeutung der Phase nach dem Einsatz von Quantengattern

Im vorangehenden Kapitel ist die Berechnung von globalen Quantengattern im Acetylenmolekül gezeigt worden. Global bedeutet, daß für alle Qubitbasiszustände  $|00\rangle$ ,  $|01\rangle$ ,  $|10\rangle$  und  $|11\rangle$  die richtigen logischen Transformationen durchgeführt werden. Diese wurden mit Hilfe des Multi-Target-Funktional berechnet:

$$K(\psi_{ik}(t), \psi_{fk}(t), \epsilon(t)) = \sum_{k=1}^m \left\{ \left| \langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle \right|^2 - \alpha \cdot \int_0^T |\epsilon(t)|^2 dt \right. \\ \left. - 2\text{Re} \left\{ \langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle \int_0^T \langle \psi_{fk}(t) | \left[ \frac{i}{\hbar} [H_0 - \mu\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} \right] | \psi_{ik}(t) \rangle dt \right\} \right\}, \quad (9.1)$$

Das Optimierungsziel bei der Variation des obigen Funktional ist

$$\left| \langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle \right|^2, \quad k = 1 \dots m. \quad (9.2)$$

Die Optimierung ist also unempfindlich bezüglich auftretender Phasen zwischen  $\psi_{ik}(T)$  und  $\phi_{fk}$ , denn es gilt

$$\left| \langle \psi_{ik}(T) | \phi_{fk} \rangle \right|^2 = \left| \langle \psi_{ik}(T) e^{i\phi_k} | \phi_{fk} \rangle \right|^2, \quad k = 1 \dots m. \quad (9.3)$$

Genaugenommen wurden also Übergänge der Art

$$|n_{ik}m_{ik}\rangle \rightarrow |n_{fk}m_{fk}\rangle \cdot e^{i\phi_k} \quad (9.4)$$

optimiert. Bei dieser sehr allgemeinen Notation bedeuten  $n$  und  $m$  beliebige Zustände des ersten bzw. zweiten Qubits (0 oder 1). Der erste Index  $i$  kennzeichnet den Anfangszustand

(*initial*), der Index  $f$  den Zielzustand (*final*).  $k$  indiziert einen bestimmten Übergang aus der Menge der möglichen  $m$  Übergänge.

Es wurde also bei der Optimierung von Übergängen der Form 9.4 kein Einfluß auf die Phase  $\phi_k$  ausgeübt. Für unterschiedliche Werte von  $k$  ergeben sich im allgemeinen auch verschiedene *relative* Phasen  $\phi_k$ , d.h. die Differenz der Phasenwerte des Anfangs- und Zielzustandes ist jeweils verschieden.

Die Anfangs- und Zielzustände der Optimierungen wurden in dieser Arbeit rein reell gewählt. In diesem speziellen Fall ist deshalb die relative Phase mit der sog. *absoluten* Phase  $\phi_{k,abs}$  identisch:

$$|n_{ik}m_{ik}\rangle \cdot e^{i\chi_k} \rightarrow |n_{fk}m_{fk}\rangle \cdot e^{i\phi_{k,abs}} \quad \text{mit } e^{i\chi_k} = 0. \quad (9.5)$$

Eine Optimierung, die die absolute Phase der Zustände außer Acht läßt, ist sinnvoll, da es (bisher?!) nicht möglich ist, diese absolute Phase bei Schwingungszuständen von Molekülen experimentell zu bestimmen.

Welche Auswirkungen haben diese Tatsachen für Quantenalgorithmen? Ein Quantenalgorithmus setzt sich aus einer Folge von mehreren Gattern zusammen. Solange lediglich zwischen Basiszuständen hin und her geschaltet wird, ist ein Hintereinanderschalten der berechneten globalen Quantengatter problemlos möglich, denn Übergänge der Art

$$|n_{ik}m_{ik}\rangle \cdot e^{i\phi_k} \rightarrow |n_{fk}m_{fk}\rangle \cdot e^{i\theta_k} \quad (9.6)$$

sind mit den gleichen Laserpulsen steuerbar wie Übergänge in Gl. 9.4.

Problemlos können einmalig auch Überlagerungszustände aus zwei Qubitbasiszuständen behandelt werden, denn diese werden durch (eine völlig beliebige) Hadamard-Transformation mit einer gemeinsamen Phase  $\theta_k$  erzeugt:

$$|n_{ik}m_{ik}\rangle \cdot e^{i\phi_k} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|n_{fkl}m_{fkl}\rangle \pm |n_{fkm}m_{fkm}\rangle) \cdot e^{i\theta_k}. \quad (9.7)$$

Die eingeführten dritten Indizes  $l$  bzw.  $m$  dienen der Unterscheidung der Zustände auf der rechten Seite der obigen Gleichung.

Kritisch wird es erst im Anschluß an eine solche Hadamard-Operation, wenn es zu Transformationen der Art

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|n_{ikl}m_{ikl}\rangle \pm |n_{ikm}m_{ikm}\rangle) \cdot e^{i\theta_k} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}|n_{fkl}m_{fkl}\rangle \cdot e^{i\alpha_k} \pm \frac{1}{\sqrt{2}}|n_{fkm}m_{fkm}\rangle \cdot e^{i\beta_k} \quad (9.8)$$

oder

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{2}}(|n_{ikl}m_{ikl}\rangle \pm |n_{ikm}m_{ikm}\rangle) \cdot e^{i\theta_k} &\rightarrow \frac{1}{2}(|n_{fklx}m_{fklx}\rangle \pm |n_{fkly}m_{fkly}\rangle) \cdot e^{i\alpha_k} \\ &+ \frac{1}{2}(|n_{fkma}m_{fkma}\rangle \pm |n_{fkmb}m_{fkmb}\rangle) \cdot e^{i\beta_k} \end{aligned} \quad (9.9)$$

kommt und sich die Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  unterscheiden. Dies machte das weitere sukzessive Anwenden von Quantengattern unmöglich.

Zu untersuchen ist also generell die Phasenentwicklung von Qubitzuständen, und zwar vor, während und nach dem Einsatz von Quantengattern. Möglichkeiten zur relativen Phasenkontrolle müssen gegebenenfalls entwickelt werden.

## 9.2 Phasenentwicklung von Qubitzuständen

Ohne Vorhandensein eines Laserpulses entwickeln sich die Phasen der Qubitzustände ungestört:

$$U(t - t_0) |nm\rangle_0 = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} |nm\rangle_0 \quad (9.10)$$

$$= e^{-\frac{i}{\hbar}E_{nm}(t-t_0)} |nm\rangle_0 \quad (9.11)$$

$$= e^{-i\omega_{nm}(t-t_0)} |nm\rangle_0 \quad (9.12)$$

Der Index 0 kennzeichnet hierbei den Zeitpunkt  $t_0$ .

Der Zustand eines Qubitbasiszustandes kann also jederzeit durch einen Ausdruck der Form

$$|nm\rangle_0 \cdot e^{i\phi} \quad (9.13)$$

beschrieben werden. In 9.11 wurde ausgenutzt, daß es sich bei den Qubitbasiszuständen um Schwingungseigenzustände des Systems handelt. Die Qubitbasiszustände bei Molekularem Quantencomputing besitzen im allgemeinen verschiedene Energieeigenwerte bzw. Frequenzen  $\omega_{nm}$ , sodaß sich ihre Phasen unterschiedlich rasch entwickeln.

Wie entwickeln sich nun die Qubitzustände und ihre Phasen unter Einwirkung von Laserlicht? Hierbei sind prinzipiell zwei Fälle zu unterscheiden. Im ersten bewirkt der Laserpuls keine Änderung der Zustandsbesetzung, im zweiten Fall sind Laserfrequenz und die Orientierung des Moleküls (das Dipolmoment) so aufeinander abgestimmt, daß eine Populationsänderung stattfindet.

Findet im ersten Fall keine Änderung der Zustandsbesetzung - auch nicht teilweise - statt, so entwickelt sich auch die Phase des Qubitbasiszustandes ungestört weiter. Dies gilt auch für Superpositionen von Basiszuständen, bei denen sich die einzelnen Bestandteile mit der ihnen eigenen Frequenz und Phase entwickeln.

Im zweiten Fall einer Populationsänderung wird immer auch die Phase des Zustandes mit beeinflußt. Betrachten wir beispielsweise ein NOT-Gatter unseres Acetylenmodelles, das im zweiten Qubit wirken soll:

$$\text{NOT}_B |00\rangle = \text{NOT}_B |0\rangle_S |0\rangle_B \quad (9.14)$$

$$= |0\rangle_S \text{NOT}_B |0\rangle_B \quad (9.15)$$

$$= |0\rangle_S |1\rangle_B \cdot e^{i\phi} \quad (9.16)$$

$$= |01\rangle \cdot e^{i\phi} \quad (9.17)$$

Das  $\text{NOT}_B$ -Gatter wirkt nur auf das Qubit der Biegeschwingung B. Das Qubit der Streckschwingung S bleibt von der Operation unbeeinflusst. Trotzdem kann man nicht davon sprechen, daß “die Phase des Qubits  $|q\rangle_S$ ” sich ungestört weiterentwickelt. Von Phasentwicklung kann nur bei Zuständen  $|qq\rangle_{SB}$  gesprochen werden, die allein in dieser Zusammensetzung Eigenzustände des 2D-Modells bilden.

Zusammengefaßt bedeutet dies Folgendes: Ein Quantengatter wirkt bezüglich einer Populationsänderung nur auf ein einzelnes Qubit, bezüglich der Phase bewirkt es eine Phasenänderung des Gesamtzustandes.

Es stellt sich nun die Frage, wie die eben beschriebenen Zusammenhänge dazu genutzt werden können, Quantengatter zu konstruieren, die eine gewisse Phasenkontrolle ermöglichen. Dabei wird eine Kontrolle der relativen Phase zwischen einzelnen Qubitbasiszuständen angestrebt, eine Kontrolle der absoluten Phase ist erstens nur mit einer Abwandlung des Multi-Target-Funktional nicht zu erreichen und zweitens nicht meßbar. Betrachtet wird zur Veranschaulichung erneut ein NOT-Gatter im zweiten Qubit. Die bisher tatsächlich optimierten Übergänge sind die folgenden:

$$|00\rangle \rightarrow |01\rangle \cdot e^{i\phi_1} \quad (9.18)$$

$$|01\rangle \rightarrow |00\rangle \cdot e^{i\phi_2} \quad (9.19)$$

$$|10\rangle \rightarrow |11\rangle \cdot e^{i\phi_3} \quad (9.20)$$

$$|11\rangle \rightarrow |10\rangle \cdot e^{i\phi_4}, \quad \text{wobei } \phi_1 \neq \phi_2 \neq \phi_3 \neq \phi_4. \quad (9.21)$$

Die  $\phi_i$  müssen nicht zwangsweise alle verschieden sein, es gibt nur umgekehrt keine Gewähr dafür, daß sie identisch sind.

Um eine Identität zu erzwingen, muß ein zusätzlicher Übergang mit optimiert werden, der aus allen Qubitbasiszuständen aufgebaut ist, beispielsweise

$$\frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{2}(|01\rangle + |00\rangle + |11\rangle + |10\rangle) \cdot e^{i\phi_5} \quad (9.22)$$

Durch diesen Übergang wird dem Superpositionszustand eine gemeinsame Phase aufgezungen. Die gleichzeitige Optimierung der anderen vier Übergänge Gl. 9.18 bis 9.21 stellt sicher, daß auch jeder Basiszustand für sich korrekt transformiert wird und es nicht zu einem ungewollten Austausch oder Überkreuzen bei der Superpositionsoptimierung kommt.

Diese Methode der Optimierung inklusive relativer Phasenkontrolle ist für alle Quantengatter anwendbar.

## 9.3 Phasenkontrolle im Acetylen-Modell

Die Kontrolle der relativen Phase soll an einigen ausgewählten Quantengattern demonstriert werden.

### 9.3.1 Phasenkorrigiertes $\Pi$ -Gatter

Zuerst betrachtet wird das  $\Pi$ -Gatter, das im zweiten Qubit im unteren Qubitsystem operiert (s. Abb. 9.1). Die mit dem globalen Quantengatter in Abschnitt 8.2.1.3 erzielte Population betrug  $\geq 95.88\%$ . Zunächst wird die Phasenabhängigkeit dieses Gatters untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abb. 9.2 oben dargestellt.

Die optimierten Übergänge waren

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |01\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |01\rangle) \cdot e^{i\phi_1} \quad (9.23)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |01\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |01\rangle) \cdot e^{i\phi_2} \quad (9.24)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |11\rangle) \cdot e^{i\phi_3} \quad (9.25)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |11\rangle) \cdot e^{i\phi_4} \quad (9.26)$$

Um nun festzustellen, ob die  $\phi_i$  oder einige von ihnen identisch sind, kann man theoretisch einfach die Phasen ausrechnen. Abhängigkeiten können allerdings besser grafisch dargestellt werden.

Zunächst werden Operationen der Art

$$\Pi_B \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |01\rangle) \cdot e^{i\phi_a} \quad (9.27)$$

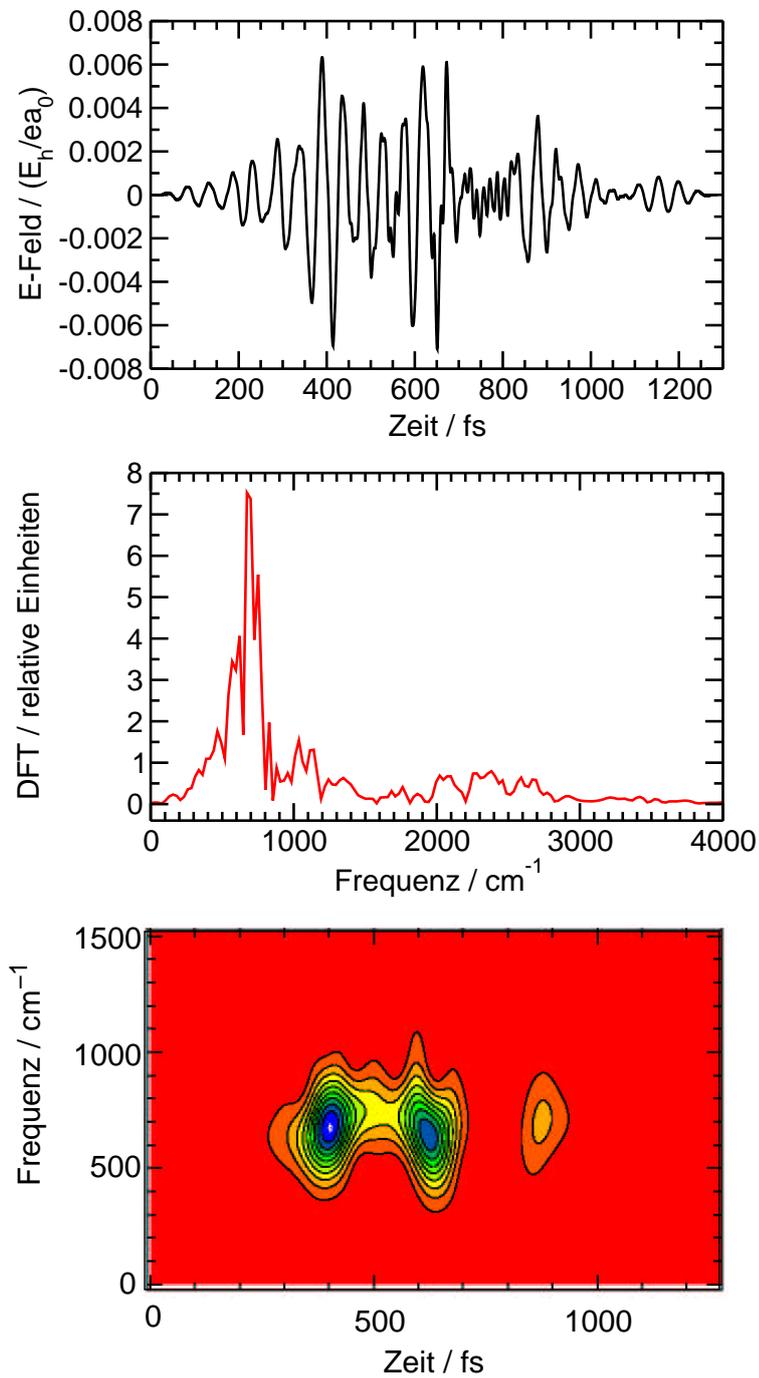
betrachtet, wobei die Phase  $\phi_a$  des Anfangszustandes verschiedene Werte zwischen 0 und  $\pi$  annehmen kann (Der Bereich von  $\pi$  bis  $2\pi$  ist beim  $\Pi$ -Gatter damit bereits ebenfalls abgedeckt, man beachte die Symmetrie der Übergänge!). Nach Anwendung des Quantengatters wird der erhaltene Zustand auf den theoretisch gewünschten Zielzustand

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |01\rangle) \cdot e^{i\phi_b} \quad (9.28)$$

projiziert, somit also die Population des Zielzustandes bestimmt. Im beschriebenen Fall ergibt sich praktisch eine Unabhängigkeit der Ausbeute von der Phase  $\phi_a$  des Anfangszustandes. Die Population ist stets  $\geq 96.71\%$ , die leichten Schwankungen erklären sich durch die in der Optimierung erzielte Ausbeute von etwas weniger als 100%. Die relativen Phasen  $\phi_1$  und  $\phi_2$  der Zielzustände des  $\Pi$ -Gatters sind also identisch.

Im zweiten Fall ist die hinsichtlich ihrer Phasenabhängigkeit betrachtete Operation

$$\Pi_B \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |11\rangle) \cdot e^{i\phi_a} . \quad (9.29)$$



**Abbildung 9.1:** Phasenrichtiges globales II-Gatter im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Seine Charakteristika sind etwas komplexer als beim nicht-phasenkorrigierten Gatter, allerdings ist die Ausbeute mit  $\geq 98.94\%$  erhöht.

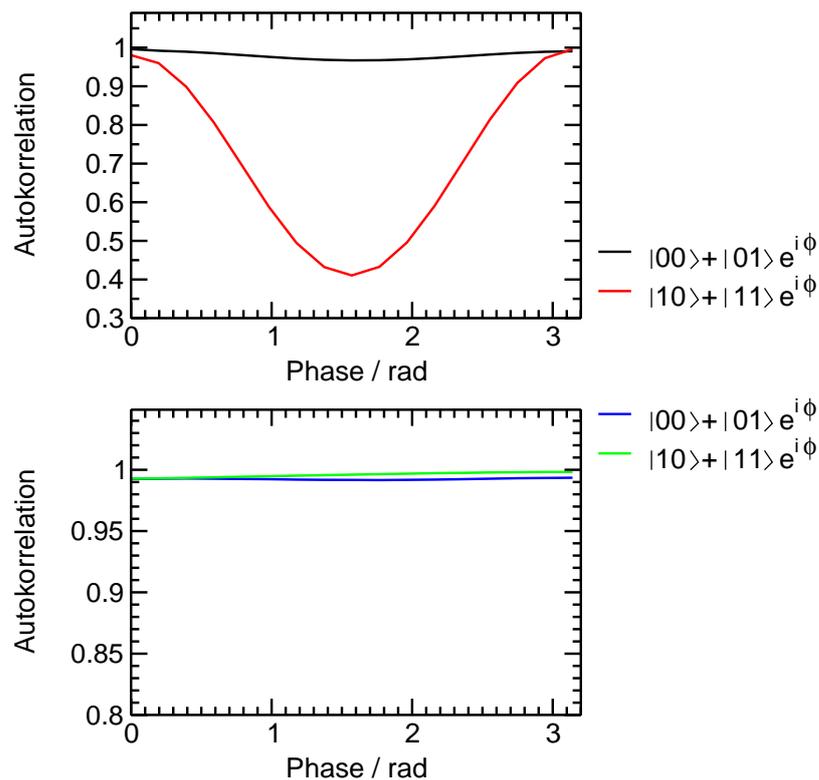
Der angestrebte Zielzustand ist somit

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle - |11\rangle) \cdot e^{i\phi_b} . \quad (9.30)$$

In Abb. 9.2 oben ist für diesen Übergang eine starke Abhängigkeit von der Phase  $\phi_a$  zu erkennen. Der Fehler ist am ausgeprägtesten bei  $\phi_a = \pi/2$ , die Ausbeute sinkt auf 41.03%. Die relativen Phasen  $\phi_3$  und  $\phi_4$  des  $\Pi$ -Gatters sind somit nicht identisch, das  $\Pi$ -Gatter ist deshalb verbesserungswürdig.

Zusätzlich zu den obigen vier Übergängen (s. Gl. 9.23 bis 9.26) wurde deshalb der Übergang

$$\frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle) \cdot e^{i\phi_5} \quad (9.31)$$



**Abbildung 9.2:** Abhängigkeit der Autokorrelation von der relativen Phase des  $\Pi$ -Gatters.

oben: Ursprünglich berechnetes, nicht-phasenkorrigiertes Gatter. In einem Fall ist eine Phasenabhängigkeit feststellbar.

unten: Phasenkorrigiertes Gatter. Eine Phasenabhängigkeit ist nicht mehr feststellbar.

optimiert. Er vereinigt alle vier herkömmlichen Übergänge des  $\Pi$ -Gatters in sich und zwingt ihnen eine gemeinsame Phase  $\phi_5$  auf.

Das auf diese Weise optimierte Quantengatter erreicht eine Ausbeute von  $\geq 98.94\%$  (vormals  $97.68\%$ ). Es ist in Abb. 9.1 dargestellt. Seine Pulsstruktur ist komplexer als die des nicht-phasenkorrigierten Gatters (vergl. Abb. 8.7). Der Puls besteht aus einer größeren Zahl von Subpulsen, und das Spektrum nach der Fourier-Transformation ist etwas breiter. Die Pulsdauer und Pulsintensität sind leicht erhöht.

Die Untersuchung der Phasenabhängigkeit wurde bei diesem phasenkorrigierten Quantengatter in analoger Weise durchgeführt, das Ergebnis ist in Abbildung 9.2 unten dargestellt. Eine Phasenabhängigkeit ist nun nicht mehr feststellbar. Die Ausbeute ist im Fall  $|00\rangle + |01\rangle \cdot e^{i\phi}$  stets  $\geq 99.16\%$ , im Fall  $|10\rangle + |11\rangle \cdot e^{i\phi}$  ist sie stets  $\geq 99.27\%$ .

Die relativen Phasen  $\phi_1$  bis  $\phi_4$  bzw.  $\phi_5$  sind nun alle identisch, die Optimierung eines phasenrichtigen  $\Pi$ -Gatters ist somit demonstriert.

### 9.3.2 Phasenkorrigiertes NOT-Gatter

Als weitere Demonstration soll das im vorigen Abschnitt als Beispiel betrachtete phasenrichtige NOT-Gatter im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems gezeigt werden. Die optimierten Übergänge sind die der Gleichungen 9.18 bis 9.22. Das phasenrichtige NOT-Gatter ist in Abb. 9.3 dargestellt.

Der geformte Laserpuls erreicht eine Population der Zielzustände von  $\geq 95.86\%$ . Seine Gesamtdauer beträgt  $1000$  fs, die maximal erreichte elektrische Feldstärke ist  $0.0079$  a.u., das entspricht ca.  $2.23 \cdot 10^{12} \frac{W}{cm^2}$ . Dies ist also keine Veränderung gegenüber dem nicht-phasenkorrigierten NOT-Gatter.

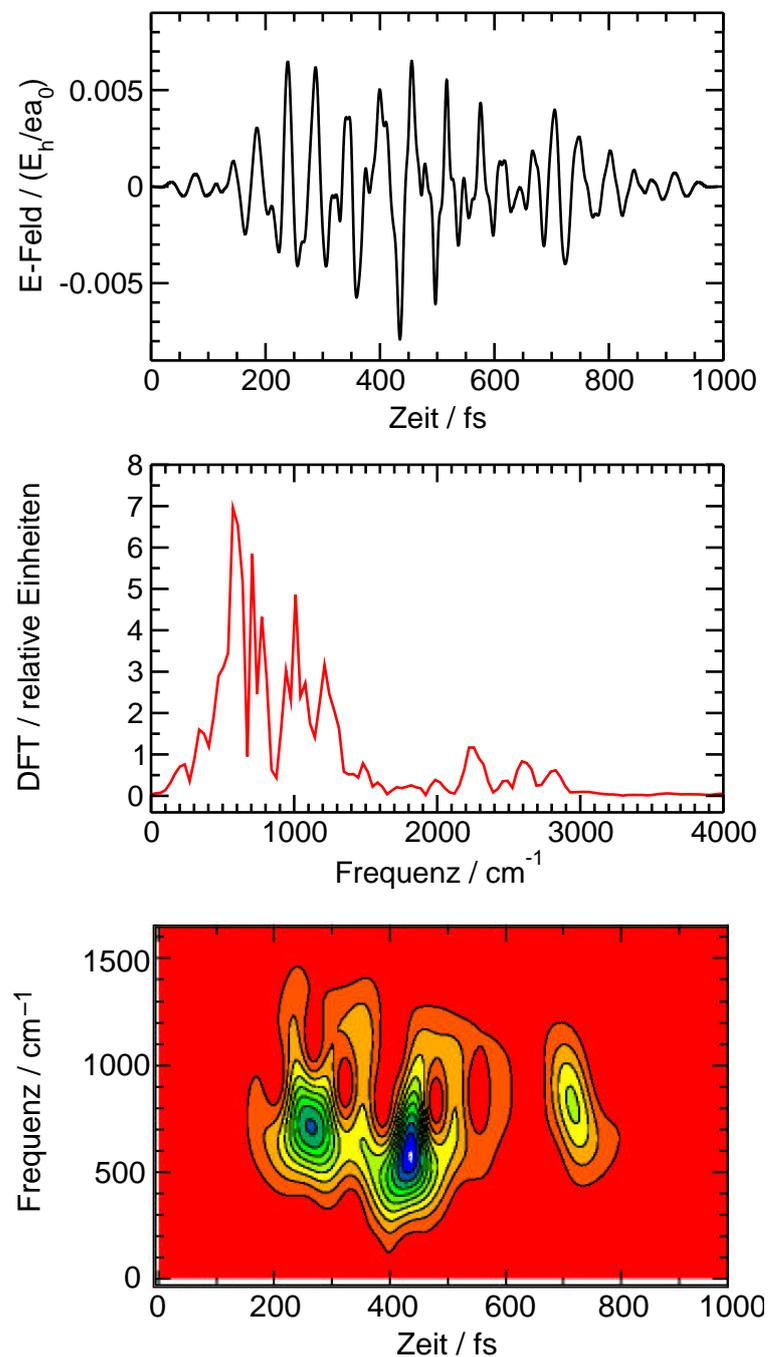
Die innere Struktur des Pulses ist allerdings eine andere. Die bereits beim herkömmlichen globalen Gatter beobachteten Frequenzanteile zwischen  $2200 \text{ cm}^{-1}$  und  $2800 \text{ cm}^{-1}$  sind beim phasenangepaßten Gatter anscheinend von größerer Bedeutung, im Frequenzspektrum befindet sich dort ein schwacher Peak. Die niedrigeren und intensitätsstarken Frequenzanteile umfassen den Bereich von  $300 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1400 \text{ cm}^{-1}$ , das Quantengatter ist spektral relativ breit.

In der FROG-Darstellung wird die grundsätzliche Struktur offenbar. Es handelt sich um drei Subpulse leicht unterschiedlicher Trägerfrequenz. Der erste liegt bei ca.  $700 \text{ cm}^{-1}$ , der folgende und intensitätsstarke darunter bei nur noch  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Abschließend findet man einen schwächeren Puls mit einer Hauptfrequenz von  $800 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Phasenrichtigkeit dieses NOT-Gatters ist in Abb. 9.4 illustriert. Oben ist die Phasenabhängigkeit der Ausgangszustände

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |01\rangle) \cdot e^{i\phi_a} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|10\rangle + |11\rangle) \cdot e^{i\phi_a} \quad (9.32)$$

dargestellt. Für verschiedene Werte  $\phi_a$  im Bereich  $[0, 2\pi]$  wurde das NOT-Quantengatter auf diese Zustände angewandt und der so erhaltene Endzustand auf die theoretisch erwar-



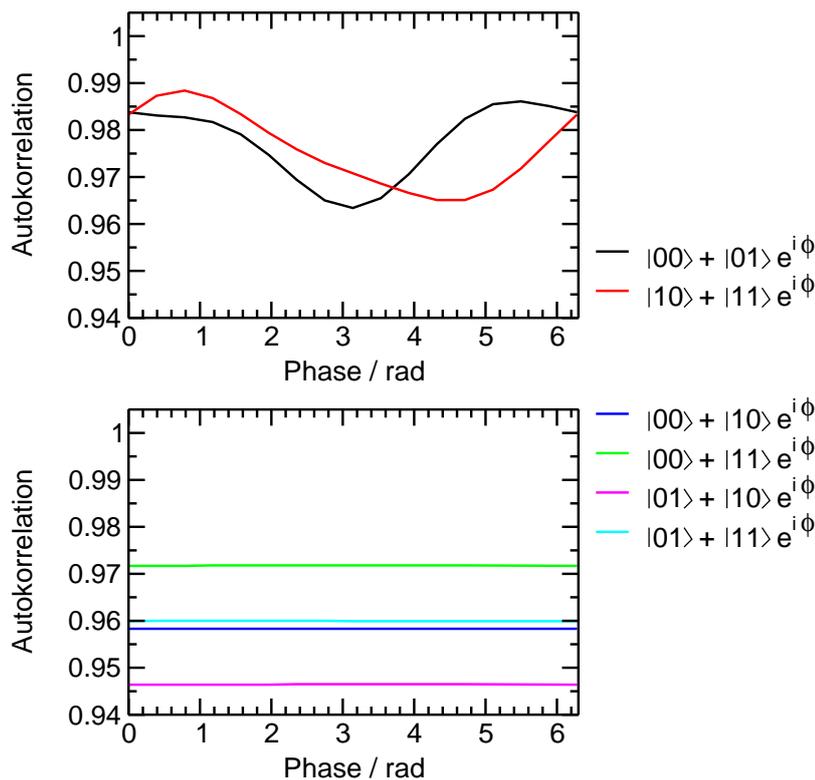
**Abbildung 9.3:** Phasenrichtiges globales NOT-Gatter im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Die erzielte Ausbeute ist  $\geq 95.86\%$ . Die Pulscharakteristika sind ähnlich derjenigen des nicht-phaseskorrigierten Gatters.

teten Zielzustände

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |00\rangle) \cdot e^{i\phi_b} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(|11\rangle + |10\rangle) \cdot e^{i\phi_b} \quad (9.33)$$

projiziert. Es sind nur leichte Schwankungen der Autokorrelationskurve und damit praktisch keine Abhängigkeit vom Phasenwinkel  $\phi_a$  zu erkennen. Im ersten Fall ( $|q\rangle_S = |0\rangle_s$ ) beträgt die Ausbeute  $\geq 96.34\%$ , im zweiten Fall ( $|q\rangle_S = |1\rangle_s$ ) ist sie stets  $\geq 96.51\%$ .

Die leichten Schwankungen erklären sich durch die leichte Unvollkommenheit der Optimierungen mit weniger als 100% Effizienz. Zum Tragen kommt dieser Umstand hier nun dadurch, daß die beiden Zustände, aus denen der Superpositionszustand aufgebaut ist, durch das NOT-Gatter ineinander überführt werden.



**Abbildung 9.4:** Abhängigkeit der Autokorrelation von der relativen Phase des phasenkorrigierten NOT-Gatters im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Generell ist die Phasenunabhängigkeit verwirklicht. Nur in dem Fall, in dem die beiden Zustände, aus denen die Superposition aufgebaut ist, miteinander Population austauschen, wird ein leichtes Schwanken beobachtet.

Im unteren Teil von Abb. 9.4 sind die Übergänge

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle) \cdot e^{i\phi_a} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |11\rangle) \cdot e^{i\phi_b} \quad (9.34)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle) \cdot e^{i\phi_a} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |10\rangle) \cdot e^{i\phi_b} \quad (9.35)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |10\rangle) \cdot e^{i\phi_a} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle) \cdot e^{i\phi_b} \quad (9.36)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |11\rangle) \cdot e^{i\phi_a} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle) \cdot e^{i\phi_b} \quad (9.37)$$

auf ihre Phasenabhängigkeit hin untersucht. Es handelt sich hier also um Übergänge, bei denen die einzelnen Bestandteile der Superpositionszustände durch das NOT-Gatter nicht ineinander überführt werden. In diesen Fällen ist die Autokorrelationskurve eine Gerade mit Steigung null, eine Phasenabhängigkeit ist nicht existent. Die geringste Ausbeute wird beim Übergang

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |10\rangle) \cdot e^{i\phi_a} \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle) \cdot e^{i\phi_b} \quad (9.38)$$

mit 94.64% erzielt.

### 9.3.3 Phasenkorrigiertes ID-Gatter

Nun soll abschließend ein Quantengatter vorgestellt werden, das bisher nicht explizit behandelt worden ist: Die Identität. Bisher wurde sie als triviales Gatter begriffen. Bezieht man allerdings die Phasenrichtigkeit eines Gatters mit in die Betrachtung ein, so muß natürlich ein ID-Gatter optimiert werden.

Daß dies möglich ist, soll am Beispiel eines ID-Gatters im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems demonstriert werden. Die Übergänge zur Optimierung waren die folgenden:

$$|00\rangle \rightarrow |00\rangle \cdot e^{i\phi_1} \quad (9.39)$$

$$|01\rangle \rightarrow |01\rangle \cdot e^{i\phi_2} \quad (9.40)$$

$$|10\rangle \rightarrow |10\rangle \cdot e^{i\phi_3} \quad (9.41)$$

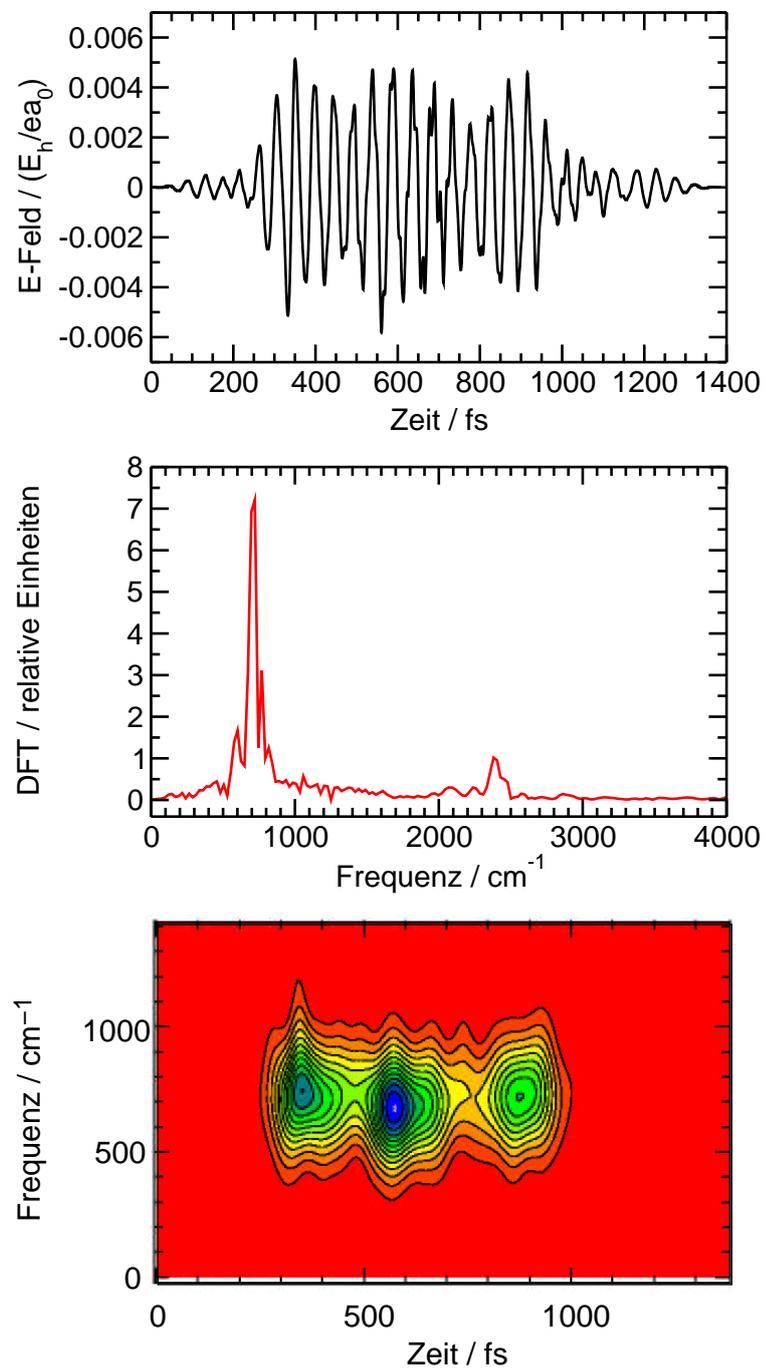
$$|11\rangle \rightarrow |11\rangle \cdot e^{i\phi_4} \quad (9.42)$$

$$\frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \cdot e^{i\phi_5} \quad (9.43)$$

Das optimierte Quantengatter ist in Abbildung 9.5 dargestellt.

Der Laserpuls erzielt die sehr hohe Ausbeute von  $\geq 99.01\%$ . Er ist von insgesamt 1400 fs Dauer, seine maximale elektrische Feldstärke beträgt 0.0058 a.u., das entspricht ca.  $1.20 \cdot 10^{12} \frac{W}{cm^2}$ .

Der geformte Puls besteht im Prinzip aus drei aufeinander folgenden Subpulsen, deren Hauptfrequenzen bei ca.  $700 \text{ cm}^{-1}$  liegen. Dies ist in der FROG-Darstellung gut zu erkennen. Dort nicht sichtbar ist allerdings ein weiterer Frequenzanteil des ID-Gatters bei



**Abbildung 9.5:** Phasenrichtiges Quantengatter der Identitätsoperation. Neben einer Hauptfrequenz bei ca.  $700 \text{ cm}^{-1}$  sind auch Frequenzanteile bei ca.  $2400 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Das Auftreten höherer Frequenzen ist anscheinend charakteristisch für die phasenkorrigierten Gatter.

einer Frequenz von ca.  $2400 \text{ cm}^{-1}$ . Die Intensität dieses Anteiles ist zu gering, um in der FROG-Darstellung aufgelöst zu werden. Man sieht ihn aber gut in der Darstellung der Fourier-Transformation.

Dieses Hineinmischen von höheren Frequenzen in verhältnismäßig geringen Anteilen ist offenbar typisch für die phasenrichtigen Gatter und konnte durch die Wahl der Optimierungsparameter allein bisher nicht unterbunden werden. Eventuell ist dies aber durch Restriktionen am Laserfeld während der Optimierungsprozedur erreichbar [28].

Der Mechanismus des ID-Gatters ist in Abb. 9.6 dargestellt. Obwohl es sich bei dem ID-Gatter um eine Transformation handelt, die die Population eines Zustandes insgesamt unverändert läßt, so wird die Besetzung dennoch nicht einfach im Anfangs- bzw. Zielzustand gespeichert, sondern erfährt eine Reihe von Übergängen.

Die Mechanismen der Übergänge  $|00\rangle \rightarrow |00\rangle$  und  $|01\rangle \rightarrow |01\rangle$  sind sich sehr ähnlich, lediglich die Rollen der Zustände  $|00\rangle$  und  $|01\rangle$  sind vertauscht.

Betrachtet wird beispielhaft der Übergang  $|00\rangle \rightarrow |00\rangle$ . Kennzeichnend für den Mechanismus ist ein oszillierender Prozeß zwischen den beiden Qubit Zuständen  $|00\rangle$  und  $|01\rangle$  und das Auftreten einer 50%:50%-Symmetrielinie. Nach ca. 300 fs beginnt ein starker Abbau der Population aus dem Zustand  $|00\rangle$  in den Qubit Zustand  $|01\rangle$ . Dieser kommt nach etwa 450 fs erstmalig zum Stillstand, die Rate des Austausches beträgt etwa 70%. Nach ca. 600 fs ist die Population des Anfangs-/Zielzustandes praktisch wieder aufgebaut, der andere Qubit Zustand ist entleert. Der bisherige Prozeßablauf wiederholt sich in der verbleibenden Zeit noch einmal spiegelbildlich: Erst wird ein Abbau der Zielpopulation auf ca. 70% verzeichnet, danach erfolgt dann der endgültige Aufbau des Zielzustandes.

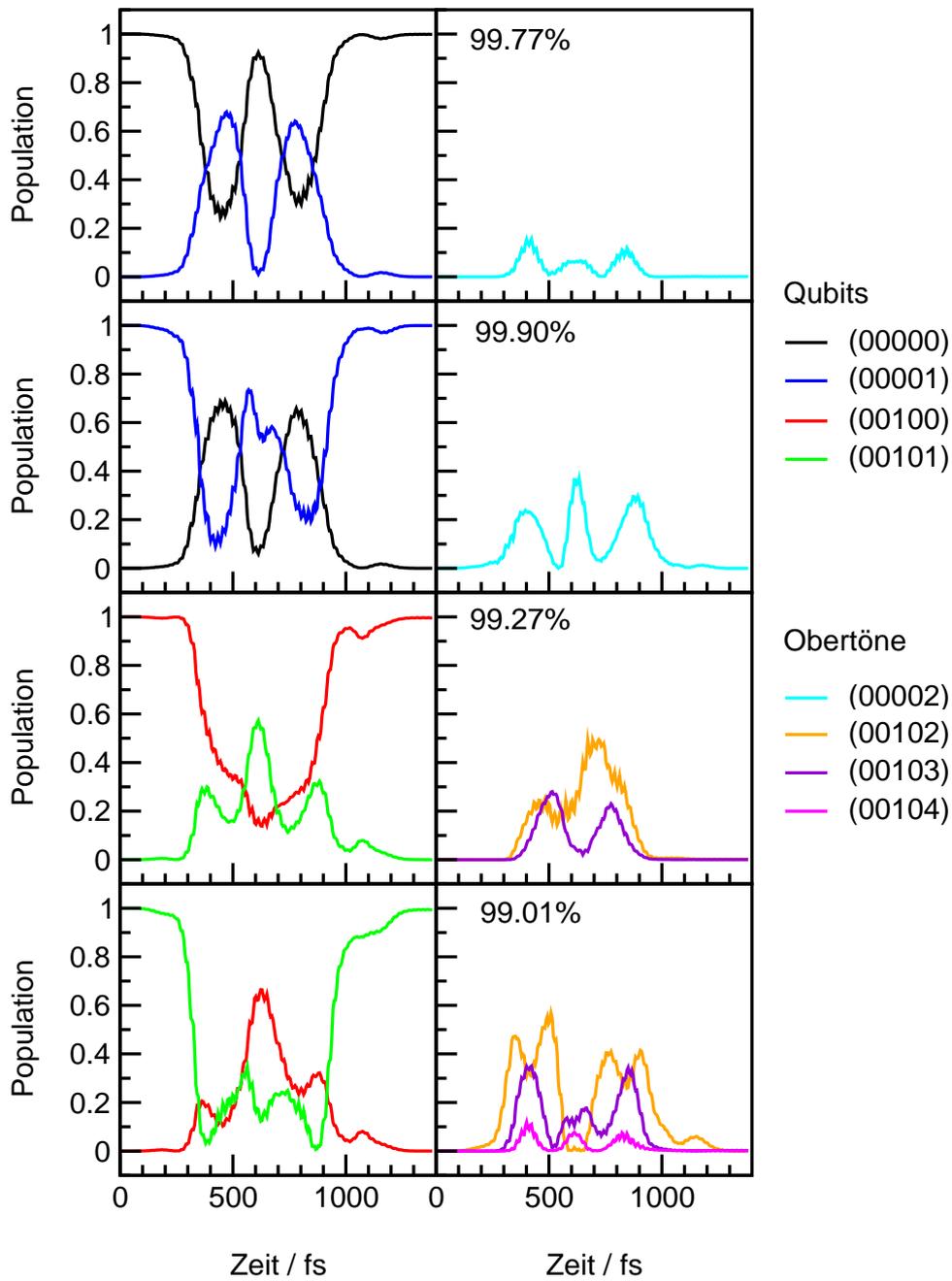
Zwischenzeitlich kommt es zu einer schwachen Besetzung des Obertones (00002). Seine Besetzungszeiten koinzidieren mit dem maximalen Populationsaustausch zwischen den Qubit Zuständen. Nach diesen Extrema wird die Population in dem Oberton (00002) wieder abgebaut, so daß seine Besetzung und Entleerung ebenfalls die Populationsoszillation zwischen den Qubit Zuständen widerspiegelt.

Der Mechanismus des ID-Gatters in den energetisch höher liegenden Qubit Zuständen  $|10\rangle$  und  $|11\rangle$  ist komplizierter. Eine 50%:50%-Symmetrielinie zwischen den Qubit Zuständen fehlt, allerdings sind die Vorgänge zeitlich recht symmetrisch, der Symmetriezeitpunkt liegt bei ca. 600 fs.

Betrachtet wird der Übergang  $|10\rangle \rightarrow |10\rangle$ . Der Abbau der Population  $|10\rangle$  beginnt nach 300 fs. Er erfolgt in zwei Stufen: Nach 500 fs sind nur noch 35%, nach 600 fs nur noch 15% der Population im Anfangs-/Zielzustand. Ein Teil der Besetzung wird in den Qubit Zustand  $|11\rangle$  transferiert. Dort oszilliert die Besetzungskurve und erreicht maximal 60%. Der andere Teil der Ausgangspopulation besetzt die Zustände (00102) und (00103) mit maximal 50% bzw. 38%. Die Besetzung des höher liegenden Obertones (00103) wird zwischenzeitlich wieder vollständig abgebaut, im energetisch tiefer liegenden Oberton (00102) bleibt sie zum Großteil erhalten.

Nach 600 fs wird die Population des Zielzustandes  $|10\rangle$  aus dem Qubit Zustand  $|11\rangle$  und aus den Obertönen wieder eingesammelt, bis bei Ende des Laserpulses 99.27% der Besetzung im gewünschten Zustand befindlich sind.

Beim letzten Übergang  $|11\rangle \rightarrow |11\rangle$  findet man einen ähnlichen Mechanismus wie soeben



**Abbildung 9.6:** Mechanismus des phasenkorrigierten ID-Gatters im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Die Identitätsoperation erfolgt durch oszillatorischen Austausch von Population zwischen den Qubitzuständen sowie durch Obertonanregung. Am Ende des als Gatter agierenden Laserpulses ist die Population wieder im vorgesehenen Anfangs-/Zielzustand, und der Phasenentwicklungsfaktor ist bei allen Qubitbasiszuständen derselbe.

beschrieben. Allerdings wird die Ausgangs-/Zielpopulation noch stärker abgebaut und ist zwischenzeitlich auf unter 5% abgesunken. Die Obertonanregung spielt eine wichtigere Rolle. Die Obertöne (00102) und (00103) werden stärker besetzt, hinzu kommt eine Anregung von (00104). Das Rückführen der Population in den Zielzustand gelingt dennoch hervorragend mit 99.01%.

Die Konstruktion eines phasenrichtigen ID-Gatters ist somit erfolgreich demonstriert worden. Die erzielte Population der Zielzustände betrug  $\geq 99.01\%$ . Der Mechanismus des Gatters zeigt, daß andere Qubit Zustände und Obertöne zwischenzeitlich stark besetzt werden und für die Erreichung einer relativen Phasenkontrolle unabdingbar sind.

Die Berechnung von phasenrichtigen Quantengattern ist prinzipiell für jedes Gatter in jedem Qubit durchführbar. Quantenalgorithmen sollten also bei ausreichender Güte der Gatter praktisch beliebig implementierbar sein. Exemplarisch in Anhang B aufgeführt, befinden sich weitere phasenkorrigierte Quantengatter im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems: Ein phasenrichtiges CNOT-Gatter ist in Abb. 14.13, ein ACNOT in Abb. 14.14 und ein Hadamard-Gatter in Abb. 14.15 dargestellt. Die erzielten Populationen sind sehr hoch. Für das CNOT-Gatter werden  $\geq 97.49\%$ , beim ACNOT  $\geq 97.38\%$  und beim Hadamard-Gatter  $\geq 98.12\%$  erreicht.

## 9.4 Basissatzunabhängigkeit

Zur Darstellung von Qubits können neben der herkömmlichen *Standard-* oder *Rechen-*Basis  $\mathcal{B} = \{0, 1\}$  auch andere Basen verwendet werden [26]. Eine bekannte andere Basis ist die sogenannte *Dual-*Basis, die gelegentlich auch als *Fourier-* oder *Hadamard-*Basis bezeichnet wird. Hierbei können die Qubit Zustände der neuen Basis durch Transformationen aus der Standard-Basis erhalten werden:

$$|0'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \quad (9.44)$$

$$|1'\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle) \quad (9.45)$$

Im Falle eines Zwei-Qubit-Systems, wie bei unserem 2D-Acetylen-Modell, ergeben sich somit die folgenden vier Qubitbasiszustände:

$$|q_1'\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \quad (9.46)$$

$$|q_2'\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle) \quad (9.47)$$

$$|q_3'\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle - |10\rangle - |11\rangle) \quad (9.48)$$

$$|q_4'\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle - |01\rangle - |10\rangle + |11\rangle) \quad (9.49)$$

Wie man leicht sieht, handelt es sich hierbei um vier voneinander linear unabhängige bzw. orthogonale Zustände, die die Bedingung einer Basis erfüllen.

Eine weitere Basis, die gelegentlich bei Polarisierungsexperimenten mit Photonen zum Einsatz kommt, ist die sogenannte *Zirkular-* oder *Polarisations-*Basis, die folgendermaßen definiert wird:

$$|0''\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + i|1\rangle) \quad (9.50)$$

$$|1''\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - i|1\rangle) \quad (9.51)$$

Die Bildung von Qubitbasiszuständen  $|q_i q_j''\rangle$  erfolgt analog zur Dual-Basis.

Eine ausgezeichnete Stellung unter den Basis-Systemen nimmt die bereits in Abschnitt 3.1 erwähnte *Bell-Basis* ein:

$$|\Phi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle) \quad (9.52)$$

$$|\Phi^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle - |11\rangle) \quad (9.53)$$

$$|\Psi^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |10\rangle) \quad (9.54)$$

$$|\Psi^-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle - |10\rangle) . \quad (9.55)$$

Ihre Besonderheit kommt darin zum Ausdruck, daß sie nicht durch eine Transformation der Art

$$|q'\rangle = \alpha |0\rangle + \beta |1\rangle , \quad \alpha, \beta \in \mathbb{C} \quad (9.56)$$

aus der Standard-Basis  $\mathcal{B}$  erzeugt werden kann. Es handelt sich bei den Zuständen der Bell-Basis nämlich um verschränkte Zustände, die *per definitionem* durch eine Transformation gemäß Gl. 9.56 nicht dargestellt werden können.

Unabhängig davon, welche Basis nun tatsächlich gewählt wird, muß es möglich sein, sämtliche in der Standard-Basis  $\mathcal{B} = \{0, 1\}$  berechneten Quantengatter in dieser gewählten Basis korrekt anzuwenden. Ist dies der Fall, so ist die beim Quantencomputing geforderte *Basissatzunabhängigkeit* gewährleistet.

Betrachtet wird beispielsweise die Dual-Basis und der Basiszustand  $|q_1'\rangle$  unter einer  $\text{NOT}_B$ -Operation bezüglich der Standardbasis:

$$|q_1'\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{2}(|01\rangle + |00\rangle + |11\rangle + |10\rangle) \quad (9.57)$$

bzw.

$$|q_1'\rangle = \frac{1}{2}(|00\rangle + |01\rangle + |10\rangle + |11\rangle) \rightarrow \frac{1}{2}(|01\rangle + |00\rangle + |11\rangle + |10\rangle) \cdot e^{i\phi} . \quad (9.58)$$

Exakt diese Art von Übergängen ist in Abschnitt 9.3 bei den phasenkontrollierten Quantengattern bereits optimiert worden! Es besteht natürlich die Möglichkeit, einen insgesamt

anderen Satz von Übergängen zur Optimierung von phasenrichtigen und globalen Quantengattern heranzuziehen. Mit diesen Übergängen sind Ergebnisse gleicher Qualität erzielbar. Die durch Auswahl verschiedener Übergänge berechneten Laserfelder sind sich oftmals strukturell sehr ähnlich. Ihre Identität ist jedoch nicht prinzipiell verlangt, es kommt vielmehr auf ihre einheitliche Wirkungsweise als Quantengatter an.

Die folgende Aussage gilt allgemein für alle anderen Basen und Quantengatter: *Die Kontrolle der relativen Phase garantiert die Basissatzunabhängigkeit!*

Zur weiteren Vertiefung der Thematik und als Folge der Basissatzunabhängigkeit soll verdeutlicht werden, daß natürlich auch Quantengatter existieren und auch bereits berechnet worden sind, die die Qubitbasiszustände anderer Basis-Systeme ineinander überführen.

Die Dual-Basis z.B. kann allgemein als rotierte Form der Standard-Basis verstanden werden. Ausgehend vom Zustand  $|q_1 \rangle$  sind die anderen  $|q_i \rangle$  folgendermaßen zu erhalten:

$$|q_1 \rangle \xrightarrow{\Pi_B} |q_2 \rangle \quad (9.59)$$

$$|q_1 \rangle \xrightarrow{\Pi_S} |q_3 \rangle \quad (9.60)$$

$$|q_1 \rangle \xrightarrow{\Pi_B \Pi_S} |q_4 \rangle . \quad (9.61)$$

Es sind also verschiedene  $\Pi$ -Gatter anzuwenden, die im Rechenraum bisher bereits Rotationen verwirklicht hatten.

Auch für die Bell-Basis lassen sich solche Transformationen angeben:

$$|\Phi^+\rangle \xrightarrow{\Pi_S} |\Phi^-\rangle \quad (9.62)$$

$$|\Phi^+\rangle \xrightarrow{\text{NOT}_B} |\Psi^+\rangle \quad (9.63)$$

$$|\Phi^+\rangle \xrightarrow{\text{NOT}_B \Pi_S} |\Psi^-\rangle . \quad (9.64)$$

Selbstverständlich handelt es sich hierbei nur um eine andere Betrachtungsweise der Qubitoperationen. Das physikalische Geschehen ist dasselbe.

Bei dem in dieser Dissertationsschrift vorgestellten Molekularen Quantencomputing ist es möglich, in einer alternativen Basis zu rechnen, allerdings ist die Messung in dieser Basis schwierig. Sie kann aber durch eine weitere Verwendung von OCT-Pulsen experimentell verwirklicht werden.

Bei Polarisationsexperimenten mit Photonen ist dieser Sachverhalt anders. Einem Wechsel der Basis entspricht hierbei physikalisch das Drehen eines Polarisators. Allerdings werden die unterschiedlichen Polarisierungen von Photonen auch nicht zum Quantencomputing, sondern zu Untersuchungen von Verschränkung und Bell'schen Ungleichungen eingesetzt. In jedem Fall ist es für die Implementierung von Quantenalgorithmen von großem Nutzen, sich den Zusammenhang zwischen relativer Phasenkontrolle und Basissatzunabhängigkeit verdeutlicht zu haben.



# 10

## Der Deutsch-Jozsa-Algorithmus

Im Prinzip ist es nach der Konstruktion von phasenrichtigen globalen Quantengattern möglich, *jeden* beliebigen Algorithmus durch Molekulares Quantencomputing zu realisieren. Der wohl bekannteste Quantenalgorithmus, der bereits in einem Zwei-Qubit-System demonstriert werden kann, ist der sogenannte Deutsch-Jozsa-Algorithmus [15]. In diesem Kapitel wird zunächst seine Funktionsweise erläutert. Anschließend erfolgt seine Implementierung im 2D-Acetylenmodell.

### 10.1 Theorie des Deutsch-Jozsa-Algorithmus

Betrachtet werden vier verschiedene Ein-Bit Funktionen

$$f : B\{0,1\} \rightarrow B\{0,1\} . \quad (10.1)$$

Es existieren zwei konstante Funktionen

$$f(0) = 0 \quad \text{und} \quad f(1) = 0 \quad (10.2)$$

$$f(0) = 1 \quad \text{und} \quad f(1) = 1 \quad (10.3)$$

sowie zwei balancierte Funktionen in dem Sinne, das als Ergebnis gleich oft die Werte Null und Eins erhalten werden:

$$f(0) = 0 \quad \text{und} \quad f(1) = 1 \quad (10.4)$$

$$f(0) = 1 \quad \text{und} \quad f(1) = 0 . \quad (10.5)$$

Beim Deutsch-Jozsa-Algorithmus geht es nun darum, zwischen konstanten und balancierten Funktionen zu unterscheiden. Es wird hingegen nicht festgestellt, um *welche* der vier Funktionen es sich genau handelt.

In der klassischen Welt entspricht diese Fragestellung der folgenden: Zwei Münzen werden gleichzeitig verdeckt geworfen. Jede von ihnen zeigt nach dem Wurf Kopf oder Zahl. Es gilt herauszufinden, ob sie beide jeweils Kopf oder Zahl (konstante Funktion) oder jeweils

verschiedene Werte (balancierte Funktion) zeigen. Um diese Frage zu beantworten, muß ein Spieler den Wert *beider* Münzen erfragen. Die Ermittlung nur eines Wertes liefert ihm keinerlei Information bezüglich der Fragestellung.

In der quantenmechanischen Welt ist es nun mittels des Deutsch-Jozsa-Algorithmus möglich, die Frage nach der Natur der Funktion  $f$  in einem *einzigem* Schritt zu beantworten. Hierzu werden die Eigenschaft der Quantenparallelität, die klassisch nicht existiert, sowie eine spezielle Zustandspräparation ausgenutzt.

Begonnen wird der Rechenprozeß mit dem Standard-Inputzustand

$$|00\rangle = |0\rangle|0\rangle. \quad (10.6)$$

Anschließend wird auf das zweite Qubit eine NOT-Operation angewandt:

$$|0\rangle|0\rangle \rightarrow |0\rangle|1\rangle. \quad (10.7)$$

Es folgt eine Hadamard-Transformation in beiden Qubits, sodaß ein maximaler Überlagerungszustand aus allen Qubit-Basiszuständen mit bestimmter Vorzeichenzusammensetzung hergestellt wird:

$$|0\rangle|1\rangle \rightarrow \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \right) \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle) \right). \quad (10.8)$$

Dieser Superpositionszustand kann auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{x \in B} |x\rangle \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle) \right). \quad (10.9)$$

Auf diesen Zustand wirkt nun die unbekannte Funktion  $U_f$ , das sogenannte Orakel. Ganz allgemein gilt für die Anwendung von unitären Transformationen

$$U_f : |x\rangle|y\rangle \rightarrow |x\rangle|y \oplus f(x)\rangle. \quad (10.10)$$

In diesem besonderen Fall ist  $\oplus$  eine Addition modulo 2, allgemein handelt es sich um die Verknüpfung in der Abelschen Gruppe.

Man findet also, daß

$$U_f : |x\rangle(|0\rangle - |1\rangle) \rightarrow \begin{cases} |x\rangle(|0\rangle - |1\rangle) & \text{falls } f(x) = 0 \\ -|x\rangle(|0\rangle - |1\rangle) & \text{falls } f(x) = 1 \end{cases}. \quad (10.11)$$

Somit gilt:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{x \in B} |x\rangle \left( \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right) \rightarrow \left( \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{x \in B} (-1)^{f(x)} |x\rangle \right) \left( \frac{|0\rangle - |1\rangle}{\sqrt{2}} \right). \quad (10.12)$$

Während des gesamten Vorganges blieb das zweite Qubit stets im Zustand

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle), \quad (10.13)$$

während das erste Qubit sich nun im Zustand

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{x \in B} (-1)^{f(x)} |x\rangle \quad (10.14)$$

befindet. Im Falle einer konstanten Funktion  $f$  ergibt der letzte Ausdruck in Gl. (10.14)

$$\pm \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle + |1\rangle), \quad (10.15)$$

ist  $f$  hingegen balanciert, so erhält man

$$\pm \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle - |1\rangle). \quad (10.16)$$

Die letzten beiden Superpositionszustände der Gleichungen (10.15) und (10.16) können bekanntlich durch Hadamard-Transformationen erzeugt werden. Die Hadamard-Transformation ist eine unitäre hermitesche Transformation, das heißt, sie ist ihr eigenes Inverses. Wendet man also abschließend die Hadamard-Transformation auf das erste Qubit an, so ergibt sich dort im Falle einer konstanten Funktion der Zustand  $|0\rangle$ , im anderen Fall der Zustand  $|1\rangle$ .

Die zwei Typen von Funktionen (konstant oder balanciert) sind folglich nach dieser Aufbereitung *unterscheidbar*. Eine *einzig*e Messung des ersten Qubits erlaubt also die klassisch so nicht mögliche Unterscheidung zwischen konstanten und balancierten Funktionen  $f$ .

Dies ist bereits eine eindrucksvolle Demonstration einer Berechnung durch einen Quantenalgorithmus. Eine echte Geschwindigkeitssteigerung in der quantenmechanischen gegenüber der klassischen Welt ist hieraus allerdings so noch nicht ableitbar. Ein sog. *Speed-up* ist erst bei einer Verallgemeinerung des Deutsch-Jozsa-Algorithmus auf mehrere Qubits erkennbar [31].

In dieser verallgemeinerten Form wird eine Funktion  $f$

$$f : B^n \rightarrow B \quad \text{mit} \quad B = \{0, 1\} \quad (10.17)$$

betrachtet, die auf  $n$  Bits wirkt. Diese Funktion sei nun wiederum konstant oder balanciert. Konstant bedeutet entsprechend, daß alle  $2^n$  Zustände  $|q\rangle \in B^n$  auf den gleichen Wert (Null oder Eins) abgebildet werden. Balanciert bedeutet, daß in der Hälfte aller möglichen Fälle ( $2^{n-1}$ ) dem Zustand  $|q\rangle$  durch die Funktion  $f$  der Wert Null zugeordnet wird. In der anderen Hälfte aller Fälle ist es der Wert Eins.

Man stelle sich nun vor, wie viele Versuche notwendig sind, um klassisch herauszufinden, ob die Funktion  $f$  konstant oder balanciert ist. Betrachtet wird der ungünstigste Fall, in dem nach  $2^{n-1}$  Fragen, also der Hälfte aller Möglichkeiten, der gleiche Funktionswert erhalten wird. Dies sagt noch nichts darüber aus, ob die Funktion  $f$  nun konstant oder balanciert ist. Erst eine weitere Probe gibt definitiv Aufschluß. Insgesamt liegt die Lösung also nach  $(2^{n-1}+1)$  Fragen vor. Der klassische Algorithmus ist also von der Ordnung  $O(2^n)$ .

Der Quantenalgorithmus arbeitet folgendermaßen:  $(n+1)$  Qubits werden im Standard-Inputzustand

$$|00\dots 00\rangle = |0\rangle|0\rangle\dots|0\rangle|0\rangle \in B^{n+1} \quad (10.18)$$

präpariert. Völlig analog wird auf die ersten  $n$  Qubits eine Hadamard-Transformation angewendet, auf das letzte Qubit erst eine NOT-Operation und anschließend eine Hadamard-Transformation. Dies führt auf

$$\frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{x \in B^n} |x\rangle \left( \frac{1}{\sqrt{2}} (|0\rangle - |1\rangle) \right). \quad (10.19)$$

Dieser Zustand wird nun dem Orakel präsentiert (ein Schritt). Die Anwendung der unbekanntenen Funktion  $f$  führt bezüglich der ersten  $n$  Qubits auf den Zustand

$$|\xi_f\rangle = \frac{1}{\sqrt{2^n}} \sum_{x \in B^n} (-1)^{f(x)} |x\rangle. \quad (10.20)$$

Ist  $f$  eine konstante Funktion, so ergibt sich ein Superpositionszustand

$$\frac{1}{\sqrt{2^n}} \pm \left( (|0\rangle + |1\rangle) + \dots + (|0\rangle + |1\rangle) \right), \quad (10.21)$$

der überall die gleichen Vorzeichen, also entweder immer “plus” oder immer “minus”, aufweist. Ist  $f$  hingegen eine balancierte Funktion, so ergeben sich gleich viele positive und negative Vorzeichen.

Der eigentliche Trick besteht wiederum in der nochmaligen Anwendung der Hadamard-Transformation auf die ersten  $n$  Qubits ( $n$  Schritte). War  $f$  konstant, so ergibt sich dadurch der Zustand

$$\pm \frac{1}{\sqrt{2^n}} |00\dots 0\rangle \in B^n. \quad (10.22)$$

War  $f$  hingegen balanciert, so ergibt sich ein zu obigem Zustand orthogonaler Zustand, der wenigstens eine Eins enthält. Um also festzustellen, was für eine Art von Funktion  $f$  vorliegt, müssen im schlechtesten Fall die Zustände von  $n$  Qubits ermittelt werden (wiederum  $n$  Schritte). Im schlechtesten Fall sind also insgesamt  $(2n+1)$  Schritte zur Lösung des Problems erforderlich. Der Quantenalgorithmus benötigt also eine Anzahl von Schritten der Ordnung  $O(n)$ .

Beim Deutsch-Jozsa-Problem ergibt sich verglichen mit dem klassischen Algorithmus der Ordnung  $O(2^n)$  also eine exponentielle Geschwindigkeitssteigerung durch die Verwendung des Quantenalgorithmus der Ordnung  $O(n)$ . Eine Realisierung des Deutsch-Jozsa Algorithmus ist also eine Demonstration eines Quantenalgorithmus, die die generellen Stärken und Besonderheiten von Quantencomputing präsentiert.

## 10.2 Realisierung des Deutsch-Jozsa-Algorithmus im 2D-Acetylen-Modell

Der Deutsch-Jozsa-Algorithmus soll im Acetylen-Modell für den einfachsten Fall von zwei beteiligten Qubits realisiert werden. Das erste Qubit wird dabei wie bisher durch die asymmetrische CH-Streckschwingung, das zweite durch die *cis*-Biegeschwingung definiert. Gewählt wird weiterhin das energetisch tiefer liegende untere Qubitsystem, da die hierfür optimierten Pulse die besseren Ausbeuten aufweisen.

Zunächst geht es darum, den Algorithmus entsprechend für unsere Zwecke zu übersetzen. Insbesondere muß eine Implementierungsmöglichkeit für die Funktion  $f$  bzw. die Operation  $U_f$  gefunden werden. Generell müssen phasenkorrigierte Quantengatter eingesetzt werden, wie sie in Abschnitt 9.3 vorgestellt worden sind.

Die Präparation des speziellen Superpositionszustandes, der dem Orakel präsentiert wird, ist einfach: Zunächst wird auf das zweite Qubit eine Hadamard-Transformation und anschließend ein NOT-Gatter angewandt, im ersten Qubit kommt nur das Hadamard-Gatter zur Anwendung. Der erhaltene Superpositionszustand ist somit

$$|q_i q_j\rangle_{SB} = \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle) \right)_S \otimes \left( \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle) \right)_B \quad (10.23)$$

$$= \frac{1}{2} (|00\rangle - |01\rangle + |10\rangle - |11\rangle) . \quad (10.24)$$

Betrachtet wird nun die unbekannte Funktion

$$f : B\{0,1\} \rightarrow B\{0,1\} . \quad (10.25)$$

Ihre Auswertung erfolgt gemäß der allgemeinen Vorschrift

$$U_f : |x\rangle|y\rangle \rightarrow |x\rangle|y \oplus f(x)\rangle . \quad (10.26)$$

Diese muß nun für alle vier Definitionsmöglichkeiten von  $f$  und für alle vier Qubitbasiszustände durchgeführt werden.

Betrachtet wird der erste Fall:

$$f_1(0) = 0 \quad \text{und} \quad f_1(1) = 0 . \quad (10.27)$$

Im einzelnen ergibt sich für den Qubitbasiszustand  $|00\rangle$ :

$$|0\rangle|0\rangle \rightarrow |0\rangle|0 \oplus f(0)\rangle \quad (10.28)$$

$$\rightarrow |0\rangle|0 \oplus 0\rangle \quad (10.29)$$

$$\rightarrow |0\rangle|0\rangle \quad (10.30)$$

sowie in kürzerer Darstellungsart für die anderen drei Qubitbasiszustände:

$$|0\rangle|1\rangle \rightarrow |0\rangle|1 \oplus f(0)\rangle = |0\rangle|1 \oplus 0\rangle = |0\rangle|1\rangle \quad (10.31)$$

$$|1\rangle|0\rangle \rightarrow |1\rangle|0 \oplus f(1)\rangle = |1\rangle|0 \oplus 0\rangle = |1\rangle|0\rangle \quad (10.32)$$

$$|1\rangle|1\rangle \rightarrow |1\rangle|1 \oplus f(1)\rangle = |1\rangle|1 \oplus 0\rangle = |1\rangle|1\rangle . \quad (10.33)$$

Ein Vergleich der Anfangs- und Endzustände zeigt, daß sie bei dieser ersten Funktion  $f_1$  identisch sind. Um  $f_1$  zu simulieren, kann also das ID-Gatter im zweiten Qubit benutzt werden.

Betrachtet wird nun der zweite Fall:

$$f_2(0) = 1 \quad \text{und} \quad f_2(1) = 1 . \quad (10.34)$$

Im einzelnen ergibt sich:

$$|0\rangle|0\rangle \rightarrow |0\rangle|0 \oplus f(0)\rangle = |0\rangle|0 \oplus 1\rangle = |0\rangle|1\rangle \quad (10.35)$$

$$|0\rangle|1\rangle \rightarrow |0\rangle|1 \oplus f(0)\rangle = |0\rangle|1 \oplus 1\rangle = |0\rangle|0\rangle \quad (10.36)$$

$$|1\rangle|0\rangle \rightarrow |1\rangle|0 \oplus f(1)\rangle = |1\rangle|0 \oplus 1\rangle = |1\rangle|1\rangle \quad (10.37)$$

$$|1\rangle|1\rangle \rightarrow |1\rangle|1 \oplus f(1)\rangle = |1\rangle|1 \oplus 1\rangle = |1\rangle|0\rangle . \quad (10.38)$$

$f_2$  kann demzufolge durch eine NOT-Operation im zweiten Qubit beschrieben werden.

Der dritte Fall ist der einer balancierten Funktion:

$$f_3(0) = 0 \quad \text{und} \quad f_3(1) = 1 . \quad (10.39)$$

Im einzelnen ergibt sich:

$$|0\rangle|0\rangle \rightarrow |0\rangle|0 \oplus f(0)\rangle = |0\rangle|0 \oplus 0\rangle = |0\rangle|0\rangle \quad (10.40)$$

$$|0\rangle|1\rangle \rightarrow |0\rangle|1 \oplus f(0)\rangle = |0\rangle|1 \oplus 0\rangle = |0\rangle|1\rangle \quad (10.41)$$

$$|1\rangle|0\rangle \rightarrow |1\rangle|0 \oplus f(1)\rangle = |1\rangle|0 \oplus 1\rangle = |1\rangle|1\rangle \quad (10.42)$$

$$|1\rangle|1\rangle \rightarrow |1\rangle|1 \oplus f(1)\rangle = |1\rangle|1 \oplus 1\rangle = |1\rangle|0\rangle . \quad (10.43)$$

Dies entspricht einem CNOT-Gatter, wobei das erste Qubit als Kontroll-Qubit und das zweite Qubit als Schaltqubit dient.

Der letzte Fall ist der der zweiten balancierten Funktion:

$$f_4(0) = 1 \quad \text{und} \quad f_4(1) = 0 . \quad (10.44)$$

Im einzelnen ergibt sich:

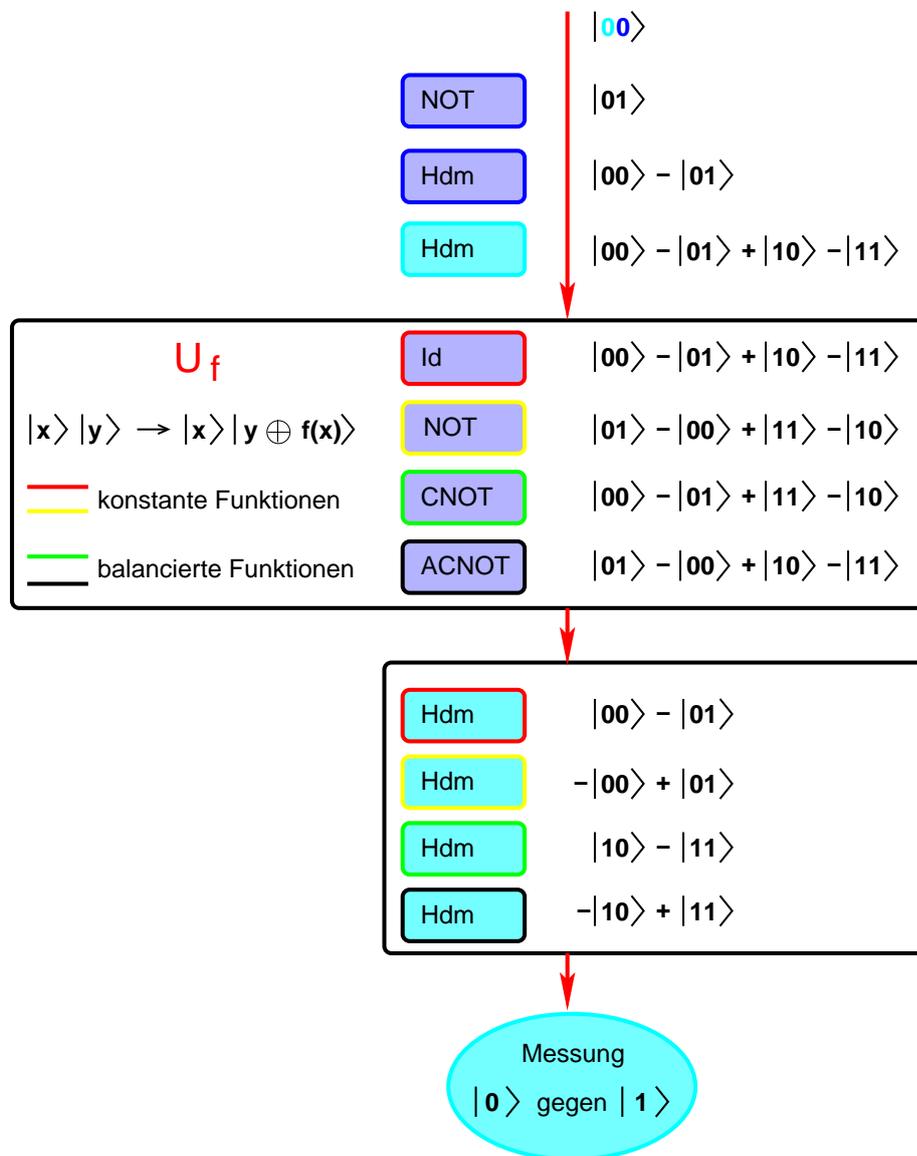
$$|0\rangle|0\rangle \rightarrow |0\rangle|0 \oplus f(0)\rangle = |0\rangle|0 \oplus 1\rangle = |0\rangle|1\rangle \quad (10.45)$$

$$|0\rangle|1\rangle \rightarrow |0\rangle|1 \oplus f(0)\rangle = |0\rangle|1 \oplus 1\rangle = |0\rangle|0\rangle \quad (10.46)$$

$$|1\rangle|0\rangle \rightarrow |1\rangle|0 \oplus f(1)\rangle = |1\rangle|0 \oplus 0\rangle = |1\rangle|0\rangle \quad (10.47)$$

$$|1\rangle|1\rangle \rightarrow |1\rangle|1 \oplus f(1)\rangle = |1\rangle|1 \oplus 0\rangle = |1\rangle|1\rangle . \quad (10.48)$$

Diese Prozesse können durch ein alternatives CNOT-Gatter, das ACNOT, beschrieben werden. Das Schaltqubit ist wiederum durch das zweite Qubit realisiert, das erste Qubit dient als Kontrollqubit. Die Schaltbedingung ist dann erfüllt, wenn das erste Qubit den Wert Null aufweist.



**Abbildung 10.1:** Flußdiagramm des Deutsch-Jozsa-Algorithmus, angewendet auf das 2D-Acetylen-Modell. Die Quantengatter sind farbig nach Qubits kodiert, blau korrespondiert mit dem ersten, violett mit dem zweiten Qubit. Ebenfalls farbig gekennzeichnet sind die unterschiedlichen Funktionen  $f$  und die durch  $U_f$  erzeugten Zustände. Weitere Erläuterungen befinden sich im Text.

Die Quantengatter, die nach obiger Analyse die Rolle des Orakels  $U_f$  wahrnehmen können, sind bereits in Abschnitt 9.3 berechnet worden. Sie sind phasenkorrigiert und global und damit bestens zum Einsatz in Algorithmen geeignet. Die anschließende Hadamard-Transformation im ersten Qubit, die dafür sorgt, daß im ersten Qubit vor dem Meßprozeß ein reiner Zustand  $|0\rangle_S$  oder  $|1\rangle_S$  vorliegt, ist ebenfalls phasenrichtig optimiert worden. Der abschließende Meßprozeß im ersten Qubit wird durch eine rechnerische Projektion auf die Qubitbasiszustände simuliert.

Der komplette Ablauf des Deutsch-Jozsa-Algorithmus ist in Abbildung 10.1 zusammengefaßt grafisch dargestellt. Dabei wurden die Quantengatter farbig kodiert: Blau bezieht sich auf Operationen im ersten Qubit, violett auf Quantengatter im zweiten Qubit. Die vier verschiedenen Orakelfunktionen bzw. die dadurch erzeugten Zustände sind durch verschiedenfarbige Umrandungen der Quantengatter markiert.

Die Güte der Realisierung des Deutsch-Jozsa-Algorithmus ist nach Quantengattern aufgeschlüsselt in Tabelle 10.1 dargestellt. Die oberen zwei Abschnitte der Tabelle geben die Projektion der tatsächlich erzeugten Zustände auf die theoretisch erwarteten Zustände an. Die Fehlerfortpflanzung in den Quantengattern wurde berücksichtigt.

Die Meßwahrscheinlichkeiten im untersten Abschnitt wurden durch Projektionen auf die einzelnen Qubitbasiszustände und anschließende Summation ermittelt. Die prozentuale Gesamtprojektion wurde anschließend auf Eins normiert. So kommt es, daß die Wahrscheinlichkeit einer richtigen Messung höher liegt als die Projektion der letzten Hadamard-Transformation im ersten Qubit. Dieses Vorgehen wird verständlich, wenn man sich klar macht, daß es sich in der Praxis um eine Ensemble-Messung handelt, bei der relative Signalstärken miteinander verglichen werden.

**Tabelle 10.1:** Güte des Deutsch-Jozsa-Algorithmus, aufgeschlüsselt nach Quantengattern. In mindestens 94.28% aller Fälle kann korrekt zwischen konstanten und balancierten Funktionen unterschieden werden. Weitere Erläuterungen befinden sich im Text.

Gatter	Population / %				
	allgemein	$f_1$	$f_2$	$f_3$	$f_4$
NOT	99.62				
Hadamard <sub>B</sub>	98.59				
Hadamard <sub>S</sub>	95.12				
$U_f$		92.93	89.28	93.05	91.40
Hadamard <sub>S</sub>		89.06	86.30	91.57	86.80
Messung korrekt		97.73	98.46	99.12	94.28
Messung falsch		2.27	1.54	0.88	5.72

In mindestens 94.28% aller Fälle wird korrekt zwischen einer balancierten oder einer konstanten Funktion  $f$  unterschieden. Vor dem Hintergrund einer Ensemble-Messung bedeutet dies, daß *mit Sicherheit* zwischen den beiden Funktionstypen unterschieden werden kann. Die erfolgreiche Realisierung des Deutsch-Jozsa-Algorithmus mittels Molekularem Quantencomputing unterstreicht auf eindrucksvolle Weise das Potential dieser neu entwickelten Methode. Prinzipiell ist es möglich, jeden beliebigen Algorithmus aus den mit OCT berechneten, phasenrichtigen und globalen Quantengattern aufzubauen.



# 11

## Verluste und Dekohärenz

In diesem Kapitel wird der Frage nach einer praktischen Realisierbarkeit von Molekularem Quantencomputing nachgegangen. Daß prinzipiell die Deutsch-Anforderungen an einen Quantencomputer bei dieser neu entwickelten Methode erfüllbar sind, wurde in den vorangegangenen Kapiteln allgemein dargelegt und explizit am Acetylen-Molekül vorgeführt.

Dennoch müssen weitere Fragestellungen zum Thema Quantencomputing diskutiert werden, um das Bild abzurunden. Welchen Einfluß besitzen beispielsweise die durch unvollkommene Quantengatter auftretenden Fehler auf einen Rechengang? Welcher Natur sind sie? Kann aus ihnen eventuell sogar Nutzen gezogen werden?

Ein weiteres Schlüsselthema bei jedem Realisierungsansatz ist Dekohärenz. Mögliche Quellen und Auswirkungen sollen in diesem Kapitel ebenfalls untersucht werden.

### 11.1 Verluste durch unvollkommene Quantengatter

Die erste mögliche Fehlerquelle bei Molekularem Quantencomputing entsteht durch eine fehlerhafte Präparation des Anfangszustandes  $|0\rangle_n$ .

Anfänglich sind die Schwingungszustände von Molekülen gemäß einer Boltzmannverteilung besetzt, wenn es sich bei Raumtemperatur auch nur um niederenergetische Vibrationsniveaus handelt. Dennoch kann sicherlich nicht behauptet werden, mit einem einzigen optimierten Laserpuls die Zustandsverteilung in einer Normalmode perfekt in den Schwingungsgrundzustand zu transferieren. Hierzu wären Kühlungsmechanismen erforderlich<sup>1</sup>.

Bei genauerer Betrachtung stellt sich indes heraus, daß ein kompletter Populationstransfer in den Zustand  $|0\rangle_n$  auch gar nicht erforderlich ist. Entscheidend ist vielmehr die Tatsache, daß alle Zustände, die zum Qubitbasissystem gehören, korrekt präpariert sind, sprich alle anderen Qubitbasiszustände, die nicht dem  $|0\rangle_n$ -Zustand entsprechen, unbesetzt vorliegen. Im 2D-Modell des Acetylens bedeutete dies beispielsweise, daß die Zustände  $|01\rangle$ ,  $|10\rangle$  und  $|11\rangle$  unbesetzt sein müssen, während der Zustand  $|00\rangle$  besetzt sein soll.

---

<sup>1</sup>Mechanismen zum Kühlen von Molekülen sind im übrigen in dieser Gruppe entwickelt worden, siehe [28]

Ob und wieviel Population in höher liegenden Zuständen außerhalb des Qubitsystems vorhanden ist, ist weitgehend unerheblich, da die verwendeten Laserpulse höchst zustandsselektiv arbeiten. Auf sie zeigen die für andere Übergänge optimierten Laserpulse praktisch keinerlei Wirkung, eine Verunreinigung des Rechenprozesses ist durch sie nicht zu befürchten.

Wie viele Moleküle auf diese Weise richtig präpariert sind, hat also nur einen unmittelbaren Einfluß auf die Signalstärke des Rechengvorganges, nicht aber auf seine Fehlerbehaftung.

Die bei Anwendung der Quantengatter auftretenden Fehler liegen im Bereich von 1-10%. Der Mechanismus, der zu diesen - je nach Qubitsystem - doch teilweise noch recht hohen Fehlern führt, ist meist eine nicht in den Zielzustand der Optimierung zurück transferierte Obertonanregung, also eine Anregung in Zustände außerhalb des Qubitsystems und damit außerhalb des Rechenraumes.

In nachfolgenden Rechenschritten gilt für diese das gleiche Argument wie oben im Falle der fehlerhaften Zustandspräparation: Sie stören eine weitere Rechnung nicht, es reduziert sich letztlich nur die Signalstärke beim Auslesevorgang nach Ablauf eines Algorithmus.

Bei Quantengattern, die auch Fehler innerhalb des Qubitsystems verursachen, liegt der Fall natürlich ungünstiger. Hier kann aber durch sorgfältige Optimierungsarbeit, insbesondere durch gezielte Verwendung der Übergangsunterdrückung, weitgehend Abhilfe geschaffen werden.

Genauere Untersuchungen am Acetylen-Modell haben gezeigt, daß es einzelne bestimmte Zustände außerhalb des Qubitsystems sind, in denen sich die Population nach fehlerhaften Rechenschritten sammelt. Diese Schwingungsniveaus dienen gewissermaßen als "Fehlerreservoir". Im Prinzip ist es daher möglich, die Größe der Fehler dort zu detektieren, und zwar ohne das tiefer liegende Qubitsystem zu stören (siehe auch Abschnitt 9).

Abschließend soll abgeschätzt werden, wie viele Qubitoperationen theoretisch mit den bisherigen Quantengattern nacheinander im Experiment durchführbar wären. Zur Natur der Fehler wird angenommen, daß 90% der Anfangspopulation sich im richtigen Zustand befindet und weitere Fehler nur außerhalb des Qubitsystems auftreten.

Es werden Normalbedingungen des Druckes und der Temperatur zugrunde gelegt sowie ein realistisches Wechselwirkungsvolumen des Laserpulses mit dem Gas. Es befinden sich etwa  $7.61 \cdot 10^{16}$  Moleküle im richtigen Anfangszustand. Um nach einem Rechenprozeß noch ein gutes Signal erhalten zu können, sind noch etwa  $10^9$  Moleküle erforderlich [72]. Dies kann durch verfeinerte Meßmethoden auf  $10^6$  Moleküle verbessert werden.

Mit den bisherigen Quantengattern könnten demnach bereits zwischen 200 Operationen (bei 10% Fehler pro Schritt) und 2500 Nacheinanderschaltungen (bei 1% Fehler) realisiert werden. Für die meisten Quantenalgorithmien wäre dies bereits ausreichend.

Deutlich wird hierbei der Vorteil von Quantencomputing in einem Ensemble gegenüber Quantencomputing mit Einzelteilchen. Im letzteren Fall sind an die Genauigkeit der Quantengatter erheblich höhere Anforderungen (Genauigkeit  $\geq 99.998\%$ ) zu stellen.

Nicht zuletzt wegen dieser in einigen Fällen scharfen Anforderungen an Rechengenauigkeiten sind bereits sogenannte *fehlerkorrigierende Codes* entwickelt worden, die die mangelnde Güte von Quantengattern zumindest teilweise kompensieren können [59, 51].

## 11.2 Dekohärenz

### 11.2.1 Zeitentwicklung von Superpositionszuständen

Generell kann die zeitliche Entwicklung eines Eigenzustandes gemäß

$$|\Psi(t)\rangle = |\psi_0\rangle e^{-i\omega t} \quad (11.1)$$

beschrieben werden. Seine Zeitabhängigkeit ist per definitionem nur trivialer Natur. Es ändert sich nur seine Phase, also seine Orientierung im Zustandsraum, nicht aber die Gestalt des Eigenzustandes. Entsprechend gilt für die Detektionswahrscheinlichkeit eines Eigenzustandes

$$||\Psi(t)\rangle|^2 = \langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle = \langle\psi_0|\psi_0\rangle \quad (11.2)$$

bzw. an jedem einzelnen Punkt des Zustandsraumes

$$\psi_0^* \psi_0 . \quad (11.3)$$

Wie verhält es sich nun aber mit Superpositionszuständen aus mehreren Eigenzuständen? Bei dieser Fragestellung liegt sofort der Gedanke an das Zerfließen von Wellenpaketen nahe, womit der Zusammenhang dieses Abschnitts zum Dekohärenzproblem hergestellt ist.

Die einfachsten Superpositionszustände, die beim Acetylen-Modell bereits von Bedeutung waren, sind die Hadamard-Zustände und Bell-Zustände. Nach ihrer Präparation wurde ihre zeitliche Entwicklung ohne Laserfeld weiter beobachtet. Zwei Beispiele dafür sind in Abbildung 11.1 gezeigt.

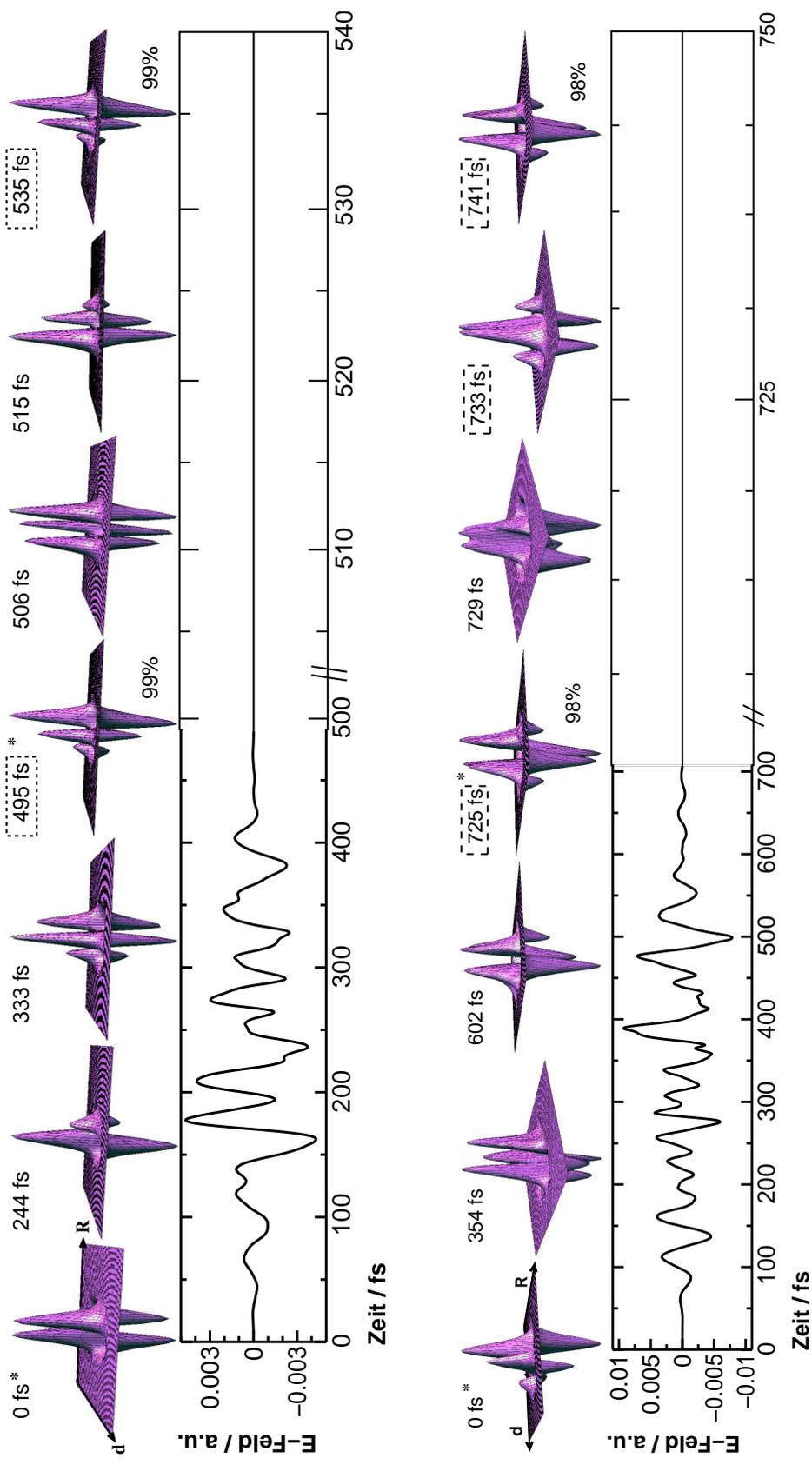
Im oberen Teil der Abbildung handelt es sich um die Präparation und darauffolgende zeitliche Entwicklung des Hadamard-Zustandes

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |01\rangle) . \quad (11.4)$$

Dargestellt sind Schnappschüsse der Entwicklung des Realteiles von  $|\Psi(t)\rangle$ . Nach der erfolgreichen Präparation des Zustandes bleibt die Wellenfunktion räumlich in gewisser Weise fixiert. Die Knoten der Wellenfunktion verbleiben praktisch an derselben Stelle, nur die Amplituden verändern sich. Es kann keine typisch Wellenpaket-artige Wanderbewegung des Superpositionszustandes oder gar ein Zerfließen festgestellt werden.  $||\Psi(t)\rangle|^2$  kehrt ca. alle 40 fs wieder. Dies ist durch die Umrandung der entsprechenden Zeitangaben in der Abbildung verdeutlicht. Nach 20 fs wird ein anderer, durch seine Symmetrie ebenfalls ausgezeichneter Zustand passiert.

Ganz ähnlich verhält es sich beim zweiten Beispiel in Abb. 11.1 unten. Dargestellt sind die Präparation und anschließende zeitliche Entwicklung des Bellzustandes

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle + |11\rangle) . \quad (11.5)$$



**Abbildung 11.1:** Zeitliche Entwicklung von Superpositionszuständen während und nach einem Laserpuls. Dargestellt sind Schnappschüsse des Realteiles der Wellenfunktion  $\Psi(t)$ . Räumlich bleibt die Wellenfunktion auf fest umgrenzte Bereiche beschränkt,  $\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle$  kehrt in regelmäßigen Abständen zurück, was durch die Kästchen um die Zeitangaben herum zum Ausdruck gebracht wird.

oben: Übergang  $|00\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |01\rangle)$

unten: Übergang  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |10\rangle) \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle + |11\rangle)$

Auch hier wird eine lokale Stationarität der Wellenfunktion bzw. ihrer Knoten gefunden. Die Rückkehrzeit von  $|\Psi(t)\rangle^2$  ist mit ca. 8 fs sehr kurz, weshalb auch zwei Entwicklungszyklen dargestellt worden sind. Nach 4 fs und 12 fs wird ebenfalls ein hochsymmetrischer Zustand passiert.

Theoretisch kann die zeitliche Entwicklung dieser Superpositionszustände gleichfalls berechnet werden. Für jeden Punkt des Zustandsraumes sei  $\Psi(t)$  durch einen Ausdruck der folgenden Form beschreibbar:

$$\Psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1(t=0) e^{-i\omega_1 t} + \psi_2(t=0) e^{-i\omega_2 t}) \quad (11.6)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \psi_1 (\cos(\omega_1 t) - i \sin(\omega_1 t)) + \psi_2 (\cos(\omega_2 t) - i \sin(\omega_2 t)) \right). \quad (11.7)$$

$|\psi_1\rangle$  und  $|\psi_2\rangle$  seien zum Zeitpunkt  $t=0$  reell, ebenso auch  $|\Psi(t=0)\rangle$ . Damit der gleiche Zustand zu einem späteren Zeitpunkt identisch vorliegen kann, müssen die Imaginärteile des obigen Ausdruckes verschwinden. Dies ist genau dann erfüllt, wenn gilt

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{n}{m} \quad \text{mit } n, m \in \mathcal{N}, \quad (11.8)$$

wenn also das Verhältnis der Eigenfrequenzen beider Zustände eine rationale Zahl ist. Dies ist zwar nicht zwingend der Fall, man kann dieser Situation allerdings beliebig nahe kommen.

Besser berechenbar ist die zeitliche Entwicklung von  $|\Psi(t)|^2$ :

$$|\Psi(t)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 e^{-i\omega_1 t} + \psi_2 e^{-i\omega_2 t}) \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 e^{i\omega_1 t} + \psi_2 e^{i\omega_2 t}) \quad (11.9)$$

$$= \frac{1}{2} (\psi_1^2 + \psi_2^2) + \frac{1}{2} \psi_1 \psi_2 (e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} + e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t}) \quad (11.10)$$

$$= \frac{1}{2} (\psi_1^2 + \psi_2^2) + \psi_1 \psi_2 \cos((\omega_2 - \omega_1)t). \quad (11.11)$$

$|\Psi(t)|^2$  kehrt also in periodischen Abständen  $T$  wieder, wobei

$$T = \frac{2\pi}{\omega_2 - \omega_1} = \frac{2\pi}{\Delta\omega} = \frac{h}{\Delta E}. \quad (11.12)$$

Die in der Simulation gefundenen Werte von  $T$  sind in guter Übereinstimmung mit den errechneten.

Der in den Schnappschüssen der Simulationen gefundene zweite hochsymmetrische Zustand wird jeweils zur Zeit  $t = \frac{1}{2}T$  beobachtet. Um welchen Zustand es sich dabei handelt, soll nun geklärt werden. Es gilt

$$\frac{1}{2} T = \frac{\pi}{\Delta\omega}. \quad (11.13)$$

Für die Real- und Imaginärteile der Wellenfunktion ergeben sich die Ausdrücke

$$Re\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1 \cos\left(\frac{\omega_1 \pi}{\omega_2 - \omega_1}\right) + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2 \cos\left(\frac{\omega_2 \pi}{\omega_2 - \omega_1}\right) \quad (11.14)$$

$$Im\Psi = -\frac{1}{\sqrt{2}} \psi_1 \sin\left(\frac{\omega_1 \pi}{\omega_2 - \omega_1}\right) - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_2 \sin\left(\frac{\omega_2 \pi}{\omega_2 - \omega_1}\right). \quad (11.15)$$

Mit Hilfe der Beziehungen

$$\cos(x) = \cos(x + \pi) \quad \text{und} \quad \sin(x) = -\sin(x + \pi) \quad (11.16)$$

sowie der Beziehung zwischen den Argumenten der Winkelfunktionen

$$\frac{\omega_1 \pi}{\omega_1 - \omega_2} - \frac{\omega_2 \pi}{\omega_1 - \omega_2} = -\pi \quad (11.17)$$

ergibt sich für den gesuchten Zustand:

$$Re\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2) \cos\left(\frac{\omega_1 \pi}{\omega_2 - \omega_1}\right) \quad (11.18)$$

$$Im\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 - \psi_2) \sin\left(\frac{\omega_1 \pi}{\omega_2 - \omega_1}\right). \quad (11.19)$$

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß ein Zerfließen der Qubitzustände nicht zu befürchten ist. Es sind auch keine refokussierenden Pulse von Nöten wie beispielsweise bei NMR-Experimenten, da sich die Zustände stets von selbst wieder zusammenziehen. Eine für verschiedene Superpositionszustände unterschiedliche Phasenentwicklung wirft zwar experimentelle Unwegbarkeiten auf, diese kommen aber generell in allen Realisierungsansätzen zum Quantencomputing vor, und es gibt keinen Anlaß, eine Methode aufgrund der Phasenentwicklung einer anderen vorzuziehen. Die Schwingungszustände haben generell eine Lebensdauer im Nanosekundenbereich. Somit ist auch Dissipation (spontaner Übergang in andere Zustände) kein generelles Problem für Molekulares Quantencomputing.

### 11.2.2 Quellen der Dekohärenz

Dekohärenz kommt allgemein dadurch zustande, daß die Zustände quantenmechanischer Systeme nicht exakt von ihrer Umgebung  $E$  isoliert betrachtet werden können [5]. Die Wechselwirkung zwischen Qubitzuständen und ihrer Umgebung kann allgemein durch eine unitäre Zeitentwicklung  $U(t)$  beschrieben werden gemäß

$$|0\rangle|E\rangle \rightarrow |0\rangle|E_0(t)\rangle \quad \text{und} \quad |1\rangle|E\rangle \rightarrow |1\rangle|E_1(t)\rangle. \quad (11.20)$$

Liegt im quantenmechanischen System ein Superpositionszustand vor, so wird durch die Zeitentwicklung  $U(t)$  Verschränkung zwischen dem quantenmechanischen System und der Umgebung erzeugt:

$$(\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle) \otimes |E\rangle \rightarrow \alpha|0\rangle|E_0(t)\rangle + \beta|1\rangle|E_1(t)\rangle. \quad (11.21)$$

In den meisten Fällen unterscheiden sich  $|E_0(t)\rangle$  und  $|E_1(t)\rangle$  mit fortschreitender Zeitdauer zunehmend und enthalten mehr und mehr zueinander orthogonale Anteile. Es fließt ungewollt Information vom quantenmechanischen System in die Umgebung ab. Diese Umgebungswechselwirkung kann also gemäß einem Meßprozeß gedeutet werden, der die in dem Superpositionszustand der Qubits gespeicherte Information zerstört.

In diesem Abschnitt sollen die Umgebungswechselwirkungen beleuchtet werden, die bei Molekularem Quantencomputing zum Entstehen von Dekohärenz beitragen. Das "Umgebungsbad" unserer Qubits besteht hierbei aus intramolekularen Wechselwirkungen sowie aus anderen Molekülen, mit denen Stöße erfolgen können.

Möglicherweise Dekohärenz erzeugende intramolekulare Wechselwirkungen bestehen aus Resonanzen zwischen unterschiedlichen Schwingungsniveaus. Hierbei sind zwei Typen zu unterscheiden: Coriolis- und anharmonische Kopplungen.

Erstere tritt nur bei bestimmten Symmetrievoraussetzungen auf und wird über Molekülrotationen vermittelt. Anharmonische Resonanzen sind hingegen verhältnismäßig häufig in Molekülen anzutreffen, wenn auch seltener in energetisch niedriger liegenden Schwingungsniveaus, da hier das Vibrationsspektrum weniger dicht liegt. Voraussetzung ist eine energetische (quasi-) Entartung der wechselwirkenden Zustände sowie ihre Zugehörigkeit zur gleichen Symmetriegruppe.

Anharmonische Resonanzen konnten im 2D-Acetylenmodell noch nicht genauer untersucht werden, wohl aber liegen erste Ergebnisse diesbezüglich in einem dreidimensionalen Modell vor [68]. Zusätzlich zu der asymmetrischen CH-Streckschwingung und der *cis*-Biegeschwingung wurde die *trans*-Biegeschwingung mit in die Kalkulationen einbezogen (siehe Abb. 4.2). Die Beschreibung dieser dritten Normalmode war zwar mittels einer einzigen Koordinate nicht so exakt durchführbar wie in den bisherigen zwei Fällen. Dies führte zur Verschiebung von Energieniveaus und dadurch zum Auftreten von Resonanzen zwischen Zuständen, die experimentell nicht beobachtet werden können. Die prinzipielle Wirkungsweise von anharmonischen Resonanzen bleibt jedoch unverändert.

Die Zustände (00101) und (00014) sind im dreidimensionalen Modell energetisch nur ca.  $35\text{ cm}^{-1}$  voneinander getrennt. Sie besitzen beide die Symmetrie  $A_2$ , und in ihren Eigenzuständen kann ein Durchmischen der ursprünglich ungestörten Eigenzustände beobachtet werden.

Um den Einfluß dieser anharmonischen Resonanz aufzuklären, wurde der Übergang



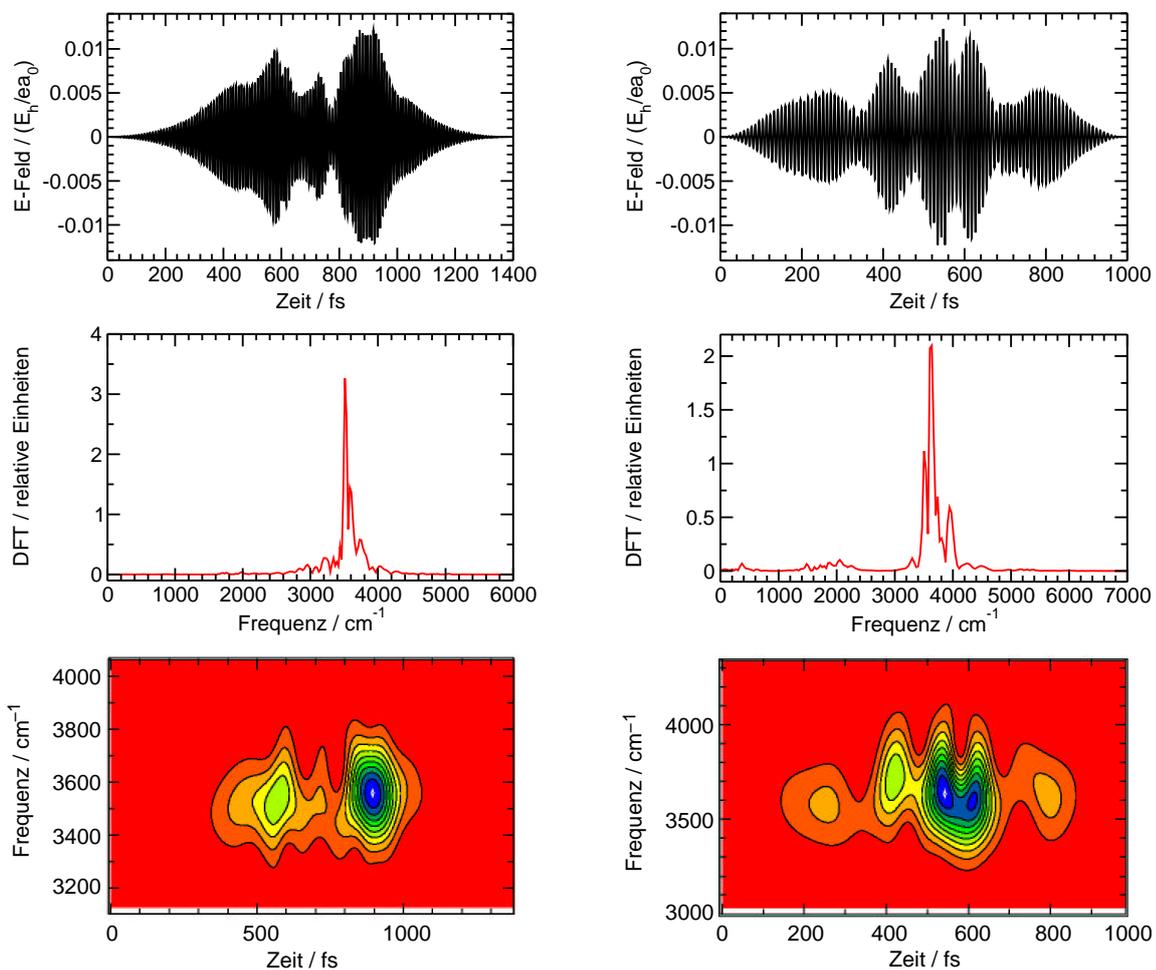
im 2D- und im 3D-Modell optimiert, d.h. einmal in Abwesenheit, das andere Mal in Anwesenheit des resonanten Zustandes (00014). Die gefundenen optimierten Pulse sind vergleichend in Abbildung 11.2 dargestellt.

Die Populationen des Zielzustandes (00101) sind in beiden Fällen gut (2D  $\geq 99.56\%$ , 3D  $\geq 91.91\%$ ). Die Pulscharakteristika sind sehr unterschiedlich. Am deutlichsten wird der Unterschied in der Pulsdauer, die sich im dreidimensionalen Fall von 1400 fs auf 1000 fs verkürzt.

Eine Betrachtung des Mechanismus (siehe Abb. 11.3) erklärt diese Unterschiede: Im 2D Fall ohne Resonanz macht ein Leiter-Schema mit hohen Obertonanregungen bis hin zu

(00501) die Population von (00101) möglich. Im 3D Fall, also beim Vorhandensein einer Resonanz, wird diese aktiv dazu eingesetzt, den Zielzustand (00101) zu bevölkern. Der Mechanismus erscheint wesentlich vereinfacht, was zu einem kürzeren optimierten Puls mit einer klareren Struktur führt.

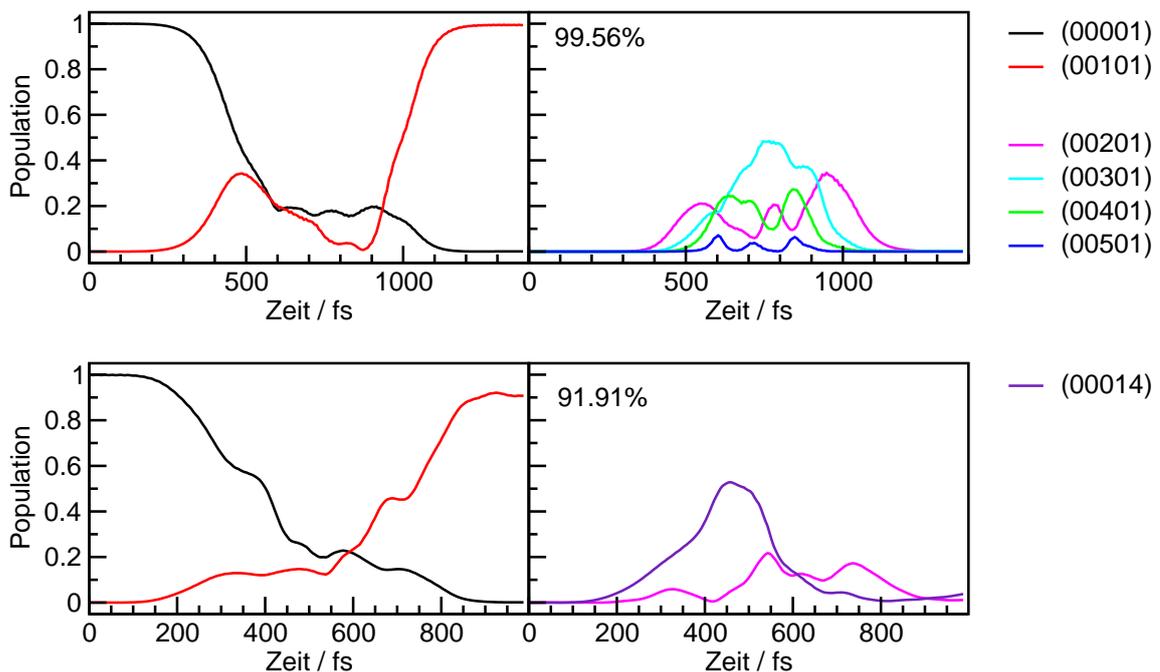
Die Präparation von in Resonanz befindlichen Zuständen ist somit problemlos möglich. Die Population der resonanten Zustände bleibt auch nach Ende des präparierenden Laserpulses bestehen. In Resonanz befindliche Zustände nehmen also bezüglich ihres Verhaltens keinerlei Sonderstatus ein und bilden somit keine echte Quelle für Dekohärenz [69].



**Abbildung 11.2:** Optimierte Laserpulse für den Übergang (00001)  $\rightarrow$  (00101) im 2D- bzw. 3D-Modell des Acetylen.

links: 2D; Population  $\geq 99.56\%$ . Es ist keine Resonanz mit dem Zielzustand vorhanden.

rechts: 3D; Population  $\geq 91.91\%$ . Anharmonische Resonanz mit (00014).



**Abbildung 11.3:** Mechanismus des Überganges (00001) → (00101) im 2D (oben) bzw. 3D Modell (unten). Im 2D-Fall wird eine starke Obertonanregung gemäß eines Leiter-Schemas gefunden. Im 3D-Fall wird die Obertonanregung ersetzt durch eine aktive Rolle des resonanten Zustandes (00014). Dieser einfachere Mechanismus hat einen positiven Einfluß auf die Komplexität des optimierten Laserpulses.

Die zweite mögliche Quelle für Dekohärenz bilden Stöße. Um ihren Einfluß einzuschätzen, wurde eine Abschätzung der Stoßwahrscheinlichkeit durchgeführt. Ausgegangen wurde von einem einfachen Modell, dem eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle und ein kreisförmigen Stoßquerschnitt bei Normalbedingungen zugrunde liegt.

Die Moleküle, die sich in der Wechselwirkungszone mit dem Laserlicht bewegen, tun dies praktisch stoßfrei. Durch Stöße entsteht also auch kein entscheidender Beitrag zur Dekohärenz.

Allerdings offenbart diese Abschätzung ein anderes Problem, das aufgrund der noch geringen Repititionsraten von Kurzzeitlaserpulsen auftritt: Moleküle wandern möglicherweise in nicht unerheblicher Zahl aus der Wechselwirkungszone heraus, was die Anzahl von anwendbaren Quantengattern erheblich reduziert.

Einen Ausweg bietet die Fixierung von Molekülen. Es besteht u.a. die Möglichkeit, speziell hergestellte Makromoleküle auf Oberflächen zu adsorbieren [46, 47, 45]. Die fürs Quantencomputing notwendigen aktiven Schwingungszentren dieser Moleküle wären dann immer noch in der Lage, ihre Schwingungen auszuführen. Alternativ könnten Moleküle in Filme eingebettet werden [14]. Techniken zum Design von sich selbst organisierenden Molekülgruppierungen sind mittlerweile hoch entwickelt und bilden einen Forschungsschwer-

punkt der Nanotechnologie [44, 25].

Rotationen wären in fixierten Molekülen generell auszuschließen, und Dekohärenz aufgrund von Coriolis-Kopplungen wäre vollständig eliminiert. Umgekehrt muß natürlich jede neue Umgebungswechselwirkung sorgfältig auf Dekohärenzphänomene hin untersucht werden.

Als Fazit kann zum Thema Dekohärenz bei Molekularem Quantencomputing festgestellt werden, daß ihr nicht die Rolle eines Kernproblems zufällt. Anharmonische Resonanzen sind kontrollierbar, Stöße treten praktisch nicht auf. Das größere Problem stellen zu geringe Reptitionsraten bei Laserpulsen und damit ein Abwandern der Moleküle aus der Wechselwirkungszone dar, das es durch eine verbesserte Technik oder aber durch eine Fixierung der Moleküle zu lösen gilt.

# 12

## Zusammenfassung und Ausblick

Diese Dissertationsschrift zeichnete die Entwicklung eines neuen Realisierungsansatzes zum Quantencomputing nach. Bei der vorgestellten Variante des Molekularen Quantencomputings in einem Ensemble werden die Qubits über Molekülschwingungen definiert. Jede Normalmode kann dazu dienen, durch zwei verschiedene ihrer Anregungsgrade ein Qubit zu kodieren. Als Quantengatter dienen geformte Femtosekunden Laserpulse im Infrarot, die mittels der Optimal Control Theorie berechnet werden können.

Als Modellsystem für die vorliegenden Untersuchungen diente das Acetylenmolekül, dessen Potentialfläche und Dipolmomentvektorfeld mittels *ab initio* Methoden im Rahmen dieser Arbeit berechnet worden sind. Es werden somit alle Informationen über molekulare Charakteristika der elektronischen und der Kernbewegung sowie ihrer Wechselwirkungen in den Untersuchungen berücksichtigt.

Begonnen wurde mit fundamentalen Untersuchungen zur Zustandspräparation in den IR-aktiven Normalmoden von  $C_2H_2$ . Dabei stellte sich heraus, daß bei Einsatz von geformten Laserpulsen eine sehr gute Präparation beliebiger Zustände (Fundamentale, Obertöne und Kombinationsmoden) möglich ist. Eine hochselektive Zustandspräparation war bis dato mit den oftmals in Experimenten verwendeten Fourier-limitierten oder “chirped” Pulsen hingegen nicht realisierbar. Die Detektion von Schwingungszuständen ist mit Standardverfahren der Laserdiagnostik durchführbar, wie z.B. LIF, SEP oder REMPI Spektroskopie.

In einem nächsten Schritt wurden erste logische Operationen untersucht, die noch keine vollständigen Quantengatter darstellten. Hierbei zeigte sich bei allen Schaltprozessen in einem beliebigen Qubit, daß der Zustand eines anderen nicht zu schaltenden Qubits einen Einfluß auf die berechnete optimale Pulsform der Quantengatter besitzt. Dieser Einfluß muß bei der Berechnung von globalen Ein-Qubit-Quantengattern unterdrückt werden. Bei der Berechnung von Zwei-Qubit-Quantengattern ermöglicht dieser Einfluß jedoch das Implementieren einer Bedingung in den Schaltprozeß auf natürliche Weise. Die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Qubits ist bei Molekularem Quantencomputing mittels Molekülschwingungen also eine System-inhärente Eigenschaft. Sie ist elektromagnetischer Natur und wird über die Molekülbindungen vermittelt.

Nach diesen vielversprechenden Anfangsuntersuchungen wurde zur Optimierung globaler Quantengatter das bisher verwendete Optimal Control Funktional zu einem Multi-Target-

Funktional weiterentwickelt und in einen Algorithmus implementiert. Mit seiner Hilfe wurde in zwei verschiedenen Zwei-Qubitsystemen ein kompletter Satz von globalen Quantengattern berechnet. Das energetisch höher liegende Qubitsystem wurde durch ein- bzw. zweifache Anregung der IR-aktiven *cis*-Biegeschwingung und der asymmetrischen CH-Streckschwingung definiert. Das energetisch tieferliegende System wurde durch gar keine bzw. einfache Anregung der IR-aktiven Normalmoden kodiert.

Die erzielten Ausbeuten der Quantengatter erreichten meist Werte von ca. 95% oder mehr, wobei die Optimierungen im energetisch niedriger liegenden System etwas besser durchzuführen waren. In allen Fällen handelt es sich um geformte Laserpulse auf der Femtosekundenzeitskala und damit um ultraschnelle Quantengatter.

Die Komplexität ihrer inneren Struktur kann durch die Berechnung der sog. Maskenfunktion beurteilt werden. Die Maskenfunktionen bilden das direkte Interface zwischen Theorie und Experiment. Mit ihrer Hilfe werden gemäß einem Pixelschema aus ursprünglich Fourier-limitierten Pulsen geformte Laserpulse erzeugt. Die Anzahl der benötigten Pixel liegt deutlich unter denen heutiger Masken von 128 bzw. 640. Allerdings arbeiten diese Masken in anderen optischen Bereichen, Masken im mittleren Infrarot befinden sich noch in der Entwicklungsphase.

Der intramolekulare Mechanismus der Quantengatter kann durch eine intermediäre Ober-tonanregung gemäß einem Leiter-Schema im Molekül beschrieben werden. Gelegentlich ist auch bereits ein direkter Transfer der Population zwischen den Qubitzuständen für den Mechanismus ausreichend.

Um mit den globalen Quantengattern einen Algorithmus zu simulieren und also mehrere Gatter hintereinanderschalten, muß die relative Phase zwischen den Qubits ebenfalls kontrollierbar sein. Bei einigen Quantengattern war dies automatisch der Fall, bei anderen wurde nachträglich eine relative Phasenkontrolle eingeführt. Dadurch konnte die für Qubits und Quantengatter geforderte Basissatzunabhängigkeit erreicht werden.

Als Demonstrationsalgorithmus zum Quantencomputing dient gemeinhin der Deutsch-Jozsa-Algorithmus. Dieser wurde mittels des neuen Molekularen Quantencomputings erfolgreich simuliert. Somit ist der Beweis erbracht, daß es prinzipiell möglich ist, mit Molekularem Quantencomputing in Schwingungsmoden *jeden beliebigen* Quantenalgorithmus zu realisieren.

Abschließend wurden Fragen von Verlusten und Dekohärenz untersucht. Verluste resultieren durch unvollkommene Quantengatter bzw. durch nicht abgeschlossene Rückführung von Population aus den zwischenzeitlich besetzten Schwingungsobertönen. Diese Fehler pflanzen sich jedoch praktisch nicht fort. Sie sammeln sich außerhalb des Rechenraumes und können dort detektiert werden, ohne das Qubitsystem zu stören.

Als mögliche Quellen der Dekohärenz wurden Stöße und anharmonische Kopplungen diskutiert. Stöße sind in ihrer Zahl vernachlässigbar. Anharmonische Resonanzen wurden explizit in einem dreidimensionalen Modell des Acetylens untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß in Resonanz befindliche Zustände genau wie alle anderen Schwingungseigenzustände auch hochselektiv präpariert und kontrolliert werden können. Anharmonische Resonanzen bilden also keine Quelle der Dekohärenz.

In einem Experiment dürften die Hauptherausforderungen vielmehr daraus resultieren, daß

sich Moleküle bei den noch geringen Repetitionsraten der Kurzzeiterlaser aus der Wechselwirkungszone mit dem Laserlicht herausbewegen könnten.

Weitergehende Überlegungen befassen sich deshalb u.a. mit einer Fixierung von Molekülen. Hierzu kämen z.B. elektromagnetische Felder oder einer Fixierung auf Oberflächen in Betracht. Für Untersuchungen dieser Art könnte es erforderlich sein, mit dem Dichtematrixformalismus zu arbeiten.

Das Acetylenmolekül war ein nützliches Modellsystem zur erstmaligen theoretischen Realisierung von Molekularem Quantencomputing mittels Molekülschwingungen. In der Praxis werden aber vermutlich andere Moleküle zum Einsatz kommen, die für den Spektroskopiker günstigere Eigenschaften wie z.B. ein stärkeres Dipolmoment aufweisen. Dies gilt es bei nachfolgenden Untersuchungen zu berücksichtigen, um eine experimentelle Realisierung voranzutreiben.

Eine weitere für den Computerwissenschaftler relevante Fragestellung bezieht sich auf die sog. Skalierbarkeit des verwendeten Systems. Sie beschreibt die Entwicklungsmöglichkeiten von einzelnen Qubitsystemen hin zu größeren Systemen. Ein wesentliches Kriterium bezieht sich hierbei auf den Energieaufwand, der notwendig ist, einer Anzahl von bestehenden Qubits ein weiteres Qubit hinzuzufügen. Dieser Aufwand soll linear in der Anzahl der Qubits verlaufen. Keinesfalls sollte er exponentiell ansteigen.

Bei Quantencomputing mittels Ionen in Paulfallen beispielsweise skaliert die Anzahl der Qubits mit der Anzahl der Ionen  $N$ . Im übrigen ist beim Hinzufügen jedes neuen Ions derselbe Energieaufwand nötig. Analog verhält es sich bei Experimenten mit Hohlraumresonatoren und bei NMR.

Bei unserem Vorschlag des Molekularen Quantencomputings mittels Molekülschwingungen ist das abstrakte Skalierungsverhalten sogar günstiger. Jedes neue Atom, das dem Molekül (mit gleichem Aufwand) hinzugefügt wird, ermöglicht drei weitere Normalschwingungen. Das Skalierungsverhalten ist also  $3N$ .

Damit ist nichts darüber ausgesagt, daß sich auch alle dieser  $(3N-5)$  bzw.  $(3N-6)$  Normalschwingungen gleichermaßen zur Realisierung von Qubits eignen. Entscheidend ist auch die spektroskopische Ausrichtung des Experimentes, beispielsweise Raman- oder IR-Spektroskopie.

Die Anforderungen an die Pulsoptimierungen bei Molekularem Quantencomputing steigen allerdings mit der Zahl der Qubits drastisch (wie  $2^N$ ). Die Quantengatter müssen jedoch nur einmal optimiert werden, danach stehen sie für beliebige Rechenprozesse zur Verfügung. Ein ähnlicher Sachverhalt liegt beim bisher erfolgreichsten Ansatz des Quantencomputings, dem NMR-Quantencomputing, vor. In dieser Hinsicht ist Quantencomputing mittels Ionen in Fallen einfacher, denn für jedes Ion sind die Einqubit-Gatter identisch.

Der Weg zu einer günstigeren Handhabung von Molekularem Quantencomputing führt daher eindeutig hin zu Makromolekülen mit sich wiederholenden Untereinheiten. Beispielsweise sind Systeme denkbar, deren Untereinheiten durch konjugierte CC-Bindungen miteinander verbunden sind. Die Wechselwirkung in jeder Untereinheit und zwischen den Untereinheiten wird wie bisher durch den System-inhärenten Einfluß der Normalmoden aufeinander, der durch die Bindungen im Molekül vermittelt wird, sichergestellt. Insbesondere können kollektive Schwingungen der Untereinheiten als Datenbus in einem sol-

chen Quantennetzwerk fungieren. Alle Untereinheiten und alle Schwingungsmoden haben Zugriff auf dieselbe in der Kollektivschwingung gespeicherte Information.

Untersuchungen zur Aufklärung von Einflüssen verschiedener molekularer Untereinheiten aufeinander und somit zu Möglichkeiten von Informationsflüssen innerhalb eines Moleküls sind aktuell möglich mit Hilfe von mehrdimensionaler Femtosekunden-Korrelations-Spektroskopie [48]. Dabei gewonnene Erkenntnisse könnten sich als wertvoll für Molekulares Quantencomputing erweisen.

Molekulares Quantencomputing mit Hilfe von Molekülschwingungen ist also eine neue, vielversprechende und realistische Methode auf dem Gebiet des Quantencomputings. Die Qubitsysteme sind praktisch dekohärenzfrei und weisen günstige Skalierungseigenschaften auf. Die als Quantengatter agierenden geformten Laserpulse sind ultrakurz und die Gatter damit um ein Vielfaches schneller als in allen bisherigen Ansätzen. Zudem sind sie strukturell einfach. Einer experimentellen Realisierung der neuen Methode ist deshalb überaus hoffnungsvoll entgegenzublicken.

# 13

## Anhang A

### 13.1 Obertonanregung in der cis-Biegeschwingung

#### 13.1.1 Die optimierten Laserpulse

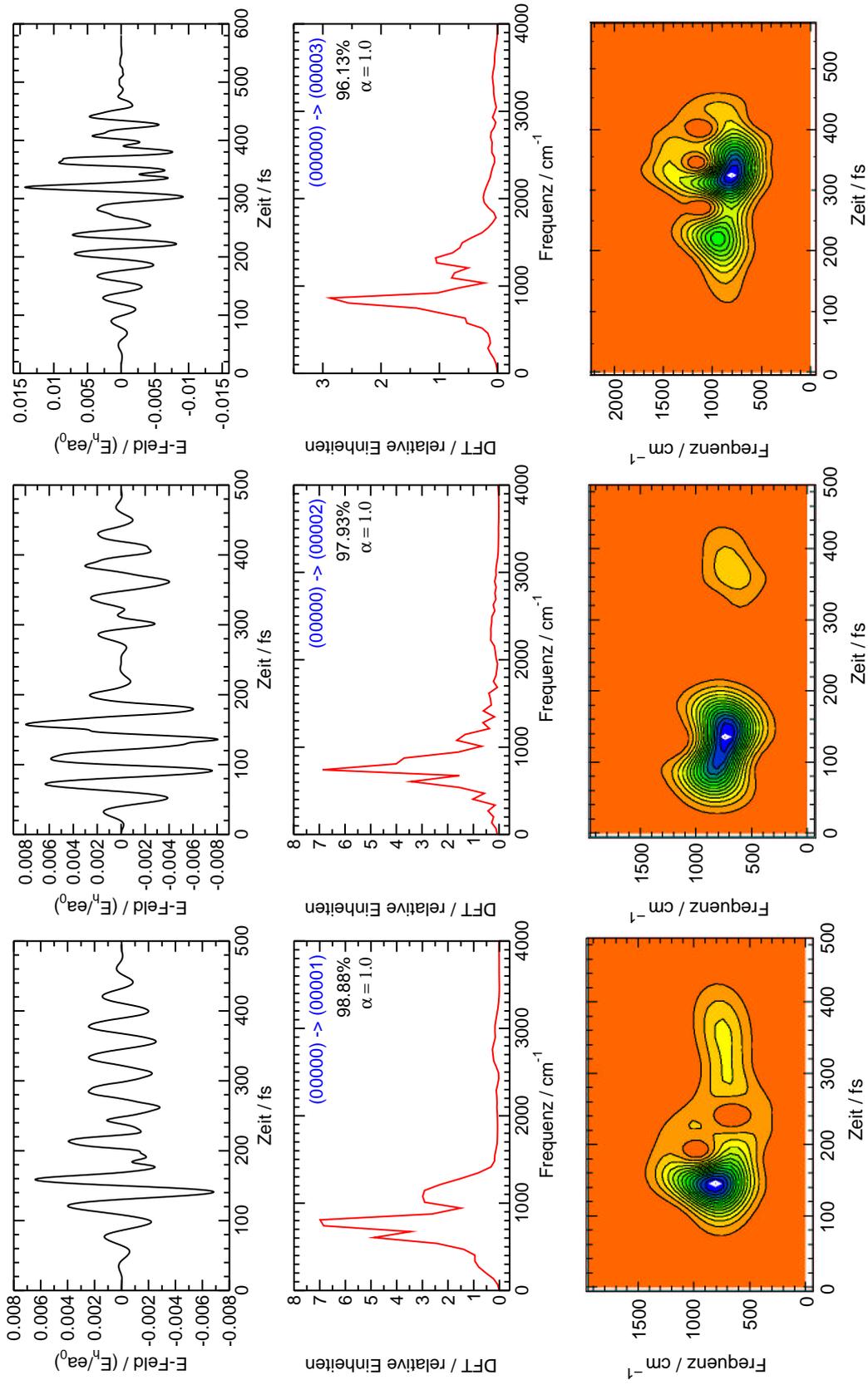
In einem ersten Schritt wurde der schwingungslose Grundzustand (00000) als Startwellenfunktion und die Fundamentalschwingung (00001) als Zielzustand der Optimierung gewählt. Der Startlaserpuls besaß eine sinusförmige Einhüllende ohne Knoten, als Frequenz diente die Energiedifferenz zwischen den beiden Schwingungszustände von ca.  $727 \text{ cm}^{-1}$ .

Der Transfer in die Fundamentale wurde zu 98.88% verwirklicht. Der optimale Puls weist eine Gesamtdauer von 500 fs auf und zeigt eine taillierte Struktur: Es handelt sich also auch hier um einen geformten Laserpuls. Er ist in Abb. 13.1 zusammen mit den übrigen optimalen Pulsen zur direkten Obertonanregung dargestellt. Die maximale elektrische Feldstärke beträgt 0.007 a.u. ( $1.75 \cdot 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ).

Der im Falle der asymmetrischen CH-Streckschwingung so empfindliche Parameter T erweist sich hier als recht robust. Empfindlich reagiert der Optimierungsalgorithmus hingegen auf Variationen des Parameters  $\alpha$ . Der gefundene optimale Wert hierbei ist 1.

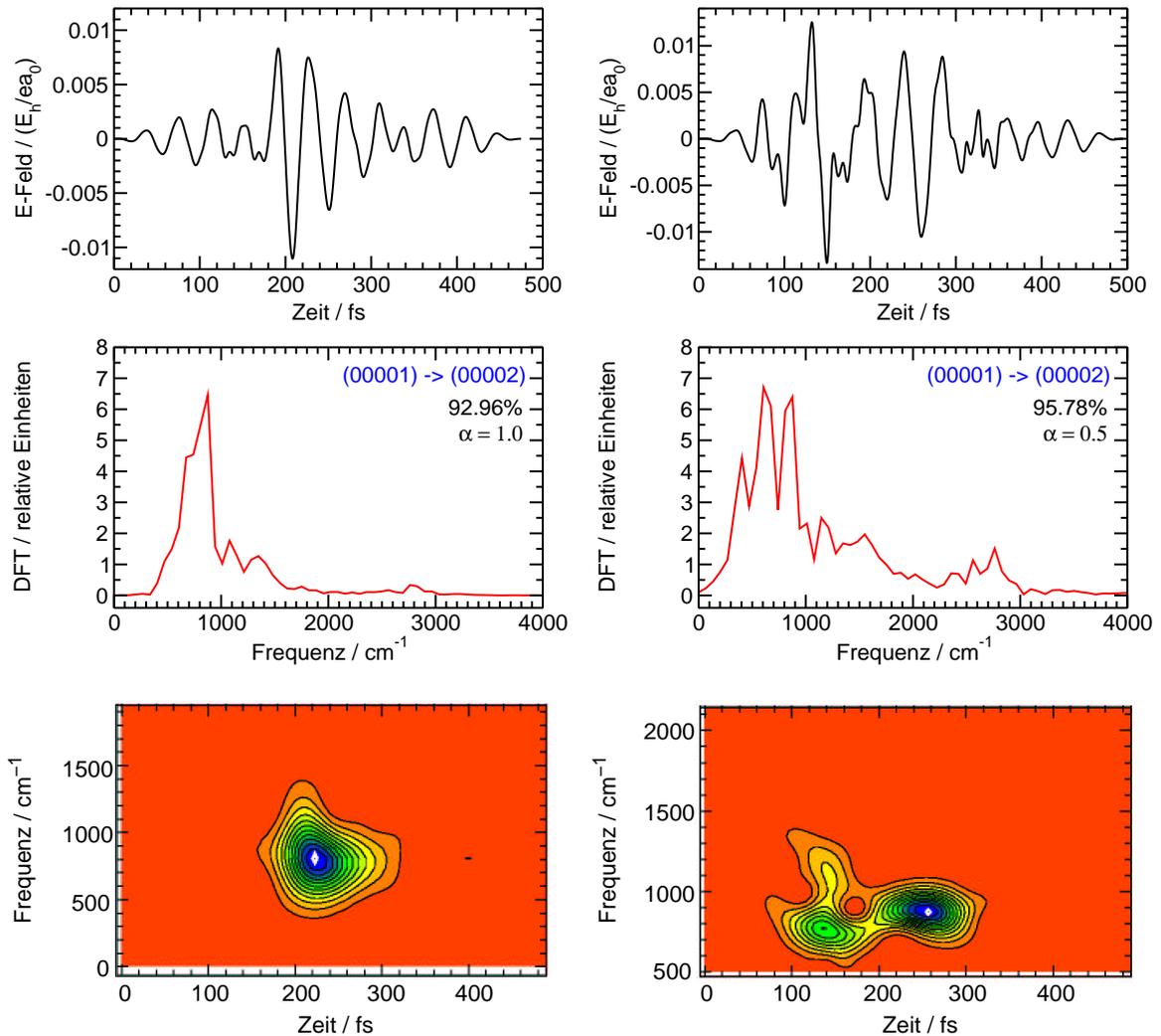
Betrachtet man die Fourier-Transformierte des Laserpulses, so fällt seine sehr hohe Spektrale Breite sofort ins Auge. Nennenswerte Frequenzanteile liegen zwischen  $200 \text{ cm}^{-1}$  und  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Der Hauptfrequenzanteil beträgt ca.  $800 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Sachverhalte sind auch in der FROG-Darstellung gut zu erkennen.

Der Übergang (00000)  $\rightarrow$  (00002) konnte zu 97.93% optimiert werden, die Ausbeute bei (00000)  $\rightarrow$  (00003) betrug 96.13%. Diese Raten sind mit denen in der asymmetrischen CH-Streckschwingung vergleichbar. Die maximale Laserintensität erhöht sich leicht mit zunehmendem Angradungsgrad. Der Parameter  $\alpha$  bleibt unverändert ( $\alpha = 1$ ). Die Pulsdauer erhöht sich nur im Falle des Überganges (00000)  $\rightarrow$  (00003) auf nunmehr 600 fs.



**Abbildung 13.1:** Obertonanregung in der *cis*-Biegeschwingung. Der Mechanismus hierfür ist jeweils das elektrische Feld des geformten Laserpulses sowie das zugehörige Frequenzspektrum. Einen Eindruck von der zeitlichen Frequenzabfolge vermittelt die FROG-Darstellung im unteren Bereich. Weitere Details im Text.

Allen Übergängen gemeinsam ist die hohe spektrale Breite. Die Hauptfrequenzanteile liegen bei  $750\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $870\text{ cm}^{-1}$ , im Falle der Anregung des zweiten Obertones (00003) ist diese also zu höheren Frequenzen hin verschoben, was auf eine starke Wechselwirkung des Lasers mit dem Potential des Moleküls hindeutet. Jedenfalls handelt es sich in beiden Fällen um einen Mehrphotonenprozeß. Der direkte Einphotonenübergang (00000)  $\rightarrow$  (00003) ist zwar theoretisch erlaubt, konnte aber nicht optimiert werden.

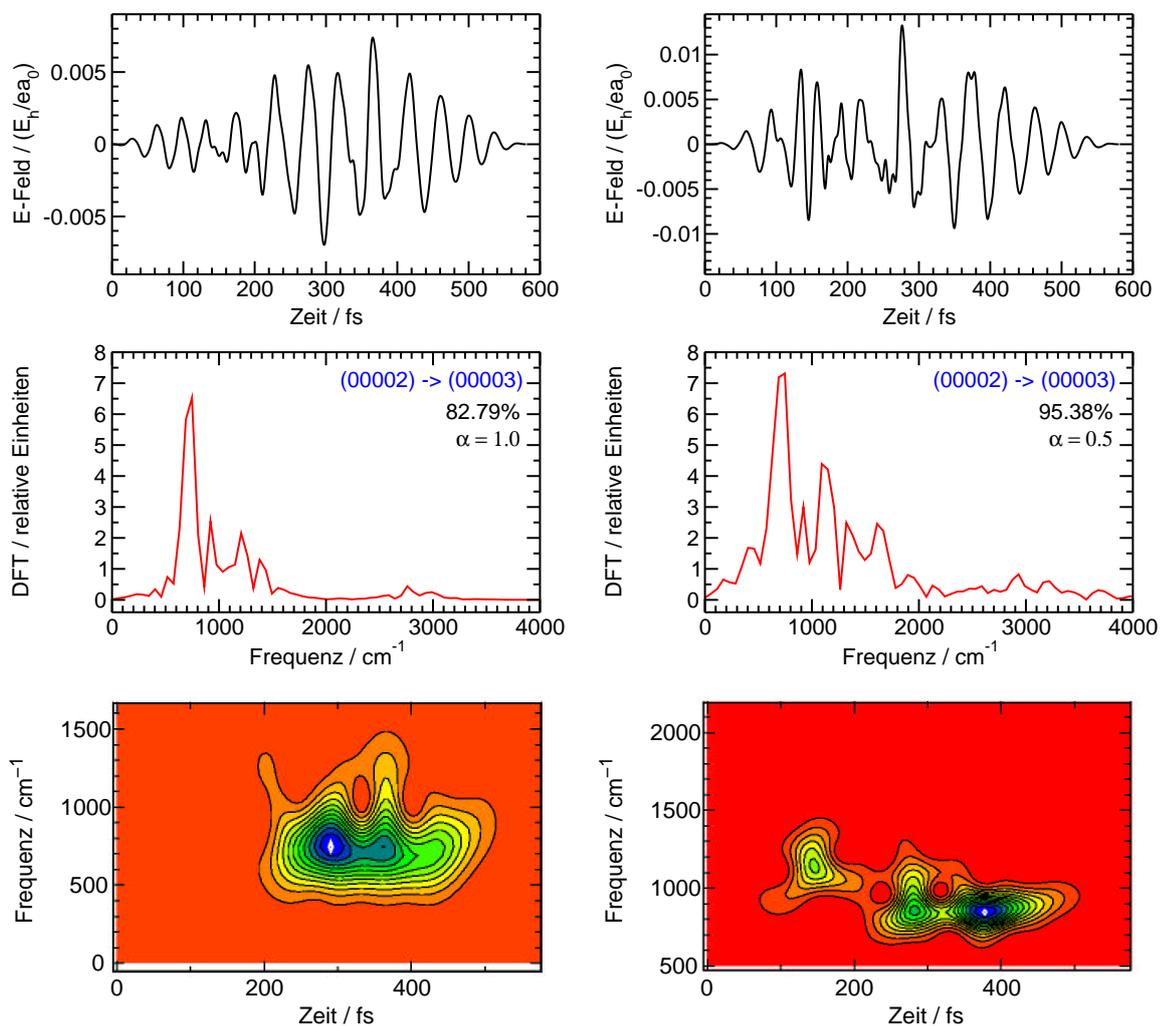


**Abbildung 13.2:** Optimierte Laserpulse für den Übergang (00001)  $\rightarrow$  (00002). Bei gleicher Pulslänge  $T=500\text{ fs}$  wird die bessere Ausbeute bei einem geringeren Wert von  $\alpha$  erzielt. Hierzu ist allerdings ein intensiverer Puls notwendig, der überdies spektral sehr stark verbreitert ist.

Zum Vergleich wurden auch Pulse für eine schrittweise Anregung der Obertöne optimiert. Die optimale Pulsdauer ist im Falle des Überganges (00001)  $\rightarrow$  (00002) 500 fs (s. Abb. 13.2). Eine starke Abhängigkeit zeigt sich bei der Variation von  $\alpha$ . Mit  $\alpha=1.0$

(dem eben noch optimalen Wert) konnten nur 92.96% Population erreicht werden. Mit  $\alpha=0.5$  sind es hingegen 95.78%. Allerdings erhöht sich hierbei die elektrische Feldstärke des geformten Pulses deutlich auf 0.013 a.u., und in der Fourier-Transformierten erkennt man Frequenzanteile bis hin zu  $2900\text{ cm}^{-1}$ . Dies dürfte die Realisierung eines solchen Pulses schwierig, wenn nicht gar unmöglich gestalten.

Die gleiche Tendenz ergibt sich auch beim Übergang  $(00002) \rightarrow (00003)$  bei einer optimalen Pulsdauer von  $T=600\text{ fs}$  (s. Abb. 13.3) und Variation von  $\alpha$ . Ein verhältnismäßig schmalbandiger Puls von geringerer Intensität, aber auch von geringer Ausbeute (82.79%), steht einem sehr intensiven, sehr breitbandigen Puls mit 95.38% Ausbeute gegenüber.



**Abbildung 13.3:** Optimierte Laserpulse für den Übergang  $(00002) \rightarrow (00003)$ . Bei gleicher Pulslänge  $T=600\text{ fs}$  wird die erheblich bessere Ausbeute bei einem geringeren Wert von  $\alpha$  erzielt. Hierzu ist allerdings ein intensiverer Puls notwendig, der überdies spektral sehr stark verbreitert ist, was eine mögliche experimentelle Realisierung erschwert.

Zusammenfassend lassen sich für die Obertonanregung in der *cis*-Biegeschwingung folgende Sachverhalte festhalten: Zur erfolgreichen Anregung mit Ausbeuten von oft mehr als 95% sind geformte IR-Laserpulse im Femtosekundenbereich erforderlich. Die optimierten Pulse sind bezüglich des jeweiligen optimierten Überganges von hoher Selektivität, was einen Populationstransfer von mehr als 50% überhaupt erst ermöglicht.

Die Gesamtpulsdauer  $T$  ist im Falle der *cis*-Biegeschwingung ein unempfindlicher Optimierungsparameter, obwohl es einen optimalen Wert  $T$  durchaus gibt.  $T$  beträgt in allen Fällen zwischen 500 fs und 600 fs. Empfindlich reagiert der Optimierungsalgorithmus allerdings auf Veränderungen des Kontrollparameters  $\alpha$ .

Der Mechanismus der Anregung verläuft in allen Fällen gemäß Leiter-Schema bzw. in Mehrphotonenschritten. Eine direkte Obertonanregung (00000)  $\rightarrow$  (00003) in einem Einphotonenschritt ist zwar prinzipiell erlaubt, konnte jedoch nicht optimiert werden.

Die direkte Obertonanregung mit Hilfe eines einzigen geformten Laserpulses ist der schrittweisen Anregung vorzuziehen: Auf direktem Wege gelang die Realisierung des Überganges (00000)  $\rightarrow$  (00003) zu 96.13%, schrittweise hingegen nur zu  $98.88\% \cdot 95.78\% \cdot 95.38\% = 90.33\%$ .

### 13.1.2 Mechanismen der Obertonanregung

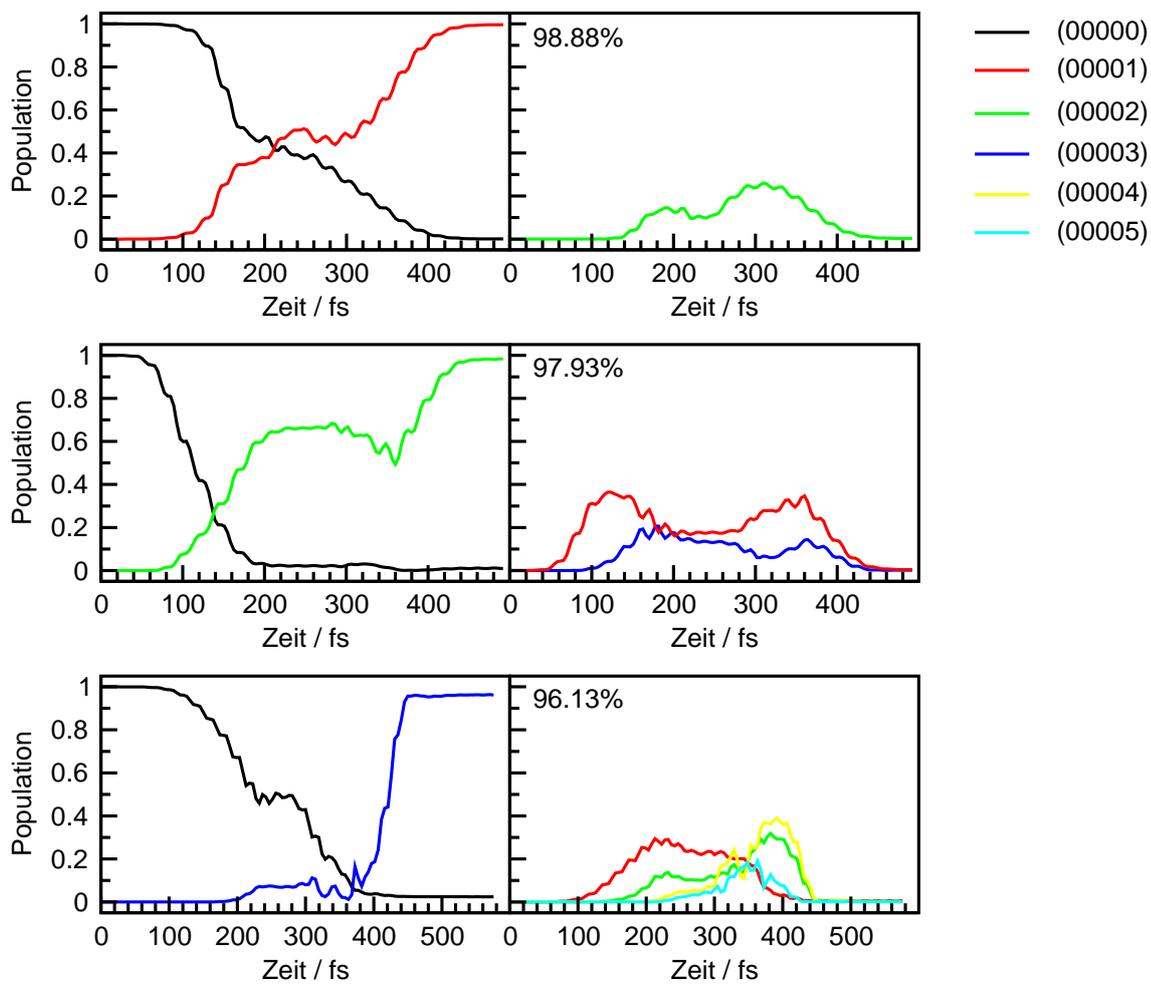
In diesem Abschnitt sollen die Mechanismen der Obertonanregung in der *cis*-Biegeschwingung untersucht werden. Die Vorgehensweise ist dabei dieselbe, wie bei der asymmetrischen CH-Streckschwingung in Absch. 5.2.2 beschrieben.

Die Populationsentwicklung im Falle einer direkten Obertonanregung (00000)  $\rightarrow$  (0000x) ist in Abb. 13.4 dargestellt.

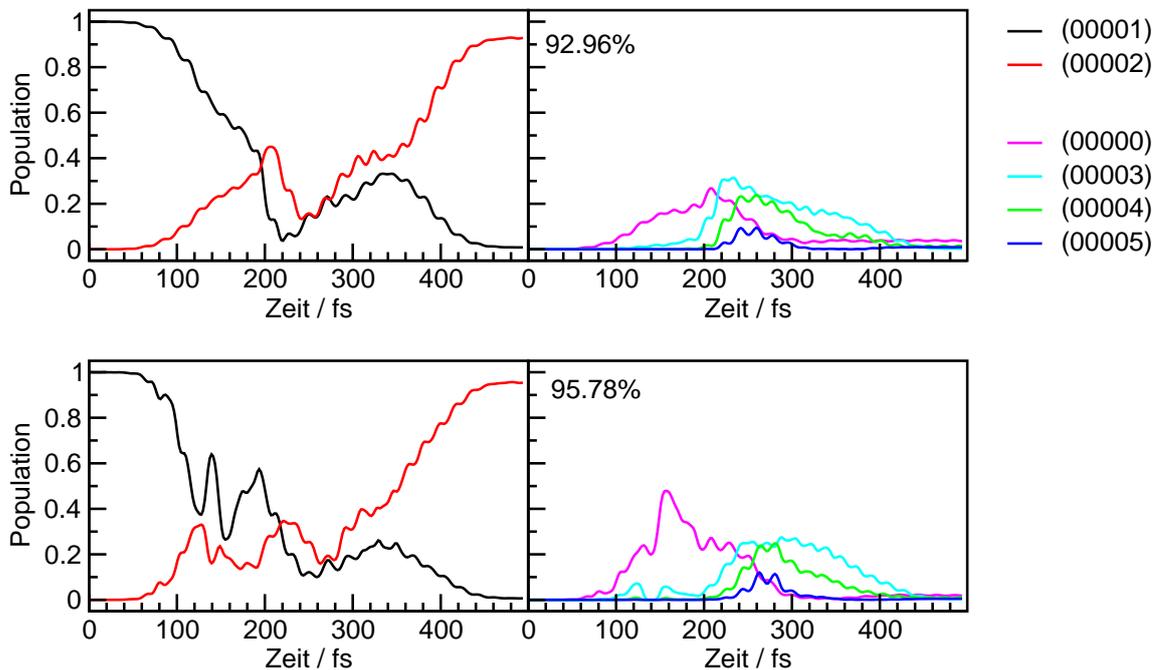
Beim Übergang (00000)  $\rightarrow$  (00001) beginnt die Wechselwirkung mit dem Laserfeld nach ca. 100 fs Wirkung zu zeigen. Der Anfangszustand (00000) wird erst schnell, dann etwas langsamer entleert. Die ersten 140 fs verläuft die Entwicklung des Zielzustandes (00001) spiegelbildlich hierzu. Dann aber wird auch der erste Oberton (00002) intermediär mit bis zu 25% bevölkert. Die Rückführung dieser Besetzung in den Zielzustand (00001) erfolgt ab ca. 300 fs nahezu vollständig, sodaß eine Ausbeute von 98.88% bei dieser Optimierung erreicht wird.

Betrachtet wird nun der Übergang (00000)  $\rightarrow$  (00002). Die Entleerung des Ausgangszustandes (00000) erfolgt hier deutlich früher und schneller. Nach 200 fs ist faktisch keinerlei Population in (00000) mehr vorhanden. Der Aufbau des Zielzustandes erfolgt gemäß einem Leiter-Schema in zwei Stufen. Zur Vollendung der letzten Stufe muß die zwischenzeitlich in den höher liegenden Zustand (00003) gelangte Population wieder nach (00002) zurück transferiert werden.

Beim Übergang (00000)  $\rightarrow$  (00003) ist ebenfalls ein Leiter-Mechanismus festzustellen. Die außerhalb der Hauptleiter liegenden Zustände (00004) und (00005) werden zwischenzeitlich zu knapp 40% bzw. mehr als 20% besetzt. Der endgültige Aufbau der Endpopulation erfolgt sehr schnell innerhalb eines kleinen Zeitfensters von ca. 80 fs. Etwa 150 fs vor Pulsende ist sie bereits erreicht. Die Amplitude des geformten Laserpulses ist allerdings noch nicht sanft abgeklungen, weshalb der Schluß, eine Optimierung bis zu diesem



**Abbildung 13.4:** Populationsanalyse zur Aufklärung der Mechanismen der direkten Obertonanregung in der *cis*-Biegeschwingung. Deutlich erkennbar ist ein Leiter-Mechanismus. Auch energetisch höher als der Zielzustand liegende Zustände werden intermediär besetzt. Oben: Übergang (00000) → (00001) Mitte: Übergang (00000) → (00002) unten: Übergang (00000) → (00003)



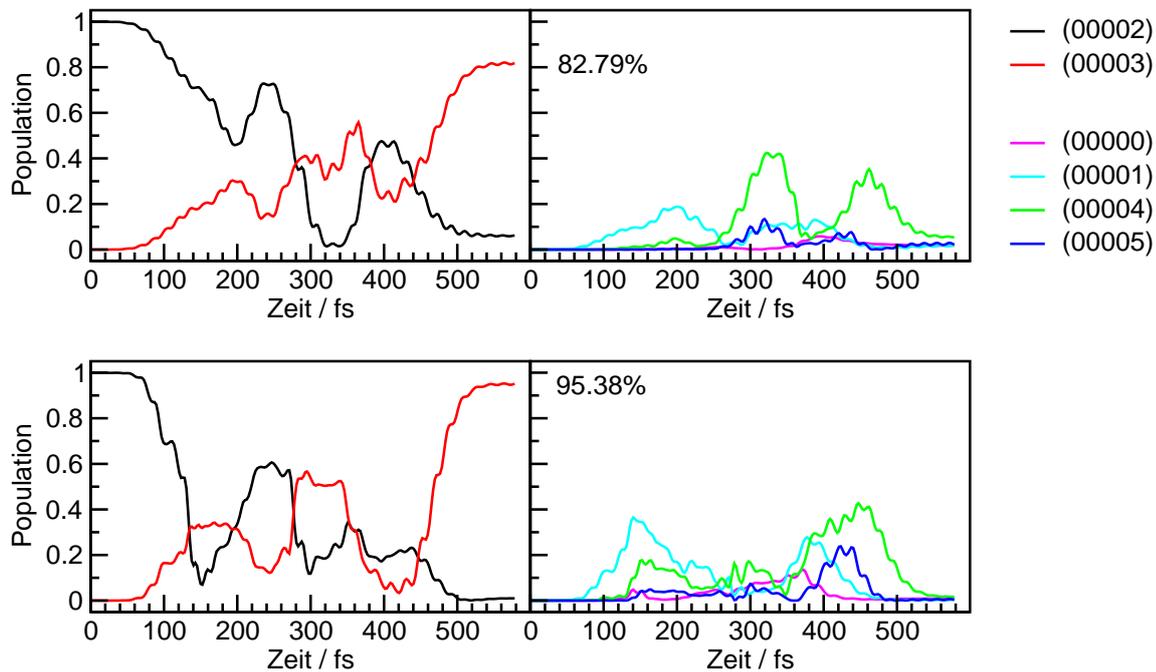
**Abbildung 13.5:** Mechanismus der Optimierung (00001)  $\rightarrow$  (00002). Verglichen werden Pulse gleicher Dauer, aber mit unterschiedlichem Optimierungsparameter  $\alpha$ . Intermediär werden energetisch höher und tiefer liegende Zustände der Progression (0000x) stark besetzt. Allerdings gelingt nur in einem Falle die Rückführung der Population in den gewünschten Zielzustand zufriedenstellend. Oben: Parameter  $\alpha = 1.0$ ; unten: Parameter  $\alpha = 0.5$ .

Zeitpunkt hätte bereits ausgereicht, irreführend ist.

Betrachtet wird nun zum Vergleich der Mechanismus des schrittweisen Überganges (00001)  $\rightarrow$  (00002). Er ist in Abb.13.5 dargestellt. Verglichen werden die Mechanismen der (im obigen Abschnitt vorgestellten) Pulse mit 92.96% bzw. 95.78% Ausbeute, die sich durch ihren Optimierungsparameter  $\alpha$  voneinander unterscheiden. An dieser Anregung sind die Mitglieder der Progression (0000x) vom Grundzustand bis hin zum vierten Oberton (00005) beteiligt. Der Transfer der Gesamtpopulation in den Zielzustand gelingt nur teilweise bzw. zufriedenstellend nur im Falle des niedrigeren Wertes für  $\alpha$ .

Ähnlich verhält es sich auch im Falle der Anregung (00002)  $\rightarrow$  (00003) (s. Abb. 13.6). Der Hauptgrund für die hohen Verluste mit  $\alpha = 1.0$  liegt in der offenbar nicht erfolgten Rückführung der Population aus dem (00004) Zustand, was bei  $\alpha = 0.5$  gelingt und eine bessere Ausbeute von 95.38% nachsichzieht.

Zusammenfassend kann bezüglich der Mechanismen der Obertonanregung in der cis-Biegeschwingung Folgendes festgestellt werden: Die Anregung folgt prinzipiell einem Leiter-Mechanismus. Hierbei werden aber zusätzlich zu den unbedingt erforderlichen Leiterschritten auch energetisch höher als der Zielzustand und/oder energetisch tiefer als der Ausgangszustand liegende Schwingungsniveaus zeitweise bevölkert.



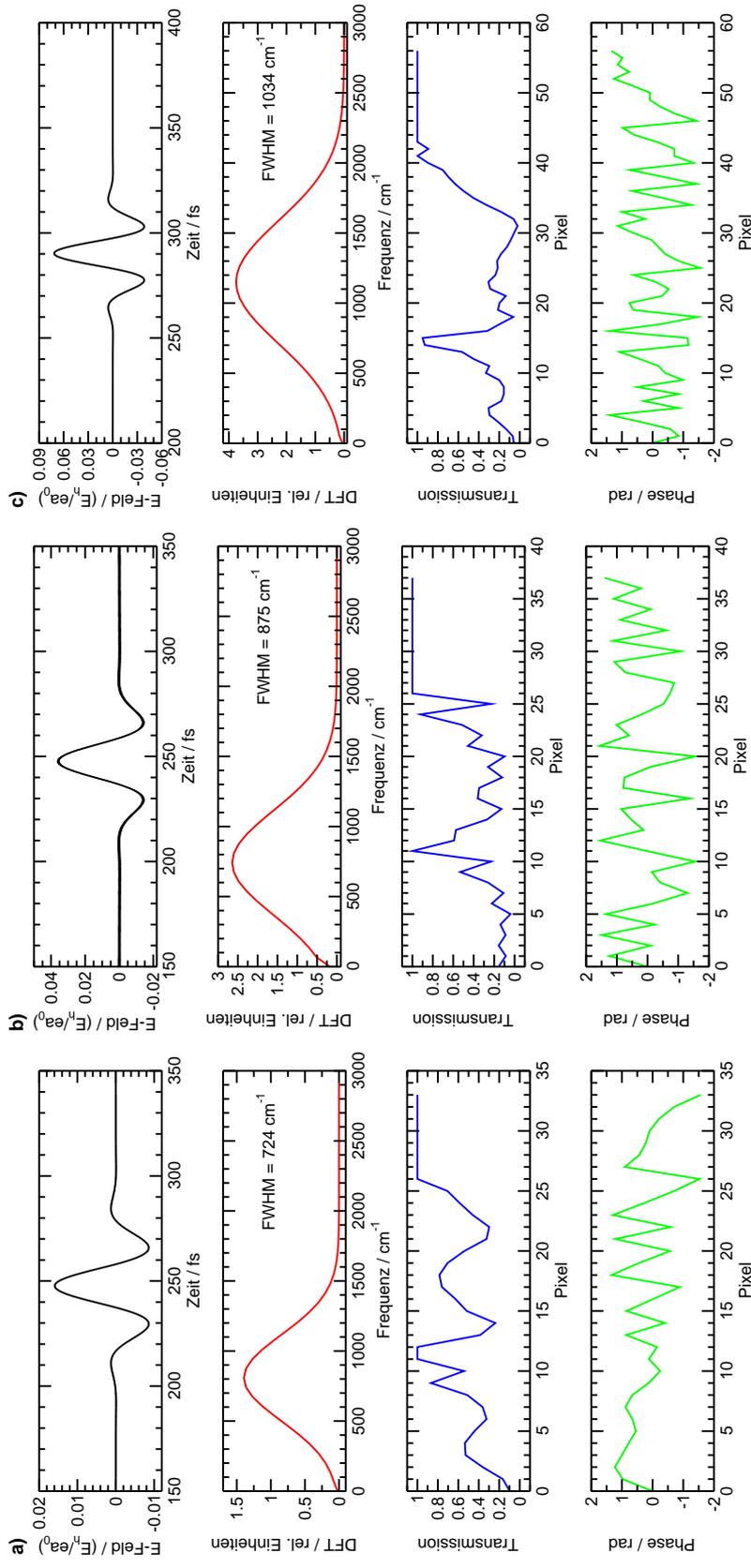
**Abbildung 13.6:** Mechanismus der Optimierung (00002)  $\rightarrow$  (00003). Verglichen werden Pulse gleicher Dauer, aber mit unterschiedlichem Optimierungsparameter  $\alpha$ . Intermediär werden sehr stark energetisch höher und tiefer liegende Zustände der Progression (0000x) besetzt. Entscheidend für den Erfolg einer Optimierung ist die erfolgreiche Rückführung der Population aus den intermediär besetzten Zuständen in den gewählten Zielzustand. Oben: Parameter  $\alpha=1.0$ ; unten:  $\alpha=0.5$ .

Über den Erfolg einer Optimierung entscheidet die Rückführung dieser zusätzlichen intermediär besetzten Zustände auf die Hauptleiter bzw. in den Zielzustand. Die Hauptherausforderung besteht also auch bei der Anregung der *cis*-Biegeschwingung nicht darin, einen Leiter-Prozess zu initiieren, sondern diesen in geeigneter Weise im richtigen Zustand zu beenden.

Somit ist auch plausibel, weshalb bei einer Anregung ausgehend vom schwingungslosen Grundzustand (00000) in höherer Obertöne (0000x) eine Anregung in einem Zuge höhere Ausbeuten erzielt als eine schrittweise Anregung mit mehreren Laserpulsen.

### 13.1.3 Maskenfunktionen der optimierten Laserpulse

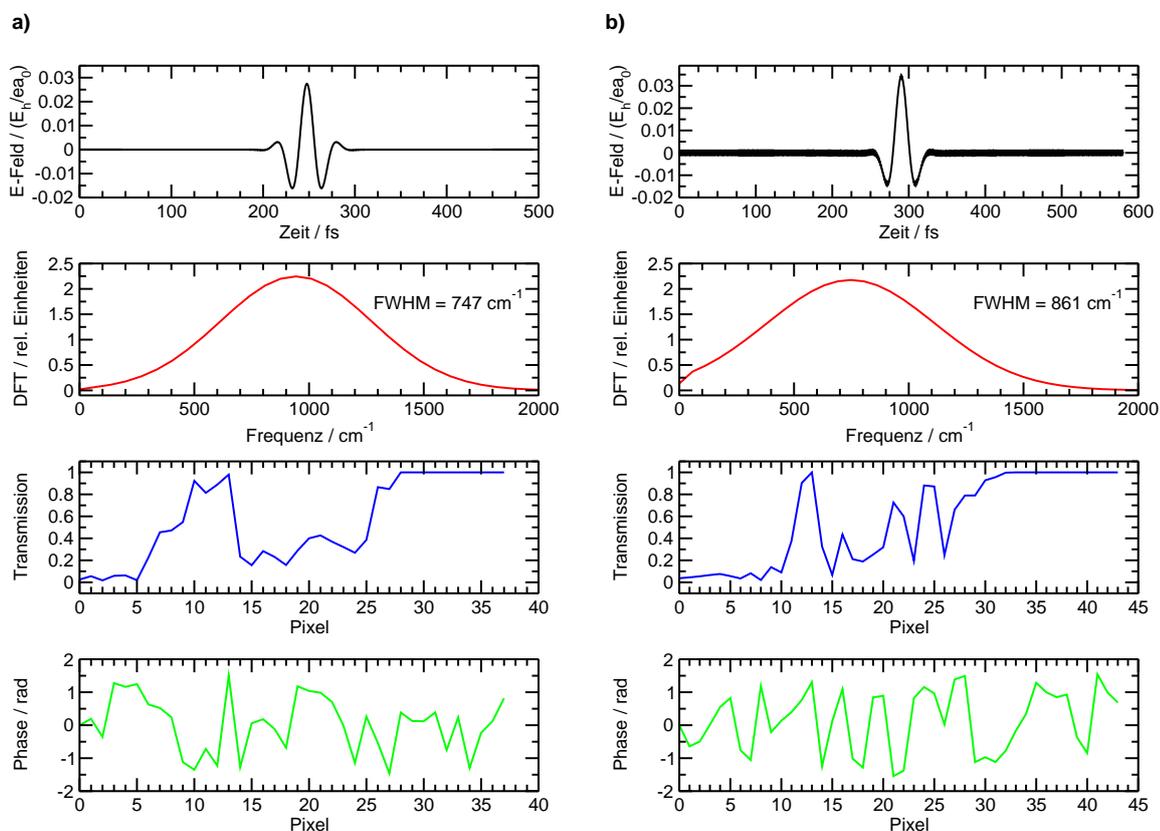
Zur abschließenden Analyse der Obertonanregung in der *cis*-Biegeschwingung von Acetylen werden die Maskenfunktionen der optimierten Pulse berechnet. Zunächst wurden die Maskenfunktionen und experimentellen Ausgangslaserpulse für den Pulsformungsprozess bei der direkten Obertonanregung (00000)  $\rightarrow$  (0000x) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 13.7 dargestellt.



**Abbildung 13.7:** Maskenfunktionen zur Pulserzeugung für die direkte Obertonanregung. Dargestellt ist jeweils in der oberen Hälfte der Grafik der ungeformte Fourier-limitierte Ausgangslaserpuls und sein Frequenzspektrum. Die untere Hälfte stellt jeweils die Maskenfunktionen dar, die sich aus dem Transmissions- und dem Phasenmuster zusammensetzen. (a) Übergang (00000)  $\rightarrow$  (00001); (b) (00000)  $\rightarrow$  (00002); (c) (00000)  $\rightarrow$  (00003)

Man erkennt, daß für alle Realisierungen als Ausgangspunkt sehr kurze Pulse mit nur wenigen Schwingungszyklen benötigt werden. Im Falle (00000)  $\rightarrow$  (00001) handelt es sich um einen Puls von insgesamt 120 fs Dauer, die entsprechende spektrale Halbwertsbreite beträgt  $724 \text{ cm}^{-1}$ . Die spektrale Halbwertsbreite des Pulses ist somit größer als seine Hauptfrequenz! Die innere Struktur des zu formenden Pulses ist allerdings nur wenig komplex, denn bereits 33 Pixel sind für die Maskenfunktion ausreichend.

Zu höheren Anregungen (00000)  $\rightarrow$  (0000x) zeigt sich die Tendenz einer weiteren Verkürzung der Ausgangspulse, was mit einer weiteren Erhöhung der spektralen Breite verbunden ist (s. Abb. 13.7). Die Pixelzahl zur Realisierung der Maskenfunktionen erhöht sich leicht auf bis zu 56, was deutlich unter den heute gängigen Pixelzahlen für Pulsformer liegt.



**Abbildung 13.8:** Maskenfunktionen zur Realisierung der schrittweisen Obertonanregung. (a) Ausbeute des geformten Pulses 92.96%,  $\alpha=1.0$ ; (b) Ausbeute 82.79%,  $\alpha=1.0$ .

Bei der Berechnung der Maskenfunktionen für die schrittweise Obertonanregung entpuppt sich die extrem hohe spektrale Breite im Vergleich zur Hauptfrequenz in einigen Fällen als Hindernis bei der Anpassung einer Gaußfunktion (s. Abb. 13.2 und 13.3). Diese Pulse sind deswegen natürlich nicht physikalisch sinnlos, es bräuchte aber sicherlich mindestens zwei phasengekoppelte verschiedenfarbige Kurzzeitlaser zu ihrer Erzeugung. Die Anpas-

sung einer Gaußfunktion ist nur sinnvoll bei den spektral weniger breiten Pulsen, die allerdings die geringeren Ausbeuten erzielen. Die Ergebnisse sind in Abb. 13.8 dargestellt. Die ermittelten Kenngrößen wie Pulsdauer, spektrale Halbwertsbreite und Pixelzahl der Maskenfunktionen liegen im gleichen Bereich wie im Falle der direkten Obertonanregung. Die mit OCT berechneten Pulse erscheinen prinzipiell realisierbar.



# 14

## Anhang B

**Tabelle 14.1:** Optimierung von Laserpulsen zur Obertonanregung im Acetylen-Molekül. Gezeigt sind die in dieser Dissertation vorgestellten Übergänge, die Populationsrate und wichtige Optimierungsparameter.  $E_{max}$  gibt die maximale elektrische Feldstärke der geformten Pulse an. Die Angabe der FWHM bezieht sich auf die Fourier-limitierten Pulse, aus denen durch Pulsformung die optimierten Pulse gewonnen werden können.

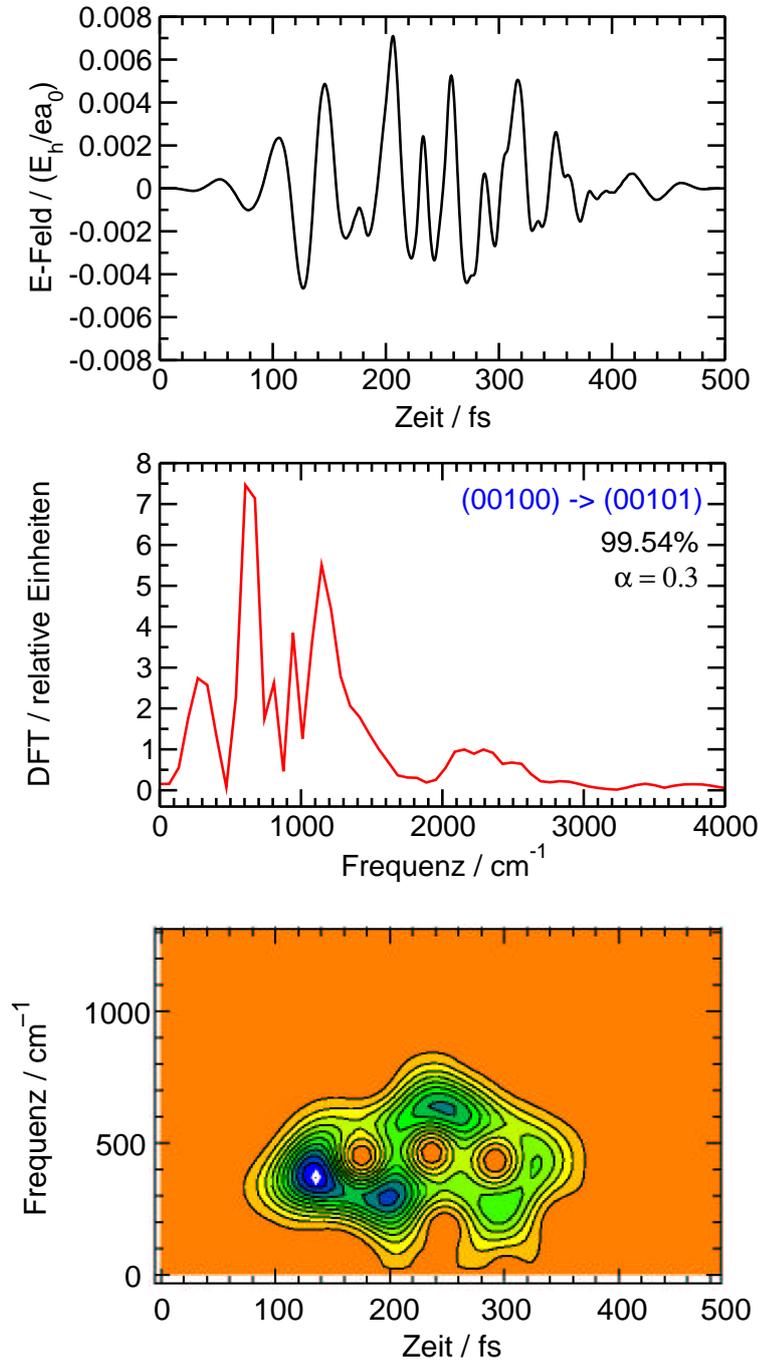
Übergang	Population / %	T / fs	$\alpha$	$E_{max}$ / a.u.	FWHM / $\text{cm}^{-1}$
(00000) $\rightarrow$ (00100)	98.40	800	0.5	0.005	295
(00000) $\rightarrow$ (00200)	98.67	1000	0.3	0.014	1010
(00000) $\rightarrow$ (00300)	98.10	1500	0.3	0.010	712
(00100) $\rightarrow$ (00200)	87.93	800	0.5	0.007	758
(00100) $\rightarrow$ (00200)	94.14	1000	0.5	0.007	640
(00200) $\rightarrow$ (00300)	85.68	800	0.5	0.007	1263
(00200) $\rightarrow$ (00300)	94.67	1000	0.5	0.007	1111
(00000) $\rightarrow$ (00001)	98.88	500	1.0	0.007	724
(00000) $\rightarrow$ (00002)	97.93	500	1.0	0.008	875
(00000) $\rightarrow$ (00003)	96.13	600	1.0	0.014	1034
(00001) $\rightarrow$ (00002)	92.96	500	1.0	0.011	747
(00001) $\rightarrow$ (00002)	95.78	500	0.5	0.014	-
(00002) $\rightarrow$ (00003)	82.79	600	1.0	0.007	861
(00002) $\rightarrow$ (00003)	95.38	600	0.5	0.014	-

**Tabelle 14.2:** Globale Quantengatter im oberen Qubit-System. Angegeben ist die Mindestpopulationsrate und wichtige Optimierungsparameter.  $E_{max}$  gibt die maximale elektrische Feldstärke der geformten Pulse an. Die Angabe der FWHM bezieht sich auf die Fourier-limitierten Pulse, aus denen durch Pulsformung die optimierten Pulse gewonnen werden können.

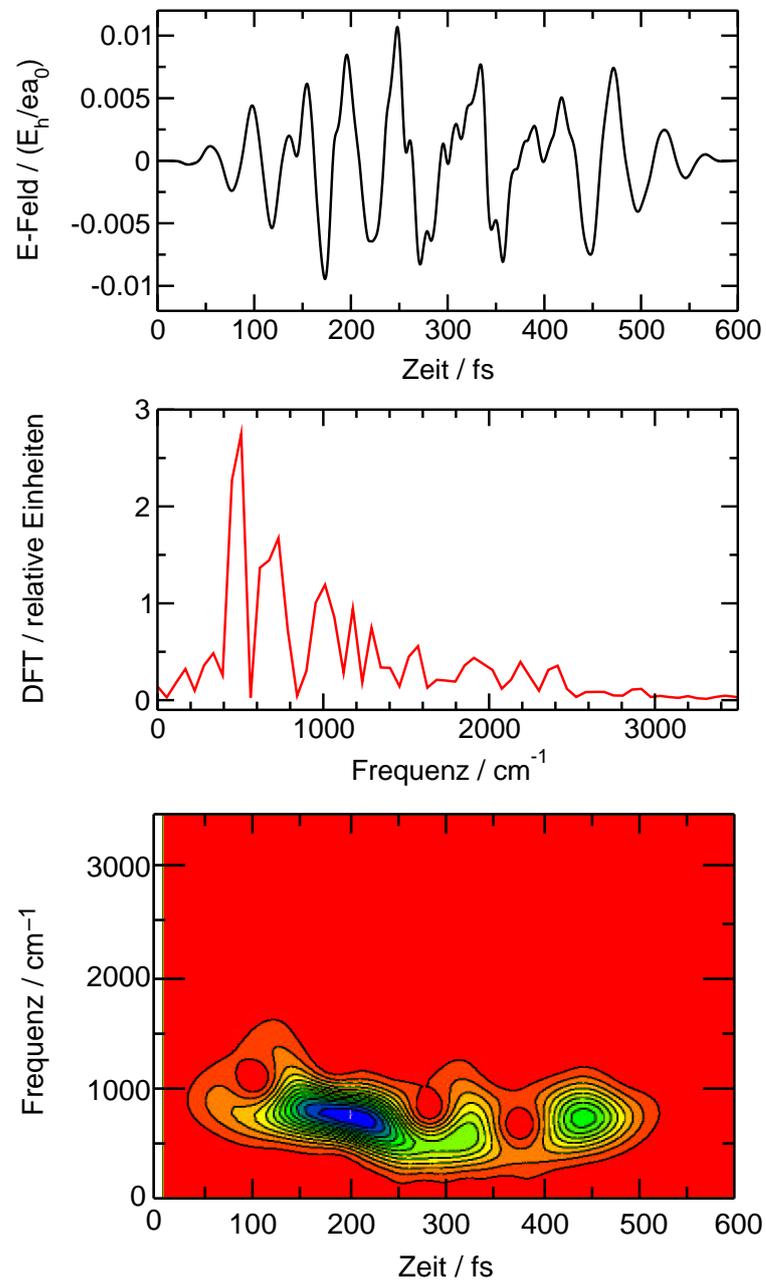
Gatter	Population / %	T / fs	$\alpha$	$E_{max}$ / a.u.	FWHM / $\text{cm}^{-1}$
<b>1. Qubit</b>					
Hadamard	93.93	1400	0.4	0.0169	836
NOT	88.71	1400	0.3	0.0338	601
$\Pi$	91.20	1400	1.0	0.0024	481
CNOT	88.20	1422	0.8	0.0302	750
<b>2. Qubit</b>					
Hadamard	90.35	700	2.0	0.0096	523
NOT	88.58	700	1.0	0.0164	1842
$\Pi$	87.91	600	2.0	0.0060	-
$\Pi$	97.67	700	3.0	0.0057	144
CNOT	90.31	600	1.0	0.0133	1964
CNOT	91.42	800	3.0	0.0062	549

**Tabelle 14.3:** Globale Quantengatter im unteren Qubit-System. Angegeben ist die Mindestpopulationsrate und wichtige Optimierungsparameter.  $E_{max}$  gibt die maximale elektrische Feldstärke der geformten Pulse an. Die Angabe der FWHM bezieht sich auf die Fourier-limitierten Pulse, aus denen durch Pulsformung die optimierten Pulse gewonnen werden können.

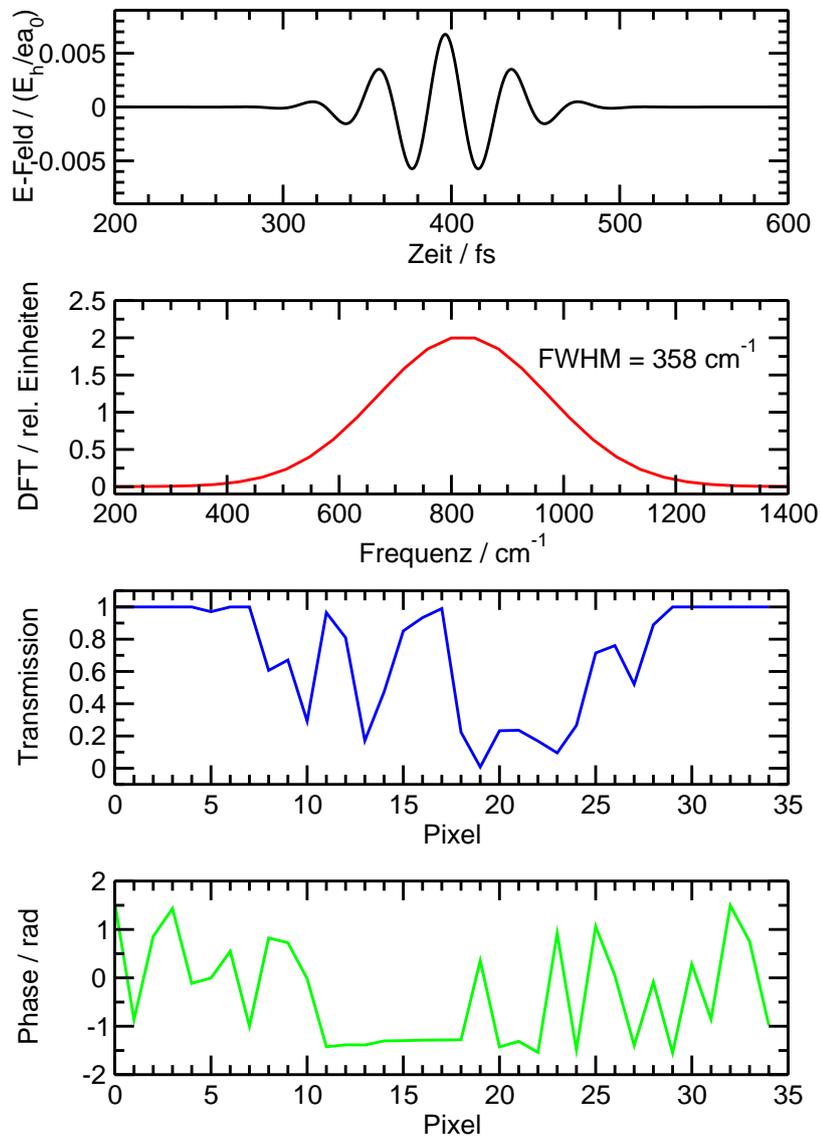
Gatter	Population / %	T / fs	$\alpha$	$E_{max}$ / a.u.	FWHM / $\text{cm}^{-1}$
<b>1. Qubit</b>					
Hadamard	96.05	1400	0.5	0.0268	721
NOT	94.03	1440	0.4	0.0189	742
$\Pi$	98.62	1400	1.0	0.0114	529
CNOT	97.03	1400	0.5	0.0123	331
A CNOT	98.68	1400	0.5	0.0103	505
<b>2. Qubit</b>					
Hadamard	95.41	1000	2.0	0.0109	1010
NOT	96.56	1000	1.5	0.0079	1010
$\Pi$	97.68	700	3.0	0.0044	433
CNOT	99.17	800	3.0	0.0020	463
A CNOT	92.79	800	5.0	0.0023	358



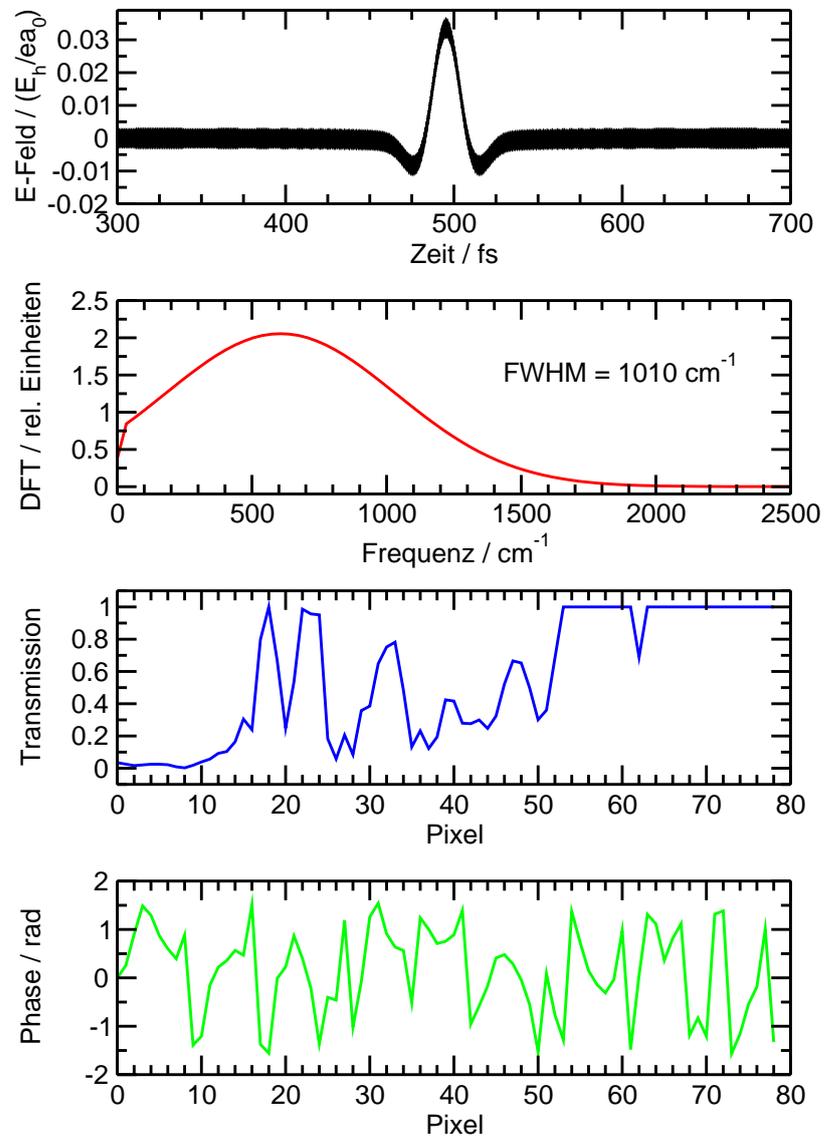
**Abbildung 14.1:** Optimierter Laserpulse für den Übergang  $(00100) \rightarrow (00101)$ . Dargestellt sind das elektrische Feld des Laserpulses, die zugehörige Fourier-Transformierte und die FROG-Analyse. Die Präparation von Kombinationsschwingungen  $(00x0y)$  ist prinzipiell mit Hilfe von OCT möglich, wobei die einzelnen Schwingungsmode  $\nu_3$  und  $\nu_5$  im Falle von Acetylen getrennt voneinander angesprochen werden. Der Grund dafür ist die Beschaffenheit des Dipolmomentes, d.h. seine Aufteilung in zwei Anteile, die den jeweiligen Schwingungen  $\nu_3$  und  $\nu_5$  zuzuordnen sind.



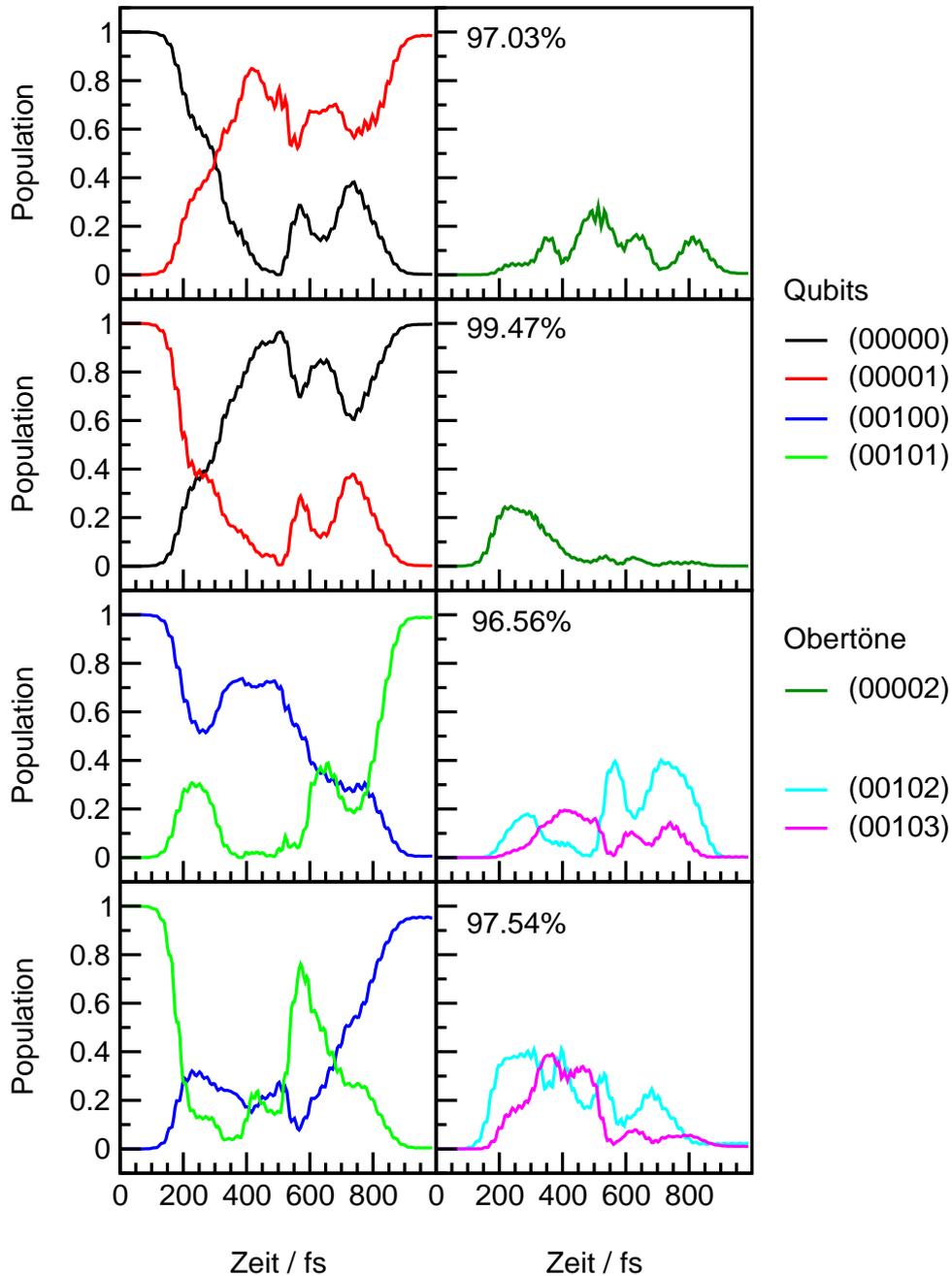
**Abbildung 14.2:** Optimierter Laserpuls für ein globales Hadamard-Gatter im oberen Qubit-System mit 600 fs Gesamtpulsdauer. Die erzielte Aubeute beträgt für jeden Übergang 83% oder mehr.



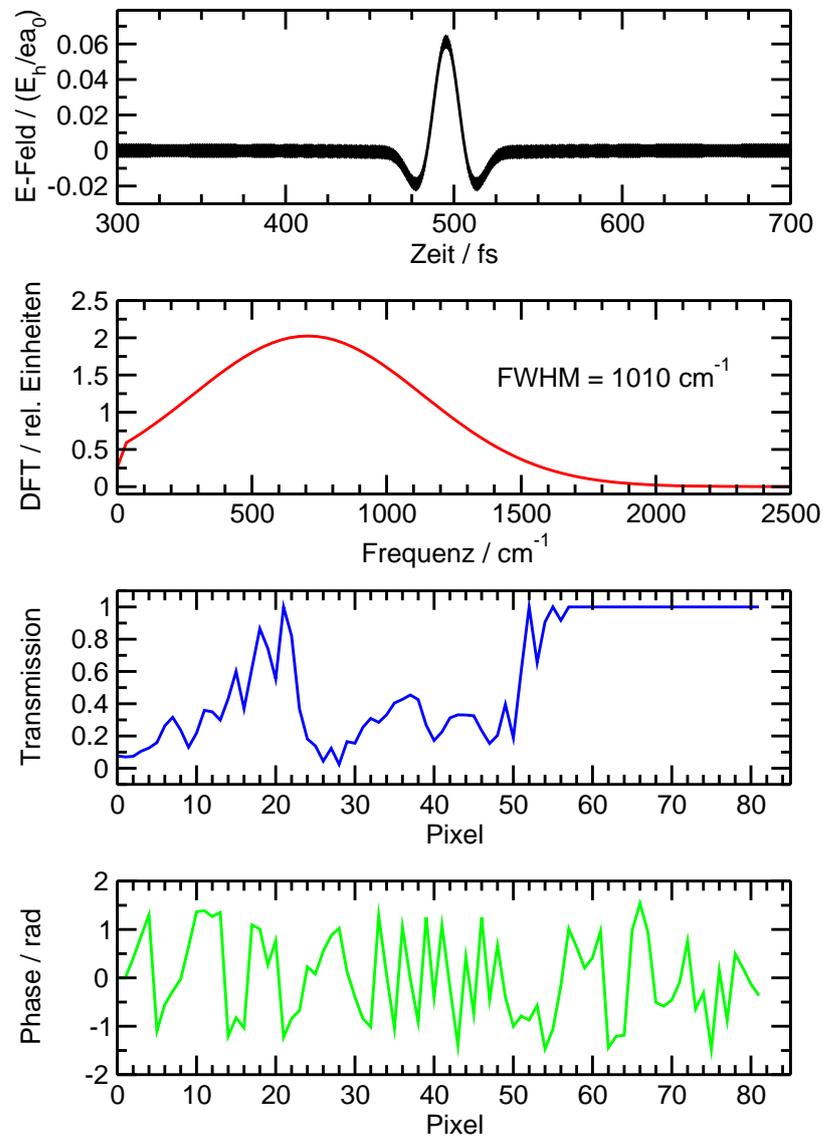
**Abbildung 14.3:** Maskenfunktion des ACNOT-Gatters im unteren Qubitsystem, Ausbeute  $\geq 92.79\%$ . Das zweite Qubit dient als Schaltqubit. Die Maskenfunktion ist mit 34 Pixeln einfach zu realisieren, die Pulsbreite beträgt  $\text{FWHM}=358 \text{ cm}^{-1}$  im Frequenzraum.



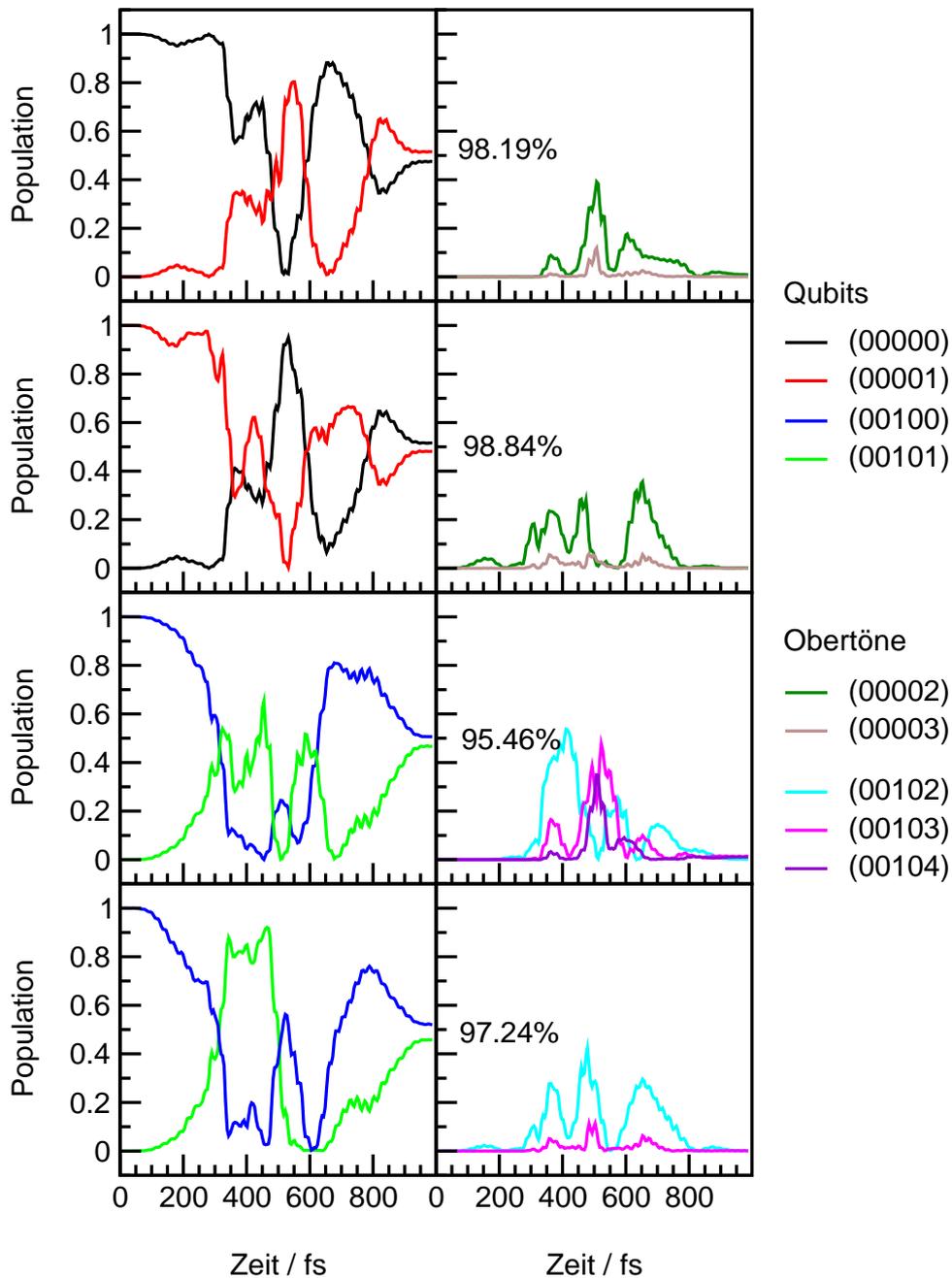
**Abbildung 14.4:** Maskenfunktion für das NOT-Gatter im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Die Anpassung eines Gauß-Profiles ist schwierig, da der Puls im Vergleich zu einer niedrigen Hauptfrequenz  $606 \text{ cm}^{-1}$  eine große Pulsbreite von  $\text{FWHM} = 1010 \text{ cm}^{-1}$  aufweist.



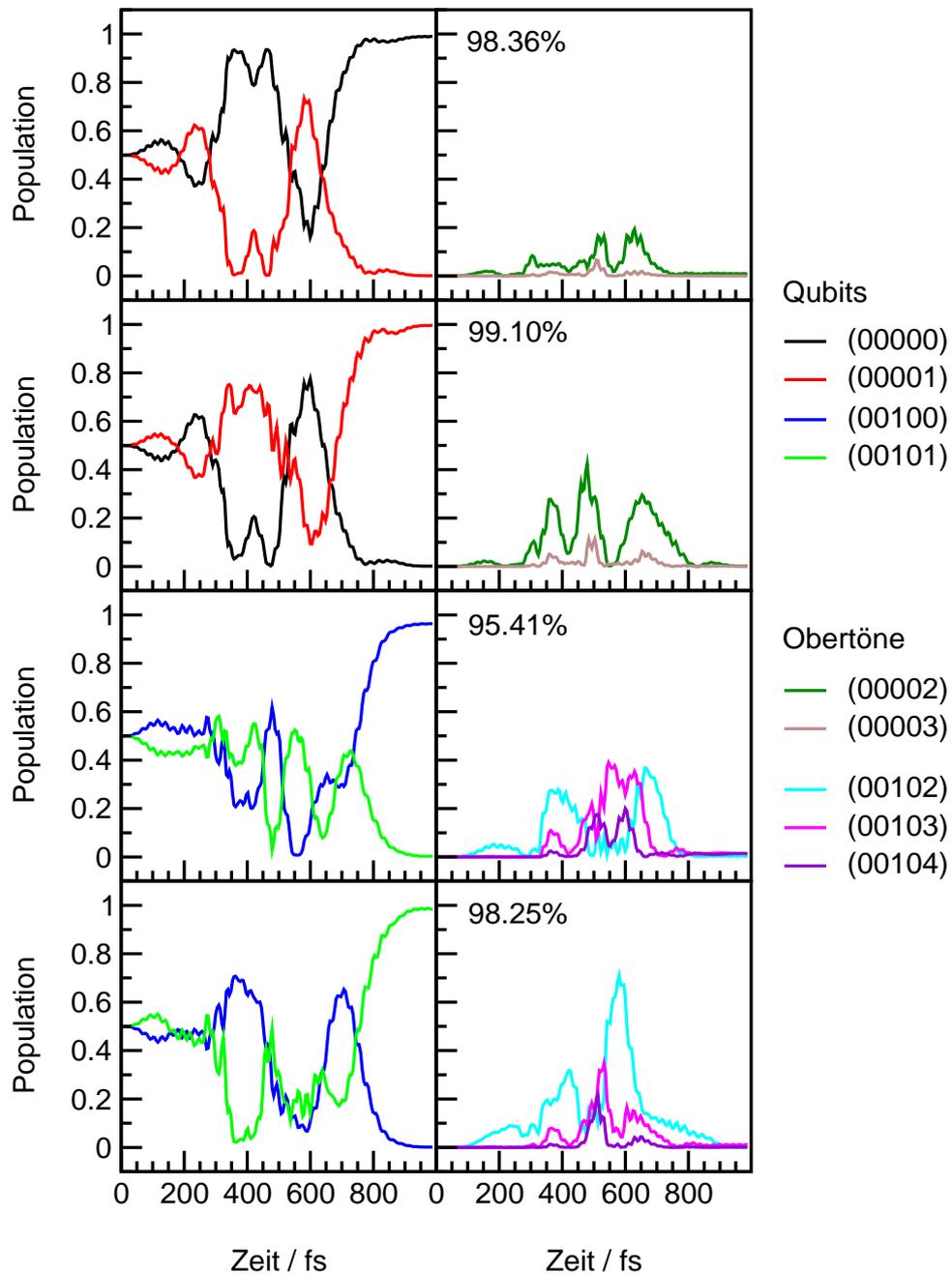
**Abbildung 14.5:** Mechanismus des NOT-Gatters im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Für die energetisch tiefer liegenden Zustände  $|00\rangle$  und  $|01\rangle$  ist über weite Strecken der direkte Populationsaustausch zwischen den Qubitzuständen ausschlaggebend, eine Obertonanregung des Zustandes (00002) tritt ebenfalls auf. Die energetisch höher liegenden Zustände  $|10\rangle$  und  $|11\rangle$  machen zum Schalten von einer deutlich stärkeren Obertonanregung der Zustände (00102) und (00103) Gebrauch.



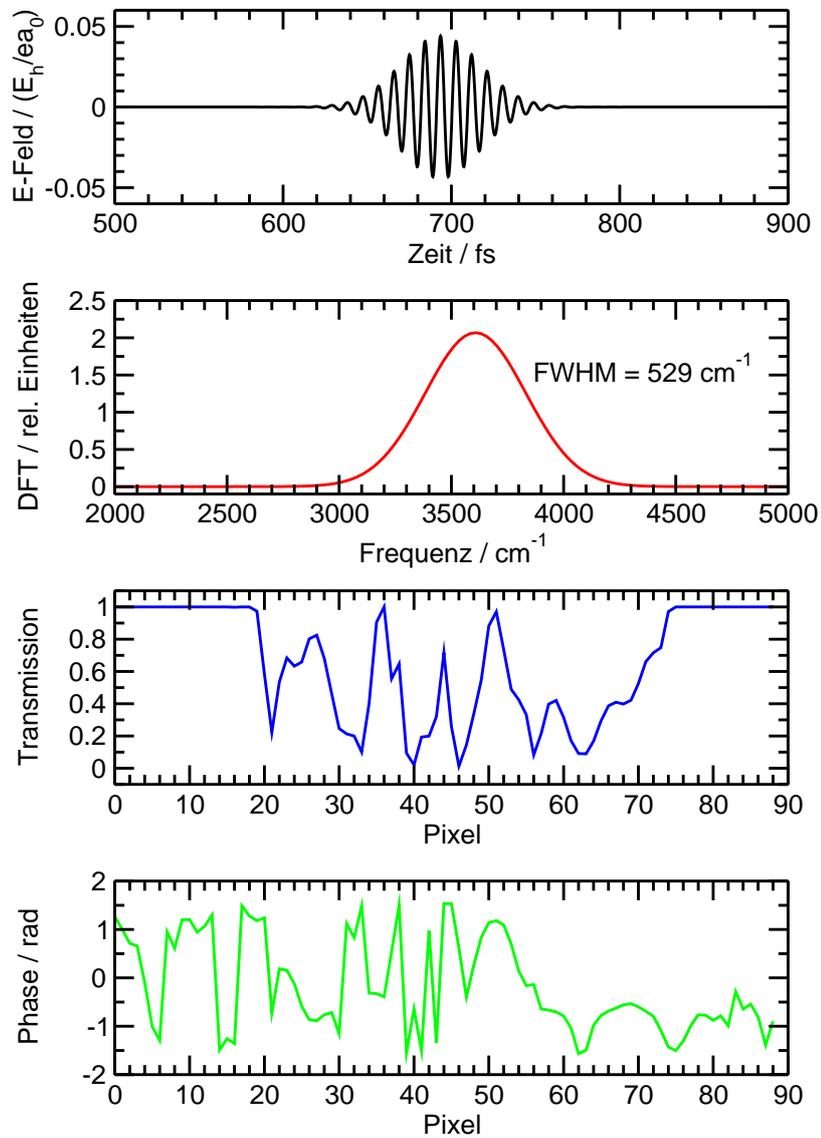
**Abbildung 14.6:** Maskenfunktion des Hadamard-Gatters im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Die Anpassung eines Gaußprofils erweist sich bei diesem Quantengatter als relativ schwierig.



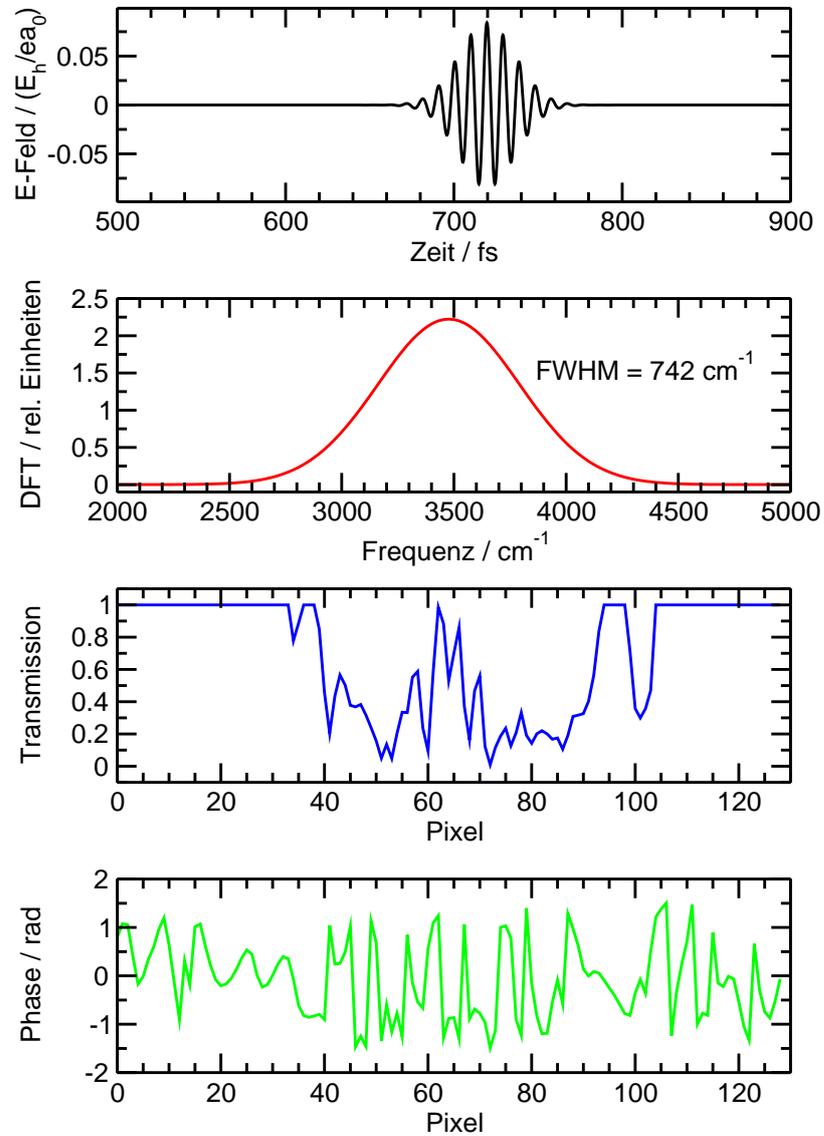
**Abbildung 14.7:** Mechanismus des Hadamard-Gatters im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems für die Hintransformationen. Besonders bei energetisch höherliegenden Qubitzuständen spielt Obertonanregung eine entscheidende Rolle. Die fehlende zeitliche Symmetrie des Quantengatters hat zur Folge, daß auch die Hin- und Rücktransformationen gänzlich unsymmetrisch ablaufen.



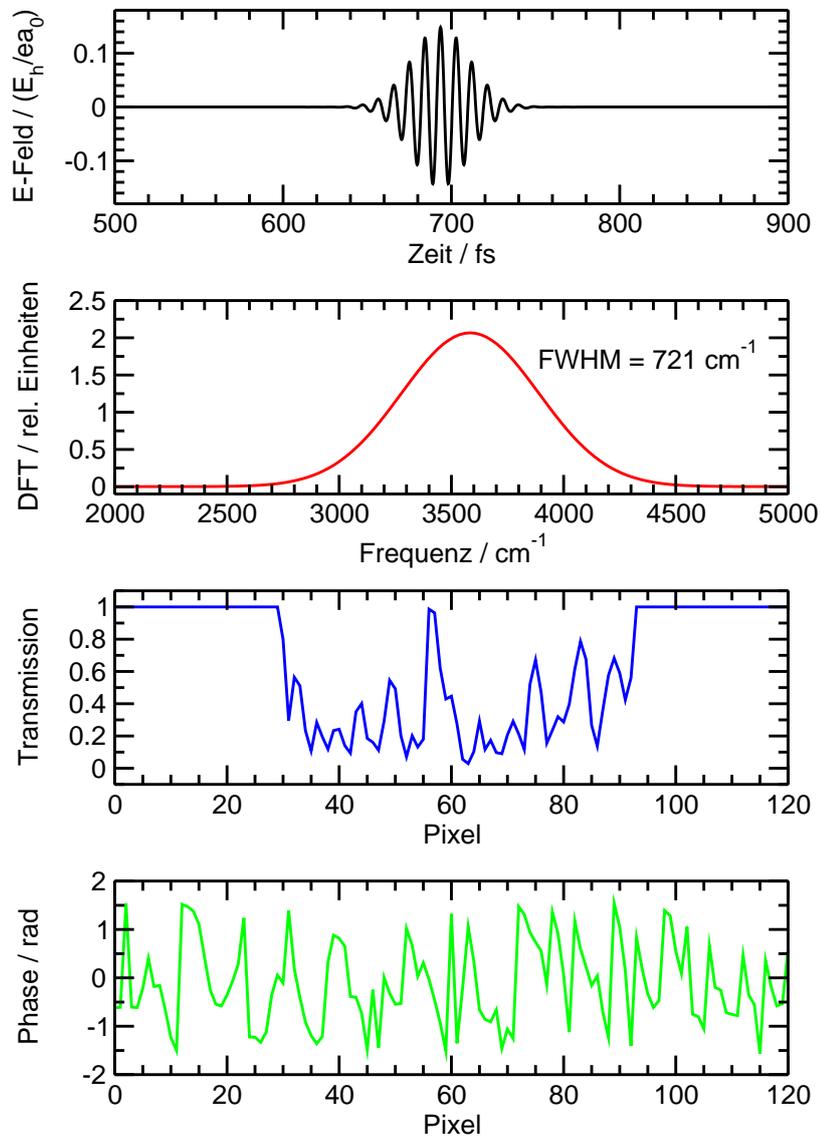
**Abbildung 14.8:** Mechanismus des Hadamard-Gatters im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems für die Rücktransformationen. Besonders bei energetisch höherliegenden Qubitzuständen spielt Obertonanregung eine entscheidende Rolle. Die fehlende zeitliche Symmetrie des Quantengatters hat zur Folge, daß auch die Hin- und Rücktransformationen gänzlich unsymmetrisch ablaufen.



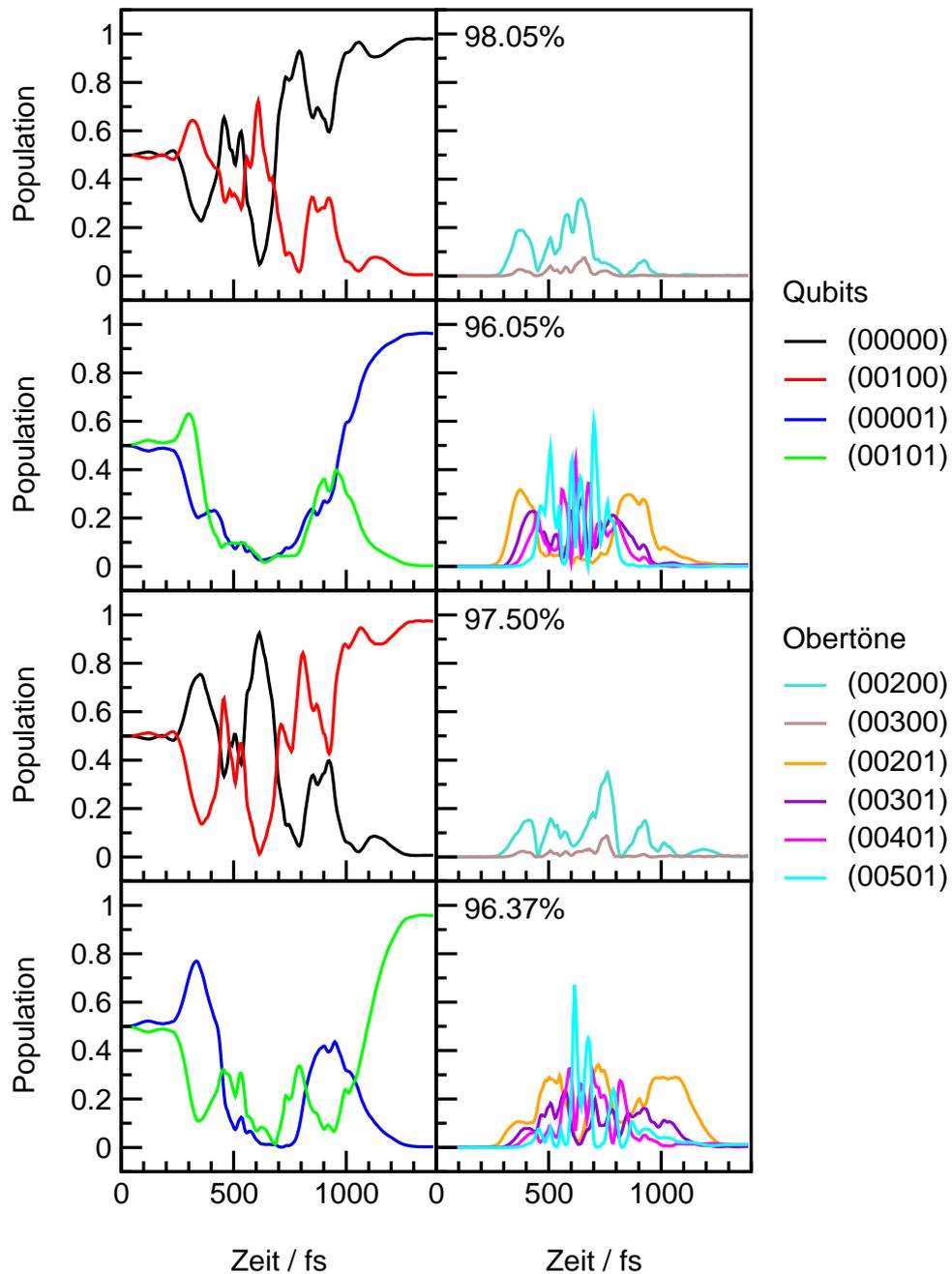
**Abbildung 14.9:** Maskenfunktion für das II-Gatter im ersten Qubit des unteren Qubitsystems. Die notwendigen 88 Pixel sowie eine moderate spektrale Breite von  $\text{FWHM}=529\text{ cm}^{-1}$  lassen die Realisierung dieses Gatters verhältnismäßig einfach erscheinen.



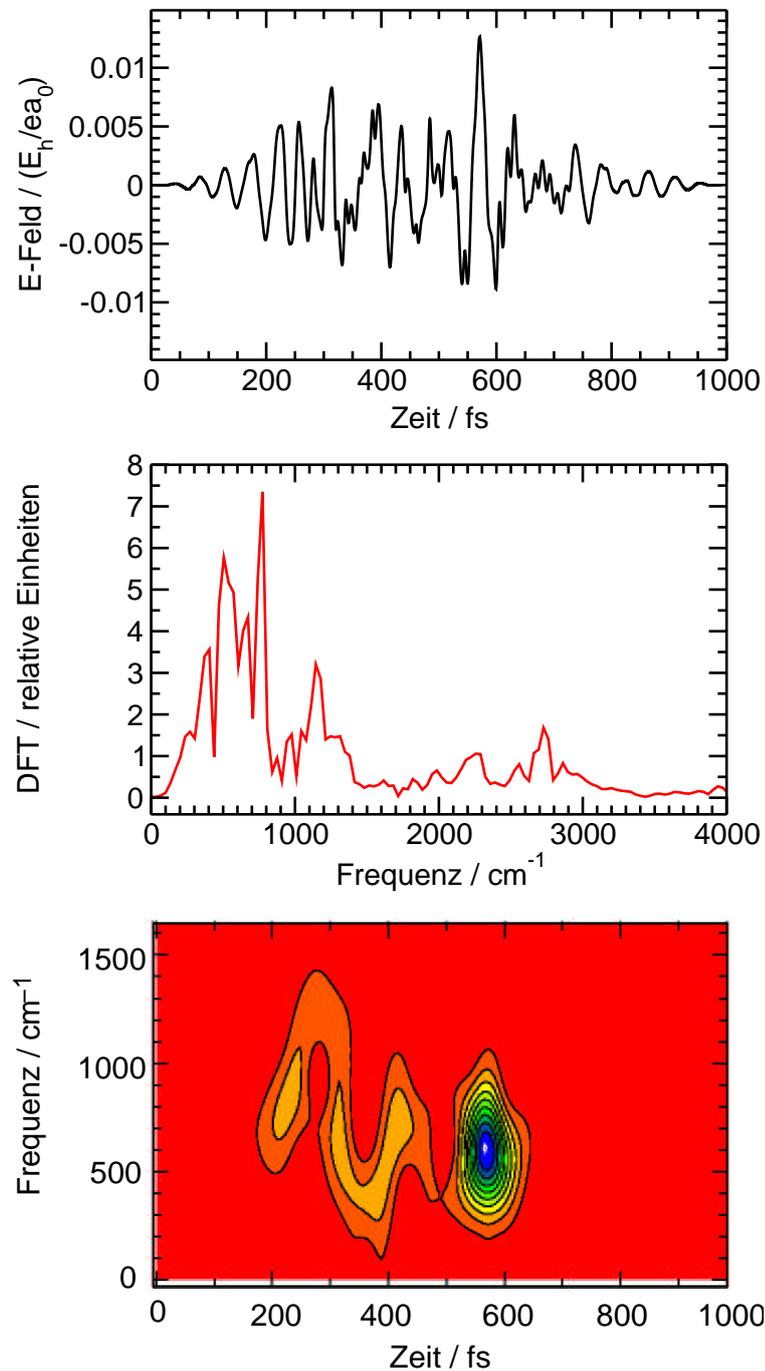
**Abbildung 14.10:** Maskenfunktion für das NOT-Gatter im ersten Qubit des unteren Qubitsystems. Die zur Realisierung notwendigen 128 Pixel sind zwar deutlich mehr als bei den bisher gefundenen Quantengattern des ersten Qubits im unteren Qubitsystem, aber dennoch größenmäßig im Rahmen experimentell benutzter Maskenfunktionen.



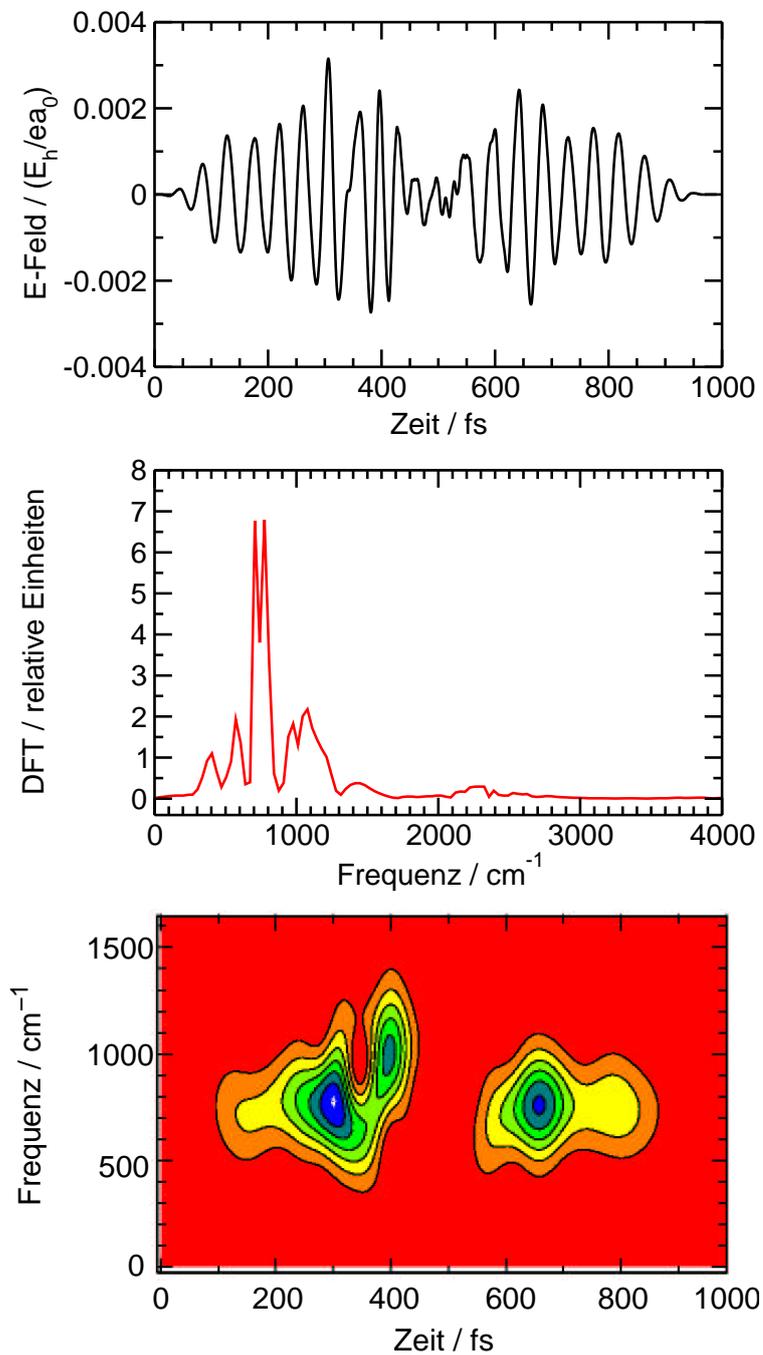
**Abbildung 14.11:** Maskenfunktion für das Hadamard-Gatter im ersten Qubit des unteren Qubitsystems. Obwohl der Puls spektral relativ breit ist, kann die Maskenfunktion aufgrund des günstigen Verhältnisses von Hauptfrequenz zu spektraler Breite dennoch gut berechnet werden.



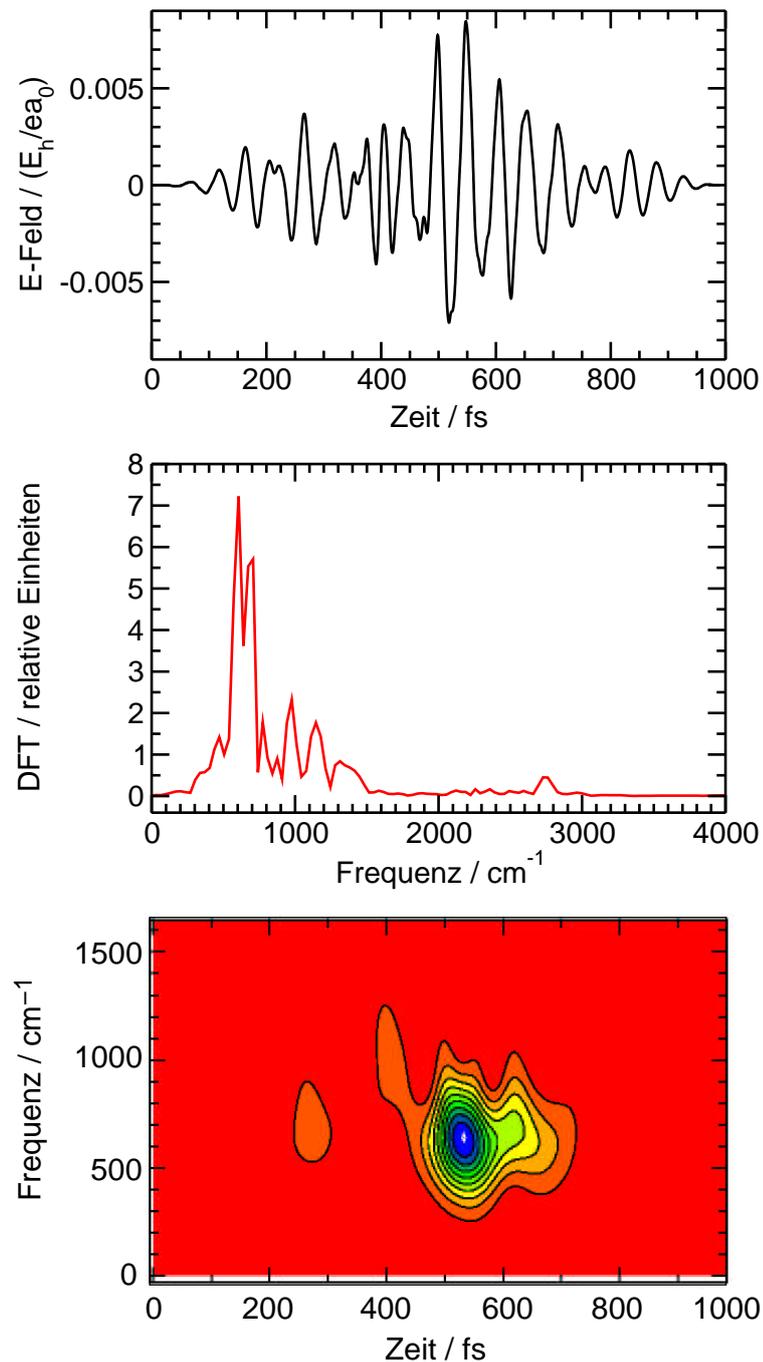
**Abbildung 14.12:** Mechanismus des Hadamard-Gatter im ersten Qubit des unteren Qubit-Systems: Rücktransformation. Sind die Anfangs- und Zielzustände aus  $|00\rangle$  und  $|10\rangle$  aufgebaut, so dominiert ein Austausch zwischen diesen beiden Zuständen. Im anderen Fall ( $|01\rangle$  und  $|11\rangle$ ) ist zwischenzeitlich die gesamte Population in Obertöne der Progression (00x01) transferiert.



**Abbildung 14.13:** Phasenkorrigiertes CNOT-Gatter im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Die erzielte Population beträgt  $\geq 97.49\%$ . Das Gatter zeigt eine große spektrale Verteilung, hauptsächlich um  $700 \text{ cm}^{-1}$  herum angesiedelt, auch höhere Frequenzen zwischen  $2000 \text{ cm}^{-1}$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$  spielen eine nicht vernachlässigbare Rolle. Die Breite dieser Frequenzanteile lässt sich aber erfahrungsgemäß durch höheren Optimierungsaufwand reduzieren, was eine bessere Ausgangssituation für eine experimentelle Realisierung des Pulses schüfe.



**Abbildung 14.14:** Phasenkorrigiertes alternatives CNOT-Gatter im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Das Quantengatter besitzt eine klare Struktur, die dem des nicht-phaseskorrigierten ACNOT sehr ähnlich ist (vergl. Abb. 8.5). Die erzielte Ausbeute ist allerdings besser, sie liegt bei  $\geq 97.38\%$  (vormals  $\geq 92.79\%$ ).



**Abbildung 14.15:** Phasenkorrigiertes Hadamard-Gatter im zweiten Qubit des unteren Qubitsystems. Seine Effizienz liegt bei  $\geq 98.12\%$ . Die Frequenzverteilung ist um ca.  $600 \text{ cm}^{-1}$  zentriert, aber auch ein kleiner Frequenzanteil bei  $2750 \text{ cm}^{-1}$  wird zur Realisierung des Gatters genutzt. Die strukturelle Ähnlichkeit mit dem nicht-phasenkorrigierten Hadamard-Gatter ist auffallend (vergl. Abb. 8.11). Auch das ursprüngliche Gatter war nämlich bereits annähernd phasenrichtig.

# Literaturverzeichnis

- [1] T. Arusi-Parpar, R. P. Schmid, Y. Ganot, I. Bar und S. Rosenwaks, *Enhanced action spectra of combination bands of acetylene via vibrationally mediated photodissociation and fragment ionization*, Chem. Phys. Lett. **287**, 347 (1998).
- [2] C. Bennett, G. Brassard, C. Crepeau, R. Jozsa, A. Peres und W. Wootters, *Teleporting an unknown quantum state via dual classical and Einstein-Podolsky-Rosen channels*, Phys. Rev. Lett. **70**, 1895 (1993).
- [3] C. H. Bennett, F. Bessette, G. Brassard, L. Salvail und J. Smolin, *Experimental Quantum Cryptography*, J. of Cryptology **5**, 3 (1992).
- [4] E. Biolatti, R. C. Iotti, P. Zanardi und F. Rossi, *Quantum Information Processing with Semiconductor Macroatoms*, Phys. Rev. Lett. **85**, 5647 (2000).
- [5] D. Bouwmeester, A. Ekert und A. Zeilinger, *The physics of quantum information*, Springer (2000).
- [6] D. Bouwmeester, J.-W. Pan, M. Eibl, H. Weinfurter und A. Zeilinger, *Experimental quantum teleportation*, Nature **390**, 575 (1997).
- [7] M. J. Bramley, S. Carter, N. C. Handy und I. Mills, J. Mol. Spectrosc. **157**, 301 (1993).
- [8] M. Brune, F. Schmidt-Kaler, A. Maali, J. Dreyer, E. Hagley, J. Raimond und S. Haroche, *Quantum Rabi Oscillation: A direct Test of Field Quantization in a Cavity*, Phys. Rev. Lett. **76**, 1800 (1996).
- [9] S. M. Burnett, A. E. Stevens, C. S. Feigerle und W. C. Lineberger, *Observation of  $X^1A_1$  vinylidene by photoelectron spectroscopy of the  $C_2H_2^-$  ion*, Chem. Phys. Lett. **100**, 124 (1983).
- [10] A. Campargue, L. Biennier und M. Herman, *The Visible Absorption Spectrum of  $^{12}C_2H_2$  III. The Region 14500-17000  $cm^{-1}$* , Mol. Phys. **93**, 457 (1998).
- [11] J. I. Cirac und P. Zoller, *Quantum Computations with Cold Trapped Ions*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4091 (1995).

- [12] R. de Vivie-Riedle und K. Sundermann, *Design and interpretation of laser pulses for the control of quantum systems*, Appl. Phys. B **71**, 285 (2000).
- [13] R. de Vivie-Riedle, K. Sundermann und M. Motzkus, *Laser control strategies for energy transfer reactions in atom molecule collisions*, Faraday Discuss. **113**, 0 (1999).
- [14] R. Diller, J. Herbst und K. Heyne, *IR Spektroskopie zur Aufklärung ultraschneller struktureller Dynamik in biologischen Systemen*, AMOP Frühjahrstagung Osnabrück 2002, SYFS VIII.
- [15] D. Deutsch, *Quantum Theory, the Church-Turing principle and the universal quantum computer*, Proc. R. Soc. London A **400**, 97 (1985).
- [16] A. S. Dickinson und P. R. Certain, J. Chem. Phys. **49**, 4209 (1968).
- [17] R. Dziewior, K. Romey und R. Diller, *Femtosecond Time Resolved Infrared Spectroscopy of the Ethylenic Stretch Vibration during the all-trans to 13-cis Isomerization of Bacteriorhodopsin*, Laser Chem. **19**, 173 (1999).
- [18] T. Feurer, G. Stobrawa, M. Hacker, R. Sauerbrey, D. Zeidler und M. Motzkus, *A new Device for Femtosecond Pulse-Shaping*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Osnabrück (2002).
- [19] R. Feynman, *Simulating physics with computers*, Int. J. Theor. Phys. **21**, 467 (1982).
- [20] R. Franke, *Locally Determined Smooth Interpolation at Irregularly Spaced Points in Several Variables*, J. Inst. Maths Applies **19**, 471 (1977).
- [21] R. Franke, *Scattered Data Interpolation: Tests of Some Methods*, Mathematics of Computation **38**, 181 (1982).
- [22] R. Franke, *Smooth interpolation of scattered data by local thin plate splines*, Comp. & Maths. with Appls. **8**, 273 (1982).
- [23] M. Frigo und S. G. Johnson, *The fastest fourier transform in the west*, Techn. Ber. Massachusetts Institute of Technology (1997).
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. M. Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, 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. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle und J. A. Pople, *GAUSSIAN98 Revision A.7*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA (1998).

- [25] J. K. Gimzewski und C. Joachim, *Nanoscale Science of Single Molecules Using Local Probes*, Science **283**, 168 (1999).
- [26] J. Gruska, *Quantum Computing*, McGraw-Hill (1999).
- [27] L. Halonen, S. Carter und M. Child, *Potential models and local mode vibrational eigenvalue calculations for acetylene*, Mol. Phys. **47**, 1097 (1982).
- [28] T. Hornung, *Optimal control with ultrashort laser pulses: Theory and experiment*, Dissertation (2002).
- [29] W. Jakubetz, J. Manz und H.-J. Schreier, *Theory of optimal laser pulses for selective transitions between molecular eigenstates*, Chem. Phys. Lett. **165**, 100 (1990).
- [30] J. A. Jones und M. Mosca, *Implementation of a quantum algorithm on a nuclear magnetic resonance quantum computer*, J. Chem. Phys. **109**, 1648 (1998).
- [31] R. Jozsa, *The Physics of Quantum Information*, Kap. 4, Springer (2000).
- [32] R. S. Judson und H. Rabitz, *Teaching Lasers to Control Molecules*, PRL **68**, 1500 (1992).
- [33] R. A. Kaindl, M. Wurm, K. Reimann, P. Hamm, A. M. Weiner und M. Woerner, *Generation, shaping, and characterization of intense femtosecond pulses tunable from 3 to 20 m*, J. Opt. Soc. Am. B **17**, 2086 (2000).
- [34] M. Kaluza und J. T. Muckerman, *Bright-state expansion and optimal control of highly excited polyatomics*, Chem. Phys. Lett. **239**, 161 (1995).
- [35] M. Kaluza und J. T. Muckerman, *Vibrational eigenvalues and eigenfunctions for planar acetylene by wave-packet propagation, and its mode-selective infrared excitation*, J. Chem. Phys. **107**, 3402 (1995).
- [36] T. Lang, H. M. Frey, P. Beaud, und M. Motzkus, *Raman Spectroscopy*, Kap. High resolution spectroscopy by fs-CARS in a molecular beam: Vibrational anharmonicity, rotational constants and isotope shift in a polyatomic molecules, John Wiley, New York (2000).
- [37] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero und R. Kosloff, *A Comparison of Different Propagation Schemes for the Time Dependent Schrödinger Equation*, J. Comp. Phys. **94**, 59 (1991).
- [38] J. C. Light, I. P. Hamilton und J. V. Lill, *Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics*, J. Chem. Phys. **82**, 1400 (1985).

- [39] L. Liu und J. T. Muckerman, *Vibrational eigenvalues and eigenfunctions for planar acetylene by wave-packet propagation, and its mode-selective infrared excitation*, J. Chem. Phys. **107**, 3402 (1997).
- [40] L. Liu und J. T. Muckerman, *Strong-field optical control of vibrational dynamics: Vibrational Stark effect in planar acetylene*, J. Chem. Phys. **110**, 2446 (1999).
- [41] 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).
- [42] C. C. Marston und G. G. Balint-Kurti, *The Fourier grid Hamiltonian method for bound state eigenvalues and eigenfunctions*, Chem. Phys. Lett. **290**, 415 (1998).
- [43] 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**, 012310 (2000).
- [44] E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meyer und P. Bäuerle, *Two-Dimensional Crystals of Poly(3-Alkyl-thiophene)s: Direct Visualization of Polymer Folds in Submolecular Resolution*, Angew. Chem. **112**, 2792 (2000).
- [45] T. H. Metzger, S. Mintova und T. Bein, *Nanoscale crystal orientation in silicalite-1 films studied by grazing incidence X-ray diffraction*, Microporous and Mesoporous Materials **43**, 191 (2001).
- [46] G. Meyer, S. Zöphel und K.-H. Rieder, *Controlled manipulation of ethen molecules and lead atoms on Cu(211) with a low temperature scanning tunneling microscope*, Appl. Phys. Lett. **69** (21), 3185 (1996).
- [47] S. Mintova und T. Bein, *Microporous Films Prepared by Spin-Coating Stable Colloidal Suspensions of Zeolites*, Advanced Materials **13** (24), 1880 (2001).
- [48] S. Mukamel, *Multidimensional femtosecond correlation spectroscopies of electronic and vibrational excitations*, Annu. Rev. Phys. Chem. **51**, 691 (2000).
- [49] H. C. Nägerl, F. Schmidt-Kaler, J. Eschner, R. Blatt, W. Lange, H. Baldauf und H. Walther, *The physics of quantum information*, Kap. 5, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2000).
- [50] G. K. Paramanov und V. A. Savva, Phys. Lett. A **97**, 340 (1983).
- [51] J. Preskill, *Reliable quantum computers*, Proc. Roy. Soc. Lond. A **454**, 469 (1998).
- [52] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus und K. Kompa, *Whither the Future of Controlling Quantum Phenomena?*, Science **288**, 824 (2000).

- [53] G. J. Scherer, K. K. Lehmann und W. Klemperer, *The high-resolution visible overtone spectrum of acetylene*, J. Chem. Phys. **78**, 2817 (1983).
- [54] R. Schork und H. Köppel, *Ab initio quantum dynamical study of the vinylidene-acetylene isomerization*, Theor. Chem. Acc. **100**, 204 (1998).
- [55] R. Schork und H. Köppel, *Unexpected stability of vinylidene from 5D ab initio quantum-dynamical calculations*, Chem. Phys. Lett **326**, 277 (2000).
- [56] 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).
- [57] T. Sleator und H. Weinfurter, *Realizable Universal Quantum Logic Gates*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4087 (1995).
- [58] B. C. Smith und J. S. Winn, *The overtone dynamics of acetylene above 10 000 cm<sup>-1</sup>*, J. Chem. Phys. **94**, 4120 (1991).
- [59] A. Steane, *Error correcting codes in quantum theory*, Phys. Rev. Lett. **77**, 793 (1995).
- [60] K. Sundermann, *Parallele algorithmen zur quantendynamik und optimalen lassrpulskontrolle chemischer reaktionen*, Doktorarbeit, FU Berlin (1998).
- [61] 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).
- [62] K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle, *Design and interpretation of laser pulses for the control of quantum systems*, Appl. Phys. B **71**, 285 (2000).
- [63] K. Sundermann, H. Rabitz und R. de Vivie-Riedle, *Compensating for spatial laser profile effects on the control of quantum systems*, Phys. Rev A **62**, 013409 (2000).
- [64] A. Szabo und N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, Inc., New York (1996).
- [65] D. Tannor, R. Kosloff und S. A. Rice, *Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations*, J. Chem. Phys. **85**, 5805 (1986).
- [66] D. Tannor und S. A. Rice, *Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution*, J. Chem. Phys. **83**, 5013 (1985).
- [67] C. M. Tesch, K.-L. Kompa und R. de Vievie-Riedle, *Design of optimal infrared femtosecond laser pulses for the overtone excitation in acetylene*, Chem. Phys. Lett. **267**, 173 (2001).

- [68] U. Troppmann, *Molekulares Quantencomputing: Quantengatter im 2D/3D-Modellsystem Acetylen*, Diplomarbeit (2002).
- [69] U. Troppmann, C. M. Tesch und R. de Vivie-Riedle, *Preparation and addressability of molecular vibrational qubit states in the presence of anharmonic resonances*, eingereicht bei Chem. Phys. Lett.
- [70] A. L. Utz, E. M. Carrasquillo, J. D. Tobiasson und F. F. Crim, *Direct observation of weak state mixing in highly vibrationally excited acetylene*, Chem. Phys. **190**, 311 (1995).
- [71] G. von Helden, I. Holleman, M. Putter, A. J. A. van Roij und G. Meijer, *Infrared resonance enhanced multi-photon ionization spectroscopy of C<sub>84</sub>*, Chem. Phys. Lett. **299**, 171 (1999).
- [72] Lars Windhorn, *persönliche Mitteilung*.
- [73] T. Witte, D. Zeidler, D. Proch, K.-L. Kompa und M. Motzkus, *Programmable amplitude and phase modulated fs laser pulses in the mid-infrared*, Optics Letters **27**, 131 (2002).
- [74] S.-F. Yang, L. Biennier, A. Campargue, M. A. Tamsamani und M. Herman, *The Absorption Spectrum of <sup>12</sup>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> between 12800 and 18500 cm<sup>-1</sup> : II Rotational Analysis*, Mol. Phys. **90**, 807 (1997).
- [75] P. Zanardi und F. Rossi, *Quantum Information in Semiconductors: Noiseless Encoding in a Quantum-Dot-Array*, Phys. Rev. Lett. **81**, 4752 (1998).
- [76] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*, J. Phys. Chem. A **104**, 5660 (2000).
- [77] W. Zhu, J. Botina und H. Rabitz, *Rapidly convergent iteration methods for quantum optimal control of population*, J. Chem. Phys. **108**, 1953 (1998).
- [78] 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).

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich in den letzten Jahren auf verschiedenste Weise unterstützt haben.

Ein dickes Dankeschön geht zunächst an meine Chefin und Betreuerin dieser Arbeit: PD Dr. Regina de Vivie-Riedle. Sie hat mir die notwendige Freiheit zur Ausgestaltung meiner wissenschaftlichen Arbeit ebenso gegeben wie die notwendige wissenschaftliche Unterstützung! Und auch sonst so manchen gut gemeinten Rat in allen Lebenslagen.

Bedanken möchte ich mich auch bei meiner Arbeitsgruppe: Lukas, Geli, Doro, Ulli, Thomas und Jan. Das Arbeitsklima und die Atmosphäre waren super, und es war sicher eine meiner besten Ideen, zu Euch in die Gruppe zu kommen!

Lukas danke ich darüber hinaus für viele wissenschaftliche Diskussionen, die uns weitergebracht haben, ganz besonders in der Entstehungsphase von Molekularem Quantencomputing.

Ulli hat mich durch ihre Diplomarbeit unterstützt, dafür ein herzliches Dankeschön! Und ich bin sehr froh, daß sie nun im Rahmen ihrer Promotion am Molekularen Quantencomputing weiterarbeiten wird. Das Thema ist mir mit der Zeit nämlich so richtig ans Herz gewachsen. Mach was draus!

Ein dickes Lob und Anerkennung gehen an Geli, die uns alle in der Gruppe bei Computerproblemen aller Art bereitwillig unter die Arme gegriffen hat!

Bedanken möchte ich mich an dieser Stelle auch bei meinen Eltern, Friedhelm und Ilona Tesch, für die liebevolle Unterstützung auf vielfältige Art in den letzten Jahren.

Voller Wärme denke ich auch an meine "Zweiteltern" Ellen und Joachim Hinz. Onkel Jo hat die Fertigstellung meiner Diss leider nicht mehr erlebt, aber ich werde niemals vergessen, daß er es war, der mir in den ersten wunderschönen Jahren meiner Kindheit die Sterne gezeigt hat, was unwiderruflich das Interesse an Physik bei mir geweckt hat.

Tja, wäre ich in Kiel geblieben, so wäre diese Arbeit niemals entstanden. Und auch sonst wäre mein Leben wahrscheinlich völlig anders verlaufen. Also auch ein Dank an all diejenigen, die mich nicht in Kiel gehalten haben...

... Mein abschließender Dank gilt Hermann. Für seine Unterstützung. Vor allem aber für seine Liebe zu mir.