

Bausteine für Quantencomputer

Joris van Slageren, Christoph Schlegel, Martin Dressel

In mehreren molekularen Magneten wurde in jüngster Zeit Quantenkohärenz nachgewiesen. Damit sind diese Moleküle vielversprechende Kandidaten für einen Quantencomputer. Zudem werden sie nun intensiv für ein grundlegendes Verständnis der Quantenmechanik genutzt.

◆ Molekulare Nanomagnete sind Cluster paramagnetischer Übergangsmetallionen, die von Liganden zusammengehalten und durch Austauschwechselwirkung miteinander magnetisch gekoppelt sind. Molekulare Magnete sind als neuartige Datenspeichersysteme und für weitere Anwendungen im Gespräch [s. auch *Nachr. Chem.* 2008, 56, 743].

In den letzten Monaten hat die Messung beträchtlicher Quantenkohärenzzeiten von ungefähr einer Mikrosekunde in molekularen Nanomagneten der Forschung neue Impulse gegeben: Zum einen erlaubt es diese Entdeckung, den Übergang von der Quantenwelt der kleinsten Teilchen zur klassischen Welt, wie wir sie erleben, eingehend zu erforschen. Zum anderen ist eine entscheidende Hürde auf dem Weg zur Entwicklung von konkurrenzfähigen Quantenbits genommen.

Wo treffen sich die Quanten- und die klassische Welt?

◆ Die Welt der Quantentheorie ist für uns ein sonderbarer und nicht vertrauter Ort. Fällt kohärentes Licht auf einen Doppelspalt, entsteht ein Interferenzmuster, das den Wellencharakter des Lichts beweist. Beim gleichen Versuch mit Elektronen statt mit Licht sind wir mit einem Paradoxon der Quantenwelt konfrontiert: Auch wenn nur einzelne Elektronen auf den Doppelspalt geschossen werden, entsteht ein Interferenzmuster. Dies beweist, dass das Elektron gleichzeitig durch beide Spalte gegangen ist. Sogar mit im Vergleich zum Elektron riesigen Molekülen, wie dem Fulleren C_{60} , erhält man ähnliche Ergebnisse. Es ist eine typische Eigenschaft der Quantenwelt, dass Objekte sich in Überlagerungszuständen befinden können.

Auch in der Chemie ist das Phänomen bekannt. Bei einer Routine-NMR-Messung entsteht zunächst ein Überlagerungszustand, in dem der Kernspin sowohl nach oben als auch nach unten weist. Der Übergang vom Quanten- zum klassischen Verhalten ist an den Zerfall dieser Überlagerungszustände geknüpft, der als Dekohärenz bezeichnet wird. Wir können diese als die Zeitspanne verstehen, in welcher die Wellenfunktion des Systems von der Umgebung unberührt bleibt. Dieser Pro-

zess ähnelt dem Freien-Induktions-Zerfall in der NMR.

Warum ist es so interessant, dass dieses Phänomen jetzt auch in molekularen Magneten beobachtet wurde, wenn Quantenkohärenz doch schon tagtäglich und auf Routinebasis in der NMR angewandt wird? Der Grund dafür ist, dass Wechselwirkungen des Systems mit der Umgebung Dekohärenz verursachen. Je größer und komplexer ein System ist, desto mehr Möglichkeiten für solche Wechselwirkungen gibt es. Ein molekularer Magnet ist ein deutlich komplexeres System als ein einzelner Kernspin. Deswegen war vermutet worden, dass Dekohärenz extrem schnell einsetzt.

Molekulare Nanomagnete für Quantencomputer

◆ Die erfolgreiche Entwicklung eines Quantencomputers hätte weitgehende Konsequenzen für die Informationstechnik.¹⁾ Unter Ausnutzung der Superposition von quantenmechanischen Zuständen und ihrer Verschränkung lassen sich bestimmte Probleme der Informatik lösen, die mit klassischen Computern nicht anzugehen sind. Einerseits wären Verschlüsselungsmethoden, die heute nicht zu knacken sind, für Quantencomputer schnell zu lösen. Andererseits erlaubt die Quantenkryptographie eine sichere Informationsübertragung, ohne die Gefahr,

◆ QUERGELESEN

- » In jüngster Zeit wurde bei mehreren molekularen Magneten Quantenkohärenz nachgewiesen.
- » Die Kohärenzzeit ist die Zeitdauer, in der die Wellenfunktion des Moleküls von der Umgebung unbeeinflusst bleibt. Sie ist auch die Zeit, die für eine Rechnung mit einem Quantencomputer zur Verfügung steht.
- » Die synthetische Realisierung magnetischer Kopplungen zwischen molekularen Magneten ist der nächste Schritt auf dem Weg zur Anwendung dieser Moleküle als Quantenbits.

unbemerkt abgehört zu werden; denn aufgrund der quantenmechanischen Kohärenz der übertragenen Signale ändert ein Lauscher notwendigerweise den quantenmechanischen Zustand.

Das Schlüsselkonzept beim Rechnen mit Quantencomputern ist, dass ein Bit nicht entweder den Wert Null oder Eins besitzt, sondern eine beliebige Superposition von Null und Eins. Das bedeutet, dass jedes Zweiniveausystem, molekular oder nichtmolekular, das in einen arbiträren Superpositionszustand gebracht werden kann, als Quantenbit (Qubit) dienen kann. Üblicherweise erzeugt gepulste, elektromagnetische Strahlung die gewünschte Superposition, wobei der Beitrag der zwei Niveaus von der Pulslänge abhängt, was zu Rabi-Oszillationen führt (siehe unten).

Die vielversprechendsten Qubits im Festkörper basieren auf Spinsys-

temen, da Elektronen- und Kernspin viel weniger mit der Umgebung wechselwirken als die Ladung, und damit ihre Kohärenzzeit viel länger ist. Neben einer ausreichend langen Kohärenzdauer sind weitere Kriterien zu erfüllen, ehe ein System als Qubit dienen kann. Eines dieser von David P. DiVincenzo aufgestellten Kriterien ist die Skalierbarkeit.¹⁾ Ein Quantencomputer ist, verglichen mit konventionellen Rechnern, erst dann konkurrenzfähig, wenn mehrere Hundert Qubits stark miteinander verknüpft sind (im Fachterminus: verschränkt).

Die eindrucksvollsten Realisierungen von Qubits gelangen in endohedralen Fullerenen,²⁾ bei Fehlstellen in Diamanten³⁾ und in Quantenpunkten.⁴⁾ Molekulare Nanomagnete haben diesen Systemen gegenüber jedoch bestimmte Vorteile: Sie besitzen angeregte Zustände, die für Zwei-Qubit-Operationen ver-

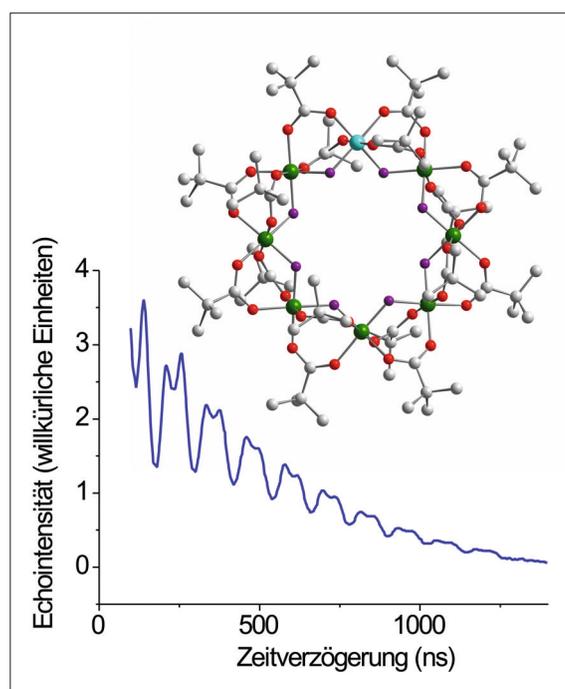


Abb. 1. Oben: Molekülstruktur von $[Cr_7NiF_8Piv_{16}]$. (grün: Chrom(III), cyan: Nickel(II), violett: Fluor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff)
Unten: Die detektierte Echointensität als Funktion der Zeitverzögerung zwischen den Mikrowellenpulsen.

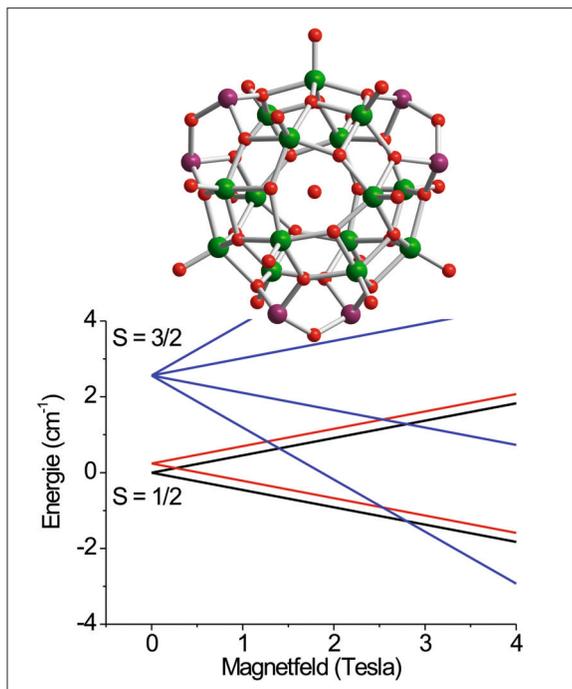


Abb. 2. Oben: Molekülstruktur von $[V_{15}As_6O_{42}(H_2O)]^{6-}$ (violett: Arsen, rot: Sauerstoff, grün: Vanadium). Unten: Die Energien der zu den verschiedenen Spinzuständen gehörenden M_S -Niveaus als Funktion des Magnetfelds mit den beiden $S=1/2$ -Zuständen (rot und schwarz) und dem $S=3/2$ -Zustand (blau).

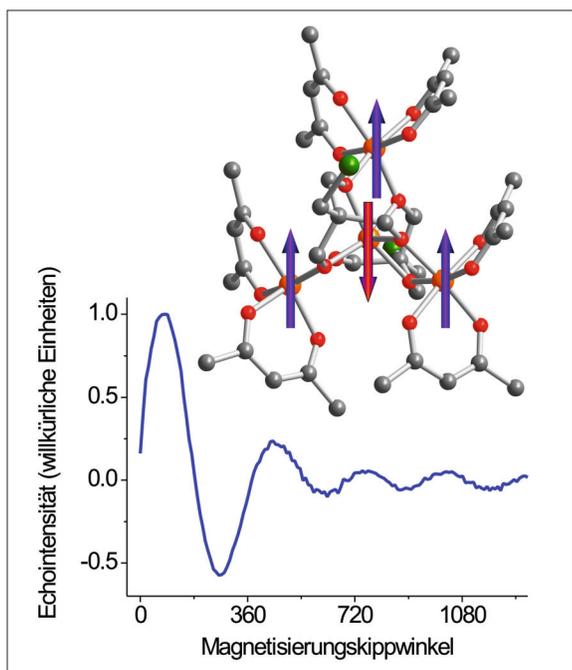


Abb. 3. Oben: Molekülstruktur von $[Fe^{III}_4(acac)_6(Br-mp)_2]$. (orange: Eisen, rot: Sauerstoff, grün: Brom, grau: Kohlenstoff) Unten: Rabi-Oszillationen aufgenommen in einer gefrorenen Lösung von Fe_4 in Toluol bei einer Temperatur von 4,5 K und ohne äußeres Magnetfeld.

wendet werden können.⁵⁾ Zudem können sie durch Selbstorganisation regelmäßige Anordnungen auf Oberflächen bilden.⁶⁾ Schließlich wurde eine Methode vorgeschlagen, um auf einem Einzelmolekülmagnet mit dem Spin S Zahlen von 0 bis 2^{2S-1} zu speichern.⁷⁾

Quantenkohärenz in molekularen Magneten

◆ Den Anfang machte im Jahr 2007 der erste direkte experimentelle Nachweis für Quantenkohärenz in molekularen Magneten von Ardavan et al.⁸⁾ Die Arbeitsgruppe aus Oxford untersuchte den molekularen Magneten $[Cr_7NiF_7Piv_{16}]$ (Piv = Pivalat oder Trimethylacetat), einen antiferromagnetischen Ring. In diesem Cr_7Ni -Molekül sind alle Austauschwechselwirkungen antiferromagnetisch, d. h. die Spins der einzelnen Ionen sind antiparallel ausgerichtet (Abbildung 1). Da aber der Spin der Chrom(III)-Ionen $S=3/2$ und der des Nickel(II) $S=1$ ist, hat der Grundzustand dieses Moleküls einen Spin von $S=1/2$.

Bei den verwendeten niedrigen Temperaturen ($T < 5$ K) ist ausschließlich der Spingrundzustand $S=1/2$ besetzt. Ein Magnetfeld hebt die Entartung der zwei von der M_S -Quantenzahl gekennzeichneten Ausrichtungsmöglichkeiten des Spins auf. Mit gepulster Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) lässt sich die Kohärenzzeit wie folgt bestimmen: Zuerst bestrahlt ein kurzer Mikrowellenpuls ($\nu = 9$ GHz, X-Band) eine gefrorene Lösung des Moleküls. Dadurch kippt die Magnetisierung von der z -Richtung in die xy -Ebene. Quantenmechanisch entspricht dies der Erzeugung eines Superpositionszustands von beiden M_S -Niveaus.

Nach dem Puls präzediert die Magnetisierung während einer gewissen Verzögerungszeit frei in der xy -Ebene. Durch die Wechselwirkung mit der Umgebung verliert ein Teil der Spins während dieser Zeit seine Quantenkohärenz. Nach einem zweiten Puls, der die Einflüsse der Magnetfeldinhomogenität auf-

hebt, wird das Spin-Echo detektiert (Abbildung 1). Die Intensität des Echos entspricht dem noch kohärenten Teil der Probe. Aus dessen Zerfall mit zunehmender Verzögerungszeit lässt sich die Dekohärenzrate und damit die Quantenkohärenzzeit (T_2) berechnen. Für den Cr_7Ni -Cluster beträgt $T_2 = 400$ ns bei einer Temperatur von 4,5 K.

Die Methoden der gepulsten ESR sind analog zu denen in der NMR.⁹⁾ Da aber der instrumentelle Aufwand viel größer ist als in der NMR, ist die gepulste ESR wenig verbreitet. Sie wird hauptsächlich in der Biophysik angewandt, wo sie hilft, die lokale Struktur der aktiven Zentren in Metalloproteinen aufzulösen. Aus den Untersuchungen an Metalloproteinen mit mehrkernigen Übergangsmetallclustern (z. B. Eisen-Schwefel-Cluster in Ferredoxinen) waren T_2 -Werte für austauschgekoppelte Cluster im Prinzip schon bekannt – Ziel dieser Untersuchungen war jedoch nie das Verständnis der Quantenkohärenz in molekularen Magneten. Eine deutliche Oszillation ist dem Zerfall des Echos überlagert (Abbildung 1, S. 125). Dieses Phänomen heißt Elektron-Spin-Echo-Envelope-Modulation (ESEEM) und ist ein direkter Beweis dafür, mit welchen Kernspins die Elektronenspins koppeln. Eine solche Kopplung ist eine Wechselwirkung mit der Umgebung und führt zur Dekohärenz. Tatsächlich verlängert sich die Kohärenzzeit bis auf $3,8 \mu s$ bei einer Temperatur von 1,8 K, wenn man die Protonen in Cr_7Ni durch die schwächer gekoppelten Deuteriumatome ersetzt. Die Messungen wurden in verdünnten Lösungen durchgeführt, um Dekohärenzeffekte zwischen unterschiedlichen Molekülen zu minimieren: In konzentrierten Lösungen oder im Festkörper würde die magnetodipolare Wechselwirkung tatsächlich zu einer schnellen Dekohärenz führen.

Statt die Magnetisierung um 90° zu kippen, lässt sie sich auch durch Ändern der Pulslänge um einen beliebigen Winkel drehen. Dadurch ist es möglich, jeden gewünschten Superpositionszustand

zu erhalten – eine wesentliche Voraussetzung für einen Quantencomputer. Die Magnetisierung in z-Richtung oszilliert als Funktion der Pulslänge: Dieser Effekt heißt Rabi-Oszillation.

Rabi-Oszillationen wurden vor kurzem für den V_{15} -Cluster aus der Gruppe von Achim Müller beobachtet¹⁰⁾ – ein weiterer Meilenstein auf dem Weg zur Anwendung von molekularen Magneten als Quantenbits. Der Cluster ist stark negativ geladen und nur wasserlöslich. Dies ist für ESR-Messungen ungünstig, deshalb wurde er mit Tensiden in das organische Lösungsmittel Chloroform extrahiert. Gepulste ESR-Untersuchungen bei tiefen Temperaturen bewiesen dann, dass auch dieses Molekül Quantenkohärenz mit T_2 -Zeiten von bis zu 800 ns zeigt. An sich ist das überraschend, da beide natürlich vorkommenden Isotope von Vanadium einen Kernspin ungleich Null haben. Somit wäre eine starke Kopplung dieser Kernspins zu den Elektronenspins zu erwarten, was die Kohärenzzeit drastisch reduzieren würde. Rechnungen zeigen, dass die Kohärenzzeit in der Tat durch die Kopplung zu den Kernspins beschränkt wird.

Bemerkenswert war auch die Beobachtung von Quantenkohärenz im angeregten $S = 3/2$ -Spin-Zustand dieses Clusters. Dieser Zustand befindet sich nur knapp über dem Grundzustand. In einem Magnetfeld verringert sich die Energie des angeregten Zustands aufgrund des größeren Spins (Abbildung 2). Aus den Messdaten ließ sich der Einfluss der antisymmetrischen Wechselwirkung beobachten. Diese Wechselwirkung hebt die Entartung der beiden $S = 1/2$ -Grundzustände auf und mischt sie.

Der Grundzustandsspin der beiden erwähnten Verbindungen war $S = 1/2$. In jüngster Zeit gelang es uns in Stuttgart nun erstmals, Quantenkohärenz in einem Einzelmolekülmagneten nachzuweisen.¹¹⁾ Einzelmolekülmagnete sind austauschgekoppelte Cluster, die einen Grundzustand mit großem Spin besitzen. Durch die magnetische

Anisotropie führt dies zu einer Energiebarriere zwischen dem Zustand mit Spin nach oben und dem mit Spin nach unten.¹²⁾ Diese Moleküle wurden daher für neuartige Datenspeichersysteme vorgeschlagen, welche mit einem Bit pro Molekül enorme Speicherdichten erreichen können.

Unsere Ergebnisse zeigen zudem, dass Einzelmolekülmagnete auch nützlich für das Verständnis des Übergangs von der Quanten- zur klassischen Welt sind. Das untersuchte Molekül war ein von der Arbeitsgruppe um Euan Brechin synthetisierter vierkerniger Eisen(III)-Cluster $[\text{Fe}^{\text{III}}_4(\text{acac})_6(\text{Br-mp})_2]$ (Abbildung 3, acac = Acetylacetonat, Br-mp³⁻ ist das Anion von 2-(Bromomethyl)-2-(Hydroxymethyl)-1,3-Propanediol). Die Spins der Eisenionen sind antiferromagnetisch zu einem Grundzustandspin von $S = 5$ gekoppelt. Die magnetische Anisotropie des Clusters führt zu einer Energielücke von etwa 3 cm^{-1} zwischen den $M_S = \pm 5$ - und $M_S = \pm 4$ -Niveaus ohne äußeres Magnetfeld. Das bedeutet, dass Magnetresonanzmessungen im Nullfeld durchgeführt werden können.

Mit einem W-Band-ESR-Spektrometer ($\nu = 95 \text{ GHz}$) wurde die Kohärenzzeit des Moleküls in einer gefrorenen Toluollösung bestimmt. Sie beträgt $T_2 = 307 \pm 20 \text{ ns}$ bei einer Feldstärke von 0 T und einer Temperatur von 4,3 K. ESEEM-Messungen zeigten, dass auch für dieses System die Kopplung zu Kernspins vorhanden ist und somit zu einem schnelleren Verlust der Kohärenz führt.

Erstaunlicherweise finden sich bei Messungen in deuteriertem Toluol hauptsächlich Kopplungen zu Deuteriumatomen, die nur vom Lösungsmittel herrühren können. In der Tat verlängert sich bei Messungen in CS_2 , das keine Kernspins besitzt, die Kohärenzzeit um einen Faktor zwei auf $630 \pm 20 \text{ ns}$. Die Magnetisierung kann mehrfach vollständig gedreht werden, ehe die Kohärenz verschwindet (Abbildung 3, S. 126), was für Quantencomputer-Anwendungen ein gro-

ßes Potenzial bietet. Ein weiterer Vorteil ist, dass kein äußeres Magnetfeld erforderlich ist.

Ausblick

◆ Kohärenzzeiten in molekularen Nanomagneten sind prinzipiell lang genug für Anwendungen in Quantencomputern. Bis ein auf molekularen Nanomagneten basierter Quantencomputer gebaut wird, sind jedoch noch einige Hürden zu überwinden. So müssen die Moleküle miteinander so verknüpft werden, dass sich die Spins verschränken können. Diese Wechselwirkung zwischen den Molekülen muss nicht unbedingt schaltbar sein.¹³⁾

Sehr vielversprechend sind auch Seltenerdsysteme, da die f-Elektronen nur wenig mit der Umgebung wechselwirken. Tatsächlich findet man in mit Erbium dotierten anorganischen Festkörpern beeindruckende Kohärenzzeiten.¹⁴⁾ Schließlich gibt es auch erste Hinweise darauf, dass in konzentrierten kristallinen Proben von molekularen Nanomagneten Quantenkohärenz auftreten kann.¹⁵⁾

Joris van Slageren, Jahrgang 1973, habilitierte sich im Jahr 2007 an der Universität Stuttgart im Fach Physik. Kurz danach nahm er eine Stelle als Lecturer in der anorganischen Chemie an der University of Nottingham an. Forschungsschwerpunkte sind der molekulare Magnetismus und die Elektronenspinresonanzspektroskopie.



Christoph Schlegel, Jahrgang 1981, beschäftigt sich seit dem Jahr 2005 im Rahmen seiner Promotion am 1. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart mit



molekularen Magneten, die er insbesondere mit Methoden der magnetischen Resonanz untersucht. **Martin Dressel**, Jahrgang 1960, habilitierte sich im Jahr 1996 an der Technischen Universität Darmstadt und wechselte daraufhin an das Zentrum für elektronische Korrelationen und Magnetismus der Universität Augsburg. Seit dem Jahr 1998 leitet er das 1. Physikalische Institut der Universität Stuttgart. Sein Arbeitsgebiet umfasst elektronische und magnetische Eigenschaften niedrigdimensionaler und korrelierter Elektronensysteme, insbesondere organische Leiter und Supraleiter.



Literatur

- 1) J. Stolze, D. Suter, Quantum Computing, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- 2) S. C. Benjamin, A. Ardavan, G. Andrew, D. Briggs, D. A. Britz, D. Gunlycke, J. Jefferson, M. A. G. Jones, D. F. Leigh, B. W. Lovett, A. N. Khlobystov, S. A. Lyon, J. J. L. Morton, K. Porfyrakis, M. R. Sambrook, A. M. Tyryshkin, J. Phys.: Condens. Matter 2006, 18, 5867.
- 3) L. Childress, M. V. G. Dutt, J. M. Taylor, A. S. Zibrov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. R. Hemmer, M. D. Lukin, Science 2006, 314, 281.
- 4) R. Hanson, L. P. Kouwenhoven, J. R. Petta, S. Tarucha, L. M. K. Vandersypen, Rev. Mod. Phys. 2007, 79, 1455.
- 5) S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, F. Troiani, M. Affronte, Phys. Rev. B 2007, 76, 024408.
- 6) J. Gómez-Segura, I. Diez-Perez, N. Ishikawa, M. Nakano, J. Veciana, D. Ruiz-Molina, Chem. Commun. 2006, 2866.
- 7) M. N. Leuenberger, D. Loss, Nature 2001, 410, 789.
- 8) A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, Phys. Rev. Lett. 2007, 98, 057201.
- 9) A. Schweiger, G. Jeschke, Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance, Oxford University Press, Oxford, 2001.
- 10) S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, B. Tsukerbat, A. Müller, B. Barbara, Nature 2008, 453, 203.
- 11) C. Schlegel, J. van Slageren, M. Manoli, E. K. Brechin, M. Dressel, Phys. Rev. Lett. 2008, 101, 147203.
- 12) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, Molecular Nanomagnets, Oxford University Press, Oxford, 2006.
- 13) S. C. Benjamin, S. Bose, Phys. Rev. A 2004, 70, 032314.
- 14) S. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk, I. N. Kurkin, B. Malkin, A. Stepanov, B. Barbara, Nat. Nanotech. 2007, 2, 39.
- 15) S. Takahashi, J. van Tol, C. C. Beedle, D. N. Hendrickson, L.-C. Brunel, M. S. Sherwin, J. Phys. Cond. Matter, arXiv:0810.1254v1.