

Tomographie pseudoverschränkter Quantenzustände zwischen Elektronen- und Kernspins

Von der Fakultät Mathematik und Physik der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Werner Scherer
aus Nürtingen

Hauptberichter: Prof. Dr. M. Mehring
Mitberichter: Prof. Dr. D. Schweitzer
Tag der Einreichung: 14.09.2004
Tag der Prüfung: 09.11.2004

2. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
2004

Vorwort

Die Quantenmechanik hat sich während der letzten hundert Jahre zur Beschreibung unzähliger Naturphänomene widerspruchsfrei bewährt und die Technik in vielen Bereichen revolutioniert. Erst die quantenmechanische Sicht der Welt ermöglichte Entwicklungen wie die des Lasers oder der modernen Halbleitertechnik.

Trotzdem war die Quantentheorie zu Beginn ihrer Entstehung sehr umstritten. Einer der Hauptgründe hierfür war die Vorhersage von Korrelationen zwischen den Teilsystemen zusammengesetzter Quantensysteme, die der an klassischen Vorgängen geschulten Vorstellung fremd sind. Diese sogenannten verschränkten Quantenzustände verleiteten Forscher wie A. Einstein sogar zu der aus heutiger Sicht falschen Schlussfolgerung, dass die Quantentheorie unvollständig sei.

In den letzten Jahren hat man erkannt, dass die Quantenmechanik neue Möglichkeiten für die Informationsverarbeitung eröffnet. Manche Aufgaben lassen sich durch Verwendung von quantenmechanischen Zuständen effizienter oder sicherer als mit den Mitteln der klassischen Physik lösen. Dies führte zu dem neuen Forschungszweig der Quanteninformationsverarbeitung, der sich in die Bereiche Quantenteleportation, Quantenkryptographie und Quantencomputing gliedert. Letzteres Gebiet wurde besonders durch die Entdeckung des Shor-Algorithmus stimuliert, der demonstriert, dass sich Zahlen mit Quantencomputern wesentlich schneller in ihre Primfaktoren als mit klassischen Rechnern zerlegen lassen. Superposition und Verschränkung von Zuständen bilden dabei die quantenmechanischen Ressourcen, die die hohe Leistungsfähigkeit von Quantenalgorithmen ermöglichen.

Obwohl viele Quantensysteme als Hardware für Quantencomputer vorgeschlagen worden sind, gelang die technische Umsetzung von Quantenalgorithmen bisher nur in wenigen einfachen Fällen. Die magnetische Resonanz an Kernspins (NMR) in Flüssigkeiten hat sich hierbei als am erfolgreichsten erwiesen. Mit Hilfe von sieben Kernspins konnte ein Quantenalgorithmus zur Faktorisierung der Zahl 15 demonstriert werden. Da in der Flüssigkeits-NMR nicht einzelne Spins sondern Ensembles von Spins betrachtet werden, spricht man auch vom Ensemble-Spin-Quantencomputing.

Die Methoden des Ensemble-Spin-Quantencomputings werden in dieser Arbeit erstmals auf gekoppelte Systeme aus Elektronen- und Kernspins erweitert. Die Präparation und der Nachweis der Quantenzustände erfolgt dabei durch Verfahren der gepulsten magnetischen Elektronenspin-Resonanz (ESR) bzw. gepulsten Elektronen-Kern-Doppelresonanz (ENDOR). Um die prinzipielle Nutzbarkeit der Spinsysteme als Hardware für einen Quantencomputer zu demonstrieren, werden sogenannte pseudoverschränkte Quantenzustände zwischen Elektronen- und Kernspins präpariert und durch eine komplette Rekonstruktion der Dichtematrizen (Tomographie der Dichtematrix) nachgewiesen. Ohne ins Detail zu gehen, sei hier schon angemerkt: Pseudoverschränkte Zustände sind Zustände des Spin-Ensembles, die durch die gleichen Dichtematrizen wie die entsprechenden verschränkten Zustände einzelner Spins beschrieben werden können.

Die Verwendung von Elektronenspins in Spin-Quantencomputern hat gegenüber reinen Kernspinsystemen einige Vorteile. Da die Kopplung zwischen einem Elektronenspin und den umgebenden Kernspins (Hyperfinekopplung) wesentlich größer als die Wechselwirkung zwischen den Kernspins ist, lassen sich gekoppelte Systeme mit einer größeren Anzahl an Spins als in der Flüssigkeits-NMR erreichen. Außerdem ermöglicht die starke Kopplung eine übergangsselektive Anregung, was die Pulssequenzen zur Präparation der Zustände gegenüber der Flüssigkeits-NMR vereinfacht. Verwendet man zudem Spinsysteme in Festkörpern, so lässt sich die Stärke der Wechselwirkungen mit Hilfe der im Allgemeinen anisotropen Hyperfeinkopplung variieren.

Diese Arbeit ist in drei Teile gegliedert:

- In Kapitel 1 werden zunächst einige Hintergründe zu den durchgeführten Experimenten erläutert. Nach einer Einführung in die quantenmechanischen Eigenschaften von verschränkten Zuständen werden deren Anwendungen im Bereich der Quanteninformationstheorie vorgestellt. Im Anschluss werden einige Grundlagen zu den verwendeten experimentellen Methoden skizziert, wobei insbesondere auf die Beschreibung von Quantenzuständen in Spin-Ensembles eingegangen wird.
- In Kapitel 2 werden die zentralen Experimente dieser Arbeit zu pseudoverschränkten Zuständen zwischen einem Elektronenspin $S = 1/2$ und einem Kernspin $I = 1/2$ vorgestellt. Als Spinsysteme werden Radikale in Malonsäure-Kristallen verwendet. Zum Nachweis der Zustände wird eine Tomographie der Dichtematrizen vorgenommen. Zum Abschluss des Kapitels wird die Erweiterung der zuvor angewendeten Methoden auf zukünftige Experimente in Systemen mit mehreren Kernspins diskutiert.

- In Kapitel 3 werden die Methoden des vorherigen Kapitels auf Experimente zu pseudoverschränkten Zuständen zwischen einem Elektronenspin $S = 3/2$ und einem Kernspin $I = 1/2$ der Stickstoff-Atome des endohedralen Fulleren $^{15}\text{N}@C_{60}$ erweitert.
- Im letzten Kapitel 4 wird die Separierbarkeit der erzeugten Quantenzustände untersucht. Es wird die quantenkritische Temperatur berechnet, bei der pseudoverschränkte Zustände in verschränkte Zustände übergehen würden.

Gegen Ende werden die Ergebnisse der Arbeit noch einmal in einer deutschen und einer englischen Zusammenfassung aufgeführt.

Publikationen

Folgende Publikationen wurden im Rahmen dieser Arbeit veröffentlicht:

M. Mehring, J. Mende und W. Scherer

Entanglement between an electron and a nuclear spin 1/2

Phys. Rev. Lett. **90**, 153001 (2003)

M. Mehring, W. Scherer und A. Weidinger

Pseudoentanglement of spin states in the multilevel N@C₆₀ system

Phys. Rev. Lett. **93**, 206603 (2004)

W. Scherer, A. Weidinger und M. Mehring

Entanglement of spin states in ¹⁵N@C₆₀

in *Electronic properties of synthetic nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth [Hrsg.], Seite 315, AIP Conference Proceedings, American Institute of Physics, New York, 2004

Beiträge, in denen Resultate dieser Arbeit diskutiert wurden:

J. Baugh und R. Laflamme

Electrons and nuclei get entangled

Physics World **16**, 23 (2003)

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Vorwort | i |
| Publikationen | v |
| Abkürzungen | ix |
| Physikalische Konstanten | x |
| 1 Grundlagen | 1 |
| 1.1 Verschränkte Quantenzustände | 1 |
| 1.1.1 Präparation | 3 |
| 1.1.2 Eigenschaften | 4 |
| 1.1.3 Anwendungen | 6 |
| 1.2 Experimentelle Methoden | 8 |
| 1.2.1 Magnetische Resonanz | 8 |
| 1.2.2 Spin-Quantencomputer | 15 |
| 1.2.3 Experimentelle Technik | 18 |
| 2 Pseudoverschränkte Zustände in einem $S = 1/2$-$I = 1/2$-System | 21 |
| 2.1 Eigenschaften des Malonsäure-Einkristalls | 23 |
| 2.1.1 Herstellung der Malonsäure-Kristalle | 23 |
| 2.1.2 Magnetische Eigenschaften des Malonsäure-Radikals | 24 |
| 2.2 Pseudoreine und pseudoverschränkte Zustände in Malonsäure | 30 |
| 2.2.1 Präparation pseudoreiner Zustände in Malonsäure | 33 |
| 2.2.2 Tomographie pseudoreiner Zustände in Malonsäure | 35 |
| 2.2.3 Präparation pseudoverschränkter Zustände in Malonsäure | 40 |
| 2.2.4 Tomographie pseudoverschränkter Zustände in Malonsäure | 42 |
| 2.3 Experimente mit mehreren Kernspins | 56 |
| 2.3.1 Das S -Bus Konzept | 56 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.3.2 | Multi-Quantenkohärenzen in Malonsäure | 57 |
| 3 | Pseudoverschränkte Zustände in einem $S = 3/2-I = 1/2$-System | 61 |
| 3.1 | Eigenschaften des endohedralen Fulleren $N@C_{60}$ | 61 |
| 3.1.1 | Herstellung der Proben | 63 |
| 3.1.2 | Magnetische Eigenschaften des Spinsystems $^{14}N@C_{60}$ | 63 |
| 3.1.3 | Magnetische Eigenschaften des Spinsystems $^{15}N@C_{60}$ | 70 |
| 3.2 | Pseudoreine und pseudoverschränkte Zustände in $^{15}N@C_{60}$ | 77 |
| 3.2.1 | Das Multi-Qubit-System des $^{15}N@C_{60}$ | 78 |
| 3.2.2 | Präparation pseudoreiner Zustände in $^{15}N@C_{60}$ | 80 |
| 3.2.3 | Tomographie pseudoreiner Zustände in $^{15}N@C_{60}$ | 83 |
| 3.2.4 | Präparation pseudoverschränkter Zustände in $^{15}N@C_{60}$ | 88 |
| 3.2.5 | Tomographie pseudoverschränkter Zustände in $^{15}N@C_{60}$ | 91 |
| 3.2.6 | Dekohärenz der verschränkten Zustände | 103 |
| 3.2.7 | Ergebnisse der Tomographie pseudoverschränkter Zustände | 108 |
| 3.3 | Zusammenfassung | 112 |
| 4 | Die Quantengrenze | 113 |
| 4.1 | Das PPT-Kriterium | 114 |
| 4.2 | Lage der Quantengrenze | 115 |
| | Zusammenfassung | 119 |
| | Summary | 123 |
| | Literaturverzeichnis | 143 |
| | Abbildungsverzeichnis | 153 |
| | Tabellenverzeichnis | 157 |
| | Lebenslauf | 159 |
| | Danksagung | 161 |

Abkürzungen

| | |
|-------|---|
| CW | Continuous Wave |
| DNP | Dynamic Nuclear Polarization |
| ENDOR | Electron Nuclear Double Resonance |
| EPR | Einstein Podolsky Rosen |
| ESR | Electron Spin Resonance |
| FCC | Face Centered Cubic |
| FID | Free Induction Decay |
| FWHM | Full Width at Half Maximum |
| GHZ | Greenberger Horne Zeilinger |
| HPLC | High Performance Liquid Chromatography |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| MQE | Multi Quantum ENDOR |
| MW | Microwave |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| PPT | Partial Positive Transpose |
| RF | Radio Frequency |
| SC | Simple Cubic |
| TPPI | Time Proportional Phase Incrementation |

Physikalische Konstanten

Bohrsches Magneton: $\mu_{\text{B}} = 9.2740154 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$

Boltzmann-Konstante: $k_{\text{B}} = 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

Planck'sche Konstante: $h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

$$\hbar = h/(2\pi) = 1.0545887 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Kapitel 1

Grundlagen

In dieser Arbeit werden Experimente zur Präparation und Detektion pseudoverschränkter Quantenzustände zwischen Elektronen- und Kernspins vorgestellt. Es handelt sich hierbei um eine Anwendung experimenteller Verfahren der magnetischen Resonanz auf dem Gebiet der Quanteninformationsverarbeitung. Dazu werden im Folgenden einige wichtige experimentelle und theoretische Hintergründe kurz erläutert und das spätere Vorgehen motiviert. Grundkenntnisse der Quantenmechanik werden vorausgesetzt (s. z.B. [1]).

1.1 Verschränkte Quantenzustände

Als Anfang des 20. Jahrhunderts die Quantentheorie entwickelt wurde, gab es große Zweifel, ob mit ihr die physikalische Wirklichkeit vollständig beschrieben werden kann. Ein Hauptgrund hierfür ist die Nichtlokalität der Quantenmechanik, die sich in vorhergesagten Korrelationen zwischen nicht wechselwirkenden Quantensystemen äußert, die mit den Mitteln der klassischen Physik nicht verstanden werden können. Für die Zustände solcher quantenmechanisch verknüpfter Teilsysteme eines Gesamtsystems führte E. Schrödinger den Begriff des *verschränkten Zustands* ein [2].

A. Einstein, B. Podolsky und N. Rosen (EPR) waren die Ersten, die verschränkte Quantenzustände in ihrem berühmten Gedankenexperiment von 1935 vorhersagten [3], das in die Geschichte als EPR-Paradoxon eingegangen ist. Während EPR wegen der Existenz von verschränkten Zuständen an der Vollständigkeit der Quantenmechanik zweifelten, sahen andere Physiker wie N. Bohr [4] darin keinen Grund, nicht weiterhin an der sonst so erfolgreichen Quantenmechanik festzuhalten. Die im Folgenden diskutierte Neuformulierung des EPR-Experiments stammt von D. Bohm [5, 6].

Zwei Spin 1/2-Teilchen im Singulettzustand (EPR-Zustand)

$$|\text{EPR}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (1.1)$$

die von einer Quelle emittiert worden sind, bewegen sich voneinander fort¹. Selbst wenn die Teilchen so weit voneinander entfernt sind, dass keine Wechselwirkung zwischen ihnen existiert, ergeben sich Korrelationen der Messergebnisse für die z -Komponenten der Einteilchenzustände. Misst man nämlich die z -Komponente des ersten Spins des Zustands in Gl. (1.1), erhält man mit jeweils 50% Wahrscheinlichkeit eines der beiden Resultate “Spin nach oben“ oder “Spin nach unten“. Durch den Messprozess wird der erste Spin auf einen seiner beiden möglichen Zustände projiziert, wodurch jedoch auch der Zustand des zweiten Spins festgelegt ist. Hat man beispielsweise bei dem ersten Teilchen “Spin nach oben“ gemessen, so steht mit 100% Wahrscheinlichkeit der Zustand “Spin nach unten“ für das zweite Teilchen fest.

Das Experiment am ersten Teilchen legt somit das Ergebnis des Experiments am zweiten Teilchen fest, auch wenn dieses beliebig weit entfernt ist. EPR waren deswegen der Meinung, dass der Wert des zweiten Teilchens schon vor der ersten Messung durch verborgene Parameter einer der Quantenmechanik gegenüber vollständigeren Theorie festgelegt haben muss. Der Wahrscheinlichkeitscharakter der Quantenmechanik wäre dann allein in der Unkenntnis der verborgenen Parameter begründet.

Diese Interpretationen gaben Anlass zu neuen Quantentheorien mit verborgenen Parametern, von denen besonders die von D. Bohm hervorgehoben werden muss [7]. Da diese spezielle Deutung ebenfalls viele nichtlokale Elemente aufweist, stellt sie jedoch nur eine Alternative zur etablierten Quantenmechanik dar. J. S. Bell konnte dagegen mit Hilfe einer Ungleichung für die Korrelationen der Messergebnisse der EPR-Paare zeigen, dass eine Theorie mit nur lokalen verborgenen Parametern zu anderen Ergebnissen als die Quantenmechanik führen würde [8]. Eine experimentelle Überprüfung der Bell-Ungleichung mit verschränkten Protonen [9] und verschränkten Photonen [10] fiel zugunsten der Quantenmechanik und gegen eine Theorie mit verborgenen Parametern aus. Eine gute Zusammenfassung der Deutungen der Quantenmechanik findet man in [11].

Die experimentelle Realisierung von verschränkten Quantenzuständen hat dazu geführt, dass ihre Existenz heutzutage nicht mehr angezweifelt wird. Vielmehr hat man erkannt, dass durch sie im Rahmen der Quanteninformationstheorie manche Aufgaben schneller oder sicherer durchgeführt werden können. Bevor wir uns jedoch diesen

¹In dem ursprünglichen Artikel von EPR wurden ebenfalls zwei auseinanderlaufende Teilchen betrachtet, bei denen jedoch die Korrelationen der nicht vertauschenden Observablen des Orts und des Impulses untersucht wurden.

Anwendungen zuwenden, wird zunächst die Erzeugung von verschränkten Quantenzuständen diskutiert.

1.1.1 Präparation von verschränkten Zuständen

Im Folgenden wird die allgemeine Vorgehensweise zur Präparation von verschränkten Zuständen zweier Qubits erläutert. Ein Qubit ist ein quantenmechanisches Zwei-Zustands-System, das die beiden Eigenzustände $|0\rangle$ und $|1\rangle$ besitzt. Im Gegensatz zu einem Bit der klassischen Informationstheorie, das entweder den Wert “0“ oder den Wert “1“ annehmen kann, sind bei einem Qubit Superpositionen der Eigenzustände möglich. Ein solcher Zustand lässt sich beispielsweise erreichen, indem man eine Hadamard-Transformation H , die eine der grundlegenden unitären Transformationen der Quanteninformatik darstellt, auf einen der Eigenzustände des Qubits anwendet

$$H|0\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle + |1\rangle), \quad H|1\rangle \rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(|0\rangle - |1\rangle). \quad (1.2)$$

Wird das Qubit auf einen Eigenzustand projiziert, erhält man in beiden Fällen mit jeweils 50% Wahrscheinlichkeit die Werte “0“ oder “1“. Die Matrix der Hadamard-Transformation lautet somit

$$H = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.3)$$

Startet man von einem der vier Eigenzustände eines Zwei-Qubit-Systems

$$|00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle, \quad (1.4)$$

so erreicht man beispielsweise einen verschränkten Zustand, indem man zunächst eine Hadamard-Transformation auf das zweite Qubit und danach ein Controlled-Not-Gatter (CNOT) auf beide Qubits anwendet. Beginnend vom Zustand $|10\rangle$ ergibt sich auf diese Weise zum Beispiel

$$|10\rangle \xrightarrow{\text{Hadam.}} \frac{1}{\sqrt{2}}(|11\rangle + |10\rangle) \xrightarrow{\text{CNOT}} \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle + |10\rangle). \quad (1.5)$$

Man erkennt, dass das CNOT-Gatter nur dann den Zustand des ersten Qubits ändert, wenn sich das zweite Qubit im Zustand $|1\rangle$ befindet (vgl. Abb. 1.1). Abhängig vom Startzustand und den angewendeten unitären Transformationen erhält man einen der folgenden vier verschränkten Zustände, die die sogenannte Bell-Basis bilden:

$$|\Phi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|00\rangle \pm |11\rangle), \quad |\Psi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|01\rangle \pm |10\rangle), \quad (1.6)$$

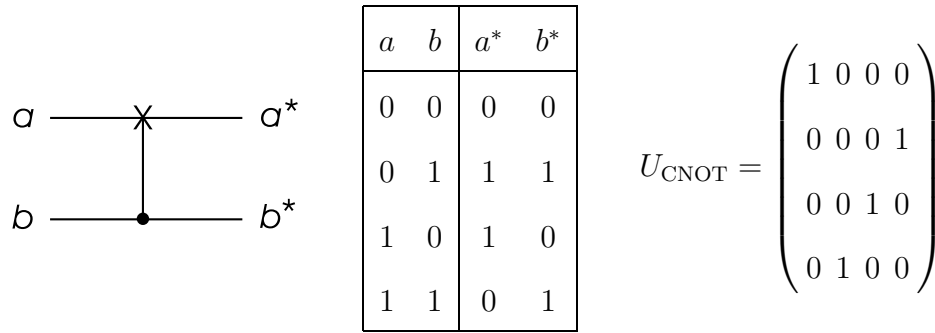


Abbildung 1.1: Symbol, Wahrheitstafel und unitäre Transformation des CNOT-Gatters. Hier wird Bit a in Abhängigkeit des Kontroll-Bits b invertiert.

wobei der Zustand $|\Psi^-\rangle$ dem EPR-Zustand nach Gl. (1.1) entspricht. In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit werden Bell-Zustände nach der Vorgehensweise in Gl. (1.5) experimentell erzeugt. Die beiden Qubits werden dabei durch Zeeman-Zustände eines Elektronenspins S und eines Kernspins I in einem äußeren Magnetfeld realisiert. Die Umsetzung der unitären Transformationen erfolgt durch Einstrahlung von Hochfrequenzpulsen (vgl. Abb. 1.2).

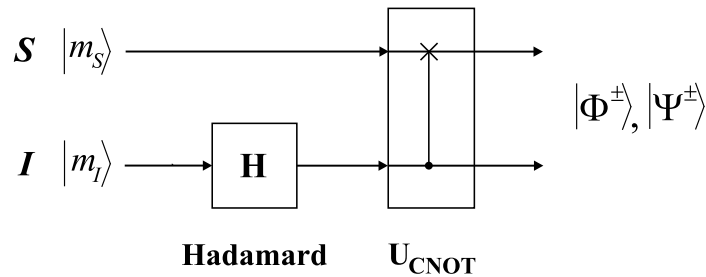


Abbildung 1.2: Präparation der vier Bell-Zustände $|\Phi^\pm\rangle, |\Psi^\pm\rangle$ zweier Spins S und I . Als Anfangszustände dienen die Zeeman-Zustände der Spins.

Das Phänomen der Verschränkung kann auch in Systemen mit mehr als zwei Qubits auftreten, wie z.B. in dem Greenberger-Horne-Zeilinger-Zustand (GHZ) dreier Qubits [12,13]. Da die Erzeugung von verschränkten Zuständen in dieser Arbeit ausschließlich in Zwei-Qubit-Systemen stattfand, wird hierauf jedoch nicht weiter eingegangen. Als nächstes werden einige Eigenschaften von verschränkten Zuständen erläutert.

1.1.2 Eigenschaften von verschränkten Zuständen

Verschränkte Zustände sind nicht separierbar, d.h. es kann keine Beschreibung eines verschränkten Zustands gefunden werden, die zwischen den beiden Subsystemen a und b unterscheidet [2].

Im Fall von reinen Zuständen eines Zwei-Qubit-Systems ist die mathematische Formulierung dieser Aussage einfach: Ein reiner Zustand $|\Psi\rangle$ ist separierbar, wenn er als direktes Produkt der Einteilchenwellenfunktionen $|a\rangle$ und $|b\rangle$ geschrieben werden kann

$$|\Psi\rangle = |a\rangle \otimes |b\rangle, \quad (1.7)$$

ansonsten ist er verschränkt. Beispiele für separierbare reine Zustände sind die Eigenzustände nach Gl. (1.4) oder z.B. ein Superpositionszustand wie $|\Psi\rangle = |0\rangle \otimes 1/\sqrt{2}(|0\rangle + |1\rangle) = 1/\sqrt{2}(|00\rangle + |01\rangle)$. Beispiele für verschränkte Zustände sind die Bell-Zustände in Gl. (1.6). Die möglichen separierbaren und verschränkten Zustände eines Zwei-Qubit-Systems sind in Abb. 1.3 graphisch dargestellt.

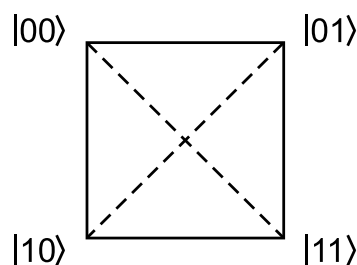


Abbildung 1.3: Superpositionen von Eigenzuständen eines Zwei-Qubit-Systems nach [14]. Separierbare Zustände erhält man durch Superposition der Zustände entlang der Seiten des Quadrats. Verschränkte Zustände ergeben sich durch Superpositionen entlang der Diagonalen.

Die Experimente dieser Arbeit fanden jedoch nicht an einzelnen Spins sondern mit Ensembles von Spinsystemen statt, deren Quantenzustände im statistischen Mittel durch eine Dichtematrix ρ beschrieben werden (vgl. Gl. (1.20)). So ein gemischter Quantenzustand ist separierbar, wenn sich dessen Dichtematrix als direktes Produkt von Submatrizen der Subsysteme a und b ausdrücken lässt

$$\rho = \sum_j w_j \rho_j^a \otimes \rho_j^b, \quad (1.8)$$

wobei die Wahrscheinlichkeiten $w_j > 0$, $\sum w_j = 1$ die statistische Häufigkeit der Zustände angeben. Ist dies nicht möglich, so existiert in dem System Verschränkung. Dieses Kriterium wird in Kap. 4 verwendet werden, um die Separierbarkeit von gemischten Quantenzuständen zu testen. Weitere Informationen zur Charakterisierung von verschränkten Quantenzuständen findet man beispielsweise in [15].

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten befinden sich die Spins, zwischen denen die verschränkten Zustände realisiert werden, innerhalb eines Moleküls. Da die Teilchen ständig miteinander wechselwirken, kann die Nichtlokalität der Quantenmechanik hier nicht überprüft werden. Es handelt sich vielmehr um das mikroskopische Analogon des EPR-Experiments [16]. Die quantenmechanischen Korrelationen, die die Nichtlokalität verursachen, äußern sich dabei indirekt durch das charakteristische Verhalten der verschränkten Zustände unter unitären Transformationen. Wie gezeigt werden wird, lassen sich diese Korrelationen auch dann noch beobachten, wenn nicht einzelne Spins, sondern das Spin-Ensemble im Ganzen betrachtet wird. Der folgende Abschnitt gibt eine Übersicht über die verschiedenen Felder, in denen die Anwendung von verschränkten Quantenzuständen heutzutage untersucht wird.

1.1.3 Anwendungen von verschränkten Zuständen

In den letzten Jahren ist das Interesse an verschränkten Quantenzuständen stark gestiegen, da sie eine zentrale Rolle in dem neu entstandenen Forschungszweig der Quanteninformationsverarbeitung [17–21] spielen. Er gliedert sich in die Bereiche Quantenteleportation [22–26], Quantenkryptographie [27] und Quantencomputing [28–30].

Eine der ersten Ideen zur Verwendung der Quantenmechanik als Mittel zur Informationsverarbeitung geht auf R. P. Feynman zurück. Er schlug vor, Quantenalgorithmen zur Simulation physikalischer Systeme zu verwenden [31]. Einige Jahre später hat D. Deutsch das Konzept eines Quantencomputers entwickelt [28, 29]. Von ihm stammt auch der erste Quantenalgorithmus, der sogenannte Deutsch-Algorithmus, bei dem zwischen konstanten und ausgeglichenen binären Funktionen unterschieden wird [32]. Der Deutsch Algorithmus sowie seine auf mehr als zwei Input-Qubits verallgemeinerte Form, der Deutsch-Jozsa-Algorithmus, konnten durch Methoden der magnetischen Kernresonanz (NMR) später experimentell umgesetzt werden [33, 34].

Ähnlich wie in der klassischen Informationsverarbeitung, lassen sich Quantenalgorithmen mit Hilfe von grundlegenden unitären Transformationen, den sogenannten Quantengattern umsetzen [35, 36]. Es konnte gezeigt werden, dass ein Satz bestehend aus allen denkbaren Ein-Qubit-Transformationen sowie aus einem einzigen Zwei-Qubit-Gatter, wie beispielsweise das in Gl. (1.5) vorgestellte CNOT-Gatter, universell sind [37], d.h. dass jede denkbare unitäre Transformation an einer beliebigen Anzahl von Qubits und damit jeder beliebige Quantenalgorithmus realisiert werden kann.

Ein Hauptproblem bei der technischen Umsetzung von Quantencomputern stellt der Zerfall kohärenter Anregungen durch Wechselwirkungen mit der Umgebung dar (Dekohärenz). Durch Entwicklung von quantenmechanischen Fehlerkorrekturen und feh-

lertoleranten Techniken konnte jedoch gezeigt werden, dass Quantencomputing in realen Systemen trotz Dekohärenz möglich sein sollte [38–40].

Ein weiterer Meilenstein auf dem Weg zum Quantencomputer war die Entdeckung eines quantenmechanischen Suchalgorithmus für Datenbanken durch L. K. Grover [41], der klassischen Suchalgorithmen prinzipiell überlegen ist. Er konnte durch NMR-Methoden erstmals realisiert werden [42].

Großes Interesse einer breiteren Öffentlichkeit rief schließlich die Entdeckung des Shor-Algorithmus hervor [43, 44], mit dessen Hilfe sich Zahlen in ihre Primfaktoren zerlegen lassen. Bei allen bisher bekannten klassischen Algorithmen zu diesem Problem steigt der Rechenaufwand exponentiell mit der Anzahl n der Stellen der Zahl an. Die Primfaktorzerlegung gilt deswegen auf klassischen Rechnern als unlösbar, weswegen sie zur Verschlüsselung von Daten weit verbreitet eingesetzt wird [45]. Unter Verwendung des Shor-Algorithmus steigt der Rechenaufwand dagegen nur polynomial mit n an. Ein Quantencomputer könnte deswegen leicht heutzutage gebräuchliche Kryptographieverfahren entschlüsseln. Der Shor-Algorithmus wurde zur Faktorisierung der Zahl $15 = 3 \cdot 5$ mit Hilfe von sieben Spin-1/2-Kernen im Rahmen der NMR experimentell verwirklicht [46].

Die Entdeckung des Shor-Algorithmus hat den Wunsch nach der Durchführung von Quantenalgorithmen stark anwachsen lassen und viele neue Ideen für die Realisierung von Quantencomputern hervorgebracht. Zu den wichtigsten gehören:

- Ionen in elektromagnetischen Fallen [47, 48]
- Atome in optischen Resonatoren [49, 50]
- Optische Moden von einzelnen Photonen [51]
- Josephson-Kontakte [52–55]
- Quanten-Punkte [56]
- Einzelne Kernspins in Halbleitern [57]
- Magnetische Resonanz an Kernspins auf Molekülen in Flüssigkeiten (Flüssigkeits-NMR) [14, 33, 58–63]

Einer der Hauptgründe für die Überlegenheit von Quantenalgorithmen gegenüber den entsprechenden klassischen Algorithmen beruht auf der Verwendung von verschränkten Zuständen. Durch die enge Verknüpfung zwischen verschränkten Qubits wird eine enorme Steigerung der Rechenleistung erzielt [64]. Dies bedeutet jedoch nicht,

dass Verschränkung die einzige Ursache für die hohe Leistungsfähigkeit von Quantenrechnern darstellt. Allein durch Verwendung von nicht verschränkten Superpositionszuständen von Qubits wird schon ein massiver Parallelismus bei der Informationsverarbeitung erreicht. So ist beispielsweise ein quantenmechanischer Suchalgorithmus ohne verschränkte Zustände den klassischen Algorithmen noch immer überlegen, auch wenn er nicht so leistungsfähig wie der ursprüngliche Grover-Algorithmus mit Verschränkung ist [65].

Experimente zu verschränkten Zuständen wurden bisher für Polarisationszustände von Photonen veröffentlicht [10, 66, 67]. Hiermit konnte die Verletzung der Bell-Ungleichungen über eine Distanz von mehr als zehn Kilometern Entfernung nachgewiesen werden [68, 69]. Mit Hilfe von optischen Resonatoren konnten zwei Atome verschränkt werden [70]. Außerdem wurde in elektromagnetischen Fallen die Verschränkung von bis zu vier Ionen verwirklicht [48, 71]. Zusätzlich hierzu wurde kürzlich auch ein verschränkter Zustand zwischen einem Ion und einem Photon demonstriert [72]. Ein mikroskopisches Analogon zu verschränkten Zuständen, konnte im Rahmen der NMR durch Erzeugung von GHZ-Zuständen mit drei gekoppelten Kernspins realisiert werden [73–76].

In dem nächsten Abschnitt wird nun näher auf die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden der magnetischen Resonanz eingegangen.

1.2 Experimentelle Methoden

Wie die Übersicht des letzten Abschnitts gezeigt hat, ist die Flüssigkeits-NMR die bisher erfolgreichste Methode bei der Realisierung von Quantenalgorithmen. In dieser Arbeit werden die dort angewendeten Verfahren auf die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) [77] bzw. Elektronen-Kern-Doppelresonanz (ENDOR) [78] erweitert und angepasst. Durch die Präparation von verschränkten Quantenzuständen zwischen Elektronen und Kernspins wird die prinzipielle Eignung als Hardware für einen Quantencomputer erstmals demonstriert. Bevor darauf in den nächsten Kapiteln detailliert eingegangen wird, werden nun zunächst einige Grundlagen zu den verwendeten experimentellen Methoden erläutert.

1.2.1 Magnetische Resonanz

Über das vielfältige Gebiet der magnetischen Resonanz existiert eine Fülle von Literatur [79–84]. Im Folgenden werden hierzu einige für diese Arbeit wichtigen Aspekte erläutert.

Resonanzbedingung

Dem Spin eines Elektrons \mathbf{S} ist ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}_S$ zugeordnet. Beide Größen sind über das gyromagnetische Verhältnis $\gamma_S < 0$ miteinander verknüpft

$$\boldsymbol{\mu}_S = \gamma_S \hbar \mathbf{S}. \quad (1.9)$$

In der Elektronenspinresonanz (ESR) wird das gyromagnetische Verhältnis häufig auch mit Hilfe des sogenannten g -Faktors als Vielfaches des Bohrschen Magnetons μ_B ausgedrückt: $|\gamma_S| = g\mu_B/\hbar$. Ein freies Elektron besitzt einen g -Faktor von ungefähr 2.0023.

Für den Spin \mathbf{I} eines Atomkerns wie beispielsweise eines Protons gilt entsprechend

$$\boldsymbol{\mu}_I = \gamma_I \hbar \mathbf{I}. \quad (1.10)$$

Das gyromagnetische Verhältnis γ_I ist eine charakteristische Konstante des jeweiligen Isotops. Es ist je nach Atomkern um ungefähr drei bis vier Größenordnungen kleiner als γ_S und kann sowohl positive als auch negative Werte annehmen.

In einem statischen magnetischen Feld $\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)^T$, das parallel zur z -Achse orientiert ist, besitzt ein magnetisches Moment $\boldsymbol{\mu}$ die potentielle Energie $E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0 = -\mu_z B_0$, woraus der Hamilton-Operator der Zeeman-Wechselwirkung

$$\mathcal{H}_S = -\gamma_S \hbar S_z B_0 \quad (1.11)$$

folgt. Der Operator ist diagonal in den Zeeman-Zuständen $|m_S\rangle$ mit $m_S = -S, -S + 1, \dots, S$, wodurch sich die Energieeigenwerte

$$E_S = -m_S \hbar \gamma_S B_0 \quad (1.12)$$

ergeben. Mit der Auswahlregel $\Delta m_S = \pm 1$ für magnetische Dipolübergänge erhält man die Resonanzbedingung

$$\Delta E_S = \hbar \omega_S = \hbar |\gamma_S| B_0 = g\mu_B B_0 \quad (1.13)$$

mit der Larmor-Frequenz $\omega_S = |\gamma_S| B_0$. Für Kernspins gilt mit der Auswahlregel $\Delta m_I = \pm 1$ entsprechend

$$\Delta E_I = \hbar \omega_I = \hbar |\gamma_I| B_0. \quad (1.14)$$

Hieraus folgt, dass für die resonante Anregung des Elektronenspins um mehrere Größenordnungen höhere Frequenzen als für die Anregung der Kernspins nötig sind. Für die in dieser Arbeit verwendeten Felder von $B \approx 340$ mT ergibt sich $\nu_S = \omega_S/(2\pi) \approx 9.5$ GHz (X-Band) und $\nu_I = \omega_I/(2\pi) \approx 14.5$ MHz. Dies bedeutet, dass für die gleichzeitige Steuerung der Quantenzustände beider Spinarten sowohl die Einstrahlung bei Mikrowellen- als auch bei Radiofrequenzen nötig ist. Die hierzu verwendete Technik wird in Abschnitt 1.2.3 beschrieben.

Hyperfeinkopplung

Die Wechselwirkung zwischen einem Elektronenspin S und den umgebenden Kernspins I_j wird als Hyperfeinkopplung bezeichnet. Sie setzt sich im Allgemeinen aus dem isotropen Anteil der Fermi-Kontaktwechselwirkung sowie einem anisotropen spurlosen Anteil durch magnetische Dipolkopplungen zusammen. Beide Anteile werden in dem Tensor \mathbf{A}_j zusammengefasst. Der Hamiltonian der Hyperfeinkopplung lautet damit

$$\mathcal{H}_H = h \sum_j \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_j \cdot \mathbf{I}_j. \quad (1.15)$$

Durch Orientierung der Probe relativ zum statischen Magnetfeld \mathbf{B}_0 lässt sich die Stärke der Hyperfeinkopplung einstellen.

Weitere Wechselwirkungen wie die Feinstrukturwechselwirkung zwischen mehreren Elektronenspins sowie die Quadrupolwechselwirkung bei Kernspins $I \geq 1$ spielen für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme nur eine untergeordnete Rolle und werden deswegen nicht weiter erläutert.

Spins in zeitlich veränderlichen Feldern

Die für die Präparation von bestimmten Quantenzuständen notwendigen unitären Transformationen werden in der magnetischen Resonanz mit Hilfe von Hochfrequenzpulsen verwirklicht. Um Übergänge zwischen den Zeeman-Zuständen zu induzieren, müssen die dabei auftretenden Magnetfelder $\mathbf{B}_1(t)$ senkrecht zu \mathbf{B}_0 orientiert sein. Durch die Hochfrequenzpulse ist der Hamilton-Operator \mathcal{H} zeitabhängig. Indem man die Bewegungsgleichungen in ein mit der Kreisfrequenz ω der eingestrahlten Hochfrequenz um die z -Achse rotierendes Koordinatensystem² transformiert, ergibt sich jedoch wiederum ein statischer Hamilton-Operator \mathcal{H}_{eff} (s. z.B. [82]). Er beschreibt die Präzession des quantenmechanischen Erwartungswerts eines Spins um ein effektives Magnetfeld (s. Abb. 1.4)

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} B_1 \\ 0 \\ B_0 - \frac{\omega}{\gamma} \end{pmatrix} = \frac{1}{\gamma} \begin{pmatrix} \omega_1 \\ 0 \\ -\Delta\omega \end{pmatrix}, \quad (1.16)$$

²Die hierigen Überlegungen gelten auch für ein linear polarisiertes Wechselfeld. Dieses lässt sich nämlich in zwei entgegengesetzt rotierende Magnetfelder zerlegen, von denen näherungsweise nur die mitrotierende Komponente mit $\omega \approx \omega_0$ berücksichtigt werden muss.

worin $\Delta\omega = \omega - \omega_0$ die Abweichung der eingestrahelten Frequenz ω von der Resonanzfrequenz ω_0 des Spins angibt. $\omega_1 = 2\pi\nu_1 = \gamma B_1$ wird als Rabi-Frequenz bezeichnet.

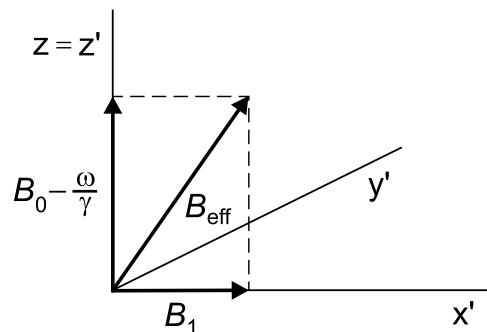


Abbildung 1.4: Lage des effektiven Feldes im mit der Kreisfrequenz ω um die z -Achse rotierenden Koordinatensystem (x', y', z') .

Im Fall von resonanter Anregung $\Delta\omega = 0$ gilt $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_1$, d.h. das effektive Feld ist entlang des magnetischen Feldvektors der Hochfrequenz ausgerichtet. Aus der Sicht des mitrotierenden Koordinatensystems präzediert also der Spin³ bei resonanter Einstrahlung bei den Frequenzen nach Gl. (1.13) bzw. Gl. (1.14) senkrecht zu dem Feld \mathbf{B}_1 mit der Rabi-Frequenz ω_1 . Wählt man die Einstrahlungsdauer gerade so, dass eine Drehung um den Winkel α stattfindet, spricht man von einem α -Puls. Die quantenmechanische Beschreibung solcher Hochfrequenzpulse wird im folgenden Abschnitt angegeben. Zuvor werden jedoch noch Auswirkungen von nichtresonanter Anregung $\Delta\omega \neq 0$ diskutiert.

Ein Spin beschreibt bei seiner Präzession im Allgemeinen einen Kegel um die Richtung von \mathbf{B}_{eff} . Dadurch wird der Spin auch bei nichtresonanter Anregung mit beeinflusst. Bei einem Quantensystem mit mehreren gekoppelten Spins hat dies zur Folge, dass bei Einstrahlung auf einem Übergang die benachbarten Übergänge mit angeregt werden. Die in dieser Arbeit vorgenommenen Transformationen beruhen jedoch auf der Selektivität der angewendeten Pulse für bestimmte Übergänge, weswegen die Anregung der benachbarten Übergänge vernachlässigbar klein sein muss. Deswegen darf die Amplitude des \mathbf{B}_1 -Feldes nicht zu groß gewählt werden. Die Erfahrung hat gezeigt dass von einem selektiven Puls ausgegangen werden kann, wenn

$$\nu_1/\Delta\nu < 1/10 \quad (1.17)$$

gilt, wobei $\Delta\nu$ die Frequenzdifferenz zum benachbarten Übergang ist.

³Mit "Spin" ist hier der quantenmechanische Erwartungswert des Spins gemeint.

Weil die Übergänge von realen Systemen jedoch endliche Linienbreiten aufweisen, darf die Rabi-Frequenz des Pulses andererseits auch nicht zu klein gewählt werden. Für eine vollständige Anregung der Linien muss ν_1 groß gegenüber der Linienbreite sein, was unter Umständen zu einem Widerspruch zu Gl. (1.17) führt. In diesen Fällen lässt sich trotzdem eine selektive Einstrahlung erreichen, indem die Pulslänge gerade so gewählt wird, dass der effektive Drehwinkel der nichtresonanten Anregung ein Vielfaches von 2π beträgt. Nach Abb. 1.4 beträgt die effektive Rabi-Frequenz für die benachbarte ESR-Linie

$$\nu_{\text{eff}} = \sqrt{(\nu_1)^2 + (\Delta\nu)^2}, \quad (1.18)$$

wodurch für einen α -Puls mit den Bedingungen $\omega_{\text{eff}} t_{\text{P}} = 2\pi\nu_{\text{eff}} t_{\text{P}} = n 2\pi$ mit $n = 1, 2, 3, \dots$ sowie $\omega_1 t_{\text{P}} = \alpha$ die Bedingung für die Pulslänge t_{P} folgt

$$t_{\text{P}} = \frac{1}{\Delta\nu} \sqrt{n^2 - \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^2}. \quad (1.19)$$

Quantenmechanische Beschreibung von Spinsystemen

In dieser Arbeit, sowie generell in der magnetischen Resonanz, werden makroskopische Proben mit einer Masse von einigen Milligramm untersucht. Dies bedeutet, dass bei einer Spinkonzentration von 10^{-5} ungefähr 10^{16} Spinsysteme gleichzeitig betrachtet werden. Eine genaue Angabe des Gesamtquantenzustands ist hierfür nicht mehr möglich. In diesem Fall wird eine Betrachtung vorgenommen, bei der die Quantenzustände $|\Psi_j\rangle$ der einzelnen Spinsysteme entsprechend ihrer statistischen Häufigkeit $w_j > 0$ mit $\sum w_j = 1$ berücksichtigt werden. Die Zustände des Spin-Ensembles werden dann durch die sogenannte Dichtematrix beschrieben [1]

$$\rho = \sum_j w_j |\Psi_j\rangle \langle \Psi_j|. \quad (1.20)$$

Die Dichtematrix ist hermitesch, d.h. $\rho = \rho^\dagger$, und besitzt positive reelle Eigenwerte. Sind mehrere Wahrscheinlichkeiten w_j ungleich Null beschreibt die Dichtematrix ρ einen gemischten Zustand. Befinden sich dagegen alle Systeme in dem gleichen Zustand, d.h. nur eine Wahrscheinlichkeit w_i ist ungleich Null, liegt dagegen der reine Zustand $\rho = |\Psi_i\rangle \langle \Psi_i|$ vor.

Der statistische Mittelwert der quantenmechanischen Erwartungswerte einer Observablen A lässt sich mit Hilfe der Dichtematrix leicht berechnen

$$\langle A \rangle = \text{Tr}\{\rho A\}. \quad (1.21)$$

Des Weiteren gilt $\text{Tr}\{\rho\} = 1$ sowie $\text{Tr}\{\rho^2\} = 1$ für reine und $\text{Tr}\{\rho^2\} < 1$ für gemischte Zustände.

Im Rahmen der magnetischen Resonanz werden Dichtematrizen in der Regel mit Hilfe von Spinoperatoren ausgedrückt. So kann beispielsweise jede 2×2 Dichtematrix eines Spins $S = 1/2$ nach den Pauli-Matrizen σ_i , $i = x, y, z$ bzw. nach den dazugehörigen Spinmatrizen $S_i = 1/2 \sigma_i$ entwickelt werden

$$\rho = \frac{1}{2} I_2 + c_1 S_x + c_2 S_y + c_3 S_z, \quad (1.22)$$

worin I_2 die 2×2 Einheitsmatrix ist. Es gelten die üblichen Vertauschungsrelationen für Drehimpulsoperatoren

$$[S_x, S_y]_- = i S_z \quad (1.23)$$

sowie die nach zyklischer Permutation der Operatoren resultierenden Beziehungen. In der Basis der Zeeman-Zustände lauten die Spinoperatoren

$$I_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad S_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1.24)$$

Der Vektor mit den Konstanten c_1 , c_2 und c_3 von Gl. (1.22) beschreibt einen Punkt im sogenannten Liouville-Raum, der durch die Spinoperatoren S_x , S_y und S_z aufgespannt wird. Eine Anwendung von unitären Transformationen verursacht Rotationen dieses sogenannten Bloch-Vektors. Die Gesamtheit aller möglichen Zustände des Spinsystems bildet dadurch eine Kugeloberfläche mit Radius $\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2}$, die als Bloch-Kugel bezeichnet wird. Im Fall von Systemen mit mehreren gekoppelten Spins besitzt der Liouville-Raum eine entsprechend höhere Dimension. Die dazugehörige Basis der Spinoperatoren erhält man dann durch direkte Produkte der Operatoren der einzelnen Spins (s. z.B. [14]).

Jeder Zustand des Spinsystems geht durch unvermeidliche Relaxationsprozesse nach einer gewissen Wartezeit in den thermischen Gleichgewichtszustand über, der deswegen den Ausgangspunkt für die Präparation von Quantenzuständen darstellt. Für ein kanonisches Ensemble von Spinsystemen mit Hamilton-Operator \mathcal{H} gilt für die Dichtematrix ρ_B (Boltzmann-Matrix) des thermischen Gleichgewichtszustands bei der Temperatur T

$$\rho_B = \frac{e^{-\beta_B \mathcal{H}}}{\text{Tr} \{e^{-\beta_B \mathcal{H}}\}} \quad (1.25)$$

mit $\beta_B = 1/(k_B T)$. Für einen einzelnen Spin $S = 1/2$ mit Larmor-Frequenz ν_S ergibt sich beispielsweise

$$\rho_B = \frac{e^{-\beta_B h \nu_S S_z}}{\text{Tr} \{e^{-\beta_B h \nu_S S_z}\}} \approx \frac{1}{2} I_2 - \frac{h \nu_S}{k_B T} S_z. \quad (1.26)$$

Hierbei wurde die sogenannte Hochtemperaturnäherung $h\nu_S/(k_B T) \ll 1$ angenommen, die für die in dieser Arbeit sowie auch sonst häufig in der magnetischen Resonanz verwendeten Magnetfelder und Temperaturen sehr gut erfüllt ist. Die zur Präparation der Zustände vorgenommenen unitären Transformationen haben keine Wirkung auf die Einheitsmatrix I_2 , weswegen bei der zeitlichen Entwicklung der Dichtematrix nur der spurlose Anteil berücksichtigt werden muss. Es wird deshalb in der Regel einfach von der reduzierten Dichtematrix $\rho'_B = S_z$ als Anfangszustand ausgegangen. Die hier vorgenommenen Überlegungen werden in den folgenden Kapiteln auf Boltzmann-Matrizen von Systemen mit mehreren Spins übertragen.

Die zeitliche Entwicklung einer Dichtematrix ρ wird durch die Von-Neumann-Gleichung beschrieben

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = -[\rho, \mathcal{H}]_- . \quad (1.27)$$

Ausgehend von einem Anfangszustand $\rho(t_0)$, lässt sich die Lösung dieser Gleichung formal mit Hilfe von unitären Zeitentwicklungsoperatoren $U(t, t_0)$ mit $U(t, t_0)^{-1} = U(t, t_0)^\dagger$ ausdrücken [85]

$$\rho(t) = U(t, t_0) \rho(t_0) U(t, t_0)^\dagger . \quad (1.28)$$

In der magnetischen Resonanz werden unitäre Transformationen durch Hochfrequenzpulse realisiert. Wie im letzten Abschnitt diskutiert worden ist, lässt sich dieses Problem in einem mit der eingestrahlten Frequenz mitrotierenden Koordinatensystem mit Hilfe eines statischen effektiven Feldes beschreiben. Im Resonanzfall ist $\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_1$ senkrecht zur z -Achse gerichtet und die Rotationsfrequenz ist gerade die Rabi-Frequenz ω_1 . Ist \mathbf{B}_{eff} in x -Richtung bzw. y -Richtung gerichtet spricht man von einem x -Puls bzw. y -Puls. Mit $\mathcal{H}_{\text{eff}} = \hbar \omega_1 S_{x;y}$ ergibt sich somit beispielsweise für einen Puls der Dauer t_P mit Drehwinkel $\gamma = \omega_1 t_P$

$$P_{x;y}(\gamma) = e^{-\frac{i}{\hbar} \mathcal{H}_{\text{eff}} t_P} = e^{-i\gamma S_{x;y}} . \quad (1.29)$$

Liegt ein höher dimensionales Spinsystem mit mehreren erlaubten Übergängen vor, lassen sich übergangsselektive Pulse im Rahmen des fiktiven Spin-1/2 Formalismus formulieren [86–88]. Die zu einem Übergang $i \leftrightarrow j$ gehörenden fiktiven Spin-1/2 Operatoren lauten

$$\begin{aligned} F_x^{ij} &= \frac{1}{2} (|i\rangle\langle j| + |j\rangle\langle i|) \\ F_y^{ij} &= -\frac{i}{2} (|i\rangle\langle j| - |j\rangle\langle i|) \\ F_z^{ij} &= \frac{1}{2} (|i\rangle\langle i| - |j\rangle\langle j|) . \end{aligned} \quad (1.30)$$

Die Vertauschungsrelationen der fiktiven Spin-1/2 Operatoren findet man in [80]. Für einen selektiven Puls auf dem Übergang $i \leftrightarrow j$ ergibt sich damit

$$P_{x;y}^{ij}(\gamma) = e^{-i\gamma F_{x,y}^{ij}}. \quad (1.31)$$

Pulse mit beliebiger Phase ϕ bezüglich der x -Achse des mitrotierenden Koordinatensystems lauten entsprechend

$$P_{x,\phi}^{ij}(\gamma) = e^{-i\phi F_z^{ij}} e^{-i\gamma F_x^{ij}} e^{i\phi F_z^{ij}}. \quad (1.32)$$

Mit Hilfe des fiktiven Spin-1/2 Formalismus lässt sich auch die Detektion der Spinzustände beschreiben. Wird zum Beispiel durch eine geeignete Detektionssequenz die z -Magnetisierung des Zustandspaares i, j gemessen, so ergibt sich die Signalhöhe S^{ij} als Erwartungswert des Operators F_z^{ij} nach Gl. (1.21) in normierter Form

$$S^{ij} = \frac{\text{Tr}\{\rho F_z^{ij}\}}{\text{Tr}\{(F_z^{ij})^2\}}. \quad (1.33)$$

Nachdem nun einige der wichtigsten Grundlagen der magnetischen Resonanz vorgestellt worden sind, wird im Folgenden die prinzipielle Vorgehensweise zur Umsetzung von Quantenalgorithmen in Spin-Ensembles skizziert.

1.2.2 Spin-Quantencomputer

Um einen Spin-Quantencomputer zu realisieren, benötigt man ein abgeschlossenes System mit mehreren gekoppelten Spins. Die Wechselwirkung wird dabei zum Aufbau von Korrelationen und Verschränkung zwischen den Spins benötigt. Obwohl hierzu bisher ausschließlich Kernspinsysteme experimentell untersucht worden sind, werden im Folgenden auch Elektronenspins in die Betrachtungen mit eingeschlossen. Es wird sich zeigen, dass beide Spinarten für das Quantencomputing nützlich sind. Aus experimenteller Sicht bezieht sich die folgende Diskussion deswegen sowohl auf NMR- als auch ESR-Anwendungen bzw. die in dieser Arbeit durchgeführten ENDOR-Methoden.

Spinsysteme als Hardware für Quantencomputer

Ein einzelnes Molekül mit mehreren nichtäquivalenten Spins, die miteinander wechselwirken wäre ein idealer Quantencomputer. Da die magnetischen Momente einzelner Spins jedoch für eine herkömmliche Detektion durch magnetische Induktion zu

klein sind⁴, werden in der magnetischen Resonanz stets makroskopische Ensembles von identischen Spinsystemen untersucht. Alle bisher demonstrierten Anwendungen im Spin-Quantencomputing benützten hierzu Kernspins in Molekülen von Flüssigkeiten (Flüssigkeits-NMR). Durch die schnelle Rotation der Moleküle in der Flüssigkeit werden dabei anisotrope Wechselwirkungen ausgemittelt, weswegen für die Kopplung zwischen den Spins nur isotrope Anteile eine Rolle spielen.

Interessanter als austauschgekoppelte Kernspins sind Systeme, die einen Elektronenspin tragen, der durch Hyperfeinwechselwirkung an benachbarte Kernspins koppelt. Hierbei spielt der Elektronenspin die Rolle eines Bus-Qubits, das die Wechselwirkung zwischen den Kernspins vermittelt und mit dessen Hilfe der Quantenzustand des Systems ausgelesen werden kann. Bettet man die Moleküle in eine kristalline Matrix ein, so ergibt sich die Möglichkeit, durch Orientierung des Kristalls die meist anisotrope Hyperfeinkopplung in ihrer Größe zu verändern. Da die anisotropen Anteile um mehrere Ordnungen größer als die isotropen Wechselwirkungen sind, lassen sich größere Anzahlen von Kernspins als in der Flüssigkeits-NMR erreichen. Dieses von M. Mehring eingeführte *S*-Bus-Konzept wird in Kapitel 2.3.1 näher beschrieben. Die zentralen Experimente dieser Arbeit zu verschränkten Zuständen zwischen einem Elektronen- und einem einzelnen Kernspin können als Vorstufe zum *S*-Bus-Konzept angesehen werden.

Ein weiterer Vorschlag für einen Spin-Quantencomputer stammt von B. E. Kane [57], bei dem einzelne Kernspins von Phosphor-Dotierungen in Halbleitern als Qubits verwendet werden. Dabei soll die Adressierung und Kopplung der Spins über Spannungen an Nanoelektroden erfolgen. Obwohl ein solches System die Halbleitertechnik für Quantencomputer zugänglich machen würde, gelang die technische Realisierung bisher nicht.

Quantencomputing in Spin-Ensembles

Der Prozess des Spin-Quantencomputings gliedert sich in drei Schritte:

- (1) Präparation eines geeigneten Anfangszustands: Zu Beginn befindet sich das Spin-Ensemble im thermischen Gleichgewicht nach Gl. (1.25), das einen gemischten Zustand darstellt. Da normalerweise bei Quantenalgorithmen von reinen Startzuständen ausgegangen wird, scheint ein statistisches Ensemble von Quantensystemen hierfür zunächst völlig ungeeignet zu sein. In der Hochtemperaturnäherung (vgl. Gl. (1.26)) lassen sich jedoch durch Anwendung geeigne-

⁴Mit Hilfe von Kraftmikroskopie sowie optischer Doppelresonanz konnten schon einzelne Spins detektiert werden [89–91].

ter Pulssequenzen, die auch irreversible Mittelungen mit beinhalten, gemischte Zustände erzeugen, deren Dichtematrixstruktur mit den entsprechenden reinen Zuständen einzelner Spinsysteme übereinstimmt. Solche Zustände werden als pseudoreine Zustände [58] bezeichnet⁵. Die Erzeugung von pseudoreinen Zuständen wird im Zusammenhang mit den Experimenten der nächsten Kapitel noch genau beschrieben werden.

- (2) Durchführung des eigentlichen Quantenalgorithmus: Ausgehend von den pseudoreinen Zuständen lässt sich bei einer ausreichend großen Zahl an Spin-Qubits prinzipiell jeder Quantenalgorithmus durchführen. Die notwendigen unitären Transformationen werden durch Hochfrequenzpulse im Zusammenspiel mit der freien Evolution des Systems unter Spin-Wechselwirkungen umgesetzt. Wie bei Quantencomputern mit reinen Zuständen sind dabei quantenmechanische Korrelationen zwischen den Qubits der einzelnen Spin-Cluster des Ensembles von entscheidender Bedeutung. Hierbei muss jedoch erwähnt werden, dass mit zunehmender Zahl an korrelierten Spins das Signal-Rausch-Verhältnis abnimmt [92]. Außerdem lässt sich zeigen (vgl. Kap. 4), dass die Zustände der Flüssigkeits-NMR sowie die in dieser Arbeit erzeugten Ensemble-Quantenzustände grundsätzlich separierbar sind. Trotzdem lassen sich Ensemble-Quantenzustände erzeugen, die mit genau den gleichen Dichtematrizen wie die entsprechenden verschränkten Quantenzustände einzelner Spins beschrieben werden können. In Analogie zu den pseudoreinen Zuständen werden solche Zustände im Folgenden als pseudoverschränkte Zustände bezeichnet werden. Die Eigenschaften von pseudoverschränkten Zuständen werden in den nächsten Kapiteln ausführlich untersucht werden.
- (3) Auslesen des Ergebnisses: Das Auslesen des Resultats des Algorithmus stellt nach Gl. (1.21) ein statistisches Mittel über die Erwartungswerte der Spin-zustände der einzelnen Ensemblemitglieder dar. Die dabei gemessenen Observablen sind in dem Sinne klassisch, dass kein Kollaps der Wellenfunktion wie bei Zuständen einzelner Spins auftritt. Dies erkennt man beispielsweise daran, dass gleichzeitig S_x - und S_y -Komponenten der Magnetisierung detektiert werden können, obwohl die beiden Operatoren nicht vertauschen. Trotzdem spiegelt das Resultat der Observablen das quantenmechanische Ergebnis der zuvor angewendeten unitären Transformationen wieder.

⁵Manche Algorithmen wie z.B. der Deutsch-Algorithmus lassen sich auch ausgehend vom Boltzmann-Zustand ohne pseudoreine Anfangszustände formulieren.

1.2.3 Experimentelle Technik

In diesem Abschnitt wird die verwendete experimentelle Technik kurz vorgestellt.

Das Puls-ENDOR-X-Band Spektrometer

Alle Experimente dieser Arbeit erfolgten in einem Selbstbau-Doppelresonanz-Spektrometer, das die Einstrahlung von Hochfrequenzpulsen sowohl bei Mikrowellenfrequenzen im X-Band (9.5 GHz) als auch bei Radiofrequenzen (typisch: 0.5 MHz bis 50 MHz) erlaubte. Dadurch konnten sowohl ESR-Übergänge von Elektronenspins ($\Delta m_S = \pm 1$, $\Delta m_I = 0$) als auch ENDOR-Übergänge von Kernspins ($\Delta m_I = \pm 1$, $\Delta m_S = 0$) gleichzeitig in den Experimenten angeregt werden. Die dazu benötigten Magnetfelder von ca. $B_0 = 340$ mT wurden durch einen resistiven Magneten erzeugt. Mit Hilfe eines Helium-Durchflusskryostaten konnten Temperaturen bis hinab zu ca. 6 K erreicht werden.

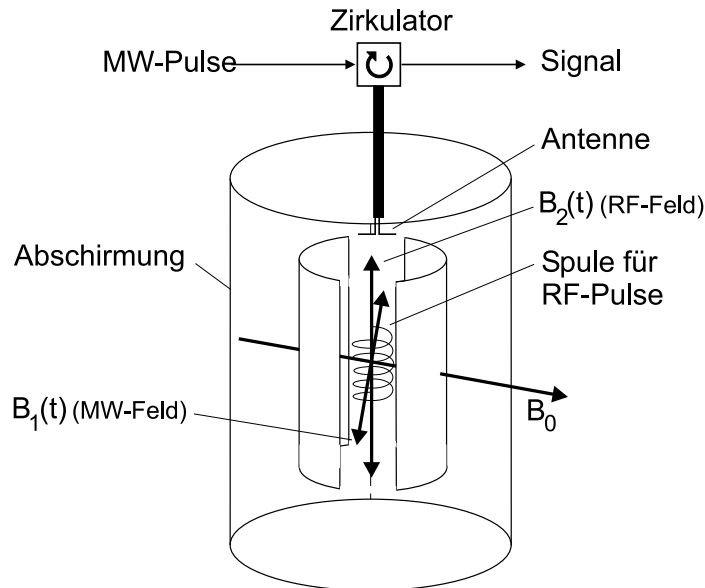


Abbildung 1.5: Magnetfelder im Slotted-Tube-ENDOR-Resonator; B_0 : statisches magnetisches Feld, B_1 : magnetisches Wechselfeld der Mikrowellenpulse, B_2 : magnetisches Wechselfeld der Radiofrequenzpulse. Die Probe (nicht eingezeichnet) befindet sich im Zentrum des Resonators innerhalb der RF-Spule. Die Länge der Resonator-Halbschalen betrug ca. 1.6 cm.

Die Proben, die Abmessungen von ca. ein bis zwei Millimetern besaßen, befanden sich in einem selbstgebauten Slotted-Tube-ENDOR-Resonator [93], dessen prinzipieller Aufbau in Abb. 1.5 abgebildet ist. Er besteht aus zwei zylindrisch angeordneten

Halbschalen mit einer Länge von $\lambda/2 \approx 1.6$ cm innerhalb eines Abschirmzylinders. Mit Hilfe einer Antenne wurden die Mikrowellenpulse so in den Resonator eingespeist, dass ihr magnetisches Wechselfeld $\mathbf{B}_1(t)$ senkrecht zum äußeren Feld \mathbf{B}_0 orientiert war (vgl. Kap. 1.2.1). Die Radiofrequenzpulse wurden mit einer auf die jeweiligen Frequenzbereiche resonant abgestimmten Spule generiert, die zur Erzeugung hoher $\mathbf{B}_2(t)$ -Felder (ebenfalls senkrecht zu \mathbf{B}_0) direkt auf die jeweilige Probenhalterung gewickelt worden war.

Als Messsignal dienten induzierte transversale Magnetisierungen der Elektronenspins, wobei die S_x - und S_y -Komponenten simultan beobachtet werden konnten (Quadraturdetektion). Die Zustände der Kernspins konnten dabei indirekt in ENDOR-Experimenten über ihre Hyperfeinkopplung zu dem Elektronenspin detektiert werden.

Sowohl die Generierung der Mikrowellenpulse als auch der Radiofrequenzpulse erfolgte digital, wodurch beliebige Wellenformen ermöglicht wurden. Die maximale Leistung betrug 1000 W für die Mikrowellenfrequenzen und 500 W für die Radiofrequenzen.

Da für die Experimente dieser Arbeit eine hohe zeitliche Konstanz erforderlich war, wurde ein Feld-Frequenz-Lock (FF-Lock) eingesetzt, der das Magnetfeld B_0 auf den g -Faktor einer DPPH-Referenzprobe stabilisierte [94]. Dadurch waren quantitativ vergleichbare Messungen über mehrere Tage hinweg möglich.

Kapitel 2

Pseudoverschränkte Zustände zwischen einem Elektronenspin $S = 1/2$ und einem Kernspin $I = 1/2$

In diesem Kapitel werden Experimente zur Erzeugung und Tomographie pseudoverschränkter Quantenzustände zwischen einem Elektronenspin und einem Kernspin in Festkörpern beschrieben. Vor dieser Arbeit gab es zwar verwandte Experimente mit Kernspins in Flüssigkeiten [14, 33, 58–61, 92], vergleichbare Experimente mit Elektronenspins oder gar mit gekoppelten Elektronen- und Kernspins sind jedoch weder in Flüssigkeiten noch in Festkörpern bisher veröffentlicht worden. Zusätzlich zum Kernspin-Quantencomputing wurden verschränkte Zustände zwischen Photonen [10, 66, 68], zwischen Atomen in optischen Resonatoren [70], zwischen Ionen in elektromagnetischen Fallen [48, 71] sowie zwischen einem Ion in einer Falle und einem Photon [72] erzeugt. So gesehen gehören die hier vorgestellten Experimente zu den Ersten, in denen Verschränkung in einem Festkörper experimentell untersucht worden ist. Die Detektion von Kernspins mit Hilfe eines Elektronenspins ist dabei auch im Hinblick auf eine zukünftige technische Realisierung von Spin-Quantencomputern von Bedeutung.

In der Regel wird Verschränkung zwischen gleichartigen Quantensystemen diskutiert. Die Verschränkung eines Elektronenspins mit einem Kernspin ist deswegen aufgrund der unterschiedlichen Größe ihrer magnetischen Momente ungewöhnlich. Allerdings ermöglicht die im Vergleich zu reinen Kernspinsystemen starke Hyperfeinkopplung zwischen Elektronen- und Kernspins schnellere Schaltzeiten für Quantengatter als in der Flüssigkeits-NMR. Außerdem sind durch die starke Kopplung die Übergänge

der Quantensysteme aufgelöst, wodurch sich unitäre Transformationen durch Übergangsselektive Pulse realisieren lassen. Dies führt zu einfacheren Pulssequenzen als in NMR-Quantensystemen, wo Übergänge, die zu einem Kernspin gehören, gemeinsam angeregt werden. Zudem koppelt ein Elektronenspin in einem Festkörper bei Delokalisierung der Elektronenwellenfunktion an mehrere Kernspins, wodurch er als Monitor für den Gesamtquantenzustand dienen kann. Auf dieses von M. Mehring eingeführte S -Bus-Konzept wird im letzten Kapitel näher eingegangen. Diesen Vorteilen steht jedoch eine aufwendigere Vielfachresonanztechnik gegenüber, bei der auf mehreren Frequenzen sowohl im Bereich der Mikrowellen als auch der Radiowellen eingestrahlt wird (vgl. Kap. 1.2.3).

In diesem Kapitel wird die Verschränkung eines Elektronenspins $1/2$ und eines Kernspins $1/2$ in Radikalen eines Malonsäure-Einkristalls beschrieben. Ziel ist es, Bell-Zustände, wie sie schon in Gl. (1.6) angegeben worden sind, zu erzeugen

$$|\Phi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\uparrow\rangle \pm |\downarrow\downarrow\rangle), \quad |\Psi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle), \quad (2.1)$$

wobei sich jeweils der Erste der Pfeile auf den Zeeman-Zustand des Elektronenspins und der Zweite auf den Zeeman-Zustand des Kernspins bezieht. Es wird zunächst jeweils ein pseudoreiner Zustand präpariert, aus dem durch Anwendung eines Hadamard- und eines CNOT-Gatters in Analogie zu Abb. 1.2 ein verschränkter Zustand entsteht. Obwohl es sich aufgrund der beiden gekoppelten Spins $1/2$ um ein aus theoretischer Sicht ideales System handelt, treten bei der Präparation der Zustände durch die großen Linienbreiten der ESR- und ENDOR-Übergänge nichtvernachlässigbare Fehler auf. Trotzdem ist das System dazu geeignet, das prinzipielle Vorgehen zur Erzeugung und Detektion von pseudoreinen und verschränkten Zuständen zu beschreiben.

Diese Probleme treten nicht auf, wenn als Probe das endohedrale Fulleren $\text{N}@C_{60}$ verwendet wird, das selbst in polykristalliner Form schmale aufgelöste Linien besitzt. Im nächsten Kapitel wird deshalb die Erzeugung eines verschränkten Quantenzustands zwischen dem Elektronenspin $3/2$ und dem Kernspin $1/2$ des Stickstoff-Atoms des $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Moleküls beschrieben. Wegen des Quartett-Zustands des Elektronenspins $3/2$ muss jedoch zunächst ein Zwei-Qubit-Subsystem innerhalb des Quantensystems definiert werden, in dem dann die Präparation der verschränkten Zustände stattfinden kann.

Zum Abschluss wird im letzten Kapitel darauf eingegangen, dass die gemischten Zustände der verwendeten Ensembles von Spinsystemen bei den hier angewendeten Temperaturen und Magnetfeldern separierbar sind und damit verschränkte Zustände streng genommen nicht möglich sind. Ähnlich wie beim Kernspin-Quantencomputing werden deshalb die in den nächsten beiden Kapiteln erzeugten verschränkten

Zustände als pseudoverschränkte Zustände bezeichnet [58, 60]. Dies ist aus experimenteller Sicht jedoch keine Einschränkung, da die verschränkten Zustände eines einzelnen Spin-Paares sich unter unitären Transformationen gleich wie die hier erzeugten pseudoverschränkten Zustände verhalten würden. Es wird demonstriert werden, dass die pseudoverschränkten Zustände bei höheren Magnetfeldern und tieferen Temperaturen in verschränkte Zustände übergehen. Die Lage dieser Quantengrenze wird für die beiden verwendeten Quantensysteme exemplarisch berechnet werden. Es wird sich zeigen, dass die hierzu notwendigen experimentellen Bedingungen in Standard-Hochfeldspektrometern (W-Band) zu erreichen wären.

Um verschränkte Quantenzustände zwischen einem Elektronen- und einem Kernspin untersuchen zu können, ist ein Spinsystem von Vorteil, bei dem ein Elektronenspin mit nur einem Kernspin wechselwirkt. Kopplungen zu weiteren Spins sollten vernachlässigbar sein. Solch eine Situation findet man beim Malonsäure-Radikal $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ vor, dessen magnetische Eigenschaften schon intensiv in anderen Arbeiten untersucht worden sind [95–98]. Es werden deshalb hier nur die für die folgenden Abschnitte wichtigen Punkte zusammengefasst.

2.1 Eigenschaften des Malonsäure-Einkristalls

Die Experimente dieses Kapitels wurden an Einkristallen der Malonsäure durchgeführt. Das Molekül dieser organischen Carbonsäure besteht aus zwei Carboxylgruppen, die über eine Methylengruppe miteinander verbunden sind. Malonsäure bildet farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 403 K. Die Moleküle sind darin über Wasserstoffbrücken-Bindungen der Carboxylgruppen aneinander gebunden und bilden Ketten entlang der c -Achse. Eine Elementarzelle des Kristalls ist in Abb. 2.1 dargestellt. Sie enthält zwei Moleküle, die über ein Symmetriezentrum zueinander in Relation stehen. Die Kanten der triklinen Elementarzelle lauten $a = 0.533$ nm, $b = 0.514$ nm and $c = 1.125$ nm mit den Winkeln $\alpha = 102^\circ 42'$, $\beta = 135^\circ 10'$ und $\gamma = 85^\circ 10'$ [99]. Malonsäure ist hygroskopisch und muss vor Luftfeuchtigkeit geschützt werden.

2.1.1 Herstellung der Malonsäure-Kristalle

Die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Karl des Kristalllabors der Universität Stuttgart hergestellt. Es wurde sowohl die Zucht aus wässriger Lösung durch langsame Verdampfung als auch die Zucht durch Sublimation angewendet. Dabei lieferte die Sublimations-

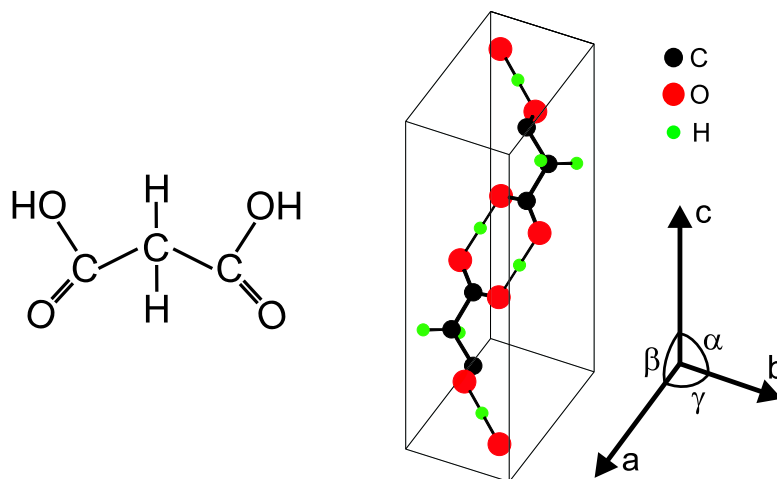


Abbildung 2.1: Links: Strukturformel eines Malonsäure-Moleküls. Rechts: Die trikline Elementarzelle eines Malonsäure-Kristalls enthält zwei Moleküle, die symmetrisch bezüglich des Zentrums der Zelle zueinander angeordnet sind.

Methode größere und qualitativ bessere Kristalle. Es wurde hierzu Malonsäure im Vakuum durch einen Temperaturgradienten von 8 K bei einer mittleren Temperatur von ca. 320 K ungefähr vier Wochen lang sublimiert. Es entstanden dabei Kristalle mit Kantenlängen von bis zu ca. 3 mm.

2.1.2 Magnetische Eigenschaften des Malonsäure-Radikals

Um ein ESR- oder ein ENDOR-Signal beobachten zu können, müssen ungepaarte Elektronen vorhanden sein. Dazu wurden die Kristalle mit Röntgenlicht bestrahlt, wodurch sich verschiedene Sorten von Radikalen bilden, von denen jedoch nur das $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ -Radikal über längere Zeit hinweg stabil ist [100]. Durch Hyperfeinwechselwirkung des Radikalelektrons mit dem mittleren C – H-Proton, das im Gegensatz zu den β -Protonen der Carboxylgruppen häufig als α -Proton bezeichnet wird, kommt es in diesem Radikal zu einer Dublett-Aufspaltung in den ESR- und ENDOR-Spektren. Da das $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ -Radikal im Kristall genauso orientiert ist wie das entsprechende unbeschädigte Molekül, ergeben sich für die beiden zueinander punktsymmetrischen Einbaulagen in der Elementarzelle gleiche Spektren [95]. Das Ausheilen der anderen Radikale, wie beispielsweise des $\cdot\text{CH}_2(\text{COOH})$ -Radikals, lässt sich beschleunigen, indem man den Kristall ein bis zwei Tage bei 330 K lagert.

Für ein freies Malonsäure-Radikal $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ ist in Abb. 2.2 die Spindichteverteilung des Radikalelektrons nach der Dichtefunktionalmethode berechnet worden. Der mittlere Kohlenstoff ist sp^2 -hybridisiert, wodurch im Radikal alle Kohlenstoff-Atome

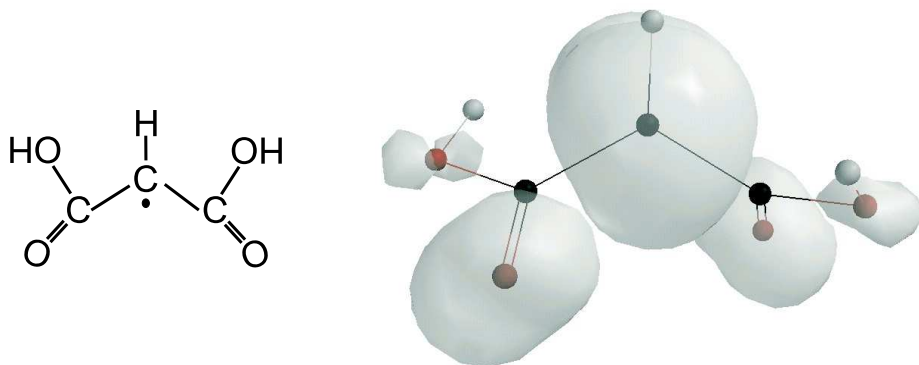


Abbildung 2.2: Links: Strukturformel eines einzelnen Malonsäure-Radikals. Rechts: Spindichte-Verteilung eines freien Radikals. Die Bereiche hoher Spindichte sind grau schattiert.

und das mittlere Wasserstoff-Atom ungefähr in einer Ebene liegen. Das ungepaarte Elektron befindet sich in einem zu dieser Ebene senkrechten π -Orbital. Für solche π -Radikale gilt die McConnell-Relation, die besagt, dass der isotrope Anteil a_{iso} der Hyperfeinkopplung des Protonenspins proportional zur Spindichte ρ_C des Radikalelektrons am benachbarten Kohlenstoff ist [101, 102]:

$$a_{\text{iso}} = q \cdot \rho_C \quad \text{mit} \quad q = 64.4 \text{ MHz nach [103]}. \quad (2.2)$$

Für das Malonsäure-Radikal $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ beträgt der isotrope Anteil der Hyperfeinkopplung 59 MHz [97], wodurch sich eine Spindichte am mittleren Kohlenstoff-Atom von 0.92 ergibt. Der Elektronenspin koppelt deshalb größtenteils mit dem Kernspin des am mittleren Kohlenstoff-Atom verbliebenen Wasserstoff-Atoms. Die restlichen 8% der Spindichte verteilen sich auf weiter entfernte Kohlenstoff-Atome, was aber nur zu schwachen Kopplungen mit den Protonen der Carboxylgruppen oder mit Protonen benachbarter Moleküle führt. Deshalb kann das Malonsäure-Radikal $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ näherungsweise als ein Zwei-Spin-System angesehen werden.

Der Hamilton-Operator für ein solches System aus zwei gekoppelten Spins $1/2$, das sich in einem zur z Achse parallelen Magnetfeld \mathbf{B}_0 befindet, lautet

$$\mathcal{H} = \underbrace{\mu_B \mathbf{S} \mathbf{g}_S \mathbf{B}_0 - \gamma_I \hbar \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0}_{\mathcal{H}_0} + \underbrace{h \mathbf{S} \mathbf{A} \mathbf{I}}_{\mathcal{H}_H}. \quad (2.3)$$

\mathcal{H}_0 beinhaltet die Zeeman-Energien des Elektronen- und des Kernspins im äußeren Feld \mathbf{B}_0 . Mit dem Tensor \mathbf{g}_S berücksichtigt man eine mögliche Anisotropie der Spin-Bahn-Kopplung. Beim Malonsäure-Radikal ist diese Anisotropie mit $g_x = 2.0026$, $g_y = 2.0035$ und $g_z = 2.0033$ nach [95] gering und kann näherungsweise vernachlässigt werden. $\gamma_I = 2\pi \cdot 42.578 \text{ MHz/T}$ ist das gyromagnetische Verhältnis eines Protons.

\mathcal{H}_H beschreibt die anisotrope Hyperfeinwechselwirkung zwischen dem Elektronen- und dem Kernspin, die durch den Tensor \mathbf{A} vermittelt wird. Da diese Kopplung bis auf einen isotropen Anteil durch magnetische Dipolwechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten des Elektronenspins und des Kernspins verursacht wird, ist \mathbf{A} symmetrisch. Für die folgenden Überlegungen wird \mathcal{H}_H in zwei Anteile \mathcal{H}'_H und \mathcal{H}''_H zerlegt, sodass gilt

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_H + \mathcal{H}''_H \quad (2.4)$$

mit

$$\mathcal{H}_0 = h(\nu_S S_z - \nu_I I_z) \quad (2.5)$$

$$\mathcal{H}'_H = h(A_{xz} I_x + A_{yz} I_y + A_{zz} I_z) S_z \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}''_H = h(A_{xx} I_x + A_{yy} I_y + A_{zz} I_z) S_x \\ + h(A_{xy} I_x + A_{yx} I_y + A_{zy} I_z) S_y, \end{aligned} \quad (2.7)$$

wobei ν_S und ν_I die Larmor-Frequenzen von Elektronenspin S und Kernspin I sind. Mit Hilfe von störungstheoretischen Überlegungen lässt sich zeigen (vgl. Kap. 3.1), dass der Beitrag \mathcal{H}''_H nur Korrekturen der Größenordnung $A^2/(4\nu_S)$ zu den Energieeigenwerten liefert [104]. Des Weiteren skaliert die durch diesen Term verursachte Beimischung anderer Zustände zu den Eigenzuständen mit A/ν_S . Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen im X-Band, d. h. $\nu_S \approx 9.5$ GHz, kann der Beitrag von \mathcal{H}''_H deshalb in guter Näherung vernachlässigt werden.

Für die Berechnung der Energieeigenwerte in erster Ordnung muss man den Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} \approx \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_H \quad (2.8)$$

diagonalisieren. Da die Zeeman-Zustände des Elektronenspins schon Eigenzustände zu diesem Operator sind, genügt es die Diagonalisierung bezüglich der Kernspin-zustände durch geeignete Rotationstransformationen im I -Spinraum durchzuführen. Das Ergebnis für die vier Energieeigenwerte lautet dann [98]

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2}h\nu_S + \frac{1}{2}h k(+), \\ E_2 &= \frac{1}{2}h\nu_S - \frac{1}{2}h k(+), \\ E_3 &= -\frac{1}{2}h\nu_S + \frac{1}{2}h k(-), \\ E_4 &= -\frac{1}{2}h\nu_S - \frac{1}{2}h k(-) \end{aligned} \quad (2.9)$$

mit

$$k(\pm) = \left[\frac{1}{4}A_{xz}^2 + \frac{1}{4}A_{yz}^2 + \left(\pm \frac{1}{2}A_{zz} - \nu_I \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.10)$$

Die Eigenwerte E_1 und E_2 gehören zum Zustand $m_S = +1/2$ des Elektronenspins wogegen die Eigenwerte E_3 und E_4 zu $m_S = -1/2$ gehören.

Die Eigenzustände des Systems bestehen im Allgemeinen aus Mischungen der Zeeman-Zustände $|m_S m_I\rangle$ mit $m_S = \pm 1/2 \equiv \pm$ und $m_I = \pm 1/2 \equiv \pm$. Durch die Anisotropie der Hyperfeinkopplung kommt es in jedem der m_S -Zustände des Elektronenspins zu einer Mischung des Zustände $|m_S +\rangle$ und $|m_S -\rangle$ [98]. Das Mischungsverhältnis hängt dabei von der Orientierung des Hyperfeintensors in Bezug auf das äußere Magnetfeld ab. Die Zeeman-Zustände sind nur dann Eigenzustände, wenn das Magnetfeld entlang einer Hauptachse des Tensors orientiert ist. Für diesen Spezialfall, der in Abb. 2.3 dargestellt ist, ergeben sich aus den Matrixelementen des magnetischen Dipoloperators des eingestrahlten Hochfrequenzfeldes die bekannten Auswahlregeln $\Delta m_S = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0$ für erlaubte ESR-Übergänge und $\Delta m_I = \pm 1$ und $\Delta m_S = 0$ für erlaubte ENDOR-Übergänge. Die Energieeigenwerte nehmen dann eine besonders einfache Form an

$$E_{m_S m_I} = h(\nu_S m_S - \nu_I m_I + A_{zz} m_S m_I) \quad (2.11)$$

mit $m_S = \pm 1/2$ und $m_I = \pm 1/2$. Für beliebige Orientierungen sind die "verbotenen" ESR-Übergänge teilweise erlaubt. Um eine selektive ESR-Anregung zu erreichen, muss deswegen eine Orientierung des Kristalls gewählt werden, in der das äußere Magnetfeld zumindest ungefähr in Richtung einer Hauptachse der Hyperfeinkopplung liegt.

Mit Gl. (2.10) ergibt sich für die ESR-Übergänge bei beliebiger Orientierung des Kristalls

$$h\nu_{13} = E_1 - E_3 = h\nu_S + \frac{1}{2}h(k(+)-k(-)) \quad (2.12)$$

$$h\nu_{24} = E_2 - E_4 = h\nu_S - \frac{1}{2}h(k(+)-k(-)) \quad (2.13)$$

$$h\nu_{14} = E_1 - E_4 = h\nu_S + \frac{1}{2}h(k(+)+k(-)) \quad (2.14)$$

$$h\nu_{23} = E_2 - E_3 = h\nu_S - \frac{1}{2}h(k(+)+k(-)). \quad (2.15)$$

Entsprechend erhält man für die Lage der ENDOR-Übergänge

$$h\nu_{12} = |E_1 - E_2| = hk(+). \quad (2.16)$$

$$h\nu_{34} = |E_3 - E_4| = hk(-). \quad (2.17)$$

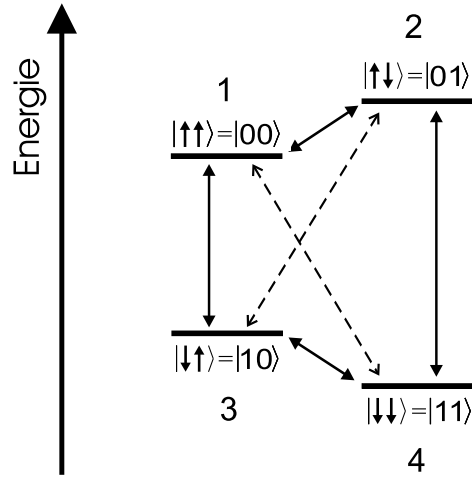


Abbildung 2.3: Die vier Energieniveaus des Zwei-Spin-Systems eines Malonsäure-Radikals mit Elektronenspin $S = 1/2$ und Kernspin $I = 1/2$. Erlaubte (Verbotene) Übergänge sind durch durchgehende (gestrichelte) Pfeile gekennzeichnet.

Im Falle der Orientierung des äußeren Magnetfeldes entlang einer Tensorhauptachse ergeben sich hierfür die bekannten Ausdrücke

$$\nu_{12} = \left| \frac{1}{2} A_{zz} - \nu_I \right| \quad (2.18)$$

$$\nu_{34} = \left| \frac{1}{2} A_{zz} + \nu_I \right| . \quad (2.19)$$

Zur Berechnung von Spektren bei beliebiger Orientierung des Kristalls müssen die Komponenten des Hyperfeintensors A_{ij} mit $ij = x, y, z$ durch die Hauptachsenwerte A_{11} , A_{22} und A_{33} ausgedrückt werden. Nach [98] gilt

$$k(\pm) = \left[\left(\pm \frac{1}{2} A_{11} - \nu_I \right)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi \right. \\ \left. + \left(\pm \frac{1}{2} A_{22} - \nu_I \right)^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi \right. \\ \left. + \left(\pm \frac{1}{2} A_{33} - \nu_I \right)^2 \cos^2 \theta \right]^{\frac{1}{2}} , \quad (2.20)$$

wobei θ und ϕ Polarkoordinaten sind, die die relative Lage des Hyperfeintensors zur Richtung des äußeren Magnetfeldes angeben.

Anhand der Richtungsabhängigkeit der ESR-Spektren gelang es McConnell et. al. [95], die Hauptachsenwerte des Hyperfeintensors des Malonsäure-Radikals $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ zu

bestimmen

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -29 \pm 2 & 0 & 0 \\ 0 & -61 \pm 2 & 0 \\ 0 & 0 & -91 \pm 2 \end{pmatrix} \text{ MHz.} \quad (2.21)$$

In Abb. 2.4 ist die Lage des Tensors relativ zum Radikal angegeben. Wie eingangs schon erwähnt wurde, haben im Malonsäure-Kristall alle Radikale entweder die gleiche Orientierung oder sind über ein Symmetriezentrum miteinander verbunden, wodurch sich äquivalente Spektren ergeben.

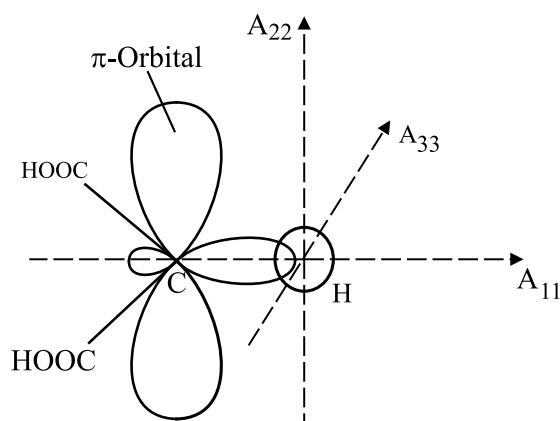


Abbildung 2.4: Lage der Tensorhauptachsen der Hyperfeinkopplung relativ zum Malonsäure-Radikal $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ nach [95]. Die A_{11} -Achse ist in Richtung der C – H-Bindung ausgerichtet. Die A_{22} -Achse steht senkrecht zu der Ebene der drei Kohlenstoff-Atome.

Abbildung 2.5 zeigt ein ESR- und ein Davies-ENDOR-Spektrum [105] in der Nähe der mittleren Hauptachse des Hyperfeintensors d.h. $A_{zz} \approx A_{22}$. Der Kristall wurde allerdings ca. 20° aus dieser Richtung herausgedreht, damit die untere ENDOR-Linie nicht im Bereich der Linien der schwach gebundenen Protonen bei ν_I lag. Sowohl die ESR- als auch die ENDOR-Linien weisen große Linienbreiten auf. Während die volle Halbwertsbreite der ESR-Linien von ca. 0.5 mT durch zusätzliche Wechselwirkungen mit der großen Anzahl schwach gekoppelter Protonen anderer Moleküle begründet werden kann, muss für die volle Halbwertsbreite der ENDOR-Linien von ca. 1 MHz nach anderen Ursachen gesucht werden. Eine Erklärung wäre eine leichte strukturelle Unordnung bei der Orientierung des α -Protons im Radikal, was eine Verteilung von Hyperfeinkopplungen hervorrufen würde. Hiermit könnte auch das asymmetrische Verhalten der Linienausläufer in den ENDOR-Spektren begründet werden.

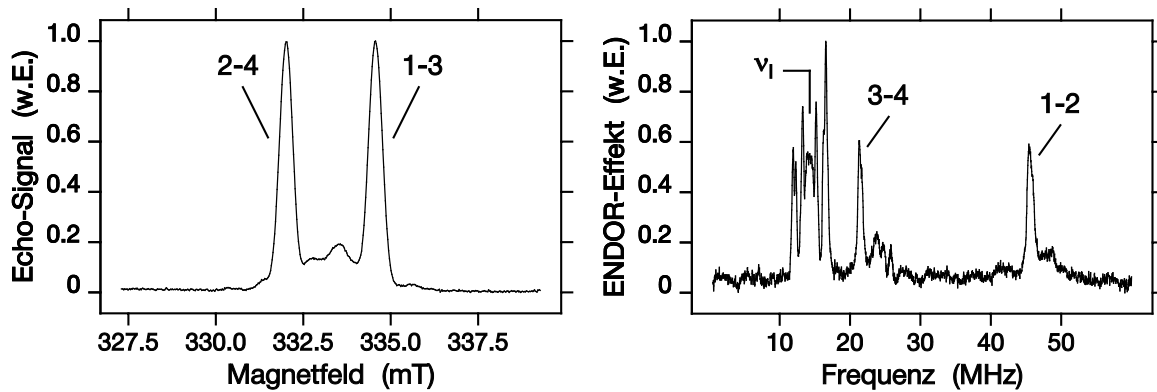


Abbildung 2.5: X-Band ESR- und ENDOR-Spektren eines durch Röntgenlicht bestrahlten Einkristalls von Malonsäure. Die Lage der Linien hängt wegen der anisotropen Hyperfeinwechselwirkung von der Orientierung des Kristalls relativ zum äußeren Magnetfeld ab. Im ESR-Magnetfeldspektrum (links) erscheint der Übergang 2 – 4 (1 – 3) zum Kernspinzustand $m_I = -1/2$ ($m_I = +1/2$) bei kleinerem (größeren) Feld. Im Davies-ENDOR-Spektrum (rechts) sind neben den Linien des α -Protons auch Linien schwächer gekoppelter Protonen im Bereich der Proton-Larmor-Frequenz $\nu_I = 14.2$ MHz zu erkennen.

Die in den nächsten Abschnitten vorgestellten Experimente zu pseudoverschränkten Quantenzuständen wurden ähnlich wie in den Messungen in Abb. 2.5 mit einer Kristall-Orientierung in der Nähe der A_{22} -Richtung durchgeführt. Diese Orientierung ist gegenüber den anderen beiden Hauptachsenrichtungen von Vorteil. In A_{11} -Richtung sind die ESR-Linien aufgrund des dann minimalen Linienabstands nicht mehr vollständig im Spektrum getrennt. Da wegen der großen Linienbreite mit harten Mikrowellenpulsen gearbeitet werden muss, wäre eine selektive ESR-Anregung für diese Orientierung nur unzureichend möglich. In A_{33} -Richtung liegt die obere ENDOR-Linie bei ca. 60 MHz. Eine so hohe Frequenz würde zu Problemen bei der Abstimmung des Doppelresonanz-Kreises für die Radiofrequenz-Einstrahlung führen (s. Kap. 1.2.3).

2.2 Pseudoreine und pseudoverschränkte Zustände in Malonsäure

In diesem Abschnitt werden Experimente zu pseudoreinen und pseudoverschränkten Quantenzuständen des Malonsäure-Radikals $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ beschrieben. Aufgrund der sehr großen inhomogenen Linienbreiten ist nur eine unvollständige Anregung der Übergänge möglich. Bei der hier vorgestellten Analyse der Zustände ergeben sich

deshalb Abweichungen von den theoretisch erwarteten Resultaten. Da jedoch das Malonsäure-Radikal als ein Zwei-Qubit-System aus einem Elektronenspin $S = 1/2$ und einem Kernspin $I = 1/2$ aufgefasst werden kann, eignet es sich sehr gut, um die prinzipielle Vorgehensweise zu erläutern. Außerdem werden die hier gewonnenen Ergebnisse benötigt, um die Unterschiede zu dem Vielfach-Qubit-System des N@C₆₀-Moleküls deutlich machen zu können.

Die Eigenzustände des Malonsäure-Radikals sind die vier Zeeman-Zustände

$$\begin{aligned} |1\rangle &= \left| +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle = |\uparrow\uparrow\rangle \\ |2\rangle &= \left| +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle = |\uparrow\downarrow\rangle \\ |3\rangle &= \left| -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle = |\downarrow\uparrow\rangle \\ |4\rangle &= \left| -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle = |\downarrow\downarrow\rangle, \end{aligned} \quad (2.22)$$

wobei sich die erste Quantenzahl auf den Elektronenspin und die zweite auf den Kernspin bezieht. Parallel hierzu wird auch die Qubit-Notation $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ und $|11\rangle$ verwendet. Die dazugehörigen vier Energieniveaus sowie die erlaubten und verbotenen Übergänge sind im Niveauschema in Abb. 2.3 abgebildet.

Die Kontrolle des Quantensystems erfolgte durch Anwendung spezieller unitärer Transformationen, die durch Mikrowellenpulse auf den erlaubten ESR-Übergängen $1 \leftrightarrow 3$ und $2 \leftrightarrow 4$ sowie durch Radiofrequenzpulse auf den erlaubten ENDOR-Übergängen $1 \leftrightarrow 2$ und $3 \leftrightarrow 4$ realisiert wurden. Für Pulse mit Drehwinkel γ auf dem Übergang $i \leftrightarrow j$ ($i, j = 1, 2, 3, 4$) wird im Folgenden die Notation $P_{x;y}^{ij}(\gamma)$ verwendet. Die Indizes x oder y bezeichnen dabei die Phase der Pulse in den jeweiligen mitrotierenden Koordinatensystemen. Die selektiven Pulse können dabei durch zum Übergang $i \leftrightarrow j$ gehörende fiktive Spin-1/2 Operatoren $F_{x;y}^{ij}$ ausgedrückt werden (vgl. S. 14)

$$P_{x;y}^{ij}(\gamma) = e^{-i\gamma F_{x;y}^{ij}}. \quad (2.23)$$

Pulse mit beliebiger Phase ϕ lauten entsprechend

$$P_{x,\phi}^{ij}(\gamma) = e^{-i\phi F_z^{ij}} e^{-i\gamma F_x^{ij}} e^{i\phi F_z^{ij}}. \quad (2.24)$$

Alle Experimente an bestrahlten Malonsäure-Kristallen wurden bei $T = 30$ K durchgeführt. Bei dieser Temperatur stellt das statistische Ensemble der Radikale einen gemischten Quantenzustand dar. Zur quantitativen Analyse des Zustands müssen deswegen die Elemente seiner Dichtematrix bestimmt werden. Diese sogenannte Dichtematrix-Tomographie ist im Kernspin-Quantencomputing schon vielfach angewendet

worden [34, 61, 73, 76, 106]. In dieser Arbeit werden neuartige Tomographie-Techniken vorgestellt, die durch die übergangsselektive Pulseinstrahlung ermöglicht werden. Dabei wurden Rabi-Oszillationen zur Tomographie der Diagonalelemente mit Phaseninkrementierungen zur Tomographie der Nichtdiagonalelemente kombiniert.

Bevor dies in den nächsten Abschnitten erläutert wird, soll hier kurz das prinzipielle Vorgehen zur Präparation eines verschränkten Quantenzustands unter der Annahme von reinen Zuständen erfolgen. Solch eine Situation würde bei tiefen Temperaturen oder bei einzelnen Molekülen vorliegen. Startet man von dem reinen Zustand $|\downarrow\uparrow\rangle$, so erreicht man durch den NMR-Puls $P_y^{34}(\pi/2)$ gefolgt von dem ESR-Puls $P_y^{24}(\pi)$ den verschränkten Zustand Ψ^- (bis auf ein Minuszeichen)

$$|\downarrow\uparrow\rangle \xrightarrow{P_y^{34}(\pi/2)} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle) \xrightarrow{P_y^{24}(\pi)} -\frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle). \quad (2.25)$$

Vergleicht man dies mit Abb. 1.2, so erkennt man, dass der NMR-Puls die Rolle einer Hadamard-Transformation und der ESR-Puls die Aufgabe eines CNOT-Gatters übernimmt. Der Zustand Ψ^+ ergibt sich, wenn man einen der beiden (y)-Pulse durch einen ($-y$)-Puls ersetzt. Es sei hier schon angemerkt, dass ein Ersetzen beider (y)-Pulse durch ($-y$)-Pulse das Resultat nicht verändert. Dies wird später in einem Phasenzzyklus angewendet werden.

Indem man von $|\downarrow\downarrow\rangle$ ausgeht, erreicht man den verschränkten Zustand Φ^+ entsprechend unter Verwendung des anderen ESR-Übergangs $1 \leftrightarrow 3$

$$|\downarrow\downarrow\rangle \xrightarrow{P_y^{34}(\pi/2)} -\frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\uparrow\rangle - |\downarrow\downarrow\rangle) \xrightarrow{P_y^{13}(\pi)} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\uparrow\rangle + |\downarrow\downarrow\rangle). \quad (2.26)$$

Durch Ersetzen einer der (y)-Pulse durch einen ($-y$)-Puls erhält man den Zustand Φ^- .

Um die hier beschriebene Vorgehensweise auch auf die gemischten Zustände eines Ensembles von Quantensystemen anwenden zu können, muss zunächst ausgehend vom thermischen Gleichgewicht ein Anfangszustand erzeugt werden, der zu den reinen Zuständen $|\downarrow\uparrow\rangle = |10\rangle$ und $|\downarrow\downarrow\rangle = |11\rangle$ äquivalent ist und somit durch die gleichen Dichtematrizen wie die jeweiligen Dichtematrizen der reinen Zustände

$$\rho_{10} = |10\rangle\langle 10| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \rho_{11} = |11\rangle\langle 11| = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.27)$$

beschrieben werden kann. Von diesen pseudoreinen Zuständen, die im Kernspin-Quantencomputing schon vielfach diskutiert worden sind [58, 60, 61], handelt der nächste Abschnitt.

2.2.1 Präparation pseudoreiner Zustände in Malonsäure

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten, befinden sich die Zustände der Spin-Ensembles in einem gemischten Quantenzustand, der im statistischen Mittel durch eine Dichtematrix beschrieben werden kann. Zu Beginn startet man vom Boltzmann-Zustand aus, der das thermische Gleichgewicht des Systems bei einer Temperatur T beschreibt. Für die Dichtematrix des Boltzmann-Zustands ergibt sich unter Berücksichtigung des Hamilton-Operators in Gl. (2.4) (vgl. auch Gl. (1.25))

$$\rho_B = \frac{e^{-\beta_B \mathcal{H}}}{\text{Tr} \{e^{-\beta_B \mathcal{H}}\}} \approx \frac{e^{-\beta_B h\nu_S S_z}}{\text{Tr} \{e^{-\beta_B h\nu_S S_z}\}} \quad (2.28)$$

mit $\beta_B = 1/(k_B T)$. Außerdem wurde die Näherung $\nu_s \gg \nu_I, A$ angewendet, wodurch die Polarisation der Kernspins gegenüber den Elektronenspins vernachlässigt wird. Da alle Experimente an Malonsäure bei $T = 30$ K stattfanden, gilt wegen $h\nu_S/(k_B T) \approx 0.015 \ll 1$ des weiteren die Hochtemperatur-Näherung, wodurch sich eine weitere Vereinfachung ergibt

$$\rho_B \approx \frac{1}{4} I_4 - \frac{h\nu_S}{k_B T} S_z. \quad (2.29)$$

I_4 ist die 4×4 Einheitsmatrix. Alle unitären Transformationen, die auf diesen Zustand angewendet werden, wirken nur auf den Spinoperator S_z . Deswegen werden in der magnetischen Resonanz im Allgemeinen die Einheitsmatrix I_4 und der Faktor $h\nu_S/(k_B T)$ nicht berücksichtigt und von dem reduzierten spurlosen Anfangszustand $\rho'_B = S_z$ ausgegangen. Um jedoch die Analogie zwischen pseudoreinen und reinen Zuständen besser darstellen zu können, wird hier noch eine weitere Umformung vorgenommen

$$\rho_B \approx \frac{1}{4} (1 - K_B) I_4 + K_B \cdot \rho_P \quad \text{mit} \quad K_B = \frac{2h\nu_S}{3k_B T} \quad (2.30)$$

und

$$\rho_P = \frac{1}{4} I_4 - \frac{3}{2} S_z = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.31)$$

Da unitäre Transformationen die Einheitsmatrix I_4 nicht beeinflussen wird im Folgenden die Pseudo-Boltzmann-Dichtematrix ρ_P als Ausgangszustand für die Präparation der pseudoreinen Zustände angenommen. Dass ρ_P hierfür geeignet ist, erkennt man daran, dass ihre Spur genau wie bei Dichtematrizen von reinen Zuständen eins ist. Außerdem kann man den Diagonalelementen entnehmen, dass die Zustände $|00\rangle$ und $|01\rangle$ sowie $|10\rangle$ und $|11\rangle$ im thermischen Gleichgewicht innerhalb der hier vorgenommenen Näherungen gleich besetzt sind.

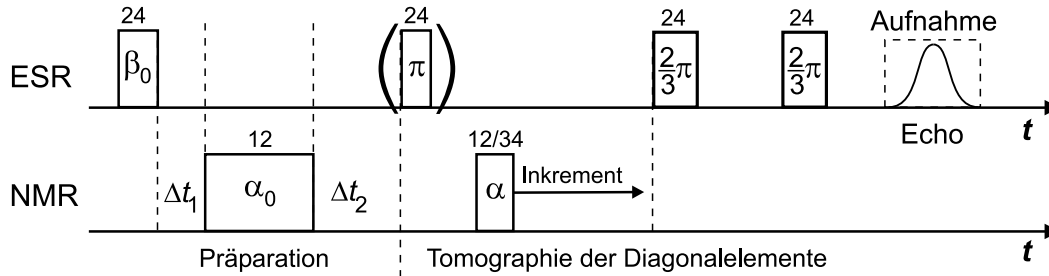


Abbildung 2.6: Pulssequenz zur Präparation und Detektion des pseudoreinen Zustands ρ_{10} in Malonsäure. Ausgehend vom Boltzmann-Zustand wird durch einen ESR-Puls mit Drehwinkel $\beta_0 = \arccos(-1/3) = 109.5^\circ$ auf $2 \leftrightarrow 4$ und einen $\alpha_0 = 90^\circ$ -NMR-Puls auf $1 \leftrightarrow 2$ nach der Wartezeit $\Delta t_2 = 20 \mu\text{s}$, ein Zustand erzeugt, der durch die gleiche Dichtematrix wie der reine Zustand $|10\rangle$ beschrieben werden kann. Die Tomographie der Diagonalelemente erfolgte anhand der Amplituden von Rabi-Oszillationen, die durch Verlängerung eines Pulses auf einem der beiden NMR-Übergänge mit und ohne vorangestellten ESR- π -Puls erzeugt wurden.

In Abbildung 2.6 ist die Pulssequenz zur Präparation und Detektion des pseudoreinen Zustands ρ_{10} dargestellt. Zu Beginn wird durch einen $P^{24}(\beta_0)$ -Puls mit Drehwinkel $\beta_0 = \arccos(-1/3) = 109.5^\circ$ und 20 ns Länge die Besetzung der Zustände $|01\rangle$ und $|11\rangle$ auf minus ein Drittel ihres Anfangswertes invertiert. Ausgehend von ρ_P ergibt sich damit für die Diagonalelemente der Dichtematrix $\{-1/2, 1/2, 1, 0\}$. Ebenfalls erzeugte nichtdiagonale Elemente, die durch kohärente Anregung des Übergangs $2 \leftrightarrow 4$ verursacht werden, zerfallen während der Wartezeit $\Delta t_1 = 2 \mu\text{s}$. Der darauf folgende $P^{12}(\alpha_0)$ -Puls mit $\alpha_0 = \pi/2$ und 1.2 μs Länge führt zu einem Ausgleich der Besetzungen der Niveaus $|00\rangle$ und $|01\rangle$. Nach einer weiteren Wartezeit von $\Delta t_2 = 20 \mu\text{s}$, die eingefügt worden ist, um kohärente Anregungen des Übergangs $1 \leftrightarrow 2$ abklingen zu lassen, erhält man für ideale Pulse den gewünschten pseudoreinen Zustand ρ_{10} mit den Diagonalelementen $\{0, 0, 1, 0\}$ nach Gl. (2.27). Den pseudoreinen Zustand ρ_{11} mit den Diagonalelementen $\{0, 0, 0, 1\}$ erhält man auf die gleiche Weise durch Einstrahlung auf dem ESR-Übergang $1 \leftrightarrow 3$.

Wie im Kapitel 1.2.1 erläutert worden ist, sollte die Rabi-Frequenz der Hochfrequenzeinstrahlung groß gegenüber der Linienbreite und klein im Vergleich zum Linieneabstand sein. Diese Bedingungen lassen sich bei den Übergängen des Malonsäureradikals nur unzureichend erfüllen. Die Mikrowellenleistung wurde so gewählt, dass sich eine Rabi-Frequenz von $\nu_1 = 15.6$ MHz für die ESR-Pulse ergab. Dies entspricht gerade einmal der ESR-Linienbreite von ca. 14 MHz, weswegen die ESR-Linien nicht gleichförmig durch die ESR-Pulse angeregt wurden. Eine wesentlich höhere Mikrowellenleistung konnte jedoch nicht gewählt werden, da der zweite erlaubte ESR-Übergang im Abstand von ca. $\Delta\nu = 61$ MHz sonst ebenfalls stark beeinflusst worden wäre. Die ENDOR-Pulse wurden dagegen so hart wie möglich gewählt. Dazu wurde die Einstrahlung der Radiofrequenz auf die ENDOR-Frequenzen resonant abgestimmt. Auf diese Weise ließen sich Rabi-Frequenzen von $\nu_2 = 210$ kHz für beide Linien erreichen. Die Anregungsbandbreite betrug dadurch aber trotzdem nur ein Viertel der ENDOR-Linienbreite von ca. 1.0 MHz. Mit den hier erreichten Feldstärken der Radiofrequenzen ließ sich deshalb nur ein Loch in die inhomogen verbreiterten ENDOR-Linien brennen. Für das Ensemble der Spinsysteme bedeutet dies, dass die Moleküle, die durch die Ränder der Anregungsbandbreite nichtresonant angeregt werden, nicht mehr die gewünschten Transformationen erfahren. Sie gehen deshalb in andere Zustände als die resonant angeregten Moleküle über. Die Messsignale spiegeln somit hier nur das effektive Ensemble-Mittel aller erzeugten Quantenzustände wieder. Dagegen können die Zustände der einzelnen Radikale deutlich abweichen. Im Folgenden wird trotzdem versucht durch Tomographie-Sequenzen den Messsignalen effektiv eine Dichtematrix zuzuordnen. Wie sich zeigen wird, gelingt dies für die Diagonalelemente, die die Besetzung der Niveaus beschreiben, recht gut. Bei der Tomographie der Nichtdiagonalelemente ergeben sich dagegen starke Abweichungen vom ideal erwarteten Verhalten, die auf nichtresonante kohärente Anregungen zurückzuführen sind.

2.2.2 Tomographie pseudoreiner Zustände in Malonsäure

Zur Tomographie der pseudoreinen Zustände wurden die Besetzungsunterschiede zwischen den Niveaus 1 und 2 sowie 3 und 4 mit Hilfe von Rabi-Oszillationen auf den dazugehörigen ENDOR-Übergängen bestimmt. Wie in Abbildung 2.6 dargestellt, wird dabei ein ESR-Signal eines Spin-Echos in Abhängigkeit von der Pulslänge eines ENDOR-Pulses detektiert. Dadurch ergibt sich ein oszillierender Signalverlauf, der durch RF-Feldinhomogenitäten zerfällt. Die Amplituden dieser Rabi-Oszillationen sind ein Maß für den Besetzungsunterschied des jeweiligen Übergangs, der proportional zur Differenz der dazugehörigen Diagonalelemente der Dichtematrix ist. Für Nichtdiago-

nalelemente wird wegen den Wartezeiten Δt_1 und Δt_2 der Wert Null angenommen. Um alle vier Diagonalelemente angeben zu können, benötigt man mindestens drei unabhängige Messwerte, wenn man die Normierung der Spur auf Eins als weitere Bedingung für pseudoreine Zustände annimmt. Deswegen ist außer den beiden Rabi-Oszillationen auf den ENDOR-Übergängen noch eine weitere Messung notwendig, die von dem Besetzungsunterschied mindestens eines ESR-Übergangs abhängt. Dies lässt sich durch eine Rabi-Oszillation auf einem ESR-Übergang erreichen, was den Vorteil hat, dass Inhomogenitäten des Mikrowellenfeldes berücksichtigt werden. Diese Methode wurde bei den Messungen zu $^{15}\text{N}@C_{60}$ angewendet. Hier wurde jedoch zunächst eine experimentell weniger aufwendige Methode verwendet, bei der durch einen vorangestellten ESR- π -Puls die dazugehörigen Besetzungen im Idealfall invertiert werden (vgl. Abb. 2.6). Durch Inhomogenitäten des Mikrowellenfeldes geht hierbei jedoch ein Teil der Signalintensität verloren, was zu einem systematischen Messfehler führt.

Abbildung 2.7 zeigt Rabi-Oszillationen zur Tomographie des pseudoreinen Zustands ρ_{10} . Die Messungen fanden auf den ENDOR-Übergängen $1 \leftrightarrow 2$ und $3 \leftrightarrow 4$ mit und ohne vorangestelltem π -Puls auf dem ESR-Übergang $2 \leftrightarrow 4$ statt. Die dazugehörige Pulssequenz ist in Abb. 2.6 gezeigt. Die Amplituden der Rabi-Oszillationen müssen bezüglich eines bekannten Zustands kalibriert werden. Da der Boltzmann-Zustand ρ_P kein ENDOR-Signal liefert, wurde hierzu der durch einen π -Puls auf $2 \leftrightarrow 4$ invertierte Zustand $\rho_{\bar{P}}$ mit den Diagonalelementen $\{-1/2, 1, 1, -1/2\}$ verwendet (Abb. 2.7 unten).

Für die unbekanntenen Diagonalelemente r_{11} , r_{22} , r_{33} und r_{44} des pseudoreinen Zustands ρ_{10} ergibt sich somit durch Vergleich der Amplituden und Phasen der der Rabi-Oszillationen in Abb. 2.7

$$\text{Rabi}_{34} : \quad r_{33} - r_{44} = c_1 = +1.00 \quad (2.32)$$

$$\text{Rabi}_{12} : \quad r_{22} - r_{11} = c_2 = -0.07 \quad (2.33)$$

$$P^{24}(\pi) \text{Rabi}_{34} : \quad r_{33} - r_{22} = c_3 = +1.09 \quad (2.34)$$

$$P^{24}(\pi) \text{Rabi}_{12} : \quad r_{44} - r_{11} = c_4 = -0.03. \quad (2.35)$$

Hierbei kann ein statistischer Fehler von ca. ± 0.05 angenommen werden. Weitere systematische Fehler lassen sich wegen der unvollständigen Anregung der Linien nur schwer abschätzen. Da es sich hier um pseudoreine Zustände handelt, muss die Spur der Dichtematrix eins ergeben

$$\text{Tr} \{ \rho_{10} \} = r_{11} + r_{22} + r_{33} + r_{44} = 1. \quad (2.36)$$

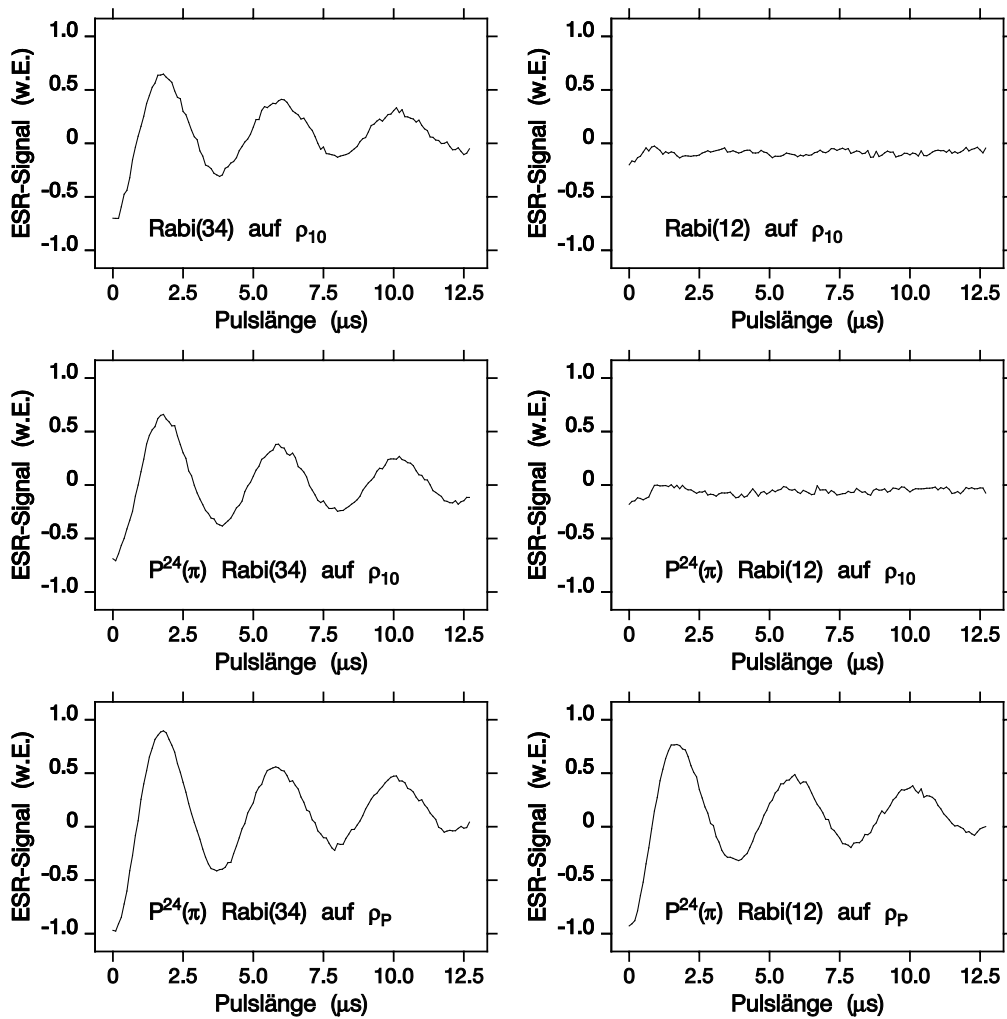


Abbildung 2.7: Rabi-Oszillationen zur Tomographie der Diagonalelemente der Dichtematrix des pseudoreinen Zustands ρ_{10} in Malonsäure. Links: Rabi-Oszillationen auf dem NMR-Übergang $3 \leftrightarrow 4$. Rechts: Rabi-Oszillationen auf dem NMR-Übergang $1 \leftrightarrow 2$. Oben: Rabi-Oszillationen angewendet auf den pseudoreinen Zustand ρ_{10} . Mitte: Rabi-Oszillationen angewendet auf den pseudoreinen Zustand ρ_{10} nach einem weiteren π -Puls auf $2 \leftrightarrow 4$ (vgl. Abb. 2.6). Unten: Rabi-Oszillationen nach $20 \mu\text{s}$ Wartezeit auf den durch einen π -Puls auf $2 \leftrightarrow 4$ invertierten Boltzmann-Zustand $\rho_{\bar{P}}$.

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.32), (2.33), (2.34) und (2.36) ergibt sich

$$r_{11} = \frac{1}{4} (1 + c_1 - 3c_2 - 2c_3) = +0.01 \quad (2.37)$$

$$r_{22} = \frac{1}{4} (1 + c_1 + c_2 - 2c_3) = -0.06 \quad (2.38)$$

$$r_{33} = \frac{1}{4} (1 + c_1 + c_2 + 2c_3) = +1.02 \quad (2.39)$$

$$r_{44} = \frac{1}{4} (1 - 3c_1 + c_2 + 2c_3) = +0.03. \quad (2.40)$$

Schließlich erhält man für die Dichtematrix des pseudoreinen Zustands ρ_{10}

$$\rho_{10} = \begin{pmatrix} +0.01 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -0.06 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +1.02 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +0.03 \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

mit einem mittleren statistischen Fehler von ± 0.05 für die einzelnen Diagonalelemente. Wie zuvor diskutiert, handelt es sich hierbei um effektive Mittelwerte des Spin-Ensembles. Die individuellen Zustände der einzelnen Radikale können durch die unvollständige Linienanregung hiervon abweichen.

Die Präparation und Tomographie des pseudoreinen Zustands ρ_{11} lässt sich analog zu ρ_{10} durchführen, indem man auf dem ESR-Übergang $1 \leftrightarrow 3$ anstatt $2 \leftrightarrow 4$ in Abbildung 2.6 einstrahlt. Die sich dabei ergebenden Rabi-Oszillationen sind in Abb. 2.8 dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse lauten nun

$$\text{Rabi}_{34} : r_{44} - r_{33} = d_1 = +1.01 \quad (2.42)$$

$$\text{Rabi}_{12} : r_{11} - r_{22} = d_2 = -0.06 \quad (2.43)$$

$$P^{13}(\pi) \text{Rabi}_{34} : r_{44} - r_{11} = d_3 = +1.09 \quad (2.44)$$

$$P^{13}(\pi) \text{Rabi}_{12} : r_{33} - r_{22} = d_4 = +0.05. \quad (2.45)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen (2.42), (2.43), (2.44) und (2.36) resultiert daraus

$$r_{11} = \frac{1}{4}(1 + d_1 + d_2 - 2d_3) = -0.06 \quad (2.46)$$

$$r_{22} = \frac{1}{4}(1 + d_1 - 3d_2 - 2d_3) = +0.00 \quad (2.47)$$

$$r_{33} = \frac{1}{4}(1 - 3d_1 + d_2 + 2d_3) = +0.02 \quad (2.48)$$

$$r_{44} = \frac{1}{4}(1 + d_1 + d_2 + 2d_3) = +1.03. \quad (2.49)$$

Somit ergibt sich für die pseudoreine Dichtematrix

$$\rho_{11} = \begin{pmatrix} -0.06 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +0.00 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +0.02 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +1.03 \end{pmatrix}. \quad (2.50)$$

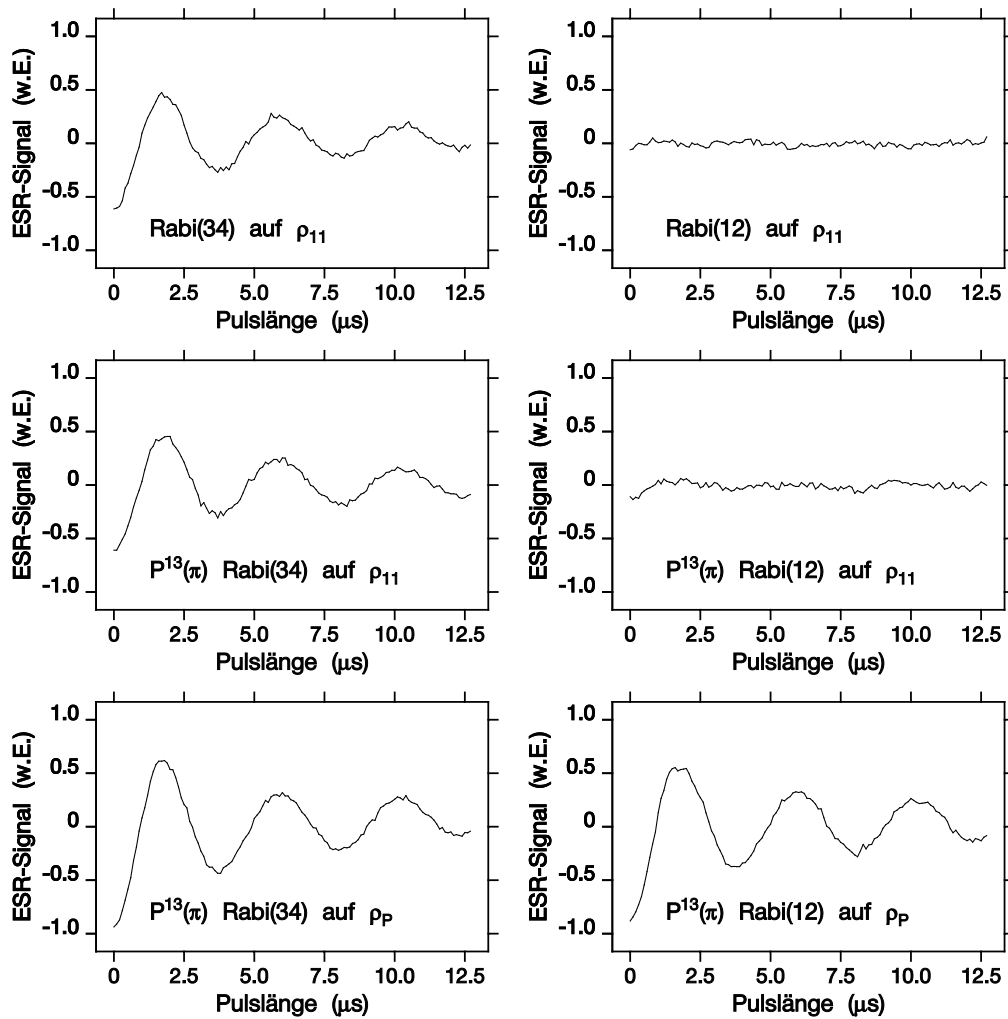


Abbildung 2.8: Rabi-Oszillationen zur Tomographie der Diagonalelemente der Dichtematrix des pseudoreinen Zustands ρ_{11} in Malonsäure. Links: Rabi-Oszillationen auf dem NMR-Übergang $3 \leftrightarrow 4$. Rechts: Rabi-Oszillationen auf dem NMR-Übergang $1 \leftrightarrow 2$. Oben: Rabi-Oszillationen angewendet auf den pseudoreinen Zustand ρ_{11} . Mitte: Rabi-Oszillationen angewendet auf den pseudoreinen Zustand ρ_{11} nach einem weiteren π -Puls auf $1 \leftrightarrow 3$. Unten: Rabi-Oszillationen nach 20 μs Wartezeit auf den durch einen π -Puls auf $1 \leftrightarrow 3$ invertierten Boltzmann-Zustand $\rho_{\bar{P}}$.

Der statistische Fehler beträgt hier wiederum ± 0.05 für die einzelnen Diagonalelemente. Die experimentellen Resultate der pseudoreinen Zustände ρ_{10} und ρ_{11} sind in Abb. 2.9 graphisch dargestellt.

Der pseudoreine Zustand ρ_{10} dient im folgenden Abschnitt als Anfangszustand für die Präparation der verschränkten Zustände Ψ^\pm , wohingegen ρ_{11} als Anfangszustand für die Präparation der verschränkten Zustände Φ^\pm Verwendung findet.

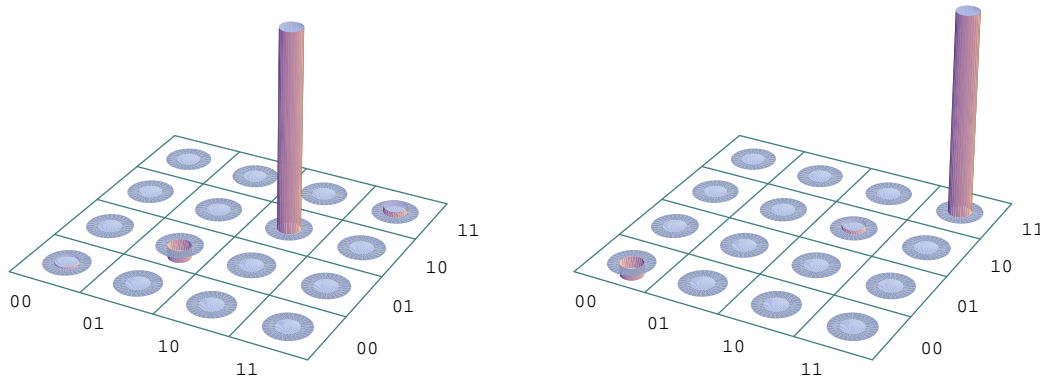


Abbildung 2.9: Graphische Darstellung der experimentell bestimmten Dichtematrizen der pseudoreinen Zustände ρ_{10} (links) und ρ_{11} (rechts) in Malonsäure.

2.2.3 Präparation pseudoverschränkter Zustände in Malonsäure

Ausgehend von den pseudoreinen Zuständen lassen sich die pseudoverschränkten Zustände Ψ^\pm und Φ^\pm genau wie im Fall reiner Zustände präparieren (vgl. S. 32). Deswegen lautet das Ziel, Zustände mit den Dichtematrizen

$$\rho_{\Psi^\pm}^{23} = \frac{1}{2} (|2\rangle \pm |3\rangle) (\langle 2| \pm \langle 3|) = \frac{1}{2} (|01\rangle \pm |10\rangle) (\langle 01| \pm \langle 10|) \quad (2.51)$$

nach Gl. (2.25) und

$$\rho_{\Phi^\pm}^{14} = \frac{1}{2} (|1\rangle \pm |4\rangle) (\langle 1| \pm \langle 4|) = \frac{1}{2} (|00\rangle \pm |11\rangle) (\langle 00| \pm \langle 11|) \quad (2.52)$$

nach Gl. (2.26) zu erzeugen. Die Indizes sollen andeuten, dass es sich bei Ψ^\pm um kohärente Überlagerungen der Zustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$ sowie bei Φ^\pm um kohärente Überlagerungen der Zustände $|1\rangle$ und $|4\rangle$ handelt.

Startet man von dem pseudoreinen Zustand ρ_{10} , so erreicht man den pseudoverschränkten Zustand Ψ^- , indem man zuerst einen $\alpha_1 = \pi/2$ -y-Puls auf dem Kernübergang $3 \leftrightarrow 4$ gefolgt von einem $\beta_1 = \pi$ -y-Puls auf dem Elektronenspin-Übergang $2 \leftrightarrow 4$ anwendet (s. Abb. 2.10). Den Zustand Ψ^+ erreicht man entsprechend, indem man bei einem der beiden Präparationspulse eine Phasenverschiebung um π vornimmt. Dies führt zu den folgenden unitären Transformationen

$$\rho_{\Psi^\pm}^{23} = U_\pm^{23} \rho_{10} (U_\pm^{23})^\dagger \quad \text{mit} \quad U_\pm^{23} = P_y^{24} (\mp\pi) P_y^{34} (+\pi/2). \quad (2.53)$$

Für spätere Zwecke ist die Tatsache von Bedeutung, dass die Präparation der verschränkten Zustände invariant gegenüber einer Phasenverschiebung um π beider Präparationspulse ist. Die unitäre Transformation

$$\bar{U}_{\pm}^{23} = P_y^{24}(\pm\pi) P_y^{34}(-\pi/2) \quad (2.54)$$

liefert deswegen ebenso $\rho_{\Psi_{\pm}}^{23}$ als Resultat. In der Basis der Zeeman-Zustände ergibt sich dafür unter idealen Bedingungen

$$\rho_{\Psi_{\pm}}^{23} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \pm\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \pm\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.55)$$

Die Länge der Pulse betrug $1.2 \mu\text{s}$ für den $\pi/2$ -Radiofrequenzpuls und 32 ns für den π -Mikrowellenpuls. Ausgehend von dem jeweiligen pseudoreinen Zustand konnte der verschränkte Zustand somit in ungefähr $1.2 \mu\text{s}$ erreicht werden.

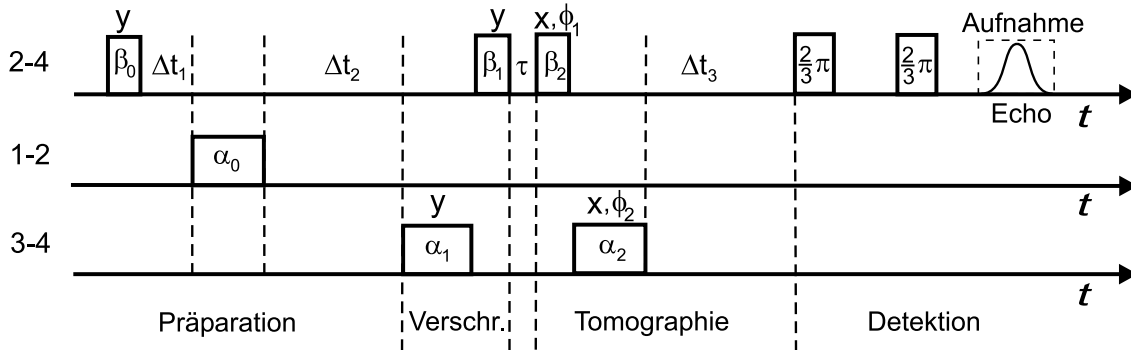


Abbildung 2.10: Pulssequenz zur Präparation und Detektion des pseudoverschränkten Zustands Ψ^- in Malonsäure. Nach Präparation des pseudoreinen Zustands wird der verschränkte Zustand durch Einstrahlung zweier weiterer Pulse erzeugt. In der Tomographiesequenz wird der verschränkte Zustand auf einen beobachtbaren Zustand rücktransformiert, wobei die spezifische Abhängigkeit von Rotationen der Phasen ϕ_1 und ϕ_2 der Pulse als Nachweis dient. Im Anschluss wird mit zwei Pulsen ein Elektronenspin-Echo erzeugt, dessen Höhe als Messsignal ausgelesen wird. Wartezeiten: $\tau = 40 \text{ ns}$, $\Delta t_1 = 2 \mu\text{s}$, $\Delta t_2 = 20 \mu\text{s}$, $\Delta t_3 = 24 \mu\text{s}$.

Auf ähnliche Weise ergeben sich die Φ^{\pm} -Zustände, indem man ausgehend von dem Zustand ρ_{11} einen $\alpha_1 = \pi/2$ -Puls auf dem Kernübergang $3 \leftrightarrow 4$ direkt gefolgt von

einem $\beta_1 = \pi$ -Puls auf dem Elektronenspin-Übergang $1 \leftrightarrow 3$ anwendet

$$\rho_{\Phi^\pm}^{14} = U_\pm^{14} \rho_{11} (U_\pm^{14})^\dagger \quad \text{mit} \quad U_\pm^{14} = P_y^{13}(\pm\pi) P_y^{34}(\pm\pi/2). \quad (2.56)$$

Wegen der π -Symmetrie der Präparationssequenz kann man den verschränkten Zustand $\rho_{\Phi^\pm}^{14}$ ebenso mit Hilfe der unitären Transformation

$$\bar{U}_\pm^{14} = P_y^{13}(\mp\pi) P_y^{34}(-\pi/2) \quad (2.57)$$

erzeugen. In der Basis der Zeeman-Zustände lautet dieser Zustand unter idealen Bedingungen

$$\rho_{\Phi^\pm}^{14} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & \pm\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \pm\frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (2.58)$$

Im nächsten Abschnitt werden die nach dem soeben beschriebenen Verfahren experimentell erzeugten Bell-Zustände Ψ^\pm und Φ^\pm in einer Dichtematrix-Tomographie analysiert.

2.2.4 Tomographie pseudoverschränkter Zustände in Malonsäure

Bei der Tomographie der Bell-Zustände wurden sowohl Rabi-Oszillationen zur Bestimmung der Besetzungen der Niveaus als auch Phaseninkrementierungen zur Detektion von kohärenten Anregungen durchgeführt.

Abhängigkeit der Zustände von Rotationen um die Quantisierungsachse

Die Abhängigkeit des Messsignals von der Phase der Detektionspulse ist hierbei von besonderer Bedeutung und wird deshalb vorab betrachtet. Eine Änderung der Phase eines Pulses entspricht einer Rotation um die z -Achse des mitrotierenden Koordinatensystems, weswegen im Folgenden das Verhalten der Zustände unter z -Rotationen untersucht wird. Zur Veranschaulichung wird dazu zunächst von den entsprechenden reinen Zuständen ausgegangen.

Eine Rotation um die Quantisierungsachse (z -Achse) eines Zustands des Spins S mit dem Winkel ϕ_1 und eines Spins I mit dem Winkel ϕ_2 entspricht den unitären Transformationen

$$U_{S_z} = e^{-i\phi_1 S_z} \quad \text{and} \quad U_{I_z} = e^{-i\phi_2 I_z}. \quad (2.59)$$

Unter diesen Transformationen besitzt der Quantenzustand $|m_S m_I\rangle$ die Abhängigkeit

$$\begin{aligned} U_{S_z} U_{I_z} |m_S m_I\rangle &= e^{-i\phi_1 S_z} e^{-i\phi_2 I_z} |m_S m_I\rangle \\ &= e^{-i(m_S \phi_1 + m_I \phi_2)} |m_S m_I\rangle. \end{aligned} \quad (2.60)$$

Diese Phasenfaktoren sind in Abb. 2.11 explizit für alle vier Eigenzustände des Systems aufgeführt.

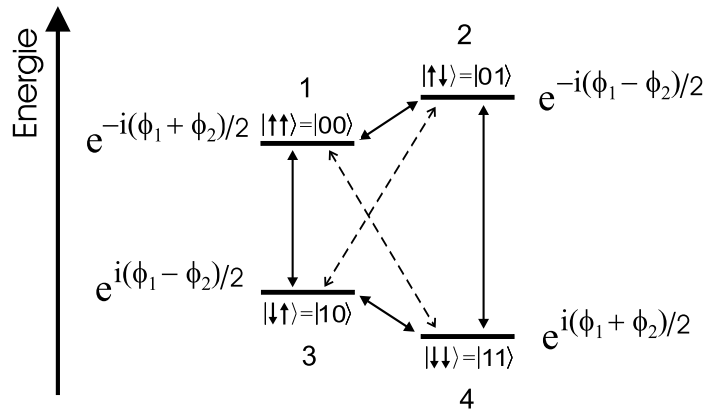


Abbildung 2.11: Abhängigkeit der Eigenzustände eines Spinsystems mit $S = 1/2$ und $I = 1/2$ von z -Rotationen mit den Winkeln ϕ_1 und ϕ_2 . Erlaubte Übergänge sind mit durchgezogenen Pfeilen und verbotene Übergänge durch gestrichelte Pfeile dargestellt.

Die Wirkung der Transformationen auf reine Überlagerungszustände lässt sich am besten erkennen, wenn man die Dichtematrizen der Zustände betrachtet. Wendet man die Transformationen auf einen Überlagerungszustand des Elektronenspins an, so ergibt sich

$$\begin{aligned} (|00\rangle + |10\rangle) (\langle 00| + \langle 10|) &\xrightarrow{z\text{-rot.}} (|00\rangle\langle 00| + |10\rangle\langle 10| \\ &+ e^{-i\phi_1} |00\rangle\langle 10| + e^{i\phi_1} |10\rangle\langle 00|) . \end{aligned} \quad (2.61)$$

Entsprechend gilt für einen Überlagerungszustand des Kernspins

$$\begin{aligned} (|00\rangle + |01\rangle) (\langle 00| + \langle 01|) &\xrightarrow{z\text{-rot.}} (|00\rangle\langle 00| + |01\rangle\langle 01| \\ &+ e^{-i\phi_2} |00\rangle\langle 01| + e^{i\phi_2} |01\rangle\langle 00|) . \end{aligned} \quad (2.62)$$

Die Phasen dieser sogenannten Ein-Quantenkohärenzen hängen somit jeweils nur von einem Phasenwinkel ab. Für die kohärenten Überlagerungen der verschränkten

Zustände Ψ^\pm und Φ^\pm gilt dagegen

$$\begin{aligned} &(|01\rangle \pm |10\rangle) (\langle 01| \pm \langle 10|) \xrightarrow{z\text{-rot.}} (|01\rangle\langle 01| + |10\rangle\langle 10| \\ & \pm e^{-i(\phi_1-\phi_2)}|01\rangle\langle 10| \pm e^{i(\phi_1-\phi_2)}|10\rangle\langle 01|) \end{aligned} \quad (2.63)$$

$$\begin{aligned} &(|00\rangle + |11\rangle) (\langle 00| + \langle 11|) \xrightarrow{z\text{-rot.}} (|00\rangle\langle 00| + |11\rangle\langle 11| \\ & \pm e^{-i(\phi_1+\phi_2)}|00\rangle\langle 11| \pm e^{i(\phi_1+\phi_2)}|11\rangle\langle 00|) . \end{aligned} \quad (2.64)$$

Im Gegensatz zu den Ein-Quantenkohärenzen hängen die Phasen der verschränkten Zustände von der Summe oder der Differenz der Phasenwinkel ϕ_1 und ϕ_2 ab. Auf diese Weise kann zwischen den Zwei-Quantenkohärenzen der verschränkten Zustände und anderen kohärenten Anregungen unterschieden werden. Dies ist auch ein Beispiel dafür, dass verschränkte Quantenzustände bezüglich ihrer Teilsysteme nicht separierbar sind. Sie können nicht durch eine Eigenschaft eines einzelnen Spins allein charakterisiert werden, sondern nur durch globale Größen, die von beiden Spins abhängen. Die im Folgenden beschriebene Spektroskopiemethode zur Detektion von Quantenkorrelationen geht auf das in der NMR etablierte Verfahren der Multi-Quanten-Spektroskopie zurück [80, 81, 88, 107–110]. Die Anwendung dieser Methode auf Puls-ENDOR-Messungen wurde erstmals von M. Mehring et.al. [111] vorgenommen. Das dort beschriebene Multi-Quanten-ENDOR-Verfahren (MQE), bei dem ein ESR-Signal in Abhängigkeit der Phase eines ENDOR-Pulses bei Radiofrequenzen beobachtet wird, wird hier auf ESR-Übergänge bei Mikrowellenfrequenzen erweitert.

Da die Zwei-Quantenkohärenz der verschränkten Zustände nicht direkt beobachtbar ist, muss sie zunächst in einen beobachtbaren Zustand rücktransformiert werden. Dies ist im Allgemeinen ein Produktzustand, der durch eine Dichtematrix mit ausschließlich diagonalen Elementen beschrieben werden kann. Wie in Abb. 2.10 dargestellt, erreicht man dies für die Ψ^\pm -Zustände durch den Puls $P_{x;\phi_1}^{24}(\beta_2)$ mit $\beta_2 = \pi$ gefolgt von $P_{x;\phi_2}^{34}(\alpha_2)$ mit $\alpha_2 = \pi/2$. Die dabei erhaltenen Zustände werden auf dem Übergang $2 \leftrightarrow 4$ mit Hilfe einer Zwei-Puls-Sequenz beobachtet, indem man die Höhe des entstehenden Spin-Echos detektiert. Die zur Detektion der Zustände Ψ^\pm gehörende unitäre Transformation lautet damit für ideale Drehwinkel der Pulse

$$U_d^{23}(\phi_1, \phi_2) = P_{x;\phi_2}^{34}(\pi/2) P_{x;\phi_1}^{24}(\pi) . \quad (2.65)$$

Am Ende der Pulssequenz wird durch das Spin-Echo die z -Magnetisierung auf dem Übergang $2 \leftrightarrow 4$ gemessen. Mit dem zu diesem Übergang gehörenden fiktiven Spin- $1/2$ -Operator¹ $\{-F_z^{24}\}$ ergibt sich schließlich für das erwartete Messsignal der Zustände

¹Die Wahl des Vorzeichens von F_z^{24} ist willkürlich, da die Detektionsphase beliebig gewählt werden kann.

Ψ^\pm

$$\begin{aligned} S_\Psi^\pm(\phi_1, \phi_2) &= \frac{\text{Tr} \left\{ -F_z^{24} U_d^{23} \rho_{\Psi^\pm}^{23} (U_d^{23})^\dagger \right\}}{\text{Tr} \left\{ (-F_z^{24})^2 \right\}} \\ &= \frac{1}{2} [1 \pm \cos(\phi_1 - \phi_2)] . \end{aligned} \quad (2.66)$$

In Analogie zu Gl. (2.63) ergibt sich $(\phi_1 - \phi_2)$ als charakteristische Phasenabhängigkeit der Ψ^\pm -Zustände.

Für die Tomographie der Φ^\pm -Zustände wurde entsprechend auf dem ESR-Übergang $1 \leftrightarrow 3$ detektiert. Die unitäre Transformation lautet dann

$$U_d^{14}(\phi_1, \phi_2) = P_{x;\phi_2}^{34}(\pi/2) P_{x;\phi_1}^{13}(\pi) , \quad (2.67)$$

wonach man das Messsignal

$$\begin{aligned} S_\Phi^\pm(\phi_1, \phi_2) &= \frac{\text{Tr} \left\{ -F_z^{13} U_d^{14} \rho_{\Phi^\pm}^{14} (U_d^{14})^\dagger \right\}}{\text{Tr} \left\{ (-F_z^{13})^2 \right\}} \\ &= \frac{1}{2} [1 \pm \cos(\phi_1 + \phi_2)] \end{aligned} \quad (2.68)$$

erhält. Wie in Gl. (2.64) ergibt sich für die Φ^\pm -Zustände $(\phi_1 + \phi_2)$ als charakteristische Abhängigkeit von den Phasen der Detektionspulse.

Um die Phasenabhängigkeit der verschränkten Zustände nach den Gl. (2.66) und (2.68) experimentell zu bestimmen, wurde die gesamte Pulssequenz in Abb. 2.10 für verschiedene Phasen ϕ_1 und ϕ_2 wiederholt. Dabei wurden die Phasenwinkel ϕ_1 und ϕ_2 in Schritten von $\Delta\phi_1$ und $\Delta\phi_2$ inkrementiert, wodurch nach n Schritten gilt

$$\phi_1(n) = n \Delta\phi_1 \quad (2.69)$$

$$\phi_2(n) = n \Delta\phi_2 . \quad (2.70)$$

Um beide Phasenwinkel in Abhängigkeit einer einzigen Größe ausdrücken zu können, wird ein Zeitelement Δt und eine dazugehörige Zeitachse $t = n \Delta t$ definiert, sodass gilt

$$\phi_1(n) = 2\pi n \nu_1 \Delta t \quad \text{mit} \quad 2\pi \nu_1 = \Delta\phi_1 / \Delta t \quad (2.71)$$

$$\phi_2(n) = 2\pi n \nu_2 \Delta t \quad \text{mit} \quad 2\pi \nu_2 = \Delta\phi_2 / \Delta t . \quad (2.72)$$

ν_1 und ν_2 sind dabei die Rotationsfrequenzen der Phasen in Bezug auf die Zeitachse $t = n \Delta t$. Da die Wahl des Zeitelements Δt willkürlich ist, lassen sich die Frequenzen ν_1 und ν_2 beliebig vorgeben.

Indem man beide Phasenwinkel ϕ_1 und ϕ_2 parallel inkrementiert, erwartet man nach den Gleichungen (2.66) und (2.68) einen oszillierenden Signalverlauf. Da diese Messungen die kohärente Superposition von Zuständen des Quantensystems widerspiegeln werden sie im Folgenden als Phaseninterferogramme bezeichnet.

Abbildung 2.12 zeigt Phaseninterferogramme des Zustands Ψ^- , die mit der Pulssequenz nach Abb. 2.10 erzeugt worden sind. Zusätzlich zum zeitlichen Verlauf sind jeweils die dazugehörigen Fourier-Spektren dargestellt. Für die Rotationsfrequenzen der Phasen wurde $\nu_1 = 2.0$ MHz und $\nu_2 = 1.5$ MHz gewählt. Messung (a) wurde mit der Präparationssequenz nach Gl. (2.53) erzeugt, wogegen Messung (b) mit um π phasenverschobenen Pulsen nach Gl. (2.54) aufgenommen wurde. Nach Gl. (2.66) erwartet man in beiden Fällen eine Oszillation mit der Frequenz $\nu_1 - \nu_2 = 0.5$ MHz. Wie man den Fourier-Spektren entnehmen kann sind jedoch noch weitere Anregungen bei den einfachen Phasenfrequenzen ν_1 und ν_2 zu erkennen. Die Linie bei ν_1 ist sogar stärker ausgeprägt als die Linie bei $\nu_1 - \nu_2$. Diese Anregungen deuten auf eine Kontamination mit Ein-Quantenkohärenzen einzelner Übergänge nach den Gl. (2.61) und (2.62) hin, die durch nichtresonante Anregung aufgrund der großen inhomogenen Linienbreiten verursacht werden (vgl. S. 34 f). Dies führt zu einer Verteilung von Rotationswinkeln sowohl der Präparations- als auch der Detektionspulse, die Oszillationen mit den einfachen Phasenfrequenzen ν_1 und ν_2 verursachen. Um die mittlere Abweichung der Rotationswinkel von den idealen Werten abschätzen zu können, wurde das Messsignal für allgemeine Rotationswinkel berechnet. Hierbei wurde angenommen, dass in Abb. 2.10 die Präparationspulse die gleichen Drehwinkel wie die Detektionspulse aufweisen, d.h. $\beta_1 = \beta_2$ sowie $\alpha_1 = \alpha_2$ gilt. Dies ist gerechtfertigt, da jeweils beide Pulse auf die gleiche Weise erzeugt wurden, und somit die gleiche Frequenz, Amplitude und Länge besitzen. Es ergibt sich dann für die Verhältnisse der Amplituden der unterschiedlichen Kohärenzen in den Phaseninterferogrammen der Ψ^\pm -Zustände

$$\left| \frac{A_{\nu_2}}{A_{\nu_1 - \nu_2}} \right| = \frac{1 + \cos(\beta_1)}{1 - \cos(\beta_1)} \quad (2.73)$$

sowie

$$\left| \frac{A_{\nu_1}}{A_{\nu_1 - \nu_2}} \right| = \frac{1}{2} (3 + \cos(\alpha_1)) \frac{1 + \cos(\beta_1)}{1 + \cos(\alpha_1)}, \quad (2.74)$$

wobei bei Gl. (2.74) von einem idealen pseudoreinen Zustand ρ_{10} ausgegangen wurde. Die Gleichungen sind auch für Φ^\pm -Zustände gültig, indem man $A_{\nu_1 - \nu_2}$ durch $A_{\nu_1 + \nu_2}$ ersetzt. Für den in Abb. 2.12 (a) fehlerhaft präparierten Zustand Ψ^- ergibt sich daraus zum Beispiel als mittlere Abweichung von den idealen Rotationswinkeln $\Delta\bar{\beta}_1 = \pm(180^\circ - \bar{\beta}_1) = \pm 47^\circ$ und $\Delta\bar{\alpha}_1 = \pm(90^\circ - \bar{\alpha}_1) = \pm 49^\circ$. Dies zeigt, dass die hier

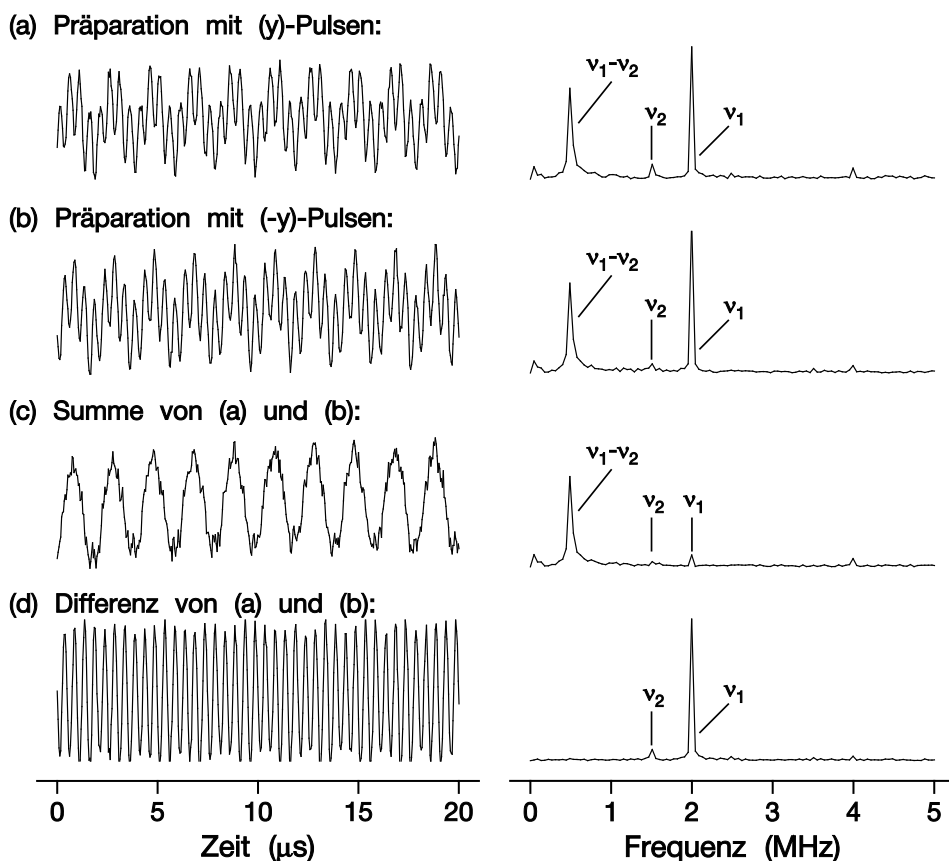


Abbildung 2.12: Links: Phaseninterferogramme des Zustands Ψ^- erzeugt mit der Pulssequenz in Abb. 2.10 durch Phasenfrequenzen $\nu_1 = 2.0$ MHz und $\nu_2 = 1.5$ MHz. Rechts: Dazugehörige Fourier-Spektren. Da ein verschränkter Zustand invariant unter simultaner Phasenverschiebung um 180° der ESR- und NMR-Präparationspulse ist, wurde der Zustand Ψ^- sowohl mit (y) -Pulsen (a) als auch $(-y)$ -Pulsen (b) präpariert. Zusätzlich zur erwarteten Linie bei $\nu_1 - \nu_2 = 0.5$ MHz treten in beiden Messungen Linien bei den einfachen Frequenzen ν_2 und vor allem ν_1 auf, was im wesentlichen auf nichtresonante Anregung der stark verbreiterten Linien zurückgeführt werden kann. Da die Phasen dieser Ein-Quantenkohärenzen jedoch asymmetrisch bezüglich einer 180° Phasenrotation verhalten, lassen sie sich durch Addition der Messungen in (a) und (b) eliminieren (siehe (c)). Die Differenz der Zeitspuren in (d) enthält dagegen nur noch die Anregungen der Ein-Quantenkohärenzen.

experimentell realisierten Pulse und die dazugehörigen unitären Transformationen eine vom idealen Verhalten stark abweichende Wirkung besitzen. Um das Verhalten der pseudoverschränkten Zustände demonstrieren zu können, müssen deshalb zuvor die

Verunreinigungen durch Ein-Quantenkohärenzen mit einem geeigneten Phasenzyklus ausgemittelt werden.

Da die Überlagerungszustände zu den Ein-Quantenkohärenzen nach Gl. (2.61) und (2.62) antisymmetrisch bezüglich einer Phasenverschiebung der Präparationspulse um π sind, lassen sich die Linien bei ν_1 und ν_2 ausmitteln, indem man in Abb. 2.12 die Messungen (a) und (b) addiert. In (c) ist deswegen im Wesentlichen nur noch die für den verschränkten Zustand Ψ^- charakteristische Oszillation mit der Frequenz $\nu_1 - \nu_2$ vorhanden. Die Ein-Quantenkohärenzen werden fast völlig ausgelöscht. Die schwache Linie bei $2\nu_1 = 4$ MHz ist ein experimenteller Artefakt, der durch die Erzeugung der phasenverschobenen Mikrowellenpulse verursacht wird. Die hier vorgestellte Phasenreinigung der Zustände ist in Übereinstimmung mit dem sogenannten *Temporal Averaging* des Kernspin-Quantencomputings (z.B. [46, 112]). Ebenso wie hier werden dort durch verschiedene Präparationssequenzen unterschiedliche Ausgangszustände erzeugt, die im Mittel die gewünschte Dichtematrix ergeben.

Abbildung 2.13 zeigt Phaseninterferogramme aller vier Bell-Zustände nach Phasenreinigung für $\nu_1 = 2.0$ MHz und $\nu_2 = 1.5$ MHz. In den ersten beiden Messungen², wurde jeweils nur eine der beiden Phasen ϕ_2 (siehe (a)) oder ϕ_1 (siehe (b)) inkrementiert. In den dazugehörigen Fourier-Spektren ergibt sich erwartungsgemäß jeweils eine Linie bei ν_2 oder ν_1 . Relativ hierzu ergeben sich in den restlichen Messungen Linien bei den Summen- und Differenzfrequenzen, die als Hinweis auf die Erzeugung von pseudoverschränkten Quantenzuständen dienen. Für die pseudoverschränkten Zustände Ψ^\pm ergibt sich jeweils eine Linie bei $\nu_1 - \nu_2 = 0.5$ MHz (vgl. Gl. (2.66)), wogegen sich die pseudoverschränkten Zustände Φ^\pm durch eine Linie bei $\nu_1 + \nu_2 = 3.5$ MHz (vgl. Gl. (2.68)) zeigen. Die Phaseninterferogramme der Zustände Ψ^+ und Ψ^- bzw. Φ^+ und Φ^- sind dabei 180° außer Phase, was nach Gl. (2.63) bzw. Gl. (2.64) die Orthogonalität dieser Zustände widerspiegelt.

Rabi-Oszillationen und Resultate der Tomographie

Um den Grad der Pseudoverschränkung abschätzen zu können, wurde eine Dichtematrix-Tomographie an den phasengereinigten Bell-Zuständen durchgeführt. Zu Beginn geht man von allgemeinen Dichtematrizen mit unbekanntem Elementen r_{ij} ,

²Für die Messungen in (a) und (b) wurde gegenüber Abb. 2.6 eine vereinfachte Präparationssequenz verwendet.

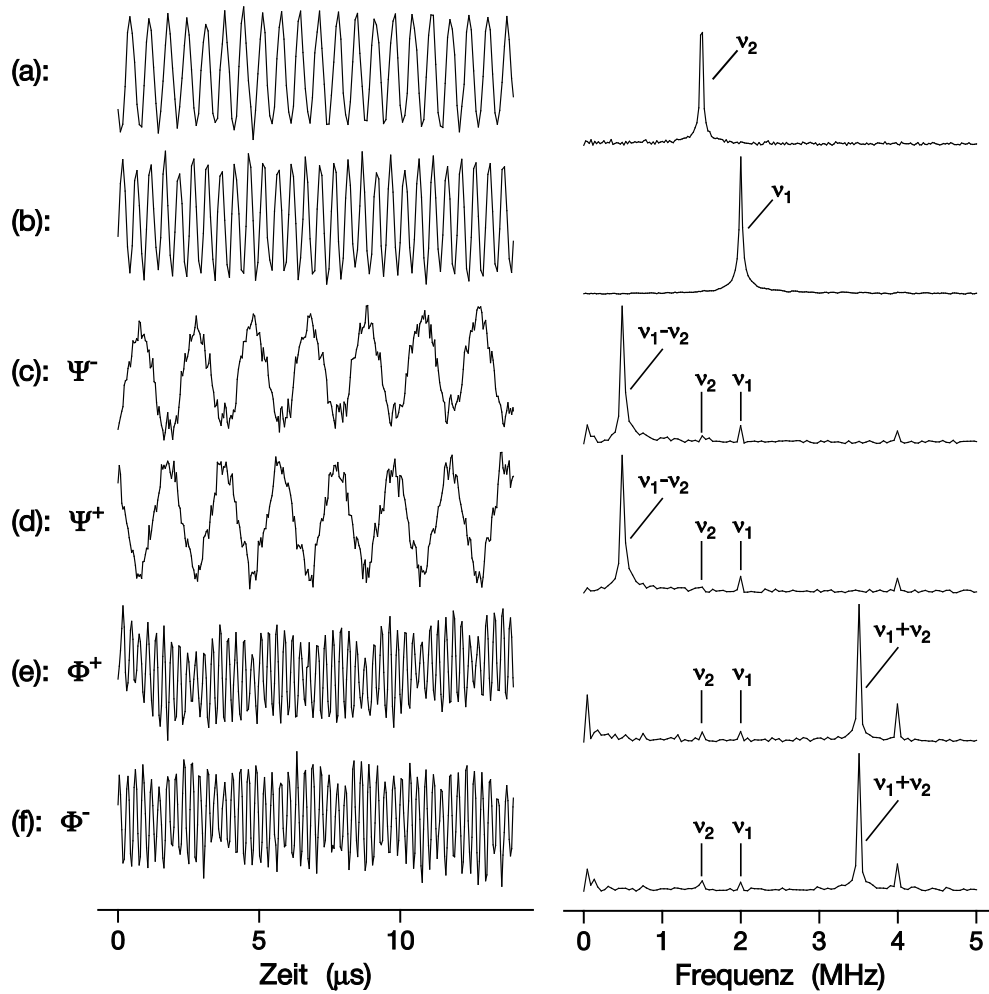


Abbildung 2.13: Links: Phaseninterferogramme der vier Bell-Zustände (c): Ψ^- , (d): Ψ^+ , (e): Φ^+ und (f): Φ^- in Malonsäure erzeugt mit der Pulssequenz in Abb. 2.10 nach Phasenreinigung laut Abb. 2.12. Die Phasenfrequenzen betragen $\nu_1 = 2.0$ MHz und $\nu_2 = 1.5$ MHz. Bei den ersten beiden Interferogrammen wurde nur ein Phasenwinkel inkrementiert: (a): Inkrementierung von ϕ_2 , (b): Inkrementierung von ϕ_1 . Rechts: Dazu gehörige Fourier-Spektren. Die Ψ^\pm -Zustände äußern sich durch eine dominante Linie bei der Frequenz $\nu_1 - \nu_2$, wohingegen die Φ^\pm -Zustände durch eine Linie bei der Frequenz $\nu_1 + \nu_2$ charakterisiert sind.

$i, j = \{1, 2, 3, 4\}$ aus

$$\rho_{\Psi^\pm}^{23} = \begin{pmatrix} r_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & r_{22} & r_{23} & r_{24} \\ 0 & r_{32} & r_{33} & r_{34} \\ 0 & r_{42} & r_{43} & r_{44} \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \rho_{\Phi^\pm}^{14} = \begin{pmatrix} r_{11} & 0 & r_{13} & r_{14} \\ 0 & r_{22} & 0 & 0 \\ r_{31} & 0 & r_{33} & r_{34} \\ r_{41} & 0 & r_{43} & r_{44} \end{pmatrix}. \quad (2.75)$$

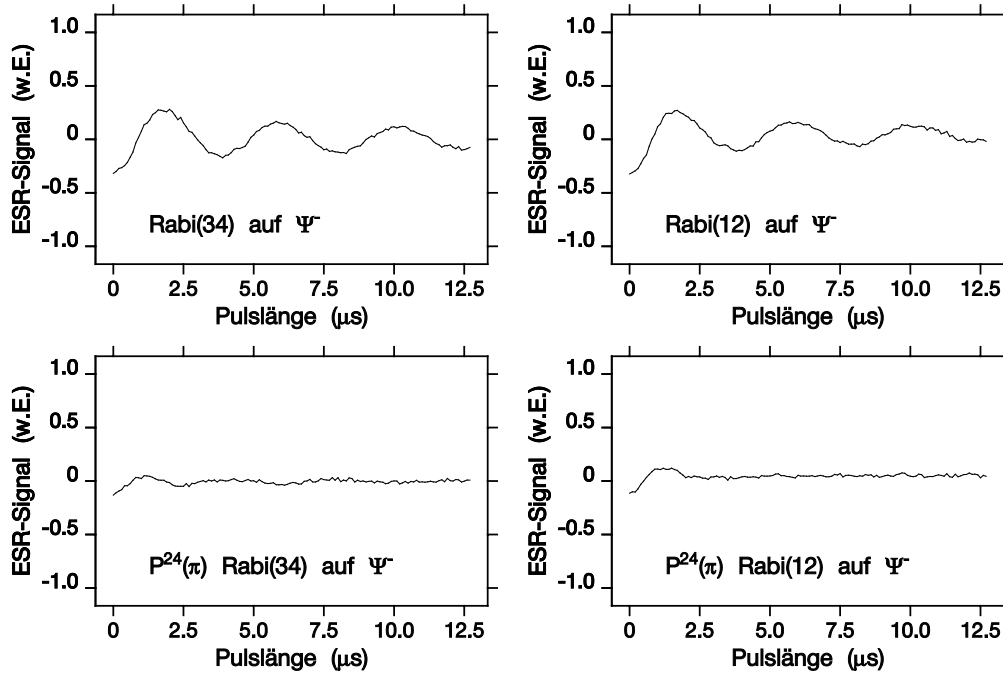


Abbildung 2.14: Rabi-Oszillationen angewendet auf den verschränkten Zustand Ψ^- in Malonsäure. Die Amplituden wurden relativ zu den Messungen in Abb. 2.7 skaliert. Links: Rabi-Oszillationen auf dem NMR-Übergang $3 \leftrightarrow 4$. Rechts: Rabi-Oszillationen auf dem NMR-Übergang $1 \leftrightarrow 2$. Oben: Rabi-Oszillationen ohne weiteren Vorpuls. Unten: Rabi-Oszillationen angewendet nach einem weiteren π -Puls auf $2 \leftrightarrow 4$ (vgl. Abb. 2.6). Für die beiden unteren Messungen erwartet man im Idealfall die Amplitude Null.

Dabei sind vom ursprünglichen Boltzmann-Zustand herrührende Nichtdiagonalelemente bereits Null gesetzt, wenn sie durch die selektive Präparation der Zustände nicht beeinflusst werden. Außerdem lässt sich zeigen, dass selbst bei Abweichungen der Pulse von den idealen Rotationswinkeln Zustände mit symmetrischen Dichtematrizen entstehen, weshalb im Folgenden $r_{ij} = r_{ji}$ angenommen wird.

Die Bestimmung der Diagonalelemente der Dichtematrizen der pseudoverschränkten Zustände erfolgte auf die gleiche Weise wie bei den pseudoreinen Zuständen. Für den Ψ^- -Zustand ergibt sich aus den Amplituden der Rabi-Oszillationen in Abb. 2.14 in Analogie zur Tomographie des Zustands ρ_{10}

$$\text{Rabi}_{34} : r_{33} - r_{44} = +0.53 \quad (2.76)$$

$$\text{Rabi}_{12} : r_{22} - r_{11} = +0.57 \quad (2.77)$$

$$P^{24}(\pi) \text{Rabi}_{34} : r_{33} - r_{22} = -0.06 \quad (2.78)$$

$$P^{24}(\pi) \text{Rabi}_{12} : r_{44} - r_{11} = -0.01. \quad (2.79)$$

Mit diesen Messwerten ergibt sich mit Hilfe des Gleichungssystems (2.37) bis (2.40) für die Diagonalelemente der Dichtematrix des Zustands Ψ^-

$$\text{diag}(\rho_{\Psi^-}^{23}) = \{-0.02, 0.55, 0.50, -0.03\} \quad (2.80)$$

mit einem statistischen Fehler von ± 0.05 . Dies ist in guter Übereinstimmung mit den idealen Werten nach Gl. (2.55). Weil die Phase der Präparationspulse keine Auswirkung auf die Größe der Diagonalelemente haben sollte, werden für den verschränkten Zustand Φ^+ die gleichen Diagonalelemente wie für Φ^- angenommen.

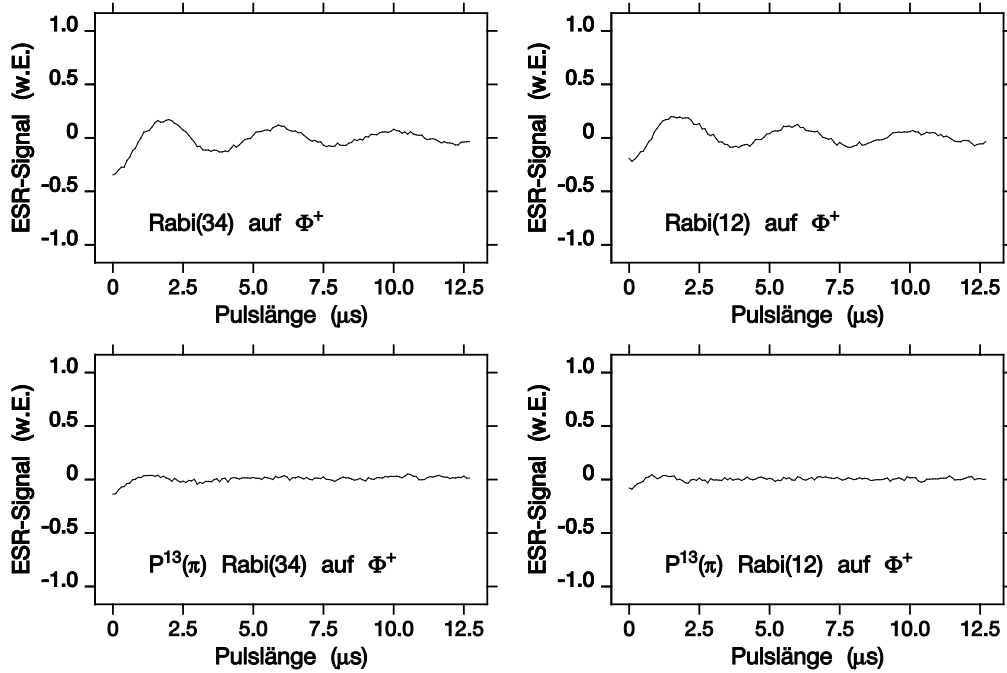


Abbildung 2.15: Rabi-Oszillationen angewendet auf den verschränkten Zustand Φ^+ in Malonsäure. Die Amplituden sind relativ zu den Messungen in Abb. 2.8 skaliert. Links: Rabi-Oszillationen auf dem NMR-Übergang $3 \leftrightarrow 4$. Rechts: Rabi-Oszillationen auf dem NMR-Übergang $1 \leftrightarrow 2$. Oben: Rabi-Oszillationen ohne weiteren Vorpuls. Unten: Rabi-Oszillationen angewendet nach einem weiteren π -Puls auf $1 \leftrightarrow 3$.

In Abb. 2.15 wurden Rabi-Oszillationen auf den Zustand Φ^+ angewendet. Aus ihnen folgt ähnlich wie bei der Tomographie des Zustands ρ_{11}

$$\text{Rabi}_{34} : r_{44} - r_{33} = +0.50 \quad (2.81)$$

$$\text{Rabi}_{12} : r_{11} - r_{22} = +0.51 \quad (2.82)$$

$$P^{13}(\pi) \text{Rabi}_{34} : r_{44} - r_{11} = +0.04 \quad (2.83)$$

$$P^{13}(\pi) \text{Rabi}_{12} : r_{33} - r_{22} = +0.00. \quad (2.84)$$

Mit dem Gleichungssystem (2.46) bis (2.49) erhält man hieraus für die Diagonalelemente des verschränkten Zustands Φ^+

$$\text{diag}(\rho_{\Phi^+}^{14}) = \{+0.49, -0.03, +0.02, +0.52\} \quad (2.85)$$

mit ebenfalls einem statistischen Fehler von ± 0.05 . Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den idealen Werten nach Gl. (2.58). Für den verschränkten Zustand Φ^- werden die gleichen Diagonalelemente wie für den Zustand Φ^+ angenommen.

Betrachtet man die Phaseninterferogramme der Zustände Ψ^\mp in Abb. 2.13 (c) und (d), so erkennt man, dass die Kohärenz mit der Frequenz $\nu_1 - \nu_2$ gegenüber den durch die Phasenreinigung nicht vollständig ausgemittelten kohärenten Anregungen bei ν_1 und ν_2 dominiert. In der Dichtematrix erwartet man deswegen, dass die Beträge der Elemente $r_{23} = r_{32}$ groß gegenüber den Elementen $r_{24} = r_{42}$ und $r_{34} = r_{43}$ sind. Dies wird nun mit Hilfe der Amplituden A_{ν_1} , A_{ν_2} und $A_{\nu_1 - \nu_2}$ der Phasenoszillationen quantitativ abgeschätzt. Indem man die Detektionssequenz nach Abb. 2.10 auf die Zustände mit den allgemeinen Dichtematrizen in Gl. (2.75) anwendet, erhält man für die Zustände Ψ^\pm

$$\Psi^\pm : \quad \frac{A_{\nu_2}}{A_{\nu_1 - \nu_2}} = \cot\left(\frac{1}{2}\beta_2\right) \frac{r_{34}}{r_{23}} \quad (2.86)$$

sowie

$$\Psi^\pm : \quad \frac{A_{\nu_1}}{A_{\nu_1 - \nu_2}} = \frac{(3 + \cos(\alpha_2))}{\sin(\alpha_2)} \cos\left(\frac{1}{2}\beta_2\right) \frac{r_{24}}{r_{23}}. \quad (2.87)$$

Für die Φ^\pm -Zustände gilt entsprechend

$$\Phi^\pm : \quad \frac{A_{\nu_2}}{A_{\nu_1 + \nu_2}} = \cot\left(\frac{1}{2}\beta_2\right) \frac{r_{34}}{r_{14}} \quad (2.88)$$

sowie

$$\Phi^\pm : \quad \frac{A_{\nu_1}}{A_{\nu_1 + \nu_2}} = \frac{(3 + \cos(\alpha_2))}{\sin(\alpha_2)} \cos\left(\frac{1}{2}\beta_2\right) \frac{r_{13}}{r_{14}}. \quad (2.89)$$

Die Verhältnisse der Nichtdiagonalelemente hängen damit nicht nur von den Amplitudenverhältnissen, sondern auch von den Rotationswinkeln α_2 und β_2 der Detekti- onspulse ab. Da jedoch die Detekti- onspulse wegen den stark inhomogen verbreiterten Linien eine Verteilung von Rotationswinkeln verursachen, lassen sich die Verhältnisse der Nichtdiagonalelemente nicht eindeutig bestimmen. Um zumindest eine Fehler- abschätzung für die Diagonalelemente $r_{34} = r_{43}$ und $r_{24} = r_{42}$ vornehmen zu können, wurden nach Gl. (2.73) und Gl. (2.74) der Verteilung die mittleren Drehwinkel $\bar{\alpha}_1$ und $\bar{\beta}_1$ zugeordnet, die die Abweichung von den idealen Drehwinkeln im Mittel ef- fektiv beschreiben. Geht man aufgrund der phasengereinigten Interferogramme in Abb. 2.13 von den Amplitudenverhältnissen $|A_{\nu_2}/A_{\nu_1 - \nu_2}|$, $|A_{\nu_2}/A_{\nu_1 + \nu_2}| \leq 0.05$ sowie

$|A_{\nu_1}/A_{\nu_1-\nu_2}|, |A_{\nu_1}/A_{\nu_1+\nu_2}| \leq 0.13$ aus, so erhält man $\Delta\bar{\beta}_2 = \pm|180^\circ - \bar{\beta}_2| = \pm 25^\circ$ und $\Delta\bar{\alpha}_2 = \pm|90^\circ - \bar{\alpha}_2| = \pm 9^\circ$. Damit ergibt sich aus den Gleichungen (2.86) und (2.87) als Abschätzung für die Verhältnisse der Nichtdiagonalelemente der Zustände Ψ^\pm

$$|r_{34}/r_{23}| \leq 0.22 \quad \text{und} \quad |r_{24}/r_{23}| \leq 0.21 \quad (2.90)$$

sowie aus den Gleichungen (2.88) und (2.89) für die Zustände Φ^\pm

$$|r_{34}/r_{14}| \leq 0.22 \quad \text{und} \quad |r_{13}/r_{14}| \leq 0.21. \quad (2.91)$$

Indem man die Resultate der Gleichungen (2.80) und (2.90) zusammenfasst, erhält man für die Dichtematrizen der phasengereinigten Ψ^\pm -Zustände

$$\rho_{\Psi^\pm}^{23} = \begin{pmatrix} -0.02 \pm 0.05 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +0.55 \pm 0.05 & r_{23} & 0 \pm 0.21 r_{23} \\ 0 & r_{23} & +0.50 \pm 0.05 & 0 \pm 0.22 r_{23} \\ 0 & 0 \pm 0.21 r_{23} & 0 \pm 0.22 r_{23} & -0.03 \pm 0.05 \end{pmatrix} \quad (2.92)$$

sowie mit den Gleichungen (2.85) und (2.91) für die Dichtematrizen der phasengereinigten Φ^\pm -Zustände

$$\rho_{\Phi^\pm}^{14} = \begin{pmatrix} +0.49 \pm 0.05 & 0 & 0 \pm 0.21 r_{14} & r_{14} \\ 0 & -0.03 \pm 0.05 & 0 & 0 \\ 0 \pm 0.21 r_{14} & 0 & +0.02 \pm 0.05 & 0 \pm 0.22 r_{14} \\ r_{14} & 0 & 0 \pm 0.22 r_{14} & +0.52 \pm 0.05 \end{pmatrix}. \quad (2.93)$$

Hierin ist noch ein unbekannter Parameter r_{33} bzw. r_{14} enthalten, weswegen zur vollständigen Bestimmung der Dichtematrizen noch eine weitere Beziehung benötigt wird. In den Experimenten an $^{15}\text{N}@C_{60}$ des nächsten Kapitels wurde deswegen in weiteren Messungen das Verhältnis zwischen Diagonal- und Nichtdiagonalelementen ermittelt, wodurch auch der Signalverlust während der Tomographiesequenz durch Dekohärenz des Zustands berücksichtigt wird. Vernachlässigt man hier solche nichtunitären Zeitentwicklungen gilt

$$\text{Tr} \left\{ (\rho_{\Psi^\pm}^{23})^2 \right\} = \text{Tr} \left\{ (\rho_{\Phi^\pm}^{14})^2 \right\} = 1, \quad (2.94)$$

woraus $r_{23} = \pm(0.47 \pm 0.04)$ für die Ψ^\pm -Zustände und $r_{14} = \pm(0.49 \pm 0.04)$ für die Φ^\pm -Zustände folgt. Als Resultat für die Dichtematrizen der vier Bell-Zustände ergibt

sich somit (vgl. Abb. 2.16)

$$\rho_{\Psi^\pm}^{23} = \begin{pmatrix} -0.02 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +0.55 & \pm 0.47 & 0.0 \\ 0 & \pm 0.47 & +0.50 & 0.0 \\ 0 & 0.0 & 0.0 & -0.03 \end{pmatrix} \quad \rho_{\Phi^\pm}^{14} = \begin{pmatrix} +0.49 & 0 & 0.0 & \pm 0.49 \\ 0 & -0.03 & 0 & 0 \\ 0.0 & 0 & +0.02 & 0.0 \\ \pm 0.49 & 0 & 0.0 & +0.52 \end{pmatrix}, \quad (2.95)$$

wobei Elemente, die vom Boltzmann-Zustand herrühren, durch “0“ gekennzeichnet sind. Dagegen werden Elemente, die gemessen oder abgeschätzt wurden, durch Dezimalzahlen dargestellt. Der statistische Fehler der Diagonalelemente beträgt ca. 0.05, wogegen für die Nichtdiagonalelemente der Zustände Ψ^\pm die Fehler $\Delta r_{23} = 0.04$ sowie nach Gl. (2.90) $\Delta r_{24} = 0.10$ und $\Delta r_{34} = 0.10$ angenommen werden können. Für die Fehler der Zustände Φ^\pm gilt entsprechend $\Delta r_{14} = 0.04$ und mit Hilfe von Gl. (2.91) $\Delta r_{13} = 0.10$ und $\Delta r_{34} = 0.11$.

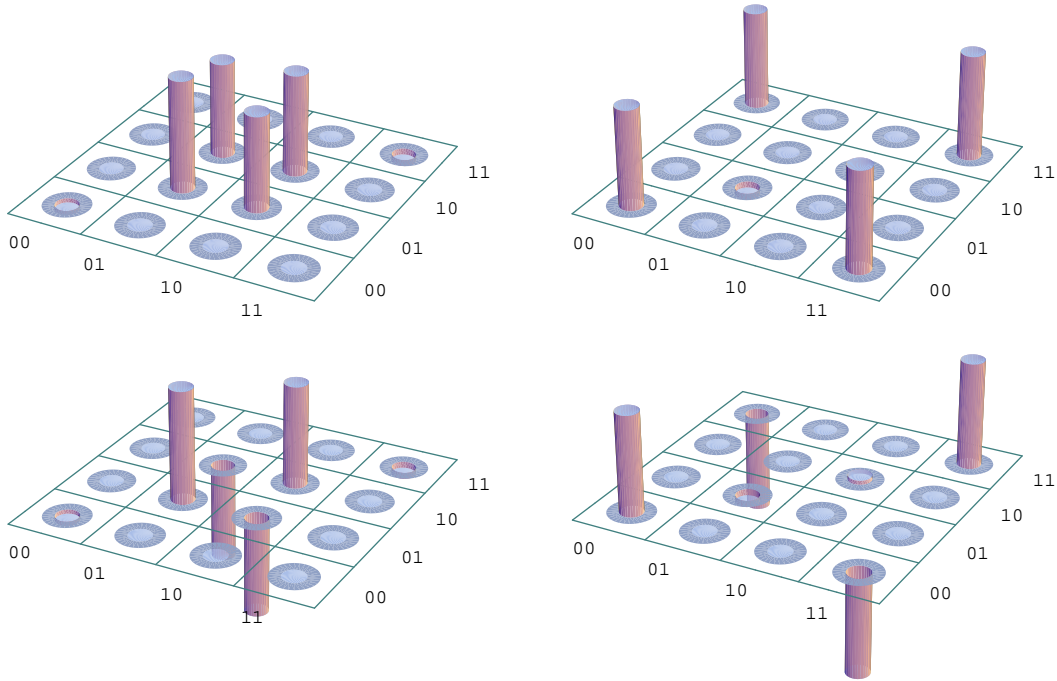


Abbildung 2.16: Graphische Darstellung der experimentell bestimmten Dichtematri-
zen der Bell-Zustände nach Gl. (2.95). Oben links: $\rho_{\Psi^+}^{23}$. Oben rechts: $\rho_{\Phi^+}^{14}$. Unten links:
 $\rho_{\Psi^-}^{23}$. Unten rechts: $\rho_{\Phi^-}^{14}$.

Um die experimentellen Resultate mit den idealen theoretischen Dichtematri-
zen nach

Gl. (2.55) und Gl. (2.58) vergleichen zu können, wird die Güte

$$F = 1 - \frac{1}{2} \frac{\text{Tr} \{(\rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{th}})^2\}}{\text{Tr} \{(\rho_{\text{th}})^2\}} \quad (2.96)$$

definiert, wobei $0 \leq F \leq 1$ gilt. Für die Dichtematrizen in Gl. (2.95) führt dies zu

$$F_{\Psi\pm} = 0.997 \quad \text{sowie} \quad F_{\Phi\pm} = 0.999. \quad (2.97)$$

Die Ursache für diese extrem hohen Güten liegt einerseits in der Phasenreinigung der Zustände, wodurch Fehler der Pulse ausgemittelt werden. Andererseits wurde durch die Skalierung der Nichtdiagonalelemente mit $\text{Tr}\{\rho^2\} = 1$ die Dekohärenz der verschränkten Zustände während der Präparation und der Detektion vernachlässigt. Das Resultat in Gl. (2.95) sollte deswegen in quantitativer Hinsicht nicht überbewertet werden.

Dieses Kapitel hatte außerdem nicht zum Ziel, verschränkte Quantenzustände von hoher Güte zu erzeugen. Vielmehr sollte dargelegt werden, wie Verschränkung zwischen einem Elektronen- und einem Kernspin in einem Festkörper prinzipiell erzeugt und nachgewiesen werden kann. Durch Anwendung der hier vorgestellten Pulssequenzen kann in einem Spinsystem mit schmalere Linienbreiten als im Fall des Malonsäure-Radikals ein hoher Grad an Verschränkung realisiert werden. Ein solches Spinsystem ist das endohedrale Fulleren $\text{N}@C_{60}$, das deswegen im nächsten Kapitel diskutiert wird.

Zuvor wird jedoch in Ergänzung zu den bisherigen Untersuchungen an einem Zwei-Spin-System ein Ausblick auf Experimente mit mehreren Kernspins vorgenommen.

2.3 Experimente mit mehreren Kernspins

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sind in ihrer Zielsetzung von eher fundamentaler Natur. So wurde mit der Erzeugung von pseudoverschränkten Zuständen zwischen Elektronen- und Kernspins experimentelles Neuland betreten. Die vorgenommenen Untersuchungen stellen erste Schritte bei der Verwendung von Elektronenspins in der Quanteninformationsverarbeitung dar. Ein dabei wichtiger Aspekt ist die mögliche Detektion von Kernspin-Zuständen durch Elektronenspins in einem Festkörper, was eines der Hauptprobleme bei der Realisierung von bisher vorgeschlagenen Quantencomputern mit Kernspins in Festkörpern darstellt [57]. Die hier vorgestellten experimentellen Verfahren könnten dort in ähnlicher oder abgewandelter Form Anwendung finden. Zudem könnte die hier vorgenommene Detektion der Magnetisierung des Spin-Ensembles durch eine optische Detektion [89, 90] oder durch Kraftmikroskopie [91] von einzelnen paramagnetischen Zentren ersetzt werden, wodurch man mit reinen statt gemischten Zuständen arbeiten könnte.

Es stellt sich die Frage, wie mit den in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Verfahren komplexere Quantenalgorithmen durchgeführt werden könnten. Hierfür ist es nötig, die bisher an Zwei-Spinsystemen durchgeführten Messungen auf Systeme mit mehreren Spins zu erweitern.

Der bisherige Rekord von sieben verwendeten Kernspins wurde bei der Umsetzung des Shor-Algorithmus durch Flüssigkeits-NMR-Methoden aufgestellt [46]. Schon die gezielte Kontrolle von weniger als zehn Kernspins stellt somit im Rahmen des NMR-Quantencomputings eine große Herausforderung dar. Erweitert man dagegen die in dieser Arbeit vorgestellten experimentellen Methoden auf Systeme mit mehreren Spins, indem man Elektronenspins in Festkörpern als Monitor für die umgebenden Kernspins verwendet, sollten sich dagegen relativ leicht größere Anzahlen von Spins erreichen lassen. Dieses von M. Mehring eingeführte S -Bus-Konzept [14] ist Thema einer Arbeit von J. Mende [113] und wird deswegen hier nur kurz umrissen. Es handelt sich dabei um ein universelles Konzept der Quanteninformationsverarbeitung, wodurch eine Übertragbarkeit auf andere Realisierungen von Spin-Quantencomputern gegeben ist – insbesondere auch auf vorgeschlagene Technologien auf Halbleiterbasis [57].

2.3.1 Das S -Bus Konzept

Beim S -Bus-Konzept koppelt der Elektronenspin einer paramagnetischen Dotierung oder eines Defekts in einem kristallinen Festkörper an mehrere umgebende Kernspins. In geeigneten Systemen ist dabei durch Symmetriebrechung die jeweilige Hyperfein-

kopplung a_j zum Kernspin I_j unterschiedlich groß, wodurch sich in den ENDOR-Spektren aufgelöste Linien ergeben. Die dadurch bei bestimmten Frequenzen selektiv ansprechbaren Kernspins bilden die Qubits, mit denen der Quanten-Algorithmus durchgeführt werden kann. Die Hyperfeinkopplung des Elektronenspins zu allen Kernspins übernimmt dabei die Rolle eines Quantenbusses, durch den eine indirekte Kopplung zwischen den Kernspins verursacht wird. Die direkte Dipolkopplung zwischen den Kernspins ist um Größenordnungen kleiner und kann dagegen näherungsweise vernachlässigt werden. Der Elektronenspin S , der als Bus-Qubit fungiert, erlaubt den Gesamtquantenzustand der Qubit-Spins I_j und dadurch das Ergebnis des Algorithmus zu detektieren.

Im Folgenden wird das S -Bus-Konzept an einem einfachen experimentellen Beispiel noch etwas detaillierter erläutert.

2.3.2 Multi-Quantenkohärenzen in Malonsäure

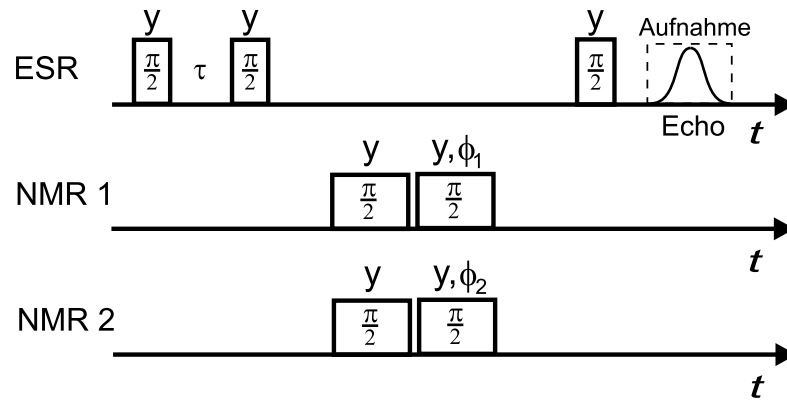


Abbildung 2.17: Pulssequenz zur Erzeugung und Detektion von Multi-Quantenkohärenzen innerhalb des S -Bus-Konzepts bei Einstrahlung auf zwei NMR-Übergängen. Durch die ersten beiden ESR-Pulse wird ein hoch korrelierter Zustand erzeugt, der durch die darauf folgende Multi-Quanten-ENDOR-Sequenz detektiert wird.

Abbildung 2.17 zeigt eine Pulssequenz zur Erzeugung und Detektion von Multi-Quantenkohärenzen nach dem S -Bus-Konzept. Mit den ersten beiden $\pi/2$ -ESR-Pulsen im Abstand τ wird eine Korrelation der Kernspins erzeugt. Ist der Elektronenspin an N Kernspins $I_j = 1/2$, $j = 1 \dots N$ gekoppelt, so ergibt sich ausgehend von dem Boltzmann-Zustand S_z (vgl. Gl. (2.29)) für die Dichtematrix des korrelierten Zustands

$$\rho_K = S_z (c_0 I_{z0} + c_1 I_{z1} + c_2 I_{z2} + \dots + c_{12} I_{z1} I_{z2} + \dots + c_{12\dots N} I_{z1} I_{z2} \dots I_{zN}) , \quad (2.98)$$

wobei die Konstanten von dem Abstand τ und den am jeweiligen Term beteiligten Hyperfeinkopplungen a_j abhängen. Durch die dadurch verursachte Filterwirkung lassen sich bei geeigneter Wahl des Pulsabstands τ bestimmte Korrelationen selektiv präparieren. Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass die hier erzeugten Korrelationen indirekt über den S -Bus generiert werden. Direkte Kernspin-Kernspin-Kopplungen sind nicht nötig. Zustände wie ρ_K dienen beim S -Bus-Konzept als Ausgangspunkt für die Präparation und Tomographie von Quantenzuständen. Zur Tomographie von kohärenten Zuständen werden Multi-Quanten-ENDOR-Verfahren (MQE) eingesetzt [88, 108, 110, 111], die eine Erweiterung der in dieser Arbeit vorgestellten Phaseninterferogramme in Abb. 2.13 und Abb. 3.17 auf mehrere Spins darstellen.

In Abb. 2.17 wird ein MQE-Verfahren zur Generation und Detektion von Multi-Quantenkohärenzen bei Einstrahlung auf zwei ENDOR-Frequenzen angewendet. Ausgehend von dem korrelierten Zustand ρ_K erreicht man schon durch einen $\pi/2$ -Puls auf jeder der ENDOR-Linien kohärente Anregungen von hoher Ordnung innerhalb des Qubit-Systems der Kernspins. Liest man diese Kohärenzen in Analogie zu den Phaseninterferogrammen dieser Arbeit durch um $\Delta\phi_j$, $j = 1 \dots N$ phasenverschobene NMR-Pulse aus, so ergibt sich für die Dichtematrix im Falle zweier nicht äquivalenter Kernspins ($N = 2$)

$$\begin{aligned} \rho_D &= S_z (k_0 I_{z0} + k_1 \cos \phi_1 I_{z1} + k_2 \cos \phi_2 I_{z2} + k_{12} \cos \phi_1 \cos \phi_2 I_{z1} I_{z2}) \quad (2.99) \\ &= S_z \left(k_0 I_{z0} + k_1 \cos \phi_1 I_{z1} + k_2 \cos \phi_2 I_{z2} + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{2} k_{12} (\cos(\phi_1 - \phi_2) + \cos(\phi_1 + \phi_2)) I_{z1} I_{z2} \right), \quad (2.100) \end{aligned}$$

worin die Konstanten k_j von der Wartezeit τ und den Hyperfeinkopplungen a_j abhängen. Bei kontinuierlicher Inkrementierung der Phasenwinkel ϕ_j erhält man nach Auslesen des Elektronenspins wiederum einen oszillierenden Signalverlauf. Durch Einführung eines Zeitinkrements Δt und durch Definition der Phasenfrequenzen $\nu_j = \Delta\phi_j/(2\pi\Delta t)$ (vgl. Gl. (2.71)) lässt sich die resultierende Zeitspur mit Hilfe einer Fourier-Transformation in ein MQE-Spektrum überführen. Die relative Lage der Linien des Spektrums dient dabei als Fingerabdruck für den Gesamtquantenzustand der Kernspins.

Für gleiche Phaseninkremente $\Delta\phi_1 = \Delta\phi_2$ bzw. $\nu_1 = \nu_2$ ergeben sich nach Gl. (2.100) für $N = 2$ Linien bei den Frequenzen ν_1 und $2\nu_1$. Man kann also bei zwei Spins Multi-Quantenkohärenzen bis zur Ordnung Zwei erzeugen. Erweitert man die Messung, indem man auf N Übergängen von nicht äquivalenten Kernen anregt, lassen sich entsprechend Kohärenzen der Ordnung N erreichen, die sich durch Linien bei

den Frequenzen $\nu_1, 2\nu_1 \dots N\nu_1$ zeigen. Man spricht in diesem Fall von einer N -Quantenkohärenz (N -QK). Auf diese Weise lässt sich durch die MQE-Spektroskopie die Anzahl der an dem Quantenzustand beteiligten Kernspins bestimmen.

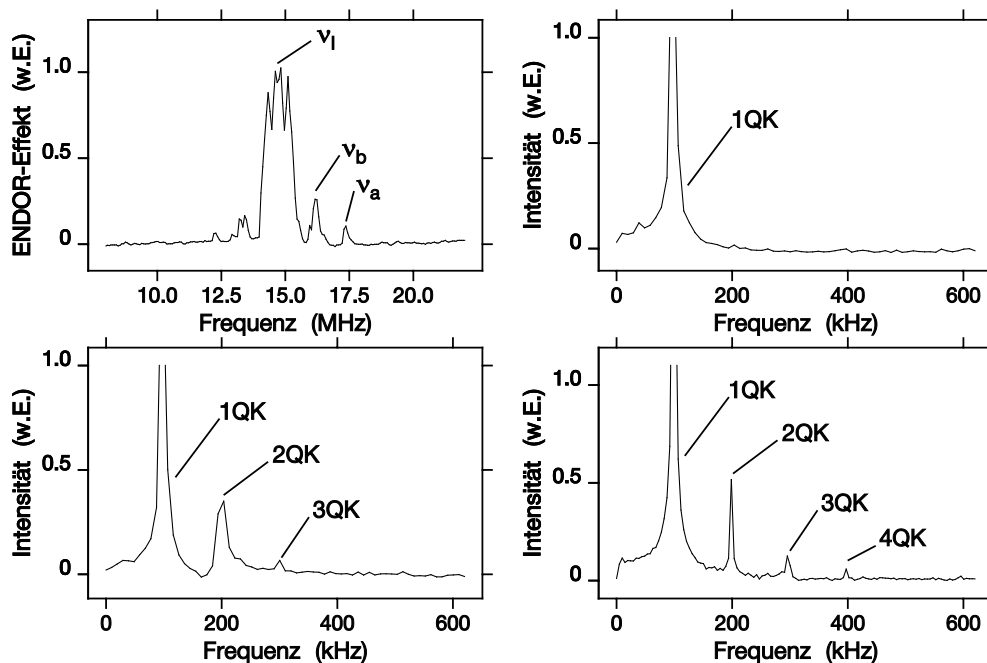


Abbildung 2.18: Multi-Quantenkohärenzen in Malonsäure. Oben links: Mims-ENDOR-Spektrum von Malonsäure im Bereich der Larmor-Frequenz ν_I der Protonen. Oben rechts: MQE-Spektrum bei der Frequenz ν_a mit der Phaseninkrementierungsfrequenz $\nu_{\text{ph}} = 100$ kHz. Es ergibt sich eine Ein-Quantenkohärenz, da die Linie bei ν_a nicht entartet ist. Unten links: MQE-Spektrum bei der Frequenz ν_b . Es ergeben sich Ein-, Zwei-, und Drei-Quantenkohärenzen, da die Anregung bei ν_b wahrscheinlich zu drei nicht aufgelösten ENDOR-Linien gehört. Unten rechts: Simultane Multi-Quantenkohärenz auf bei ν_a und ν_b . Da nun alle vier Übergänge beitragen, ergeben sich Quantenkohärenzen bis zur Ordnung Vier.

Abbildung 2.18 zeigt MQE-Spektren, die mit Hilfe der Pulssequenz nach Abb. 2.17 aufgenommen worden sind. Es wurden dazu Kernspinzustände des Malonsäure-Radikals verwendet. In Abschnitt 2.1 wurde dargelegt, dass der Spin des Radikalelektrons zusätzlich zur starken Hyperfeinkopplung mit dem mittleren α -Proton weitere Kopplungen zu schwächer gebundenen β -Protonen der Wasserstoffbrücken-Bindungen sowie noch weiter entfernten Protonen auf Nachbarmolekülen besitzt. Wegen den schwachen Hyperfeinkopplungen ergeben diese Kerne ENDOR-Linien, die in der Nähe der freien Larmor-Frequenz ν_I eines Protons liegen. In Abb. 2.18 (oben links) ist ein ENDOR-Spektrum dieses Bereichs gezeigt.

Führt man die MQE-Messung durch Einstrahlung auf einem ENDOR-Übergang bei ν_a durch, ergibt sich im dazugehörigen Fourier-Spektrum wie erwartet eine 1-QK (Abb. 2.18 oben rechts). Strahlt man dagegen bei der Frequenz ν_b ein, erhält man eine 3-QK (unten links). Dies kann dadurch erklärt werden, dass die ENDOR-Linie bei ν_b dreifach entartet ist, wodurch drei Kerne mit fast identischen Hyperfeinkopplungen simultan angeregt werden. Für die Anwendungen in der Quanteninformatik ist nun von Bedeutung, dass der Grad der Kohärenz gezielt gesteuert werden kann. Strahlt man nämlich auf beiden Frequenzen ν_a und ν_b ein, lässt sich der Grad der Multi-Quantenkohärenz auf vier steigern (unten rechts). Dies beweist, dass ein kohärenter Quantenzustand zwischen vier Kernspins erzeugt worden ist. Durch geeignetere Proben, bei denen viele ENDOR-Linien aufgelöst sind, lässt sich dieses Verfahren entsprechend ausbauen.

Dieser Abschnitt hat gezeigt, wie die zuvor entwickelten experimentellen Methoden auf Systeme mit mehreren Spins erweitert werden können. Berücksichtigt man, dass sich die dabei gewonnenen Erfahrungen teilweise auch auf andere experimentelle Realisierungen übertragen lassen, können die in dieser Arbeit vorgenommenen Untersuchungen als ein wichtiger Beitrag für die Konstruktion von zukünftigen Spin-Quantencomputern angesehen werden.

Kapitel 3

Pseudoverschränkte Zustände zwischen einem Elektronenspin $S = 3/2$ und einem Kernspin $I = 1/2$

In diesem Kapitel werden Experimente zu verschränkten Zuständen des endohedralen Fulleren $^{15}\text{N}@\text{C}_{60}$ diskutiert. Im Gegensatz zum Malonsäure-Radikal weist diese Probe sehr viel schmalere ESR- und ENDOR-Linien auf, wodurch die Übergänge vollständig angeregt werden können. Es handelt sich jedoch nun um ein Multi-Qubit-System, in dem verschiedene verschränkte Zustände möglich sind. Nach der Diskussion der Eigenschaften der Probe wird deswegen zunächst ein Zwei-Qubit-Subsystems definiert, in dem ähnlich wie im letzten Kapitel die Erzeugung und die Tomographie von Bell-Zuständen durchgeführt wird, wobei in zusätzlichen Messungen weitere Informationen über die verschränkten Zustände gewonnen werden konnten.

3.1 Eigenschaften des endohedralen Fulleren

$\text{N}@\text{C}_{60}$

Kohlenstoff-Käfige im Nanometermaßstab werden häufig in Anspielung an den Architekten Buckminster Fuller, der für seine Glaskuppelbauten bekannt war, als Fullerene bezeichnet. Diese neue Kohlenstoff-Modifikation wurde erstmals 1985 von Kroto et al. [114] entdeckt. Das stabilste und damit am leichtesten herzustellende Fulleren ist das C_{60} [115]. Es handelt sich dabei um einen Käfig aus sechzig Kohlenstoff-Atomen, der

aus Sechs- und Fünfecken aufgebaut ist, wobei sich niemals zwei Fünfecke berühren. Das Molekül gehört zur icosaedrischen Symmetriegruppe I_h und weist somit die höchste für Moleküle bekannte Symmetrie auf. Die hohe Stabilität des Moleküls begründet sich auf dem aromatischen Charakter der abgeschlossenen Kugeloberfläche aufgrund von delokalisierten π -Bindungselektronen der Kohlenstoff-Atome. Bei Temperaturerniedrigung tritt in kristalliner Form bei 258 K ein struktureller Phasenübergang von der kubisch-flächenzentrierten Phase (fcc) in die einfach kubische Phase (sc) auf [116,117]. Weitere Informationen zu Fullerenen lassen sich in [118] finden.

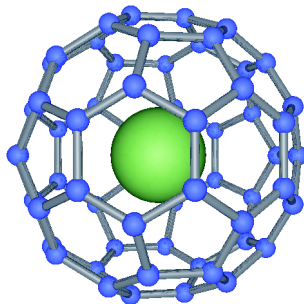


Abbildung 3.1: Struktur des $N@C_{60}$ Moleküls. Der C_{60} -Käfig enthält ein einzelnes Stickstoff-Atom.

Befinden sich Atome innerhalb der Kohlenstoff-Käfige, so spricht man von endohedralen Fullerenen. Nachdem 1985 der erste Repräsentant dieser Molekülklasse $La@C_{60}$ nachgewiesen werden konnte [119], gelang es schließlich 1996 Almeida-Murphy et al. [120] das endohedrale Fullerene $N@C_{60}$ herzustellen, bei dem ein einzelnes Stickstoff-Atom ungebunden in einem C_{60} eingeschlossen ist (Abb. 3.1). Das Klammeraffensymbol soll andeuten, dass sich das Atom im Inneren des Fulleren befindet¹. Da der Kohlenstoff-Käfig die Umgebung sehr gut abschirmt, ist die Probe trotz der hohen Reaktivität des eingeschlossenen Atoms über Jahre hinweg haltbar [121,122]. Im Gegensatz zu endohedralen Metallofullerenen tritt kein Ladungstransfer zum Käfig auf. Ebenso wie ein freies Stickstoff-Atom bildet das eingeschlossene Atom aufgrund von drei Valenzelektronen in den einfach besetzten 2p-Orbitalen einen Quartett-Grundzustand $^4S_{3/2}$ mit Elektronenspin $S = 3/2$. Die Hyperfeinwechselwirkung mit dem Kernspin $I = 1$ im Falle des Isotops ^{14}N und $I = 1/2$ im Falle des Isotops ^{15}N ist wegen der hohen Symmetrie des Moleküls so isotrop, dass sich nicht nur in Lösung sondern selbst in der Pulverprobe scharfe Linien in den ESR- und ENDOR-Spektren ergeben².

¹Obwohl diese Notation nicht der IUPAC-Notation entspricht, ist sie allgemein üblich.

² ^{14}N : natürliche Häufigkeit 99.63%; ^{15}N : natürliche Häufigkeit 0.37%;

3.1.1 Herstellung der Proben

Die in dieser Arbeit untersuchten Proben der endohedralen Fullerene ¹⁴N@C₆₀ und ¹⁵N@C₆₀ wurden am Berliner Hahn-Meitner-Institut in der Arbeitsgruppe von A. Weidinger hergestellt. Die Implantation des Stickstoff-Atoms wurde durch kontinuierliches Aufdampfen von C₆₀ auf ein gekühltes Substrat unter gleichzeitigem Beschuss von isotonenreinen Stickstoffionen erreicht. Danach wurde das Material durch Flüssigkeitschromatographie (HPLC: High-Performance-Liquid-Chromatography) gereinigt und im Fall des ¹⁵N@C₆₀ angereichert. Auf diese Weise erhält man Konzentrationen von 10⁻⁵ bis 10⁻⁴ an endohedralen Fullerenen in Bezug auf leere C₆₀-Moleküle. Die Pulverproben wurden unter Heliumatmosphäre (400 hPa) in einem Glasröhrchen eingeschmolzen.

3.1.2 Magnetische Eigenschaften des Spinsystems ¹⁴N@C₆₀

Zu Beginn dieser Arbeit stand nur die Probe ¹⁴N@C₆₀ zur Verfügung. Obwohl die Experimente zu verschränkten Quantenzuständen in ¹⁵N@C₆₀ durchgeführt wurden, wird hier kurz auf die ESR- und ENDOR-Spektren von ¹⁴N@C₆₀ eingegangen. Es gelang in einem Sublevel-FID-Experiment die Aufhebung der Linienentartung der ENDOR-Linien durch Hyperfeinkopplungseffekte zweiter Ordnung zu bestimmen. Befindet sich das ¹⁴N@C₆₀ Molekül in einem Magnetfeld, das parallel zur *z*-Achse orientiert ist, so lautet der Hamilton-Operator [123]

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= h(\nu_S S_z - \nu_I I_z + a_{14} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) \\ &= h(\nu_S S_z - \nu_I I_z + a_{14} S_z I_z) + \frac{1}{2} h a_{14} (S_+ I_- + S_- I_+) , \end{aligned} \quad (3.1)$$

wobei ν_S und ν_I die Larmor-Frequenzen des Elektronenspins $S = 3/2$ und des Kernspins $I = 1$ sind. a_{14} ist die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante. Die ersten beiden Summanden geben die Zeeman-Wechselwirkung des Elektronenspins und des Kernspins mit dem äußeren Magnetfeld an. Die restlichen Terme beschreiben die Hyperfeinwechselwirkung zwischen Elektronenspin und Kernspin, wobei der *z*-Anteil den für hohe Magnetfelder dominanten Beitrag darstellt. Wie gleich gezeigt werden wird, bewirkt der Summand mit den Leiteroperatoren eine Verschiebung der Energieniveaus der Größenordnung a_{14}^2/ν_S und kann für ausreichend starke Magnetfelder mit $|a_{14}|, \nu_I \ll \nu_S$ in erster Näherung zunächst vernachlässigt werden. Bei Temperaturen unterhalb des strukturellen Phasenübergangs bei 258 K lässt sich eine schwache Feinstrukturwechselwirkung zwischen den drei Elektronenspins des Quartett-Zustands beobachten, die wahrscheinlich von der Deformation des C₆₀-Käfigs durch Gitterverzerrungen herrührt [117, 124]. Quadrupolwechselwirkung zwischen Elektron und Kern,

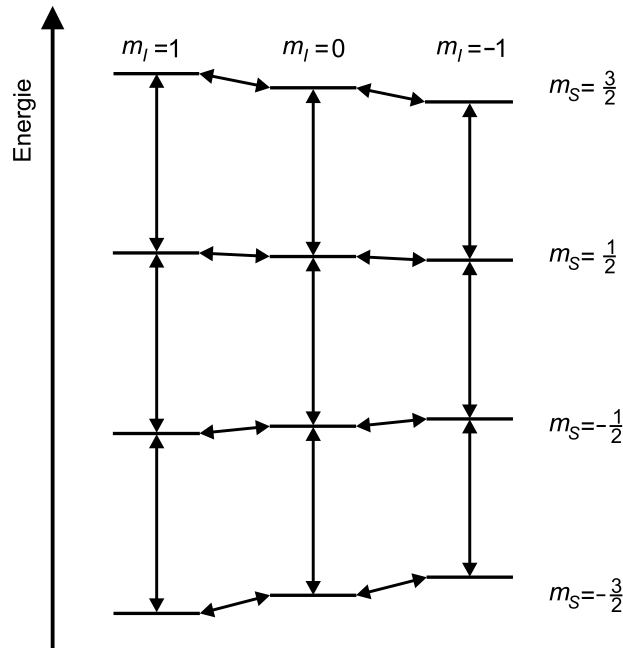


Abbildung 3.2: Energieniveaus des Zwei-Spinsystems von $^{14}\text{N}@C_{60}$ mit Elektronenspin $S = 3/2$ und Kernspin $I = 1$ in einem magnetischen Feld. Die Zustände sind durch die magnetischen Quantenzahlen m_S und m_I charakterisiert. Erlaubte ESR-Übergänge ($\Delta m_S = \pm 1$) und erlaubte ENDOR-Übergänge ($\Delta m_I = \pm 1$) sind durch Pfeile angegeben. Der Abstand der Energieniveaus ist nicht maßstäblich dargestellt.

die bei diesem System möglich ist, wurden weder hier noch in vorherigen Experimenten beobachtet [117]. Für freien atomaren Stickstoff ^{14}N wurde mit Hilfe optisch detektierter Doppelresonanz eine quadrupolare Verschiebung von wenigen Hertz gemessen [125].

In erster Näherung ergibt sich damit für die zwölf Energie-Eigenwerte des Systems

$$E_{m_S m_I}^{(0)} = h (\nu_S m_S - \nu_I m_I + a_{14} m_S m_I) \quad (3.2)$$

mit $m_S \pm = 1/2, \pm 3/2$ und $m_I = 0, \pm 1$. Das resultierende Niveau-Schema ist in Abb. 3.2 dargestellt. ESR-Übergänge ($\Delta m_S = \pm 1$), die bei den in dieser Arbeit verwendeten Magnetfeldern im Bereich der Mikrowellen liegen, sind durch vertikale Pfeile angedeutet. In erster Näherung ist die Frequenz der Übergänge, die zu dem gleichen Kernspinzustand m_I gehören, identisch. Das ESR-Spektrum in Abb. 3.3 besitzt deswegen drei Linien für $m_I = +1$, $m_I = 0$ und $m_I = -1$, wobei jede Linie von drei Übergängen herrührt. Das Spektrum wurde durch Fourier-Transformation eines durch einen harten Mikrowellenpuls hervorgerufenen FID erzeugt (vgl. [123]). Aus dem Linienabstand ergibt sich die Hyperfeinkopplungskonstante zu $a_{14} = 15,72$ MHz

bei $T = 40$ K. Dieser Wert ist ca. 50% größer als für ein freies Stickstoff-Atom $a_{14}^f = 10.45092912(10)$ MHz [126]. Durch die thermische Bewegung des Stickstoff-Atoms innerhalb des Käfigs ist a_{14} leicht temperaturabhängig [127]. Eine Aufhebung der Entartung der ESR-Übergänge zu gleichem m_I durch Beiträge höherer Ordnung der isotropen Hyperfeinwechselwirkung lässt sich in der hier verwendeten Pulverprobe aufgrund der Linienbreite von 290 kHz nicht direkt beobachten. In Lösung ist dieser Effekt jedoch schon untersucht worden [123]. In [117] wurde für eine Pulverprobe gezeigt, dass die nicht verschwindende Feinstrukturwechselwirkung bei Temperaturen unterhalb des Phasenübergangs bei $T = 258$ K eine Verbreiterung der ESR-Linien verursacht. Die Autoren konnten das Verhalten unter Annahme eines axialsymmetrischen Feinstrukturensors mit Hauptwert $D = 0.52$ MHz erklären, wobei D durch $H_{fs}/h = \nu_S S_z + D(S_z^2 - 5/4)$ definiert ist.

Die Existenz einer isotropen Hyperfeinwechselwirkung im Grundzustand des Stickstoff-Atoms lässt sich nicht einfach erklären [128, 129]. Da der gesamte Bahndrehimpuls L null ist, ist die Wellenfunktion kugelsymmetrisch. Außerdem zeigt ein p -Elektron keine Fermi-Kontaktwechselwirkung mit dem Kern. Für nichtrelativistische L - S -Kopplung [130] würde man deshalb den Wert null erwarten. Die Ursache der Kopplung liegt in der Beimischung von angeregten elektronischen Zuständen zum Grundzustand durch relativistische Effekte [131]. Weil die Elektronen-Wellenfunktionen innerhalb des C₆₀-Käfigs im Vergleich zu freiem Stickstoff komprimiert werden [132], ist für das endohedrale Stickstoff-Atom diese Beimischung wahrscheinlich stärker und damit die Hyperfeinkopplung größer.

Abbildung 3.3 zeigt außerdem ein Davies-ENDOR-Spektrum [105], das auf den mittleren ESR-Übergängen mit $m_I = 0$ detektiert worden ist. Nach Abb. 3.2 gibt es acht ENDOR-Übergänge, die für gleiches m_S paarweise nach Gl. (3.2) zusammenfallen sollten. Man erwartet deshalb in erster Näherung vier Linien bei $1/2 a_{14} \pm \nu_I$ und $3/2 a_{14} \pm \nu_I$, wobei für den ¹⁴N-Kern $\gamma/(2\pi) = 3.0777$ MHz/T gilt. Betrachtet man jedoch das Spektrum in Abbildung 3.3 genauer, so erkennt man, dass die Linien für $m_S = +3/2$ und $m_S = -3/2$ teilweise aufgespalten sind. Diese Aufspaltung, die erstmals in [120] beobachtet worden ist, rührt von der Aufhebung der Entartung der beiden ENDOR-Übergänge für gleiches m_S durch Kopplungsterme zweiter Ordnung her. Dies wird im Folgenden näher untersucht. Für die Übergänge zu $m_S = +1/2$ und $m_S = -1/2$ ist hier zunächst eine solche Aufspaltung nicht zu erkennen.

Der Einfluss des Kopplungsterms mit den Leiteroperatoren in Gl. (3.2) kann mit Hilfe der Störungstheorie behandelt werden [1]. Weil Korrekturen erster Ordnung Null sind,

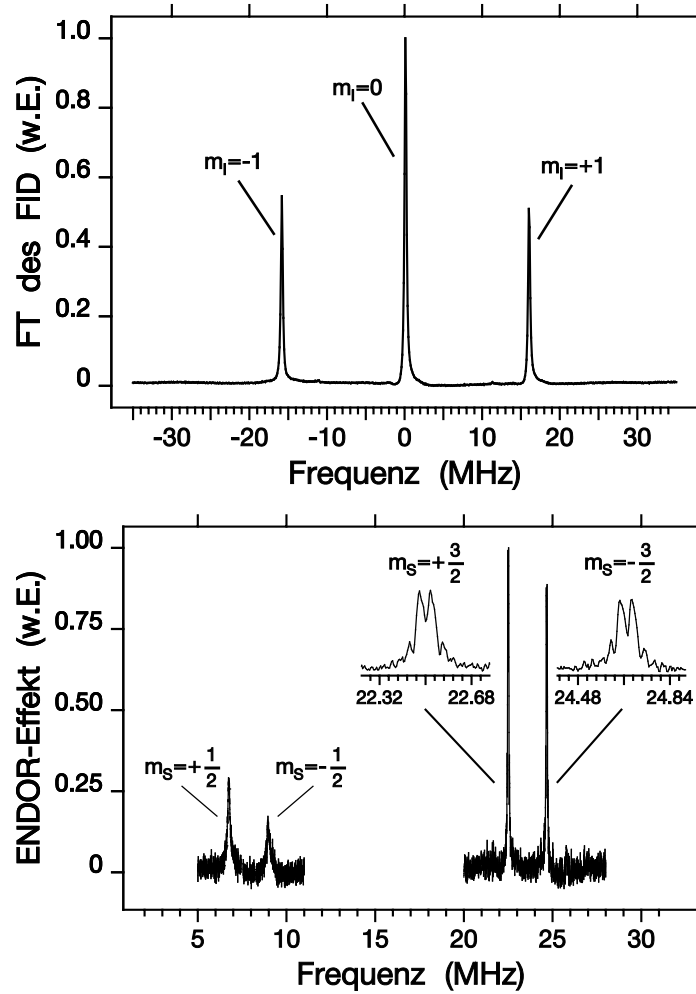


Abbildung 3.3: Oben: ESR-Spektrum einer Pulverprobe von $^{14}\text{N}@C_{60}$ bei $T = 40$ K. Unten: Davies-ENDOR-Spektrum von polykristallinem $^{14}\text{N}@C_{60}$ bei $T = 40$ K. Die ESR-Einstrahlung erfolgte auf den mittleren ESR-Übergängen mit $m_I = 0$. Die oberen beiden Linien für $m_S = +3/2$ und $m_S = -3/2$ sind jeweils einfach aufgespalten.

rührt der Hauptbeitrag vom Term zweiter Ordnung her

$$E_{m_S m_I}^{(2)} = \frac{\hbar^2}{4} a^2 \sum_{\substack{m'_S, m'_I \\ m'_S \neq m_S, m'_I \neq m_I}} \frac{|\langle m'_S m'_I | S_+ I_- + S_- I_+ | m_S m_I \rangle|^2}{E_{m_S m_I}^{(0)} - E_{m'_S m'_I}^{(0)}}. \quad (3.3)$$

Für das Niveau mit $m_S = -3/2$, $m_I = 1$ ergibt sich beispielsweise

$$E_{-\frac{3}{2}, 1}^{(2)} = -\frac{3}{2} \hbar a^2 \left(\nu_{0S} + \nu_{0I} + \frac{3}{2} a \right)^{-1} \approx -\frac{3}{2} \hbar \frac{a^2}{\nu_{0S}}. \quad (3.4)$$

Die restlichen Korrekturen $E_{m_S, m_I}^{(2)}$ sind in Tab. 3.1 angegeben.

| $E_{m_S, m_I}^{(2)}$ | $m_I = +1$ | $m_I = 0$ | $m_I = -1$ |
|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $m_S = +\frac{3}{2}$ | 0 | $+\frac{3}{2}h\frac{a_{14}^2}{\nu_S}$ | $+\frac{3}{2}h\frac{a_{14}^2}{\nu_S}$ |
| $m_S = +\frac{1}{2}$ | $-\frac{3}{2}h\frac{a_{14}^2}{\nu_S}$ | $+\frac{1}{2}h\frac{a_{14}^2}{\nu_S}$ | $+2h\frac{a_{14}^2}{\nu_S}$ |
| $m_S = -\frac{1}{2}$ | $-2h\frac{a_{14}^2}{\nu_S}$ | $-\frac{1}{2}h\frac{a_{14}^2}{\nu_S}$ | $+\frac{3}{2}h\frac{a_{14}^2}{\nu_S}$ |
| $m_S = -\frac{3}{2}$ | $-\frac{3}{2}h\frac{a_{14}^2}{\nu_S}$ | $-\frac{3}{2}h\frac{a_{14}^2}{\nu_S}$ | 0 |

Tabelle 3.1 : Energiekorrekturen zweiter Ordnung $E_{m_S, m_I}^{(2)}$ für das System $^{14}\text{N@C}_{60}$.

| ENDOR-Linien | $m_S = +1/2$ | $m_S = -1/2$ | $m_S = +3/2$ | $m_S = -3/2$ |
|--------------------------|-----------------|-----------------|--|--|
| Experiment [MHz] | 6.76 ± 0.03 | 8.97 ± 0.04 | 22.476 ± 0.01 22.519 ± 0.01 | 24.644 ± 0.01 24.687 ± 0.01 |
| Störungstheorie [MHz] | 6.742 6.755 | 8.965 8.978 | 22.475 22.513 | 24.647 24.685 |

Tabelle 3.2: Lage der ENDOR-Linien von $^{14}\text{N@C}_{60}$ und nach Gl. (3.2) unter Berücksichtigung der Korrekturen nach Tab. 3.1 für $a_{14} = 15.72$ MHz ($T = 40$ K), $\nu_S = 9.7200$ GHz und $\nu_I = 1.0670$ MHz bei $B = 346.70$ mT. Die Aufspaltung der ENDOR-Linien zu $m_S = \pm 3/2$ rührt von Hyperfeinkopplung zweiter Ordnung her. Die Aufspaltung der unteren Linien zu $m_S = \pm 1/2$ ist innerhalb der experimentellen Auflösung nicht zu erkennen.

Der Vergleich der experimentellen mit den theoretisch zu erwartenden Positionen der ENDOR-Linien in Tab. 3.2 zeigt eine gute Übereinstimmung. Zudem ergab eine zusätzliche numerische Diagonalisierung des Hamiltonians keine weitere Korrekturen für die störungstheoretisch gewonnenen Werte innerhalb der hier angegebenen Genauigkeit. Die Aufspaltung der ENDOR-Linien mit $m_S = \pm 3/2$ wird gut vorhergesagt. Die im Vergleich dazu zu erwartende dreimal kleinere Aufspaltung der Linien mit $m_S = \pm 1/2$ kann dagegen innerhalb der Auflösung des Experiments in Abb. 3.3 nicht überprüft werden. Die Ursache liegt in der endlichen Rabi-Frequenz des Radiofrequenzpulses, die eine Leistungsverbreiterung der Linien verursacht. Eine höhere Auflösung ließe sich deshalb durch weichere ENDOR-Pulse erreichen, was jedoch durch die Relaxation des Elektronenspins begrenzt ist. Deshalb wird im Folgenden eine andere ENDOR-Methode angewandt.

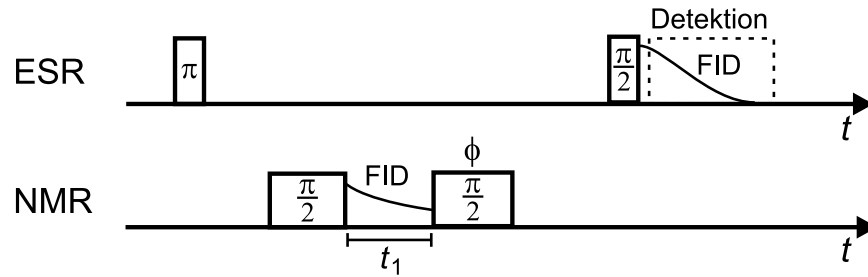
TPPI-Sublevel-FID-Experimente an $^{14}\text{N}@C_{60}$ 

Abbildung 3.4: Pulssequenz eines TPPI-Sublevel-FID Experiments. Aus dem Signal des indirekt detektierten Sublevel-FIDs wird durch Fourier-Transformation das dazugehörige ENDOR-Spektrum erzeugt.

In Abb. 3.4 ist die Pulssequenz eines TPPI-Sublevel-FID-Experiments abgebildet, bei dem ein FID eines NMR-Übergangs ($\Delta m_I = \pm 1$) durch Vergrößerung des Zeitabstands t_1 indirekt auf einem ESR-Übergang ($\Delta m_S = \pm 1$) beobachtet wird. Nach Fourier-Transformation erhält man das dazugehörige Spektrum. Diese Technik, die in [133] ausführlich beschrieben worden ist, ermöglicht eine höhere Auflösung und Empfindlichkeit als Standard-ENDOR-Verfahren. Zusätzlich zu [133] wurde hier die Phase ϕ des zweiten NMR-Pulses proportional zum Zeitabstand t_1 inkrementiert. Diese Technik ist in der magnetischen Kernspin-Resonanz unter dem Begriff *Time Proportional Phase Incrementation* (TPPI) bekannt [109, 134]. Dadurch erreicht man eine Modulation des FIDs mit der Frequenz $\nu_{\text{ph}} = \Delta\phi/\Delta t_1$ in Analogie zu den Phaseninterferogrammen in Kap. 2. Dies hat zur Folge, dass im dazugehörigen Fourier-Spektrum bei resonanter Anregung die Linie bei der Frequenz ν_{ph} erscheint. Dadurch können niederfrequente Schwankungen wie Baselinedrifts vom eigentlichen Signal spektroskopisch getrennt werden. Kombiniert man Messungen mit ϕ und $\phi' = \phi + \pi/2$ erhält man Real- und Imaginärteil des FIDs, die zusammen die vollständige spektrale Information enthalten (Quadraturdetektion). Im daraus gewonnenen komplexen Fourier-Spektrum ergeben sich schließlich Linien relativ zu der Summe aus ν_{ph} und eingestrahelter Frequenz. Dies ist ein Beispiel dafür, wie die in dieser Arbeit eingeführte digitale Frequenzerzeugung neue Möglichkeiten für die Spektroskopie eröffnet.

In Abb. 3.5 sind beispielhaft drei TPPI-Sublevel-FID-Experimente gezeigt. Bei Detektion auf einer der äußeren ESR-Linien wird erwartungsgemäß nach Abb. 3.2 nur eine ENDOR-Linie des ENDOR-Linienpaares zu gleichem m_S beobachtet (Abb. 3.5 oben). Die Linienbreite hängt nun im Wesentlichen von intrinsischen Eigenschaften der Probe ab und betrug (6.5 ± 0.5) kHz (FWHM), da eine Verbreiterung durch die

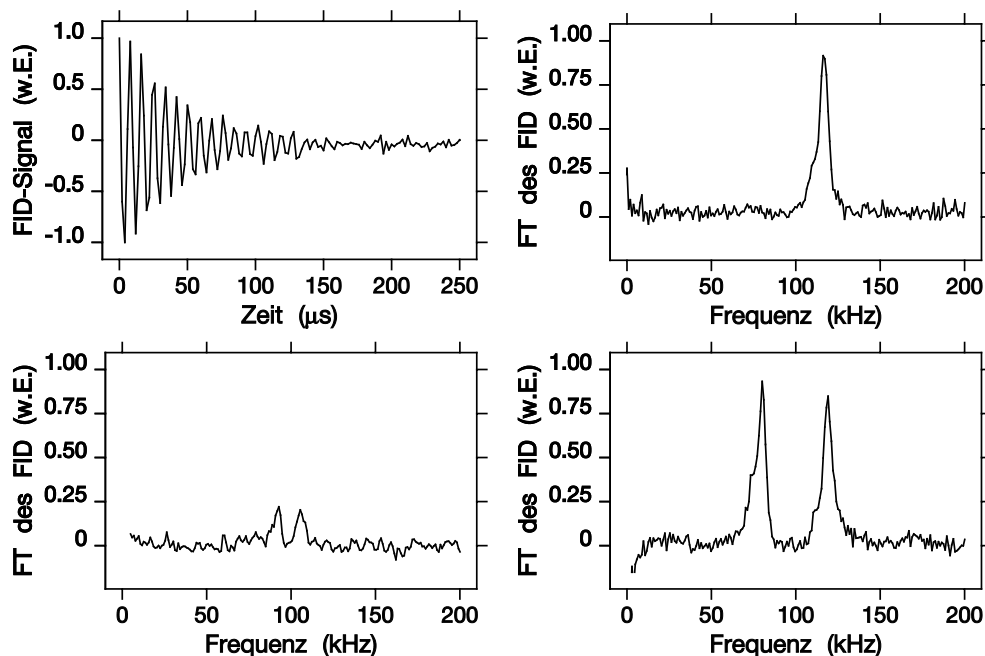


Abbildung 3.5: Oben: TPPI-Sublevel-FID (links) und dazugehöriges Fourier-Spektrum (rechts) des ENDOR-Übergangs $m_S = +3/2$, $m_I = 0 \leftrightarrow m_I = -1$ bei 22.51 MHz für $\nu_{\text{ph}} = 100$ kHz. Die Detektion erfolgte auf der unteren ESR-Linie $m_I = -1$. Unten links: Fourier-Spektrum der TPPI-Sublevel FIDs der beiden ENDOR-Übergänge $m_S = +1/2$. Der Linienabstand beträgt 14 ± 4 KHz. Die Detektion erfolgte auf der mittleren ESR-Linie $m_I = 0$. Unten rechts: Fourier-Spektrum der TPPI-Sublevel FIDs der beiden ENDOR-Übergänge $m_S = +3/2$. Der Linienabstand beträgt hier 39 ± 2 kHz. Die Detektion erfolgte wiederum auf der mittleren ESR-Linie.

Inhomogenität des statischen Magnetfeldes B_0 aufgrund des kleinen magnetischen Moments des Kerns vernachlässigt werden kann. Für $I = 1$ -Kerne wie ^{15}N kann eine elektrische Quadrupolwechselwirkung der Elektronen mit dem Kern auftreten. Eine dadurch verursachte weitere Aufspaltung der ENDOR-Linien lässt sich hier jedoch innerhalb der Auflösung von wenigen Kilohertz nicht beobachten. Zur Untersuchung der Aufhebung der Linienentartung der ENDOR-Linien zu gleichem m_S durch Hyperfeinkopplung zweiter Ordnung wurden die Sublevel-FIDs wie bei dem ENDOR-Experiment in Abb. 3.3 auf der mittleren ESR-Linie detektiert, wodurch die beiden Sublevel-FIDs des Linienpaares zu gleichem m_S gleichzeitig angeregt werden (Abb. 3.5 unten). Die Aufspaltungen der Linien sind nun gut aufgelöst und stimmen mit den theoretisch zu erwartenden Werten innerhalb der experimentellen Fehler überein (s. Tab. 3.3). Die geringere Intensität der $m_S = \pm 1/2$ -Linien rührt von dem für diese Übergänge weitaus kleineren ENDOR-Effekt her.

| Aufspaltung | Experiment [kHz] | Störungstheorie [kHz] | Diagonalisierung [kHz] |
|--|---------------------|--|---------------------------|
| $m_S = +\frac{1}{2}$ $m_S = -\frac{1}{2}$ | 14 ± 4 | $\frac{1}{2} \frac{a_{14}^2}{\nu_S} = 12.71$ | 12.43 12.99 |
| $m_S = +\frac{3}{2}$ $m_S = -\frac{3}{2}$ | 39.4 ± 2 | $\frac{3}{2} \frac{a_{14}^2}{\nu_S} = 38.14$ | 38.10 38.16 |

Tabelle 3.3: Aufspaltung der ENDOR-Linien von $^{14}\text{N}@C_{60}$ zu unterschiedlichen Zuständen m_S in $^{14}\text{N}@C_{60}$. Die experimentellen Werte aus den TPPI-Sublevel-ENDOR-Experimenten stimmen gut mit den in zweiter Ordnung Störungstheorie und durch numerische Diagonalisierung des Hamiltonians zu erwartenden Werten überein. Parameter: $a_{14} = 15.72$ MHz ($T = 40$ K), $\nu_S = 9.7200$ GHz und $\nu_I = 1.0670$ MHz.

3.1.3 Magnetische Eigenschaften des Spinsystems $^{15}\text{N}@C_{60}$

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Eigenschaften lassen sich größtenteils auf $^{15}\text{N}@C_{60}$ übertragen, weshalb hier nur auf die Unterschiede eingegangen wird. Außerdem wird das Relaxationsverhalten der Probe untersucht.

Das endohedrale Fulleren $^{15}\text{N}@C_{60}$ lässt sich ebenfalls durch den in Gl. (3.1) angegebenen Hamiltonian beschreiben

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= h(\nu_S S_z + \nu_I I_z + a_{15} \mathbf{S} \cdot \mathbf{I}) \\ &= h(\nu_S S_z + \nu_I I_z + a_{15} S_z I_z) + \underbrace{\frac{1}{2} h a_{14} (S_+ I_- + S_- I_+)}_{\mathcal{H}_H''} \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\approx h(\nu_S S_z + \nu_I I_z + a_{15} S_z I_z), \quad (3.6)$$

wobei zu beachten ist, dass das gyromagnetische Verhältnis des ^{15}N -Kerns $\gamma/2\pi = -4.3173$ MHz/T nun negativ ist. Ähnlich wie im letzten Kapitel führt der Kopplungsterm \mathcal{H}_H'' zu Energiekorrekturen der Größenordnung a_{15}^2/ν_S (s. Tab. 3.4), die in erster Näherung vernachlässigbar sind. Für die acht Energie-Eigenwerte des Systems ergibt sich dann

$$E_{m_S m_I} = h(\nu_S m_S + \nu_I m_I + a m_S m_I) \quad (3.7)$$

mit $m_S = \pm 1/2, \pm 3/2$ und $m_I = \pm 1/2$.

Der Hamiltonian von $^{15}\text{N}@C_{60}$ ist durch den Kopplungsterm \mathcal{H}_H'' nicht diagonal in den Zeeman-Zuständen. Jedoch ist die Beimischung anderer Zustände gering, wie der folgende störungstheoretische Ansatz zeigt. Für die acht Eigenzustände des Spinsystems

| $E_{m_S, m_I}^{(2)}$ | $m_I = +\frac{1}{2}$ | $m_I = -\frac{1}{2}$ |
|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| $m_S = +\frac{3}{2}$ | 0 | $+\frac{3}{4}h\frac{a_{15}^2}{\nu_S}$ |
| $m_S = +\frac{1}{2}$ | $-\frac{3}{4}h\frac{a_{15}^2}{\nu_S}$ | $+h\frac{a_{15}^2}{\nu_S}$ |
| $m_S = -\frac{1}{2}$ | $-h\frac{a_{15}^2}{\nu_S}$ | $+\frac{3}{4}h\frac{a_{15}^2}{\nu_S}$ |
| $m_S = -\frac{3}{2}$ | $-\frac{3}{4}h\frac{a_{15}^2}{\nu_S}$ | 0 |

Tabelle 3.4: Energiekorrekturen in zweiter Ordnung Störungstheorie $E_{m_S, m_I}^{(2)}$ durch den Kopplungsterm \mathcal{H}_H'' für das Spinsystem $^{15}\text{N@C}_{60}$.

von $^{15}\text{N@C}_{60}$ ergibt sich in erster Ordnung (vgl. [1])

$$|E_{m_S m_I}\rangle \approx |E_{m_S m_I}^{(0)}\rangle + |E_{m_S m_I}^{(1)}\rangle \quad (3.8)$$

mit

$$|E_{m_S m_I}^{(0)}\rangle = |m_S m_I\rangle, \quad (3.9)$$

$$|E_{m_S m_I}^{(1)}\rangle = \frac{h}{2} a \sum_{\substack{m'_S, m'_I \\ m'_S \neq m_S, m'_I \neq m_I}} \frac{\langle m'_S m'_I | S_+ I_- + S_- I_+ | m_S m_I \rangle}{E_{m_S m_I}^{(0)} - E_{m'_S m'_I}^{(0)}}. \quad (3.10)$$

Die Beiträge $|E_{m_S m_I}^{(1)}\rangle$ sind in Tab. 3.5 bestimmt worden. Es ergeben sich Beimischungen der Größenordnung a_{15}/ν_S , die bei dem hier verwendeten magnetischen Feld vernachlässigt werden können.

| $ E_{m_S m_I}^{(1)}\rangle$ | $m_I = +\frac{1}{2}$ | $m_I = -\frac{1}{2}$ |
|-----------------------------|--|--|
| $m_S = +\frac{3}{2}$ | 0 | $+\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{a_{15}}{\nu_S} +\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle$ |
| $m_S = +\frac{1}{2}$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{a_{15}}{\nu_S} +\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$ | $+\frac{a_{15}}{\nu_S} -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\rangle$ |
| $m_S = -\frac{1}{2}$ | $-\frac{a_{15}}{\nu_S} +\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$ | $+\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{a_{15}}{\nu_S} -\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\rangle$ |
| $m_S = -\frac{3}{2}$ | $-\frac{\sqrt{3}}{2}\frac{a_{15}}{\nu_S} -\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\rangle$ | 0 |

Tabelle 3.5: Beimischung $|E_{m_S m_I}^{(1)}\rangle$ anderer Zustände zu den Zeeman-Zuständen $|m_S m_I\rangle$ durch den Term H_H'' in zweiter Ordnung Störungstheorie.

Die Eigenzustände des Spinsystems $^{15}\text{N}@C_{60}$ sind somit in guter Näherung durch die Zeeman-Zustände gegeben

$$|m_S m_I\rangle = |1\rangle, |2\rangle, \dots, |8\rangle = \left|+\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\right\rangle, \left|+\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right\rangle, \dots, \left|-\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\right\rangle. \quad (3.11)$$

Das resultierende Niveauschema in Abb. 3.6 besteht wegen des Kernspins $1/2$ aus nur noch zwei Quartett-Subsystemen zu den Kernspinzuständen $m_I = \pm 1/2$. Im ESR-Spektrum in Abb. 3.7 ergeben sich aus diesem Grunde nur noch zwei Linien, aus deren Abstand die Hyperfeinkopplungskonstante zu $a_{15} = -22.08$ MHz bei $T = 50$ K bestimmt wurde. Das Vorzeichen wurde in Übereinstimmung mit dem wiederum kleineren Wert für freien Stickstoff $a_{15}^f = -14.6454(41)$ [135] gewählt. Die beiden ESR-Linien rühren wie in $^{14}\text{N}@C_{60}$ von drei entarteten ESR-Übergängen her.

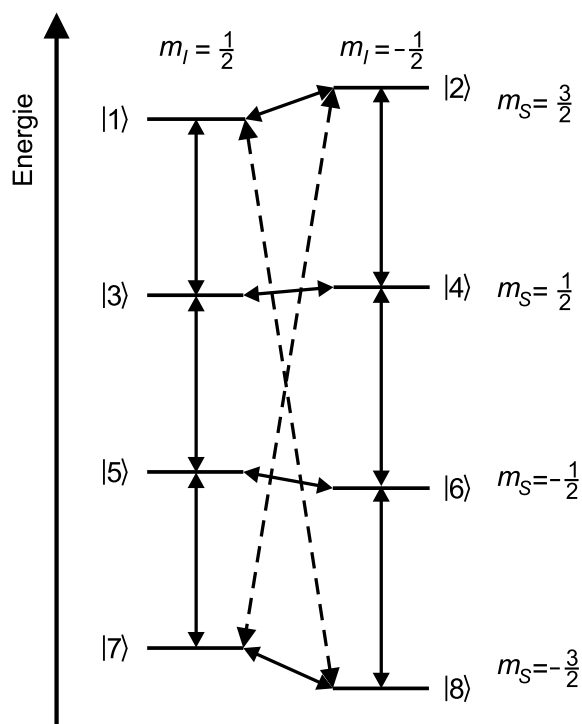


Abbildung 3.6: Energieniveaus des Zwei-Spinsystems von $^{15}\text{N}@C_{60}$ mit Elektronenspin $S = 3/2$ und Kernspin $I = 1/2$ in einem magnetischen Feld. Pfeile mit durchgehender Linienform bezeichnen erlaubte Übergänge. Die beiden gestrichelten Pfeile deuten verbotene Übergänge an, die zu den in diesem Kapitel diskutierten verschränkten Zuständen gehören.

Zu jedem Elektronenspin-Zustand m_S gibt es nur noch jeweils einen ENDOR-Übergang ($\Delta m_I = \pm 1, \Delta m_S = 0$), wodurch sich insgesamt vier Linien im Mims-ENDOR-

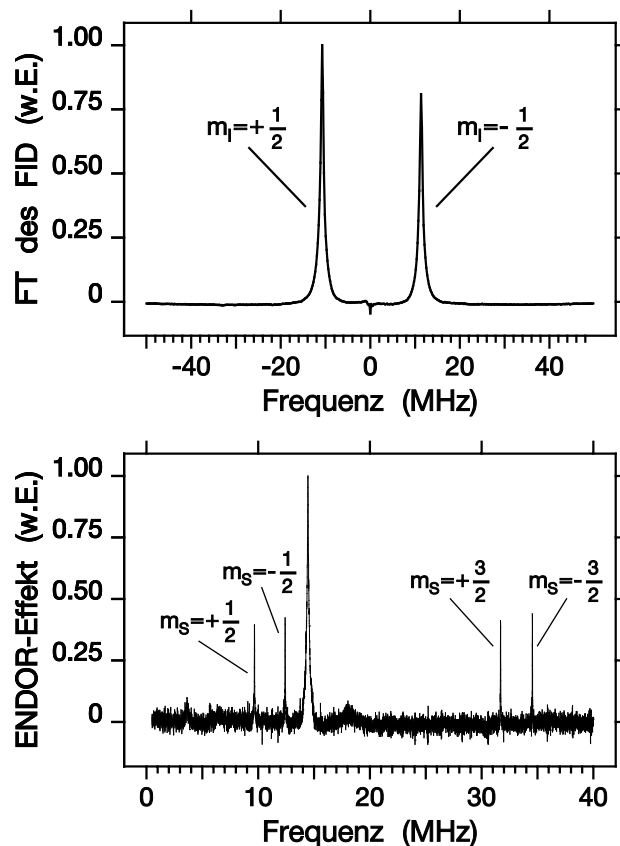


Abbildung 3.7: Oben: ESR-Spektrum von polykristallinem $^{15}\text{N}@C_{60}$ bei $T = 50$ K. Das Spektrum wurde durch Fourier-Transformation eines durch einen harten Mikrowellenpuls hervorgerufenen Free Induction Decays (FID) erzeugt. Unten: Mims-ENDOR-Spektrum von polykristallinem $^{15}\text{N}@C_{60}$ bei $T = 50$ K. Die ESR-Einstrahlung erfolgte auf dem ESR-Übergang mit $m_I = -1/2$. Die Linie bei 14.4 MHz rührt wahrscheinlich von Protonen aus Lösungsmittelresten her.

Spektrum [136] (Abb. 3.7) bei in erster Näherung $1/2|a_{15}| \pm \nu_I$ und $3/2|a_{15}| \pm \nu_I$ ergeben. Die Lage der ENDOR-Linien stimmt wiederum sehr gut mit den theoretischen Erwartungen überein (s. Tab. 3.6).

Das Spektrum des TPPI-Sublevel-FIDs auf dem ENDOR-Übergang $m_S = +3/2$ in Abb. 3.8 zeigt eine ENDOR-Linie mit einer Breite von 14.0 ± 0.3 kHz (FWHM). Dies kann nicht durch Feldinhomogenitäten erklärt werden, da man hierfür aufgrund der ESR-Linienbreite von ungefähr 1 MHz und wegen des Verhältnisses $\gamma_I/\gamma_S \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$ eine Linienbreite kleiner als 150 Hz erwartet. Eine mögliche Erklärung wäre eine Verteilung an Hyperfeinkopplungen durch Verzerrungen der C₆₀ Käfige. Nur eine geringe relative Abweichung von 10^{-3} wäre dafür ausreichend.

| ENDOR-Linien | $m_S = +1/2$ | $m_S = -1/2$ | $m_S = +3/2$ | $m_S = -3/2$ |
|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Experiment [MHz] | 9.665 ± 0.005 | 12.415 ± 0.005 | 31.694 ± 0.005 | 34.546 ± 0.005 |
| Störungsth. [MHz] | 9.6648 | 12.4152 | 31.6936 | 34.5464 |

Tabelle 3.6: Lage der ENDOR-Linien von $^{15}\text{N}@C_{60}$ in zweiter Ordnung Störungstheorie im Vergleich zum Experiment in Abb. 3.7 unter Berücksichtigung der Korrekturen nach Tab. 3.4 für $a_{15} = -22.08$ MHz ($T = 50$ K), $\nu_S = 9.5235$ GHz und $\nu_I = 1.5111$ MHz bei $B = 339.29$ mT.

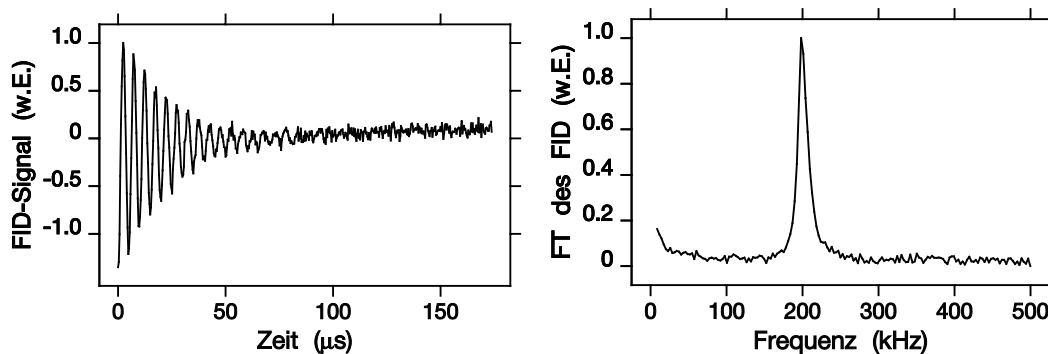


Abbildung 3.8: TPPI-Sublevel-FID (links) und dazugehöriges Fourier-Spektrum (rechts) des ENDOR-Übergangs $m_S = +3/2$ von $^{15}\text{N}@C_{60}$ bei 31.69 MHz für $\nu_{\text{ph}} = 200$ kHz. Die Detektion erfolgte auf der unteren ESR-Linie $m_I = -1/2$. Die Zerfallskonstante betrug 22.6 μs .

Relaxationsprozesse in $^{15}\text{N}@C_{60}$

In dem Spinsystem $^{15}\text{N}@C_{60}$ existieren mehrere Relaxationsmechanismen, die einen Zerfall der quantenmechanischen Zustände verursachen. Die Zerfallskonstanten erstrecken sich dabei je nach Temperatur und Art der zugrunde liegenden Wechselwirkung von einigen Sekunden bis hinab zu einigen hundert Nanosekunden. Da viele dieser Prozesse in [124] schon untersucht worden sind, werden hier vor allem die Auswirkungen auf die experimentellen Parameter Temperatur, Wiederholrate des Experiments und Wartezeiten innerhalb der Pulssequenzen diskutiert.

Die sogenannte transversale Relaxation oder auch Spin-Spin-Relaxation, die den Kohärenzverlust zwischen den Spins und damit die Dekohärenz des quantenmechanischen Zustands beschreibt, lässt sich mit Hilfe eines Spin-Echo-Zerfalls bestimmen. Im Falle des Elektronenspins ergab sich in Abb. 3.9 bei $T = 50$ K eine transversale Relaxati-

onsrate von $T_2^{-1} = 9.7 \cdot 10^4 s^{-1}$. Die T_2 -Zeit ist dabei nur schwach temperaturabhängig [124]. Allerdings bewirkt eine Erhöhung der Konzentration an endohedralen Fulleren durch zunehmende magnetische Dipolkräfte ein Anwachsen der Relaxationsrate [137]. Der um mehr als eine Größenordnung schnellere Zerfall des dazugehörigen FIDs deutet auf eine starke inhomogene Verbreiterung der ESR-Linien durch lokale Feldinhomogenitäten hin, die eine Dephasierung der Spins verursacht. Im quantenmechanischen Bild entspricht dies einer Ausmittlung entsprechender Off-Diagonalelemente. Dies wird im nächsten Kapitel ähnlich wie bei den Experimenten zur Malonsäure für die Präparation der pseudoreinen Ausgangszustände angewendet. Zunächst präpariert man einen kohärenten Zustand, bei dem die Diagonalelemente, d.h. die Besetzung der Niveaus, mit dem gewünschten pseudoreinen Zustand übereinstimmt. Danach wartet man ab bis die Off-Diagonalelemente zerfallen sind. Die Wartezeiten betragen dabei 5 μs für Elektronenspins und 100 μs für Kernspins (vgl. Abb. 3.8).

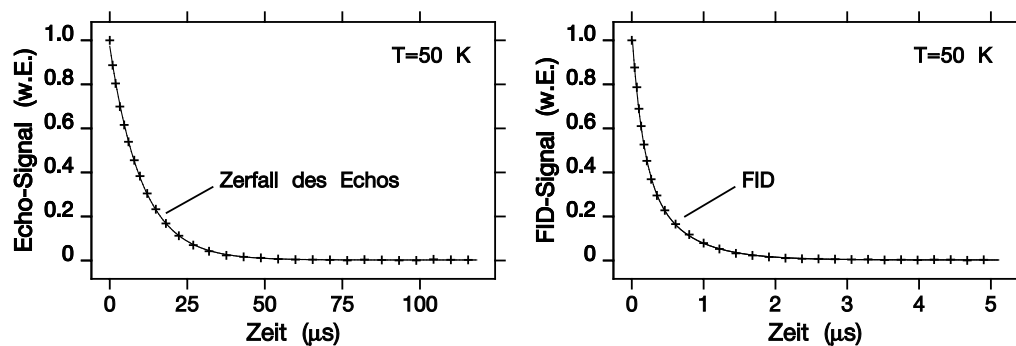


Abbildung 3.9: Links: Elektronenspin-Echozerfall nach resonanter Anregung der ESR-Übergänge des Quartett-Subsystems zum Kernspinzustand $m_I = -1/2$ bei $T = 50$ K mit monoexponentieller Anpassung mit $\tau = 10.27$ μs . Rechts: Dazugehöriger FID. Der Zerfall konnte biexponentiell mit $\tau_1 = 153$ ns und $\tau_2 = 564$ ns mit Amplitudenverhältnis $A_2/A_1 = 0.74$ angepasst werden. Bei monoexponentieller Anpassung ergibt sich eine mittlere Zerfallszeit von 319 ns.

Voraussetzung für dieses Vorgehen ist allerdings, dass der Zerfall der Diagonalelemente während des Zerfalls der Off-Diagonalelemente vernachlässigbar ist. Die hierfür maßgeblichen Relaxationsprozesse, in denen das Spinsystem unter Energieaustausch mit der Umgebung in den Gleichgewichtszustand übergeht, werden unter dem Begriff Spin-Gitter-Relaxation zusammengefasst. Die Übergänge zwischen den Energieniveaus werden dabei durch zeitlich fluktuierende Wechselwirkungsfelder verursacht, die wahrscheinlich durch die thermisch aktivierte Bewegung des Stickstoff-Atoms innerhalb des C₆₀-Käfigs verursacht werden. In [124] wurde gezeigt, dass eine fluktuierende Feinstrukturkopplung für die Spin-Gitter-Relaxation der ESR-Übergänge innerhalb

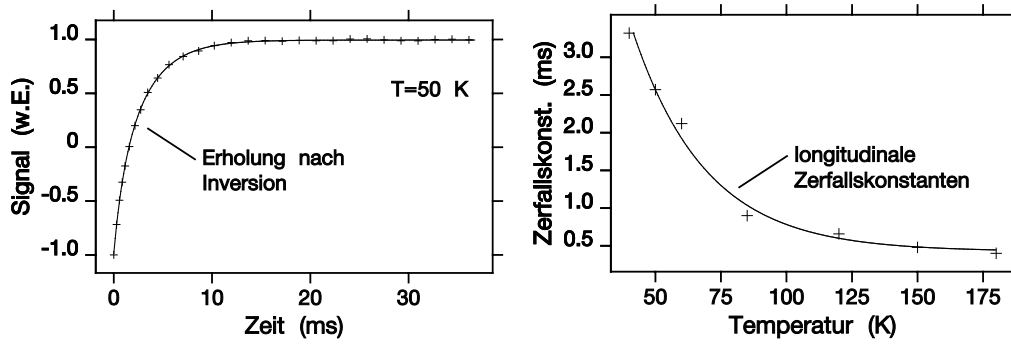


Abbildung 3.10: Links: Longitudinale Erholung der z -Magnetisierung des Quartett-Subsystems zum Kernspinzustand $m_I = -1/2$ nach Inversion durch einen selektiven π -Puls bei $T = 50$ K. Biexponentielle Anpassung: $\tau_1 = 3.04$ ms, $\tau_2 = 0.91$ ms, Amplitudenverhältnis: $A_2/A_1 = 0.31$. Rechts: Dazugehörige Longitudinale Zerfallskonstanten aus monoexponentieller Anpassung in Abhängigkeit von der Temperatur.

eines Quartett-Subsystems ($\Delta m_S = \pm 1$ und $\Delta m_I = 0$ oder $\Delta m_S = \pm 2$ und $\Delta m_I = 0$) verantwortlich ist und bei hohen Temperaturen zu einem monoexponentiellen Zerfall führt. Bei Temperaturen unter $T = 100$ K ist der Zerfall nicht mehr monoexponentiell, da auch noch andere Mechanismen eine Rolle spielen (vgl. Abb. 3.10).

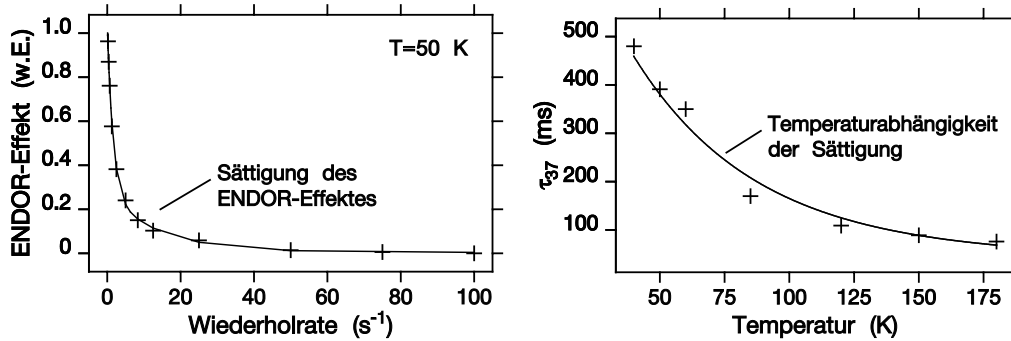


Abbildung 3.11: Links: Abnahme des ENDOR-Effekts eines Davies-ENDOR-Experiments durch Sättigung des Übergangs $m_S = +3/2$ bei 31.7 MHz mit zunehmender Wiederholrate bei $T = 50$ K. Rechts: Wartezeit τ_{37} zwischen zwei ENDOR-Experimenten in Abhängigkeit von der Temperatur, bei der der ENDOR-Effekt auf $e^{-1} = 37\%$ seines Maximalwerts durch Sättigung zurückgeht.

Der Übergang zwischen den Quartett-Subsystemen ($\Delta m_I = \pm 1$ und $\Delta m_S = \mp 1$) wird dagegen hauptsächlich durch Fluktuationen der isotropen Hyperfeinwechselwirkung verursacht. Falls dieser Relaxationsprozess jedoch sehr viel langsamer als die Feinstrukturrelaxation erfolgt, lässt sich der daraus resultierende Zerfall durch die in

dieser Arbeit verwendeten ENDOR-Techniken nicht direkt beobachten. Er sollte sich jedoch in einer Sättigung der ENDOR-Übergänge ($\Delta m_I = \pm 1$ und $\Delta m_S = 0$) mit zunehmender Wiederholrate der Experimente bemerkbar machen. In Abbildung 3.11 konnte dies für eine Davies-ENDOR-Messung beobachtet werden. Wiederholt man das Experiment zu schnell hintereinander, so kann der Besetzungsunterschied durch Kreuzrelaxationen zwischen den beiden Quartett-Subsystemen nicht mehr ausgeglichen werden und es kommt zu einem Rückgang des ENDOR-Effekts, der stark von der Temperatur abhängt.

Für die in den nächsten Abschnitten beschriebene Präparation von Quantenzuständen hat dies zur Folge, dass die Wiederholrate der Experimente so niedrig gewählt werden muss, dass jeweils wieder der thermische Gleichgewichtszustand erreicht wird. Da jedoch die Dauer einer Messreihe bei ununterbrochener Kühlung der Probe auf ca. eine Woche beschränkt ist, kann die Wartezeit zwischen den Experimenten nicht mehr als einige Sekunden betragen. Nach Abbildung 3.11 (rechts) kommen deshalb nur Temperaturen oberhalb von ungefähr 40 K in Frage. Außerdem möchte man gerne die Spingitter-Relaxation während der Pausen innerhalb der Pulssequenzen vernachlässigen können. Bei Pausen von bis zu 100 μs sollte man deshalb nach Abb. 3.10 (rechts) unterhalb von ungefähr 80 K arbeiten. Aus diesen Gründen wurden die Experimente zu reinen und verschränkten Quantenzuständen in $^{15}\text{N}@C_{60}$ bei 50 K mit einer Wartezeit von 3 s durchgeführt.

3.2 Pseudoreine und pseudoverschränkte Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$

In diesem Abschnitt werden Experimente zur Präparation und vollständigen Tomographie pseudoreiner und pseudoverschränkter Quantenzustände im Spinsystem des $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Moleküls vorgestellt. Wie im letzten Abschnitt dargelegt worden ist, handelt es sich hierbei um ein gekoppeltes Zwei-Spinsystem mit Elektronenspin $S = 3/2$ und Kernspin $I = 1/2$. In dem daraus resultierenden Multi-Qubit-System wird zunächst ein Zwei-Qubit-System definiert, in dem dann die Präparation und Tomographie der pseudoverschränkten Quantenzustände ähnlich wie in den Experimenten an Malonsäure durchgeführt werden kann. Die dort vorgestellten Tomographieverfahren werden dabei auf das höher dimensionale Quantensystem des $^{15}\text{N}@C_{60}$ angepasst und weiterentwickelt. Insbesondere wird die Dekohärenz der verschränkten Zustände während der Detektion mit berücksichtigt. Es wird sich zeigen, dass in $^{15}\text{N}@C_{60}$ auch ohne Phasenreinigung pseudoverschränkte Quantenzustände von hoher Güte möglich sind.

Das endohedrale Fulleren $^{15}\text{N}@C_{60}$ wurde als Basiseinheit für zukünftige Quantencomputer vorgeschlagen [138–140]. In keinem dieser Artikel wird jedoch auf die Erzeugung oder Detektion von Quantenzuständen im Detail eingegangen. Vielmehr werden einzelne $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Moleküle allgemein als Qubits angesehen, die über magnetische Dipolkopplungen miteinander wechselwirken. Die hier vorgestellten Experimente demonstrieren deshalb, dass ein $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Molekül in der Tat als eine Basiseinheit für einen Quantencomputer angesehen werden kann, wobei aber nicht vernachlässigt werden darf, dass jedes einzelne $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Molekül ein Vielniveau-System darstellt. Insbesondere wird gezeigt, dass schon ein einzelnes $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Molekül als eine Art Miniprozessor aufgefasst werden kann, in dem einfache Algorithmen implementiert werden können. Es geht deswegen im Folgenden auch darum, wie ein Subsystem innerhalb eines quantenmechanischen Systems gezielt kontrolliert werden kann. Dies ist eine Frage, die sich auch bei anderen experimentellen Realisierungen wie zum Beispiel Ionen in elektromagnetischen Fallen oder Atomen in Mikrowellenresonatoren stellt (vgl. z.B. [19]).

Die zur Kontrolle des Quantensystems notwendigen unitären Transformationen wurden wiederum durch selektive Mikrowellen- und Radiofrequenzpulse realisiert. Pulse mit Drehwinkel γ auf den beiden dreifach entarteten ESR-Übergängen werden dabei entsprechend der Zugehörigkeit der Übergänge zum Kernspinzustand $m_I = \pm 1/2$ durch $P_{x;y}^{\pm}(\gamma)$ abgekürzt. Für Pulse auf den ENDOR-Übergängen zwischen Niveau i und j wird wie bisher die Notation $P_{x;y}^{ij}(\gamma)$ verwendet $i, j = \{1, 2, \dots, 8\}$. Die Indizes x oder y geben die Phase des Pulses bezüglich der jeweils mitrotierenden Koordinatensysteme an. Ähnlich wie zuvor in Gl. (2.23) lassen sich die Pulse durch fiktive Spin Operatoren $F_{x;y}^{\pm}$ für die Übergänge zu $m_I = \pm 1/2$ und $F_{x;y}^{ij}$ für die Übergänge $i \leftrightarrow j$ ausdrücken, sodass gilt

$$P_{x;y}^{\pm}(\gamma) = e^{-i\gamma F_{x;y}^{\pm}} \quad \text{und} \quad P_{x;y}^{ij}(\gamma) = e^{-i\gamma F_{x;y}^{ij}}. \quad (3.12)$$

Pulse mit beliebigen Anfangsphasen ϕ_1 und ϕ_2 lauten entsprechend

$$P_{x,\phi_1}^{\pm}(\gamma) = e^{-i\phi_1 F_z^{\pm}} e^{-i\gamma F_x^{\pm}} e^{i\phi_1 F_z^{\pm}} \quad (3.13)$$

$$P_{x,\phi_2}^{ij}(\gamma) = e^{-i\phi_2 F_z^{ij}} e^{-i\gamma F_x^{ij}} e^{i\phi_2 F_z^{ij}}. \quad (3.14)$$

3.2.1 Das Multi-Qubit-System des $^{15}\text{N}@C_{60}$

In dem Niveausystem des Malonsäure-Radikals in Abb. 2.3 stellten die Paare der verschränkten Zustände Ψ^{\pm} sowie Φ^{\pm} Superpositionen von Zuständen dar, zwischen denen ein verbotener Übergang existierte. Es konnten dort also jedem verbotenen

Übergang zwei verschränkte Zustände zugeordnet werden. Für das $S = 3/2 - I = 1/2$ -Spinsystem des $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Moleküls in Abb. 3.6 existieren dagegen zwölf verbotene Übergänge. Im Vergleich zu den vier verschränkten Bell-Zuständen zweier gekoppelter Spins $1/2$, gibt es deswegen nun vierundzwanzig verschränkte Zustände

$$\Psi_{jk}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|j\rangle \pm |k\rangle) \quad (3.15)$$

mit $jk \in \{14, 23, 36, 45, 58, 67, 16, 25, 38, 47, 18, 27\}$. Davon wurden in dieser Arbeit vier Zustände experimentell realisiert

$$|\Psi_{27}^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle \pm |7\rangle) \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| +\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \pm \left| -\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle \right) \\ &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|01\rangle \pm |10\rangle) \end{aligned}$$

$$|\Phi_{18}^{\pm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle \pm |8\rangle) \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| +\frac{3}{2} + \frac{1}{2} \right\rangle \pm \left| -\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \right) \\ &\equiv \frac{1}{\sqrt{2}} (|00\rangle \pm |11\rangle) . \end{aligned}$$

Diese Superpositionen sind in Abb. 3.6 durch gestrichelte Pfeile angedeutet. Abgesehen davon, dass nun Spinzustände mit $m_S = \pm 3/2$ verwendet werden, sind diese Zustände äquivalent mit den Bell-Zuständen nach Gl. (1.6). Die verschränkten Zustände werden damit in einem Unterraum des Spinsystems erzeugt, der auf die Zustände des Elektronenspins $|\pm 3/2\rangle$ beschränkt ist. Die beiden Zustände $|\pm 3/2\rangle$ definieren somit ein Qubit. Die Zustände $|\pm 1/2\rangle$ des Kernspins bilden das zweite Qubit. Das daraus resultierende Zwei-Qubit-System besitzt die Eigenzustände $|\pm 3/2 \pm 1/2\rangle$. Für die anderen verschränkten Zustände in Gl. (3.15) ergeben sich entsprechend hiervon abweichende Subsysteme. So gesehen stellt das Quantensystem $^{15}\text{N}@C_{60}$ ein Multi-Qubit-System dar. Im Folgenden wird die Qubit-Schreibweise $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ und $|11\rangle$ für die Zustände $|+\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\rangle$, $|+\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$, $|-\frac{3}{2} + \frac{1}{2}\rangle$ und $|-\frac{3}{2} - \frac{1}{2}\rangle$ verwendet. Die folgenden Abschnitte werden zeigen, dass die verschränkten Zustände in Gl. (3.16) und Gl. (3.17) mit ähnlichen Pulssequenzen wie im Falle des Malonsäure-Radikals erzeugt und tomographiert werden können. Die Präparation und Detektion der anderen verschränkten Zustände nach Gl. (3.15), die Superpositionen mit mindestens einem der beiden mittleren Elektronenspin-Zustände $m_S = \pm 1/2$ darstellen, ist dagegen wegen der dreifachen Entartung der beiden ESR-Übergänge nicht so einfach möglich.

3.2.2 Präparation pseudoreiner Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$

Die makroskopische Pulverprobe des $^{15}\text{N}@C_{60}$ stellt ein Spin-Ensemble dar, dessen gemischte Quantenzustände durch Dichtematrizen beschrieben werden können. Genau wie im Falle der Malonsäure-Radikale lässt sich deshalb auch hier der Boltzmann-Zustand ρ_B durch das kanonische Zustandsmittel in Gl. (2.28) berechnen, wobei nun der Hamilton-Operator nach Gl. (3.5) eingesetzt werden muss. Dabei gilt wiederum $\nu_S \gg \nu_I, a_{15}$. Da alle Experimente bei $T = 50 \text{ K}$ durchgeführt wurden, ergibt sich daraus unter Anwendung der Hochtemperaturnäherung $h\nu_S/(k_B T) \approx 0.01 \ll 1$ in Analogie zu Gl. (2.29)

$$\rho_B \approx \frac{1}{8} I_8 - \frac{h\nu_S}{k_B T} S_z. \quad (3.18)$$

I_8 ist die 8×8 Einheitsmatrix. Dies kann wiederum umgeschrieben werden, sodass gilt

$$\rho_B \approx \frac{1}{8} (1 - 2C_B) I_8 + C_B \rho_P \quad \text{mit} \quad C_B = \frac{2h\nu_S}{k_B T} \quad (3.19)$$

und

$$\rho_P = \frac{1}{4} (I_8 - 2S_z) = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

Dies definiert die 8×8 Pseudo-Boltzmann-Matrix ρ_P , die innerhalb der hier vorgenommenen Näherungen den thermischen Gleichgewichtszustand des Systems beschreibt. Sie dient im Folgenden als Ausgangszustand für die Präparation von pseudoreinen Zuständen. Die Elemente, die den Unterraum des Spinsystems zu den Zuständen $m_S = \pm 3/2$ beschreiben, sind Fett gedruckt. Sie stimmen mit den Elementen einer Pseudo-Boltzmann-Matrix ρ_P zweier Spins $1/2$ nach Gl. (2.31) überein, wodurch die Spur innerhalb des Subsystems wie bei reinen Zuständen eins beträgt.

Im Folgenden wird die Präparation der pseudoreinen Dichtematrix ρ_{P10} behandelt, deren Elemente innerhalb des $m_S = \pm 3/2$ -Subsystems mit der Zwei-Qubit-Dichtematrix ρ_{10} nach Gl. (2.27) übereinstimmen. Dazu wird nach Abb. 3.12 zuerst ein Puls $P_y^-(\beta_0)$ mit $\beta_0 = \arccos(-1/3) = 109,5^\circ$ auf den Elektronenspin-Übergängen zum

wobei die Elemente des $m_S = \pm 3/2$ -Unterraums der Matrix wiederum hervorgehoben sind. Sie bilden die Dichtematrix ρ_{10} des zugehörigen Zwei-Qubit-Subsystems

$$\rho_{10} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.22)$$

Die in Gl. (3.21) außerhalb des Subsystems entstehenden mittleren Diagonalelemente lassen sich wegen der dreifachen Entartung der ESR-Übergänge nicht auf einfache Weise eliminieren. Eine Voraussetzung dafür wäre, auf beiden ESR-Übergängen $m_I = \pm 1/2$ gleichzeitig einstrahlen zu können. Ein dafür notwendiger Doppelresonanz-Resonator, der zusätzlich hohe Radiofrequenz-Feldstärken erlaubt, wäre jedoch technisch sehr aufwendig.

Der pseudoreine Zustand ρ_{P11} kann auf entsprechende Weise erzeugt werden, indem man in Abb. 3.12 auf den ESR-Übergängen zu $m_I = +1/2$ einstrahlt. Für seine Dichtematrix ergibt sich daraus

$$\rho_{P11} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{6} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{1} \end{pmatrix}. \quad (3.23)$$

Die hervorgehobenen Elemente beschreiben wiederum die pseudoreine Dichtematrix des Zwei-Qubit-Subsystems

$$\rho_{11} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (3.24)$$

die mit der Dichtematrix der entsprechenden reinen Zustände nach Gl. (2.27) übereinstimmt.

3.2.3 Tomographie pseudoreiner Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$

Ähnlich wie im Fall der Malonsäure-Radikale erfolgte die Tomographie der Diagonalelemente der pseudoreinen Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$ durch Rabi-Oszillationen auf unterschiedlichen Übergängen des Spinsystems. Dazu wurde die Höhe des Signals eine Elektronenspin-FIDs in Abhängigkeit der Pulslänge eines anderen Pulses aufgenommen. Wie zuvor erhält man einen oszillierenden Signalverlauf, der durch Inhomogenitäten der Hochfrequenzfelder zerfällt. Die Amplituden hängen dabei von den Besetzungsunterschieden der zum Übergang gehörenden Niveaus ab.

Da nun aber acht Diagonalelemente bestimmt werden müssen, benötigt man unter Berücksichtigung der Normierung der Spur sieben unabhängige Messwerte. Durch Rabi-Oszillationen auf den beiden dreifach entarteten ESR-Übergängen und den vier ENDOR-Übergängen lassen sich aber maximal nur sechs unabhängige Messungen realisieren. Eine vollständige Bestimmung der Diagonalelemente aus den gemessenen Besetzungsunterschieden ist deshalb ohne weitere Annahmen nicht möglich. Betrachtet man aber die Pulssequenz zur Erzeugung der pseudoreinen Zustände in Abb. 3.12, so erkennt man, dass die pseudoreinen Zustände nur von den beiden Drehwinkeln α_0 und β_0 abhängen. Im Folgenden wurden deshalb diese beiden Parameter an die Amplituden der Rabi-Oszillationen angepasst. Aus den daraus gewonnenen Werten wurden anschließend die Diagonalelemente der pseudoreinen Zustände berechnet.

In den beiden oberen Messungen in 3.13 sind Rabi-Oszillationen auf den ESR-Übergängen zu $m_I = -1/2$ abgebildet. Dazu wurde die Höhe eines FIDs des Elektronenspins nach einem $\pi/2$ -Puls in Abhängigkeit der Länge eines zuvor auf $m_I = -1/2$ eingestrahnten ESR-Pulses inkrementiert (vgl. Abb. 3.12). Vergleicht man das Signal des Boltzmann-Zustands ρ_P (links), mit dem eines durch einen $P_y^-(\beta_0)$ -Puls invertierten Zustands (rechts), so erkennt man, dass die Amplitude auf ungefähr minus ein Drittel ihres Anfangswertes zurückgegangen ist. Durch komplexe Fourier-Transformation der Rabi-Oszillationen und anschließender Integration der dabei jeweils erhaltenen Linie konnte die Inversion auf -0.329 bestimmt werden. Wie man sich leicht überlegen kann, entspricht dies einem Drehwinkel von

$$\beta_0 = \arccos(-0.329) = 109,2^\circ, \quad (3.25)$$

was nur eine geringe Abweichung von dem idealen Wert $\beta_0 = \arccos(-1/3) = 109.5^\circ$ darstellt.

Nachdem der Winkel β_0 bekannt ist, wurde mit Hilfe von Rabi-Oszillationen auf weiteren Übergängen der Winkel α_0 des Pulses $P_y^{12}(\alpha_0)$ bestimmt. In den beiden mittleren Messungen in Abb. 3.13 wurden dazu Rabi-Oszillationen auf den Übergängen $1 \leftrightarrow 2$

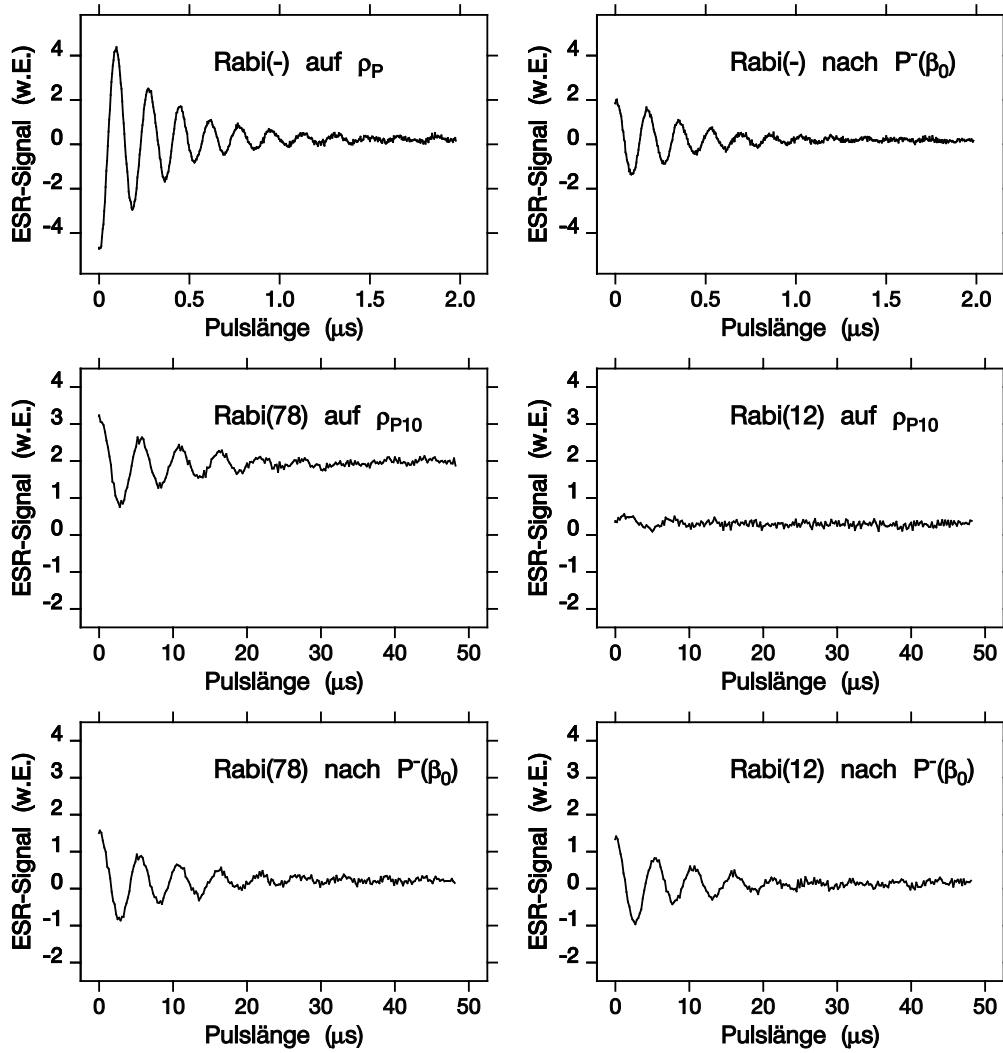


Abbildung 3.13: Rabi-Oszillationen zur Tomographie der Diagonalelemente der Dichtematrix des pseudoreinen Zustands ρ_{P10} . Oben: Rabi-Oszillation auf den ESR-Übergängen des Quartett-Subsystems zum Kernspinzustand $m_I = -1/2$ angewendet auf den Boltzmann-Zustand ρ_P (links) und auf den Zustand nach einem $P_y^-(\beta_0)$ -Puls (rechts). Mitte: Rabi-Oszillationen angewendet auf den pseudoreinen Zustand ρ_{P10} auf den Kernspin-Übergängen $7 \leftrightarrow 8$ (links) und $1 \leftrightarrow 2$ (rechts). Unten: Referenz-Messungen zur Eichung der Amplituden der mittleren Reihe: Rabi-Oszillation auf den Übergängen $7 \leftrightarrow 8$ (links) und $1 \leftrightarrow 2$ (rechts) nach einem $P_y^-(\beta_0)$ ohne $P_y^{12}(\alpha_0)$ -Puls.

und $7 \leftrightarrow 8$ auf den pseudoreinen Zustand ρ_{P10} angewendet, d.h. nach der vollständigen Präparationssequenz nach Abb. 3.12 inklusive Puls $P_y^{12}(\alpha_0)$. Die Amplituden dieser beiden Messungen wurden mit den beiden unteren Signalverläufen verglichen, die ohne den Puls $P_y^{12}(\alpha_0)$ bzw. mit $\alpha_0 = 0$ aufgenommen worden sind. Dabei diente als

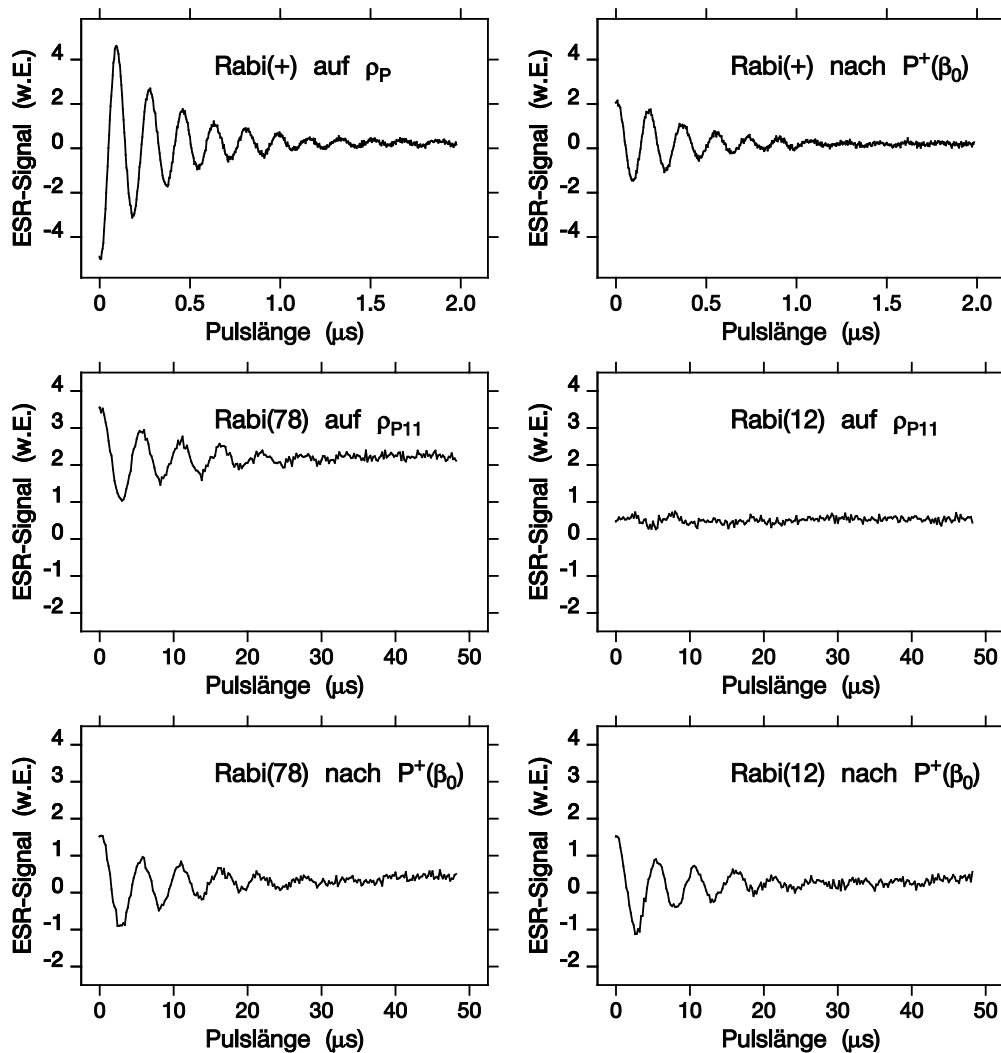


Abbildung 3.14: Rabi-Oszillationen zur Tomographie der Diagonalelemente der Dichtematrix des pseudoreinen Zustands ρ_{P11} . Oben: Rabi-Oszillation auf den ESR-Übergängen des Quartett-Subsystems zum Kernspinzustand $m_I = +1/2$ angewendet auf den Boltzmann-Zustand ρ_P (links) und auf den Zustand nach einem $P_y^+(\beta_0)$ -Puls (rechts). Mitte: Rabi-Oszillationen angewendet auf den pseudoreinen Zustand ρ_{P11} auf den Kernspin-Übergängen $7 \leftrightarrow 8$ (links) und $1 \leftrightarrow 2$ (rechts). Unten: Referenz-Messungen zur Eichung der Amplituden der mittleren Reihe: Rabi-Oszillation auf den Übergängen $7 \leftrightarrow 8$ (links) und $1 \leftrightarrow 2$ (rechts) nach einem $P_y^+(\beta_0)$ ohne $P_y^{12}(\alpha_0)$ -Puls.

Maß für Betrag und Vorzeichen der Amplituden wiederum der Flächeninhalt der Linien der dazugehörigen komplexen Fourier-Spektren. Für die Rabi-Oszillationen auf $7 \leftrightarrow 8$ erwartet man keine Abhängigkeit der Amplituden von α_0 , was innerhalb der Messgenauigkeit durch gleiche Amplituden in beiden Fällen experimentell bestätigt

wird. Für die Amplitude der Rabi-Oszillation auf dem Übergang $1 \leftrightarrow 2$ lautet die Amplitude in Abhängigkeit von α_0 und β_0

$$A_{P10}^{12} = -\frac{9}{80} \cos \alpha_0 (1 - \cos \beta_0) . \quad (3.26)$$

Indem man die Amplituden der Messungen mit und ohne Puls $P_y^{12}(\alpha_0)$ vergleicht, erhält man daraus mit Gl. (3.25)

$$\alpha_0 = 1.55 = 88.8^\circ , \quad (3.27)$$

was nur wenig von dem Idealwert $\alpha_0 = \pi/2 = 90^\circ$ abweicht.

Die geringen Abweichungen der Winkel α_0 und β_0 von den Idealwerten werden nicht nur von unvermeidbaren Fehlern bei der Einstellung der Pulse, sondern auch von systematischen Fehlern wie der Inhomogenität der Mikrowellen- und Radiofrequenzfelder verursacht. Auf diese Weise werden verschiedene experimentelle Fehler effektiv in den Messwerten für α_0 und β_0 mit berücksichtigt.

Mit Hilfe der experimentell bestimmten Winkel α_0 und β_0 können die Diagonalelemente r_{ii}^{P10} der Dichtematrix des pseudoreinen Zustands ρ_{P10} berechnet werden

$$r_{11}^{P10} = \frac{3}{8}(1 - \cos \beta_0)(1 - \cos \alpha_0) - \frac{1}{2} = -0.012 \quad (3.28)$$

$$r_{22}^{P10} = \frac{3}{8}(1 - \cos \beta_0)(1 + \cos \alpha_0) - \frac{1}{2} = +0.009 \quad (3.29)$$

$$r_{33}^{P10} = 0 \quad (3.30)$$

$$r_{44}^{P10} = \frac{1}{4}(1 - \cos \beta_0) = +0.332 \quad (3.31)$$

$$r_{55}^{P10} = \frac{1}{2} \quad (3.32)$$

$$r_{66}^{P10} = \frac{1}{4}(1 + \cos \beta_0) = +0.168 \quad (3.33)$$

$$r_{77}^{P10} = 1 \quad (3.34)$$

$$r_{88}^{P10} = \frac{1}{4}(1 + 3 \cos \beta_0) + 0.003 . \quad (3.35)$$

Die Elemente, die durch ganze Zahlen oder Brüche angegeben sind, werden von den Präparationspulsen nicht beeinflusst und rühren unverändert von der Boltzmann Matrix ρ_P her. Die aus den Gleichungen (3.28) bis (3.35) resultierende Dichtematrix ρ_{P10} ist in Abb. 3.15 graphisch dargestellt, wobei Elemente, die das Subsystem der Zustände $m_S = \pm 1/2$ beschreiben, dunkel hervorgehoben sind. Für die pseudoreine

Dichtematrix ρ_{10} des Subsystems zu $m_S = \pm 3/2$ ergibt sich somit

$$\rho_{10} = \begin{pmatrix} -0.01 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +0.01 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +0.00 \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

mit einem Fehler für die Diagonalelemente von ca. ± 0.01 .

In Abb. 3.13 sind Rabi-Oszillationen zur Tomographie des pseudoreinen Zustands ρ_{P11} abgebildet. Für die beiden Präparationspulse $P_y^+(\beta_0)$ und $P_y^{12}(\alpha_0)$ erhält man daraus entsprechend die effektiven Rotationswinkel $\beta_0 = 109.3^\circ$ und $\alpha_0 = 90.4^\circ$, woraus sich wiederum die Diagonalelemente des Zustands berechnen lassen

$$r_{11}^{P11} = \frac{3}{8}(1 - \cos \beta_0)(1 + \cos \alpha_0) - \frac{1}{2} = -0.005 \quad (3.37)$$

$$r_{22}^{P11} = \frac{3}{8}(1 - \cos \beta_0)(1 - \cos \alpha_0) - \frac{1}{2} = +0.002 \quad (3.38)$$

$$r_{33}^{P11} = \frac{1}{4}(1 - \cos \beta_0) = +0.333 \quad (3.39)$$

$$r_{44}^{P11} = 0 \quad (3.40)$$

$$r_{55}^{P11} = \frac{1}{4}(1 + \cos \beta_0) = +0.167 \quad (3.41)$$

$$r_{66}^{P11} = \frac{1}{2} \quad (3.42)$$

$$r_{77}^{P11} = \frac{1}{4}(1 + 3 \cos \beta_0) = +0.002 \quad (3.43)$$

$$r_{88}^{P11} = 1. \quad (3.44)$$

Die Dichtematrix des daraus resultieren Zustands ρ_{P11} ist ebenfalls in Abb. 3.15 dargestellt. Für die pseudoreine Submatrix ρ_{11} erhält man schließlich

$$\rho_{11} = \begin{pmatrix} -0.01 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +0.00 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +0.00 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +1 \end{pmatrix}. \quad (3.45)$$

Der Fehler der Diagonalelemente beträgt hier wiederum ca. ± 0.01 .

Die in diesem Abschnitt erzeugten pseudoreinen Zustände dienen im Folgenden als Anfangszustände zur Erzeugung von verschränkten Zuständen. ρ_{10} wurde verwendet, um den Bell-Zustand Ψ_{27}^\pm zu erzeugen, wogegen ρ_{11} den Startpunkt für die Erzeugung des Zustands Φ_{18}^\pm bildete.

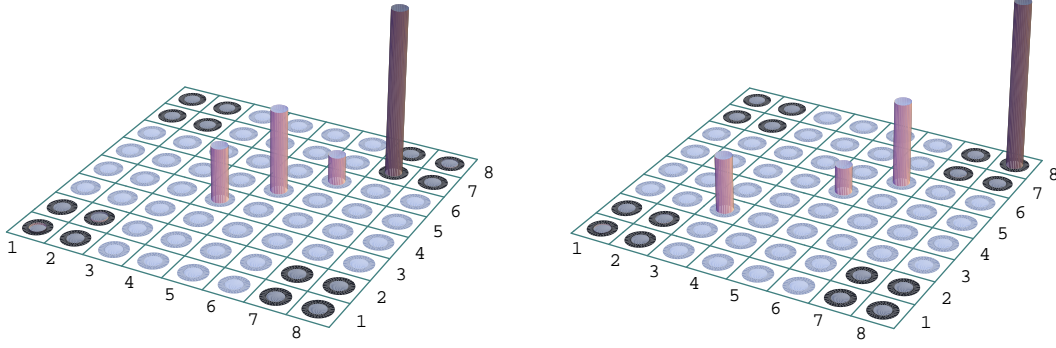


Abbildung 3.15: Graphische Darstellung der experimentell bestimmten Dichtematrizen der pseudoreinen Zustände ρ_{P10} (links) und ρ_{P11} (rechts) in $^{15}\text{N}@C_{60}$. Elemente, die das Subsystem zu den Zuständen $m_S = \pm 3/2$ beschreiben, sind dunkel hervorgehoben.

3.2.4 Präparation pseudoverschränkter Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$

Ziel dieses Abschnitts ist es, ausgehend von pseudoreinen Zuständen die verschränkten Zustände der Gleichungen (3.16) und (3.17) mit den Dichtematrizen

$$\rho_{\Psi^\pm}^{27} = \frac{1}{2} (|2\rangle \pm |7\rangle) (\langle 2| \pm \langle 7|) \quad \text{und} \quad \rho_{\Phi^\pm}^{18} = \frac{1}{2} (|1\rangle \pm |8\rangle) (\langle 1| \pm \langle 8|) \quad (3.46)$$

zu erzeugen. Hierzu wurde ähnlich wie im Falle des Spinsystems der Malonsäure vorgegangen (vgl. Gl. (2.25) und Gl. (2.26)). Die Präparation der verschränkten Zustände erfolgte somit wiederum nach dem in Abb. 1.2 dargestellten Prinzip. Die dazugehörige Pulssequenz ist in Abb. 3.16 abgebildet. Zu Beginn wurde ein selektiver $\alpha_1 = \pi/2$ -Puls auf einen der Kernspin-Übergänge angewendet, der eine ähnliche Wirkung wie eine Hadamard-Transformation auf das Spinsystem ausübt. Direkt danach wurde durch einen selektiven $\beta_1 = \pi$ -Puls auf einem Elektronenspin-Übergang ein CNOT-Gatter verwirklicht. Dabei wurden in Abhängigkeit von dem pseudoreinen Ausgangszustand und den verwendeten Übergängen die verschränkten Zustände Ψ^\pm und Φ^\pm erzeugt. Für die Präparation der Ψ^\pm -Zustände wurde ausgehend vom pseudoreinen Zustand ρ_{P10} ein Puls mit Drehwinkel $\alpha_0 = \pi/2$ auf dem Übergang $7 \leftrightarrow 8$ angewendet, auf den sofort ein Puls mit Drehwinkel $\beta_1 = \pi$ auf den Übergängen zu $m_I = -1/2$ folgte (s. Abb. 3.16). Die dadurch realisierten unitären Transformationen führen zu dem Zustand

$$\rho_{P\Psi^\pm}^{27} = U_{\pm}^{27} \rho_{P10} (U_{\pm}^{27})^\dagger \quad \text{mit} \quad U_{\pm}^{27} = P_y^-(\mp\pi) P_y^{78}(+\pi/2). \quad (3.47)$$

Unter idealen unitären Transformationen lautet damit der Zustand in der Basis der

Zeeman-Zustände

$$\rho_{\text{P}\Psi^\pm}^{27} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \pm\frac{1}{2} & \mathbf{0} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{6} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ \mathbf{0} & \pm\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad (3.48)$$

wobei die fett hervorgehobenen Elemente wiederum zu dem Zwei-Qubit-Subsystem der Elektronenspin-Zustände $m_S = \pm 3/2$ gehören, für dessen Dichtematrix sich somit

$$\rho_{\Psi^\pm} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \pm\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \pm\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

ergibt.

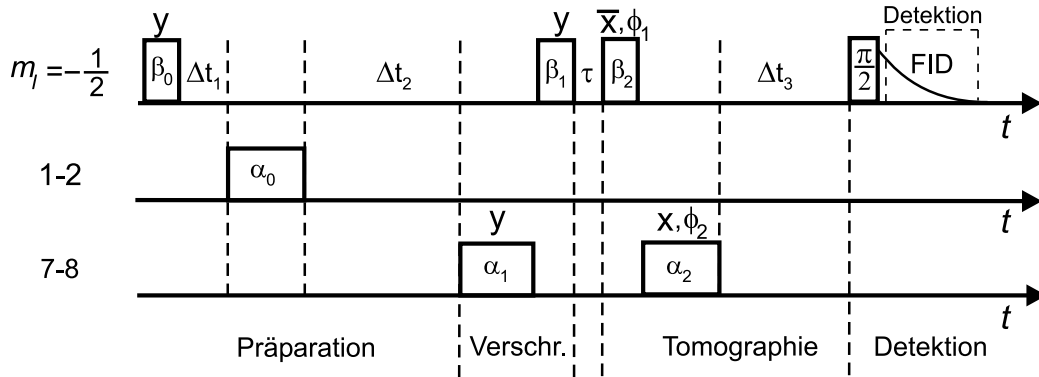


Abbildung 3.16: Pulssequenz zur Präparation und Detektion des pseudoverschränkten Zustands $\rho_{\text{P}\Psi^-}^{27}$ in $^{15}\text{N}@C_{60}$. Nach Präparation des pseudoreinen Zustands werden unitäre Transformationen zur Präparation und Tomographie des verschränkten Zustands angewendet. Für den Nachweis der verschränkten Zustände wird wiederum ihre spezifische Abhängigkeit von den Phasen ϕ_1 und ϕ_2 der Detektionspulse ausgenutzt. Am Ende wird ein FID eines ESR-Übergangs als Messsignal ausgelesen. Die Wartezeiten zwischen den Pulsen betragen: $\Delta t_1 = 5 \mu\text{s}$, $\Delta t_2 = 100 \mu\text{s}$, $\Delta t_3 = 150 \mu\text{s}$ und $\tau = 40 \text{ ns}$.

Die so erzeugte Dichtematrix $\rho_{\text{P}\Psi^\pm}^{27}$ stimmt fast mit $\rho_{\Psi^\pm}^{27}$ nach Gl. (3.46) überein. Der einzige Unterschied besteht in zusätzlichen Diagonalelementen außerhalb des Zwei-Qubit-Subsystems, die die Besetzung der Zustände $m_S = \pm 1/2$ beschreiben. Diese Elemente würden nicht auftreten, wenn der verwendete pseudoreine Zustand ebenfalls keine Diagonalelemente außerhalb des Subsystems aufweisen würde. Wie im letzten Abschnitt erläutert, ist dies jedoch experimentell nur schwer realisierbar.

Innerhalb des Zwei-Qubit-Subsystems konnte hiermit jedoch die gewünschte Struktur von Zuständen Ψ^\pm zweier Qubits erzeugt werden (vgl. Gl. (2.55)). Die Frage stellt sich nun, inwieweit die zusätzlich erzeugten Diagonalelemente das Verhalten des Zustands beeinflussen. Wie die folgende Tomographie zeigen wird, wird dadurch das qualitative Verhalten des Zustands nicht wesentlich verändert. So weisen beispielsweise die erzeugten Phaseninterferogramme keine zusätzlichen Frequenzen auf, wie sie von Anregungen aufgrund von weiteren Nichtdiagonalelementen verursacht werden würden. Zur Erzeugung der Φ^\pm -Zustände wurde von dem Zustand $\rho_{\text{P}11}$ ausgegangen. Durch Anwendung eines $\alpha_1 = \pi/2$ -Pulses auf dem Übergang $7 \leftrightarrow 8$, gefolgt von einem $\beta_1 = \pi$ -Puls auf den Übergängen zum Zustand $m_I = +1/2$, erreicht man entsprechend

$$\rho_{\text{P}\Phi^\pm}^{18} = U_{\pm}^{18} \rho_{\text{P}11} (U_{\pm}^{18})^\dagger \quad \text{mit} \quad U_{\pm}^{18} = P_y^+(\pm\pi) P_y^{78}(+\pi/2) \quad (3.50)$$

mit

$$\rho_{\text{P}\Phi^\pm}^{18} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \pm\frac{1}{2} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} \\ 0 & 0 & \frac{1}{6} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \pm\frac{1}{2} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad (3.51)$$

woraus wiederum die Zwei-Qubit-Submatrix

$$\rho_{\Phi^\pm} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & \pm\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \pm\frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}, \quad (3.52)$$

extrahiert werden kann.

Die Pulslängen betragen $1.6 \mu\text{s}$ im Falle des $\pi/2$ -Radiofrequenzpulses und 88 ns für den π -Mikrowellenpuls. Ausgehend von dem jeweiligen pseudoreinen Zustand wurde der verschränkte Zustand somit in ungefähr $1.7 \mu\text{s}$ erreicht. Die Rabi-Frequenz des Mikrowellenpulses betrug dadurch $\nu_1 = 5.7 \text{ MHz}$, wodurch die ESR-Linie mit einer Halbwertsbreite von ca. 1 MHz vollständig angeregt werden konnte. Hierbei durfte jedoch die zweite ESR-Linie im Abstand von $\Delta\nu = 22.08 \text{ MHz}$ nicht mit angeregt werden. Wie eingangs in Gl. (1.17) erwähnt worden ist, benötigt man für eine selektive Einstrahlung idealerweise ein Verhältnis von $\nu_1/\Delta\nu < 1/10$. Obwohl diese Bedingung hier mit $\nu_1/\Delta\nu \approx 1/4$ nur unzureichend erfüllt ist, liegt hier trotzdem eine selektive Anregung vor, da die Pulslänge gerade so gewählt wurde, dass der effektive Drehwinkel der nichtresonanten Anregung der benachbarten Linie ein Vielfaches von 2π betrug. Mit Hilfe von Gl. (1.18) ergibt sich nämlich eine effektive Rabi-Frequenz für die benachbarte ESR-Linie von $\nu_{\text{eff}} = \sqrt{(\nu_1)^2 + (\Delta\nu)^2} = 22.8 \text{ MHz}$, wodurch während der Pulsdauer von 88 ns eine 4π -Rotation verursacht wird.

Die so erzeugten Submatrizen $\rho_{\Psi\pm}$ aus Gl. (3.49) and $\rho_{\Phi\pm}$ aus Gl. (3.52) weisen genau die Struktur der in Gl. (1.6) definierten Bell-Zustände auf. Im nächsten Abschnitt werden die nach dem hier beschriebenen Verfahren experimentell erzeugten Dichtematrizen in einer Dichtematrix-Tomographie analysiert.

3.2.5 Tomographie pseudoverschränkter Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$

Bei der Tomographie der verschränkten Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$ wird im Folgenden ähnlich wie bei der Analyse der verschränkten Zustände der Malonsäure-Radikale vorgegangen. Es werden also wiederum Rabi-Oszillationen zur Bestimmung der Größe der Diagonalelemente der Dichtematrizen mit Phaseninterferogrammen zur Bestimmung der Verhältnisse der Nichtdiagonalelemente kombiniert. Zusätzlich hierzu wird das Verhältnis zwischen Nichtdiagonalelementen und Diagonalelementen ermittelt. Dabei wird sich zeigen, dass der Zerfall der verschränkten Zustände während der Detektion nicht vernachlässigt werden kann. Darum wird ein Modell für die Dekohärenz der verschränkten Zustände während der Pulseinstrahlung eingeführt, mit dem eine Rekonstruktion der Dichtematrizen auf den Zeitpunkt nach der Präparation vorgenommen werden kann.

Abhängigkeit der Zustände von Rotationen um die Quantisierungsachse

Wie zuvor im Fall der Malonsäure dient bei der Tomographie die Abhängigkeit der Quantenzustände von Phasenrotationen der Detektionspulse als eine Art Fingerabdruck für die jeweils angeregten Zustände. In Analogie zu den Seiten 42 ff wird deshalb zunächst das Verhalten von Zuständen innerhalb des Zwei-Qubit-Subsystems $|\pm 3/2 \pm 1/2\rangle \equiv |00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle$ von $^{15}\text{N}@C_{60}$ unter Phasenrotationen um die z -Achse untersucht.

Wendet man Phasenrotationen um den Winkel ϕ_1 und ϕ_2 nach Gl. (2.59) auf einen Überlagerungszustand der ersten Qubits an (Subsystem zu $m_S \pm 3/2$), so erhält man für das direkte Produkt der Zustände

$$\begin{aligned} & (|00\rangle + |10\rangle) (\langle 00| + \langle 10|) \xrightarrow{z\text{-rot.}} (|00\rangle\langle 00| + |10\rangle\langle 10| \\ & + e^{-i3\phi_1}|00\rangle\langle 10| + e^{i3\phi_1}|10\rangle\langle 00|) . \end{aligned} \quad (3.53)$$

Im Vergleich zu einem System mit Elektronenspin $S = 1/2$ nach Gl. (2.61) ergibt sich nun für die $m_S = \pm 3/2$ -Zustände ein Faktor 3 vor dem Phasenwinkel ϕ_1 . Dagegen erhält man für die entsprechende Transformation einer Überlagerung von Zuständen $m_I = \pm 1/2$ des Kernspins, die das zweite Qubit des Subsystems repräsentieren, wie zuvor in Gl. (2.62)

$$\begin{aligned} & (|00\rangle + |01\rangle) (\langle 00| + \langle 01|) \xrightarrow{z\text{-rot.}} (|00\rangle\langle 00| + |01\rangle\langle 01| \\ & + e^{-i\phi_2}|00\rangle\langle 01| + e^{i\phi_2}|01\rangle\langle 00|) . \end{aligned} \quad (3.54)$$

Wendet man dagegen die Phasenrotationen auf die verschränkten Zustände Ψ_{27}^{\pm} und Φ_{18}^{\pm} an, führt dies zu folgendem Verhalten

$$\begin{aligned} & (|01\rangle + |10\rangle) (\langle 01| + \langle 10|) \xrightarrow{z\text{-rot.}} (|01\rangle\langle 01| + |10\rangle\langle 10| \\ & + e^{-i(3\phi_1 - \phi_2)}|01\rangle\langle 10| + e^{i(3\phi_1 - \phi_2)}|10\rangle\langle 01|) \end{aligned} \quad (3.55)$$

$$\begin{aligned} & (|00\rangle + |11\rangle) (\langle 00| + \langle 11|) \xrightarrow{z\text{-rot.}} (|00\rangle\langle 00| + |11\rangle\langle 11| \\ & + e^{-i(3\phi_1 + \phi_2)}|00\rangle\langle 11| + e^{i(3\phi_1 + \phi_2)}|11\rangle\langle 00|) . \end{aligned} \quad (3.56)$$

Superpositionen, die zu verschränkten Zuständen gehören, hängen somit von der Differenz oder der Summe von $3\phi_1$ und ϕ_2 ab, wogegen Überlagerungen einzelner Qubits nur jeweils von einem der Phasenwinkel $3\phi_1$ oder ϕ_2 abhängen. Wie zuvor im Spinsystem der Malonsäure wird dieses Verhalten im Folgenden benützt werden, um zwischen verschiedenen Quantenzuständen unterscheiden zu können.

Um den Grad der experimentell erzeugten Verschränkung messen zu können müssen die verschränkten Zustände wiederum in beobachtbare Zustände transformiert werden. In Analogie zu den Experimenten an Malonsäure auf den Seiten 44 ff, wurden hierzu im Fall der Ψ_{27}^{\pm} -Zustände die unitäre Transformation

$$U_d^{27}(\phi_1, \phi_2) = P_x^{78}(\alpha_2, \phi_2) P_x^{-}(-\beta_2, \phi_1). \quad (3.57)$$

angewendet. Die dazugehörige Pulssequenz ist in Abbildung 3.16 abgebildet. Die Winkel ϕ_1 und ϕ_2 bezeichnen wiederum die Phasen der beiden Detektionspulse. Die Drehwinkel der Pulse lauten im Idealfall $\alpha_2 = \pi/2$ und $\beta_2 = \pi$. Anschließend wird die z -Magnetisierung auf der ESR-Linie zu $m_I = -1/2$ durch einen FID detektiert. Mit dem zu diesen Übergängen gehörenden fiktiven Spin 1/2-Operator $\{-F_z^{-}\}$ ergibt sich schließlich für ideale Drehwinkel der Pulse als Messsignal der verschränkten Zustände mit Dichtematrix $\rho_{P\Psi\pm}^{27}$

$$S_{\Psi}^{\pm}(\phi_1, \phi_2) = \frac{\text{Tr} \left\{ -F_z^{-} U_d^{27} \rho_{P\Psi\pm}^{27} U_d^{27\dagger} \right\}}{\text{Tr} \left\{ (F_z^{-})^2 \right\}} \quad (3.58)$$

$$= \frac{2}{15} \pm \frac{3}{20} \cos(3\phi_1 - \phi_2). \quad (3.59)$$

Die Phasenabhängigkeit $(3\phi_1 - \phi_2)$ ist dabei charakteristisch für die verschränkten Zustände Ψ_{27}^{\pm} . Wie schon im Zusammenhang mit Gl. (3.55) diskutiert worden ist, rührt der Vorfaktor 3 des Winkels ϕ_1 von den verwendeten Niveaus $m_S = \pm 3/2$ her. Zur Detektion der Zustände Φ_{18}^{\pm} wurde die unitäre Transformation

$$U_d^{18}(\phi_1, \phi_2) = P_x^{78}(\alpha_2, \phi_2) P_x^{+}(-\beta_2, \phi_1). \quad (3.60)$$

angewendet. Für ideale Drehwinkel der Pulse $\alpha_2 = \pi/2$ und $\beta_2 = \pi$ erhält man damit als Messsignal

$$S_{\Phi}^{\pm}(\phi_1, \phi_2) = \frac{\text{Tr} \left\{ -F_z^{+} U_d^{18} \rho_{P\Phi\pm}^{18} U_d^{18\dagger} \right\}}{\text{Tr} \left\{ (F_z^{+})^2 \right\}} \quad (3.61)$$

$$= \frac{2}{15} \pm \frac{3}{20} \cos(3\phi_1 + \phi_2), \quad (3.62)$$

wobei nun das Messsignal auf den Übergängen zu $m_I = +1/2$ erzeugt worden ist. In Übereinstimmung mit Gl. (3.56) ergibt sich nun $(3\phi_1 + \phi_2)$ als charakteristische Phasenabhängigkeit für die Φ_{18}^{\pm} -Zustände.

Zur experimentellen Bestimmung der Phasenabhängigkeit wurden wie in den Experimenten an Malonsäure Phaseninterferogramme aufgenommen, deren Zeitspuren

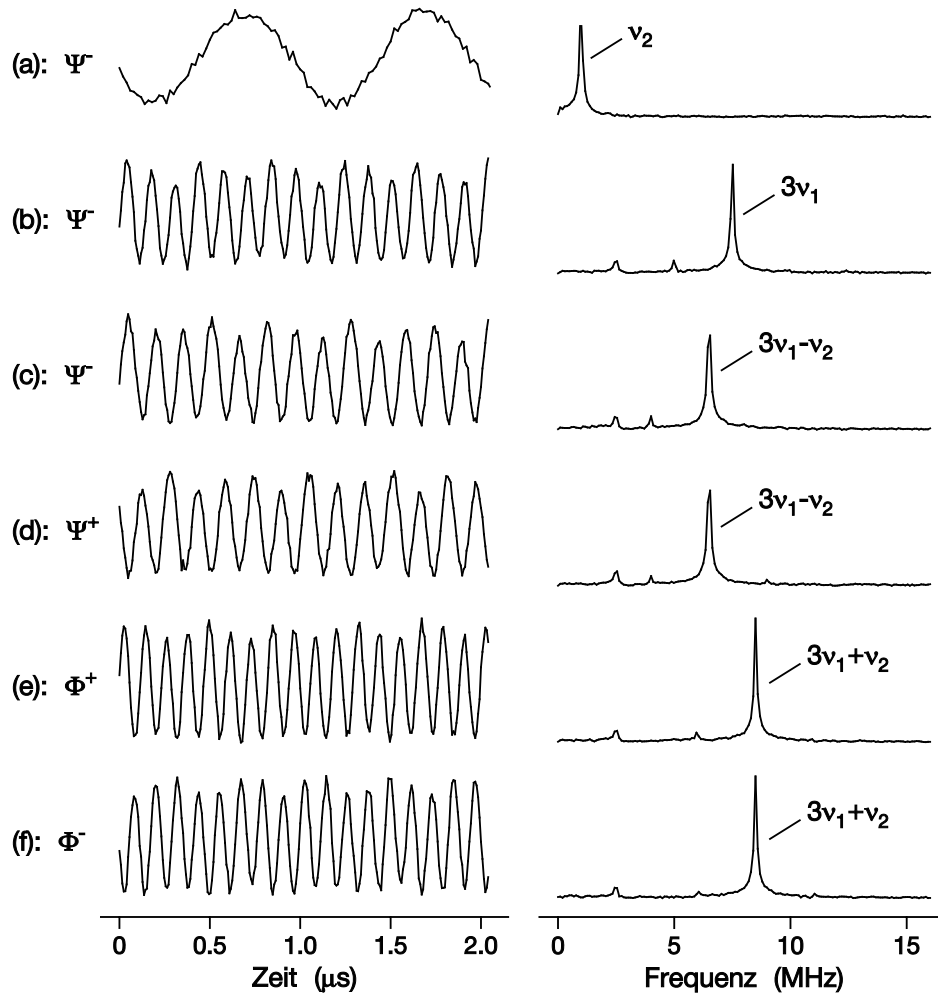


Abbildung 3.17: Links: Phaseninterferogramme der vier Bell-Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$ aufgrund der Pulssequenz in Abb. 3.16. Die Inkrementierungsfrequenzen der Phasen betragen $\nu_1 = 2.5$ MHz und $\nu_2 = 1.0$ MHz. Die Messungen gehören zu $\rho_{\text{P}\Psi^-}^{27}$ (a) bis (c), $\rho_{\text{P}\Psi^+}^{27}$ (d), $\rho_{\text{P}\Phi^+}^{18}$ (e) und $\rho_{\text{P}\Phi^-}^{18}$ (f). Bei den ersten beiden Interferogrammen wurde nur ein Phasenwinkel inkrementiert: (a): Inkrementierung von ϕ_2 , (b): Inkrementierung von ϕ_1 . In den Phaseninterferogrammen (c) bis (f) wurden beide Phasenwinkel ϕ_1 und ϕ_2 gleichzeitig inkrementiert. Rechts: Dazugehörige Leistungsspektren nach Fourier-Transformation. Es tritt eine starke Linie bei $3\nu_1 - \nu_2$ für den $\rho_{\text{P}\Psi^\pm}^{27}$ -Zustand und bei $3\nu_1 + \nu_2$ für den $\rho_{\text{P}\Phi^\pm}^{18}$ Zustand auf.

mit den dazugehörigen Fourier-Spektren in Abb. 3.17 abgebildet sind. Wie zuvor wurden dazu beide Phasenwinkel ϕ_1 und ϕ_2 simultan inkrementiert, wodurch sich wiederum ein für die Zustände charakteristischer oszillierender Signalverlauf ergab. Anders als in Abb. 2.13 wurde jedoch kein Verfahren zur Phasenreinigung angewen-

det. Für die Phasenrotationsfrequenzen in Analogie zu Gl. (2.71) und Gl. (2.72) wurde $\nu_1 = 2.5$ MHz und $\nu_2 = 1.0$ MHz gewählt. Die Existenz der verschränkten Zustände zeigt sich dadurch bei den Zuständen $\rho_{\text{P}\Psi_{\pm}}^{27}$ ((c) und (d)) durch eine Linie bei der Frequenz $3\nu_1 - \nu_2 = 6.5$ MHz in Übereinstimmung mit Gl. (3.59). Die Zustände $\rho_{\text{P}\Phi_{\pm}}^{18}$ ((e) und (f)) weisen dagegen, wie nach Gl. (3.62) erwartet, eine Linie bei $3\nu_1 + \nu_2 = 8.5$ MHz auf. Als Referenz hierzu sind in den ersten beiden Messungen noch Phaseninterferogramme auf den Zustand $\rho_{\text{P}\Psi_{\pm}}^{27}$ angewendet worden, bei denen jeweils nur einer der Phasenwinkel ϕ_1 und ϕ_2 inkrementiert worden sind, wodurch sich eine Linie bei $3\nu_1$ (b) und ν_2 (a) ergibt.

Die zusätzlichen schwachen Linien bei ν_1 und $2\nu_1 - \nu_2$ rühren von Pulsfehlern her. Es lässt sich zeigen, dass das Verhältnis der Linien bei $2\nu_1 \mp \nu_2$ und $3\nu_1 \mp \nu_2$ nur von der Abweichung ϵ_{β} des Rotationswinkels β_1 von π abhängt

$$\left| \frac{A(2\nu_1 \mp \nu_2)}{A(3\nu_1 \mp \nu_2)} \right| \approx 24 \frac{\epsilon_{\beta}^2}{(16 - 21\epsilon_{\beta}^2)} \quad \text{mit} \quad \epsilon_{\beta} = \beta_1 - \pi, \quad (3.63)$$

worin Terme bis zur zweiten Ordnung in ϵ_{β} berücksichtigt wurden. Außerdem wurde dabei für die Präparations- sowie die Detektionspulse in Abb. 3.16 angenommen, dass beide die gleichen Drehwinkel besitzen, d.h. $\beta_1 = \beta_2$ sowie $\alpha_1 = \alpha_2$ gilt. Dies ist möglich, weil jeweils beide Pulse technisch auf die gleiche Weise erzeugt worden sind, und somit gleiche Amplitude, Dauer und Frequenz aufweisen. Gleichung (3.63) dient im Folgenden zur Abschätzung der Genauigkeit des ESR-Präparationspulses mit Drehwinkel β_1 .

In Abb. 3.18 sind Fourier-Transformationen von Phaseninterferogrammen des Zustands $\rho_{\text{P}\Psi_{-}}^{27}$ in Abhängigkeit von ϵ_{β} abgebildet. Wie man sieht durchläuft das Verhältnis $A(2\nu_1 - \nu_2)/A(3\nu_1 - \nu_2)$ bei $\beta_1 = \pi$ ein Minimum, ohne jedoch den Wert Null anzunehmen. Dies drückt aus, dass ein perfekter π -Puls nicht möglich ist, da Inhomogenitäten des Mikrowellenfeldes eine vollständige Inversion verhindern. Die schwachen Linien in Abb. 3.17 bei $2\phi_1 \mp \phi_2$ rühren deswegen von einer Verteilung von Drehwinkeln her, die sowohl positive als auch negative Abweichungen ϵ_{β} mit beinhalten. Mit Hilfe von Gl. (3.63) lässt sich hierfür der Betrag der mittleren Abweichung $\bar{\epsilon}_{\beta}$ von den idealen Rotationswinkeln abschätzen

$$\bar{\epsilon}_{\beta}^{\Psi^{-}} = 0.23, \quad \bar{\epsilon}_{\beta}^{\Psi^{+}} = 0.22, \quad \bar{\epsilon}_{\beta}^{\Phi^{+}} = 0.20 \quad \text{und} \quad \bar{\epsilon}_{\beta}^{\Phi^{-}} = 0.17. \quad (3.64)$$

Kleinere Abweichungen könnten durch ein homogeneres Mikrowellenfeld bzw. durch eine kleinere Probe erreicht werden. Diese mittleren Fehler werden im Folgenden bei der Einschätzung der Präzision der experimentell erzeugten verschränkten Zustände mit berücksichtigt werden.

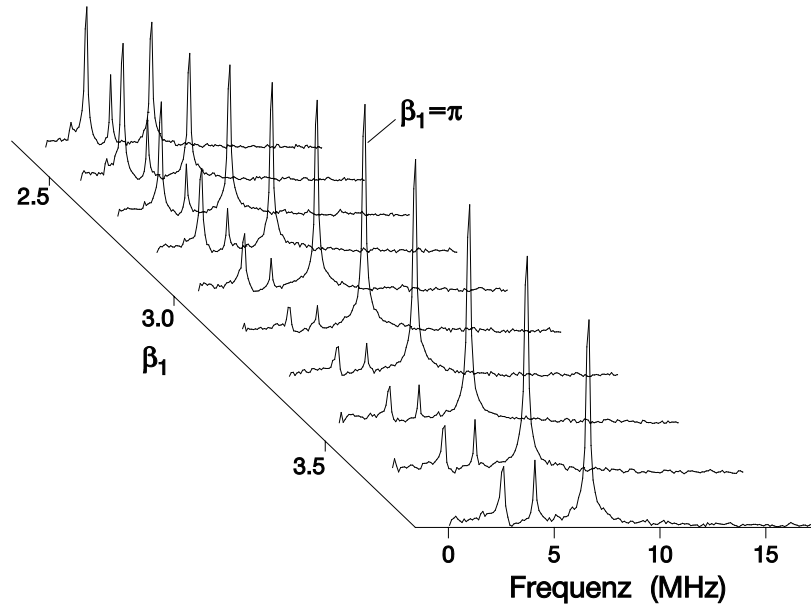


Abbildung 3.18: Fourier-Spektren von Phaseninterferogrammen des Zustands $\rho_{P\Psi-}^{27}$ für verschiedene Winkel β_1 . Bei $\beta_1 = \pi$ durchläuft die Höhe der Linien bei $\nu_1 = 2.5$ MHz und $2\nu_1 - \nu_2 = 4$ MHz ein Minimum und die Linie zur charakteristischen Frequenz $3\nu_1 - \nu_2 = 6.5$ MHz ein Maximum.

Rabi-Oszillationen zur Bestimmung der effektiven Drehwinkel der Pulse

Die Tomographie der Diagonalelemente der verschränkten Zustände erfolgte wiederum mit Hilfe von Rabi-Oszillationen. Die experimentellen Resultate sind in Abb. 3.19 für die Zustände $\rho_{P\Psi\mp}^{27}$ und 3.20 für die Zustände $\rho_{P\Phi\pm}^{18}$ abgebildet. Wie bei der Tomographie der pseudoreinen Zustände wurde hierzu jeweils eine Rabi-Oszillation auf einem Elektronenspin-Übergang zusammen mit zwei Rabi-Oszillationen auf den Kernspin-Übergängen $1 \leftrightarrow 2$ und $7 \leftrightarrow 8$ kombiniert. Vor Anwendung der Rabi-Oszillationen wurde $100 \mu\text{s}$ gewartet, um transiente Signale der Nichtdiagonalelemente zerfallen zu lassen. Die Amplituden der Oszillationen wurden mit den bekannten Amplituden des Boltzmann-Zustands und der pseudoreinen Zustände aus Abb. 3.13 und Abb. 3.14 kalibriert.

Die Bestimmung der Diagonalelemente erfolgte wie im Fall der pseudoreinen Zustände durch Anpassung der Drehwinkel der Präparationspulse an die gemessenen Amplituden der Rabi-Oszillationen. In den dadurch erhaltenen Abweichungen von den idealen Drehwinkeln sind wiederum neben unvermeidlichen Fehlern bei der Einstellung der Pulse auch systematische Fehler wie die Inhomogenität der Hochfrequenzfelder effektiv mit berücksichtigt. Eine numerische Analyse ergab, dass die Amplituden der Rabi-

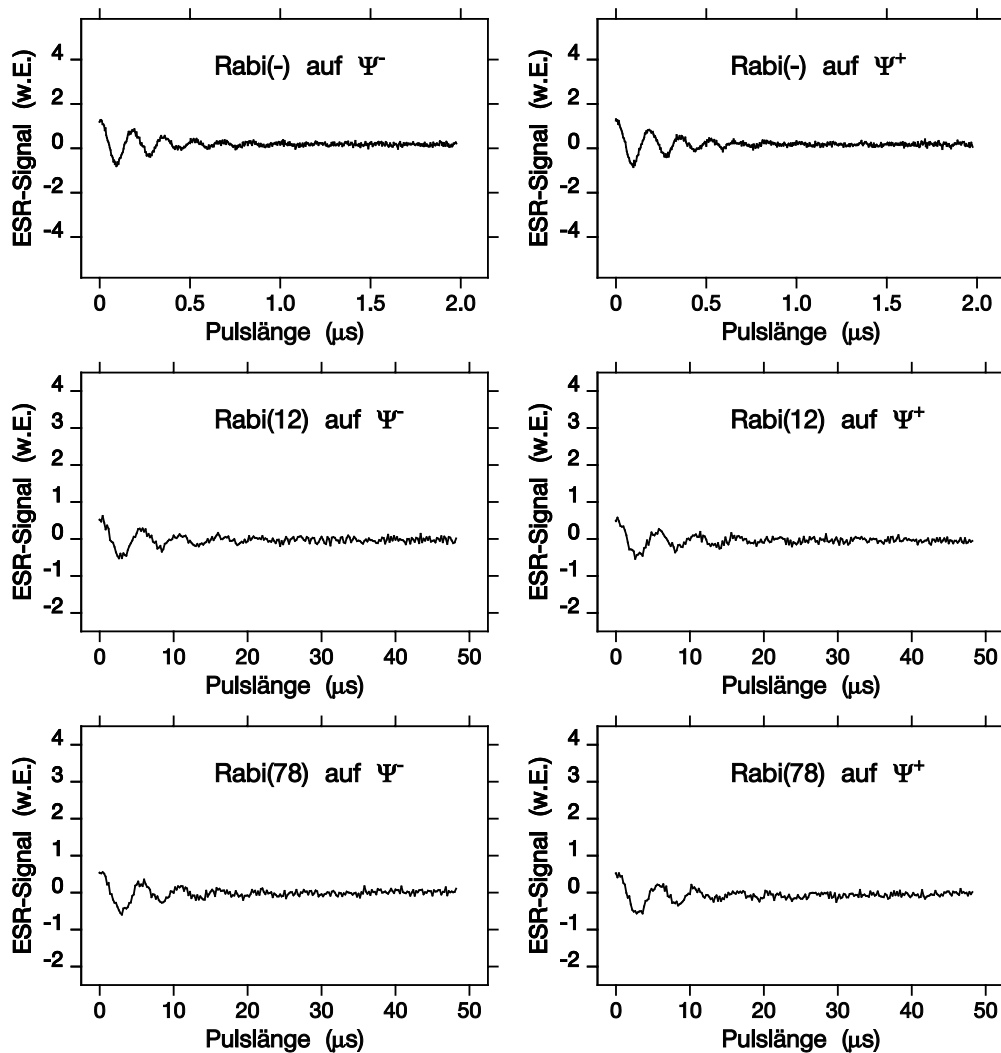


Abbildung 3.19: Rabi-Oszillationen zur Bestimmung der Diagonalelemente der verschränkten Zustände $\rho_{P\Psi^-}^{27}$ (linke Spalte) und $\rho_{P\Psi^+}^{27}$ (rechte Spalte) auf den ESR-Übergängen zu $m_I = -1/2$ (oben), NMR-Übergang $1 \leftrightarrow 2$ (Mitte) und NMR-Übergang $7 \leftrightarrow 8$ (unten). Die Darstellung der Amplituden erfolgte maßstäblich zu den Messungen in Abb. 3.13.

Oszillationen des Zustands $\rho_{P\Psi^-}^{27}$ mit den effektiven Drehwinkeln $\alpha_1^- = 86.6^\circ$ (Abb. 3.19 oben links), $\alpha_1^{12} = 86.8^\circ$ (Abb. 3.19 Mitte links) und $\alpha_1^{78} = 88.7^\circ$ (Abb. 3.19 unten links) erklärt werden können. Hierbei wurde die mittlere Abweichung $\bar{\epsilon}_\beta^{\Psi^-}$ des Drehwinkels β_1 nach Gl. (3.64) mit berücksichtigt. Dies ist möglich, da ϵ_β nur mit geraden Potenzen in die Gleichungen eingeht. Weil alle drei Messwerte gleich empfindlich auf experimentelle Fehler reagieren wurde der Mittelwert gebildet

$$\alpha_1^{\Psi^-} = \frac{1}{3} (\alpha_1^- + \alpha_1^{12} + \alpha_1^{78}) = 87.4^\circ. \quad (3.65)$$

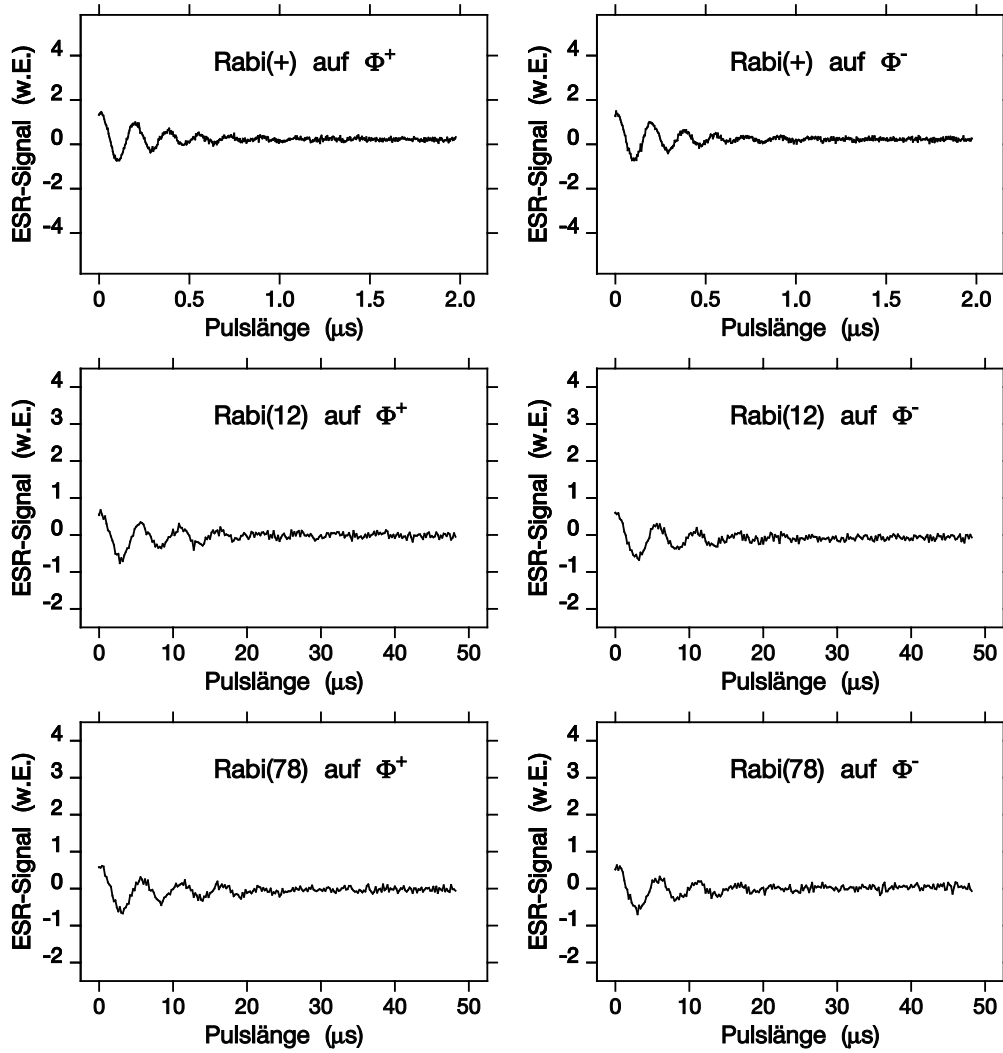


Abbildung 3.20: Rabi-Oszillationen zur Bestimmung der Diagonalelemente der verschränkten Zustände $\rho_{P\Phi^+}^{18}$ (linke Spalte) und $\rho_{P\Phi^-}^{18}$ (rechte Spalte) auf den ESR-Übergängen zu $m_I = +1/2$ (oben), NMR-Übergang $1 \leftrightarrow 2$ (Mitte) und NMR-Übergang $7 \leftrightarrow 8$ (unten). Die Darstellung der Amplituden erfolgte maßstäblich zu den Messungen in Abb. 3.14.

Für die anderen Bell-Zustände ergab sich entsprechend $\alpha_1^{\Psi^+} = 87.0^\circ$, $\alpha_1^{\Phi^+} = 88.4^\circ$ und $\alpha_1^{\Phi^-} = 88.2^\circ$. Ausgehend von den experimentellen Resultaten für die pseudoreinen Zustände ρ_{P10} und ρ_{P11} aus Abb. 3.15 lassen sich schließlich mit den jeweiligen Werten für α_1 und $\bar{\epsilon}_\beta$ die Diagonalelemente der Dichtematrizen der verschränkten Zustände berechnen

$$\text{diag}(\rho_{P\Psi^-}^{27}) = \left\{ -0.01, 0.47, 0, 0.19, \frac{1}{2}, 0.31, 0.52, 0.02 \right\} \quad (3.66)$$

$$\text{diag}(\rho_{P\Psi+}^{27}) = \left\{ -\mathbf{0.01}, \mathbf{0.46}, 0, 0.19, \frac{1}{2}, 0.31, \mathbf{0.53}, \mathbf{0.02} \right\} \quad (3.67)$$

$$\text{diag}(\rho_{P\Phi+}^{18}) = \left\{ \mathbf{0.48}, \mathbf{0.00}, 0.18, 0, 0.32, \frac{1}{2}, \mathbf{0.01}, \mathbf{0.52} \right\} \quad (3.68)$$

$$\text{diag}(\rho_{P\Phi-}^{18}) = \left\{ \mathbf{0.48}, \mathbf{0.00}, 0.18, 0, 0.32, \frac{1}{2}, \mathbf{0.00}, \mathbf{0.52} \right\}. \quad (3.69)$$

Die Elemente der Subsystem-Matrizen $\rho_{\Psi\pm}$ und $\rho_{\Phi\pm}$ sind wiederum fett hervorgehoben. Ihr Messfehler wurde kleiner oder gleich ± 0.05 eingeschätzt. Die experimentell bestimmten Diagonalelemente sind in guter Übereinstimmung mit den theoretisch erwarteten Resultaten der Gleichungen (3.48) und (3.51). Elemente, die vom Boltzmann-Zustand herrühren, weil sie durch die Präparationssequenz nicht beeinflusst werden, sind wiederum durch ganze Zahlen oder Brüche angegeben.

Es sei noch angemerkt, dass die hier gewonnenen Ergebnisse von dem Zerfall der Diagonalelemente während der zusätzlichen Wartezeit von 100 μs zwischen Präparation und Detektion beeinflusst werden. Für die dazugehörige Zerfallskonstante wurde 2.60 ms gemessen, woraus sich während der Wartezeit ein Zerfall von ca. 4% ergibt. Der daraus für die Diagonalelemente resultierende Fehler wurde innerhalb des Messfehlers mit berücksichtigt.

Durch die experimentelle Bestimmung der Drehwinkel α_1 und $\beta_1 = \pi + \epsilon_\beta$ der Pulse der Präparationssequenz sind alle unitären Transformationen zur Erzeugung der verschränkten Zustände bekannt. Mit diesem Wissen ließen sich im Prinzip auch die Nichtdiagonalelemente berechnen. Dabei wird jedoch ein möglicher Zerfall des Zustands, der eine zusätzliche nichtunitäre Transformation darstellt, nicht mit berücksichtigt. Deswegen wurden noch weitere Messungen vorgenommen, mit denen das tatsächliche Verhältnis der Nichtdiagonalelemente zu den Diagonalelementen bestimmt werden konnte.

Verhältnis zwischen Diagonal- und Nichtdiagonalelementen

Hierzu wurde in der Tomographiesequenz nach Abb. 3.16 der Drehwinkel α_2 des NMR-Detektionspulses auf dem Übergang $7 \leftrightarrow 8$ für verschiedene Werte des Phasenwinkels ϕ_1 des ESR-Detektionspulses bei konstantem Winkel ϕ_2 des NMR-Detektionspulses inkrementiert. Es ergibt sich dadurch wiederum jeweils ein zerfallender oszillierender Signalverlauf ähnlich wie bei den bisherigen Rabi-Oszillationen, wobei aber die Amplituden nun nicht nur von den Diagonalelementen sondern auch von den Nichtdiagonalelementen abhängen. Dies liegt daran, dass nun die während der Präparation

erzeugten kohärenten Anregungen mit detektiert werden, weil vor der Detektion keine zusätzliche Wartezeit eingefügt wurde. Nach Fourier-Transformation erhält man Spektren, deren Imaginärteile in Abhängigkeit von ϕ_1 in der jeweils oberen Reihe von Abb. 3.21 und Abb. 3.22 aufgetragen sind.

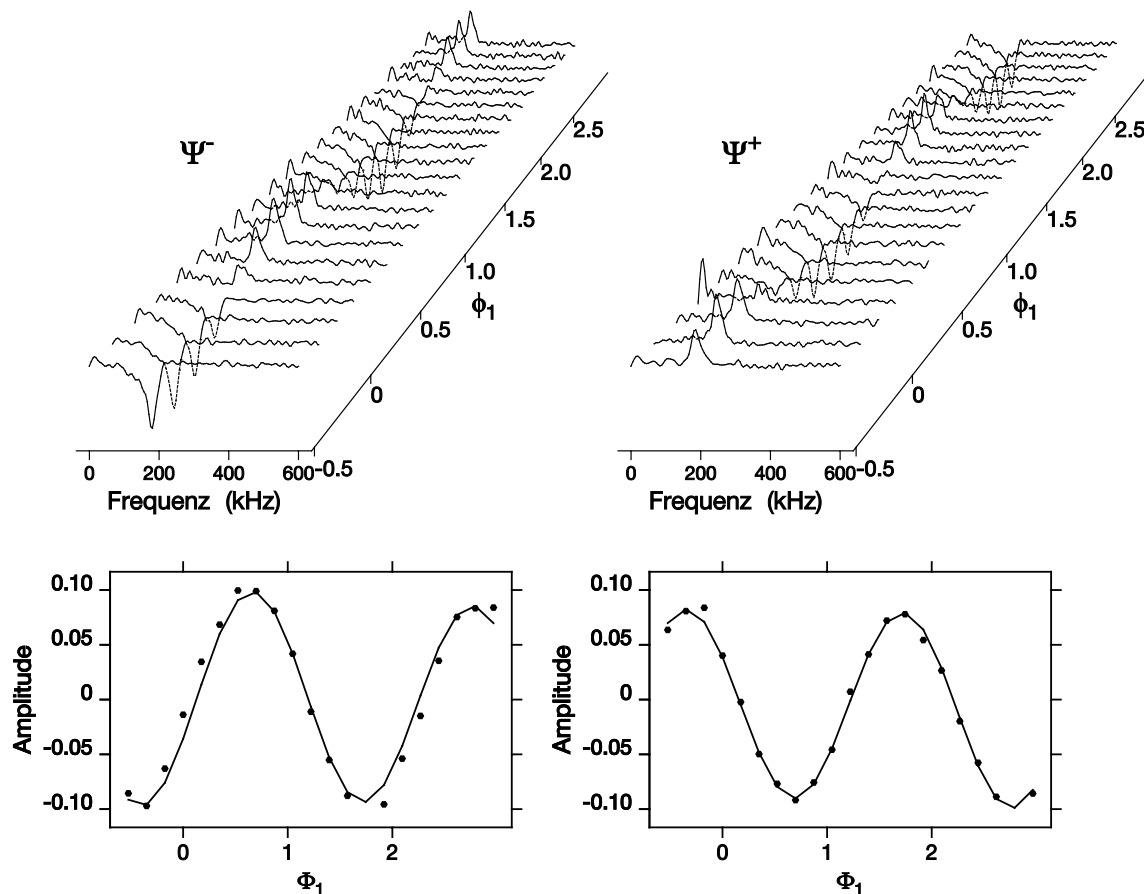


Abbildung 3.21: Oben: Fourier-Transformationen von α_2 -Inkrementierungen für verschiedene Phasenwinkel ϕ_1 des ESR-Detektionspulses angewendet auf $\rho_{P\Psi^-}^{27}$ (links) und $\rho_{P\Psi^+}^{27}$ (rechts). Die den einzelnen Spektren zugrunde liegenden Oszillationen wurden durch Inkrementierung des Winkels α_2 des Detektionspulses auf dem Übergang $7 \leftrightarrow 8$ aufgenommen. Unten: Verlauf der Amplituden der zu den Spektren der oberen Reihe gehörenden Oszillationen in Abhängigkeit von ϕ_1 .

Indem man die dadurch erhaltenen Linien auf die gleiche Weise wie bei den bisherigen Rabi-Oszillationen integriert und die daraus gewonnenen Werte mit den Resultaten des Boltzmann-Zustands und des pseudoreinen Zustands nach Abb. 3.13 und Abb. 3.14 kalibriert, erhält man die in der jeweils unteren Reihe von Abb. 3.21 und Abb. 3.22 dargestellten Verläufe der Amplituden in Abhängigkeit von ϕ_1 .

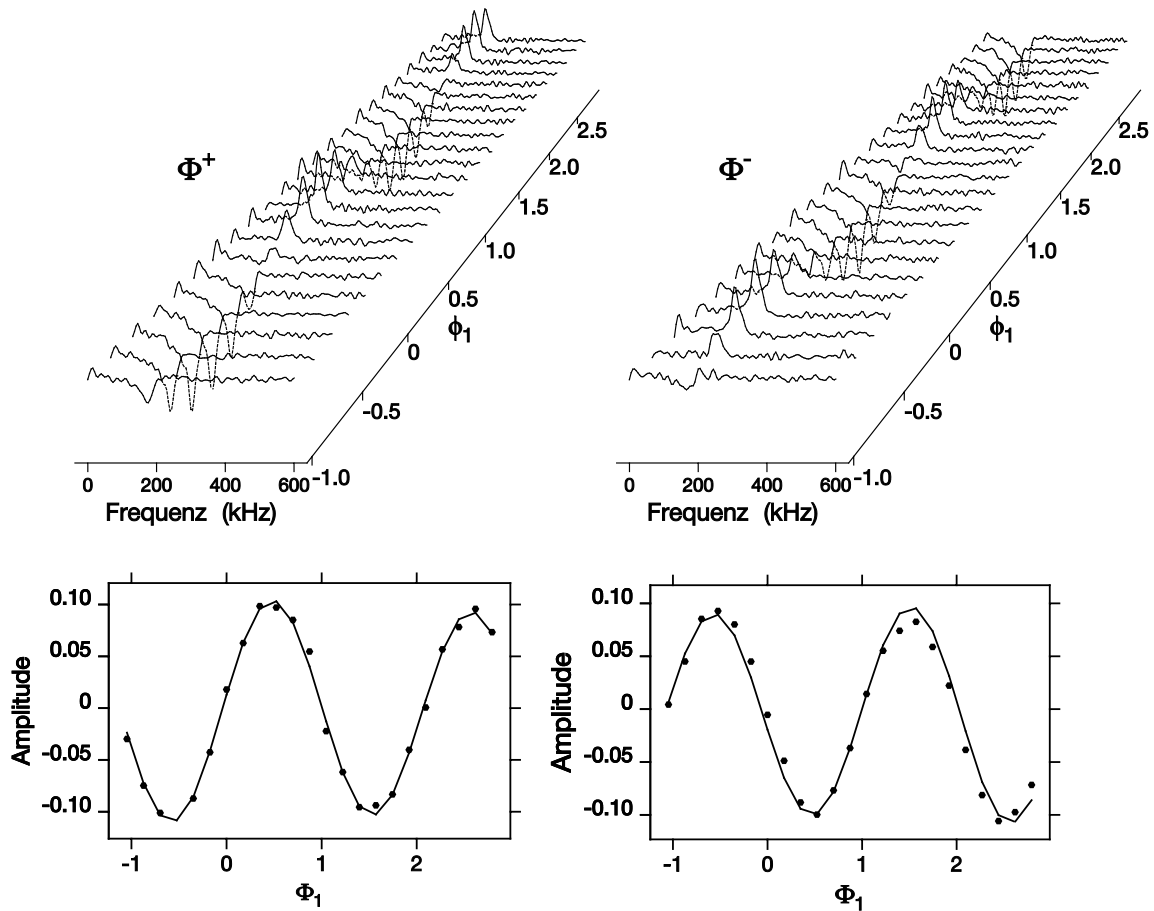


Abbildung 3.22: Oben: Fourier-Transformationen von α_2 -Inkrementierungen für verschiedene Phasenwinkel ϕ_1 des ESR-Detektionspulses angewendet auf $\rho_{P\Phi^+}^{27}$ (links) und $\rho_{P\Phi^-}^{27}$ (rechts). Die den einzelnen Spektren zugrunde liegenden Oszillationen wurden durch Inkrementierung des Winkels α_2 des Detektionspulses auf dem Übergang $7 \leftrightarrow 8$ aufgenommen. Unten: Verlauf der Amplituden der zu den Spektren der oberen Reihe gehörenden Oszillationen in Abhängigkeit von ϕ_1 .

Für den verschränkten Zustand $\rho_{\Psi^-}^{27}$ erwartet man beispielsweise folgenden Signalverlauf für die durch Inkrementierung des Winkels α_2 verursachten Oszillationen

$$S_{\Psi^-}^{\alpha_2} = B + A \cos \alpha_2 + A_{\nu_1} \sin \phi_1 + A_{2\nu_1-\nu_2} \sin \alpha_2 \sin(2\phi_1 - \phi_2) + A_{3\nu_1-\nu_2} \sin \alpha_2 \cos(3\phi_1 - \phi_2), \quad (3.70)$$

worin die Konstanten B , A , A_{ν_1} , $A_{2\nu_1-\nu_2}$ und $A_{3\nu_1-\nu_2}$ von den verwendeten pseudoreinen Zuständen und den Drehwinkeln der Präparationspulse α_1 und β_1 abhängen. Indem man dieses Signal komplex Fourier-transformiert und danach den Imaginärteil auswertet, tragen nur die beiden letzten Terme mit “ $\sin \alpha_2$ “ bei. Der dazugehörige

Amplitudenverlauf in den unteren Reihen von Abb. 3.21 und Abb. 3.22 stellt somit eine Überlagerung der beiden letzten Terme in Gl. (3.70) mit den Amplituden $A_{2\nu_1-\nu_2}$ und $A_{3\nu_1-\nu_2}$ dar. Der wesentlich kleinere Anteil $A_{2\nu_1-\nu_2}$ verursacht dabei eine leichte Modulation, die von Pulsfehlern herrührt.

Aus dem Amplitudenverlauf lassen sich somit durch eine Anpassung nach Gl. (3.70) die beiden Parameter $A_{2\nu_1-\nu_2}$ und $A_{3\nu_1-\nu_2}$ im Prinzip bestimmen. Hierfür wäre aber ein wesentlich längerer als der hier gemessene Signalverlauf mit mehreren Perioden nötig. Da die jeweilige Dauer der vier in Abb. 3.21 und Abb. 3.22 abgebildeten Sätze von Messungen schon ca. 18 h betrug, war dies jedoch innerhalb der bei kontinuierlicher Kühlung zur Verfügung stehenden Messzeit nicht realisierbar. Man kann dieses Problem jedoch umgehen, indem man bedenkt dass das Verhältnis von $A_{2\nu_1-\nu_2}$ und $A_{3\nu_1-\nu_2}$ schon in Gl. (3.63) im Zusammenhang mit den zuvor diskutierten Phaseninterferogrammen bestimmt worden ist. Unter Berücksichtigung dieses Verhältnisses lässt sich der noch unbekannte Parameter $A_{3\nu_1-\nu_2}$ durch die in Abb. 3.21 dargestellte Anpassung des Amplitudenverlaufs ermitteln. Die auf diese Weise für die vier Bell-Zustände bestimmten Werte lauten

$$\Psi^- : A_{3\nu_1-\nu_2} = 0.092 \pm 0.01 ; \quad \Psi^+ : A_{3\nu_1-\nu_2} = 0.091 \pm 0.01 \quad (3.71)$$

$$\Phi^+ : A_{3\nu_1+\nu_2} = 0.101 \pm 0.01 ; \quad \Phi^- : A_{3\nu_1+\nu_2} = 0.099 \pm 0.01 , \quad (3.72)$$

wobei bei den Φ^\pm -Zuständen entsprechend das Verhältnis $A_{2\nu_1+\nu_2}/A_{3\nu_1+\nu_2}$ nach Gl. (3.63) berücksichtigt worden ist.

Mit diesen Resultaten lassen sich die charakteristischen Nichtdiagonalelemente $r_{27} = r_{72}$ der verschränkten Zustände $\rho_{\Psi^\pm}^{27}$ sowie $r_{18} = r_{81}$ der verschränkten Zustände $\rho_{\Phi^\pm}^{18}$ bestimmen. Es gelten nämlich die folgenden Zusammenhänge

$$\Psi^\pm : A_{3\nu_1-\nu_2} = \pm \frac{3}{10} r_{27} \left(\cos \left(\frac{\epsilon_\beta}{2} \right) \right)^3 \quad (3.73)$$

$$\Phi^\pm : A_{3\nu_1+\nu_2} = \pm \frac{3}{10} r_{18} \left(\cos \left(\frac{\epsilon_\beta}{2} \right) \right)^3 , \quad (3.74)$$

woraus sich unter Berücksichtigung von Gl. (3.64)

$$\Psi^- : r_{27} = r_{72} = -0.31 \pm 0.04 ; \quad \Psi^+ : r_{27} = r_{72} = +0.31 \pm 0.04 \quad (3.75)$$

$$\Phi^+ : r_{18} = r_{81} = +0.34 \pm 0.04 ; \quad \Phi^- : r_{18} = r_{81} = -0.33 \pm 0.04 \quad (3.76)$$

ergibt. Im Vergleich mit den theoretisch erwarteten Resultaten

$$\Psi^- : r_{27}^{\text{th}} = r_{72}^{\text{th}} = -0.49 ; \quad \Psi^+ : r_{27}^{\text{th}} = r_{72}^{\text{th}} = +0.49 \quad (3.77)$$

$$\Phi^+ : r_{18}^{\text{th}} = r_{81}^{\text{th}} = +0.49 ; \quad \Phi^- : r_{18}^{\text{th}} = r_{81}^{\text{th}} = -0.49 , \quad (3.78)$$

die unter Benutzung der experimentell gewonnenen Ergebnisse für α_1 und β_1 vom jeweiligen Boltzmann-Zustand ausgehend berechnet worden sind, fallen diese Werte um bis zu 37 % kleiner aus. Der Grund für den Rückgang liegt in der Dekohärenz der verschränkten Zustände während der Präparation und der darauf folgenden Tomographie.

3.2.6 Dekohärenz der verschränkten Zustände

Die Nichtdiagonalelemente einer Dichtematrix eines quantenmechanischen Zustands beschreiben die kohärenten Anregungen des dazugehörigen Systems. Der Zerfall dieser kohärenten Anregungen wird als Dekohärenz bezeichnet.

Um den Verlauf der Dekohärenz während der Präparation und Tomographie der verschränkten Zustände besser veranschaulichen zu können wurde der zentrale Teil der Pulssequenz von Abb. 3.16 in Abb. 3.23 noch einmal separat dargestellt.

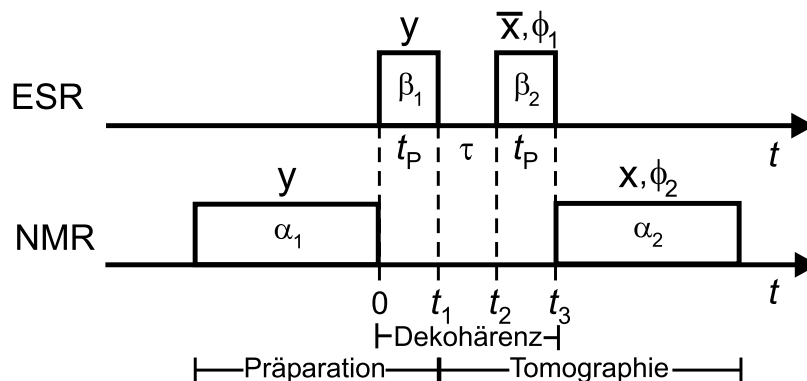


Abbildung 3.23: Mittlerer Teil der Pulssequenz von Abb. 3.16 zur Veranschaulichung der Dekohärenz der verschränkten Zustände. Der Zerfall der verschränkten Zustände kann in drei Zeitabschnitte eingeteilt werden: $0 \rightarrow t_1$: Zerfall während des ESR-Präparationspulses mit $t_p = 88$ ns; $t_1 \rightarrow t_2$: Freier Zerfall während der Wartezeit $\tau = 40$ ns; $t_2 \rightarrow t_3$: Zerfall während des ESR-Detektionspulses. Demgegenüber kann die Dekohärenz während der NMR-Pulse vernachlässigt werden.

Zur Bestimmung des freien Zerfalls der verschränkten Zustände wurde der zeitliche Abstand $t_2 - t_1 = \tau$ zwischen Präparations- und Tomographiesequenz in Schritten vergrößert, wobei proportional hierzu die Phasen der Detektionspulse ϕ_1 und ϕ_2 unabhängig voneinander inkrementiert wurden (TPPI, vgl. Seite 68f). Die daraus resultierenden Zerfälle der vier Bell-Zustände sind in in Abb. 3.24 abgebildet. In Analogie zu den Phaseninterferogrammen in Abb. 3.17 sind die Messungen im wesentlichen mit

den charakteristischen Frequenzen $3\nu_1 - \nu_2$ bzw. $3\nu_1 + \nu_2$ des jeweiligen verschränkten Zustands moduliert. Wie bei den Phaseninterferogrammen treten durch Pulsfehler noch zusätzliche Verunreinigungen bei den Frequenzen ν_1 und $2\nu_1 \pm \nu_2$ auf. Um die Dekohärenz der verschränkten Zustände separat untersuchen zu können, wurden diese Beiträge eliminiert, indem deren Antisymmetrie bezüglich Phasenverschiebungen um 180° ausgenutzt wurde. Genau wie bei der Phasenreinigung der verschränkten Zustände in Malonsäure nach Abb. 2.12 wurden dafür Messungen mit und ohne zusätzliche 180° -Phasenverschiebung der Präparationspulse addiert. Die dadurch erhaltenen Signalverläufe (mittlere und untere Reihe in Abb. 3.24) beinhalten nur noch die Dekohärenz der pseudoverschränkten Zustände.

Durch Analyse der Zerfälle konnten die Zeitkonstanten der Dekohärenz der pseudoverschränkten Zustände bestimmt werden

$$\begin{aligned} T_{\Psi^-} &= (208 \pm 10) \text{ ns}; & T_{\Psi^+} &= (198 \pm 10) \text{ ns} \\ T_{\Phi^+} &= (213 \pm 10) \text{ ns}; & T_{\Phi^-} &= (210 \pm 10) \text{ ns}. \end{aligned} \quad (3.79)$$

Die Zerfallskonstanten stimmen innerhalb des Messfehlers überein, weswegen in Folgenden der Mittelwert $T_{\text{ent}} = 207 \text{ ns}$ für die Dekohärenzzeit aller vier Bell-Zustände verwendet wird.

Die Ursache für die Dekohärenz der verschränkten Zustände liegt wahrscheinlich in einer nicht verschwindenden Feinstrukturwechselwirkung, die durch Störungen des C_{60} Käfigs verursacht wird (vgl. S. 63). Im Folgenden wird hierfür ein einfaches Modell eingeführt. Da die Dekohärenzzeit T_{ent} nicht lang gegenüber der Dauer der ESR-Pulse $t_P = 88 \text{ ns}$ ist, muss dabei die Evolution des Zustands während der ESR-Einstrahlung mit berücksichtigt werden. Kürzere ESR-Pulse waren nicht möglich, da die Anregung der benachbarten ESR-Linie vermieden werden musste (vgl. S. 91). Die viel langsamere Dekohärenz während der NMR-Pulse wird dagegen vernachlässigt (s. Abb. 3.8). Außerdem werden ideale Drehwinkel der Pulse angenommen.

Eine nicht verschwindende Feinstrukturwechselwirkung verursacht eine inhomogene Verteilung von ESR-Übergängen, die durch eine Verteilung von Frequenzabweichungen $\Delta\omega$ von der Larmor-Frequenz des Elektronenspins beschrieben werden kann. Berücksichtigt man die dadurch verursachte zusätzliche Rotation um die z -Achse während der Mikrowelleneinstrahlung, so ergibt sich im Vergleich zu Gl. (3.12) für die selektiven ESR-Pulse auf den Übergängen zu $m_I = \pm 1/2$

$$P_{x;y}^\pm(\pi) = e^{-i t_P (\omega_1 F_{x;y}^\pm + \Delta\omega F_z^\pm)} \quad (3.80)$$

mit der ESR-Rabi-Frequenz $\omega_1 = \pi/t_P$. Durch Anwendung dieser Pulse bei der Präparation erhält man zum Zeitpunkt t_1 d.h. direkt nach der Präparation für die charak-

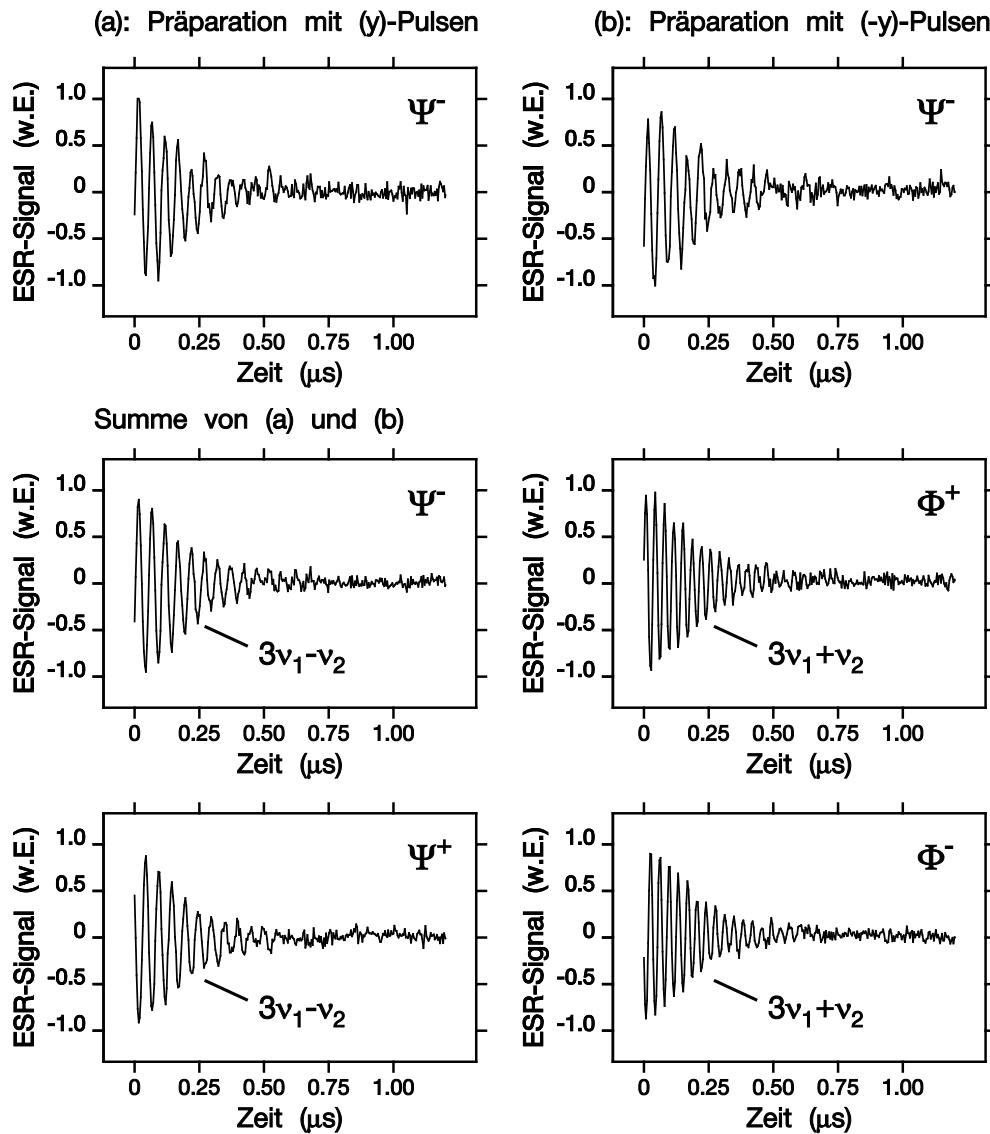


Abbildung 3.24: Zerfall des charakteristischen Elements r_{27} der Zustände $\rho_{P\Psi^-}^{27}$ (Mitte links) und $\rho_{P\Psi^+}^{27}$ (unten links) und des charakteristischen Elements r_{18} der Zustände $\rho_{P\Phi^+}^{18}$ (Mitte rechts) und $\rho_{P\Phi^-}^{18}$ (unten rechts). Die Zerfälle sind durch Doppelresonanz-TPPI mit $\nu_1 = 8.0$ MHz und $\nu_2 = 4.0$ MHz moduliert. Um ungewollte Kohärenzen herauszufiltern, wurde sowohl Zerfälle mit y -Präparationspulsen (oben links) als auch $-y$ -Pulsen (oben rechts) aufgenommen und addiert (Mitte links). Der so erhaltene Zerfall ist nur noch mit der charakteristischen Frequenz $3\nu_1 - \nu_2 = 20$ MHz im Fall von Ψ -Zuständen bzw. mit der Frequenz $3\nu_1 + \nu_2 = 28$ MHz im Fall von Φ -Zuständen moduliert.

teristischen Nichtdiagonalelemente

$$r_{27} = r_{72} = \langle 2 | \rho_{P\Psi^\pm}^{27} | 7 \rangle = \pm \frac{1}{2} \cdot D_P \quad \text{bzw.} \quad r_{18} = r_{81} = \langle 1 | \rho_{P\Phi^\pm}^{18} | 8 \rangle = \pm \frac{1}{2} \cdot D_P \quad (3.81)$$

mit

$$D_P(t_P, \Delta\omega) = \pi^3 \frac{\left(\sin\left(\frac{1}{2}\sqrt{\pi^2 + t_P^2 \Delta\omega^2}\right)\right)^3}{(\pi^2 + t_P^2 \Delta\omega^2)^{\frac{3}{2}}}, \quad (3.82)$$

wobei sich für $\Delta\omega = 0$ $D_P = 1$ ergibt. Um den Zerfall während des ESR-Pulses zu berechnen, muss über alle Abweichungen $\Delta\omega$ integriert werden. Da der Zerfall der verschränkten Zustände näherungsweise monoexponentiell verläuft, wird hierbei eine Lorentz-Verteilung

$$f_L(\Delta\omega) = \frac{\Gamma}{\pi(\Delta\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (3.83)$$

mit $\Gamma = 1/T_2$ angenommen, wobei T_2 die Zerfallszeit eines Elektronenspin-FIDs ist. Nach Abb. 3.9 ergibt sich hierfür $T_2 = 319$ ns. Wie eine der nächsten Rechnungen zeigen wird, sollte außerdem $T_2 = 3/2 \cdot T_{\text{ent}}$ gelten, woraus sich $T_2 = 311$ ns ergibt. Beide Werte stimmen innerhalb des experimentellen Fehlers überein. Das resultierende Integral

$$D_P^I(t_P) = \int_{-\infty}^{\infty} D_P(t_P, \Delta\omega) f_L(\Delta\omega) d\Delta\omega \quad (3.84)$$

ist nicht analytisch lösbar. In Abb. 3.25 ist jedoch die numerische Lösung als Funktion des Verhältnisses t_P/T_2 dargestellt. Wie man erkennt, wird der verschränkte Zustand im Vergleich zum Idealfall nicht vollständig präpariert. Ein Teil der kohärenten Anregung zerfällt schon während der Präparation.

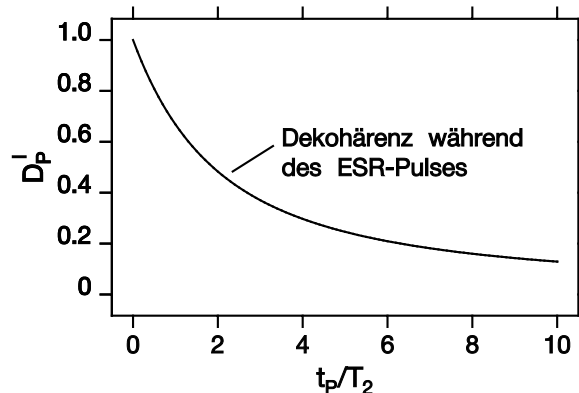


Abbildung 3.25: Zerfallsfaktor D_P^I in Abhängigkeit des Verhältnisses t_P/T_2 . D_P^I beschreibt den Zerfall der verschränkten Zustände während des ESR-Präparationspulses.

Um den Wert der charakteristischen Nichtdiagonalelemente $r_{27} = r_{72}$ bzw. $r_{18} = r_{81}$ direkt nach der Präparation zum Zeitpunkt t_1 aus dem Messsignal rekonstruieren zu können, muss der Zerfall während der Tomographiesequenz bestimmt werden. Die für die Dekohärenz relevanten Zeitabschnitte sind dabei eine technisch notwendige kurze

Wartezeit $t_2 - t_1 = \tau$ sowie ein Puls der endlichen Breite $t_3 - t_2 = t_P$. Ausgehend von den Nichtdiagonalelementen r_{27} bzw. r_{18} in Gl. (3.81) ergibt sich nach der Tomographiesequenz für die Amplitude des Signalanteils mit der jeweiligen charakteristischen Frequenz $3\nu_1 \pm \nu_2$

$$\begin{aligned}\Psi^\pm : A_{3\nu_1 - \nu_2}(\tau, t_P, \Delta\omega) &= \frac{3}{10} r_{27} D_T(\tau, t_P, \Delta\omega) \\ \Phi^\pm : A_{3\nu_1 + \nu_2}(\tau, t_P, \Delta\omega) &= \frac{3}{10} r_{18} D_T(\tau, t_P, \Delta\omega)\end{aligned}\quad (3.85)$$

mit

$$D_T(\tau, t_P, \Delta\omega) = \pi^3 \cos\left(\frac{3}{2}\tau \Delta\omega\right) \frac{\sin\left(\frac{1}{2}\sqrt{\pi^2 + t_P^2} \Delta\omega\right)^3}{(\pi^2 + t_P^2 \Delta\omega^2)^{\frac{3}{2}}}. \quad (3.86)$$

Für $\Delta\omega = 0$ stimmen diese Gleichungen mit den Gleichungen (3.73) und (3.74) überein. Die Berechnungen erfolgten abermals unter Anwendung des Pulses nach Gl. (3.80), wobei während der freien Evolution $\omega_1 = 0$ gesetzt wurde.

Den zur Tomographiesequenz gehörenden Zerfallsfaktor erhält man wiederum, indem man über alle $\Delta\omega$ integriert

$$D_T^I(\tau, t_P) = \int_{-\infty}^{\infty} D_T(\tau, t_P, \Delta\omega) f_L(\Delta\omega) d\Delta\omega. \quad (3.87)$$

Mit $\tau = 40$ ns, $t_P = 88$ ns und $T_2 = 311$ ns ergibt sich $D_T^I = 0.819$. Nach dem hier eingeführten Modell erwartet man also einen Rückgang der kohärenten Anregungen von ca. 18% während der Tomographiesequenz. Ausgehend von den experimentellen Resultaten der zerfallenen Zustände nach den Gleichungen (3.75) und (3.76) lassen sich damit die Nichtdiagonalelemente der verschränkten Zustände zum Zeitpunkt t_1 , d.h. direkt nach der Präparation rekonstruieren

$$\Psi^- : r_{27}^R = r_{72}^R = -0.38 \pm 0.05; \quad \Psi^+ : r_{27}^R = r_{72}^R = +0.38 \pm 0.05 \quad (3.88)$$

$$\Phi^+ : r_{18}^R = r_{81}^R = +0.42 \pm 0.05; \quad \Phi^- : r_{18}^R = r_{81}^R = -0.40 \pm 0.05. \quad (3.89)$$

Im Rahmen des hier eingeführten Modells ergibt sich mit ca. 80% des Idealwertes direkt nach Präparation ein ausreichend hoher Grad an Verschränkung.

Um die quantitativen Aussagen des Modells zu überprüfen wird zum Schluss Dekohärenz während der gesamten Pulssequenz berechnet, indem man die Resultate der Präparation (Gl. (3.81)) und Tomographie (Gl. (3.85)) kombiniert. Man erhält dann für die gemessenen Signalamplituden der Zustände Ψ^\pm und Φ^\pm

$$A_{3\nu_1 \pm \nu_2}^I(\tau, t_P) = \pm \frac{3}{20} \int_{-\infty}^{\infty} D_P(t_P, \Delta\omega) D_T(\tau, t_P, \Delta\omega) f_L(\Delta\omega) d\Delta\omega. \quad (3.90)$$

Unter Berücksichtigung der experimentellen Parameter ergibt sich nun $A_{3\nu_1\pm\nu_2}^I = \pm(3/20) \cdot 0.798$. Nach dem hiesigen Modell erwartet man also einen durch die Dekohärenz verursachten Rückgang des Signals des verschränkten Zustands von ca. 20%. Vergleicht man dies mit dem experimentell bestimmten Werten nach den Gleichungen (3.75) und (3.76), so ergibt sich dort ein Rückgang von ca. 34% gegenüber der theoretisch erwarteten Signalstärke. Aus dem Modell wird also ein langsamerer Zerfall als der beobachtete vorhergesagt. Die Gründe hierfür liegen wahrscheinlich in den starken Vereinfachungen bezüglich der Verteilungsfunktion der Linieninhomogenitäten. Durch Annahme einer einfachen Lorentz-Verteilung wird die komplizierte Struktur des Viel-niveausystems nicht berücksichtigt. Da der Zerfall durch das Modell eher unter- als überschätzt wird, sind andererseits die tatsächlichen charakteristischen Nichtdiagonalelemente nach der Präparation eher noch größer als die in den Gleichungen (3.88) und (3.89) rekonstruierten Werte, die deswegen eine untere Grenze für den Grad der Verschränkung darstellen.

3.2.7 Ergebnisse der Tomographie pseudoverschränkter Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$

Die in den letzten Abschnitten durchgeführte Tomographie der pseudoverschränkten Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$ ermöglicht, die Dichtematrizen aller vier Bell-Zustände nun anzugeben. Die dabei verwendeten Messverfahren werden im Folgenden noch einmal zusammengefasst:

- Die Diagonalelemente r_{jj} ($j = 1 \dots 8$) wurden mit Hilfe von Rabi-Oszillationen bestimmt. Ausgehend von den zuvor bestimmten pseudoreinen Zuständen wurden dazu die Drehwinkel der Präparationspulse an die Amplituden der Oszillationen angepasst. Aus den dabei erhaltenen effektiven Drehwinkeln wurden die Diagonalelemente berechnet (s. Gl. (3.66) bis Gl. (3.69)).
- Zur Bestimmung der charakteristischen Matrixelemente $r_{27}=r_{72}$ der Zustände Ψ^\pm bzw. $r_{18}=r_{81}$ der Zustände Φ^\pm wurden Resultate verschiedener Messungen, bei denen sowohl die Phasen als auch die Drehwinkel der Detektionspulse variiert wurden, kombiniert. Die dabei ermittelten Werte, die durch die Dekohärenz der Zustände während der Tomographiesequenz teilweise reduziert wurden, sind in Gl. (3.75) und Gl. (3.76) angegeben. Im Folgenden werden die daraus auf den Zeitpunkt nach der Präparation rekonstruierten Werte nach Gl. (3.88) und Gl. (3.89) verwendet.

- Ausgehend von den experimentell bestimmten Dichtematrizen pseudoreiner Zustände wurden die restlichen Nichtdiagonalelemente r_{ij} ($i \neq j$, $ij \neq 27, 72$ bzw. $18, 81$) mit Hilfe der in den Rabi-Oszillationen ermittelten effektiven Drehwinkeln der Präparationspulse numerisch berechnet. Diese Elemente, die im Vergleich zu den charakteristischen Nichtdiagonalelementen klein sind, rühren von durch Pulsfehler verursachten zusätzlichen Kohärenzen her. Da durch die Berechnung Anhand von effektiven Drehwinkeln die Dekohärenz dieser Anregungen während der Präparation nicht berücksichtigt wird, stellen die hier angegebenen Werte eine Obergrenze für die tatsächliche Größe dieser Elemente dar.

Die Ergebnisse der Tomographie der verschränkten Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$ lauten somit:

$$\rho_{P\Psi^+}^{27} = \begin{pmatrix} -\mathbf{0.01} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & +\mathbf{0.46} & 0 & \pm 0.06 & 0 & +0.01 & +\mathbf{0.38} & \pm \mathbf{0.00} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \pm 0.06 & 0 & +0.19 & 0 & \pm 0.03 & \pm 0.09 & -0.01 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +0.01 & 0 & \pm 0.03 & 0 & +0.31 & +0.01 & \pm 0.06 \\ \mathbf{0} & +\mathbf{0.38} & 0 & \pm 0.09 & 0 & +0.01 & +\mathbf{0.53} & \pm \mathbf{0.00} \\ \mathbf{0} & \pm \mathbf{0.00} & 0 & -0.01 & 0 & \pm 0.06 & \pm \mathbf{0.00} & +\mathbf{0.02} \end{pmatrix}, \quad (3.91)$$

$$\rho_{P\Psi^-}^{27} = \begin{pmatrix} -\mathbf{0.01} & \mathbf{0} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & +\mathbf{0.47} & 0 & \pm 0.06 & 0 & +0.01 & -\mathbf{0.38} & \pm \mathbf{0.00} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \pm 0.06 & 0 & +0.19 & 0 & \pm 0.03 & \pm 0.10 & -0.01 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +0.01 & 0 & \pm 0.03 & 0 & +0.31 & -0.01 & \pm 0.06 \\ \mathbf{0} & -\mathbf{0.38} & 0 & \pm 0.10 & 0 & -0.01 & +\mathbf{0.52} & \pm \mathbf{0.00} \\ \mathbf{0} & \pm \mathbf{0.00} & 0 & -0.01 & 0 & \pm 0.06 & \pm \mathbf{0.00} & +\mathbf{0.02} \end{pmatrix}, \quad (3.92)$$

$$\rho_{P\Phi^+}^{18} = \begin{pmatrix} +\mathbf{0.48} & \mathbf{0} & \pm 0.05 & 0 & +0.01 & 0 & \pm \mathbf{0.00} & +\mathbf{0.42} \\ \mathbf{0} & +\mathbf{0.00} & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \pm 0.05 & 0 & +0.18 & 0 & \pm 0.03 & 0 & -0.01 & \pm 0.09 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +0.01 & 0 & \pm 0.03 & 0 & +0.32 & 0 & \pm 0.06 & +0.01 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \pm \mathbf{0.00} & \mathbf{0} & -0.01 & 0 & \pm 0.06 & 0 & +\mathbf{0.01} & \pm \mathbf{0.00} \\ +\mathbf{0.42} & \mathbf{0} & \pm 0.09 & 0 & +0.01 & 0 & \pm \mathbf{0.00} & +\mathbf{0.52} \end{pmatrix}, \quad (3.93)$$

und

$$\rho_{P\Phi-}^{18} = \begin{pmatrix} +0.48 & \mathbf{0} & \pm 0.05 & 0 & +0.01 & 0 & \pm 0.00 & -0.40 \\ \mathbf{0} & +0.00 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \pm 0.05 & 0 & +0.18 & 0 & \pm 0.03 & 0 & -0.01 & \pm 0.07 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ +0.01 & 0 & \pm 0.03 & 0 & +0.32 & 0 & \pm 0.05 & -0.01 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ \pm 0.00 & \mathbf{0} & -0.01 & 0 & \pm 0.05 & 0 & +0.00 & \pm 0.00 \\ -0.40 & \mathbf{0} & \pm 0.07 & 0 & -0.01 & 0 & \pm 0.00 & +0.52 \end{pmatrix}. \quad (3.94)$$

Die Matrizen beinhalten Elemente, die von der Präparationssequenz nicht beeinflusst werden und deshalb vom Boltzmann-Zustand herrühren. Solche Beiträge wurden wiederum durch ganze Zahlen oder Brüche dargestellt. Die Werte mit unbestimmten Vorzeichen sind als oberer Grenzwert für den Betrag des jeweiligen Elements aufzufassen. Das Vorzeichen hängt in diesen Fällen nämlich von dem Vorzeichen der Abweichung ϵ_β des ESR-Präparationspulses ab, die aufgrund der Inhomogenität des Mikrowellenfeldes jedoch eine Verteilung von positiven als auch negativen Werten beinhaltet (vgl. S. 95). Die Dichtematrizen sind in Abb. 3.26 noch einmal graphisch dargestellt, wobei Elemente mit unbestimmtem Vorzeichen positiv gezeichnet wurden.

Der experimentelle Fehler für die gemessenen Elemente wurde kleiner oder gleich ± 0.05 eingeschätzt. Für die Güte der Zustände nach Gl. (2.96) erhält man Werte nahe dem Idealwert eins (s. Tab. 3.7).

| | $\rho_{P\Psi+}^{27}$ | $\rho_{P\Psi-}^{27}$ | $\rho_{P\Phi+}^{27}$ | $\rho_{P\Phi-}^{27}$ |
|-----|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| F | 0.98 | 0.98 | 0.99 | 0.99 |

Tabelle 3.7: Güte F der verschränkten Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$ nach Gl. (2.96). Als Referenz dienten die idealen Dichtematrizen nach Gl. (3.48) und Gl. (3.51).

Die Elemente des Subsystems der Zustände $|\pm 3/2 \pm 1/2\rangle$ sind wiederum dunkel hervorgehoben. Für die Bell-Zustände dieses Zwei-Qubit-Subsystems erhält man schließlich

$$\rho_{\Psi+} = \begin{pmatrix} -0.01 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.46 & 0.38 & 0.00 \\ 0 & 0.38 & 0.53 & 0.00 \\ 0 & 0.00 & 0.00 & 0.02 \end{pmatrix} \quad \rho_{\Phi+} = \begin{pmatrix} -0.48 & 0 & 0.00 & 0.42 \\ 0 & 0.00 & 0 & 0 \\ 0.00 & 0 & 0.01 & 0.00 \\ 0.42 & 0 & 0.00 & 0.52 \end{pmatrix} \quad (3.95)$$

$$\rho_{\Psi^-} = \begin{pmatrix} -0.01 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.47 & -0.38 & 0.00 \\ 0 & -0.38 & 0.52 & 0.00 \\ 0 & 0.00 & 0.00 & 0.02 \end{pmatrix} \quad \rho_{\Phi^-} = \begin{pmatrix} 0.48 & 0 & 0 & -0.40 \\ 0 & 0.00 & 0 & 0 \\ 0.00 & 0 & 0.00 & 0.00 \\ -0.40 & 0 & 0.00 & 0.52 \end{pmatrix}. \quad (3.96)$$

Die Resultate geben im Wesentlichen die Struktur der idealen Dichtematrizen der Gleichungen (3.49) und (3.52) wieder. Die Diagonalelemente stimmen dabei innerhalb des Messfehlers mit der theoretischen Erwartung überein, wogegen die charakteristischen Nichtdiagonalelemente gegenüber dem Idealwert $\pm 1/2$ durch die Dekohärenz der verschränkten Zustände reduziert sind. Die Analyse der Dekohärenz ergab eine Zerfallskonstante von $T_{\text{ent}} = 207 \text{ ns}$ (vgl. Gl. (3.79)).

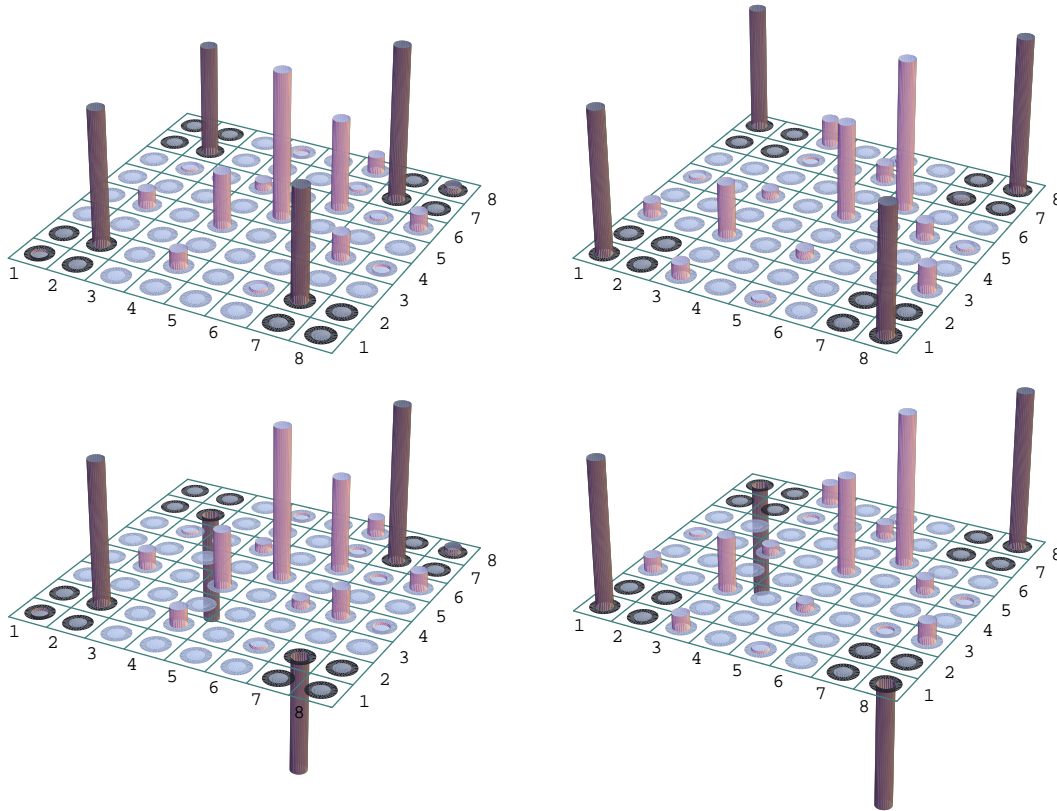


Abbildung 3.26: Graphische Darstellung der experimentell bestimmten Dichtematrizen der pseudoverschränkten Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$. Oben links: $\rho_{\text{P}\Psi^+}^{27}$. Oben rechts: $\rho_{\text{P}\Phi^+}^{18}$. Unten links: $\rho_{\text{P}\Psi^-}^{27}$. Unten rechts: $\rho_{\text{P}\Phi^-}^{18}$. Die zu dem zwei Qubit-Subsystem der Zustände $|\pm 3/2 \pm 1/2\rangle$ gehörenden Elemente sind dunkel hervorgehoben.

3.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde detailliert dargelegt, wie pseudoverschränkte Quantenzustände zwischen gekoppelten Elektronen- und Kernspins durch neuartige experimentelle Verfahren erzeugt und nachgewiesen werden können.

Zunächst wurde am Beispiel des Malonsäure-Radikals die prinzipielle Vorgehensweise für zwei gekoppelte Spins $S = 1/2$ und $I = 1/2$ erläutert. Ziel war es, die vier Bell-Zustände dieses Zwei-Qubit-Systems zu präparieren und danach in einer Dichtematrix-Tomographie quantitativ zu analysieren. Durch die unvollständige Anregung der Übergänge, verursacht durch große Linienbreiten, ergaben sich bei der experimentellen Durchführung jedoch deutliche Abweichungen von dem idealen Verhalten. Nachdem unerwünschte Signalanteile durch Phasenzyklen ausgemittelt wurden, konnte schließlich trotzdem das typische Verhalten der Bell-Zustände beobachtet werden.

Im Anschluss wurde die an dem Malonsäure-Radikal entwickelte Vorgehensweise zur Erzeugung pseudoverschränkter Zustände auf das gekoppelte Spinsystem des endohedralen Fulleren $^{15}\text{N}@C_{60}$ übertragen. Da es sich hierbei jedoch um ein Multi-Qubit-System eines Elektronenspins $S = 3/2$ und eines Kernspins $I = 1/2$ handelt, musste zunächst ein geeignetes Subsystem für die Erzeugung von Zwei-Qubit-Bell-Zuständen definiert werden. Innerhalb dieses Subsystems wurde dann die Präparation der pseudoverschränkten Zustände durchgeführt. Die darauf folgende Tomographie der Zustände wurde auf das Multi-Qubit-System angepasst und weiterentwickelt. Insbesondere wurde die Dekohärenz der verschränkten Zustände mit berücksichtigt. Die dabei gewonnenen Resultate der Dichtematrizen wiesen nur geringe Abweichungen von den idealen Ergebnissen auf, wodurch ein hoher Grad an Pseudoverschränkung nachgewiesen werden konnte. Im Hinblick auf eine technische Realisierung von Quantencomputern haben diese Experimente gezeigt, dass schon ein einzelnes $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Molekül als eine Art Miniprozessor aufgefasst werden kann, in dem einfache Algorithmen durchgeführt werden können. Vorschläge für Quantencomputer, in denen $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Moleküle als Basiseinheit dienen, sollten deswegen zukünftig die Multi-Qubit-Struktur des Quantensystems berücksichtigen.

Im nächsten Kapitel wird untersucht, ob es mit den bisher angewandten experimentellen Methoden möglich ist, nicht nur pseudoverschränkte Zustände sondern auch verschränkte Zustände zu präparieren.

Kapitel 4

Die Quantengrenze

Die magnetische Resonanz ist die bis heute erfolgreichste experimentelle Methode auf dem Gebiet des Quantencomputings. Trotzdem ist sie umstritten, da nicht klar ist, ob es sich bei den hierbei durchgeführten Algorithmen um tatsächliche Quantenrechnungen handelt [92]. Obwohl die Bedenken meist in Bezug auf die vielfach diskutierten Flüssigkeits-NMR-Experimente vorgebracht werden, treffen die dabei geäußerten Argumente in ähnlicher Form auch auf die in dieser Arbeit im X-Band vorgenommenen Messungen an gekoppelten Systemen zwischen Elektronen- und Kernspins zu.

Der Hauptgrund für die Kritik liegt in der Tatsache, dass die gemischten Zustände der Ensembles von Quantensystemen unter den dort herrschenden experimentellen Bedingungen (Temperatur, magnetische Feldstärke) separierbar sind [141]. Es kann also immer eine Beschreibung für das Quantensystem gefunden werden, die zwischen den Subsystemen¹ unterscheidet. Für die Dichtematrizen der Zustände bedeutet dies, dass sie durch eine Mischung der Produktzustände der Subsysteme ausgedrückt werden können. Ein solcher Zustand besitzt deswegen keine quantenmechanische Verschränkung.

Da Verschränkung jedoch als einer der wichtigsten Gründe für die Leistungsfähigkeit von Quantenrechnern angesehen wird [64], ist nicht klar inwieweit die in dieser Arbeit und in der Flüssigkeits-NMR durchgeführten unitären Transformationen “wirkliche“ Quantenrechnungen darstellen. Obwohl der Messprozess an den separierbaren Zuständen der Spin-Ensembles rein klassisch durch Wahrscheinlichkeiten für Spin-Orientierungen beschrieben werden kann, lässt sich andererseits zeigen, dass auch ohne Verschränkung Quantenalgorithmen möglich sind, die den entsprechenden klassischen Algorithmen überlegen sind [65, 142]. Für eine abschließende Bewertung sind

¹Es handelt sich hierbei nicht um das Zwei-Qubit-Subsystem innerhalb der Dichtematrix von $^{15}\text{N}@C_{60}$.

noch weitere theoretische Untersuchungen nötig (s. z.B. [143]). Vorsichtshalber sollten die in dieser Arbeit erzeugten Zustände deswegen als pseudoverschränkte Zustände bezeichnet werden.

Diese Problematik könnte jedoch umgangen werden, indem man mit nicht separierbaren Zuständen arbeiten würde. Im Folgenden wird deswegen untersucht unter welchen Bedingungen die hier erzeugten pseudoverschränkten Zustände in verschränkte Zustände übergehen.

4.1 Das PPT-Kriterium

Die Dichtematrix eines separierbaren Zustands eines Zwei-Spin-Systems setzt sich aus einer gewichteten Summe von direkten Produkten der beiden Submatrizen zusammen

$$\rho = \sum_j w_j \rho_j^S \otimes \rho_j^I, \quad (4.1)$$

worin die Wahrscheinlichkeiten $\sum w_j = 1$ erfüllen und ρ_j^S und ρ_j^I die Submatrizen der beiden Spins S und I darstellen (vgl. Gl. (1.8)). In Indexschreibweise lautet Gl. (4.1)

$$\rho_{m\mu,n\nu} = \sum_j w_j (\rho_j^S)_{mn} (\rho_j^I)_{\mu\nu}. \quad (4.2)$$

Lateinische Buchstaben beziehen sich auf das Subsystem des Elektronenspins und griechische Buchstaben auf das Subsystem des Kernspins. Wie alle Dichtematrizen besitzt die Matrix ρ positive reelle Eigenwerte sowie die Spur eins.

Zusätzlich hierzu wird nun eine neue Matrix definiert

$$\sigma_{m\mu,n\nu} \equiv \rho_{m\nu,n\mu}. \quad (4.3)$$

Hierin wurden die Indizes eines Subsystems ausgetauscht, wogegen die Indizes des anderen Subsystems beibehalten wurden. Dies stellt keine unitäre Transformation dar, sodass σ im Allgemeinen keine Dichtematrix darstellt. Trotzdem ist σ hermitesch, wodurch sie im Allgemeinen zwar reelle aber nicht unbedingt positive Eigenwerte besitzt. Falls jedoch ein separierbarer Zustand vorliegt und Gl. (4.1) gilt, folgt

$$\sigma = \sum_j w_j \rho_j^S \otimes (\rho_j^I)^T. \quad (4.4)$$

Da die transponierte Submatrix $(\rho_j^I)^T$ positive reelle Eigenwerte aufweist und Spur eins besitzt kann sie als eine Dichtematrix angesehen werden. Dadurch besitzt jedoch

auch die Matrix σ die mathematischen Eigenschaften einer Dichtematrix. Insbesondere sind auch ihre Eigenwerte alle positiv.

Diese notwendige Bedingung für separierbare Zustände wurde von A. Peres [144] entdeckt. Sie ist als PPT-Kriterium bekannt (Partial Positive Transpose). Horodecki et.al. [145] konnte zeigen, dass die Bedingung für Systeme der Dimension 2×2 und 2×3 sogar hinreichend ist. Um zu entscheiden ob ein Zustand separierbar ist oder nicht genügt es dann die Eigenwerte der teilweise transponierten Matrix σ zu untersuchen. Sind alle ihre Eigenwerte positiv, so liegt ein separierbarer Zustand vor. Sind dagegen einer oder mehrere Eigenwerte negativ, so existiert in dem System Verschränkung.

Im nächsten Abschnitt wird das PPT-Kriterium auf Quantenzustände der in dieser Arbeit verwendeten Proben angewendet.

4.2 Lage der Quantengrenze

Es wird nun theoretisch untersucht, unter welchen Bedingungen in den Ensemble-Quantenzuständen des Malonsäure-Radikals und des $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Moleküls nicht separierbare Zustände zu erreichen wären.

Zu Beginn befinden sich die Systeme im thermischen Gleichgewicht, das durch den Boltzmann-Zustand ρ_B nach Gl. (2.28) beschrieben wird. Wie zuvor wird die Zeeman-Energie $h\nu_S$ als die dominante Wechselwirkung angenommen, gegenüber der die Zeeman-Energie des Kerns und die Hyperfeinkopplung vernachlässigbar sind. Da nun jedoch auch tiefe Temperaturen erlaubt sein sollen, wird keine Hochtemperaturnäherung $h\nu_S \ll k_B T$ vorgenommen.

Um verschränkte Zustände erzeugen zu können, ist eine hohe Polarisation des Elektronenspins nötig. Hierfür erweisen sich die bisherigen Präparationssequenzen für pseudoreine Zustände nach Abb. 2.6 und Abb. 3.12 als ungeeignet. Dort wurde nämlich ein Teil der Spinpolarisation zugunsten einer speziellen Dichtematrixstruktur geopfert. Den höchsten Grad der Polarisation des Elektronenspins erreicht man dagegen, indem man stattdessen einfach einen π -Puls auf einem der ESR-Übergänge anwendet. Hierauf lassen sich dann die gleichen Pulssequenzen zur Präparation der verschränkten Zustände wie bisher nach Abb. 2.10 und Abb. 3.16 anwenden. Durch einen $\pi/2$ -Puls auf einem NMR-Übergang und durch einen darauf folgenden π -Puls auf einem ESR-Übergang wird dabei ein Quantenzustand erzeugt, dessen Separierbarkeit nun mit dem PPT-Kriterium untersucht wird (s. Abb. 4.1).

Startet man beispielsweise im Fall des Zwei-Spin-Systems des Malonsäure-Radikals vom Boltzmann-Zustand ρ_B nach Gl. (2.28), so ergibt sich durch Inversion des Über-

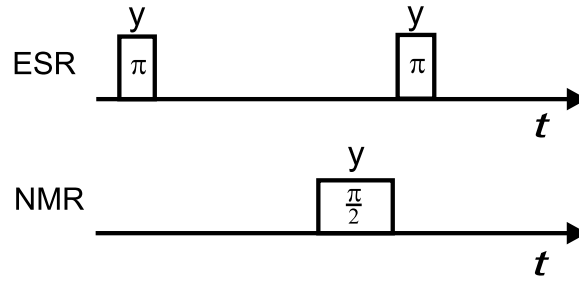


Abbildung 4.1: Pulssequenz zur Präparation von nicht separierbaren Zuständen. Zu Beginn wird mit einem π -ESR-Puls ein maximal polarisierter Anfangszustand erzeugt, auf den dann die bekannte Pulssequenz zur Präparation verschränkter Quantenzustände angewendet wird (vgl. Abb. 2.10).

gangs $2 \leftrightarrow 4$ der polarisierte Zustand ρ_I^{24}

$$\rho_B \xrightarrow{P_y^{24}(\pi)} \rho_I^{24}. \quad (4.5)$$

Hieraus erhält man unter Anwendung des $\pi/2$ -NMR-Pulses auf dem Übergang $3 \leftrightarrow 4$ und des π -ESR-Pulses auf dem Übergang $2 \leftrightarrow 4$ in Analogie zu dem pseudoverschränkten Zustand Ψ^- nach Gl. (2.55) den Zustand

$$\rho_{\Psi^-}^S = U_-^{23} \rho_I^{24} (U_-^{23})^\dagger \quad \text{mit} \quad U_-^{23} = P_y^{24}(\pi) P_y^{34}(\pi/2). \quad (4.6)$$

In der Basis der Zeeman-Zustände lautet der Zustand

$$\rho_{\Psi^-}^S = \begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}\beta_B h\nu_S} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cosh\left(\frac{1}{2}\beta_B h\nu_S\right) & -\sinh\left(\frac{1}{2}\beta_B h\nu_S\right) & 0 \\ 0 & -\sinh\left(\frac{1}{2}\beta_B h\nu_S\right) & \cosh\left(\frac{1}{2}\beta_B h\nu_S\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{+\frac{1}{2}\beta_B h\nu_S} \end{pmatrix} \quad (4.7)$$

mit $\beta_B = 1/(k_B T)$. Der Zustand hängt also von der Temperatur und über die Larmorfrequenz ν_S des Elektronenspins von dem äußeren magnetischen Feld B_0 ab.

Zur Anwendung des PPT-Kriteriums wird bei diesem Zustand wie in Gl. (4.3) die Submatrix des Kernspins transponiert. Drei der vier Eigenwerte der resultierenden Matrix $\sigma_{\Psi^-}^S$ sind positiv. Der vierte Eigenwert nimmt für

$$e^{\beta_B h\nu_S} \geq (3 + 2\sqrt{2}) \quad \text{bzw.} \quad \beta_B h\nu_S \geq \ln(3 + 2\sqrt{2}) \quad (4.8)$$

negative Werte an. Nach dem PPT-Kriterium ist der Zustand dann nicht mehr separierbar, wodurch in dem System Verschränkung existiert.

Für die quantenkritische Temperatur, unterhalb der das Quantenregime erreicht wird, ergibt sich für das $(S = 1/2)$ - $(I = 1/2)$ -System des Malonsäure-Radikals

$$T_q = \frac{h\nu_S}{k_B \ln(3 + 2\sqrt{2})}. \quad (4.9)$$

Wendet man das PPT-Theorem auf den entsprechend präparierten Zustand des $(S = 3/2)$ - $(I = 1/2)$ -Systems des $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Moleküls an, so ergibt sich für die quantenkritische Temperatur

$$T_q = 3 \frac{h\nu_S}{k_B \ln(3 + 2\sqrt{2})}. \quad (4.10)$$

Bei einem System mit Elektronen-Spin $S = 3/2$ wird die Quantengrenze schon bei einer dreimal so hohen Temperatur als in einem System mit $S = 1/2$ überschritten. Dieses Resultat folgt sowohl aus der 8×8 Dichtematrix des Gesamtsystems als auch aus der 2×2 -Matrix des Subsystems der Zustände $|\pm 3/2 \pm 1/2\rangle$. Da das PPT-Kriterium für Systeme der Dimension 8×8 nicht mehr hinreichend ist [145], muss die Gültigkeit von Gl. (4.10) letztlich noch geklärt werden. Hierauf wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

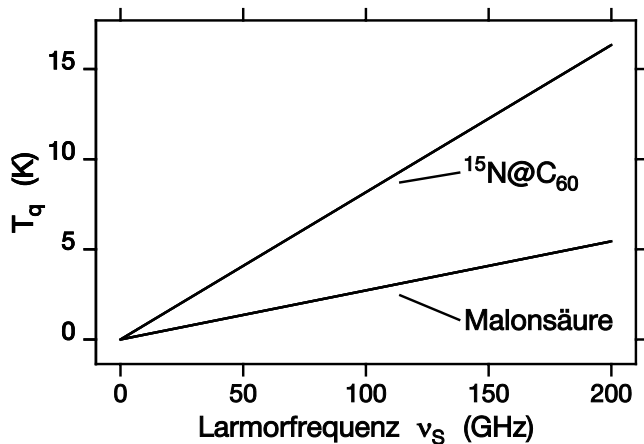


Abbildung 4.2: Quantenkritische Temperatur T_q von Malonsäure und $^{15}\text{N}@C_{60}$ nach dem PPT-Kriterium in Abhängigkeit der Larmorfrequenz ν_S des Elektrons. Oberhalb der Kurven sind die Quantenzustände separierbar. Unterhalb der Kurven bei tiefen Temperaturen erhält man verschränkte Zustände.

Die quantenkritischen Temperaturen T_q nach Gl. (4.9) und nach Gl. (4.10) sind in Abb. 4.2 als Funktion der Larmorfrequenz des Elektrons abgebildet. Für kommerziell erhältliche Hochfeld-ESR-Spektrometer, die im W-Band ($\nu_S = 95$ GHz) arbeiten, ergibt sich nach Gl. (4.9) $T_q = 2.59$ K. Für Gl. (4.10) erhält man dagegen $T_q = 7.76$ K. Diese Temperaturen sind ohne großen technischen Aufwand erreichbar.

Dies zeigt, dass durch einfaches Abkühlen bei Verwendung von gekoppelten Elektronen-Kernspin-Systemen unter normalen experimentellen Bedingungen auch in der magnetischen Resonanz nicht nur pseudoverschränkte Quantenzustände sondern auch verschränkte Quantenzustände möglich sind. Diese Erkenntnis könnte ein wichtiger Anstoß für die weitere Erforschung des Quantencomputings in Spin-Ensembles sein. Es sei angemerkt, dass bei dem soeben beschriebenen Verfahren zur Erzeugung verschränkter Zustände keine zusätzliche dynamische Polarisation des Kernspins (DNP) benötigt wird [146]. Schon allein der π -ESR-Puls erzeugt eine Ausrichtung der Kernspins, die weit über die Polarisation durch DNP hinausgeht. Eine zusätzliche Polarisation des Kernspins würde die quantenkritische Temperatur nur wenig erhöhen. Es stellt sich nun die Frage, wie sich verschränkte Quantenzustände bei $T < T_q$ gegenüber den in dieser Arbeit experimentell untersuchten pseudoverschränkten Zuständen bei $T > T_q$ verhalten würden. Würde man auf die verschränkten Zustände die gleichen Tomographie-Verfahren wie in den letzten Kapiteln anwenden, wäre keine wesentliche Änderung zu erwarten. Durch die Präparation mit einem π -ESR-Puls würden sich zwar unterschiedliche Signalintensitäten ergeben, die theoretisch erwarteten Signaturen der Phaseninterferogramme wären jedoch die gleichen wie bisher. In dieser Hinsicht können die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente als Vorläufer für die entsprechenden Experimente innerhalb des Quantenregimes angesehen werden.

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die experimentelle Realisierung und der Nachweis von pseudoverschränkten Quantenzuständen zwischen Elektronen- und Kernspins. Hierzu wurden Ensembles von Spin-Clustern in Festkörpern verwendet, in denen ein Elektronenspin an einen oder mehrere Kernspins gekoppelt ist. Die zur Erzeugung der Zustände notwendigen Transformationen wurden durch Methoden der gepulsten magnetischen Elektronen-Kern-Doppelresonanz (ENDOR) verwirklicht. Dazu wurden erlaubte Übergänge einer in einem statischen Magnetfeld befindlichen Probe mit Hochfrequenzpulsen bei sowohl Mikrowellenfrequenzen (X-Band) als auch Radiofrequenzen (typisch: 1 bis 50 MHz) selektiv angeregt. Vor dieser Arbeit gab es zwar verwandte Experimente mit Kernspins in Flüssigkeiten, vergleichbare Experimente mit Elektronenspins oder gar mit gekoppelten Systemen aus Elektronen- und Kernspins sind jedoch bisher nicht veröffentlicht worden.

Die Präparation pseudoverschränkter Zustände zwischen einem Elektronen- und einem Kernspin fand in folgender Reihenfolge statt:

- (1) Erzeugung eines pseudoreinen Anfangszustands des Spin-Ensembles: Die Präparation erfolgte ausgehend vom thermischen Gleichgewichtszustand durch Anwendung von Hochfrequenzpulsen sowie irreversiblen Mittelungen.
- (2) Erzeugung der pseudoverschränkten Zustände: Dazu wurde eine Art Hadamard-Transformation auf einem der ENDOR-Übergänge angewendet, wonach durch ein CNOT-Gatter auf einem der ESR-Übergänge ein pseudoverschränkter Zustand entstand. Durch Variation der Präparationssequenzen ließen sich so alle vier Bell-Zustände des jeweiligen Zwei-Qubit-Systems erzeugen.
- (3) Tomographie der Zustände: Die Dichtematrizen der pseudoreinen sowie der pseudoverschränkten Zustände wurden durch Kombination verschiedener Detektionsmethoden rekonstruiert. Dabei wurden kohärente Anregungen der Systeme über ihre spezifische Abhängigkeit von z -Rotationen in Phaseninterfero-

grammen nachgewiesen. Mit Hilfe von Rabi-Oszillationen konnten die Besetzungsunterschiede der Niveaus bestimmt werden.

Im Folgenden werden die experimentellen Resultate für die jeweils verwendeten Proben zusammengefasst.

Radikale in Malonsäure-Kristallen

Die organische Carbonsäure Malonsäure $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ bildet bei Raumtemperatur farblose Kristalle. Durch Bestrahlung mit Röntgenlicht entstehen verschiedenartige Radikale, von denen jedoch nur das Radikal $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ über längere Zeit hinweg stabil ist. Da der Elektronenspin $S = 1/2$ des Radikals hauptsächlich mit dem Kernspin $I = 1/2$ des mittleren Protons wechselwirkt, liegt in guter Näherung ein Zwei-Spinsystem vor, das aus theoretischer Sicht für die Erzeugung von Bell-Zuständen geeignet sein sollte.

Es wurde die prinzipielle Vorgehensweise zur Erzeugung pseudoreiner und pseudoverschränkter Zustände in dem $S=1/2$ - $I=1/2$ -System des Malonsäure-Radikals erläutert und die zu erwartenden Signalverläufe der verschiedenen Tomographiesequenzen berechnet. Bei der experimentellen Umsetzung ergaben sich jedoch deutliche Abweichungen von dem idealen Verhalten, die durch unvollständige Anregung der stark verbreiterten Übergänge hervorgerufen wurden. Nachdem durch geeignete Phasenzyklen unerwünschte Signalanteile ausgemittelt wurden, konnte schließlich trotzdem das typische Verhalten der Bell-Zustände beobachtet werden.

Zum Abschluss des Kapitels wurde kurz auf die Erweiterung der verwendeten experimentellen Methoden auf Systeme mit mehreren Spins eingegangen. Es wurde das S -Bus-Konzept skizziert, bei dem ein Elektronenspin S die Kopplung zwischen den umgebenden Kernspins vermittelt und als Monitor für den Gesamtquantenzustand dient. Als Beispiel für Experimente mit mehreren Kernspins wurden Multi-Quantenkohärenzen in Malonsäure beschrieben.

Endohedrales Fulleren N@C_{60}

Bei dem endohedralen Fulleren N@C_{60} ist ein Stickstoff-Atom ungebunden in einem Käfig aus sechzig Kohlenstoff-Atomen eingeschlossen. Das einzelne Stickstoff-Atom besitzt einen Elektronenspin $S = 3/2$, der wegen der hohen Symmetrie des Moleküls isotrop an den Kernspin $I = 1$ des Stickstoff-Isotops ^{14}N bzw. $I = 1/2$ des Stickstoff-Isotops ^{15}N gekoppelt ist. Dadurch ergeben sich selbst in der Pulverprobe scharfe ESR- und ENDOR-Linien. Zusätzlich zu den bisher veröffentlichten Untersuchungen konnte

in Sublevel-FID-Experimenten mit zeitproportionaler Phaseninkrementierung (TPPI) Aufspaltungen der ENDOR-Linien von $^{14}\text{N}@C_{60}$ durch Kopplungseffekte zweiter Ordnung detektiert werden.

Die Experimente zu pseudoverschränkten Zuständen wurden an einer Pulverprobe von $^{15}\text{N}@C_{60}$ durchgeführt. Da es sich hierbei um ein Multi-Qubit-System eines Elektronenspins $S = 3/2$ und eines Kernspins $I = 1/2$ handelt, wurde zunächst ein geeignetes Subsystem zur Erzeugung von pseudoverschränkten Zwei-Qubit-Zuständen definiert, worin die Präparation der vier Bell-Zustände in Analogie zu den am Malonsäure-Radikal entwickelten Methoden stattfand. Die darauf folgende Tomographie der Zustände wurde auf das Multi-Qubit-System angepasst und weiterentwickelt, wobei die Dekohärenz der Zustände mit berücksichtigt wurde. Die dabei erhaltenen Resultate stimmten gut mit den Dichtematrizen idealer Bell-Zustände überein.

Diese Experimente demonstrierten, dass schon ein einzelnes $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Molekül als eine Art Quantenprozessor aufgefasst werden kann, in dem einfache Algorithmen durchgeführt werden können. Vorschläge zu Quantencomputern, in denen $^{15}\text{N}@C_{60}$ -Moleküle als eine Basiseinheit dienen, sollten deshalb zukünftig die Multi-Qubit-Struktur des Quantensystems berücksichtigen.

Die Quantengrenze

Bei den in dieser Arbeit präparierten Quantenzuständen handelt es sich um gemischte Zustände eines statistischen Ensembles von Quantensystemen, die bei den hier verwendeten Bedingungen (Temperatur, magnetische Feldstärke) separierbar sind. Dies bedeutet, dass stets eine Beschreibung gefunden werden kann, die zwischen den Subsystemen (hier: Elektronenspin und Kernspin) unterscheidet. Solche Zustände sind im strengen quantenmechanischen Sinn nicht verschränkt, weswegen die hier erzeugten Zustände als pseudoverschränkte Zustände bezeichnet werden.

Es wurde deswegen untersucht, wann die Quantengrenze erreicht wird, wo pseudoverschränkte Zustände in verschränkte Zustände übergehen würden. Eine Berechnung des quantenkritischen Verhältnisses aus Temperatur und magnetischer Feldstärke ergab für die hier verwendeten Proben, dass die dafür notwendigen experimentellen Bedingungen mit heutigen Hochfeldspektrometern (W-Band) einfach zu erreichen wären.

Summary

In this thesis the experimental realization of pseudo-entangled quantum states between electron and nuclear spins is presented. The preparation and detection of these states was achieved by applying methods of pulsed electron nuclear double resonance (ENDOR) on spin-clusters in solids. Though experiments on entangled quantum states have already been published for several quantum systems, entanglement between an electron and a nuclear spin has not yet been demonstrated elsewhere.

A. Basic concepts

In the following some experimental and theoretical backgrounds are explained. Basic experience in quantum mechanics is assumed.

A.1 Entangled quantum states

When quantum theory was invented at the beginning of the last century, its indeterministic character was discussed controversially. One of the main points of this argument was the prediction of non-local correlations of separated quantum systems by A. Einstein, B. Podolsky and N. Rosen (EPR) [3], that could not be explained by classical physics. Because of these so-called *entangled states*, an expression brought in by E. Schrödinger [2], some researchers believed that quantum mechanics was incomplete and should be replaced by statistical theories with hidden variables. J. S. Bell was able to show by his famous inequality about correlations of measurements on EPR-pairs that such theories would lead to different results from those of quantum mechanics [8]. However the experimental test provided decisive evidence in favor of quantum mechanics and against local hidden variables [9, 10].

In recent years the interest in entangled quantum states has been increased enormously by the development of quantum information theory [17–21], where entanglement has been considered as a resource for solving some problems more efficiently than by classical means. Entanglement is one of the central concepts in the fields of quantum

teleportation [22–26], quantum cryptography [27] as well as quantum computation [28–30].

The basic unit of a quantum computer is the quantum bit (qubit), which is a two-state quantum system like for example a spin 1/2. Due to superposition and entanglement of the states of the qubits (quantum parallelism) an enormous enhancement of computation capacity can be achieved for some problems. Quantum computation was stimulated very much by the discovery of the searching [41] and factoring algorithms [43], which demonstrate that quantum computers are capable of tasks that are impossible to solve on classical computers. A number of quantum algorithms have been demonstrated by nuclear magnetic resonance (NMR) in liquids [33, 34, 42, 46].

Entangled states are not separable, i.e. they cannot be represented by product states of parts of the system. Therefore the system of two entangled particles can only be described in its entirety. Entangled quantum states have been realized between polarization states of photons [10, 66], atoms in optical resonators [70] and ions confined in electromagnetic traps [48, 71]. Besides a microscopic analogue of entanglement was examined in NMR by the realization of the Greenberger-Horne-Zeilinger states [12] of three coupled nuclear spins [73–76].

Before the experimental procedures for preparing entangled states are presented in detail, it is now outlined how entanglement can be achieved in a system of two coupled qubits represented for example by an electron spin $S = 1/2$ and a nuclear spin $I = 1/2$. Taking one of the Zeeman product states $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ as initial state entanglement is obtained by applying first a Hadamard transformation H (see Eq. (1.3)) on one spin followed by a controlled not (CNOT) operation acting on both spins (see Fig. 1.1). Starting for example from the pure state $|\downarrow\uparrow\rangle$ the entangled state Ψ^+ can be achieved by

$$|\downarrow\uparrow\rangle \xrightarrow{\text{Hadam.}} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\downarrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle) \xrightarrow{\text{CNOT}} \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (\text{S.1})$$

Depending on the initial states and the applied unitary transformations, all of the four entangled states of the so-called Bell-basis can be generated by this procedure

$$|\Phi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\uparrow\rangle \pm |\downarrow\downarrow\rangle), \quad |\Psi^\pm\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle \pm |\downarrow\uparrow\rangle). \quad (\text{S.2})$$

In the following paragraph the experimental methods used here to realize entangled states will be outlined briefly.

A.2 Experimental methods

The experiments were performed on spin systems with coupled electron and nuclear spins in solids by methods of magnetic resonance [79–84]. Due to strong hyperfine in-

interactions in these systems entanglement can be achieved on a factor thousand shorter time scale than in liquid state NMR. Besides the strong coupling causes well separated spectral lines for the allowed dipolar transitions of the quantum system. Therefore the necessary unitary transformations for preparing and observing quantum states can be attained by transition-selective high frequency pulses. This leads to simpler pulse sequences compared with liquid state NMR, where only spin-selective excitation is possible. The transitions of the electron spin S were excited by microwave pulses at approximately 9.5 GHz (X-band) in magnetic fields of about 340 mT, whereas the transitions of the nuclear spin I were influenced by radio frequency pulses (typical: 1 to 50 MHz).

Because the magnetic moment of a single spin is too small for conventional inductive detection techniques, the experiments were carried out in a mixed state of an ensemble of many spins, where entanglement like in pure quantum states cannot be achieved [141]. However it is possible to create so-called pseudo-pure and pseudo-entangled states [58, 60, 61] that can be described by density matrices with the same operator structure as the corresponding pure states except for an overall factor. In the end of this summary it will be shown that these restrictions can be overcome by applying high enough magnetic fields and low enough temperatures. The quantum limit where pseudo-entangled states become entangled states is therefore well in reach of current high field spectrometers.

B Pseudo-entangled states between an electron and a nuclear spin 1/2.

In this section the entanglement of an electron spin $S = 1/2$ and a nuclear spin $I = 1/2$ in radicals of malonic acid molecules is described [147, 148]. Starting from thermal equilibrium a pseudo-pure initial state was generated. Afterwards the preparation of pseudo-entangled states is achieved according to the pattern in Eq. (S.1). In the end the density matrices of the quantum states are reconstructed by combining results of different detection sequences (density matrix tomography). In liquid state NMR density matrix tomographies have already been performed in a number of cases [34, 61, 73, 76, 106].

B.1 Magnetic properties of radicals in crystals of malonic acid

At room temperature malonic acid $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ forms soft transparent crystals. By X-ray radiation several kinds of radicals are produced of which only the radical

$\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$ remains stable over longer periods. The spins considered here are the unpaired electron spin $S = 1/2$ of the radical and the spin of the adjacent central proton $I = 1/2$ (see Fig. 2.2). The coupling of the electron spin to other protons in the crystal is much weaker and can be neglected.

In a strong magnetic field the four Zeeman product states $|\uparrow\uparrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle$ exist, where the arrows indicate the $m_S, m_I = \pm 1/2$ states of the electron and the nuclear spin. Equivalently the qubit notation $|m_S m_I\rangle = |00\rangle, |01\rangle, |10\rangle, |11\rangle$ or alternatively the state labels $|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, |4\rangle$ are used. The energy level diagram corresponding to the electron-proton spin system is shown in Fig. S.1, where possible electron spin resonance (ESR) transitions ($\Delta m_S = \pm 1$) and NMR transitions ($\Delta m_I = \pm 1$) are indicated by solid arrows. The corresponding ESR and ENDOR-spectra are shown in Fig. 2.5. Unitary transformations are applied to the spin system by selective pulses $P_{x,y}^{ij}(\gamma)$ with rotation angle γ on transition $i \leftrightarrow j$, where the subscripts x, y indicate the phase of the pulses with respect to the rotating frame.

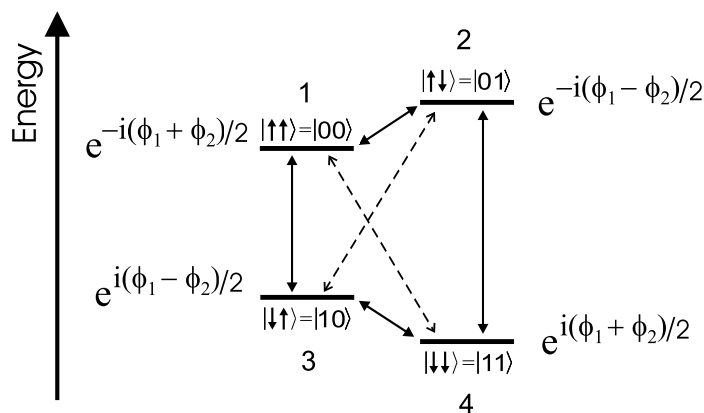


Figure S.1: The four energy levels of a two-spin system of a malonic acid radical with electron spin $S = 1/2$ and nuclear spin $I = 1/2$. Allowed (Forbidden) transitions are indicated by solid (dashed) arrows. In addition the dependence of the quantum states on rotations with angles ϕ_1 and ϕ_2 around the quantization axis (z -axis) are indicated (see text).

B.2 Preparation and tomography of pseudo-pure states in malonic acid

In the beginning the spin ensemble is in thermal equilibrium which is described by the Boltzmann density matrix ρ_B

$$\rho_B = \frac{e^{-\beta_B \mathcal{H}}}{\text{Tr} \{e^{-\beta_B \mathcal{H}}\}} \approx \frac{e^{-\beta_B \hbar \nu_S S_z}}{\text{Tr} \{e^{-\beta_B \hbar \nu_S S_z}\}} \quad (\text{S.3})$$

with $\beta_B = 1/(k_B T)$ and the Larmor frequency ν_S of the electron spin. Since all experiments were performed at $T = 30$ K, the high temperature approximation $h\nu_S/(k_B T) \ll 1$ can be applied resulting in

$$\rho_B \approx \frac{1}{4} (1 - K_B) I_4 + K_B \cdot \rho_P \quad \text{with} \quad K_B = \frac{2h\nu_S}{3k_B T} \quad (\text{S.4})$$

and

$$\rho_P = \frac{1}{4} I_4 - \frac{3}{2} S_z. \quad (\text{S.5})$$

Equation (S.5) describes an initial state with equal populations of the states ($|00\rangle; |01\rangle$) and ($|10\rangle; |11\rangle$). Since the Larmor frequency of the nuclear spin is much smaller than the one of the electron spin additional polarization by the nuclear spin can be neglected. Starting from ρ_P the density matrix ρ_{10} with diagonal components $\{0, 0, 1, 0\}$ and zero off-diagonal elements was prepared by performing the left part of the pulse sequence in Fig. S.2 with a $P^{24}(\arccos(-1/3))$ microwave pulse followed by, after a waiting time of several microseconds to let transverse components decay, a $P^{12}(\pi/2)$ radio frequency pulse to equalize the populations of level 1 and 2. After an additional waiting time of 20 μs all transients had decayed and the pseudo-pure density matrix ρ_{10} was obtained.

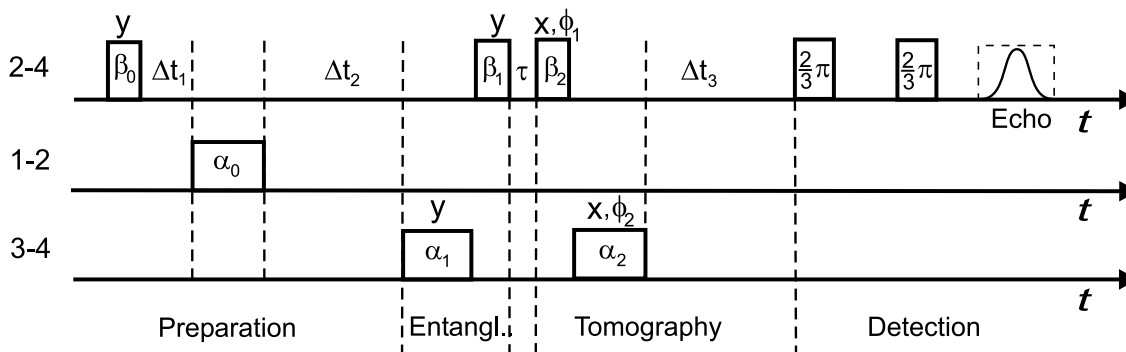


Figure S.2: Pulse sequence for preparation and detection of the pseudo-entangled state Ψ^- in malonic acid. The left part refers to the preparation of the pseudo-pure state. The middle part represents the preparation and tomography of the entangled state. The echo after two selective ESR-pulses serves as a monitor signal. The angles ϕ_1 and ϕ_2 of the tomography sequence are varied in increments (see text) and are used for separating signals of entangled states from those of individual spins. The waiting times between the pulses were chosen $\tau = 40$ ns, $\Delta t_1 = 2$ μs , $\Delta t_2 = 20$ μs and $\Delta t_3 = 24$ μs .

The diagonal elements of the density matrix represent the populations of the Zeeman states of the spin system. Population differences were determined by irradiating selectively the allowed transitions and comparing the amplitudes of the corresponding

Rabi precessions (see e.g. Fig. S.3). Taking into account $\text{Tr}\{\rho_{10}\} = 1$, which is true for pure as well as for pseudo-pure density matrices, the size of the diagonal elements could be determined to be $\{0.01, -0.06, 1.02, 0.03\}$ (see Fig. S.4). Off-diagonal elements were assumed to be zero according to the decay of the transverse components during the waiting times. The pseudo-pure state ρ_{11} was generated similarly by using the other ESR transition $1 \leftrightarrow 3$. The pseudo-pure state ρ_{10} was used as the initial state for preparing the Bell states Ψ^\pm whereas pseudo-pure state ρ_{11} served as the initial state for the generation of the Bell states Φ^\pm .

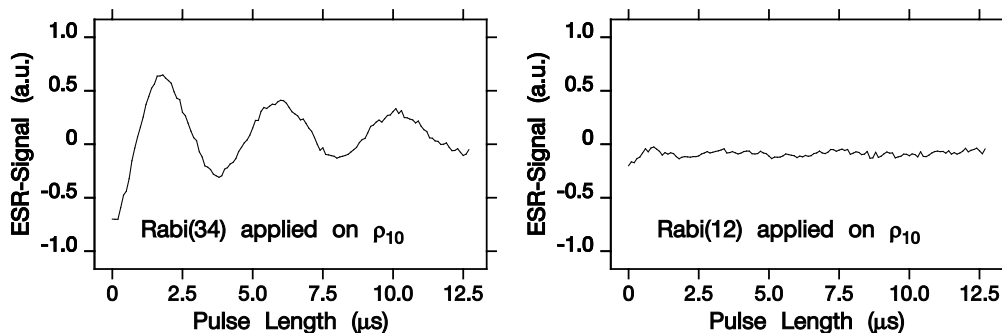


Figure S.3: Rabi oscillations for tomography of the pseudo-pure state ρ_{10} in malonic acid. Left: Rabi oscillations on NMR-transition $3 \leftrightarrow 4$. Right: Rabi oscillations on NMR-transition $1 \leftrightarrow 2$.

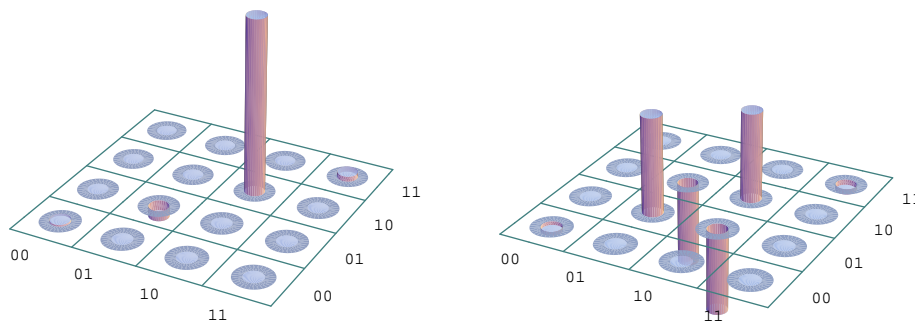


Figure S.4 : Experimentally determined density matrices of ρ_{10} (left) and $\rho_{\Psi^-}^{23}$ (right).

B.3 Preparation and detection of pseudo-entangled states in malonic acid

Starting from pseudo-pure state ρ_{10} the pseudo-entangled state Ψ^- could be generated by applying first a $\pi/2$ -pulse on nuclear spin transition $3 \leftrightarrow 4$ followed immediately by a π -pulse on transition $2 \leftrightarrow 4$ (see Fig. S.2). The pseudo-entangled state Ψ^+ was

prepared in a similar way by shifting the phase of one of the preparation pulses by π . This results in the following unitary transformations

$$\rho_{\Psi^\pm}^{23} = U_\pm^{23} \rho_{10} (U_\pm^{23})^\dagger \quad \text{with} \quad U_\pm^{23} = P_y^{24}(\mp\pi) P_y^{34}(+\pi/2). \quad (\text{S.6})$$

Compared with Eq. (S.1) the $\pi/2$ -pulse acted similarly though not exactly like a Hadamard transformation and the π -pulse represented a CNOT gate. The pseudo-entangled states Φ^\pm could be reached similarly by applying the π -pulse on ESR transition $1 \leftrightarrow 3$ instead of on transition $2 \leftrightarrow 4$. For ideal preparation pulses the resulting density matrices of the pseudo-entangled Bell states are

$$\rho_{\Psi^\pm}^{23} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} & \pm\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \pm\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{and} \quad \rho_{\Phi^\pm}^{14} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 & 0 & \pm\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \pm\frac{1}{2} & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix}. \quad (\text{S.7})$$

In order to prove that the entangled states had indeed been generated their characteristic phase dependence under rotations around the quantization axis (z -axis) was determined. This corresponds to the unitary transformations $U_{S_z} = \exp(-i\phi_1 S_z)$ and $U_{I_z} = \exp(-i\phi_2 I_z)$ leading to $U_{S_z} U_{I_z} |m_S m_I\rangle = \exp[-i(m_S \phi_1 + m_I \phi_2)] |m_S m_I\rangle$ (see Fig. S.2). Therefore a single ESR transition ($\Delta m_S = \pm 1/2$) only depends on phase angle ϕ_1 whereas a single NMR transition ($\Delta m_I = \pm 1/2$) depends on phase angle ϕ_2 . However two-quantum coherences of entangled states are characterized by linear combinations $\phi_1 \pm \phi_2$ of both phases. This is a manifestation of the fact that entangled states cannot be described by a property like ϕ_1 and ϕ_2 attributed to a single particle state but by global quantities describing the whole system (non-separability).

As entangled states are not directly observable they must be transformed to an observable state. For this reason a unitary back transformation according to Fig. S.2 was used consisting of, e.g. for detecting the Ψ^\pm states, a $P_{x;\phi_1}^{24}(\pi)$ -pulse followed by a $P_{x;\phi_2}^{34}(\pi/2)$ -pulse. The phases ϕ_1 and ϕ_2 are the phases of the pulses with respect to the x -axis of the rotating frames. By applying this sequence in consecutive experiments with continuously increased phase angles ϕ_1 and ϕ_2 the phase dependence

$$S_\Psi^\pm(\phi_1, \phi_2) = \frac{1}{2} [1 \pm \cos(\phi_1 - \phi_2)] \quad (\text{S.8})$$

of the signal is expected for the pseudo-entangled states Ψ^\pm and

$$S_\Phi^\pm(\phi_1, \phi_2) = \frac{1}{2} [1 \pm \cos(\phi_1 + \phi_2)] \quad (\text{S.9})$$

for the pseudo-entangled states Φ^\pm . Therefore by incrementing the phases between successive experiments by $\Delta\phi_i = 2\pi\nu_i\Delta t$, $i = 1, 2$ with respect to an artificial time axis t harmonic oscillations of the signal with frequency $\nu_1 - \nu_2$ for the Ψ^\pm states and $\nu_1 + \nu_2$ for the Φ^\pm states should be observed. In the following the corresponding traces are called phase interferograms.

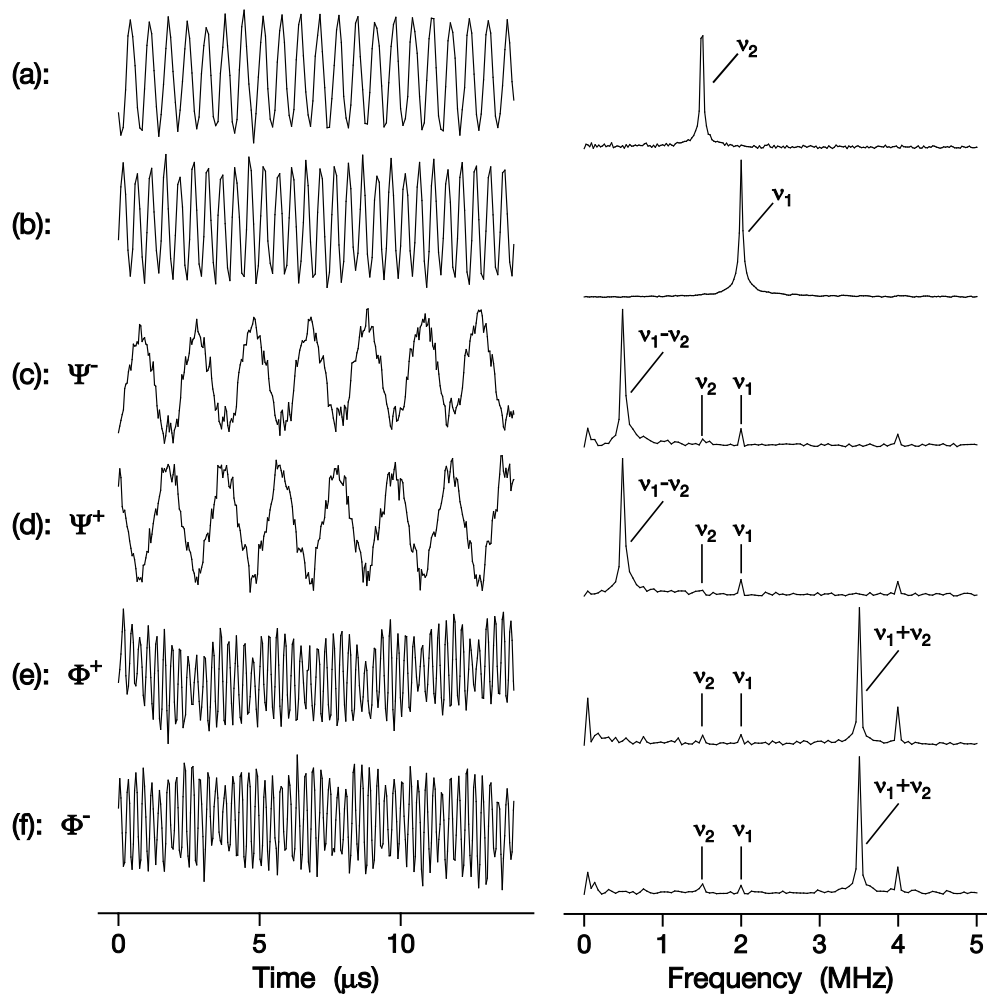


Figure S.5: Left: Phase interferograms for a complete set of Bell states in malonic acid according to the pulse sequence in Fig. S.2 with phase incrementation frequencies $\nu_1 = 2.0$ MHz and $\nu_2 = 1.5$ MHz. The experimental traces belong to (c): Ψ^- , (d): Ψ^+ , (e): Φ^+ and (f): Φ^- . In the first two interferograms only one phase angle was incremented: (a): incrementation of ϕ_2 , (b): incrementation of ϕ_1 . Right: Corresponding Fourier spectra. There is a dominant line at $\nu_1 - \nu_2$ for the Ψ^\pm states and a line at $\nu_1 + \nu_2$ for the Φ^\pm states. The interferograms were obtained after a phase cycling procedure to extinguish unwanted coherences of single spins at frequencies ν_1 and ν_2 (see text).

Figure S.5 shows phase interferograms and the corresponding Fourier spectra for phase incrementation frequencies $\nu_1 = 2.0$ MHz and $\nu_2 = 1.5$ MHz. The presence of entangled states is revealed by dominant lines at $\nu_1 - \nu_2$ for the Ψ^\pm states ((c) and (d)) and at $\nu_1 + \nu_2$ for the Φ^\pm states ((e) and (f)) in contrast to the single spin phase variations represented in (a) and (b). The phase interferograms and the corresponding spectra were obtained after purification of the pseudo-entangled states. The creation of these states is complicated by the large inhomogeneous linewidth of the transitions (ESR: 0.5 mT, NMR: 1 MHz). The corresponding selective excitations must be described by a distribution of rotation angles. However, a precise setting of these angles is required for creating the entangled states. The off-angle settings cause a contamination with single transition coherences which show up as ν_1 and ν_2 phase frequencies. These unwanted frequencies can be eliminated by utilizing their antisymmetry under a π phase shift because the entangled states are invariant under a combined phase shift of both ESR and NMR coherences by π . Therefore the entangled states were prepared by adding signals with and without a combined π phase shift of the two preparation pulses. This is in line with the temporal averaging procedure often applied in NMR quantum computing.

In order to quantify the degree of pseudo-entanglement a density matrix tomography was performed. Rabi oscillation measurements to determine the diagonal part similar to Fig. S.3 were combined with results from phase interferograms in order to quantify the off-diagonal values. In this way most of the the elements of the density matrix could be determined or at least be estimated. Some elements were assumed to be zero because the corresponding coherences were not excited by the applied transition-selective pulses. Such elements, which originate from the Boltzmann state, are indicated by “0“. Besides all off-diagonal elements were scaled to fulfill the condition $\text{tr}\{\rho^2\} = 1$. As a final result the density matrices

$$\rho_{\Psi^\pm}^{23} = \begin{pmatrix} -0.02 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +0.55 & \pm 0.47 & 0.0 \\ 0 & \pm 0.47 & +0.50 & 0.0 \\ 0 & 0.0 & 0.0 & -0.03 \end{pmatrix} \quad \rho_{\Phi^\pm}^{14} = \begin{pmatrix} +0.49 & 0 & 0.0 & \pm 0.49 \\ 0 & -0.03 & 0 & 0 \\ 0.0 & 0 & +0.02 & 0.0 \\ \pm 0.49 & 0 & 0.0 & +0.52 \end{pmatrix} \quad (\text{S.10})$$

could be obtained (see also Fig. S.4). They are in good agreement with the ideal density matrices in Eq. (S.7).

However this result must not be overinterpreted since it includes the purification process mentioned above as well as the condition $\text{tr}\{\rho^2\} = 1$ by which losses due to possible decoherence of the states are neglected.

The aim of these experiments on radicals in malonic acid was not so much to achieve a high degree of entanglement but to demonstrate for the first time how entanglement of electron and nuclear spins can be prepared and observed in a solid material. With appropriate spin systems where the intrinsic linewidth is appreciably narrower than in this case a high degree of entanglement should be possible by the pulse sequences applied here. The spin system of the endohedral fullerene N@C_{60} fulfills these requirements and will therefore be discussed in the next section. But before experiments on several nuclear spins will be outlined briefly in the next paragraph.

B.4 Experiments with several nuclear spins

The experiments performed in this thesis are of a fundamental nature. For the first time pseudo-entangled quantum states between an electron and a nuclear spin were demonstrated. In this way first steps to use electron spins in quantum information theory were taken. From a technical point of view the detection of nuclear spin states by electron spins is an important achievement with respect to the realization of possible spin quantum computers in solids in future as proposed by [57]. Moreover the experimental methods presented here for spin ensembles could be applied in a similar way to single spins by using optical detection [89,90] or atomic force microscopy [91]. In this way one could work with pure instead of mixed quantum states.

One of the main problems of NMR spin quantum computing is the realization of spin systems with larger numbers of qubits (scalability). So far algorithm with up to seven non-equivalent nuclear spins have been realized [46]. However by using the strong hyperfinecouplings in solids between an electron spin and the surrounding nuclear spins larger numbers of spins should be possible. In such systems the electron spin serves as a bus-qubit for the surrounding nuclear spins, which are used as qubits for algorithms. Due to the high spin polarization of the electron spin this *S*-bus concept, introduced by M. Mehring [14], allows to reach highly correlated states of the nuclear spins even in the limit where there is no direct coupling between them. The *S*-bus concept was demonstrated in multi-quantum ENDOR-measurements on proton spins in malonic acid (see Fig. S.6). The experiments on pseudo-entangled quantum states between one electron spin and one nuclear spin presented in the last section can be considered as precursors of the *S*-bus concept.

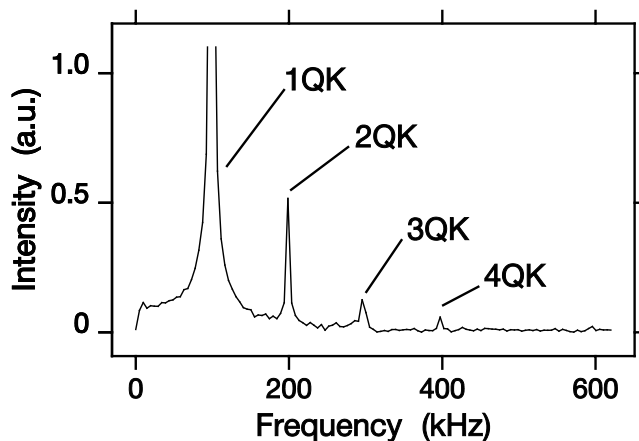


Figure S.6 : Multi-quantum coherence of four nuclear spins in malonic acid.

C Pseudo-entangled states between an electron spin $3/2$ and a nuclear spin $1/2$.

C.1 Magnetic properties of the spin system of $^{15}\text{N}@C_{60}$

In this section the preparation and the detection of entangled electron-nuclear spin states within the spin system of the endohedral fullerene $^{15}\text{N}@C_{60}$ are discussed. The ^{15}N atom resides in the center of the C_{60} molecule. There is no charge transfer from the enclosed atom to the cage. The nitrogen atom is paramagnetic due to the half filled p orbital shell with three unpaired electrons which form a total electron spin $S = 3/2$. Because of enrichment with the ^{15}N isotope (natural abundance 0.37 %) the nuclear spin of the nitrogen atom is $I = 1/2$. Due to the high symmetry of the molecule the hyperfine interaction between the electron and nuclear spin is isotropic with constant $a = -22.08$ MHz ($T = 50$ K) leading to the coupled spin system with eight energy levels according to Fig. S.7, where allowed transitions are represented by solid arrows. There are in first order three degenerate electron spin transitions ($\Delta m_S = \pm 1$) for $m_I = +1/2$ and another three for $m_I = -1/2$. Because of this degeneracy the three transitions can only be excited simultaneously. Besides there are four nuclear spin transitions ($\Delta m_I = \pm 1$). The corresponding ESR and ENDOR spectra are shown in Fig. 3.7. The sample was prepared by ion bombardment followed by chromatographic separation as described in [120] resulting in a concentration of approximately 10^{-4} endohedral molecules in solid C_{60} .

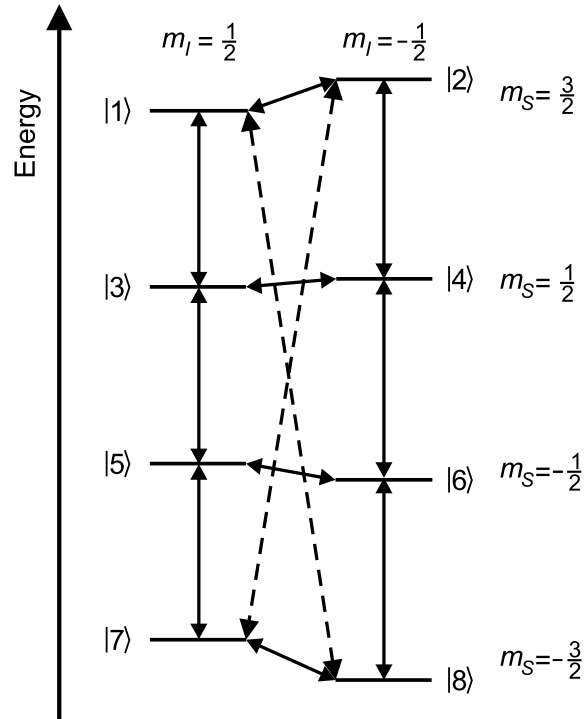


Figure S.7: The eight quantum states of a two-spin system with $S = 3/2$ and $I = 1/2$. The arrows denote allowed transitions. The dotted arrows indicate forbidden transitions that belong to the entangled states discussed below.

C.2 The multi-qubit system of $^{15}\text{N}@C_{60}$

Instead of four entangled Bell states for two coupled spins $1/2$ the endohedral fullerene $^{15}\text{N}@C_{60}$ allows for twenty four entangled states

$$\Psi_{jk}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|j\rangle \pm |k\rangle) \quad (\text{S.11})$$

with $jk \in \{14, 23, 36, 45, 58, 67, 16, 25, 38, 47, 18, 27\}$. In this sense the $^{15}\text{N}@C_{60}$ molecule represents a multi-qubit system. Here the four entangled states with $jk \in \{18, 27\}$

$$\Psi_{27}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2\rangle \pm |7\rangle) \quad \text{and} \quad \Phi_{18}^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|1\rangle \pm |8\rangle) \quad (\text{S.12})$$

were prepared as an example. This defines the fictitious two-state subsystem of the electron spin with $|\pm 3/2\rangle$ as one qubit. For the second qubit the $|\pm 1/2\rangle$ states of the nuclear spin are considered. In other words the quantum states $|\pm 3/2 \pm 1/2\rangle$ represent the four states of the two-state subsystem. In the following the qubit notation $|00\rangle$, $|01\rangle$, $|10\rangle$ and $|11\rangle$ will be used for $|+ 3/2 + 1/2\rangle$, $|+ 3/2 - 1/2\rangle$, $|- 3/2 + 1/2\rangle$ and $|- 3/2 - 1/2\rangle$.

C.3 Pseudo-pure and pseudo-entangled states in $^{15}\text{N}@C_{60}$

The density matrix of the complete spin system corresponds to an 8×8 matrix. In order to prepare pseudo-pure and pseudo-entangled states selective ESR and ENDOR pulses were applied. The notation $P_{x;y}^{\pm}(\alpha)$ is used for pulses at the electron spin transitions with $m_I = \pm 1/2$ and $P_{x;y}^{ij}(\alpha)$ for pulses at nuclear spin transitions $i \leftrightarrow j$. In order to generate the entangled states Ψ_{27}^{\pm} an initial pseudo-pure density matrix $\rho_7 = |7\rangle\langle 7|$ was required, whereas for Φ_{18}^{\pm} the density matrix $\rho_8 = |8\rangle\langle 8|$ was used. The preparation of the pseudo-pure states was achieved in a similar way as for the malonic acid radical. For example state $\rho_7 = |7\rangle\langle 7|$, which corresponds to $\rho_{10} = |10\rangle\langle 10|$ in qubit notation, was prepared by the pulse $P_y^-(\arccos(-1/3))$ applied to the Boltzmann state followed by the pulse $P_y^{12}(\pi/2)$ after a waiting time Δt_1 to let transients decay. After another waiting time of $\Delta t_2 = 100 \mu\text{s}$ the wanted pseudo-pure state was reached (see Fig. S.8). Then a density matrix tomography was applied based on selective Rabi precessions similarly to Fig. S.3 in order to verify the state. The preparation of the pseudo-pure density matrix $\rho_8 = \rho_{11}$ was realized similarly by excitation on electron spin transitions $m_I = +1/2$ instead of $m_I = -1/2$. The resulting density matrices of

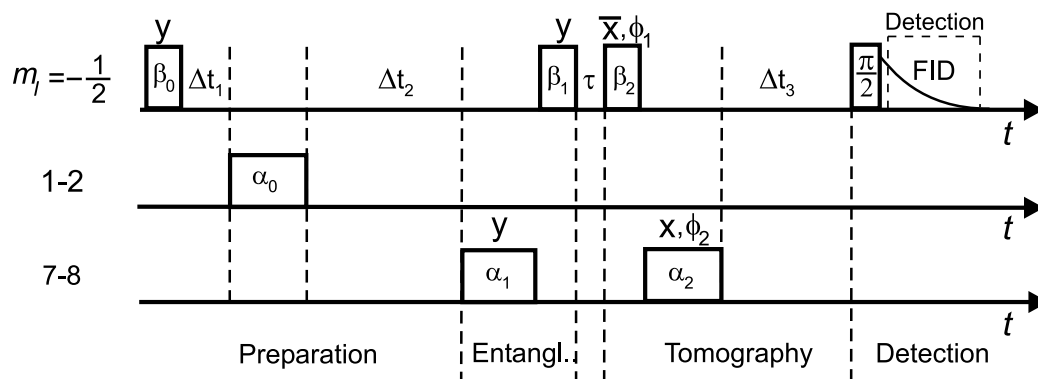


Figure S.8: Pulse sequence for preparation and detection of the pseudo-entangled state Ψ^- in $^{15}\text{N}@C_{60}$. After preparation of the pseudo-pure state unitary transformations are applied for generation and tomography of the entangled state. In the end a FID after a selective ESR $\pi/2$ -pulse is used as a monitor signal. The existence of entangled states is demonstrated again by detecting their specific dependence on the phases ϕ_1 and ϕ_2 of the detection pulses. The waiting time between the pulses were chosen: $\tau = 40 \text{ ns}$, $\Delta t_1 = 5 \mu\text{s}$, $\Delta t_2 = 100 \mu\text{s}$ and $\Delta t_3 = 150 \mu\text{s}$.

the pseudo-pure states for the two-qubit subsystem could be determined to be

$$\rho_{10} = \begin{pmatrix} -0.01 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +0.01 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +0.00 \end{pmatrix} \quad \rho_{11} = \begin{pmatrix} -0.01 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & +0.00 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +0.00 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +1 \end{pmatrix}, \quad (\text{S.13})$$

which are in good agreement with the ideal matrices. The total 8×8 density matrix ρ_{P10} is shown as an example in Fig. S.9 (left). There are additional non-zero diagonal elements outside the subsystem, which are caused by the pulse sequence in Fig. S.8 due to the threefold degeneracy of the ESR transitions. Since these elements have influence on the observed signal strength, they were taken into account in the following quantitative analysis.

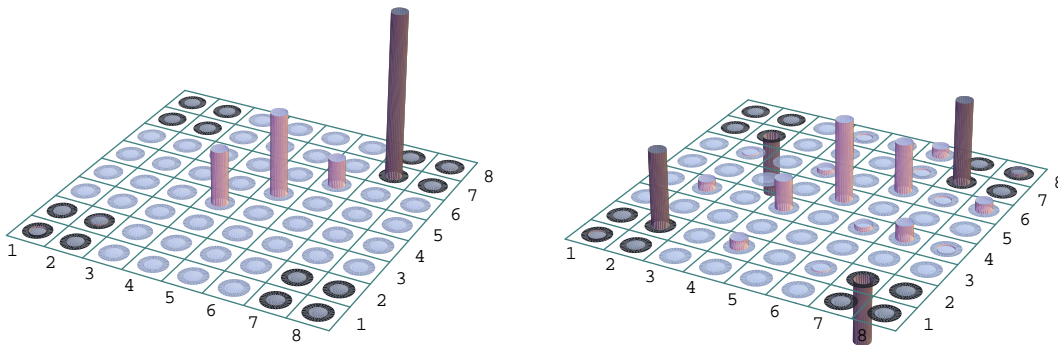


Figure S.9: Pictorial representation of the density matrices of pseudo-pure state ρ_{P10} (left) and pseudo-entangled state $\rho_{\text{P}\Psi^-}^{27}$ (right) in $^{15}\text{N}@C_{60}$. Elements describing the subsystem of the states $|\pm 3/2, \pm 1/2\rangle$ are emphasized by a darker shade of gray.

In analogy of the two-qubit Bell states the density matrices $\rho_{\Psi^\pm}^{27} = \frac{1}{2} |2 \pm 7\rangle \langle 2 \pm 7|$ and $\rho_{\Phi^\pm}^{18} = \frac{1}{2} |1 \pm 8\rangle \langle 1 \pm 8|$ were considered as entangled states of the fictitious two-qubit subsystem according to Eq. (S.12). The preparation of $\rho_{\Psi^\pm}^{27}$ was performed by applying the unitary transformations $U_\pm^{27} = P_y^-(\mp\pi) P_y^{78}(+\pi/2)$ to the initial density matrix $\rho_7 = \rho_{10}$. In a similar way starting from $\rho_8 = \rho_{11}$ the other two Bell states $\rho_{\Phi^\pm}^{18}$ were generated by exiting on ESR transitions with $m_I = +1/2$.

In order to prove that the pseudo-entangled states had been prepared a density matrix tomography similar to the one outlined for the malonic acid radical was performed. Like before Rabi precessions to determine the diagonal elements (see e.g. Fig. S.3) were combined with phase rotations to distinguish between off-diagonal contributions

from different coherent excitations. The pulse sequence for the detection of the phase dependence is shown in Fig. S.8. The resulting phase interferograms and their corresponding Fourier spectra in Fig. S.10 show dominant lines at the characteristic frequencies $3\nu_1 - \nu_1$ of the Ψ_{27}^{\pm} states and $3\nu_1 + \nu_1$ of the Φ_{18}^{\pm} states even without phase purification procedures which indicates that a high degree of pseudo-entanglement was reached. Note the variation with $3\phi_1$ which results from the $m_S = \pm 3/2$ states involved in the entangled states considered here. The other weak lines are artifacts due to pulse imperfections like the inhomogeneity of the high frequency fields of the pulses. Their relative strength allows to quantify the experimental precision of the created states, which was utilized in the tomography.

In additional Rabi precession measurements, which were not applied after a waiting time but directly after the preparation of the entangled state, the relative size of the diagonal and off-diagonal elements could be determined for the moment of detection (see Fig. S.11).

However measurements of the decoherence of the entangled states (see Fig. S.12), which reduces the off-diagonal values of the corresponding density matrices, showed that the decay during the preparation and detection sequence could not be neglected. By assuming an inhomogeneous distribution of the ESR-transitions a model was devised to determine the effective delay time of the tomography sequence, which was comprised of finite pulse widths as well as an actual brief delay due to technical constraints. According to this model the characteristic off-diagonal elements, i.e. r_{27} and r_{72} for Ψ_{27}^{\pm} as well as r_{18} and r_{81} for Φ_{18}^{\pm} , were reconstructed for the moment right after their preparation.

Finally by combining the different tomography methods the complete 8×8 density matrices of the pseudo-entangled states could be determined of which $\rho_{\Psi-}^{27}$ is displayed in Fig. S.9 (right). The elements of the $|\pm 3/2 \pm 1/2\rangle$ subspace are enhanced by a darker representation. The corresponding subspace density matrices of the complete set of two-qubit Bell states

$$\rho_{\Psi+} = \begin{pmatrix} -0.01 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.46 & 0.38 & 0.00 \\ 0 & 0.38 & 0.53 & 0.00 \\ 0 & 0.00 & 0.00 & 0.02 \end{pmatrix} \quad \rho_{\Phi+} = \begin{pmatrix} -0.48 & 0 & 0.00 & 0.42 \\ 0 & 0.00 & 0 & 0 \\ 0.00 & 0 & 0.01 & 0.00 \\ 0.42 & 0 & 0.00 & 0.52 \end{pmatrix} \quad (\text{S.14})$$

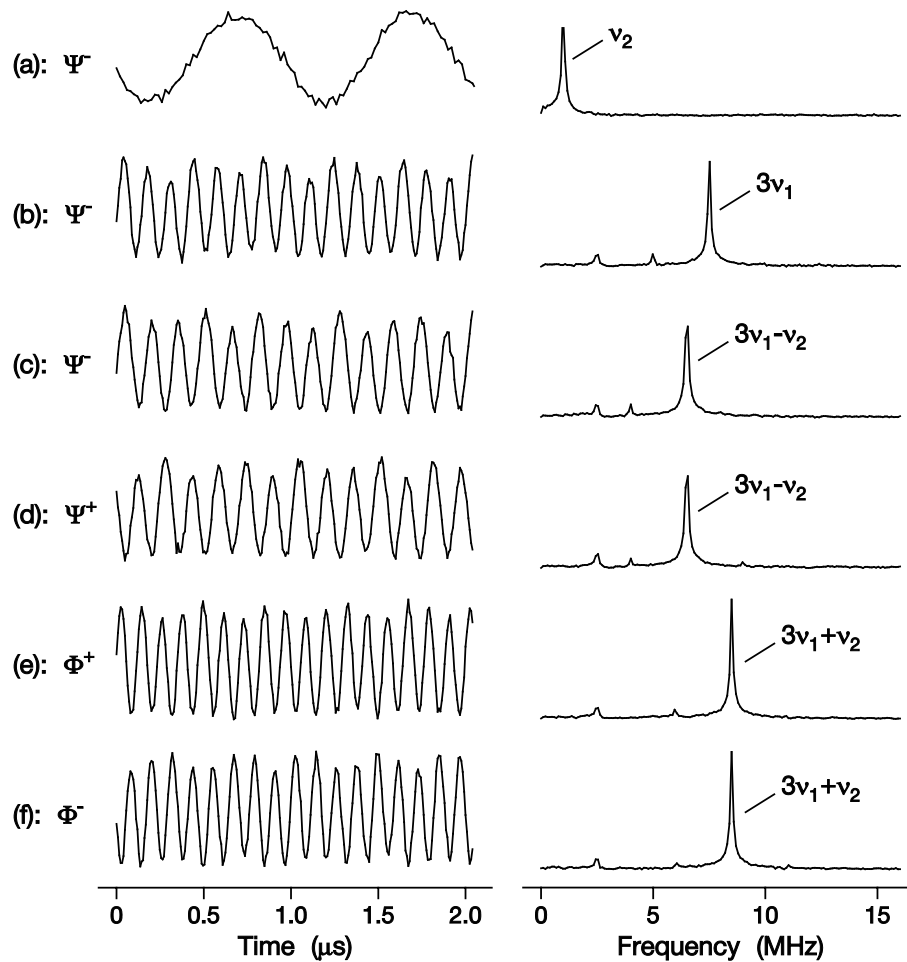


Figure S.10: Left: Phase interferograms of the four Bell states in $^{15}\text{N}@C_{60}$ according to the pulse sequence in Fig. S.8. The phase incrementation phases were chosen $\nu_1 = 2.5$ MHz and $\nu_2 = 1.0$ MHz. The experimental traces belong to $\rho_{\text{P}\Psi^-}^{27}$ (a) to (c), $\rho_{\text{P}\Psi^+}^{27}$ (d), $\rho_{\text{P}\Phi^+}^{18}$ (e) and $\rho_{\text{P}\Phi^-}^{18}$ (f). In the first two interferograms only one of the phase angles was incremented: (a): Incrementation of ϕ_2 , (b): Incrementation of ϕ_1 . In the interferograms (c) to (f) both phase angles ϕ_1 and ϕ_2 were incremented simultaneously. Right: Corresponding Fourier spectra. There is a dominant line at $3\nu_1 - \nu_2$ for the $\rho_{\text{P}\Psi^\pm}^{27}$ states and at $3\nu_1 + \nu_2$ for the $\rho_{\text{P}\Phi^\pm}^{18}$ states.

$$\rho_{\Psi^-} = \begin{pmatrix} -0.01 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.47 & -0.38 & 0.00 \\ 0 & -0.38 & 0.52 & 0.00 \\ 0 & 0.00 & 0.00 & 0.02 \end{pmatrix} \quad \rho_{\Phi^-} = \begin{pmatrix} 0.48 & 0 & 0 & -0.40 \\ 0 & 0.00 & 0 & 0 \\ 0.00 & 0 & 0.00 & 0.00 \\ -0.40 & 0 & 0.00 & 0.52 \end{pmatrix} \quad (\text{S.15})$$

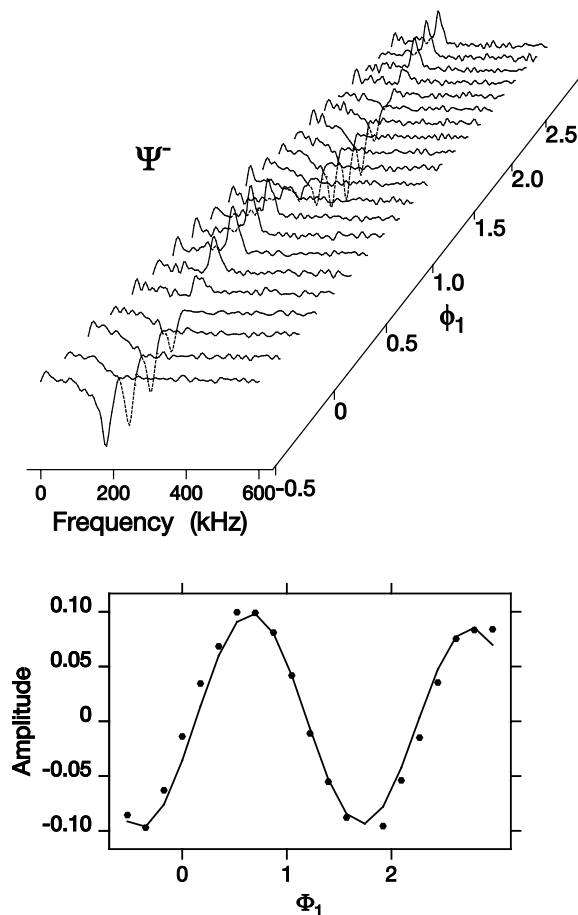


Figure S.11: Top: Fourier transformations of increments of rotation angle α_2 of the NMR detection pulse for different phase angles ϕ_1 of the ESR detection pulse applied on $\rho_{P\Psi^-}^{27}$ (see Fig. S.8). Bottom: Amplitudes of the spectra as a function of phase angle ϕ_1 . The variation of the amplitudes can be used to determine the relative size of the diagonal and the off-diagonal elements of the density matrix of the pseudo-entangled state.

are in good agreement with the expected ideal density matrices. Outside the subspace other off-diagonal elements were only excited weakly, which shows that aside from the entangled states no other coherences were excited within the quantum system. Therefore a high degree of pseudo-entanglement was achieved.

These experiments have demonstrated that a single $^{15}\text{N}@C_{60}$ -molecule represents a basic processing unit in which simple algorithms can be performed. Proposals to use $\text{N}@C_{60}$ as a qubit in quantum computers should therefore consider the multi-qubit structure of the system in future [138–140].

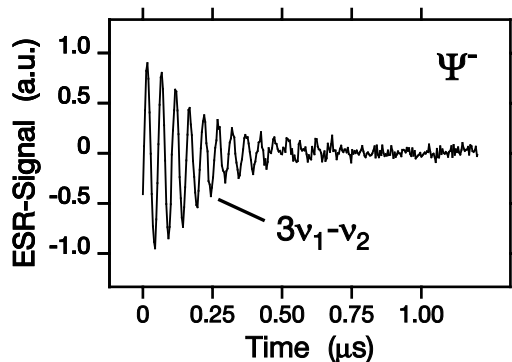


Figure S.12: Decay of the coherent excitation of the pseudo-entangled state $\rho_{\Psi^-}^{27}$. By using a TPPI detection method the decay is modulated with the characteristic frequency $3\nu_1 - \nu_2 = 20$ MHz of the entangled state due to $\nu_1 = 8.0$ MHz and $\nu_2 = 4.0$ MHz (TPPI: time proportional phase increment).

D The quantum limit

The preparation of the entangled states presented in the previous sections is based on the concept of pseudo-pure states in ensembles of spin systems. It has been shown theoretically that for liquid state NMR quantum computing the corresponding mixed state density matrices are separable and strictly speaking do not represent quantum entanglement [141, 142]. These arguments apply in a similar way to the experiments in the X-band frequency range described here. For this reason the usefulness of ensemble spin quantum computing is discussed controversially in spite of the fact that it is the most successful experimental technique known today for implementing quantum algorithms.

This discussion could be avoided if the ensemble states would not be separable. This quantum limit [92] when pseudo-entangled states would become entangled states is difficult to reach for spin systems consisting of only nuclear spins. However by using coupled systems of electron and nuclear spins highly spin-polarized states within the quantum regime can be realized by standard experimental set-ups which will be discussed in the following.

For the $S = 1/2$ - $I = 1/2$ -system of malonic acid we start from the Boltzmann density matrix in Eq. (S.3) where the inverse temperature $\beta_B = 1/(k_B T)$ and the Larmor frequency ν_S play the dominant role. Like before we neglect any polarization of the nuclear spins because of their low Larmor frequency. However no high temperature approximation is used this time. In order to obtain the maximum electron spin polarization a selective π -pulse on one of the electron spin transitions is applied. On

this initial state we apply the generation sequences for entangled states according to Fig. S.8. In case of the preparation sequence for the entangled state Ψ^- this results in the density matrix

$$\rho_{\Psi^-}^S = \begin{pmatrix} e^{-\frac{1}{2}\beta_B h\nu_S} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cosh\left(\frac{1}{2}\beta_B h\nu_S\right) & -\sinh\left(\frac{1}{2}\beta_B h\nu_S\right) & 0 \\ 0 & -\sinh\left(\frac{1}{2}\beta_B h\nu_S\right) & \cosh\left(\frac{1}{2}\beta_B h\nu_S\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e^{+\frac{1}{2}\beta_B h\nu_S} \end{pmatrix} \quad (\text{S.16})$$

which represents a quantum entangled state for certain values of temperature T and frequency ν_S . Like for all density matrices the four eigenvalues of $\rho_{\Psi^-}^S$ are real and positive.

In order to estimate the experimental parameters for which the quantum limit would be reached we have applied the positive partial transpose criterion (PPT) on the density matrix $\rho_{\Psi^-}^S$ [144, 145]. Therefore a partial transpose was performed on one of the spins which represents a non-unitary transformation. If all eigenvalues are still positive afterwards, the former density matrix $\rho_{\Psi^-}^S$ is separable. If at least one of the eigenvalues becomes negative there is some degree of entanglement. For the partial transpose of $\rho_{\Psi^-}^S$ we obtain at least one negative eigenvalue for $\beta_B h\nu_S \geq \ln(3 + 2\sqrt{2})$. This corresponds to a quantum critical temperature $T_q = 2.59$ K for an ESR frequency $\nu_S = 95$ GHz (W-band). Below this temperature the quantum regime would be reached. By applying the PPT criterium on the corresponding (pseudo-)entangled states of the $S = 3/2$ - $I = 1/2$ -system of $^{15}\text{N}@C_{60}$ a quantum critical temperature of $T_q = 7.76$ K would be obtained for $\nu_S = 95$ GHz. These values are well in reach of current technology.

Literaturverzeichnis

- [1] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics*, Addison Wesley, 1994.
- [2] E. Schrödinger, *Naturwissenschaften* **23**, 807 (1935).
- [3] A. Einstein, B. Podolsky und N. Rosen, *Phys. Rev.* **47**, 777 (1935).
- [4] N. Bohr, *Phys. Rev.* **48**, 696 (1935).
- [5] D. Bohm, *Quantum Theory*, Prentice Hall, New York, 1951.
- [6] D. Bohm und Y. Aharonov, *Phys. Rev.* **108**, 1070 (1957).
- [7] D. Bohm, *Phys. Rev.* **58**, 166 und 180 (1952).
- [8] J. S. Bell, *Physics* **1**, 195 (1964).
- [9] M. Laméhi-Rachti und W. Mittig, *Phys. Rev. D* **14**, 2543 (1976).
- [10] A. Aspect, P. Grangier und G. Roger, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 460 (1981).
- [11] K. Baumann und R. U. Sexl, *Die Deutungen der Quantentheorie*, Vieweg, Wiesbaden, 1984.
- [12] D. M. Greenberger, M. A. Horne und A. Zeilinger, Going beyond bell's theorem, in *Bells Theorem, Quantum Theory and Conceptions of the Universe*, Seite 69, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- [13] D. M. Greenberger, M. A. Horne und A. Zeilinger, *Am. J. Phys.* **58**, 1131 (1990).
- [14] M. Mehring, *Appl. Mag. Reson.* **17**, 141 (1999).
- [15] D. Bruss, *J. Math. Phys.* **43**, 4237 (2002).
- [16] S. Lloyd, *Phys. Rev. A* **57**, 1473 (1998).

- [17] C. H. Bennett, *Phys. Today* **48**, 24 (1995).
- [18] A. Steane, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 117 (1998).
- [19] D. Bouwmeester, A. Ekert und A. Zeilinger [Hrsg.], *The Physics of Quantum Information*, Springer, 2000.
- [20] D. Bruss, *Quanteninformation*, Fischer Taschenbuchverlag, Frankfurt, 2003.
- [21] G. Leuchs und T. Beth [Hrsg.], *Quantum Information Processing*, Wiley-VCH, 2003.
- [22] C. H. Bennett, G. Brassard, C. Crépeau, R. Jozsa, A. Peres und W. K. Wootters, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1895 (1993).
- [23] D. Bouwmeester, J.-W. Pan, K. Mattle, M. Eibl und H. Weinfurter, *Nature (London)* **390**, 575 (1997).
- [24] M. Riebe et al., *Nature* **429**, 734 (2004).
- [25] M. D. Barrett et al., *Nature* **429**, 737 (2004).
- [26] M. A. Nielsen, E. Knill und R. Laflamme, *Nature* **396**, 52 (1998).
- [27] C. H. Bennett, F. Besette, G. Brassard, L. Salvail und J. Smolin, *J. Cryptology* **5**, 3 (1992).
- [28] D. Deutsch, *Proc. R. Soc. Lond. A* **400**, 97 (1985).
- [29] D. Deutsch, *Proc. R. Soc. Lond. A* **425**, 73 (1989).
- [30] D. P. Vincenzo, *Science* **270**, 255 (1995).
- [31] R. P. Feynman, *Int. J. Theor. Phys.* **21**, 467 (1982).
- [32] D. Deutsch, *Proc. R. Soc. Lond. A* **439**, 553 (1992).
- [33] J. A. Jones und M. Mosca, *jcp* **109**, 1648 (1998).
- [34] I. L. Chuang, L. M. K. Vandersypen, D. W. L. Xinlan Zhou und S. Lloyd, *Nature* **393**, 143 (1998).
- [35] S. Lloyd, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 346 (1995).
- [36] D. P. DiVincenzo, *Phys. Rev. A* **51**, 1015 (1995).

- [37] A. Barenco et al., Phys. Rev. A **52**, 3457 (1995).
- [38] P. W. Shor, Phys. Rev. A **52**, 2493 (1995).
- [39] A. M. Steane, Phys. Rev. Lett. **77**, 793 (1996).
- [40] D. G. Cory, M. D. Price, W. Maas, E. Knill, R. Laflamme, W. H. Zurek, T. F. Havel und S. S. Somaroo, Phys. Rev. Lett. **81**, 2152 (1998).
- [41] L. K. Grover, Phys. Rev. Lett. **79**, 325 (1997).
- [42] I. L. Chuang, N. Gershenfeld und M. Kubinec, Phys. Rev. Lett. **80**, 3408 (1998).
- [43] P. W. Shor, SIAM J. Comput. **26**, 1484 (1997).
- [44] A. Ekert und R. Jozsa, Rev. Mod. Phys. **68**, 733 (1996).
- [45] R. L. Rivest, A. Shamir und L. Adleman, Comm. Assoc. Comput. Mach. **21**, 120 (1978).
- [46] L. M. K. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, C. S. Yannoni, M. H. Sherwood und I. L. Chuang, Nature **414**, 883 (2001).
- [47] J. I. Cirac und P. Zoller, Phys. Rev. Lett. **74**, 4091 (1995).
- [48] C. Monroe, D. M. Meekhof, B. E. King, W. M. Itano und D. J. Wineland, Phys. Rev. Lett. **75**, 4714 (1995).
- [49] Q. A. Turchette, C. J. Hood, W. Lange, H. Mabuchi und H. J. Kimble, Phys. Rev. Lett. **75**, 4710 (1995).
- [50] H. Walther, Proc. R. Soc. Lond. A **454**, 431 (1998).
- [51] E. Knill, R. Laflamme und G. J. Milburn, Nature **409**, 46 (2001).
- [52] A. Shnirman, G. Schön und Z. Hermon, Phys. Rev. Lett. **79**, 2371 (1997).
- [53] J. E. Mooij, T. P. Orlando, L. Levitov, L. Tian, C. H. Van der Wal und S. Lloyd, Science **285**, 1036 (1999).
- [54] Y. Nakamura, Y. A. Pashkin und J. S. Tsai, Nature **398**, 786 (1999).
- [55] J. R. Friedmann, V. Patel, W. Chen, S. K. Tolpygo und J. E. Lukens, Nature **406**, 43 (2000).

- [56] D. Loss und D. P. Vincenzo, *Phys. Rev. A* **57**, 120 (1998).
- [57] B. E. Kane, *Nature* **393**, 133 (1998).
- [58] D. G. Cory, A. F. Fahmy und T. F. Havel, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **94**, 1634 (1997).
- [59] D. G. Cory, M. D. Price und T. F. Havel, *Physica D* **120**, 82 (1998).
- [60] N. A. Gershenfeld und I. L. Chuang, *Science* **275**, 350 (1997).
- [61] E. Knill, I. Chuang und R. Laflamme, *Phys. Rev. A* **57**, 3348 (1998).
- [62] Z. L. Madi, R. Brüschweiler und R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **109**, 10603 (1998).
- [63] J. A. Jones, *Prog. NMR Spectrosc.* **38**, 325 (2001).
- [64] A. Ekert und R. Jozsa, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **356**, 1769 (1998).
- [65] S. Lloyd, *Phys. Rev. A* **61**, 010301 (1999).
- [66] A. Zeilinger, M. A. Horne, H. Weinfurter und M. Żukowski, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3031 (1997).
- [67] J.-W. Pan, D. Bouwmeester, M. Daniell, H. Weinfurter und A. Zeilinger, *Nature* **403**, 515 (2000).
- [68] W. Tittel, J. Brendel, B. Gisin, T. Herzog, H. Zbinden und N. Gisin, *Phys. Rev. A* **57**, 3229 (1998).
- [69] W. Tittel, J. Brendel, H. Zbinden und N. Gisin, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3563 (1998).
- [70] E. Hagley, X. Maître, G. Nogues, C. Wunderlich, M. Brune, J. M. Raimond und S. Haroche, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1 (1997).
- [71] C. A. Sackett et al., *Nature* **404**, 256 (2000).
- [72] B. B. Blinov, D. L. Moehring, L. M. Duan und C. Monroe, *Nature* **428**, 153 (2004).
- [73] R. Laflamme, E. Knill, W. H. Zurek, P. Catasti und S. V. S. Mariappan, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **356**, 1941 (1998).
- [74] R. J. Nelson, D. G. Cory und S. Lloyd, *Phys. Rev. A* **61**, 022106 (2000).

- [75] G. Teklemariam, E. M. Fortunato, M. A. Pravia, T. F. Havel und D. G. Cory, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5845 (2001).
- [76] G. Teklemariam, E. M. Fortunato, M. A. Pravia, Y. Sharf, T. F. Havel, D. G. Cory, A. Bhattaharyya und J. Hou, *Phys. Rev. A* **66**, 012309 (2002).
- [77] E. Zavoiskii, *J. Phys. USSR* **9**, 245 (1945).
- [78] G. Feher, *Phys. Rev* **105**, 1122 (1957).
- [79] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, London, 1961.
- [80] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [81] R. R. Ernst, G. Bodenhausen und A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [82] C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989.
- [83] J. A. Weil, J. R. Bolton und J. E. Wertz, *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley and Sons, New York, 1994.
- [84] J. C. P. Poole, *Electron Spin Resonance*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1983.
- [85] F. Schwabl, *Quantum Mechanics*, Springer, 1995.
- [86] S. Vega und A. Pines, *J. Chem. Phys.* **66**, 5624 (1977).
- [87] S. Vega, *J. Chem. Phys.* **68**, 5518 (1978).
- [88] A. Wokaun und R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* **52**, 407 (1977).
- [89] J. Wrachtrup, C. von Borczyskowski, J. Bernard und R. B. M. Orrit, *Optics and Spectroscopy* **91**, 429 (2001).
- [90] F. Jelezko, I. Popa, A. Gruber, C. Tietz und J. Wrachtrup, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2160 (2002).
- [91] D. Rugar, R. Budakian, H. J. Mamin und B. W. Chul, *Nature* **430**, 329 (2004).

- [92] W. S. Warren, N. Gershenfeld und I. Chuang, *Science* **277**, 1688 (1997).
- [93] M. Mehring und M. Freysoldt, *J. Phys. E* **13**, 894 (1980).
- [94] T. Fechner, *ESR-Spektroskopie an Übergangsmetallen in Isolatoren und Halbleitern*, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1998.
- [95] H. M. McConnell, C. Heller, T. Cole und R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 766 (1960).
- [96] A. Horsfield, J. R. Morton und D. H. Whiffen, *Mol. Phys.* **5**, 241 (1960).
- [97] J. R. Morton, *Chem. Rev.* **64**, 453 (1964).
- [98] P. Höfer, *Entwicklung von Puls-Endor-Verfahren und Ihre Anwendung auf Polyacetylen*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 1988.
- [99] J. A. Goedkoop und C. H. MacGillavry, *Acta. Cryst.* **10**, 125 (1957).
- [100] A. Horsfield, J. R. Morton und D. H. Whiffen, *Mol. Phys.* **4**, 327 (1961).
- [101] H. M. McConnell und D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **27**, 984 (1957).
- [102] H. M. McConnell und D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **28**, 107 (1957).
- [103] A. Carrington und A. D. McLachlan, *Introduction To Magnetic Resonance*, Harper & Row, New York, 1969.
- [104] L. R. Dalton und A. L. Kwiram, *J. Chem. Phys.* **57**, 1132 (1972).
- [105] E. R. Davies, *Phys. Lett. A* **47 A**, 1 (1974).
- [106] N. Boulant, K. Edmonds, J. Yang, M. A. Pravia und D. G. Cory, *Phys. Rev. A* **68**, 032395 (2003).
- [107] A. Wokaun und R. R. Ernst, *Mol. Phys.* **38**, 1579 (1979).
- [108] W. S. Warren, S. Sinton, D. P. Weitekamp und A. Pines, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1791 (1979).
- [109] G. Bodenhausen, R. L. Vold und R. R. Vold, *J. mag. Reson.* **37**, 93 (1980).
- [110] M. Mehring und V. A. Weberruß, *Object Oriented Magnetic Resonance*, Academic Press, London, 2001.

- [111] M. Mehring, P. Höfer und A. Grupp, *Europhys. Lett.* **6**, 463 (1988).
- [112] L. M. K. Vandersypen, M. Steffen, G. Breyta, C. S. Yannoni, M. H. Sherwood und I. L. Chuang, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5452 (2000).
- [113] J. Mende, *Festkörperspin-Quantencomputing nach dem S-Bus-Konzept in Ce : CaF₂*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2004.
- [114] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [115] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos und D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [116] R. Tycko, G. Dabbagh, R. M. Flemming, R. C. Haddon, A. V. Makhija und S. M. Zahurak, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991).
- [117] N. Weiden, H. Kaess und K. P. Dinse, *J. Phys. Chem. B* **103**, 9826 (1999).
- [118] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus und P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [119] J. R. Heath, S. C. O'Brien, Q. Zhang, Y. Liu, R. F. C. adn H. W. Kroto, F. K. Tittel und R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 7779 (1985).
- [120] T. Almeida Murphy, T. Pawlik, A. Weidinger, M. Hoehne, R. Alcalá und J. M. Spaeth, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1075 (1996).
- [121] B. Pietzak, M. Waiblinger, T. Almeida Murphy, A. Weidinger, M. Höhne, R. Dietel und A. Hirsch, *Chem. Phys. Lett.* **279**, 259 (1997).
- [122] M. Waiblinger, K. Lips, W. Harneit, A. Weidinger, E. Dietel und A. Hirsch, *Phys. Rev. B* **64**, 159901 (2001).
- [123] C. Knapp, K. P. Dinse, B. Pietzak, M. Waiblinger und A. Weidinger, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 433 (1997).
- [124] S. Knorr, *Elektronenspinresonanz-Untersuchungen zu elektronischen Eigenschaften von Fullerenen und deren Verbindungen*, Doktorarbeit, Universität Stuttgart, 2001.
- [125] S. B. Crampton, H. C. Berg, H. G. Robinson und N. F. Ramsey, *Phys. Rev. Lett* **24**, 195 (1970).

- [126] J. M. Hirsch, G. H. Zimmermann, D. J. Larson und N. F. Ramsey, Phys. Rev. A **16**, 484 (1977).
- [127] A. Grupp, B. Pietzak, M. Waiblinger, T. A. Murphy, A. Weidinger und E. Roduner, in *Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth [Hrsg.], Seite 224, Singapore, 1998, World Scientific.
- [128] W. Anderson, F. M. Pipkin und J. C. Baird, Phys. Rev. **116**, 87 (1959).
- [129] C. W. Bauschlicher, J. Chem. Phys. **92**, 518 (1989).
- [130] R. E. Trees, Phys. Rev. **92**, 308 (1953).
- [131] M. A. Heald und R. Beringer, Phys. Rev. **96**, 645 (1954).
- [132] J. C. Greer, Chem. Phys. Lett. **326**, 567 (2000).
- [133] P. Hofer, A. Grupp und M. Mehring, Phys. Rev. A **33**, 3519 (1986).
- [134] G. Drobny, A. Pines, S. Sinton, D. Weitekamp und D. Wemmer, Faraday Div. Chem. Soc. Symp. **13**, 49 (1979).
- [135] W. W. Holloway, JR., E. Lüscher und R. Novick, Phys. Rev. **126**, 2109 (1962).
- [136] W. B. Mims, Proc. R. Soc. London **283**, 452 (1965).
- [137] M. Waiblinger, B. Goedde, K. Lips, W. Harneit, P. Jakes, A. Weidinger und K.-P. Dinse, in *Electronic Properties of Novel Materials- Molecular Nanostructures*, H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring und S. Roth [Hrsg.], Seite 195, New York, 2000, AIP Conference Proceedings.
- [138] W. Harneit, Phys. Rev. A **65**, 032322 (2002).
- [139] D. Suter und K. Lim, Phys. Rev. A **65**, 052309 (2002).
- [140] J. Twamley, Phys. Rev. A **67**, 052318 (2003).
- [141] S. L. Braunstein, C. M. Caves, R. Jozsa, N. Linden, S. Popescu und R. Schack, Phys. Rev. Lett. **83**, 1054 (1999).
- [142] R. Schack und C. M. Caves, **60**, 4354 (1999).
- [143] E. Knill und R. Laflamme, Phys. Rev. Lett **81**, 5672 (1998).
- [144] A. Peres, Phys. Rev. Lett. **77**, 1413 (1996).

- [145] M. Horodecki, P. Horodecki und R. Horodecki, *Phys. Lett. A* **223**, 1 (1996).
- [146] A. S. Verhulst, O. Liviak, M. S. an H.-M.Vieth und I. L. Chuang, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2480 (2001).
- [147] M. Mehring, J. Mende und W. Scherer, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 153001 (2003).
- [148] J. Baugh und R. Laflamme, *Physics World* **16**, 23 (2003).

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|------|---|----|
| 1.1 | CNOT-Gatter | 4 |
| 1.2 | Präparation der Bell-Zustände | 4 |
| 1.3 | Superposition von Zuständen eines Zwei-Qubit-Systems | 5 |
| 1.4 | Lage des effektiven Magnetfeldes | 11 |
| 1.5 | Slotted-Tube-ENDOR-Resonator | 18 |
| 2.1 | Elementarzelle eines Malonsäure-Kristalls | 24 |
| 2.2 | Struktur des Malonsäure-Radikals | 25 |
| 2.3 | Energieniveaus eines Spinsystems mit $S = 1/2$ und $I = 1/2$ | 28 |
| 2.4 | Lage des Hyperfeintensors relativ zum Malonsäure-Radikal | 29 |
| 2.5 | ESR- und ENDOR-Spektrum des Malonsäure-Radikals | 30 |
| 2.6 | Präparation und Detektion eines pseudoreinen Zustands in Malonsäure | 34 |
| 2.7 | Tomographie des Zustands ρ_{10} in Malonsäure | 37 |
| 2.8 | Tomographie des Zustands ρ_{11} in Malonsäure | 39 |
| 2.9 | Dichtematrizen der pseudoreinen Zustände in Malonsäure | 40 |
| 2.10 | Pulssequenz zur Präparation und Detektion von verschränkten Zuständen in Malonsäure. | 41 |
| 2.11 | Abhängigkeit von z -Rotationen eines Spinsystems mit $S = 1/2$ und $I = 1/2$ | 43 |
| 2.12 | Eliminierung von Ein-Quantenkohärenzen | 47 |
| 2.13 | Phaseninterferogramme der vier Bell-Zustände in Malonsäure | 49 |
| 2.14 | Tomographie des Zustands Ψ^- in Malonsäure | 50 |
| 2.15 | Tomographie des Zustands Φ^+ in Malonsäure | 51 |
| 2.16 | Dichtematrizen der Bell-Zustände in Malonsäure | 54 |
| 2.17 | Pulssequenz zur Erzeugung von Multi-Quantenkohärenzen | 57 |
| 2.18 | Multi-Quantenkohärenzen in Malonsäure | 59 |
| 3.1 | Struktur des $N@C_{60}$ Moleküls. | 62 |
| 3.2 | Energieniveaus eines Spinsystems mit $S = 3/2$ und $I = 1$ | 64 |

| | | |
|------|--|-----|
| 3.3 | ESR- und ENDOR-Spektren von $^{14}\text{N}@C_{60}$ | 66 |
| 3.4 | Pulssequenz des TPPI-Sublevel-FID Experiments | 68 |
| 3.5 | TPPI-Sublevel-FID-Experimente in $^{14}\text{N}@C_{60}$ | 69 |
| 3.6 | Energieniveaus eines Spinsystems mit $S = 3/2$ und $I = 1/2$ | 72 |
| 3.7 | ESR- und ENDOR-Spektren von $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 73 |
| 3.8 | TPPI-Sublevel-FID-Experimente in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 74 |
| 3.9 | Echo- und FID-Zerfall in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 75 |
| 3.10 | Spin-Gitter-Relaxation in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 76 |
| 3.11 | Sättigung des ENDOR-Effekts in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 76 |
| 3.12 | Präparation eines pseudoreinen Zustands in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 81 |
| 3.13 | Tomographie des Zustands ρ_{P10} in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 84 |
| 3.14 | Tomographie des Zustands ρ_{P11} in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 85 |
| 3.15 | Dichtematrizen der pseudoreinen Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 88 |
| 3.16 | Pulssequenz zur Präparation und Detektion von verschränkten Zuständen in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 89 |
| 3.17 | Phaseninterferogramme der vier Bell-Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 94 |
| 3.18 | Phaseninterferogramme für verschiedene Drehwinkel β_1 | 96 |
| 3.19 | Tomographie der Diagonalelemente der Zustände Ψ_{27}^{\pm} in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 97 |
| 3.20 | Tomographie der Diagonalelemente der Zustände Φ_{18}^{\pm} in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 98 |
| 3.21 | Variation des Drehwinkels des NMR-Detektionspulses bei Ψ_{27}^{\pm} | 100 |
| 3.22 | Variation des Drehwinkels des NMR-Detektionspulses bei Φ_{18}^{\pm} | 101 |
| 3.23 | Pulssequenz zur Veranschaulichung der Dekohärenz von verschränkten Zuständen | 103 |
| 3.24 | Zerfall der verschränkten Zustände Ψ^{\pm} und Φ^{\pm} | 105 |
| 3.25 | Zerfall der verschränkten Zustände während des ESR-Pulses | 106 |
| 3.26 | Dichtematrizen der verschränkten Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 111 |
| 4.1 | Pulssequenz zur Präparation von nicht separierbaren Zuständen | 116 |
| 4.2 | Quantenkritische Temperatur in Malonsäure und $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 117 |
| S.1 | Energy levels of a spin system with $S = 1/2$ and $I = 1/2$ | 126 |
| S.2 | Pulse sequence for preparation and detection of entangled states in malonic acid. | 127 |
| S.3 | Tomography of pseudo-pure state ρ_{10} in malonic acid | 128 |
| S.4 | Density matrices of ρ_{10} and ρ_{Ψ^-} in malonic acid | 128 |
| S.5 | Phase interferograms of the four Bell states in malonic acid | 130 |
| S.6 | Multi-quantum coherence in malonic acid | 133 |
| S.7 | Energy levels of a spin system with $S = 3/2$ and $I = 1/2$ | 134 |

| | | |
|------|--|-----|
| S.8 | Pulse sequence for preparation and detection of entangled states in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 135 |
| S.9 | Density matrices of ρ_{P10} and $\rho_{P\Psi^-}^{27}$ in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 136 |
| S.10 | Phase interferograms of the four Bell states in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 138 |
| S.11 | Variation of the rotation angle of the NMR detection pulse applied on state Ψ_{27}^- | 139 |
| S.12 | Decay of the pseudo-entangled state Ψ_{27}^- | 140 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-----|---|-----|
| 3.1 | Energiekorrekturen zweiter Ordnung in $^{14}\text{N}@C_{60}$ | 67 |
| 3.2 | Lage der acht ENDOR-Linien von $^{14}\text{N}@C_{60}$ | 67 |
| 3.3 | Aufspaltung der ENDOR-Linien von $^{14}\text{N}@C_{60}$ | 70 |
| 3.4 | Energie- und Zustandskorrekturen zweiter Ordnung für $^{15}\text{N}@C_{60}$. . . | 71 |
| 3.5 | Zustandskorrekturen zweiter Ordnung für $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 71 |
| 3.6 | Lage der vier ENDOR-Linien von $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 74 |
| 3.7 | Güte der verschränkten Zustände in $^{15}\text{N}@C_{60}$ | 110 |

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ich danke ...

- Herrn Prof. Dr. M. Mehring für die Möglichkeit, diese Dissertation am 2. Physikalischen Institut anfertigen zu können. Sein Fachwissen und seine Ideen waren für diese Arbeit in entscheidendem Maße von Bedeutung.
- Herrn Prof. Dr. D. Schweitzer für die Übernahme des Mitberichts.
- der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A. Weidinger für die endohedralen $N@C_{60}$ -Proben.
- der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. N. Karl für die Züchtung der Malonsäure-Kristalle.
- meinem Kollegen J. Mende für die enge Zusammenarbeit auf vielen Gebieten.
- meinem Kollegen A. Heidebrecht für seine Unterstützung im Allgemeinen und im Speziellen bei allen Problemen mit klassischen Rechnern. Von ihm stammen auch die Mathematica-Notebooks, mit denen die graphischen Darstellungen der Dichtematrizen dieser Arbeit erzeugt worden sind.
- Frau Ulrike Offenbeck für ihre vielfältige Unterstützung bei organisatorischen Dingen.
- meinen Kollegen Dr. W. Bronner, Prof. Dr. G. Denninger, Dr. A. Grupp, Dr. S. Krämer, Dr. H.-J. Kümmerer, H. Neumann, O. Mangold, Dr. J. Rahmer, M. Schmid, M. Schulte, R. Schumann sowie allen nicht genannten Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Atmosphäre am Institut.
- den Mitarbeitern der mechanischen, elektronischen und glastechnischen Werkstatt sowie dem Team der Tieftemperaturabteilung.
- vor allen anderen meiner Mutter, durch deren Rückhalt und Unterstützung diese Arbeit erst ermöglicht wurde.

