

Quanteninformationsverarbeitung mithilfe molekularer Nanomagnete als Qubits

Richard E. P. Winpenny*

EPR-Spektroskopie · Molekularer Magnetismus ·
Polyoxometallate · Quantenchemie

Die Vorstellung, dass die Überlagerung von Quantenzuständen für Computerrechnungen genutzt werden könnte, scheint sich – zumindest oberflächlich betrachtet – geradezu selbst zu widersprechen. 1994 schlug jedoch Shor einen Algorithmus vor, der es einem Quantencomputer ermöglichen würde, Zahlen sehr viel schneller als ein klassischer Computer zu faktorisieren;^[1] kurz darauf folgte ein Algorithmus von Grover, der zu einer weitaus schnelleren Datenbanksuche mit einem Quantencomputer führen würde.^[2] Infolge dieser Vorschläge wurde intensiv daran geforscht, physikalische Systeme für die Quanteninformationsverarbeitung (QIP) zu finden. Eines der vielversprechendsten Systeme – und eines, zu dem Chemiker durch die Synthese geeigneter Moleküle einen maßgeblichen Beitrag leisten können – sind molekulare Nanomagnete.

Einen ersten Vorschlag machten 2001 Leuenberger und Loss,^[3] die zeigten, dass der Grover-Algorithmus mithilfe eines einzelnen Moleküls des zwölkernigen Mangan-Clusters $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ ausgeführt werden kann.^[4] Die physikalische Umsetzung des vorgeschlagenen Experiments ist äußerst schwierig, dieser Vorschlag inspirierte jedoch weitere Forschungen zur Realisierung von QIP mit molekularen Nanomagneten.^[5–7]

Die Mehrzahl der Ansätze richtet sich auf die Implementierung des Shor-Algorithmus, der an sich vermutlich nützlicher als der Grover-Algorithmus ist, da die Faktorisierung großer Zahlen derzeit die Methode zur Codierung großer Datenmengen ist; sie beruht im Allgemeinen auf dem RSA-Code, benannt nach seinen Erfindern Rivest, Shamir und Adleman.^[8] Der erste Vorschlag, ein molekulares System zur Implementierung des Shor-Algorithmus einzusetzen, kam von der Arbeitsgruppe Loss,^[5,6] weitere Systeme schlugen Troiani et al. vor.^[7] Der Kerngedanke ist bemerkenswert einfach nachzuvollziehen: Wenn ein Käfigkomplex herstellbar ist, der einen $S = 1/2$ -Grundzustand aufweist, kann dieser Spingrundzustand als ein Zwei-Niveau-System angesehen werden, welches das erste Kriterium für ein „Qubit“ ist; ein „Qubit“ hat die gleiche Funktion in der QIP wie ein „Bit“ für

einen klassischen Computer. Das Zwei-Niveau-System entsteht dadurch, dass der Spin als „up“ in einem Niveau und als „down“ im anderen Niveau anzusehen ist. Aufgrund der Überlagerung der Spin-up/Spin-down-Zustände ist ein $S = 1/2$ -System ein Qubit. Eine kontrollierte Wechselwirkung der Qubits ermöglicht dann die QIP.^[5–7]

Für eine erfolgreiche QIP gibt es aber noch einige weitere Kriterien, die durch einzelne Qubits erfüllt werden müssen: Zunächst muss der Grundzustand ein „reiner“ $S = 1/2$ -Zustand sein. Gibt es signifikante Anteile höherer Spinzustände, so geht das Zwei-Niveau-System verloren, was uns auch gleich zum zweiten Kriterium bringt: Die Energielücke zum ersten angeregten Zustand sollte ausreichend groß sein. Ist sie zu klein, müssen zusätzliche Werte von S berücksichtigt werden, um das System zu beschreiben. Drittens muss es möglich sein, einen Zustand bevorzugt gegenüber dem anderen zu besetzen, ohne dass dabei ein Populationsverlust hin zu höheren S -Zuständen eintritt. Bei einem $S = 1/2$ -Zustand kann dies einfach durch Einführung eines magnetischen Feldes erreicht werden; die Zeeman-Aufspaltung führt zu einer Aufspaltung der Zustände und einer Besetzungszunahme des niedrigeren Energiezustands. Der Hauptvorteil des Elektronenspins gegenüber dem Kernspin beruht darauf, dass die elektronische Zeeman-Aufspaltung viel größer ist und daher bessere Möglichkeiten zur Herstellung von Funktionseinheiten eröffnet.

Prinzipiell können viele Moleküle diese Kriterien erfüllen. In der Praxis wurden die Forscher aber noch mit einem weiteren Problem konfrontiert (laut Stamp das anspruchsvollste Hindernis bei der Entwicklung von Quantencomputern^[9]): dem Phänomen der Dekohärenz, d.h. dem Verlust gespeicherter Information vor deren Verarbeitung. Damit QIP funktioniert, muss das Zwei-Niveau-System die Information codieren, ohne diese an die Umgebung abzugeben. Zwei mögliche Hauptquellen der Dekohärenz können für jedes molekulare System vorhergesehen werden: Die Wechselwirkung zwischen Molekülen könnte eine Dekohärenz aufgrund einer dipolaren Kopplung herbeiführen, im Wesentlichen, indem ein $S = 1/2$ -Qubit in unkontrollierter Weise mit einem anderen in Wechselwirkung tritt. Des Weiteren könnte die Wechselwirkung des Elektronenspins mit Kernspins innerhalb des Moleküls – die Hyperfeinwechselwirkung – eine Dekohärenz induzieren. Je mehr Atome (und somit Kerne) ein Molekül enthält, desto größer ist die Möglichkeit der Hyperfeinkopplung und desto schneller tritt demzufolge

[*] Prof. R. E. P. Winpenny
The Lewis Magnetism Laboratory, The School of Chemistry
The University of Manchester
Oxford Road, Manchester, M13 9PL (Großbritannien)
Fax: (+44) 161-275-4616
E-Mail: richard.winpenny@manchester.ac.uk

Dekohärenz auf. Die Dekohärenzgeschwindigkeit lässt sich am besten durch eine Kohärenzzeit quantifizieren, die im wesentlichen äquivalent zur Spin-Spin-Relaxationszeit ist, die durch EPR- oder NMR-Spektroskopie gemessen wird.

Seit einiger Zeit gibt es jedoch Hinweise, dass Dekohärenz bei komplexen Molekülen, wie molekularen Nanomagneten, vielleicht kein derart schwerwiegendes Problem ist. Erstens wird zur Charakterisierung der aktiven Zentren von Metalloenzymen und anderen Proteinen zunehmend die gepulste EPR-Spektroskopie^[10] eingesetzt; damit diese Methode überhaupt funktioniert, müssen die Relaxationszeiten ausreichend lang sein. Zweitens weisen theoretische Arbeiten von Katsnelson und Mitarbeitern^[11] darauf hin, dass die Kohärenzzeiten in einem $\{V_{15}\}$ -Polyoxometallat (POM)^[12] trotz der Hyperfeinwechselwirkung mit dem ^{51}V -Kern ($I = 7/2$, 99.8% natürliche Häufigkeit) lang sein könnten. Mehr als fünfzig Veröffentlichungen über physikalische Untersuchungen dieses $\{V_{15}\}$ -POM sind erschienen, allerdings wurde die Vorhersage^[11] bezüglich der Kohärenz bis vor kurzem nicht überprüft.

Von größter Bedeutung waren die Untersuchungen von Morton et al.^[13] am *endo*-Fulleren N@C_{60} mithilfe gepulster EPR-Spektroskopie, bei denen Kohärenzzeiten von ungefähr 200 μs bei 190 K gefunden wurden. Diese Spezies weist zudem schöne Rabi-Oszillationen auf, wenn sie Energie absorbiert und dann wieder emittiert, während sie sich zwischen den beiden Zuständen des Systems bewegt (Abbildung 1).

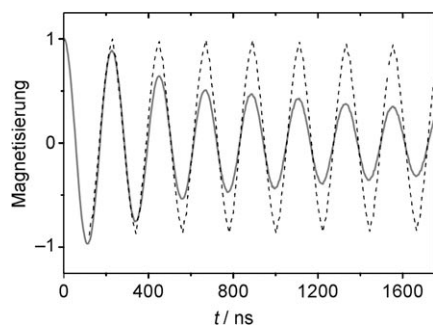


Abbildung 1. Rabi-Oszillationen für N@C_{60} in CS_2 -Lösung bei 190 K (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie zeigt BB1-Rabi-Oszillationen, die ausgleichende BB1-Pulse nutzen, um das durch Feldinhomogenität verursachte Abklingen der Rabi-Oszillationen zu verhindern. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [13].

Diese Oszillationen sind vielleicht der überzeugendste Beleg für die Kohärenz in einem System mit zwei Zuständen. Mithilfe einer ausgleichenden Pulssequenz, die als BB1 bekannt ist,^[13] war es sogar möglich, das schnelle Abklingen der Rabi-Oszillationen zu verhindern (Abbildung 1).

Obwohl die Anwendung molekularer Nanomagneten in der QIP bereits 2001 vorgeschlagen worden war und auch schon Kohärenzzeiten an *endo*-Fullerenen gemessen worden waren,^[13] wurden erst 2007 die ersten Messungen von Kohärenzzeiten an molekularen Nanomagneten veröffentlicht.^[14] Diese Messungen erfolgten mithilfe gepulster EPR-spektroskopischer Standardverfahren.^[10] Dipolare Effekte wurden weitgehend vermieden, indem eine stark verdünnte Lösung

eines $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ -Käfigs^[15] in Toluol eingesetzt wurde. Die Ergebnisse waren äußerst vielversprechend, da Kohärenzzeiten von 3 μs bei tiefer Temperatur erzielt wurden. Ferner war es möglich, den Einfluss des Kernspins auf die Dekohärenz durch die Herstellung deuterierter Varianten des $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ -Käfigs zu überprüfen.^[14] Nach der Deuterierung nahm die Kohärenzzeit um den Faktor sechs zu, was genau dem Verhältnis der magnetischen Kernmomente von ^1H - und ^2D -Kern entspricht. Offensichtlich ist die Hyperfeinwechselwirkung von Bedeutung, aber auch chemisch beherrschbar.

Der erste Bericht über Rabi-Oszillationen eines molekularen Nanomagneten kam von Bertaina et al.,^[16] ausgehend von Untersuchungen eines anionischen $\{V_{15}\}$ -POM (Abbildung 2). Diese Ergebnisse sind größtenteils in Einklang mit

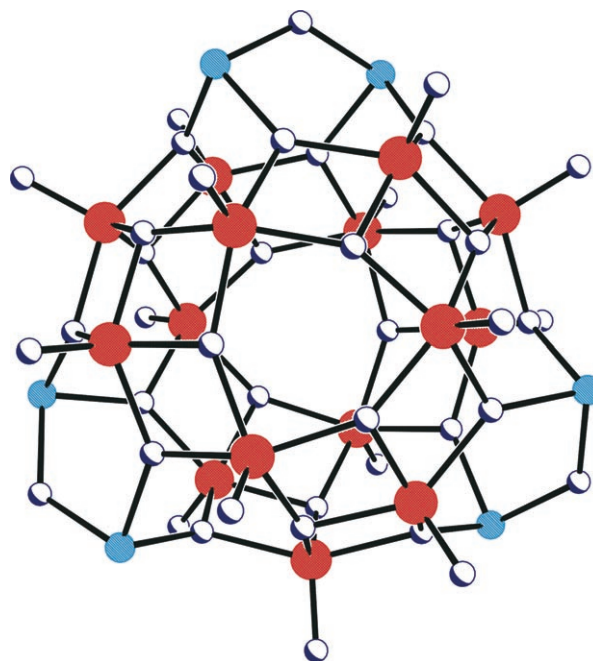


Abbildung 2. Die Struktur von $[\text{V}_{15}\text{As}_6\text{O}_{42}]$ im Kristall. V rot, O weiß, As blau.^[12]

dem Vorschlag von Katsnelson et al. aus dem Jahr 2000.^[11] Die dipolaren Beiträge zur Dekohärenz werden durch einen verblüffend einfachen chemischen Trick unterbunden: Ein kationisches Tensid, $[\text{NMe}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^+$, wird zum anionischen POM hinzugefügt, was zu einem Hybridmaterial führt, in dem die $\{V_{15}\}$ -Anionen durch die Tensid-Kationen weit voneinander getrennt sind. Das Käfigmolekül hat zwei tief liegende $S = 1/2$ -Zustände mit einem angeregten $S = 3/2$ -Zustand bei etwa 3.7 K oberhalb dieses Niveaupaares. Rabi-Oszillationen treten für beide $S = 1/2$ -Zustände und den tief liegenden $S = 3/2$ -Zustand bei tiefer Temperatur auf.^[16]

Innerhalb des $\{V_{15}\}$ -Käfigs ist die Hauptursache für Dekohärenz die Kopplung mit Kernspins. Der offensichtliche Ursprung für die Hyperfeinwechselwirkungen ist ^{51}V , jedoch können auch Protonen auf den Tensidmolekülen von Bedeutung sein. Die Deuterierung des Tensids wäre der nächste Schritt, um dies zu prüfen. Die an $\{V_{15}\}$ gemessenen Kohä-

renzzeiten betragen einige Hundert Nanosekunden. Angesichts der Komplexität des Moleküls und des Vorhandenseins eines Metallzentrums mit signifikantem Kernspin überrascht es nicht, dass die Kohärenzzeiten kürzer als bei $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ und sehr viel kürzer als bei *endo*-Fullerenen sind.^[13] Die wichtigste Beobachtung ist jedoch, dass sogar bei $\{\text{V}_{15}\}$, in dem die Hyperfeinkopplung ein wichtiger Faktor ist, gemäß Experimenten mit gepulster EPR-Spektroskopie die Kohärenzzeiten des molekularen Nanomagneten ausreichend sind, dass eine Beeinflussung der Spins des Systems und damit zumindest prinzipiell eine QIP möglich sind.

Der nächste Schritt ist nun die Synthese „skalierbarer“ Strukturen, was äußerst anspruchsvoll ist, da es eine kontrollierte Verknüpfung von Spins an benachbarten Qubits voraussetzt, ohne dabei eine Dekohärenz einzelner Qubits durch dipolaren Austausch zu verursachen. Die offensichtliche Möglichkeit zur Verknüpfung von Spins auf Qubits besteht darin, die Qubits über eine schaltbare Brücke zu verbinden – allerdings verlangen die Regeln der Quantenmechanik nicht unbedingt eine chemische Bindung zwischen Qubits. Theoretiker haben uns bereits die Anleitungen, wie dies funktionieren könnte, geliefert^[6,7,17] und uns vor eine anspruchsvolle Aufgabe gestellt – können wir Komponenten für solche Computerbausteine entwerfen und anschließend synthetisieren? Erste Versuche lieferten die chemische Verbrückung, aber nicht die elektronische Verknüpfung.^[18] Angesichts der enormen Fortschritte in der supramolekularen Chemie ist es wahrscheinlich, dass Chemiker in der Lage sein werden, die erforderlichen hochentwickelten Architekturen aufzubauen. Die größte Hürde könnte in der Konstruktion der Apparatur bestehen, die nötig ist, um Experimente zur Untersuchung derartiger verbrückter Qubits durchzuführen. Für Chemiker bietet sich hier jedoch eine bedeutende Gelegenheit, durch die Synthese verbrückter Moleküle mit $S = 1/2$ -Zuständen einen Beitrag zur Entwicklung von Quantencomputern zu leisten, zumal das Hindernis der Dekohärenz

durch Hyperfeinwechselwirkungen weniger bedeutsam zu sein scheint, als zuvor vermutet wurde.

Online veröffentlicht am 9. September 2008

- [1] P. Shor, *Proc. 35th Ann. Symp. Foundations of Computer Science* (Hrsg.: S. Goldwasser), IEEE Computer Society Press, Los Alamito, **1994**.
- [2] L. K. Grover, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 4709–4712.
- [3] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, 410, 789–793.
- [4] T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 2042–2045.
- [5] F. Meier, J. Levy, D. Loss, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 0479014.
- [6] F. Meier, J. Levy, D. Loss, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 134417.
- [7] F. Troiani, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 190501.
- [8] R. Rivest, A. Shamir, L. Adleman, *Commun. ACM* **1978**, 21, 120–126.
- [9] P. C. E. Stamp, *Nature* **2008**, 453, 167–168.
- [10] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of Pulse Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford University Press, New York, **2001**.
- [11] V. V. Dobrovitski, M. I. Katsnelson, B. N. Harmon, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 3458–3461.
- [12] A. Müller, J. A. Döring, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1787–1789; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1719–1721.
- [13] J. J. L. Morton, A. M. Tyryshkin, A. Ardavan, K. Porfyrakis, S. A. Lyon, G. A. D. Briggs, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 200501.
- [14] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 057201.
- [15] F. K. Larsen, E. J. L. McInnes, H. El Mkami, J. Overgaard, S. Piligkos, G. Rajaraman, E. Rentschler, A. A. Smith, G. M. Smith, V. Boote, M. Jennings, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 105–109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 101–105.
- [16] S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, B. Tsukerblat, A. Müller, B. Barbara, *Nature* **2008**, 453, 203–207.
- [17] J. Lehmann, A. Gaita-Arino, E. Coronado, D. Loss, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 312–317.
- [18] M. Affronte, I. Casson, M. Evangelisti, A. Candini, S. Carretta, C. A. Muryn, S. J. Teat, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6654–6658; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6496–6500.