

## 7. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel dieser Arbeit war die Anordnung endohedraaler Fullerene mit eingeschlossenen der Gruppe V Atom in einer Festkörpermatrix und die Realisierung von Experimenten zum Quantencomputing an diesen Systemen mit Hilfe der Elektronspinresonanz (ESR und ENDOR). Die endohedrale Fullerene wurden kontinuierlich produziert, und angereichert, sowie ihre Eigenschaften, in Form von pollykristallinen und Festkörpermatrix Proben, untersucht.

$N@C_{60}$  und  $P@C_{60}$  wurden mittels Ionenimplantation produziert und angereichert mittels HPLC.  $P@C_{60}/C_{60}$  konnte erstmalig im Rahmen dieser Arbeit bis zu 30 % angereichert werden. Eine Vollständige Anreicherung der Probe wurde nicht erreicht, möglicherweise wegen der niedrigen Stabilität des Materials das auf der HPLC Säule zu zerfallen scheint. Es wurde gezeigt, dass  $P@C_{60}$  mit der Bingel Reaktion bei Raumtemperatur chemisch modifiziert werden kann. Die ESR Spektren dieser Addukte konnten qualitativ simuliert werden, wobei im Gegensatz zu  $N@C_{60}$  eine Anisotropie in  $g$  Faktor und Hyperfeinkonstante angenommen werden musste. In chemisch modifizierten  $N@C_{60}$  ist eine aufgelöste Nullfeldaufspaltung (NFA) zu beobachten, die in  $P@C_{60}$  Addukten nicht detektiert werden kann.

Quantencomputer Architekturen, die auf endohedralen Fullerene basieren, benötigen eine eindimensionale Anordnung der Qubits auf einer Festkörperoberfläche. Allerdings wird für diese Implementation ein Verfahren zum Auslesen einzelner Elektronspin benötigt, was heutzutage immer noch eine grosse Herausforderung ist. Daher wurden in dieser Arbeit Ensemble Experimente durchgeführt, um die Eigenschaften dieser endohedrale Fullerene besser zu verstehen. Wir haben gezeigt, dass  $N@C_{60}$ ,  $N@C_{70}$  und  $P@C_{60}$  als Gäste in der BrPOT Matrix eingebaut werden können. Zwei verschiedene Kristallstrukturen wurden gefunden - hexagonal und rhomboedrisch. In der Hexagonalstruktur sind die Fullerene zusammen mit Lösungsmittelmolekülen eingebettet, in parallelen Kanälen, die aus den BrPOT Molekülen aufgebaut sind. Die ESR Linien sind im Vergleich zu denen nicht eingebaute Fullerene inhomogen verbreitet und es wurde keine Feinstruktur in aus Toluol Lösung gezüchteten Kristallen gefunden. Hexagonale Kristalle, die  $CS_2$  Lösungen aus  $N@C_{60}$  und BrPOT gezüchtet werden, zeigen hingegen eine kleine NFA von circa 1 MHz. In der rhomboedrischen Kristallstruktur von  $N@C_{60}$  und  $P@C_{60}$  in BrPOT

sind die Fullerene in einer lokalen Umgebung von BrPOT Molekülen vollständig orientiert. Es gibt keine Kanäle und es wurden keine Lösungsmittelmoleküle eingeschlossen. Die ESR Spektren zeigen eine wesentliche Feinstruktur mit  $D = 8.01$  MHz und  $D = 127$  MHz für N@C<sub>60</sub> bzw. P@C<sub>60</sub>. Die vorhandene NFA bedeutet, dass das Elektronspinsystem  $S = 3/2$  nicht mehr entartet ist und die Abwesenheit eines  $E$ -Terms deutet auf eine axiale Verformung des Kohlenstoffkäfigs.

Protonen-ENDOR Messungen von P@C<sub>60</sub> in BrPOT zeigen eine Kopplung zwischen den 3  $p$  Elektronen des Endohedralatoms und den Protonen in der BrPOT Matrix. Diese Kopplung verursacht wahrscheinlich die inhomogene Verbreiterung der ESR Spektrallinien. Es wurde ein mittlerer Abstand zwischen Protonen und endohedralen Elektronen von  $\bar{r} = 5.85$  Å aus der Linienaufspaltung im H-ENDOR Spektrum berechnet. XRD Messungen zeigen einen grösseren Wert von 6.7 Å und der Unterschied wird auf die Unzulänglichkeit des verwendeten Punktdipolmodells zurückgeführt.

Es ist wichtig, dass man die Kohärenzzeiten der Qubits kontrollieren kann, da sie die Leistung des Quantencomputers limitieren. Zu diesem Zweck wurden mehrere polykristalline P@C<sub>60</sub> Proben mit niedriger Spinkonzentration präpariert, um deren Kohärenzzeit zu untersuchen. Die Phasengedächtniszeit (phase memory time)  $T_m$  und die Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$  wurden jeweils mittels Hahn Echo und Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) Pulssequenzen gemessen.  $T_m$  steigt mit abnehmender Spinkonzentration von 11.2 μs bis zum Maximalwert von 113.25 μs bei einer Spinkonzentration von  $6.3 \times 10^{13}$  Spins/cm<sup>3</sup>.  $T_2$  zeigt eine ähnliche Tendenz, aber die Werte sind grösser und liegen zwischen 11.2 μs und 417 μs was auf einen grossen Einfluss von spektraler Diffusion schliessen läßt. Es wurde kein Beitrag von instantaner Diffusion zum Spin-Spin Relaxation gemessen.

Die Relaxationseigenschaften rhomboedrischer Kristalle von P@C<sub>60</sub> in BrPOT wurden bei verschiedenen Temperaturen im W-Band untersucht. Die Spin-Gitter Relaxationszeiten wurden mittels Inversionserholung (inversion recovery) gemessen und alle Zeitspuren wurden mit Biexponentialfunktionen gefittet. Die erhaltene Relaxationszeiten  $T_1^a$  und  $T_1^b$  haben wie im Fall von polykristallinen P@C<sub>60</sub> ähnliche Temperaturabhängigkeiten, sind aber viel kürzer als dort. Die NFA in diesem System erlaubt die übergangsselektive Bestimmung der Relaxationszeiten. Die Spin-Gitter Relaxation zeigt keine Übergangsabhängigkeit, aber die Spin-Spin Relaxationszeiten sind sehr unterschiedlich. Die Phasengedächtniszeiten  $T_m^{3/2}$  der Übergänge mit  $m_s = -1/2 \leftrightarrow m_s = -3/2$  und  $m_s = +3/2 \leftrightarrow m_s = +1/2$  sind gleich und konnten nur bei Temperaturen unterhalb  $T = 150$  K detektiert werden. Unter dieser Temperatur steigt  $T_m^{3/2}$  bis auf 17 μs bei  $T = 30$  K, wo sie länger ist als  $T_m^{1/2}$  (Übergang  $m_s = +1/2 \leftrightarrow m_s = -1/2$ ).  $T_m^{1/2}$  ist im ganzen Bereich von Raumtemperatur bis

$T = 10$  K messbar und zeigt ein Minimum bei  $T = 210$  K. Da sich die NFA bei dieser Temperatur rapide ändert, also auch ihre Fluktuation steigt, kann davon ausgehen werden, dass die Fluktuationen der NFA die Spin-Spin Relaxation verursachen.

Aus den acht Energieniveaus des P@C<sub>60</sub> in BrPOT wurde ein aus vier Niveaus bestehendes Subsystem ausgewählt, um Quantencomputing Experimente durchzuführen. In diesem Subsystem wurden pseudo-reine Zustände präpariert und deren diagonale Dichtematrixelemente wurden experimentell mittels Rabi Oszillationen bestimmt. Die experimentellen Werte für die Dichtematrixelemente weichen aufgrund von Pulsfehlern leicht ( $\sim 3$  %) von den theoretischen Werten ab.

In einem nächsten Schritt wurde Pseudo-Verschränkung zwischen verschiedenen Zuständen des Subsystems präpariert. Dabei wurden Phaserothationen des Elektronspins und Kernspins für die Detektion der Verschränkung verwendet. Die Zerfallszeit der Verschränkung hängt von der Nature der Zustände ab, die für die Erzeugung verwendet wurden. Für Zustände mit  $|m_S| = 1/2$  war die Kohärenzzeit so kurz, dass die Verschränkung schon während der Präparation teilweise zerfallen war. Falls eines der Energieniveaus  $|m_S| = 3/2$  hat, kann man eine Verschränkung mit einer Kohärenzzeit von  $T_2^{ent} = 55$  ns erzeugen. Diese Zeit ist viel kürzer als die Elektronspin Kohärenzzeit bei der selben Temperatur,  $T_m = 17$   $\mu$ s. Eine mögliche Ursache dieser kurzen Zerfallszeit ist die Kopplung der endohedralen Elektronen zu den Protonen der BrPOT Matrix.

Zusammengefasst, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue einkristalline Festkörpermatrix gefunden, in der die endohedrale Fullerene vollständig orientiert angeordnet sind. Die damit verbundene Aufhebung des  $S = 3/2$  Elektronspinsystem der Fullerene erlaubt eine übergangsselektive Anregung des ESR Linien. Dieses wurde benutzt (i) zur Untersuchung der übergangsspezifischen Relaxationszeiten, wodurch der Einfluss der NFA-Fluktuationen auf  $T_2$  sichtbar wurde und (ii) zur Erzeugung verschiedener verschränkter Zustände zwischen Elektronen- und Kernspins. Im Rahmen dieser Arbeit wurden somit erstmal Experimente zum Quantencomputing angeordneten endohedralen Fullerenen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass pseudo-reine Zustände gut präpariert werden können. Die erzeugten pseudo-Verschränkungen haben sehr kurze Zerfallszeit, wahrscheinlich zu grosser Kopplung zu Matrixprotonen (wie durch Matrix ENDOR bestimmt) zusammen mit den langen Radiofrequenzpulsen die bei der Arbeit mit Kernspins auftreten.

Die kurze Zerfallszeit hindert die Implementierung von Quantenrechenalgorithmen. Deswegen sind weitere Untersuchungen notwendig, wie z.B. Experimente mit endohedralen Fullerenen die in einer per-deuterierten BrPOT Matrix eingebaut sind. Der Einbau doppeltgefüllter Dimere (z.B. P@C<sub>60</sub>-P@C<sub>60</sub>, N@C<sub>60</sub>-N@C<sub>60</sub>) in BrPOT könnte die Verschränkung zwischen mehreren Elektronenspins ermöglichen. Dies ist

eine notwendige Stufe zur Untersuchung der Skalierbarkeit eines auf Elektronenspins basierenden Quantenrechners.