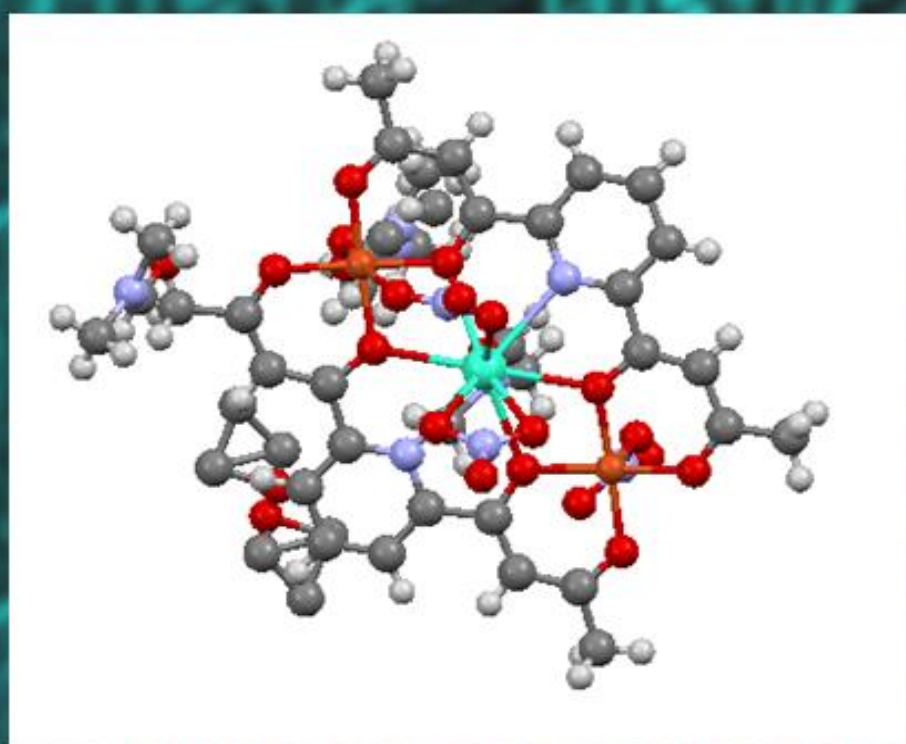


Trabajo fin de grado

# COMPUTACIÓN CUÁNTICA CON MOLÉCULAS MAGNÉTICAS



Diego Gella Bitrián

Bajo la dirección de Fernando Luis Vitalla

# CONTENIDO

---

• 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
• 2. TECNICAS EXPERIMENTALES	6
○ Squid MPMS	6
○ PPMS	7
○ Medida del calor específico con el método de relajación	8
○ Micro-susceptómetro SQUID	9
○ Sonda Micro-Hall	10
• 3. TEORÍA	12
○ 3.1 La <sup>3+</sup>	12
○ 3.2 Cu <sup>2+</sup>	12
○ 3.3 Er <sup>3+</sup>	12
○ 3.4 Interacciones entre iones magnéticos: canje	13
○ 3.5 Hamiltoniano de espín de Cu-La-Cu	14
○ 3.6 Hamiltoniano de espín de Cu-Er-Cu	14
○ 3.7 Cálculo de propiedades físicas	15
• ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL TRÍMERO CU-LA-CU	18
• ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL TRÍMERO CU-ER-CU	25
• CONCLUSIONES	32
• BIBLIOGRAFÍA	33

# 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

---

La computación convencional, o “clásica”, codifica la información en el sistema binario. Las unidades de información, denominadas bits, pueden tomar valores 0 ó 1. Los dispositivos de almacenamiento de datos más comunes son los discos duros, que emplean un sistema de grabación magnética, y las memorias de circuitos integrados, basados en el uso de semiconductores. En los últimos años se ha producido un gran avance y la tecnología ha evolucionado en paralelo con la miniaturización de estos dispositivos. Sin embargo, esta tendencia no puede seguir así indefinidamente, ya que en sistemas físicos de tamaño muy pequeño aparecen efectos cuánticos que los hacen inestables.

Para continuar reduciendo el tamaño de estos objetos habrá que tener en cuenta la mecánica cuántica. En la década de los 80, Richard Feynman y David Deutsch propusieron un cambio de paradigma en la forma de procesar la información que, en lugar de proteger la información contra los efectos cuánticos, usaba éstos como una oportunidad para simplificar algunos problemas computacionales, en concreto la resolución de problemas de física cuántica.

La idea de Feynman y Deutsch se basa en sustituir el bit clásico por el qubit, un sistema cuántico con dos estados propios  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$ , y que, por su naturaleza cuántica, también podrá hallarse en cualquier superposición de ellos, es decir,  $|\psi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ . Sin embargo, a la hora de leer un qubit, el estado colapsará en uno de ellos, por lo que esta propiedad no se puede utilizar trivialmente para aumentar la cantidad de información almacenada en un qubit. La gran ventaja [1] de la computación cuántica consiste en el aprovechamiento de dos fenómenos básicos para el *procesado de la información*: el principio de superposición, mencionado arriba, y el entrelazamiento cuántico (*entanglement*) de dos o más qubits, según el cual estos sistemas se describen mediante una función de onda común que no es producto de estados de cada uno de ellos.

La combinación de estas dos propiedades permite la realización de operaciones en paralelo de manera natural, lo que disminuye la complejidad de algunos problemas computacionales. Esto dio lugar al desarrollo de algoritmos más eficientes que cualquier algoritmo clásico. Algunos ejemplos son el de Deutsch-Josza, cuya función es averiguar si una función es constante o balanceada, el de Shor, para la factorización de números primos, muy valioso en el ámbito de la criptografía, o el algoritmo de Grover, para buscar información en bases de datos [3].

Como hemos dicho, un qubit ha de ser un sistema físico con dos estados, que se diferenciarán en un cierto valor de la energía  $\Delta E$ . El modo de provocar una transición entre ambos es hacer incidir radiación coherente con la frecuencia adecuada ( $\nu = \Delta E/h$ ). Cuando esto ocurre, el qubit absorbe y reemite fotones por emisión estimulada, cambiando de estado cuántico. A este proceso se le denomina ciclo de Rabi y está caracterizado por la frecuencia de

Rabi  $\Omega_R$ . En consecuencia, el tiempo apropiado de irradiación  $\tau$  para inducir la transición estará relacionado con esa frecuencia.

**Figura 1.1.-** Representación gráfica de una transición entre los dos estados propios de un qubit.

El problema fundamental de la computación cuántica es la existencia del fenómeno de la decoherencia, que consiste en la pérdida de la fase relativa entre los distintos componentes de las superposiciones. La escala de tiempo en la que se produce este fenómeno es el tiempo de decoherencia  $T_2$ . Para tener un qubit, este tiempo debe ser mucho mayor que el periodo de Rabi ( $1/\Omega_R$ ) que “mide” el tiempo requerido para completar una operación cuántica sobre él. La interacción del sistema con el entorno es la principal fuente de este efecto y, por eso, los qubits han de estar bien aislados. Otras causas de decoherencia son las herramientas para inicializar, controlar, corregir o leer los datos. Existen métodos para corregir los efectos de este fenómeno.

Los requisitos que tiene se tienen que cumplir para construir un ordenador cuántico universal son los siguientes [2].

- Una colección de sistemas cuánticos de dos estados (qubits) bien aislada del exterior y expandible, es decir, que sea posible añadir nuevos qubits a ella.
- La capacidad de inicializar todos los qubits a 0 al principio de la operación y la capacidad de decodificarlos.
- Un tiempo de decoherencia suficientemente grande comparado con el tiempo de realización de las operaciones.
- Tener disponible una colección universal de puertas lógicas. Según el criterio de DiVicenzo, basta con rotaciones unitarias sobre un qubit (rotaciones unitarias) y operaciones sobre dos qubits (puertas lógicas).

Además cualquier puerta lógica que actúe sobre tres o más qubits acoplados se puede descomponer en rotaciones unitarias y puertas lógicas de dos qubits. Algunos ejemplos de operaciones sobre uno, dos y tres qubits aparecen en la Tabla 1.1. La puerta NOT es una operación de inversión unitaria, mientras que las puertas CNOT y CCNOT realizan la operación anterior si y sólo si uno o dos qubits de control están en un estado determinado.

Un qubit → NOT	Dos qubits → CNOT	Tres qubits → CCNOT
$ 1\rangle \rightarrow  0\rangle$	$ 11\rangle \rightarrow  10\rangle$	$ 111\rangle \rightarrow  110\rangle$
$ 0\rangle \rightarrow  1\rangle$	$ 10\rangle \rightarrow  11\rangle$	$ 110\rangle \rightarrow  111\rangle$
	$ 01\rangle \rightarrow  01\rangle$	$ 101\rangle \rightarrow  101\rangle$
	$ 00\rangle \rightarrow  00\rangle$	$ 100\rangle \rightarrow  100\rangle$
		$ 011\rangle \rightarrow  011\rangle$
		$ 010\rangle \rightarrow  010\rangle$
		$ 001\rangle \rightarrow  001\rangle$
		$ 000\rangle \rightarrow  000\rangle$

Tabla 1.1.- Ejemplos de operaciones sobre uno, dos y tres qubits.

Cualquier operación compleja se puede descomponer en una sucesión de operaciones realizadas sobre este tipo de puertas universales. Por ello, el primer paso en cualquier propuesta de computación cuántica es el desarrollo y demostración de estos componentes universales que después han de ser integrados en una arquitectura más compleja. Asimismo, las puertas lógicas de tres qubits se utilizan en códigos de corrección de errores. Por este motivo, resulta interesante la realización de estas puertas, como primer paso hacia la realización de los denominados “qubits lógicos”, es decir, qubits dotados de un mecanismo de corrección de errores. Una de las dificultades para llevar a cabo el desarrollo de la computación cuántica es encontrar un buen soporte físico con el que realizar estos componentes. Para ello, existe un buen número de candidatos de todo tipo. Algunos ejemplos son estados de polarización de los fotones [3], estados energéticos de iones fijados en trampas, circuitos superconductores [4], espines nucleares o semiconductores [5].

El presente trabajo se enmarca en este ámbito, usando moléculas magnéticas para realizar algunos de estos componentes. El sistema cuántico [6] de dos estados más sencillo es un espín un medio, contenido, por ejemplo, en un átomo. Sin embargo, una escala de longitudes tan pequeña sería difícil de manejar. En contraposición, se observa que la decoherencia aumenta con el tamaño del sistema. Las moléculas magnéticas tienen un tamaño mesoscópico que hace viable el control de los qubits mientras que el efecto de la decoherencia no es muy grande. Además, este campo puede aprovechar todas las posibilidades de diseño que ofrece la química.

Para disponer de un qubit de espín, lo único que necesitamos es un par de estados de espín, o en su defecto, un sistema magnético con más estados que a bajas temperaturas sólo pueble el estado fundamental y el primer excitado, de modo que el sistema se pueda tratar como un espín efectivo  $\frac{1}{2}$ .

Algunos ejemplos de qubits [7] de espín sintetizados por métodos químicos se basan en radicales orgánicos con espín  $\frac{1}{2}$  o en clústeres de iones paramagnéticos. No obstante, es más funcional la utilización de complejos mononucleares, ya que sus interacciones son más sencillas de comprender y por tanto son más fáciles de diseñar. Son candidatos con estas características los lantánidos, ya que la interacción del espín con el cristal desdobra los  $2J+1$  niveles de energía y a bajas temperaturas se puede tratar el sistema como un espín efectivo  $\frac{1}{2}$ .

Los lantánidos son también buenos candidatos para construir puertas lógicas, en particular, moléculas con dos o más lantánidos acoplados y magnéticamente no equivalentes. El grupo de investigación con el que he llevado a cabo mi trabajo fin de grado ya propuso un dímero de  $Tb_2$  [8] que poseía estas propiedades y que cumplía entonces las características para actuar como una puerta lógica CNOT.

En este trabajo se quiere ir más allá, realizando un estudio experimental cuyo objetivo es explorar la posibilidad de caracterizar una puerta lógica CCNOT (o Toffoli, ver Tabla 1.1) a partir de una molécula con un “core” magnético formado por Cu-Er-Cu [9][10]. Éste trímero está compuesto dos iones  $Cu^{2+}$ , cuyos espines actuarán como qubits de control y uno de  $Er^{3+}$ , cuyo multiplete definido por su momento angular se puede describir como un espín efectivo  $\frac{1}{2}$  a bajas temperaturas, todo ello rodeado de una coraza orgánica que lo aísla del exterior y le da estabilidad estructural.

Para obtener algunas propiedades de los parámetros de control, se ha estudiado también una molécula con la misma estructura que la anterior pero con un ion de  $La^{3+}$  en vez de  $Er^{3+}$ . Inicialmente se había programado estudiar también una molécula del mismo estilo, conservando el  $Er^{3+}$  y sustituyendo los  $Cu^{2+}$  por iones diamagnéticos, como  $Zn^{2+}$ , con la idea de estudiar aisladamente las propiedades del ion de tierra rara. Sin embargo, los experimentos realizados sobre esta muestra revelaron que su estructura no correspondía con la del trímero sino que correspondía con un dímero de  $Er^{3+}$ . Por este motivo, los resultados no se recogen en este trabajo.

El estudio de estas moléculas se ha llevado a cabo por medio de medidas experimentales de calor específico y de susceptibilidad magnética. El ajuste de los datos experimentales con modelos teóricos ha permitido simular el esquema de niveles de cada complejo molecular. Analizando estos diagramas se han obtenido algunas conclusiones sobre su posible aplicación como puertas lógicas cuánticas.

El capítulo 2 describe las técnicas experimentales que se han utilizado en el trabajo. En el capítulo 3 se desarrollan los modelos teóricos utilizados y se llevan a cabo los cálculos de las magnitudes físicas. En los capítulos 4 y 5 se muestra el desarrollo del estudio experimental de las dos moléculas consideradas y se presentan los resultados obtenidos. Por último, en el capítulo 6 se extraen algunas conclusiones del trabajo.

# TÉCNICAS EXPERIMENTALES

---

En este apartado se van a describir los equipos experimentales con los que se han realizado las medidas.

## 2.1 Squid MPMS

El MPMS (Magnetic Properties Measurement System) es un magnetómetro comercial que utiliza tecnología SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) y es capaz de realizar medidas de imanación y susceptibilidad magnética en función del campo magnético aplicado y de la temperatura. Tiene una sensibilidad de  $10^{-6}$  emu y pertenece al servicio de medidas magnéticas de la Universidad de Zaragoza.



**Figura 2.1.-** Imagen del magnetómetro comercial MPMS de la Universidad de Zaragoza.

En la Figura 2.1 aparece una imagen del equipo. Incluye un criostato de  $^4\text{He}$  en cuyo interior es posible medir en un rango de temperaturas desde 1.9 K hasta 400 K, y de una bobina superconductor capaz de producir de campos magnéticos de hasta 5 T. Las muestras que se pueden introducir pueden ser monocristalinas o policristalinas.

## 2.2 PPMS

El PPMS (Physical Properties Measurement System) es un equipo de medidas comercial capaz de determinar de manera totalmente automatizada propiedades básicas de materiales, como el calor específico, susceptibilidad, imanación, resistividad eléctrica y conductividad térmica. También forma parte del servicio de medidas magnéticas de la Universidad de Zaragoza.



**Figura 2.2.-** Imagen del equipo PPMS de la Universidad de Zaragoza.

En la Figura 2.2 se muestra una imagen del equipo utilizado en el trabajo. Se compone de un criostato de  $^4\text{He}$ , cuya temperatura mínima es aproximadamente 2 K. Además, tiene una bomba desde la cual se puede añadir  $^3\text{He}$  líquido y disminuir la temperatura hasta los 350 mK. Las condiciones de temperatura y campo magnético se controlan mediante un sistema informático, así como la adquisición de datos. Los rangos de medida del equipo, tanto de temperaturas como de campos magnéticos aplicados, son considerablemente grandes (temperaturas entre 350mK y temperatura ambiente y campos magnéticos entre 0 y 9T). Cualquier medida dentro de estos rangos es programable, lo que permite que el sistema realice todas las medidas oportunas a distintas temperaturas y campos magnéticos sin necesidad de intervenir para cambiar los parámetros.

En este trabajo, el PPMS se ha utilizado para medir datos de calor específico a diversas temperaturas y bajo campos magnéticos entre 0 y 3 T. El equipo utiliza el sistema de relajación térmica que se describe en la sección 2.3



## 2.3 Medida del calor específico con el método de relajación.

El calorímetro utilizado en el trabajo [11] se muestra esquemáticamente en la figura 2.3. Consta de un portamuestras de zafiro fijado a un termómetro y a un calentador, que en realidad es una pequeña resistencia. El calorímetro está unido mediante cuatro cables de oro a un baño térmico que lo mantiene a una temperatura constante y a través de los cuales se conectan eléctricamente el calentador y el termómetro. La muestra, en forma de pastilla de polvo prensado, junto con una cantidad de grasa (adenda), recubre todo el dispositivo

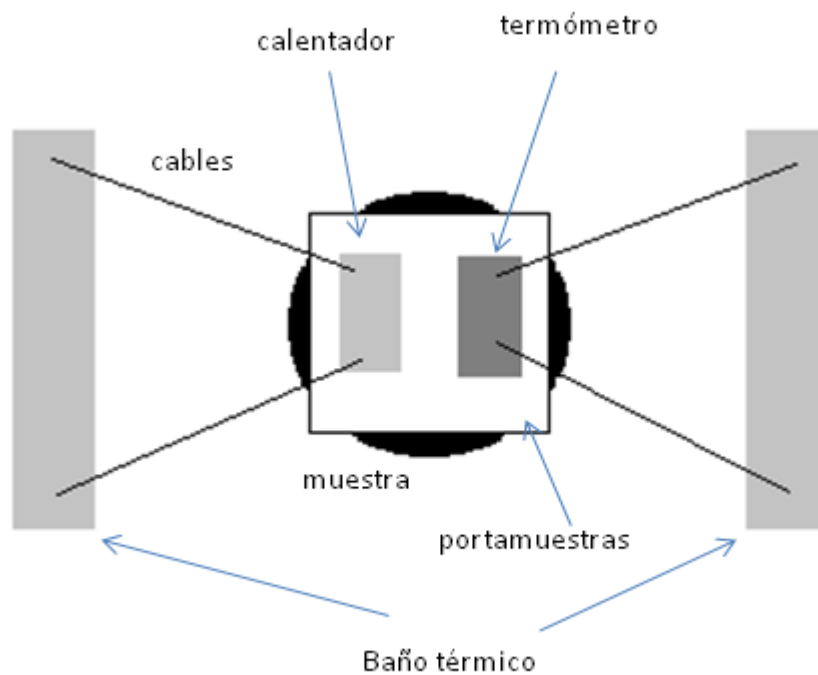


Figura 2.3.- Esquema del calorímetro utilizado en el trabajo.

El comportamiento del sistema térmico es análogo a un circuito eléctrico RC. De esta manera, la potencia disipada en el calentador podrá almacenarse en forma de energía térmica en el calorímetro y la muestra (aumentando su temperatura, análogo a un condensador) o fluye hacia el baño por los cables (equivalente a una resistencia). La expresión que describe este proceso es la siguiente:

$$\frac{\partial Q(t)}{\partial t} = K_1(T_1 - T_0) + C_{tot} \frac{\partial T_1}{\partial t} \quad (2.1)$$

donde  $K_1$  es la conductividad térmica de los cables,  $T_0$  es la temperatura del baño térmico,  $T_1$  la temperatura del sistema en cada instante de tiempo (muestra +adenda) y  $C_{tot} = C_{samp} + C_{add} + C_{calent} + C_{termo} + C_{porta}$  es la capacidad calorífica total. Las capacidades caloríficas de la adenda, calentador, termómetro y portamuestras son conocidas y se restan al final del proceso.

Para efectuar la medida, se excita el calentador con un pulso de potencia de la forma  $dQ/dt = P\theta(t-t_0)$  donde  $P$  es una constante con dimensiones de potencia. La solución transitoria a la ecuación (2.1) es:

$$T_1 - T_0 = PK_1^{-1} \exp(-(t-t_0)/\tau_1) \quad (2.2)$$

donde  $\tau_1 = C_{\text{tot}}/K_1$  es el tiempo de relajación. Midiendo la relajación de la temperatura del calorímetro podemos determinar el valor de la capacidad calorífica.

## 2.4 Micro-susceptómetro SQUID

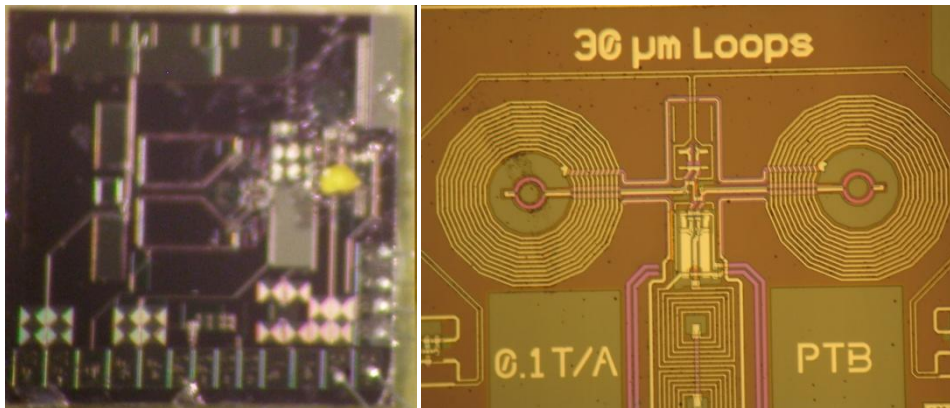
Los microsusceptómetros utilizados en el trabajo han sido desarrollados por el ICMA/INA en colaboración con el laboratorio nacional de metrología PTB de Berlín. Una empresa spin-off del PTB, Magnicon, ha desarrollado la electrónica de control de los microSQUIDS. Estos susceptómetros son capaces de trabajar en condiciones extremas de frecuencia y temperatura (tienen un ancho de banda de 1MHz y pueden trabajar a temperaturas muy bajas). Para ello, los sensores se instalan en el interior de una cámara de mezcla de un refrigerador de dilución, cuya temperatura base es 13 mK. Su sensibilidad a esa temperatura y a una frecuencia de 100kHz es  $1.94 \cdot 10^{-15}$  emu/Hz<sup>1/2</sup> ( $1.94 \cdot 10^{-18}$  Am<sup>2</sup>/Hz<sup>1/2</sup>).

El sensor, integrado en un chip de 3x3 mm<sup>2</sup>, se compone de dos circuitos de Nb superconductor ( $T < 9$  K): el circuito primario, a través del cual circula una corriente eléctrica alterna que produce un campo magnético y el circuito secundario, en el que se mide el cambio de flujo magnético.

El control de este microsusceptómetro no es un equipo comercial y tiene la ventaja de que, en tiempo real, se pueden controlar todas las magnitudes experimentales: corriente, tensión etc. Una aplicación informática gestiona la recogida de datos.

El circuito está secundario está formado por el  $\mu$ -SQUID en sí, formado por dos anillos bobinados en sentidos opuestos, de modo que el flujo magnético neto a través de ellos se anula. Al introducir una muestra en uno de ellos (véase figura 2.4), se induce un flujo en el SQUID produciendo una corriente proporcional a la susceptibilidad magnética de la muestra. Dicha corriente se amplifica a baja temperatura, lo que hace posible su lectura mediante un detector lock-in convencional de manera directa. La ventaja de estos dispositivos respecto a los SQUIDS convencionales es que la electrónica no limita en ningún caso la frecuencia de las señales que pueden detectarse.

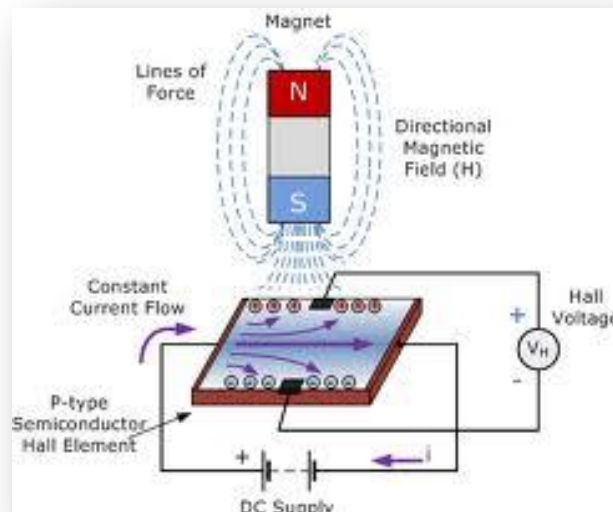
En la figura 2.4 (izquierda) aparece una fotografía del sensor con una muestra preparada para hacer la medida, mientras que en la derecha se ven los anillos superconductores en uno de los cuales se deposita la muestra.



**Figura 2.4.-** En la izquierda, fotografía de un sensor micro-SQUID con una muestra en una de sus anillos. En la derecha, imagen de los anillos.

## 2.5 Sonda micro-Hall

El funcionamiento de esta sonda tiene como principio físico el efecto Hall, según el cual al aplicar un campo magnético perpendicular una placa conductora, los portadores de carga se desvían hacia los lados de la placa produciendo un voltaje perpendicular a la placa, que es proporcional al valor del campo magnético que sufren las cargas.



**Figura 2.5.-** Esquema básico del efecto Hall.

El sensor se basa en un gas bidimensional de electrones que se forma en la interfase entre dos capas de material semiconductor. En nuestro caso, se trata de AsGa y AsGaIn. La elevada conductividad de este gas contribuye a aumentar la sensibilidad a un campo

magnético externo y, por tanto, la señal Hall. Para eliminar la señal de fondo debida al campo magnético (a pesar de que ésta es pequeña porque el campo se aplica en el plano del sensor), se realizan experimentos en modo diferencial, tal y como se ilustra en la figura 2.6. Para ello, se mide la caída de potencial en dos cruces Hall, una vacía y otra idéntica que contiene a la muestra. La diferencia entre ambos voltajes debe ser proporcional al campo magnético generado por la muestra como respuesta al campo externo y, por tanto, también a su imanación.

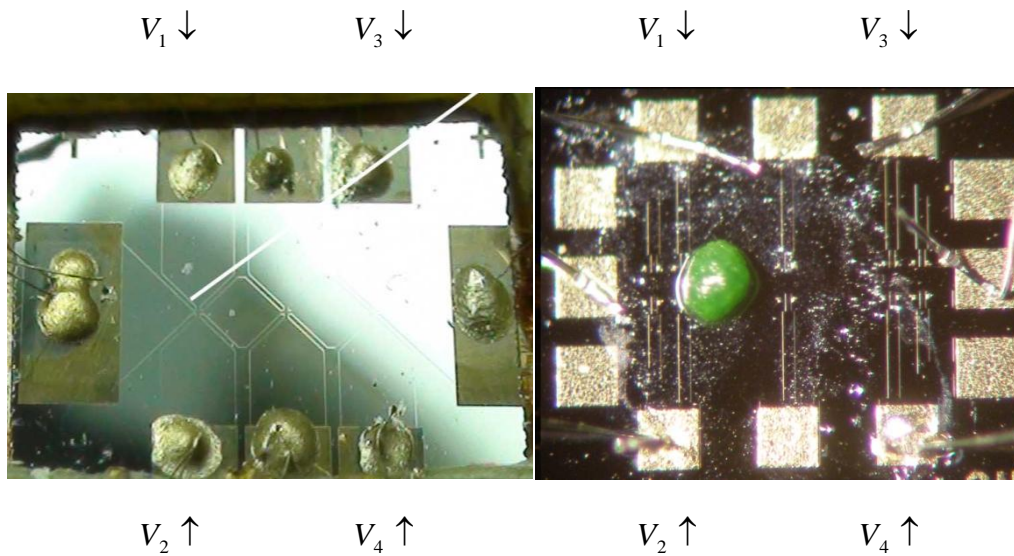


Figura 2.6.- Fotografías de dos sondas micro-Hall. El sensor mide la diferencia  $V_{out}=V_{12}-V_{34}$ . En consecuencia, la de la izquierda, sin muestra, deberá medir un voltaje nulo, mientras que en la derecha, con muestra, se medirá un voltaje proporcional a la imanación de la misma.

## 3. TEORÍA

---

El objetivo de esta sección es desarrollar los modelos necesarios para calcular los niveles de energía de las muestras sobre las que hemos llevado a cabo nuestro estudio experimental, es decir, los trímeros moleculares Cu-La-Cu y Cu-Er-Cu, así como para dar cuenta de los resultados de dichos experimentos. A continuación, discutimos cada uno de los modelos que describen los componentes básicos de estas moléculas, es decir, los iones magnéticos que juegan el papel de qubits, así como sus interacciones mutuas.

### 3.1 La<sup>3+</sup>

Como hemos dicho, el ion La<sup>3+</sup> tiene espín 0 y es, por tanto, diamagnético. En consecuencia, el hamiltoniano que gobernará el sistema es:

$$H_{La} = 0 \quad (3.1)$$

### 3.2 Cu<sup>2+</sup>

El ion Cu<sup>2+</sup> está caracterizado por un espín ½ fruto de su electrón en la capa externa 4s, y por un factor giromagnético  $g_1 = 2.2$  [12], por lo que su comportamiento es paramagnético. El hamiltoniano que describe su respuesta a un campo magnético  $H$  se compone únicamente del término Zeeman:

$$H_{Cu} = -g_1 \mu_B \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (3.2)$$

### 3.3 Er<sup>3+</sup>

El ion Er<sup>3+</sup> tiene 11 electrones en la capa  $f$ , debido a lo cual las reglas de Hund le asignan un espín  $S = 3/2$  y un momento angular total  $L = 6$ , que, debido al fuerte acoplo espín-órbita, dan lugar a un momento angular neto  $J = 15/2$ . Dentro del multiplete definido por este  $J$ , el factor giromagnético es  $g_J = 6/5$ .

El hecho de que este ion tenga un número impar de electrones en la capa  $f$  hace que el sistema sea impar bajo el operador inversión temporal  $\theta$ , es decir  $\theta^2 = -1$ . Asumiendo que el hamiltoniano del sistema conmuta con  $\theta$ , según el teorema de Kramers [12], dada una autofunción  $\varphi_1$  del sistema, se tiene que  $\varphi_2 = \theta \varphi_1$  también es un autoestado de la misma energía, por lo que todos los niveles energéticos del Er<sup>3+</sup> tendrán degeneración par.

El hamiltoniano que gobierna este sistema es:

$$H = \sum_p \sum_{q=-p}^{+p} B_p^q O_p^q(\vec{J}) - g_J \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J} \quad (3.3)$$

El primer término describe la interacción del ion con el campo cristalino. Los  $O_p^q$  son los denominados operadores de Stevens, que dependen de la simetría del cristal y se pueden poner el función de los operadores de momento angular, y los  $B_p^q$  son constantes de anisotropía.

El segundo es el término Zeeman. En este caso, como  $L \neq 0$ , el campo magnético se acopla con el momento angular total.

En el límite de bajas temperaturas, la energía térmica y el desdoblamiento Zeeman serán muy pequeños con respecto a la diferencia de energías entre el doblete fundamental y el excitado, por lo que sólo estará poblado el primero y el sistema podrá ser descrito con un espín efectivo  $\frac{1}{2}$  y el siguiente hamiltoniano:

$$H = \mu_B \vec{H} \cdot \tilde{g} \cdot \vec{S} \quad (3.4)$$

donde en este caso  $\tilde{g}$  es el tensor giromagnético y es anisótropo. Supondremos, por sencillez, que existe una dirección privilegiada de manera que en los ejes principales de anisotropía:

$$\tilde{g} = \begin{pmatrix} g_x & 0 & 0 \\ 0 & g_y & 0 \\ 0 & 0 & g_z \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

y que, como sucede a menudo en complejos de tierras raras, [12]  $g_z \gg g_y \approx g_x \equiv g_{\perp}$ .

### 3.4 Interacciones entre iones magnéticos: canje

La interacción de canje entre iones magnéticos vecinos en una molécula se debe al solapamiento de sus funciones de onda con los iones de su entorno (por ejemplo iones de oxígeno). A esta interacción se le llama interacción de superintercambio. En general, el Hamiltoniano de acoplo entre dos iones se puede escribir como un término bilineal de sus momentos angulares  $\vec{J}_i$  y  $\vec{J}_k$ , que es el siguiente:

$$H_{canje} = -\vec{J}_i \tilde{J}_{ik} \vec{J}_k \quad (3.6)$$

donde, en general,  $\tilde{J}_{ik}$  es un tensor. A temperaturas suficientemente bajas el acoplo entre los espines puede describirse mediante una interacción entre espines efectivos  $\frac{1}{2}$ . Haciendo la transformación anterior (es decir, reemplazando  $g_J \vec{S} \rightarrow g_J \vec{J}$ ,  $g_J \vec{J} \rightarrow \tilde{g}_i \vec{S}$  donde ahora  $\tilde{g}_i$  es un tensor), se llega al hamiltoniano siguiente [P. ALONSO, comunicación personal]

$$H_{canje} = -\frac{1}{g_{Ji} g_{Jk}} \vec{S}_i \tilde{g}_i \tilde{J}_{ik} \tilde{g}_k \vec{S}_k \quad (3.7)$$

Por sencillez, en nuestro modelo hemos tomado  $J_{ik}$  como una constante escalar. En ese caso, dicha constante será positiva en si la interacción es ferromagnética y negativa si es antiferromagnética.

### 3.5 Hamiltoniano de espín de Cu-La-Cu

Tomando los factores giromagnéticos de los cobres como escalares y asignando los subíndices 1 y 3 para los iones de cobre y 2 para el elemento central (en este caso el lantano, diamagnético), el hamiltoniano del trímero de Cu-La-Cu toma la siguiente forma:

$$H_{Cu-La-Cu} = -J_{13}\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 - g_1\mu_B\vec{S}_1 \cdot \vec{H} - g_3\mu_B\vec{S}_3 \cdot \vec{H} \quad (3.8)$$

La resolución de este hamiltoniano (obtención de autovalores y autovectores) solamente es analítica para el caso de dos espines en el caso de que  $g_1 = g_3$ . Para resolver el resto de casos se ha procedido numéricamente mediante un programa en C++.

En el primer caso, utilizando la identidad  $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 = S_T^2 - S_1^2 - S_3^2$  y suponiendo que el campo aplicado tiene la dirección z, se obtienen los siguientes autovalores y autovectores en la base  $|S_T, S_z\rangle$ :

$$\begin{aligned} |0, 0\rangle &\rightarrow E_1 = \frac{3}{4}J_{13} \\ |1, 1\rangle &\rightarrow E_2 = -\frac{1}{4}J_{13} - g_1\mu_B H_z \\ |1, 0\rangle &\rightarrow E_3 = -\frac{1}{4}J_{13} \\ |1, -1\rangle &\rightarrow E_4 = -\frac{1}{4}J_{13} + g_1\mu_B H_z \end{aligned}$$

A campo magnético nulo solamente existen dos estados (uno de ellos tres veces degenerado) separados por una energía igual a  $J_{13}$ . El efecto de  $H$  es el desdoblamiento de dicho estado en tres, separados entre sí por la misma energía  $g_1\mu_B H_z$ .

### 3.6 Hamiltoniano de espín de Cu-Er-Cu

El hamiltoniano correspondiente al trímero de CuErCu es más complicado, puesto que hay que añadir los términos que describen la respuesta al campo magnético del ion  $Er^{3+}$  y su interacción con los iones de cobre.

Además, al describir el  $Er^{3+}$  (denotado aquí mediante el subíndice 2) como un espín efectivo  $\frac{1}{2}$  introducimos el tensor  $\tilde{g}_2$ , que es anisótropo y toma la forma (3.5).

La resolución del mismo no es analítica y se ha resuelto también mediante un programa en C++. La expresión desarrollada en coordenadas es la siguiente.

$$\begin{aligned}
 H_{Cu-Er-Cu} = & -g_1 \mu_B \vec{S}_1 \cdot \vec{H} - \mu_B (g_{2x} H_x S_{2x} + g_{2y} H_y S_{2y} + g_{2z} H_z S_{2z}) - g_3 \mu_B \vec{S}_3 \cdot \vec{H} \\
 & - J_{13} \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_3 - J_{12} (g_{2x} S_{1x} S_{2x} + g_{2y} S_{1y} S_{2y} + g_{2z} S_{1z} S_{2z}) / g_J \quad (3.9) \\
 & - J_{23} (g_{2x} S_{2x} S_{3x} + g_{2y} S_{2y} S_{3y} + g_{2z} S_{2z} S_{3z}) / g_J
 \end{aligned}$$

donde  $g_j$  es el factor giromagnético del  $Er^{3+}$ . Por sencillez, en los cálculos se ha tomado  $J_{12} = J_{23}$ .

### 3.7 Cálculo de propiedades físicas

Una vez determinados los autovectores y autovalores, ya podemos obtener expresiones para las magnitudes que se han medido en los experimentos: calor específico, imanación y susceptibilidad magnética.

La función de partición viene dada por:

$$Z = \sum_{n=0}^N e^{-\beta E_n} \quad (3.10)$$

Donde  $E_N$  es el autovalor de la energía del estado  $n$ ,  $\beta = 1/k_B T$  y  $N$  es el número de autovectores, que es 4 en el caso del Cu-La-Cu y será 8 en el caso de Cu-Er-Cu.

La energía promedio del sistema viene dada por:

$$U = N_A \langle \varepsilon \rangle_T = \frac{N_A}{Z} \sum_{n=1}^N E_n e^{-\beta E_n} \quad (3.11)$$

El calor específico viene dado por:

$$\begin{aligned}
 c_p = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_p &= \frac{\partial U}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{N_A}{k_B T^2} \frac{1}{Z^2} \left[ Z \sum_{n=1}^N (-E_n^2) e^{-\beta E_n} + \left( \sum_{n=1}^N (-E_n) e^{-\beta E_n} \right)^2 \right] \\
 \frac{c_p}{R} &= \left( \frac{1}{k_B T} \right)^2 \left[ \frac{\sum_{n=1}^N E_n^2 e^{-\beta E_n}}{Z} - \left( \frac{\sum_{n=1}^N E_n e^{-\beta E_n}}{Z} \right)^2 \right] = \left( \frac{1}{k_B T} \right)^2 \left[ \langle \varepsilon^2 \rangle_T - \langle \varepsilon \rangle_T^2 \right] \quad (3.12)
 \end{aligned}$$

La última expresión se corresponde con el teorema de fluctuación-disipación.

La imanación molar del sistema en una dirección  $\hat{h}$  dada se calcula como:

$$M_{\hat{h}} = N_A \langle \mu_{\hat{h}} \rangle_T = \frac{N_A}{Z} \sum_{n=1}^N \langle n | \mu_{\hat{h}} | n \rangle e^{-\beta E_n} \quad (3.13)$$

donde  $\mu_{\hat{h}} = g_1 \mu_B \vec{S}_k \cdot \vec{h}$  es el momento magnético y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr.



Para calcular la susceptibilidad, tenemos que derivar la imanación con respecto del campo y evaluarla en  $H = 0$ :

$$\chi = \left. \frac{\partial M_{\hat{h}}}{\partial H} \right|_{H=0} = N_A \frac{Z \frac{\partial}{\partial H} \sum_{n=1}^N \langle n | \mu_{\hat{h}} | n \rangle e^{-\beta E_n} - \frac{\partial Z}{\partial H} \sum_{n=1}^N \langle n | \mu_{\hat{h}} | n \rangle e^{-\beta E_n}}{Z^2} \quad (3.14)$$

A continuación, vamos a aplicar esta expresión general a las diversas situaciones que hemos encontrado en el trabajo. En el caso del Cu-La-Cu, la ecuación (3.14) admite una solución analítica.

$$\frac{\partial}{\partial H} \sum_{n=1}^N \langle n | \mu_{\hat{h}} | n \rangle e^{-\beta E_n} = g_1 \mu_B \beta e^{-\beta(E_1 - g\mu_B H)} + g_1 \mu_B \beta e^{-\beta(E_1 + g\mu_B H)} \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial H} = g_1 \mu_B \beta e^{-\beta(E_1 - g\mu_B H)} - g_1 \mu_B \beta e^{-\beta(E_1 + g\mu_B H)} \quad (3.16)$$

$$\chi = N_A (g_1 \mu_B)^2 \frac{Z(e^{-\beta(E_1 - g\mu_B H)} + e^{-\beta(E_1 + g\mu_B H)}) - (e^{-\beta(E_1 - g\mu_B H)} - e^{-\beta(E_1 + g\mu_B H)})}{Z^2} \quad (3.17)$$

$$\chi = N_A \beta \left( \langle \mu_{\hat{h}}^2 \rangle - \langle \mu_{\hat{h}} \rangle^2 \right) \quad (3.18)$$

En este caso también hemos llegado al teorema de fluctuación-disipación para la susceptibilidad. Además, esta cantidad es la que mediremos en los experimentos puesto que la muestra es isótropa.

Por otra parte, para temperaturas tales que la energía térmica sea muy superior a las constantes de canje, podemos considerar que los iones de cobre están desacoplados y, por tanto, la imanación está descrita por la Ley de Brillouin. Para un solo ion y suponiendo campo en la dirección z, tenemos:

$$M_{\hat{h}} = N_A \langle \mu_{\hat{h}} \rangle_T = \frac{N_A}{Z} \sum_{n=1}^N \langle n | \mu_{\hat{h}} | n \rangle e^{-\beta E_n} = N_A \frac{g\mu_B S}{Z} \tanh \frac{g\mu_B S H_z}{k_B T} \quad (3.19)$$

$$\text{Si } k_B T \gg g\mu_B S H \rightarrow \tanh \frac{g\mu_B S H_z}{k_B T} \approx \frac{g\mu_B S H_z}{k_B T}$$

En consecuencia, se llega a una ley de Curie:

$$M = N_A \frac{g^2 \mu_B^2 S^2 H_z}{k_B T} \Rightarrow \chi = N_A \frac{g^2 \mu_B^2 S^2}{k_B T} \quad (3.20)$$

La expresión para dos iones cobre con distintos factores giromagnéticos será entonces:

$$\chi = N_A \frac{\mu_B^2 S^2}{k_B T} (g_1^2 + g_3^2) \quad (3.21)$$

En el caso de la tierra rara ( $\text{Er}^{3+}$ ), el ion tiene una serie de niveles de energía excitados por encima del doblete fundamental. Cuando la temperatura no es demasiado alta, podemos despreciar la población de estados por encima del primer doblete excitado. La susceptibilidad de un par de dobletes Kramers se puede aproximar según la fórmula de van Vleck [13]:

$$\chi = \frac{N}{k_B T} \left\{ C_0 + C_1 \left( \frac{2k_B T}{\Delta} \right) \text{th} \left( \frac{\Delta}{2k_B T} \right) + C_2 \text{th} \left( \frac{\Delta}{2k_B T} \right) \right\} \quad (3.22)$$

Donde  $C_0$ ,  $C_1$  y  $C_2$  son constantes y  $\Delta$  refleja la energía entre los dos estados. Las constantes dependen de los factores giromagnéticos que describen cada doblete Kramers por separado, así como de términos que los mezclan. Si el estado fundamental es  $\phi$  y el primer excitado  $\psi$ , se encuentra que:

$$\langle g_\phi^2 \rangle = \frac{1}{3} (g_{\phi_x}^2 + g_{\phi_y}^2 + g_{\phi_z}^2) = \frac{C_0 + C_2}{\mu_B^2 S_{\text{eff}}^2} \quad (3.23)$$

$$\langle g_\psi^2 \rangle = \frac{1}{3} (g_{\psi_x}^2 + g_{\psi_y}^2 + g_{\psi_z}^2) = \frac{C_0 - C_2}{\mu_B^2 S_{\text{eff}}^2} \quad (3.24)$$

En los casos en los que el problema no es analítico, una vez obtenidos los autovalores y autovectores del hamiltoniano de forma numérica, se procede de manera análoga para calcular la energía, calor específico e imanación, sustituyendo los factores giromagnéticos por tensores en cada caso.

Sin embargo, para calcular la susceptibilidad de la forma anterior hay que derivar, operación costosa numéricamente. En el límite de campos pequeños se tiene que la relación con la imanación es lineal, es decir,  $\chi_{hh} = \frac{\partial M_{\hat{h}}}{\partial H} \approx \frac{M_{\hat{h}}}{H}$ , de modo que calculando la imanación para las direcciones  $x, y, z$ , llegamos a:

$$\chi_{\text{ran}} = \frac{1}{3} (\chi_{xx} + \chi_{yy} + \chi_{zz}) = \frac{1}{3} \frac{(M_{\hat{x}} + M_{\hat{y}} + M_{\hat{z}})}{H} \quad (3.25)$$

El cálculo de esta cantidad es necesario ya que, en los experimentos, la muestra toma todas las direcciones posibles aleatoriamente, y la medida de susceptibilidad es la correspondiente a un promedio a todos los ángulos, que en aproximación a campos bajos se puede calcular como en (3.25).

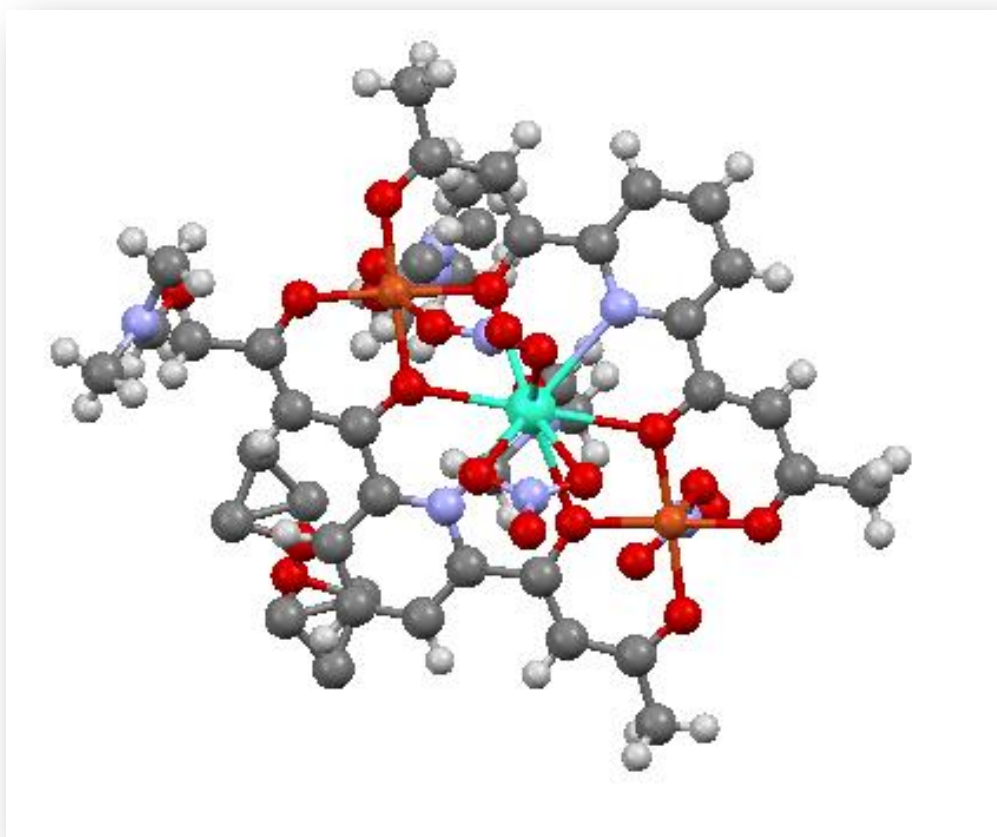
# Estudio experimental del trímero Cu-La-Cu

---

En primer lugar, describo las propiedades del trímero Cu-La-Cu, el cual tiene la misma estructura que el Cu-Er-Cu, que es el que se quiere caracterizar como una puerta CCNOT. El objetivo principal es estudiar el estado fundamental de cada ion  $\text{Cu}^{2+}$ , definido por su factor  $g$ , así como la naturaleza del acoplo entre los cobres, que son los dos qubits de control.

La interacción entre los cobres es de superintercambio, es decir, está mediada por otros iones a través de solapamientos de las funciones de onda. Estos iones mediadores pueden ser el lantano u otro camino en el que intervengan, por ejemplo, varios iones oxígeno.

La estructura molecular de este complejo se muestra en la figura 4.1.

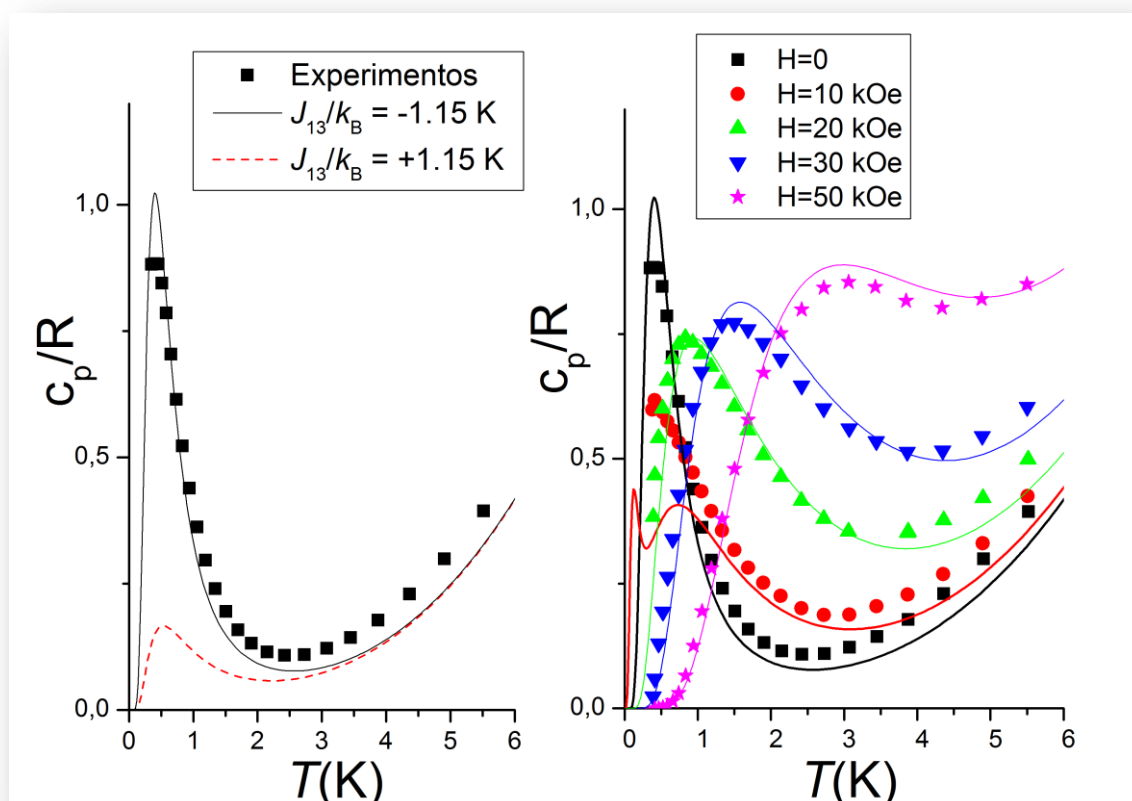


**Figura 4.1** .- Estructura molecular del trímero de Cu-La-Cu. Los átomos centrales son un ion de lantano 3+ (turquesa) y dos de cobre 2+ (naranja). La muestra se completa con materia orgánica: carbono (gris), nitrógeno (azul), oxígeno (rojo) el hidrógeno (blanco).

Vemos que los tres átomos metálicos están rodeados de una coraza de material orgánico, cuya función es, en parte, dotar de solidez al trímero, fijando las distancias entre los átomos magnéticos. Además, sirve como aislante del exterior, minimizando la probabilidad por

unidad de tiempo de volteo de uno de los qubits por interacción con otros espines, o lo que es lo mismo, aumentando lo máximo posible el tiempo de decoherencia.

En la figura 4.2 se muestran los datos experimentales medidos en el calorímetro del equipo experimental PPMS [ver secciones 2.2 y 2.3] a partir de una muestra en polvo del trímero de Cu-La-Cu. En la parte izquierda de la imagen aparecen los datos sin campo magnético aplicado, mientras que en la parte derecha se ven los correspondientes a diversos valores de campo magnético aplicado.

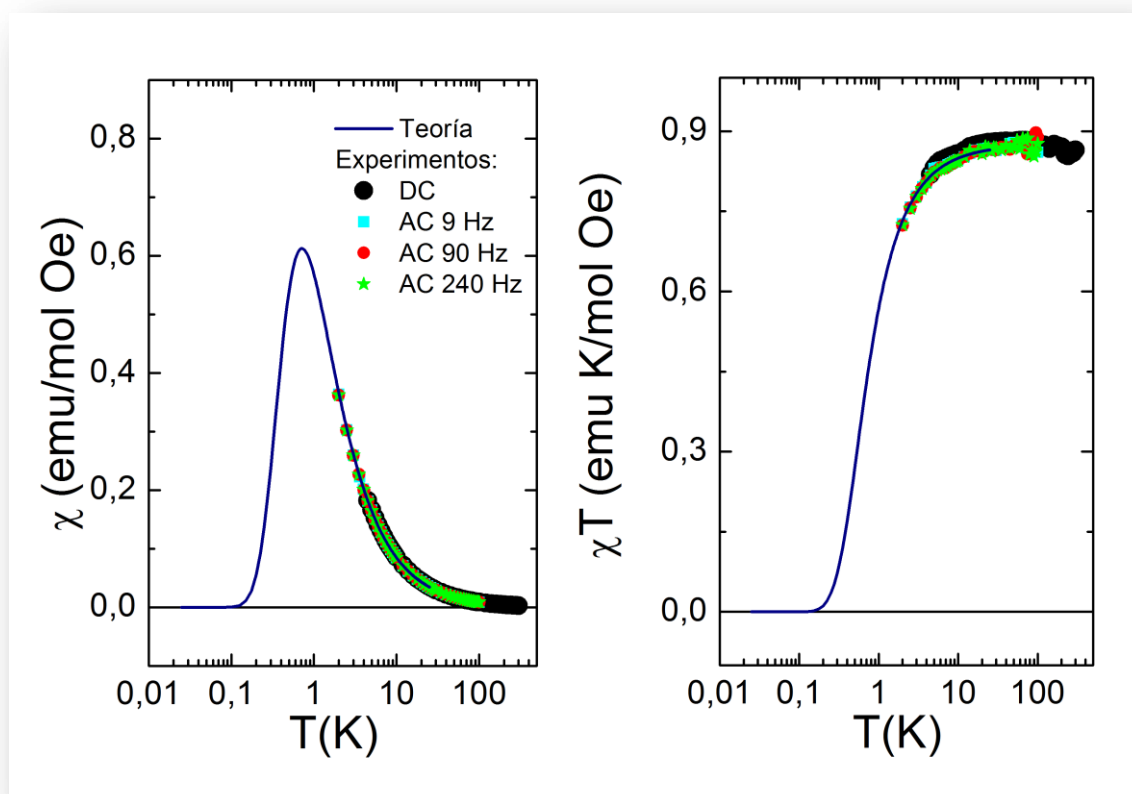


**Figura 4.2.-** Datos experimentales y ajuste mediante modelos teóricos del calor específico del trímero de Cu-La-Cu medido en función de la temperatura para campo magnético aplicado nulo (izquierda) y para diversos campos (derecha).

En primer lugar, un calor específico no nulo muestra la existencia de un acoplo entre los iones de Cu que desdobra los niveles de energía magnéticos de la molécula. Los datos experimentales describen una anomalía tipo Schottky, típica de un sistema con un número finito de niveles discretos. El máximo del pico corresponde a una temperatura de  $T_{m\acute{a}x}=0.38$  K. Ésta temperatura caracteriza también el orden de magnitud del desdoblamiento energético. Para un modelo de dos estados, la relación es  $k_B T=0.42\Delta$ , donde  $\Delta$  representa la diferencia de energías entre los niveles [14]. Éste no es nuestro caso, ya que a campo cero uno de los estados está tres veces degenerado, pero podemos hacer uso de la fórmula de modo orientativo.

En la izquierda de la figura se han incluido los datos de ajuste según el modelo (3.8) en el cual consideramos que  $g_1 = g_3$ . La mejor concordancia ocurre para un valor de  $J_{13}/k_B = -1.15$  K (línea negra). Su signo, negativo, corresponde a una interacción antiferromagnética, mientras que su módulo coincide con la diferencia de energías entre los niveles ( $J_{13} = \Delta$ ) y es consistente con la fórmula anterior. También se incluye el modelo en el que  $J_{13}$  es positiva (caso ferromagnético, línea roja). En este caso, es imposible obtener un ajuste satisfactorio de los resultados experimentales por lo que podemos concluir que la interacción entre iones de  $\text{Cu}^{2+}$  es antiferromagnética.

La figura 4.3 muestra resultados de susceptibilidad magnética medidos sobre una muestra en polvo de CuLaCu a “alta” temperatura ( $T > 1.9$  K) usando el magnetómetro comercial MPMS, basado en un detector SQUID [ver sección 2.1]. Se han realizado medidas en DC y AC para distintas frecuencias y se han representado los datos en bruto (izquierda) y multiplicados por la temperatura (derecha).



**Figura 4.3.-** Datos experimentales de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de la muestra de Cu-La-Cu. Se incluye también el ajuste del modelo teórico que supone  $g_1 = g_3$ .

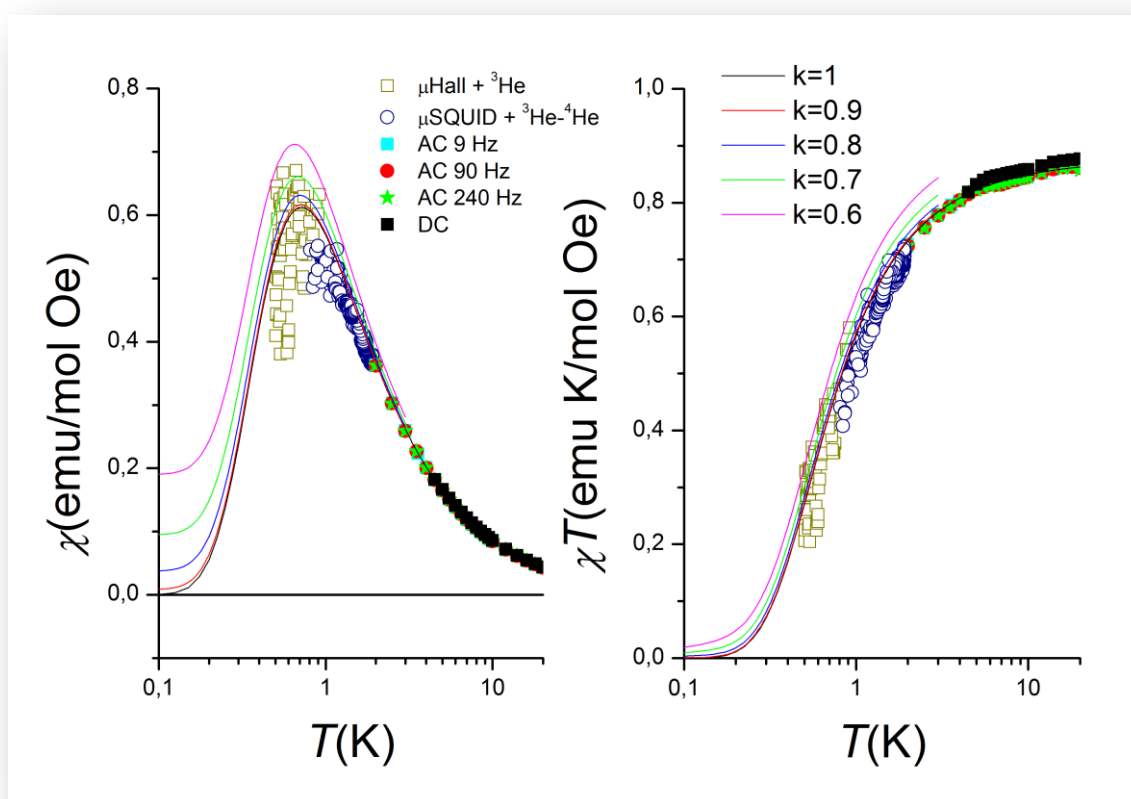
En esta región de temperatura, las medidas de susceptibilidad magnética nos permiten determinar con precisión el valor de  $g_1$ , ya que, según la ecuación (3.17), la dependencia de  $\chi$  con el factor giromagnético es grande. El valor obtenido es  $g_1 = 2.16$ .

Una vez determinados estos parámetros, se han utilizado para compararlos con los resultados experimentales de calor específico en función de la temperatura para varios valores de campo aplicado (Figura 4.2, derecha). Dichos cálculos muestran un muy buen acuerdo con los resultados experimentales para todos los valores de  $H$  excepto para  $H=1$  kOe. La razón de esta discrepancia es la proximidad de un cruzamiento de niveles de energía entre los autoestados  $|0,0\rangle$  y  $|1,1\rangle$  para ese valor del campo magnético. En ésta región de campo magnético, la diferencia de energía entre los niveles fundamental y primer excitado es muy pequeña, y ya no son despreciables algunos efectos no incluidos en el hamiltoniano (3.2), como la anisotropía de los factores  $g$ , las interacciones dipolares con otras moléculas o la interacción hiperfina de los electrones con los espines nucleares del cobre.

Para que la molécula Cu-La-Cu pueda funcionar como una puerta lógica, ésta debe tener una cierta asimetría que elimine degeneraciones entre las energías de diferentes transiciones entre estados de espín. Esta asimetría se puede introducir mediante una diferencia entre los factores giromagnéticos de los iones cobre. Si no existiese dicha asimetría, al aplicar una radiación con la frecuencia adecuada para inducir una determinada transición, también se inducirán otras, ya que habrá niveles con la misma diferencia de energías.

Podemos explorar si la muestra tiene esta propiedad realizando medidas de susceptibilidad magnética a muy baja temperatura. De esta forma, sabremos si los momentos magnéticos en el estado fundamental  $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$  (único poblado a esas temperaturas) se compensan o no.

El refrigerador de dilución, que es el equipo experimental que permite medir susceptibilidad a temperaturas más bajas (hasta 13 mK) usando un sensor micro-SQUID (ver sección 2.4), estaba inoperativo durante todo el periodo de trabajo debido a que se produjo una superfuga en la cámara de mezcla del mismo. En los dos intentos que se llevaron a cabo, sólo se pudo alcanzar una temperatura de 800 mK. Debido a este problema, sólo se ha podido bajar hasta aproximadamente 500 mK usando el refrigerador de  $^3\text{He}$  del PPMS (sección 2.2). En este caso, los experimentos se llevaron a cabo usando una sonda microHall (ver sección 2.5). Estos datos experimentales junto con los anteriores obtenidos a partir de medidas en el magnetómetro SQUID aparecen en la figura 4.4.

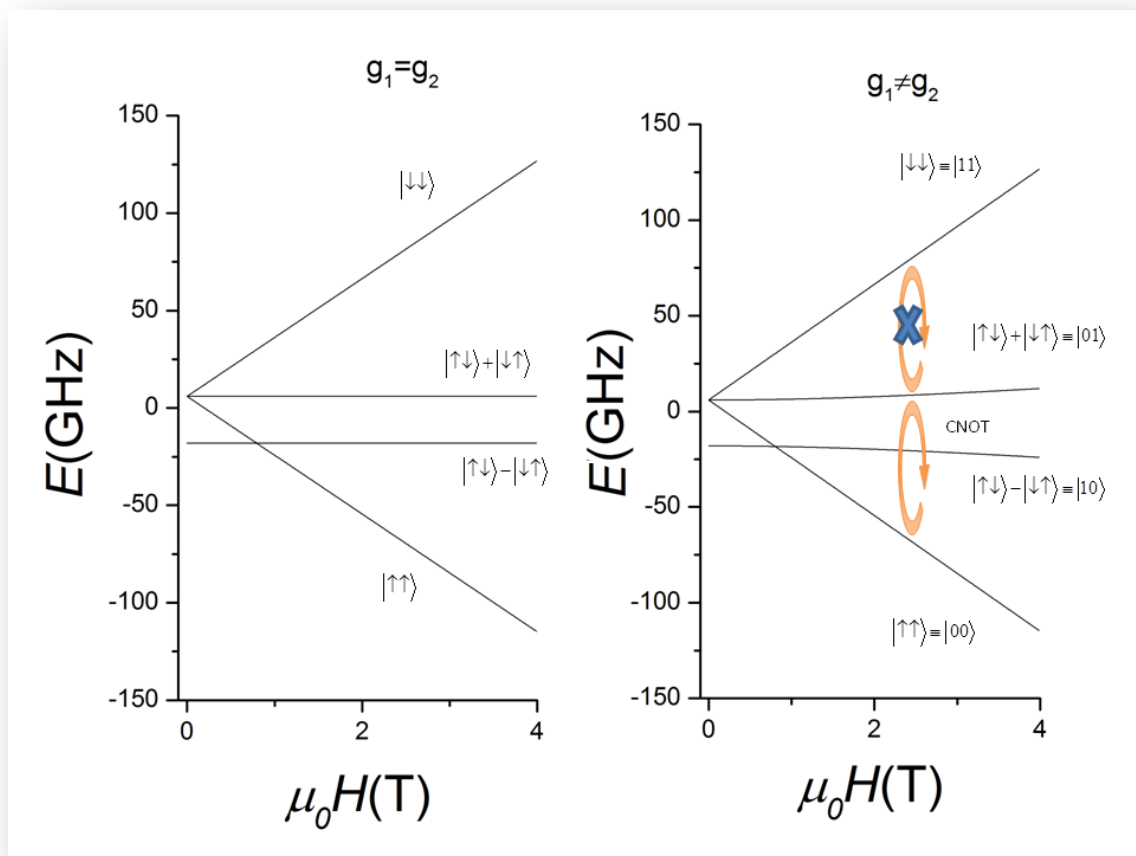


**Figura 4.4.-** Datos experimentales de susceptibilidad magnética de la muestra de Cu-La-Cu que incluyen medidas a baja temperatura (hasta 500 mK). Aparecen también los datos teóricos con diferentes relaciones entre  $g_1$  y  $g_3$ .

Hay que notar que cuanto más baja es la temperatura de las medidas, mayor es la incertidumbre experimental. En cualquier caso, se puede intuir la existencia de un pico, cuya temperatura marca la despoblación del estado fundamental.

Aparecen también en la figura resultados para el modelo en el cual  $g_1 \neq g_3$ , obtenidos mediante una simulación. Manteniendo el promedio entre  $g_1$  y  $g_3$  constante, se ha variado el factor de proporcionalidad entre uno y otro. Si  $g_1 = k g_3$ , observamos en la figura que el mínimo valor del factor  $k$  que consideramos consecuente con los datos experimentales es  $k = 0.8$ , que corresponde a unos valores de  $g_1 = 2.4$  y  $g_3 = 1.92$ . No obstante, es necesario comprobar este hecho en un futuro realizando medidas a todavía menores temperaturas.

El análisis de los datos experimentales permite reconstruir el esquema de niveles de energía de la molécula Cu-La-Cu. En la figura 4.5 podemos observar los diagramas de niveles de energía, para el caso simétrico (derecha) y asimétrico (izquierda):



**Figura 4.5.-** Diagramas de niveles de energía para diferentes relaciones entre los factores giromagnéticos de los cobres. En la izquierda,  $g_1=g_3$ , mientras que en la derecha  $g_1=0.8g_3$ .

Observamos que una asimetría de un 20% en el factor  $g$ , aunque pequeña, es apreciable, y permitiría diferenciar las transiciones entre niveles mediante la frecuencia de un pulso de radiación de microondas. De esta manera, a un campo magnético determinado, podemos provocar una transición entre los niveles de energía que elijamos haciendo incidir radiación con la frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre ellos. Ésta es la manera de hacer funcionar una molécula magnética como una puerta lógica, como veremos en el apartado siguiente. De hecho, mediante una redefinición de los estados de la base se podría usar esta molécula para realizar una operación lógica CNOT, que invierte un qubit si y sólo si el otro se encuentra en un estado determinado, como el  $|0\rangle$  (ver figura 4.5, derecha).

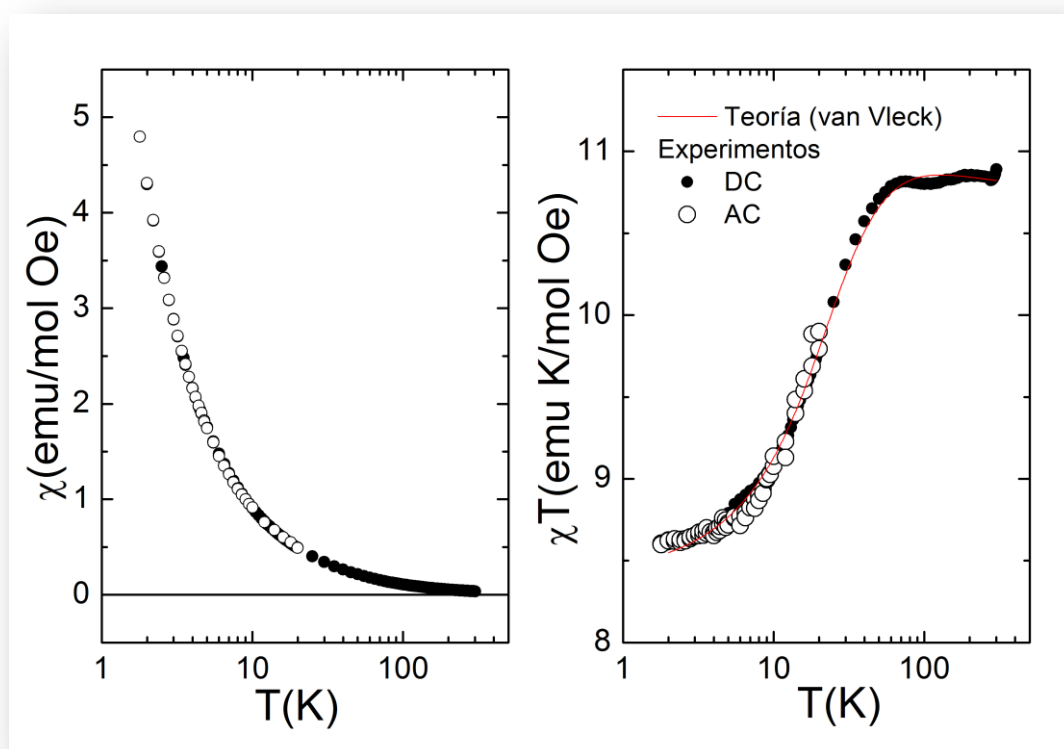


## Estudio del trímero de Cu-Er-Cu

Finalmente, discuto en esta sección el análisis de los datos obtenidos sobre la muestra que queremos caracterizar como una puerta lógica CCNOT. La composición y la estructura molecular es la misma que en el caso anterior. El único cambio es la sustitución del ion diamagnético  $\text{La}^{3+}$  por el ion paramagnético  $\text{Er}^{3+}$ . Este ion introduce nuevos efectos, que son principalmente su anisotropía, caracterizada por el tensor  $\tilde{g}_2$  y su acoplo con los iones d cobre.

Suponemos en primer lugar que el cambio de ion no afecta a la naturaleza de los acoplos entre los iones de cobre ni a sus factores giromagnéticos, por lo que a priori utilizaremos los parámetros obtenidos en el anterior apartado, es decir, la constante de canje antiferromagnética  $J_{13}/k_B = -1.15$  K y los factores giromagnéticos que reflejan la asimetría,  $g_1 = 2.4$  y  $g_3 = 1.92$ .

En la figura 5.1 aparecen los datos experimentales de susceptibilidad magnética del trímero Cu-Er-Cu medidos para  $T \geq 1.8$  K. Se han efectuado medidas en DC y AC mediante el equipo experimental MPMS. También se muestran datos multiplicados por la temperatura.

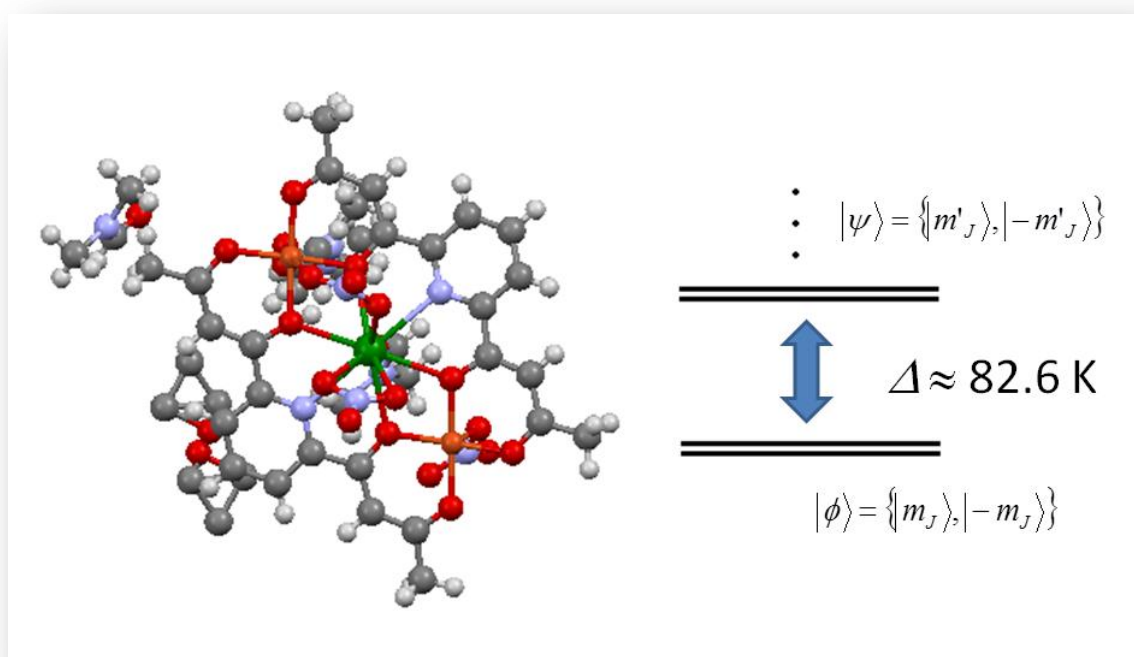


**Figura 5.1.-** Datos experimentales de susceptibilidad magnética frente a temperatura de la muestra de Cu-Er-Cu. A la derecha se incluye también el ajuste mediante la fórmula de van Vleck (3.22).

En la gráfica de la derecha se aprecia bien la transición entre el doblete Kramers fundamental y el primer excitado en el  $\text{Er}^{3+}$ , cada uno de ellos caracterizado por un momento magnético efectivo distinto, que es la variable principal de la que depende la susceptibilidad paramagnética. El acoplo entre los espines de los  $\text{Cu}^{2+}$  se produce a menor temperatura y tiene mucha menor amplitud (véase figura 4.3), por lo que su contribución a la susceptibilidad en esta gráfica es casi constante y tan pequeña que casi no se nota.

La figura 5.1 muestra también en la parte derecha un ajuste de los resultados con la teoría, la cual supone que los tres iones están desacoplados y por lo tanto cada uno de ellos contribuye individualmente. La expresión de ajuste es la suma de la ecuación (3.22) (fórmula de van Vleck) para la contribución del  $\text{Er}^{3+}$  y de la ecuación (3.21) para la contribución paramagnética de los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . Los parámetros de ajuste son los siguientes:

$$\begin{aligned}\Delta &= 82.60 \text{ K} \\ C_0 / \mu_B^2 &= 12.81 \\ C_1 / \mu_B^2 &= 5.83 \\ C_2 / \mu_B^2 &= 1.27\end{aligned}$$



**Figura 5.2.-** Estructura molecular del trímero de Cu-Er-Cu. Los átomos centrales son iones de erbio (verde) y de cobre (naranja). La estructura se completa con material orgánico: carbono (gris), nitrógeno (azul), oxígeno (rojo) e hidrógeno (blanco). A la derecha se muestra el esquema de niveles de más baja energía deducido del ajuste de los datos de susceptibilidad magnética.

El parámetro  $\Delta$  refleja la diferencia de energía entre los dos dobletes Kramers. A partir de  $C_0$  y  $C_2$  obtenemos los factores giromagnéticos promedio de los estados fundamental y excitado:

$$\begin{aligned}\langle g^2 \rangle_{\phi} &= 80.77 \\ \langle g^2 \rangle_{\psi} &= 66.74\end{aligned}$$

En el caso más sencillo, los estados de cada doblete corresponden a proyecciones del momento angular total  $J$ , de manera que las terceras componentes de los dos estados de cada doblete tienen el mismo módulo y signo opuesto, es decir:

$$\begin{aligned}|\phi_1\rangle &= |m_J\rangle \\ |\phi_2\rangle &= |-m_J\rangle\end{aligned}$$

En ese caso, en la descripción de cada doblete como un espín efectivo  $\frac{1}{2}$  (ecuación 3.5), tenemos:

$$g_z = 2g_J m_J \quad (5.1)$$

$$g_{\perp} \equiv g_x = g_y = 0 \quad (5.2)$$

Utilizando esta hipótesis y la expresión (5.1), los parámetros de ajuste nos dan la tercera componente  $|m_J|$  para el estado fundamental:

$$\langle g_{\phi}^2 \rangle = 80.77 = \frac{1}{3}(g_{\phi_x}^2 + g_{\phi_y}^2 + g_{\phi_z}^2) = \frac{g_{\phi_z}^2}{3} \quad (5.3)$$

$$|m_J| = \frac{\sqrt{3\langle g_{\phi}^2 \rangle}}{2g_J} = 6.48 \approx \frac{13}{2} \quad (5.4)$$

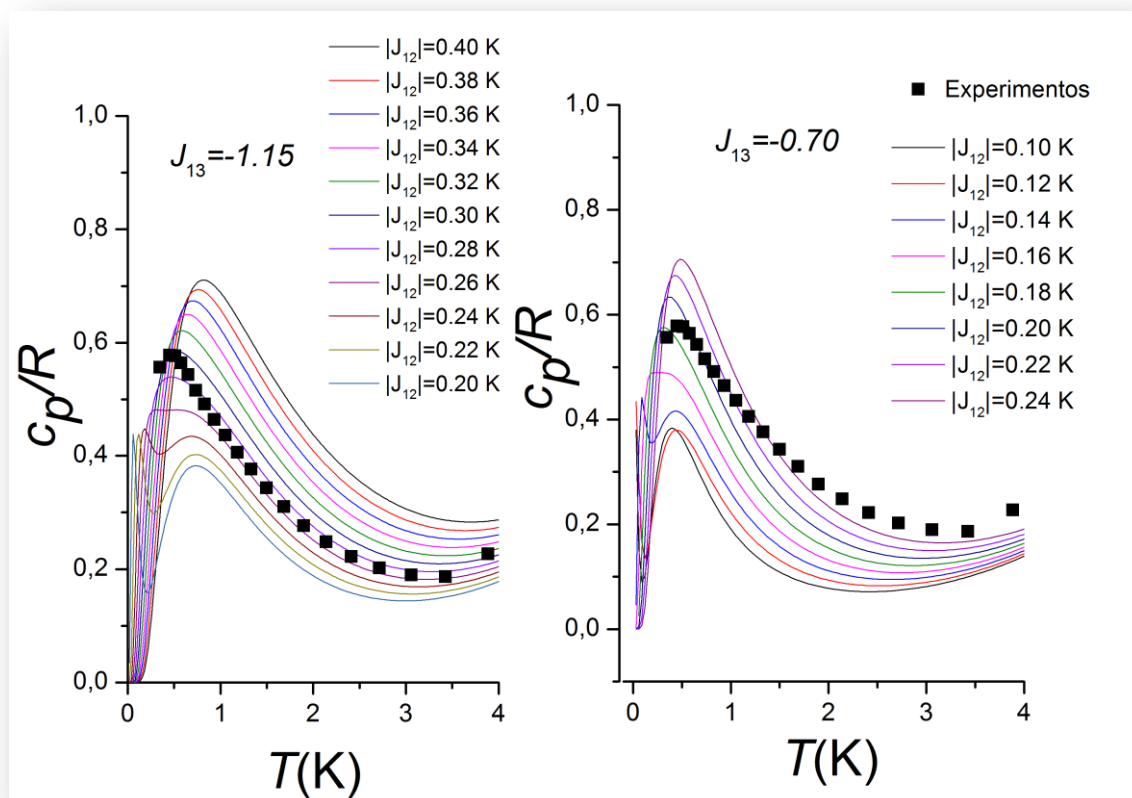
Los resultados sugieren, por tanto que el estado fundamental esté compuesto mayoritariamente por los estados  $|\pm 13/2\rangle$  de  $J_z$ .

$$|m'_J| = \frac{\sqrt{3\langle g_{\psi}^2 \rangle}}{2g_J} = 5.89 \quad (5.5)$$

para el doblete excitado. Encontramos que no coincide con ningún valor semientero, por lo que deducimos que se trata de una mezcla de estados cuánticos (por ejemplo una mezcla de  $15/2$  y  $11/2$ ).

En cualquier caso, los  $m_i$  están muy lejos del valor  $\frac{1}{2}$  (el estado  $|1/2\rangle$  no contribuye demasiado), por lo que tomar anisotropía total ( $\langle g^2 \rangle_\phi = g_z^2/3$ ) es una aproximación razonable y es la que utilizaremos en los cálculos.

En la figura 5.3 se muestran los datos experimentales del calor específico de la muestra Cu-Er-Cu en función de la temperatura, obtenidos usando el equipo experimental mediante el equipo experimental PPMS [ver sección 2.2] sobre una muestra en polvo.



**Figura 5.3.-** Datos experimentales de calor específico del trímero Cu-Er-Cu. También aparecen los resultados teóricos para varias  $J_{12}$ , con  $J_{13}/k_B = -1.15$  K (izquierda) y  $J_{13}/k_B = -0.7$  K (derecha).

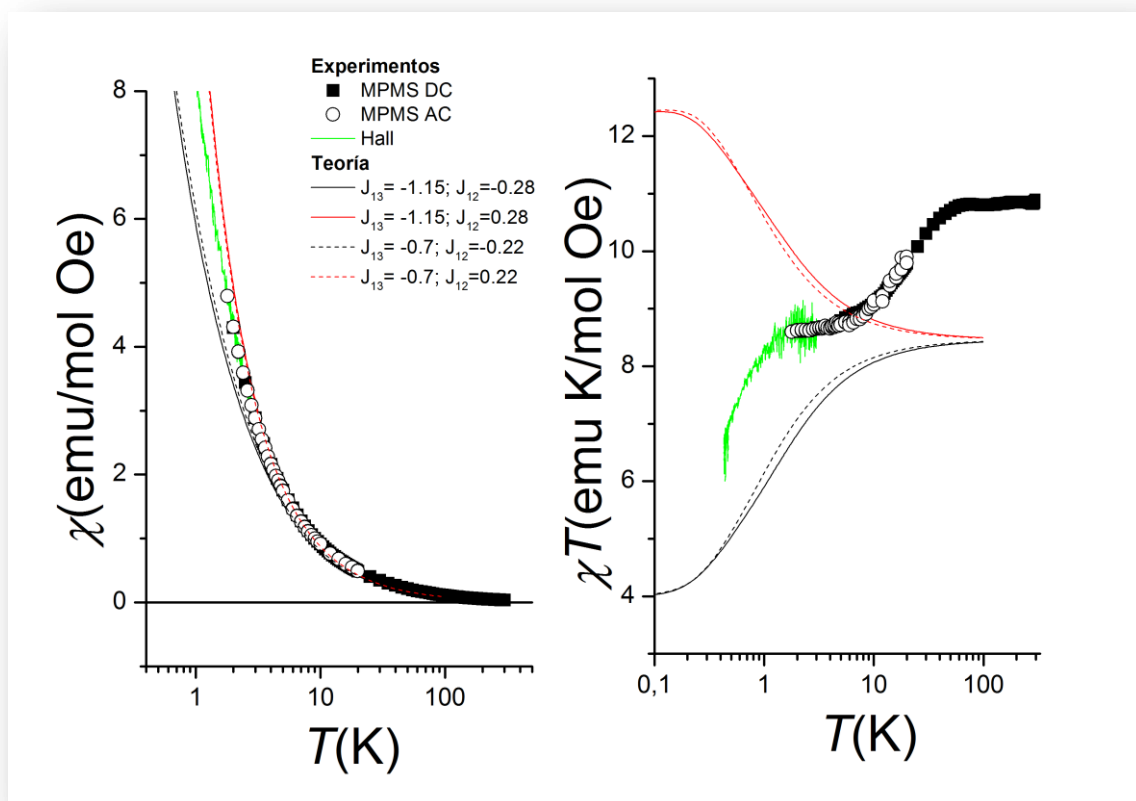
En este caso aparece una anomalía tipo Schottky a una temperatura inferior a la que lo hacía en el trímero Cu-La-Cu. Esto significa que la diferencia de energías entre el estado fundamental y el primer excitado es menor. Por otra parte, el pico es más ancho, lo que nos hace pensar que el número de niveles de energía es mayor.

Para aplicar el modelo basado en el hamiltoniano (3.9), se han barajado dos opciones. En primer lugar, en el lado izquierdo de la figura 5.3 se presentan resultados obtenidos para diversos valores de  $J_{12}$  suponiendo que la interacción entre los cobres permanece igual que en el complejo Cu-La-Cu ( $J_{13}/k_B = -1.15$  K). Por otro lado, en la derecha, se muestran resultados para un valor inferior de  $J_{13}/k_B = -0.70$  K. Se supone entonces que parte de la interacción entre  $\text{Cu}^{2+}(1)$  y  $\text{Cu}^{2+}(3)$  mediada por el ion  $\text{La}^{3+}$ , se ve modificada en la nueva molécula, ya que el  $\text{Er}^{3+}$

ya interacciona por sí mismo con los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . Se han tomado curvas para diferentes valores de  $J_{12}$  manteniendo  $J_{13}$  constante.

Hemos obtenido unos conjuntos de curvas que resultan ser invariantes bajo el signo de  $J_{12}$ . Observándolas con detalle, notamos que, para pequeños valores de éste parámetro, el máximo de  $c_p$  que aparece a una temperatura mayor (de menor altura que los datos experimentales) está determinado por el acoplo entre los cobres. A medida que aumenta el valor de  $J_{12}$ , aparece un nuevo pico por la izquierda que, para ciertos valores, se suma al anterior y hace que se llegue a la altura de los datos. Esto sucede, en el primer caso (izquierda), para  $|J_{12}|/k_B = 0.28$  K, y en el segundo caso (derecha), para  $|J_{12}|/k_B = 0.22$  K. Éste último modelo se ajusta peor que el primero, ya que es más alto en la zona del pico y más bajo a temperaturas un poco más altas (en torno a  $T = 2$  K).

En la figura 5.4 se presentan los datos experimentales de susceptibilidad magnética de Cu-Er-Cu en función de la temperatura medidos mediante una sonda Hall [ver sección 2.5] en un refrigerador de  $^3\text{He}$ , junto con los datos anteriores a más alta temperatura medidos en el MPMS [ver sección 2.1]:



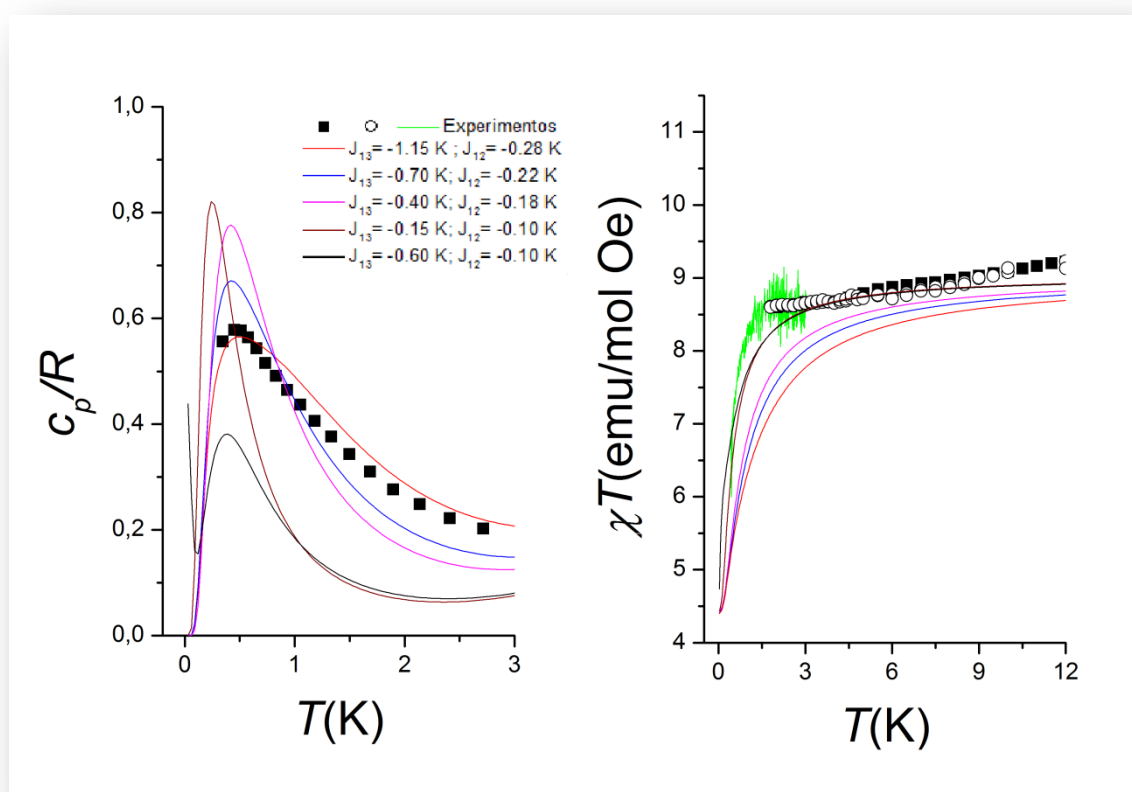
**Figura 5.4** .- Datos experimentales de susceptibilidad magnética en función de la temperatura de la muestra de Cu-Er-Cu, incluyendo datos a baja temperatura (hasta 500 mK). Aparecen también las curvas teóricas correspondientes a los modelos teóricos ecuación (3.9) para  $J_{13}/k_B = -1.15$  K,  $J_{12}/k_B = \pm 0.28$  y  $J_{13}/k_B = -1.15$  K,  $J_{12}/k_B = \pm 0.22$  K.

Los resultados experimentales de susceptibilidad magnética a baja temperatura muestran un cambio a temperaturas muy bajas ( $T \approx 1\text{K}$ ), claramente visible en la curva  $\chi T$  vs  $T$ . Éste salto es mucho mayor que el observado para la muestra de Cu-La-Cu (ver figura 4.4). Por tanto, este cambio de momento magnético efectivo no se puede atribuir al acoplo entre los iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

Aparecen también en la imagen las curvas obtenidas a partir de los modelos teóricos para las constantes de canje que proporcionaban un buen ajuste de  $c_p$  en la figura 5.3. De ellas se extrae que el signo de  $J_{12}$  es negativo (la interacción  $\text{Cu}^{2+}\text{-Er}^{3+}$  es también antiferromagnética), pero la concordancia cuantitativa es pobre.

Además, la susceptibilidad magnética calculada a partir de este hamiltoniano varía muy poco con  $J_{13}$ , siendo  $J_{12}$  el parámetro principal que determina la temperatura del salto en  $\chi T$ .

En la figura 5.5 aparecen, junto con los datos de calor específico y susceptibilidad magnética en función de la temperatura mostrados anteriormente en este trabajo, diferentes curvas que intentan obtener una descripción razonable de ambas magnitudes físicas.



**Figura 5.5.-** Datos experimentales de calor específico (izquierda) y susceptibilidad magnética (derecha) en función de la temperatura de la muestra de Cu-Er-Cu, junto con las curvas teóricas para diferentes valores de los parámetros.

En la obtención de estas curvas se ha tomado un valor de  $\langle g^2 \rangle = 87$ , ligeramente superior al valor obtenido en el ajuste de los datos de alta temperatura, para hacer coincidir la magnitud  $\chi T$  para  $T \geq 2K$ . En este caso, la ecuación (5.4) nos da  $|m_j| = 6.7$ , valor que no difiere mucho del autoestado  $|\pm 13/2\rangle$ , y es probablemente el predominante.

Al analizar las curvas de la figura 5.5, observamos que, cuanto más disminuimos  $|J_{12}|$  y  $|J_{13}|$  la discrepancia aumenta considerablemente. Es posible obtener un ajuste razonable de los datos de  $\chi T$  usando  $J_{12}/k_B = 0.1$  K. Sin embargo, los cálculos de  $c_p$  obtenidos con esos parámetros subestiman claramente la altura de la anomalía en  $c_p$ .

Una hipótesis plausible es suponer que existe un error experimental que ha aumentado la altura del calor específico. Poniendo atención en la línea negra ( $J_{13}/k_B = -0.6$  K y  $J_{12}/k_B = -0.1$  K), cuya forma se ajusta bien con la de los datos experimentales en ambas gráficas, observamos que la del calor específico presenta un pico a muy baja temperatura (relacionado con la transición en la gráfica de susceptibilidad magnética) determinado por la constante  $J_{12}$ . Además, existe también un pico en torno a  $T = 0.4$  K, que es el que muestran los datos experimentales de calor específico que como ya hemos dicho está determinado por la constante  $J_{13}$ , y cuya influencia en la gráfica de susceptibilidad es pequeña, como ya hemos mencionado anteriormente.

Como conclusión, para calcular el diagrama de niveles de energía de Cu-Er-Cu, que se muestra en la figura 5.6, se han utilizado los parámetros siguientes.

$$\begin{aligned} g_1 &= 1.92 & g_3 &= 2.40 \\ g_{2z} &= \sqrt{3\langle g^2 \rangle_\phi} = 16.16 & g_{2x} &= g_{2y} = 0 \\ J_{12} = J_{23} &= -0.1k_B; & J_{13} &= -0.6k_B \end{aligned}$$

Será, sin embargo, necesario repetir alguno de los experimentos para confirmar estos valores de manera más precisa. En cualquier caso, conviene resaltar que este ajuste cualitativo del esquema de niveles de energía no depende drásticamente de los valores de  $J_{13}$  y  $J_{12}$ .

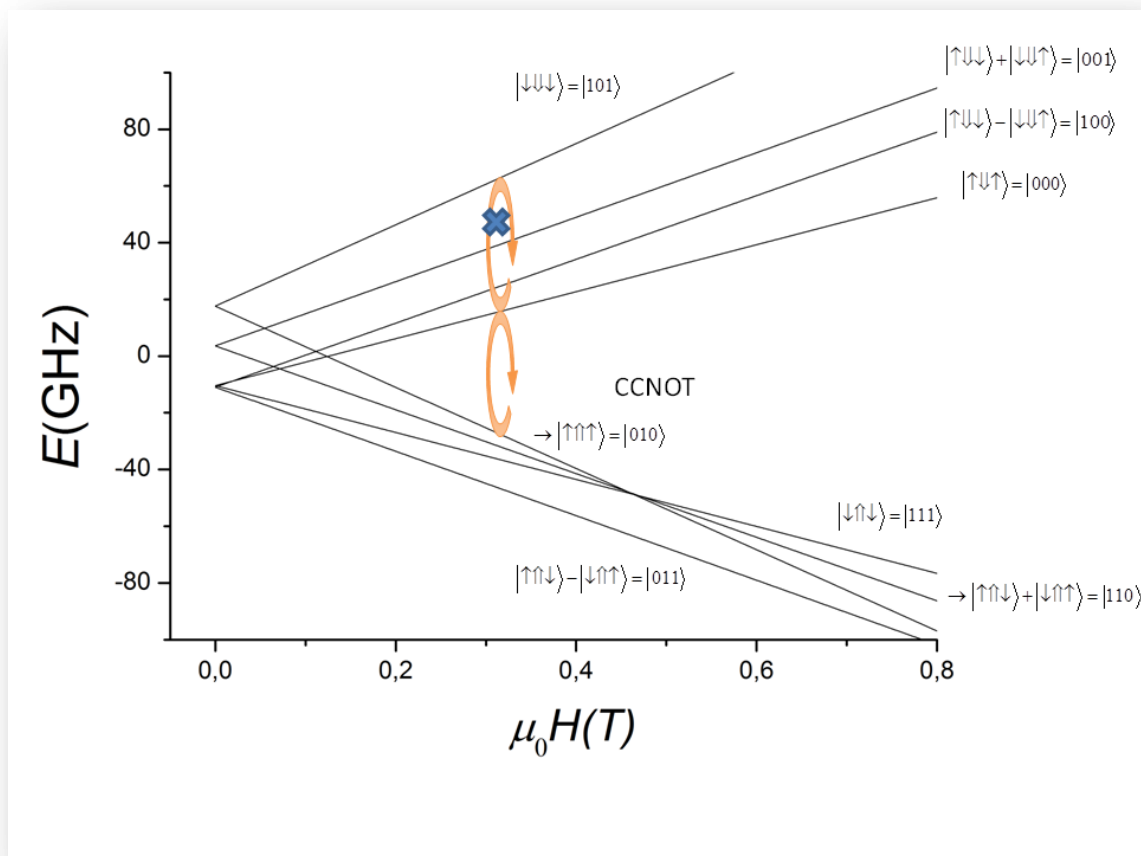


Figura 5.6.- Diagrama de niveles de energía de la molécula de CuErCu.

Tal y como se muestra en la figura 5.6, si partiendo del estado  $|\uparrow\uparrow\uparrow\rangle$ , a un campo de  $H=0.32$  T se irradia con una frecuencia de 44 GHz, ésta provoca una transición que da lugar al nivel que tiene  $|\uparrow\downarrow\uparrow\rangle$  como autoestado, actuando como una puerta CCNOT en una única transición.

Además, al redefinir los elementos de la base como en la figura, cualquier operación lógica está permitida, por lo que la molécula podría actuar como un procesador, y mediante la asociación de estos se podría construir un ordenador cuántico universal.

Otra aplicación de una puerta lógica cuántica de este tipo es la corrección de errores. Caracterizando el trímero como un qubit lógico, es decir, haciendo las operaciones  $|0\rangle \rightarrow |000\rangle$  y  $|1\rangle \rightarrow |111\rangle$ , podemos corregir cualquier volteo de espín por efecto de la decoherencia aplicando éste método.



# CONCLUSIONES

---

Este trabajo fin de grado ha consistido en la caracterización de dos trímeros moleculares, constituidos por Cu-La-Cu y Cu-Er-Cu, ambos rodeados de la misma coraza orgánica, con el objetivo principal demostrar que éste último cumple las condiciones para operar como una puerta lógica cuántica CCNOT en el ámbito de la computación cuántica.

Para ello, se han efectuado medidas de las propiedades calorimétricas y magnéticas de los mismos, obteniéndose los niveles de energía y las funciones de onda en cada caso. Las conclusiones del trabajo son las siguientes:

- 1- En el trímero de Cu-La-Cu existe un acoplo entre los iones  $\text{Cu}^{2+}$  de naturaleza antiferromagnética.
- 2- Los datos experimentales obtenidos para este complejo son compatibles con la existencia de una asimetría entre los factores giromagnéticos de ambos  $\text{Cu}^{2+}$ .
- 3- En ese caso, los niveles de energía obtenidos muestran que la molécula podría actuar como una puerta lógica cuántica de dos qubits.
- 4- El trímero de Cu-Er-Cu conserva la interacción antiferromagnética anterior entre los iones  $\text{Cu}^{2+}(1)$  y  $\text{Cu}^{2+}(3)$ , pero se ve modificada en cantidad. Además, se observa un acoplo adicional entre  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Er}^{3+}$ , también antiferromagnético.
- 5- La magnitud de las constantes de canje no está del todo clara. No obstante, el esquema de niveles no varía en gran medida bajo la elección de unos u otros parámetros.
- 6- Los niveles de energía correspondientes son aptos para la utilización de esta molécula como una puerta lógica CCNOT. Podría actuar también como un procesador universal o como un qubit lógico capaz de autocorregir sus errores.
- 7- Para comprobar finalmente el funcionamiento del trímero como puerta lógica son necesarios estudios espectroscópicos mediante EPR (Electronic Paramagnetic Resonance), a partir de la cual, mediante la aplicación de diferentes campos magnéticos y radiaciones, se obtendrán con buena precisión las diferencias entre los niveles de energía.

# BIBLIOGRAFÍA

---

- [1] *A Short introduction to quantum information and quantum computation*, M. Le Bellac, Cambridge University Press (2006).
- [2] D.P. DiVincenzo, *Fortschr. Phys.* 48, 771 (2000)
- [3] T.D. Ladd, F. Jelezko, R.Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe y J.L O'Brien. *Nature* (4 Marzo 2010)
- [4] M.H Devoret y R.J Schoelkopt. *Science* (2013)
- [5] . D. Awschalom, L.C. Bassett, A.S. Dzurak, E.L. Hu y J.R. Petta. *Science* (2013).
- [6] *Molecular magnets. (Chapter 11. Molecular Magnets for Quantum Information)* K. van Hoogdalem, D. Stepanenko y D.Loss (2014).
- [7] F. Luis, O. Roubeau y G. Aromí *Artificial Molecular Nanomagnets as Spin-Based Quantum Logic Gates*, F.
- [8] F. Luis, A. Repollés, M. J. Martínez-Pérez, D. Aguilá, O. Roubeau, D. Zueco, P. J. Alonso, M. Evangelisti, A. Camón, J. Sesé, L. A. Barrios y G. Aromí. *Physical Review Letters* (2011)
- [9] T. Shiga, M. Ohba y H. Okawa. *Inorganic Chemistry* (2004).
- [10] T. Shimada, A. Okazawa, N. Kojima, S. Yoshii, H. Nojiri y T. Ishida. *Inorganic Chemistry* (2011).
- [11] M. Evangelisti, F. Luis, L.J. de Jongh y M. Affronte. *Journal of Materials Chemistry* (2006).
- [12] *Electron paramagnetic resonance of transition ion*, A. Abragam y B. Bleney. Dover Publications (1986)
- [13] E. Bartolomé, P.J. Alonso, A.B. Arauzo, J. Luzón, J. Bartolomé, C. Racles y C. Turta. *The Royal Society of Chemistry* (2012).
- [14] *Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics*, Callen, H.B. University of Pennsylvania (1985)