

Universidad de Zaragoza

TRABAJO DE FIN DE GRADO

CURSO 2023/2024

---

# QUDITS MOLECULARES DE ESPÍN ACOPLADOS A CIRCUITOS SUPERCONDUCTORES

---

Autor:

Darío González Diez

Tutores:

Fernando Luis Vitalla  
David Zueco Láinez



**Universidad**  
Zaragoza





---

# Índice general

---

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Trímero [DyLaDy] como procesador de 2 qubits</b>	<b>3</b>
2.1. Introducción . . . . .	3
2.2. Métodos experimentales . . . . .	5
2.2.1. Experimentos de caracterización magnética: magnetometría SQUID . . . . .	5
2.2.2. Experimentos de capacidad calorífica . . . . .	6
2.2.3. Experimento de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) . . . . .	7
2.3. Marco teórico . . . . .	7
2.3.1. Experimentos de caracterización magnética: magnetometría SQUID . . . . .	7
2.3.2. Experimentos de capacidad calorífica . . . . .	8
2.4. Resultados de la caracterización magnética . . . . .	8
2.5. Resultados de la capacidad calorífica . . . . .	10
2.6. Resultados de Resonancia Paramagnética Electrónica . . . . .	11
2.7. Complejo [DyLaDy] como procesador de 2 qubits . . . . .	13
<b>3. Acople a circuitos superconductores</b>	<b>14</b>
3.1. Introducción . . . . .	14
3.2. Montaje experimental . . . . .	14
3.3. Marco teórico . . . . .	16

3.4. Resultados . . . . .	17
<b>4. Primeros intentos de experimentos con pulsos</b>	<b>19</b>
4.1. Introducción . . . . .	19
4.2. Metodos experimentales . . . . .	20
4.3. Marco teórico . . . . .	20
4.4. Resultados de los experimentos de acoplamiento . . . . .	21
4.5. Resultados de los experimentos con pulsos . . . . .	22
<b>5. Conclusiones</b>	<b>23</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>24</b>
<b>A. Corrección de masas y de cambio de equipo en los experimentos de susceptibilidad magnética</b>	<b>26</b>
A.1. Reestimación de masas . . . . .	26
A.2. Calibración de cambio de equipo . . . . .	28
<b>B. Comportamiento paramagnético de los iones Dy<sup>3+</sup></b>	<b>30</b>
<b>C. Estimación factor de acoplamiento</b>	<b>32</b>
<b>D. Frecuencias de Rabi</b>	<b>35</b>
<b>E. Derivación del Hamiltoniano del Resonador LC</b>	<b>37</b>

# CAPÍTULO 1

---

## Introducción

---

Las tecnologías cuánticas explotan fenómenos sin análogo clásico como la superposición o el entrelazamiento. Entre ellas, destaca la computación cuántica por su potencial para revolucionar la forma en la que procesamos la información. Mientras que la computación convencional o “clásica” tiene como unidad lógica fundamental el “*bit*”, que puede estar en los estados ‘0’ o ‘1’, los ordenadores cuánticos utilizan el “*qubit*”, capaz de encontrarse tanto en éstos como en una combinación lineal de los mismos [1, 2]. Esta nueva característica permite explorar múltiples estados en paralelo, lo que otorga ciertas ventajas en la resolución de problemas muy complejos relacionados con la investigación de materiales [3] o la búsqueda en bases de datos [4] entre otros.

El principal reto de la computación cuántica reside en conseguir una realización física que permita operar con un número suficiente de qubits. Los algoritmos cuánticos sobrepasan la capacidad de los superordenadores más potentes a partir de un cierto volumen de procesamiento, que se estima cercano a 50 qubits y se conoce como “supremacía cuántica” [5]. No obstante, los qubits deben ser protegidos del ruido ambiental causado por la interacción con su entorno. Los códigos cuánticos de corrección de errores (QEC) requieren introducir redundancia a través de un mayor número de qubits físicos [6], lo que aumenta el tamaño requerido del procesador a miles o millones para alcanzar dicha supremacía [7].

Actualmente nos encontramos en la era de los dispositivos cuánticos ruidosos de tamaño intermedio (*Noisy Intermediate-Size Quantum devices, NISQs*) [2], que no son capaces de aislar sus qubits lo suficiente como para eliminar el ruido de sus resultados. Las principales propuestas se basan en circuitos superconductores [8] o en espines electrónicos encerrados en puntos cuánticos [9, 10]. Sin embargo, nosotros nos centramos en sistemas de espín localizados en moléculas magnéticas [11], concretamente en complejos polinucleares que contienen iones magnéticos.

Puesto que pueden incluir espines electrónicos y nucleares grandes (mayor que el del electrón,  $S = 1/2$ ), estos sistemas son capaces de contener múltiples qubits o, en general, qudits de dimensión  $d \geq 2$  en cada molécula. Ésto abre la posibilidad de implementar algoritmos de pequeña escala, en particular QEC [12]. En ese caso, cada molécula podría funcionar como un qubit lógico y el procesador se “cablearía” conectando unidades ya robustas frente al ruido, lo que constituye una ventaja competitiva muy importante sobre otras plataformas (Figura 1.1).

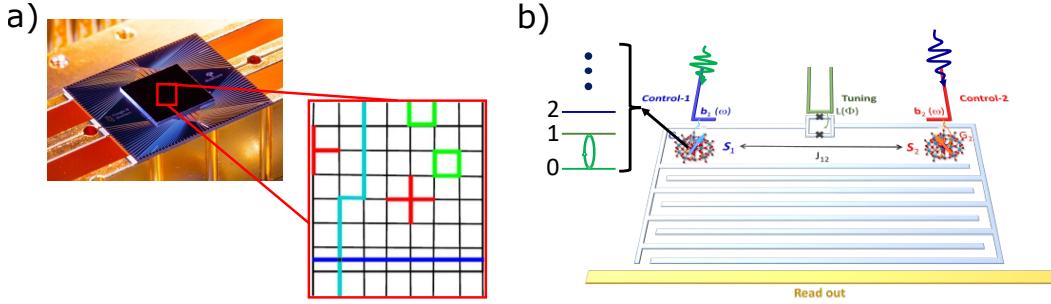


Figura 1.1: Comparación entre la realización de un qubit lógico basado en a) circuitos superconductores y en b) qudits moleculares, donde cada molécula incluye algoritmos de corrección de errores.

El reto se convierte entonces en encontrar una arquitectura que permita realizar operaciones básicas sobre estos qudits y leer sus resultados [12]. Para ello, en este trabajo se explora la posibilidad de importar técnicas actualmente utilizadas en otras plataformas de computación cuántica, como la Electrodinámica Cuántica de circuitos (cQED) [15]. Ésta se basa en acoplar qudits moleculares de espín a líneas de transmisión y resonadores superconductores para controlar y medir sus estados [16, 17], así como comunicar distintos qudits entre sí, posibilitando de esta manera la escalabilidad (Figura 1.1).

El objetivo de este trabajo es estudiar la realización de un procesador cuántico de 2 qubits en una molécula y explorar su acople a resonadores superconductores. Concretamente, hemos elegido el trímero molecular [DyLaDy], cuya estructura es idéntica a la de su análogo [ErCeEr] [18]. Por ende, la coordinación local de cada átomo de Dy es ligeramente distinta, lo que diferencia su comportamiento frente a un campo magnético y permite acceder a cada qubit de forma independiente. En comparación a los dímeros [LnLn'] previamente estudiados [19], la inclusión del ion La<sup>3+</sup> debería reducir el acople entre los dos iones magnéticos, de forma que las energías de transición relevantes sean experimentalmente accesibles.

Este trabajo se divide en dos bloques principales, el primero dedicado a la caracterización del trímero como un procesador cuántico de dos qubits y el segundo centrado en el estudio de su acople a los resonadores superconductores. El Capítulo 2 introduce el sistema molecular y distintos experimentos que permiten determinar los parámetros de su Hamiltoniano de Espín. En el Capítulo 3 se describen los experimentos de acople a circuitos, con los que determinamos la viabilidad de la cQED para medir nuestro sistema. Finalmente, en el Capítulo 4 realizamos unos primeros intentos de experimentos con señales pulsadas, donde buscamos medir los tiempos característicos del sistema.

# CAPÍTULO 2

---

## Trímero [DyLaDy] como procesador de 2 qubits

---

### 2.1. Introducción

El trímero molecular utilizado, mostrado en la Figura 2.1, es sintetizado por el equipo de Guillem Aromí del departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Barcelona (Barcelona, España). Está constituido por dos iones magnéticos  $Dy^{3+}$  y un ion diamagnético  $La^{3+}$ , rodeados por un entorno de iones diamagnéticos  $O^{2-}$  y  $N^{5+}$  y una nube de ligandos orgánicos. En nuestros experimentos, hemos utilizado muestras en polvo y cristales del compuesto puro, aunque en el futuro se espera que sea posible acceder a muestras magnéticamente diluidas; es decir, en las que una mayoría de moléculas hayan sido reemplazadas por un equivalente diamagnético como  $[YLaY]$  para ayudar a reducir la decoherencia asociada con interacciones magnéticas entre moléculas diferentes.

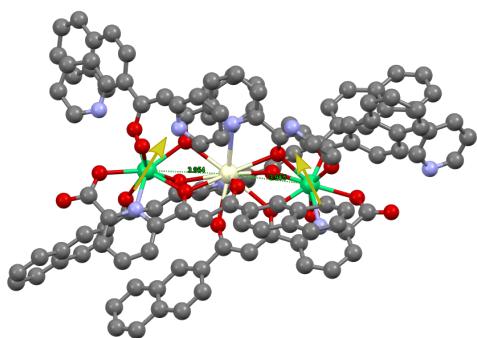


Figura 2.1: Representación 3D del trímero  $[DyLaDy]$ , donde los iones verdes representan  $Dy^{3+}$  y las flechas mostaza sus espines, el beige  $La^{3+}$ , los rojos  $O^{2-}$  y los azules  $N^{5+}$ .

La configuración electrónica de los iones  $Dy^{3+}$  es  $[Xe] 4f^9$ . Las reglas de Hund, provenientes del Hamiltoniano libre  $\hat{H}_0$ , predicen un momento angular total  $J = 15/2$  y una degeneración del nivel fundamental electrónico de la capa incompleta  $(2J + 1) = 16$ . No obstante, cuando se sitúan en la molécula, la interacción con los iones colindantes modifica los niveles energéticos y rompe esta degeneración. Utilizando la teoría de Campo Cristalino en aproximación de campo débil, pues la capa incompleta 4f de los iones de tierras raras está apantallada por los electrones situados en los orbitales 5s y 5p, podemos introducir esta interacción como una perturbación a  $\hat{H}_0$  y expresarla en función de los operadores de Stevens de cada electrón  $\hat{O}_k^q$ , donde  $k$  es par,  $q \in \mathbb{Z}$  y  $k \leq 2J$ . Añadiendo también la interacción Zeeman con un campo magnético externo  $\vec{B}$ , tenemos el Hamiltoniano  $\hat{W}$  (2.1.1), donde  $g_J = 4/3$  es el factor de Landé y  $\mu_B$  el magnetón de Bohr.

$$\hat{W} = \sum_k \sum_{q=-k}^k B_k^q \hat{O}_k^q(\vec{J}) - g_J \mu_B \vec{B} \cdot \vec{J} \quad (2.1.1)$$

El teorema de Jahn-Teller asegura que el nivel fundamental adaptado a la simetría es un singlete orbital, de forma que sólo presenta degeneración por espín. Además, como el ion tiene un número impar de electrones en la capa incompleta, el teorema de Kramers impone una degeneración par en dicho nivel. De esta forma, podemos interpretar que este nivel es un doblete cuya degeneración se rompe en presencia de un campo magnético y puede, por tanto, codificar los estados lógicos  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  de un qubit.

Para nuestro objetivo sólo nos interesa este nivel fundamental, por lo que sería conveniente poder describir la respuesta del sistema en función de un Hamiltoniano adaptado al subespacio de  $2 \times 2$  estados asociados a los dos niveles fundamentales de ambos iones. Ésto puede conseguirse proyectando  $\hat{H}_0 + \hat{W}$  a dicho doblete fundamental, lo que da lugar al Hamiltoniano de Espín [20]. Suponiendo que estamos trabajando en temperaturas  $T$  y campos magnéticos  $B$  lo suficientemente bajos como para que la energía térmica  $k_B T$  y el desglosamiento Zeeman sean pequeños en comparación con la energía del primer doblete Kramers excitado  $\Delta$ , la aplicación de segundo orden de perturbaciones nos da la evolución respecto al campo de cada ion aislado, que puede describirse con un espín efectivo  $S' = 1/2$  y un tensor giromagnético anisótropo  $\tilde{g}_i$  en virtud de  $\hat{H}_S^i$

$$\hat{H}_S^i = \mu_B \vec{S}_i \tilde{g}_i \vec{B} \quad (2.1.2)$$

Como los dos iones se encuentran a una distancia  $r = 7,9 \text{ \AA}$  (Figura 2.1), van a interactuar entre sí. Podemos modelizar esta interacción como un acople bilineal entre sus momentos angulares totales  $\hat{W}_{12} = \vec{J}_1 \tilde{C} \vec{J}_2$ , donde  $\tilde{C}$  es un tensor de rango 2. Así, suponiendo que la interacción es lo suficientemente débil para considerarla una perturbación del Hamiltoniano aislado de cada ion  $\hat{H}_0 + \hat{W}$ , un desarrollo en primer orden de perturbaciones sumado a la proyección sobre los estados fundamentales nos da el término de interacción en el formalismo del Hamiltoniano de Espín [19]

$$\hat{H}_{S_1, S_2} = \frac{1}{g_{J1} g_{J2}} \vec{S}_1 \tilde{g}_1 \tilde{C} \tilde{g}_2 \vec{S}_2 \quad (2.1.3)$$

Suponiendo por simplicidad una interacción de Canje tipo Heisenberg, se tiene que el tensor de acople original es un escalar  $\tilde{C} = J_{12}$ . Por ende, el Hamiltoniano de Espín de nuestra molécula es

$$\hat{H}_S = \mu_B \vec{S}_1 \tilde{g}_1 \vec{B} + \mu_B \vec{S}_2 \tilde{g}_2 \vec{B} + \frac{J_{12}}{g_{J1} g_{J2}} \vec{S}_1 \tilde{g}_1 \tilde{g}_2 \vec{S}_2 \quad (2.1.4)$$

análogo al de otros dímeros [LnLn'] [19].

Este Hamiltoniano permite describir los estados que conforman el espacio “lógico” si conocemos sus parámetros y su rango de aplicabilidad, lo que requiere varios experimentos de caracterización. Sus resultados se discuten y analizan en las Secciones 2.4-2.6. En las dos secciones siguientes, introducimos las técnicas experimentales y la base teórica necesaria para interpretarlos. Finalmente, en la Sección 2.7 estudiamos la viabilidad del trímero como procesador cuántico.

## 2.2. Métodos experimentales

### 2.2.1. Experimentos de caracterización magnética: magnetometría SQUID

Los experimentos de susceptibilidad magnética se realizan en el Sistema de Medidas de Propiedades Magnéticas (MPMS) de Quantum Design operado por el Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza. Éste un magnetómetro comercial basado en un detector SQUID-DC (Figura 2.2a), que actúa como un transductor de flujo magnético a voltaje. Su gran sensibilidad permite medir la imanación de muestras pequeñas en un amplio rango de temperatura,  $0,4 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ , gracias a un criostato de He líquido y otro de  $^3\text{He}$ .

La muestra se mantiene fija en el soporte de cuarzo gracias a la grasa *Apiezon N*, que tiene una buena conductividad térmica hasta bajas temperaturas y cuya señal diamagnética se ha determinado en experimentos previos. Con el fin de facilitar la interpretación de los resultados, utilizamos una muestra en polvo, compuesta de muchos fragmentos policristalinos (Figura 2.2b).

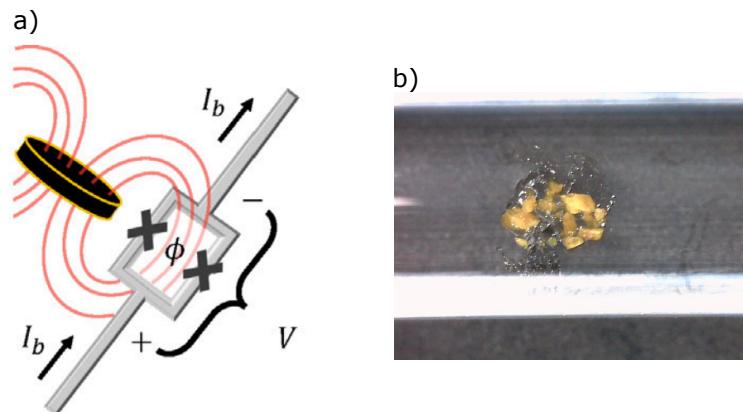


Figura 2.2: a) Esquema del sensor SQUID-DC, formado por dos uniones Josephson. b) Fotografía de la muestra policristalina adherida al tubo de cuarzo con grasa apiezón N.

## 2.2.2. Experimentos de capacidad calorífica

Las medidas del calor específico se realizan en el Sistema de Medida de Propiedades Físicas (PPMS) diseñado por Quantum Design. Entre los distintos modos posibles, permite medir la capacidad calorífica en función de la temperatura y el campo aplicado a presión constante. Concretamente, nosotros utilizamos el modelo PPMS-14T del Servicio de Medidas Físicas de la Universidad de Zaragoza, operado por el Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI). También permite acceder a bajas temperaturas por el uso de un criostato de He líquido y otro de  $^3\text{He}$ .

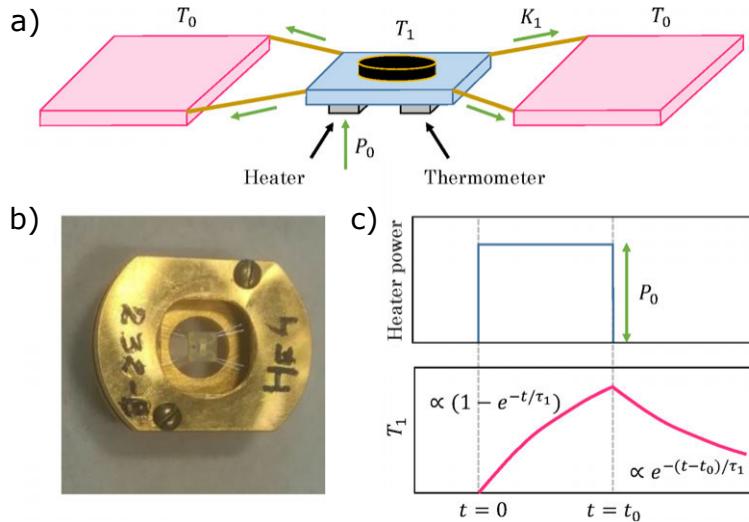


Figura 2.3: a) Esquema del calorímetro, formado por un portamuestras (azul) conectado a un reservorio (magenta) a través de hilos metálicos (dorado). b) Fotografía del calorímetro, en cuyo centro está suspendido el portamuestras por los hilos metálicos. c) Respuesta temporal del calorímetro a un pulso de potencia cuadrado.

La muestra en polvo se introduce en un calorímetro constituido por un portamuestras de zafiro, un calentador y un termómetro, conectado a un reservorio de temperatura a través de 4 finos hilos metálicos que permite introducir gradientes de temperatura (Figura 2.3a). Las medidas se realizan mediante el método de relajación [21], que estudia la relajación térmica del conjunto muestra-calorímetro en respuesta a un pulso cuadrado de potencia (Figura 2.3c). Como el sistema es análogo a un circuito RC, donde la capacidad calorífica actúa como condensador y los hilos metálicos como resistencia, se va a tener una evolución temporal análoga

$$T(t) - T_B = \frac{P}{K} \left( 1 - e^{-\frac{K}{C}t} \right) \quad (2.2.5)$$

siendo  $T_B$  la temperatura del reservorio,  $P$  la potencia de la señal,  $K$  la conductividad de los hilos y  $C$  la capacidad calorífica total del sistema, suma de la del calorímetro  $C_c$  y de la muestra  $C_m$ . Habiendo calibrado con anterioridad  $C_c$ , el estudio de la constante de decaimiento  $\tau = C/K$  permite determinar  $C_m = C - C_c$ .

### 2.2.3. Experimento de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

Por último, el experimento de Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR) se realiza en un espectrómetro comercial Elexsys E-580 de Brucker Corporation, perteneciente al Instituto de Nanociencia y Materiales de Aragón (INMA). Está formado por una cavidad resonante en cuyo interior se coloca la muestra y que se irradia con microondas de frecuencias estándar, generalmente 9,8 GHz (banda X), para generar excitaciones en los niveles de espín a través de la absorción de fotones (Figura 2.4a). Está situada en el centro de un electroimán que genera el campo magnético constante.

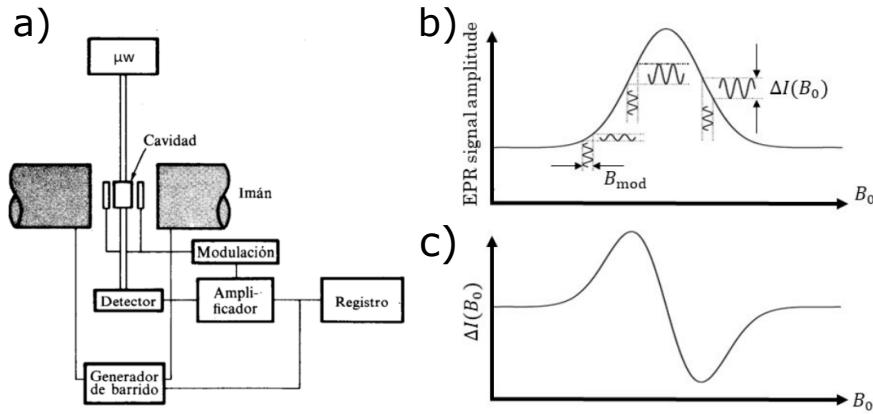


Figura 2.4: a) Esquema del espectrómetro, donde se distinguen los imanes grandes que generan el campo continuo y los pequeños que crean la modulación para la técnica lock-in. b) Esquema de la técnica lock-in, que genera una respuesta proporcional a la primera derivada del espectro de absorción (c). Imágenes b) y c) obtenidas de [22].

En el experimento de onda continua, la cavidad es irradiada de forma continua mientras el campo magnético externo varía lentamente. Además, la medición se realiza mediante la técnica lock-in (Figura 2.4b), en la que se modula el campo en una frecuencia fija y se filtra la respuesta con esta misma frecuencia, lo que mejora enormemente la relación señal-ruido y provoca que el espectro medido sea la primera derivada del espectro de absorción de la muestra (Figura 2.4c).

## 2.3. Marco teórico

### 2.3.1. Experimentos de caracterización magnética: magnetometría SQUID

Supongamos que nos situamos en el rango de temperaturas tal que en cada ion sólo el doblete Kramers fundamental y el primer excitado, separados por una energía  $\Delta$ , tienen poblaciones no despreciables. Podemos describir la susceptibilidad magnética de la molécula usando el formalismo general de Van Vleck para espines en un entorno anisótropo [23]. Introduciendo además la existencia de interacciones y modelándolas como un campo magnético molecular, se tiene

$$\chi T \approx 2 \frac{N_A \langle g^2 \rangle \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B} \frac{T}{T-\theta} \left[ C_0 + C_1 \frac{2k_B T}{\Delta} \tanh \left( \frac{\Delta}{2k_B T} \right) + C_2 \tanh \left( \frac{\Delta}{2k_B T} \right) \right] \quad (2.3.6)$$

donde  $\langle g^2 \rangle = (g_x^2 + g_y^2 + g_z^2)/3$  involucra los valores principales de los tensores giromagnéticos del Hamiltoniano de Espín (2.1.4),  $S = 1/2$  es el espín efectivo de los iones,  $\theta$  es la temperatura de Weiss, que parametriza la intensidad de las interacciones magnéticas entre iones, y  $C_0$ ,  $C_1$  y  $C_2$  son parámetros numéricos.

### 2.3.2. Experimentos de capacidad calorífica

Separando las contribuciones de la red y del sistema magnético, podemos expresar el calor específico de la muestra como  $C_m = C_{mag} + C_{latt}$  [21]. El primero viene dado por la expresión general de Schottky

$$\frac{C_s}{R} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\left( \sum_{i=0}^m \varepsilon_i^2 g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right) \left( \sum_{i=0}^m g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right) - \left( \sum_{i=0}^m \varepsilon_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right)^2}{\left( \sum_{i=0}^m g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \right)^2} \quad (2.3.7)$$

siendo  $g_i$  la degeneración del nivel  $i$ ,  $\varepsilon_i$  su energía y  $m$  el número de niveles del espectro. Por su parte, en el segundo se distinguen la contribución de los fonones acústicos  $C_D$ , descritos con el modelo de Debye (2.3.8), y la de los ópticos  $C_E$ , con el modelo de Einstein (2.3.9)

$$\frac{C_D}{R} = 9 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x e^x}{(e^x - 1)^2} dx \xrightarrow{T \ll \Theta_D} 234 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (2.3.8)$$

$$\frac{C_E}{R} = 3 \left( \frac{T_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{T_E}{T}}}{\left( e^{\frac{T_E}{T}} - 1 \right)^2} \quad (2.3.9)$$

Como en este tipo de sistemas  $\Theta_D \in [15, 50]$  K y  $T_E \in [20 - 30]$  K [21], podemos aproximar

$$C_{latt} \propto T^\beta \quad ; \quad \beta \in [2, 6; 3] \quad (2.3.10)$$

## 2.4. Resultados de la caracterización magnética

Comencemos estudiando la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura, manteniendo para ello el campo magnético externo constante  $H = 1$  kOe. Teniendo en cuenta la corrección de las masas  $m_m$  y  $m_{gr}$ , y el reescalado asociado al cambio de criostato, que se detalla en el Anexo A, se tiene la Figura 2.5, cuyas medidas se han ajustado a la fórmula de Van Vleck (2.3.6). Cabe destacar que las altas incertidumbres (atenuadas en un factor 5 en la figura) se deben a la medida de la imanación. Aunque se han tenido en cuenta en el ajuste, cabe comentar que se podrían reducir hasta un orden de magnitud si cada punto se midiera múltiples veces.

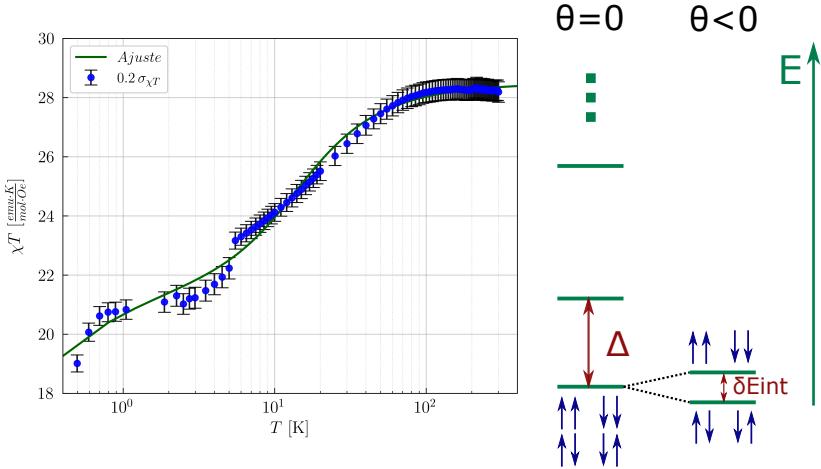


Figura 2.5: Representación de las medidas del producto  $\chi T$  en función de la temperatura y ajuste a la fórmula de Van Vleck (2.3.6). A la derecha, esquema de niveles energéticos de los iones aislados ( $\theta = 0$ ) e interactuantes ( $\theta < 0$ ).

A partir de este ajuste se obtiene  $\Delta = (35 \pm 9)$  K,  $\theta = (-45 \pm 10)$  mK y  $g_x^2 + g_y^2 + g_z^2 = 85 \pm 6$ , cuyas elevadas incertidumbres podrían mejorarse si se consiguiera una mejor calibración entre los dos equipos, pues proceden principalmente de la discontinuidad en  $T = 5$  K. El primer parámetro nos indica que el primer doblete excitado Kramers se encuentra a una distancia de 35 K respecto al fundamental, por lo que debemos trabajar a temperaturas  $T \lesssim 3$  K para evitar su población térmica (Figura 2.5). En esas condiciones, la molécula puede considerarse como un sistema de dos espines efectivos  $S = 1/2$ . Además, el valor de  $\chi T$  en este régimen (entre  $1 \text{ K} \lesssim T \lesssim 3 \text{ K}$ ) nos permite estimar  $\langle g^2 \rangle$ . Si consideramos, como es habitual en sistemas con Dy, que cada ion tiene una anisotropía predominantemente uniaxial [19], entonces  $g_x, g_y \ll g_z$  y  $g_z \approx 9,2$ , lo que permite asociar el doblete Kramers fundamental al estado  $m_J = 7/2$  del ion libre<sup>1</sup>.

Por su parte, la disminución en  $\chi T$  obtenida en  $T < 1$  K indica la presencia de una interacción antiferromagnética entre ambos iones ( $J_{12} > 0$  en nuestro Hamiltoniano de Espín (2.1.4)), que rompe la degeneración cuádruple del estado fundamental de la molécula en dos dobletes separados por una diferencia energética  $\delta E_{int}$  (Figura 2.5).

Discutamos a continuación la dependencia de la imanación con el campo magnético externo. En la Figura 2.6a se muestran las isotermales medidas a diferentes temperaturas. Como es de esperar, se observa una saturación más rápida a medida que disminuye  $T$ , pues la agitación térmica de los espines es menor.

<sup>1</sup>El desdoblamiento Zeeman del doblete Kramers cumple  $g_z S \mu_B B = g_J m_J \mu_B B \rightarrow m_J = \frac{g_z}{g_J} S \approx 7/2$ .

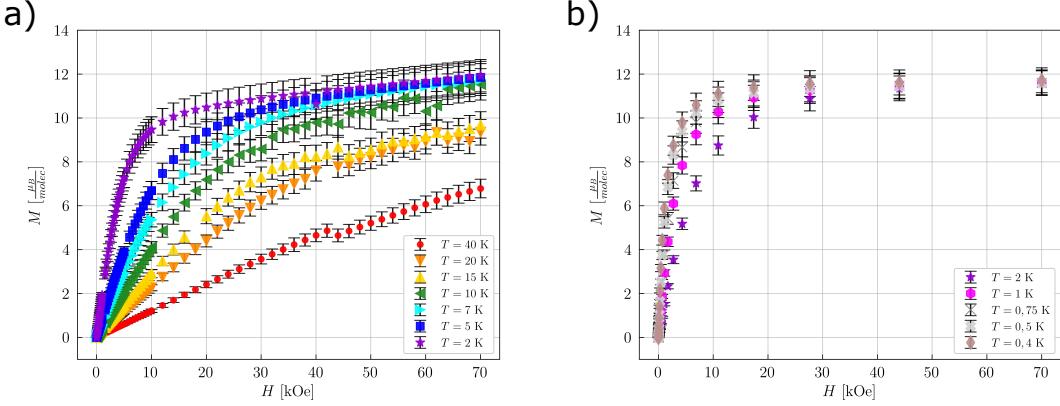


Figura 2.6: Representación de la imanación en función de  $H$  en régimen de a) temperaturas altas y b) bajas.

Realizando las mismas medidas en régimen de temperaturas bajas e introduciendo el reescalado por el cambio de criostato desarrollado en el Anexo A, se tiene la Figura 2.6b, en la que se plasma un comportamiento análogo al caso con  $T = 2$  K de la Figura 2.6a, pero con una saturación más definida conforme menor es la temperatura.

Asimismo, estas medidas pueden utilizarse para cerciorarnos del comportamiento paramagnético de los dobletes fundamentales de los iones  $Dy^{3+}$ , pues deben cumplir la función de Brillouin. Este análisis se hace en el Anexo B, donde vemos una correspondencia prácticamente perfecta con los datos con  $T = 1$  K, lo que nos indica que nuestros iones aislados se comportan como centros paramagnéticos con  $S = 1/2$ . Además, el valor de saturación nos sugiere que el campo consigue polarizar los espines, pues  $M_S \approx 11,5 \mu_B \approx 2g_zS$ , lo que implica  $g_x, g_y \neq 0$ . Un análisis más detallado requeriría un modelo más complejo que considere que la muestra se ha medido en polvo.

## 2.5. Resultados de la capacidad calorífica

Las medidas realizadas en el intervalo  $T \in [0, 36; 20]$  K para distintos valores de campo magnético externo  $H$  se muestran en la Figura 2.7a. A temperaturas suficientemente altas ( $T \gtrsim 2$  K), el calor específico  $c$  está dominado por una contribución creciente con  $T$  que se puede asociar a las vibraciones cristalinas y moleculares. A menores temperaturas, se observa una contribución adicional que depende de  $H$  y proviene de los niveles de espín de la molécula.

Consideremos primero los datos medidos en ausencia de campo magnético. Para estudiar la influencia de los modos acústicos de la red, realizamos un ajuste a (2.3.10) de las medidas tomadas a  $T \in [1, 9; 4, 5]$  K para evitar las contribuciones del sistema magnético y de los modos ópticos, pues su contribución deja de ser constante a temperaturas más altas siguiendo (2.3.9). Ésta se muestra en la Figura 2.7b como  $c_{latt}$ , obteniendo  $\beta = (2, 703 \pm 0, 026)$  y  $\Theta_D = (24, 01 \pm 0, 28)$  K, dentro de los límites esperados [21].

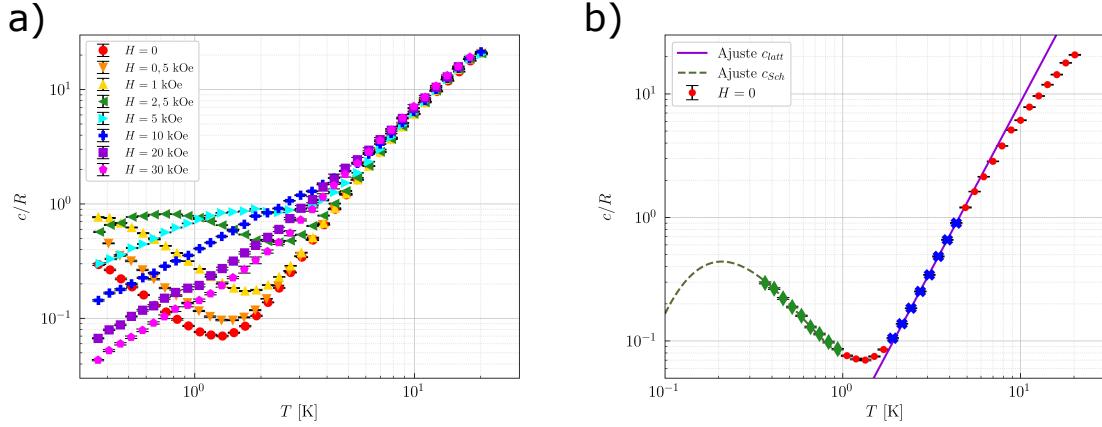


Figura 2.7: a) *Medidas del calor específico en bajas temperaturas para distintos valores de  $H$ .* b) *Representación de las medidas con  $H = 0$  y ajuste a la contribución de la red  $c_{latt}$  y a la del sistema magnético  $c_{Sch}$ .*

Si nos centramos ahora en el rango de muy bajas temperaturas  $T < 1$  K, la contribución de tipo Schottky proporciona evidencia de la existencia de un desdoblamiento, que asociamos a las interacciones entre iones. Podemos analizar esta contribución a través de la expresión general (2.3.7). Como sabemos que en este régimen de temperatura tenemos dos dobletes separados por una energía  $\delta E_{int}$  (Figura 2.5), supondremos que tenemos un sistema de dos estados con degeneraciones dobles,  $g_0 = g_1 = 2$ . Incluyendo la contribución de la red anteriormente determinada, se tiene el ajuste de la Figura 2.7b, denotado como  $c_{Sch}$ , del que se obtiene  $\delta E_{int} = (0,500 \pm 0,003)$  K =  $(10,42 \pm 0,06)$  GHz, similar al encontrado en trímeros análogos [18]. Esta diferencia de energía impone una ligadura en el término de interacción  $J_{12}$  del Hamiltoniano de Espín (2.1.4).

Los resultados medidos para  $H > 0$  muestran que la anomalía Schottky se desplaza gradualmente hacia temperaturas más elevadas. Ésto nos indica que el desdoblamiento entre niveles de espín aumentan con  $H$ . A pesar de que podría intentar usarse la expresión general de Schottky (2.3.7) para estimar su evolución, debe recordarse que estos experimentos se realizan con una muestra en polvo y que los términos del Hamiltoniano de Espín dependientes del campo magnético externo lo hacen con el vector  $\vec{B}$ , no sólo con el módulo, por lo que se obtendría un promedio. Esta dependencia se puede utilizar para sintonizar las transiciones a las frecuencias de una excitación coherente, lo que forma la base del control cuántico del procesador de 2 qubits.

## 2.6. Resultados de Resonancia Paramagnética Electrónica

Los resultados obtenidos sobre una muestra en polvo se muestran en la Figura 2.8. El espectro se mide utilizando la banda X a  $T = 15$  K. Aunque hayamos visto que los primeros dobletes excitados se encuentran a  $\Delta = (35 \pm 9)$  K (Figura 2.5), sus transiciones no parecen afectar a nuestro espectro, pues se obtenía la misma forma con  $T = 10$  K y  $T = 7$  K (aunque con mayor ruido). Por ello, usaremos el Hamiltoniano de Espín (2.1.4).

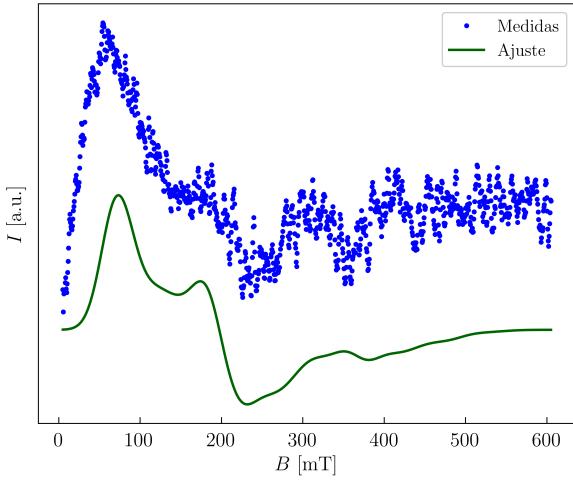


Figura 2.8: Espectro de EPR medido a  $T = 15$  K y simulado con los parámetros de la Tabla 2.9 con EasySpin [24].

$\mathbf{g}_{\perp 1}$	$0,15 \pm 0,01$
$\mathbf{g}_{\parallel 1}$	$8,6 \pm 0,1$
$\mathbf{g}_{\perp 2}$	$0,20 \pm 0,01$
$\mathbf{g}_{\parallel 2}$	$9,7 \pm 0,1$
$\beta$ [°]	$34,3 \pm 0,1$

Figura 2.9: Parámetros de la simulación del espectro de la Figura 2.8.

Si nos situamos en el sistema de referencia de los ejes propios del tensor giromagnético  $\hat{g}_1$ , éste vendrá descrito únicamente por sus valores principales  $g_{x1}$ ,  $g_{y1}$  y  $g_{z1}$ , los cuales pueden diferir de los de  $\hat{g}_2$  por tener un entorno local distinto. Puesto que los ejes propios de ambos tensores no tienen por qué coincidir, supondremos que están relacionadas por una matriz de rotación  $\hat{R}$  definida por los tres ángulos de Euler extrínsecos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$

$$R = \begin{pmatrix} \cos \gamma & \sin \gamma & 0 \\ -\sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.6.11)$$

donde no consideramos operaciones de inversión por simplicidad. De esta forma, si  $U_1$  es la matriz de ejes propios normalizados del tensor  $\hat{g}_1$  y  $U_2$  la de  $\hat{g}_2$ , se tiene  $U_2 = \hat{R}U_1\hat{R}^{-1}$ . Si suponemos además simetría axial  $0 \neq g_{xi} = g_{yi} \equiv g_{\perp i} \ll g_{\parallel i} \equiv g_{zi} \approx 9,2$  (Figura 2.5), entonces sólo es relevante el ángulo  $\beta$  en la matriz  $\hat{R}$ . Asimismo, como  $J_{12} \approx \Delta_{gap} \cdot 10^{-2}$  (ver Anexo C), estimamos  $J_{12} = 500$  MHz (Figura 2.7b).

Utilizando el software *EasySpin* [24] para simular y ajustar nuestros parámetros, se obtiene la Figura 2.8, en la que se replica adecuadamente el espectro medido. Los parámetros utilizados, mostrados en la Tabla 2.9, son coherentes con los experimentos anteriores, pues  $(2g_{\perp 1}^2 + g_{\parallel 1}^2 + 2g_{\perp 2}^2 + g_{\parallel 2}^2)/2 = (84,1 \pm 1,3)$ , y se tiene un factor de acople  $J_{12} \approx 515$  MHz.

## 2.7. Complejo [DyLaDy] como procesador de 2 qubits

Una vez conocidos los parámetros del Hamiltoniano de Espín de nuestra molécula, podemos determinar la evolución de los niveles energéticos en función del campo magnético externo  $\vec{B}$ . Ejemplos obtenidos para dos orientaciones del campo magnético se muestran en las Figuras 2.10a y c, donde vemos que dicha orientación afecta en gran medida al espectro. Cabe comentar que tomamos como referencia la dirección del tercer eje propio del tensor giromagnético  $\hat{g}_1$ ; aunque sería más práctico usar algún eje cristalino identificable macroscópicamente, desconocemos la orientación relativa entre estos ejes y dicho tensor  $\hat{g}_1$ . Conocerla requeriría hacer experimentos simultáneos de EPR sobre monocrstales indexados mediante difracción de rayos X, lo que escapa de nuestras posibilidades experimentales y del ámbito de este trabajo.

Asimismo, en las Figuras 2.10b y d se muestran las frecuencias de Rabi  $\Omega_{ij}$  para valores de campo estático  $B$  y dinámico  $B_1$  concretos. Vemos que no todas las transiciones cumplen el criterio de existencia  $\Omega_{ij} > 0$  (ver Anexo D), por lo que no todas las puertas cuánticas son accesibles en todo momento. Ésto se debe a que deben cumplirse las reglas de transición dipolar magnética, que establecen  $\Delta S_{zi} = 1$  y  $\Delta S_{zj} = 0$  para  $i \neq j$  y  $S_{Tf} = S_{Ti} \otimes 1$  y  $\hat{S}_T = \hat{S}_1 + \hat{S}_2$  es el espín total. Como dichas frecuencias dependen de  $\vec{B}$ , tener en los posteriores experimentos una orientación tal que todas las puertas lógicas cuánticas sean accesibles mediante modulación del campo es esencial para la viabilidad del trímero como procesador de dos qubits.

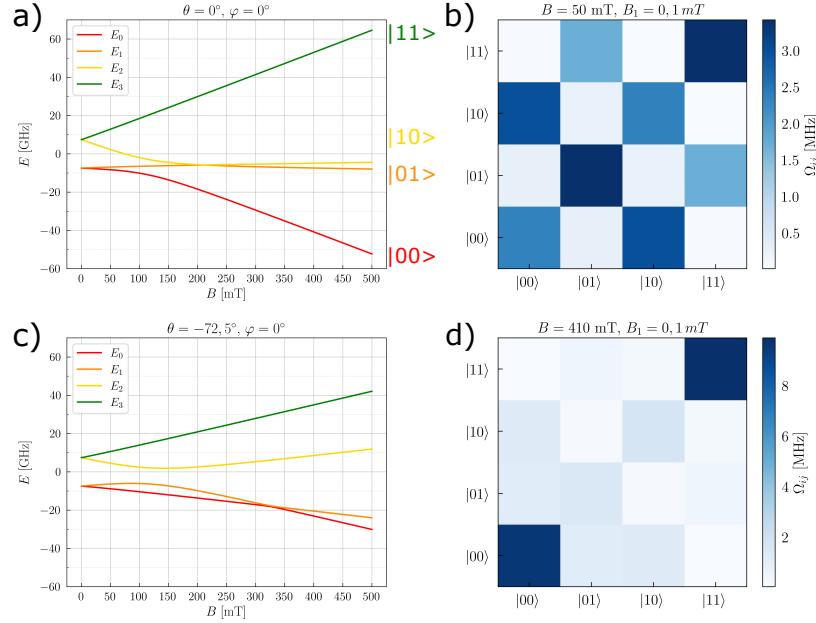


Figura 2.10: Representación de los niveles energéticos en función del campo magnético para las orientaciones a)  $\theta = \varphi = 0^\circ$  y c)  $\theta = -72,5^\circ$  y  $\varphi = 0^\circ$ . Los estados lógicos se denominan en función del autoestado predominante de espín, siendo  $|0\rangle \equiv |\downarrow\rangle$  y  $|1\rangle \equiv |\uparrow\rangle$ . En b) y d) se muestran las respectivas frecuencias de Rabi de las transiciones entre estados calculadas con  $B = 50$  mT y  $B = 410$  mT respectivamente, siendo posibles únicamente aquellas con  $\Omega_{ij} > 0$ . En ambos casos,  $B_1 = 0, 1$  mT.

# CAPÍTULO 3

---

## Acople a circuitos superconductores

---

### 3.1. Introducción

Como se menciona en el Capítulo 1, el siguiente paso para utilizar el trímero [DyLaDy] como procesador cuántico consiste en integrarlo en circuitos. El grupo Q-MAD trabaja en una propuesta que utiliza la Electrodinámica Cuántica de circuitos (cQED) [15], basada en la interacción qudit-fotón a través de líneas de transmisión y resonadores superconductores en chip. Como el acople a una sola molécula es demasiado pequeño como para poder ser detectado, es necesario utilizar cristales moleculares, que poseen moléculas idealmente idénticas para aumentar el acople colectivo.

Por este motivo, en esta segunda parte del trabajo se describen los experimentos llevados a cabo para explorar dicha interacción para el caso de cristales de [DyLaDy] depositados sobre resonadores LC. Además de determinar el acople  $G_N$  entre las  $N$  moléculas del cristal y los fotones del resonador, estos experimentos ofrecen una forma de comprobar la validez de la propuesta de la Figura 2.10.

### 3.2. Montaje experimental

Los circuitos utilizados son diseñados y fabricados por el equipo de Alicia Gómez, perteneciente al Centro de Astrobiología del INTA-CSIC (Madrid, España). Están constituidos por una o dos líneas de transmisión, por las que se introducen y extraen fotones del circuito, y múltiples Resonadores de Elementos Concentrados (LERs), que son pequeños subcircuitos superconductores formados por una inductancia y un condensador en paralelo (Figura 3.1a). Los cristales se depositan en la inductancia, que genera el campo magnético en el resonador, y se fijan con aceite paratone, utilizado en cristalográfia y que tiene una mayor fluidez que la grasa apiezon a temperatura ambiente.

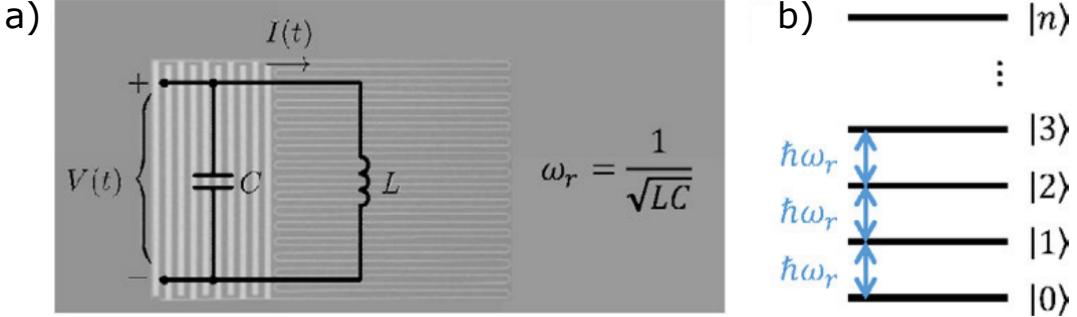


Figura 3.1: a) Resonador LER representado como una inductancia y un condensador en paralelo con frecuencia característica  $\omega_r$ . b) Espectro energético del resonador cuantizado, donde cada autoestado  $|n\rangle$  representa el número de fotones encerrados, con  $n \in \mathbb{Z}^+$ . Imágenes obtenidas de [25].

Para poder utilizar nuestro sistema cuántico, necesitamos que los qudits estén inicialmente en su estado fundamental. Ésto se consigue enfriándolo a temperaturas inferiores a  $\Delta/k_B$  y a  $\delta E_{int}/k_B$  con un refrigerador de dilución  ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$  LD250 de Bluefors (Figura 3.2b) operado por el Servicio de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza, pues puede enfriar hasta temperaturas  $T \geq 10 \text{ mK}$ . Este equipo posee también un imán uniaxial superconductor de American Magnetics que permite alcanzar campos magnéticos intensos ( $B \leq 1 \text{ T}$ ), necesarios para sintonizar los niveles energéticos de los qudits. La señal de microondas, enviada y recibida del chip superconductor vía cables semirígidos coaxiales criogénicos, es generada y caracterizada por un analizador vectorial de redes (VNA) ZVB14 de Rohde & Schwarz (Figura 3.2a), que mide cambios en la amplitud y fase. El esquema general del montaje experimental se muestra en la Figura 3.2.

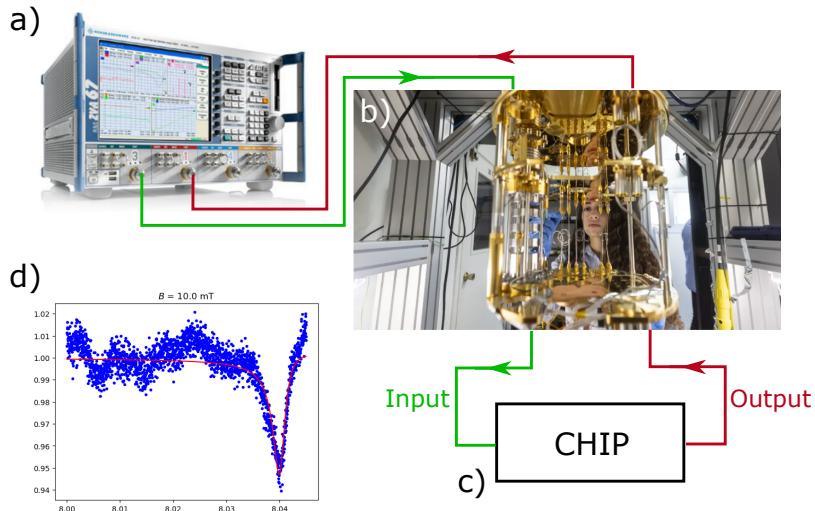


Figura 3.2: Las señales de microondas se generan en el VNA (a) y se transportan vía cables coaxiales criogénicos a través del criostato (b) hasta el chip (c). A su salida, vuelven al VNA para su análisis. d) Representación de las medidas de transmisión y ajuste en régimen de acople débil (3.3.3). Imagen a) obtenida de [25].

En estos experimentos, me he centrado en la colocación de la muestra en los resonadores (Figura 3.3a) y en la realización de experimentos de transmisión y resonancia (Figura 3.2d), así como su análisis e interpretación.

### 3.3. Marco teórico

El Hamiltoniano de nuestro cristal molecular será la suma del Hamiltoniano de Espín (2.1.4) de las  $N$  moléculas. Por su parte, tal y como se muestra en la Figura 3.1 y se discute en el Anexo E, el Hamiltoniano de un LER corresponde con el de un oscilador armónico cuántico. Así, si consideramos que ambos sistemas interactúan a través de la interacción dipolar magnética, en la que la creación o destrucción de un fotón está ligada al descenso o promoción de una excitación de espín, se obtiene el Hamiltoniano de Tavis-Cummings generalizado [25]

$$\hat{H}_{TC} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_{Si} + \hat{H}_R + \sum_{i=1}^N \hat{H}_{Si,R} \quad (3.3.1)$$

$$= \sum_{i=1}^N \hat{H}_{Si} + \hbar\omega_r \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) + \sum_{i=1}^N \hbar \left( G_1 \hat{S}_i^+ \hat{a} + G_1^* \hat{S}_i^- \hat{a}^\dagger \right) \quad (3.3.2)$$

donde  $\hat{a}^\dagger$  y  $\hat{a}$  son los operadores de creación y destrucción bosónicos de los fotones y  $\hat{S}_i^\pm$  es un operador que crea o elimina una excitación de espín en la  $i$ -ésima molécula. Se ha impuesto que todas las moléculas tengan el mismo espectro energético y el mismo acople con el resonador  $G_1$ . Se define la el acople colectivo como  $G_N \equiv |G_1|\sqrt{N}$ , que será la magnitud macroscópicamente accesible.

Suponiendo que nos encontramos en régimen de acople débil, en el que domina los procesos de decoherencia de las moléculas frente a la introducción de nuevos fotones al resonador desde la línea de transmisión, podemos utilizar la teoría Input-Output para conocer la transmisión  $t$  del resonador en el circuito [25]. Si enviamos fotones con una frecuencia  $f$  cercana a alguna frecuencia de transición de nuestro sistema  $f_{Si}$ , puede aproximarse a

$$t = \left| 1 - e^{i\phi} \frac{A\kappa}{\kappa + i(f_{Si} - f)} \right| \quad (3.3.3)$$

donde  $\phi$  es una fase cualquiera,  $A$  es la visibilidad del resonador y  $\kappa$  es la anchura efectiva del resonador. Esta última puede escribirse como

$$\kappa = \kappa_0 + \sum_i \frac{G_{N,i}^2 \gamma_i}{(g_{eff,i} \mu_B B_r)^2 + \gamma_i^2} \quad (3.3.4)$$

siendo  $\kappa_0$  la anchura intrínseca de la línea de transmisión,  $G_{N,i}$  el acople colectivo qudit-fotón en la  $i$ -ésima transición,  $g_{eff,i}$  su factor Landé efectivo y  $\gamma_i$  el ratio de decoherencia global, que incluye todos los efectos disipativos. Por simplicidad, supondremos  $\gamma_i = \gamma = 1/T_2^*$ , con  $T_2^*$  el tiempo de decoherencia global.

### 3.4. Resultados

Las primeras medidas de transmisión del resonador con nuestro cristal molecular (Figura 3.3a) se realizan con una señal de microondas con potencia  $P = -70$  dBm debido a la baja visibilidad del resonador, ya que potencias menores imposibilitaban distinguir los picos de resonancia del ruido. Realizamos estas medidas para  $T \in \{20, 100, 500\}$  mK con el fin de distinguir las transiciones desde el estado fundamental o desde excitados. Un ejemplo se muestra en la Figura 3.3b, donde destaca el pico de transmisión asociado al resonador cuya frecuencia disminuye con el campo magnético  $B$ . Como esta evolución es continua, podemos asegurar que el acople qudit-fotón se mantiene en el régimen débil.

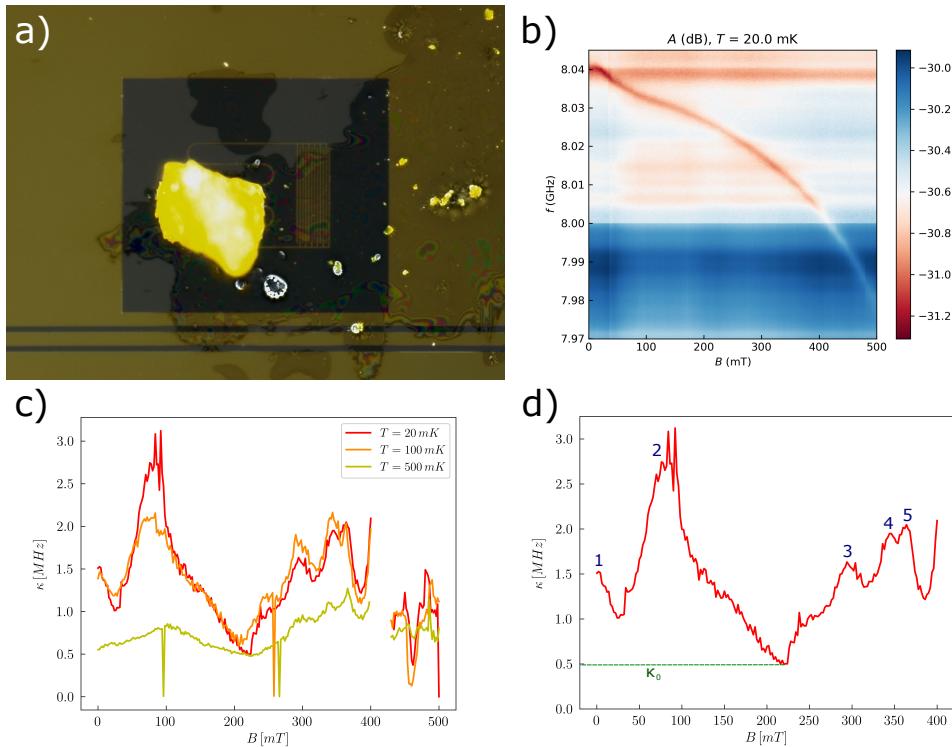


Figura 3.3: a) Fotografía del cristal molecular depositado sobre el resonador superconductor, donde se aprecia la línea de transmisión. b) Representación 2D de la transmisión del resonador medida a  $T = 20\text{ mK}$ ,  $P = -70\text{ dBm}$  y el campo magnético  $B$  perpendicular al resonador. c) Espectros de absorción para distintas temperaturas. d) Enumeración de las transiciones identificadas en el espectro de absorción con  $T = 20\text{ mK}$ .

Si ajustamos estos picos a (3.3.3) para cada valor de campo, salvo en el rango  $B \in [400, 430]$  mT por el cambio en la transmisión dado por el VNA, se obtienen los espectros de absorción de la Figura 3.3c. En éstos se vislumbra la influencia de la temperatura, cuya disminución aumenta la intensidad de los picos de resonancias debido a la reducción de la agitación térmica de los espines.

Utilizando el espectro obtenido a partir de las medidas con  $T = 20$  mK por su mayor contraste, se distinguen varios picos asociados a transiciones de espín (Figura 3.3d). Habiendo visto en la Sección 2.7 que en un monocrystal pueden tenerse 1 o 2 transiciones permitidas para una frecuencia fija, este espectro nos indica que tenemos varias orientaciones distintas de los tensores giromagnéticos dentro del propio cristal. Ajustando cada uno a (3.3.4), se tiene en todos los casos  $\gamma = (5 \pm 0,2)$  GHz, lo que implica  $T_2^* = (0,200 \pm 0,008)$  ns, un resultado muy pobre para realizar cualquier algoritmo cuántico [11], probablemente asociado a una mala calidad del cristal. Asimismo,  $G_{N,i}$  y  $g_{eff,i}$  dependen de cada transición, teniendo en general  $G_{N,i} \in [70, 110]$  MHz y  $g_{eff,i} \in [1, 9; 2, 3]$ . Ésto también asegura que nos encontramos en régimen de acople débil, pues  $G_{N,i}/\gamma \ll 1$  [25].

Estos experimentos se repitieron con dos nuevos cristales en resonadores distintos con una frecuencia característica menor, lo que esquiva el cambio en la transmisión exportado por el VNA en  $f = 8$  GHz. No obstante, tuvieron que realizarse a  $T = 3,7$  K por averías en el refrigerador, lo que nos impide eliminar las transiciones desde estados excitados de espín. Realizando el mismo análisis sobre los datos de transmisión (Figura 3.4a), se tienen los espectros de la Figura 3.4b. Su distinta forma se asocia a distintas calidades de los cristales, siendo la del resonador con  $f_S = 3,16$  GHz mucho mejor que el de  $f_S = 3,52$  GHz por su menor anchura en el pico asociado a una transición.

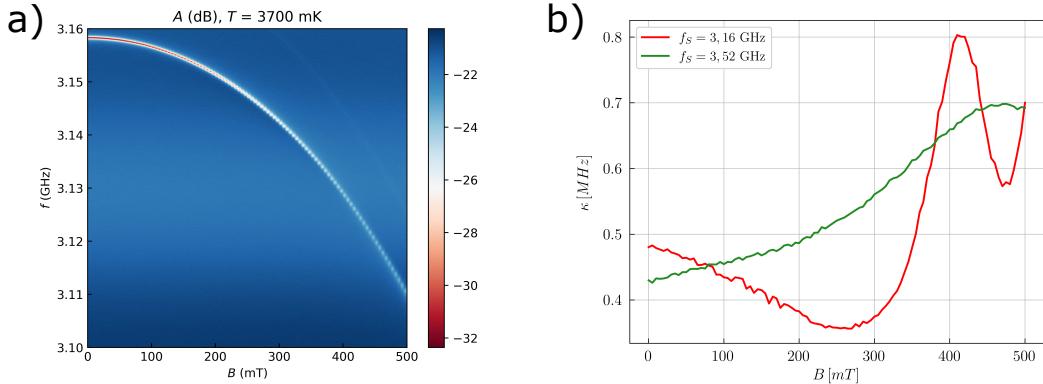


Figura 3.4: a) Representación 2D de la transmisión del resonador medida a  $T = 3,7$  K,  $P = -95$  dBm y el campo magnético  $B$  perpendicular al resonador. b) Espectros de absorción de dos resonadores con frecuencia característica  $f_S$  distinta.

Si estudiamos sólo este espectro y ajustamos el pico localizado en  $B \approx 400$  mT a (3.3.3), se tiene  $\gamma = (4,56 \pm 0,13)$  GHz, asociado a  $T_2^* = (0,219 \pm 0,006)$  ns,  $G_{N,i} \approx 45$  MHz y  $g_{eff,i} \approx 1,1$ , resultados similares a los del experimento anterior. Al contrario que el espectro de la Figura 3.3d, éste es coherente con un monocrystal donde la orientación del campo  $\vec{B}$  es la de la Figura 2.10c, pues es la única transición con intensidad apreciable. Aunque su corto tiempo de decoherencia implique que esta molécula no es adecuada para funcionar como procesador cuántico, es necesario determinar las distintas contribuciones de esta decoherencia con experimentos de pulsos de microondas.

# CAPÍTULO 4

---

## Primeros intentos de experimentos con pulsos

---

### 4.1. Introducción

Hasta ahora se ha descrito la respuesta estacionaria del trímero [DyLaDy] aislado (Capítulo 2) e integrado en circuitos (Capítulo 3). No obstante, las operaciones con información cuántica se basan en llevar al procesador fuera del equilibrio térmico, por lo que es de especial interés determinar el comportamiento dinámico de nuestro sistema. Dicho estudio no ha podido ser realizado con ningún cristal de [DyLaDy], pues como ya se ha visto en la Sección 3.4 ninguno de los utilizados tenía una calidad suficientemente buena. Por ende, se ha utilizado como sistema modelo la molécula PTMr (Figura 4.1a).

Esta molécula se caracteriza por tener un radical atrapado; es decir, un electrón en un ambiente cuasi-isótropo. Como su Hamiltoniano de Espín puede ser descrito únicamente con una interacción Zeeman electrónica isótropa, el Hamiltoniano del sistema integrado en el circuito viene dado por el Hamiltoniano de Jaynes-Cummings [26], versión simplificada del Hamiltoniano de Tavis-Cummings (3.3.2)

$$\hat{H}_{JC} = \frac{\hbar\omega_q}{2}\hat{S}_z + \hbar\omega_R\hat{a}^\dagger\hat{a} + \hbar(G_1\hat{S}_+\hat{a} + G_1^*\hat{S}_-\hat{a}^\dagger) \quad (4.1.1)$$

donde  $\hat{S}_z = \sum_{i=1}^N \hat{\sigma}_{z,i}$  y  $\hat{S}_\pm = \sum_{i=1}^N \hat{\sigma}_{\pm,i}$  son los operadores de espín colectivos y se ha impuesto la aproximación de onda rotatoria para preservar el número de excitaciones en el sistema. Puede demostrarse [25] que sus autovalores son

$$E_n^\pm = \hbar\omega_R n + \frac{\hbar}{2} \left( \delta \pm \sqrt{4G_N^2 n + \delta^2} \right) \quad (4.1.2)$$

siendo  $n$  el número de fotones y  $\delta = \omega_q - \omega_R$ .

El objetivo es usar este sistema de espín, mucho más sencillo que el trímero [DyLaDy], acoplado a los circuitos para explorar su respuesta a pulsos de microondas.

## 4.2. Metodos experimentales

El montaje experimental utilizado es el mismo que el de los experimentos de acople (Figura 3.2), pero sustituyendo el VNA por un Sistema de Control Cuántico (QCS). Éste es un conversor digital para la generación y adquisición de señales de microondas con múltiples formas. Permite diseñar y ejecutar secuencias de pulsos personalizadas para controlar procesadores cuánticos, asegurando siempre sincronización temporal con precisión inferior a los nanosegundos. El modelo utilizado es el Keysight M9046A (Figura 4.1b).

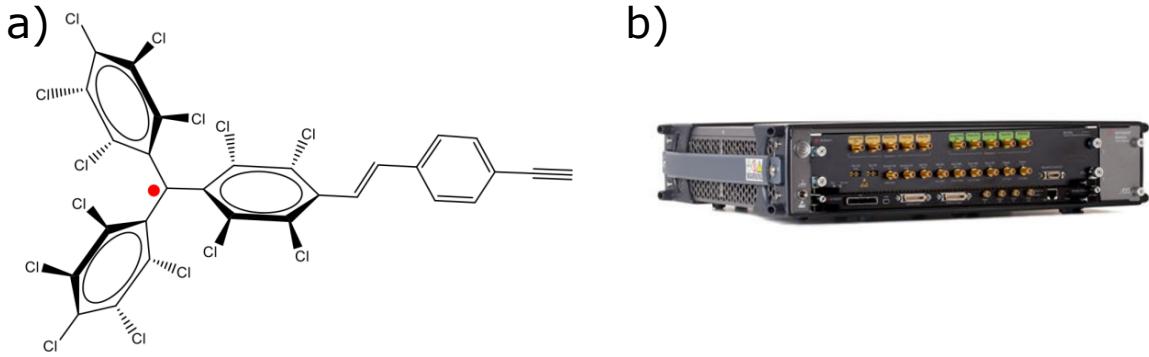


Figura 4.1: a) Estructura de la molécula PTMr, donde el punto rojo indica el radical libre. b) Fotografía del QCS modelo Keysight M9046A obtenida de [25].

## 4.3. Marco teórico

Supongamos que los únicos acoplos presentes son qubit-resonador y resonador-línea de transmisión. Entonces, en el límite semi-clásico ( $N \rightarrow \infty$ ) las evoluciones temporales de los operadores que determinan la dinámica del resonador  $\hat{a}$  y de cada molécula  $\hat{\sigma}_{\pm,j}$ ,  $\hat{\sigma}_{z,j}$  cuando están sometidos a una excitación de frecuencia  $\omega_d$  pueden expresarse como [25]

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{a}\rangle = -(i\omega_R + \kappa)\langle\hat{a}\rangle - i \sum_{j=1}^N G_{1,j}^* \langle\hat{\sigma}_{-,j}\rangle - i\sqrt{\kappa_c} \alpha_{in} e^{-i\omega_d t} \quad (4.3.3)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\sigma}_{-,j}\rangle = -(i\omega_q + \gamma_{\perp})\langle\hat{\sigma}_{-,j}\rangle - iG_{1,j}(\Delta P)_e \langle\hat{a}\rangle \quad (4.3.4)$$

$$\frac{d}{dt}\langle\hat{\sigma}_{z,j}\rangle = -\gamma_{\parallel} (\langle\hat{\sigma}_{z,j}\rangle + (\Delta P)_e) - 2iG_{1,j}\langle\hat{\sigma}_{+,j}\rangle\langle\hat{a}\rangle + 2iG_{1,j}^*\langle\hat{\sigma}_{-,j}\rangle\langle\hat{a}^\dagger\rangle \quad (4.3.5)$$

donde  $\kappa$  es el ratio de fuga de fotones a la línea de transmisión,  $\kappa_c$  el de entrada,  $\gamma_{\perp} = 1/T_2^*$  el ratio de decoherencia transversal (asociado a la relajación espín-espín),  $\gamma_{\parallel} = 1/T_1$  el longitudinal (asociado a la relajación espín-red) y  $(\Delta P)_e = \tanh(\hbar\omega_q/k_B T)$  la diferencia de población en equilibrio entre el estado fundamental de espín y el primer excitado. La evolución temporal de  $\langle \hat{\sigma}_{\pm,j} \rangle$  codifica la información de los términos no diagonales de la matriz densidad de cada molécula  $\rho_j$ , por lo que está relacionada con los procesos de decoherencia. En ausencia de excitación,  $\langle \hat{a} \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$ , por lo que el resonador se queda sin fotones, y  $\langle \hat{\sigma}_{\pm,j} \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} 0$ ,  $\langle \hat{\sigma}_{z,j} \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} (\Delta P)_e$ , perdiendo la coherencia y yendo al estado de equilibrio en las moléculas.

#### 4.4. Resultados de los experimentos de acoplo

Previo a estudiar la respuesta dinámica del sistema, describamos brevemente la estacionaria. Usando el montaje de la Sección 3.2 se mide la transmisión del resonador a  $T = 8$  mK y para distintos valores de potencia. Un ejemplo se muestra en la Figura 4.2a, donde el pico de la transmisión evoluciona con  $B$ , desapareciendo en un intervalo. Ésto se debe al acople espín-fotón: cuando aumenta  $B$  dando  $\delta \rightarrow 0$ , la diferencia entre  $E_n^+$  y  $E_n^-$  en (4.1.2) incrementa, siendo máxima cuando  $\delta = 0$ . En dicho caso, puede utilizarse para estimar  $G_N$ . Suponiendo  $n = 1$  por estar utilizando potencias muy pequeñas, se tiene  $G_N = (1,0 \pm 0,1)$  MHz, mucho menor que en nuestro trímero (Figura 3.3).

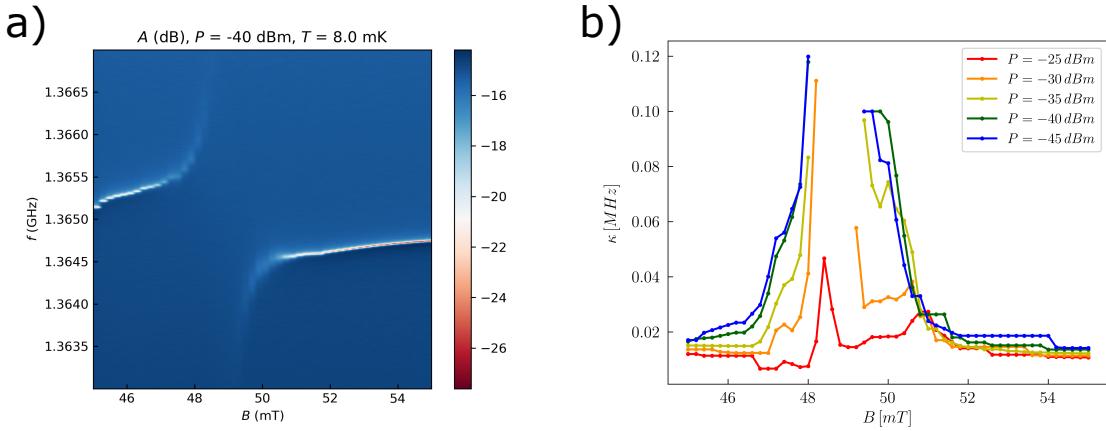


Figura 4.2: a) Representación 2D de la transmisión del resonador medida a  $T = 8$  mK,  $P = -90$  dBm y el campo magnético  $B$  perpendicular al resonador. b) Espectros de absorción para distintas potencias de señal.

Ajustando la transmisión a (3.3.3) para los distintos valores de potencia, obtenemos los espectros de absorción de la Figura 4.2b. Este ajuste no ha podido ser realizado en  $B \in (48, 49)$  mT para potencias pequeñas, pues el acople se vuelve tan intenso que desaparece la transmisión y deja de ser aplicable la expresión anterior. En general, vemos que la absorción aumenta conforme disminuye la potencia, lo que se relaciona con la saturación del sistema: La fracción de fotones absorbidos será mayor cuanto menor sea el número de fotones enviados por la línea de transmisión, pues el sistema puede absorber un número finito por unidad de tiempo.

Suponiendo que los valores de absorción calculados corresponden al régimen de acoplamiento débil, usamos (3.3.4) para estimar  $G_N = (1,2 \pm 0,4)$  MHz, resultado compatible con el estimado en la Figura 4.2a. Por su parte,  $\gamma = (12 \pm 9)$  MHz, lo que implica  $T_2^* = (80 \pm 60)$  ns. Las altas incertidumbres nos indican que este método no es el óptimo para la determinación de estos parámetros, debido a que no se cumple estrictamente la condición de acoplamiento débil. Por ello, es necesario realizar experimentos con pulsos para determinar fehacientemente la dinámica de este sistema.

## 4.5. Resultados de los experimentos con pulsos

En primer lugar se determina la carga y descarga del resonador, que depende del tiempo de vida medio del fotón  $t_l = 1/\kappa$ . Ésto se consigue midiendo la transmisión durante la aplicación de un pulso de microondas de  $1 \mu\text{s}$  de duración y su respuesta posterior usando el QCS (Figura 4.1b). En la Figura 4.3a se compara la respuesta a campo nulo, cuando los espines no están sintonizados con la energía de los fotones del resonador y su acoplamiento no juega ningún papel, y en presencia de éste ( $B = 224$  mT por el cambio de resonador). Además de desplazar la frecuencia del resonador y aumentar la anchura de la transmisión en el caso estacionario (Figura 4.2a), el acoplamiento también modifica la dinámica del resonador: mientras que los fotones no acoplados tienen un tiempo de vida medio  $t_l \approx 10$  ns, la resonancia disminuye este valor más de un orden de magnitud  $t_l < 1$  ns. Este rápido decaimiento asegura que las señales de los ecos de espín no van a ser atenuadas por la señal asociada a los fotones, lo que es deseable en estos experimentos.

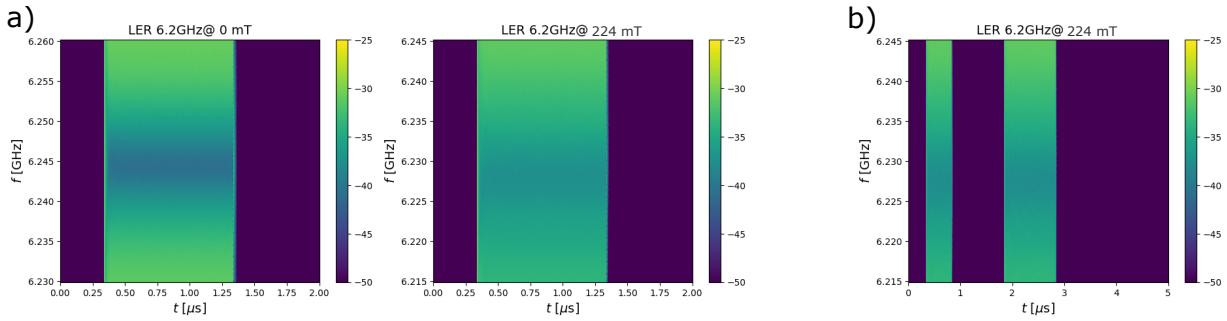


Figura 4.3: a) Representación 2D de la transmisión del resonador medida durante la aplicación de un pulso de microondas de  $1 \mu\text{s}$  y su posterior respuesta con  $B = 0$  mT (izq.) y  $B = 224$  mT (dcha.) b) Representación 2D de la transmisión del resonador medida durante la aplicación de una secuencia de dos pulsos con  $B = 224$  mT.

A continuación, intentamos realizar una secuencia de dos pulsos para medir el eco de Hahn [27]. Eligiendo un pulso  $(\frac{\pi}{2})$  de 500 ns seguido de un pulso  $(\pi)$  separado del anterior por  $\tau = 1 \mu\text{s}$ , se espera medir una señal tras un tiempo  $\tau$  una vez ha finalizado el segundo pulso. Desafortunadamente, no se ha podido medir ninguna señal, tal y como se muestra en la Figura 4.3b. A pesar de que puede estar relacionado con el número de espines excitados, y por tanto con la intensidad de los pulsos, es un problema en el que se está trabajando actualmente.

# CAPÍTULO 5

---

## Conclusiones

---

En la primera parte de este trabajo se ha caracterizado y demostrado la capacidad del trímero [DyLaDy] para funcionar como un procesador cuántico de 2 qubits a temperaturas suficientemente bajas. El distinto entorno local de los iones magnéticos  $Dy^{3+}$  y su interacción permite modelarlos como dos espines efectivos  $S = 1/2$  interactuantes gracias al formalismo del Hamiltoniano de Espín, cuyos parámetros han sido determinados con experimentos de susceptibilidad magnética, capacidad calorífica y EPR. Además, la dependencia del espectro energético con el campo magnético externo  $\vec{B}$  permite sintonizar las transiciones a las frecuencias de los resonadores de los circuitos, lo que forma la base del control cuántico del sistema.

En la segunda parte se ha mostrado que los circuitos superconductores constituyen una buena plataforma para la interacción qudit-fotón. Los experimentos realizados con cristales moleculares de [DyLaDy] muestran la existencia de múltiples resonancias de espín, que pueden ser explicadas con su Hamiltoniano de Espín. No obstante, la anchura de los picos en los espectros de absorción indican la presencia de defectos cristalinos, por lo que deben ser utilizados cristales de mejor calidad.

Finalmente, se ha utilizado la molécula PTMr como qubit modelo para la realización de experimentos con señales pulsadas. En los experimentos de acoplo se ha visto el régimen de acoplo fuerte con el resonador, que provoca un desdoblamiento en su transmisión. Por su parte, en los de pulsado se han caracterizado los cortos tiempos de vida medio de los fotones en el resonador en régimen de acoplo fuerte y de desacoplo, pero no ha podido detectarse el eco de Hahn tras la secuencia de dos pulsos por el bajo coeficiente señal-ruido presente.

Los actuales esfuerzos se centran en sintetizar un cristal con características óptimas para su acoplo al resonador y en medir los ecos de espín una vez se haya disminuido el ruido en los experimentos con pulsos. Ésto permitirá determinar la dinámica de nuestro trímero, luego su viabilidad como procesador cuántico, y realizar pequeñas secuencias de pulsos que representen algoritmos cuánticos.

---

## Bibliografía

---

- [1] Gibney et al., E. (2014) Physics: Quantum Computer Quest. *Nature*, **516**, 24–26.
- [2] Preskill, J. (2018) Quantum Computing in the NISQ Era and Beyond. *Quantum*, **2**, 79.
- [3] Babbush et al., R. (2023) Quantum simulation of exact electron dynamics can be more efficient than classical mean-field methods. *Nat. Com.*, **14**, 4058.
- [4] Grover, L. I. (1996) A fast quantum mechanical algorithm for database search. *Proc. 28th Ann. ACM Symp. Theory Comput.*, pp. 212–219.
- [5] Preskill, J. (2012) Quantum Computing and the Entanglement Frontier. *Solvay Conf. on Phys.*, ..
- [6] Knill, E. and Laflamme, R. (1997) Theory of Quantum Error-Correcting Codes. *Phys. Rev. App.*, **55**(2), 900–911.
- [7] Fowler, A. G. (2012) Surface codes: Towards Practical Large-Scale Quantum Computation. *Phys. Rev. A.*, **86**, 032324.
- [8] Huang et al., H. (2020) Superconducting Quantum Computing: A Review. *Sci. China Inf. Sci.*, **63**, 180501:1–180501:32.
- [9] Pla et al., J. (2012) A Single-Atom Electron Spin Qubit in Silicon. *Nature*, **489**, 541–545.
- [10] Loss, D. and DiVincenzo, D. (1998) Quantum Computation with Quantum Dots. *Phys. Rev. App.*, **57**(1), 120–126.
- [11] Gaita-Ariño et al., A. (2019) Molecular spins for quantum computation. *Nat. Chem.*, **11**, 301–309.
- [12] Carretta et al., S. (2021) A perspective on scaling up quantum computation with molecular spins. *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 240501.
- [13] Zadrozny et al., J. M. (2015) Milisecond Coherence Time in a Tunable Molecular Electronic Spin Qubit. *ACS Cent. Sci.*, **1**, 488–492.

- [14] Jenkins et al., M. D. (2013) Coupling Single-Molecule Magnets to Quantum Circuits. *New Journal of Physics*, **15**, 095007.
- [15] Schoelkopf, R. J. and Girvin, S. (2008) Wiring up Quantum Systems. *Nature*, **451**, 664–669.
- [16] Jenkins et al., M. D. (2016) A Scalable Architecture for Quantum Computation with Molecular Nanomagnets. *Dalton Trans.*, **45**, 16682–16693.
- [17] Chiesa et al., A. (2023) Blueprint for a Molecular-Spin-Quantum Processor. *Phys. Rev. A*, **19**, 064060.
- [18] Macaluso et al., E. (2020) A Heterometallic [LnLn'Ln] Lanthanide Complex as a Qubit with Embedded Quantum Error Correction. *Chem. Sci.*, **11**, 10337–10343.
- [19] Aguilà et al., D. (2014) Heterodimetallic [LnLn'] Lanthanide Complexes: Toward a Chemical Design of Two-Qubit Molecular Spin Quantum Gates. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 14215–14222.
- [20] Abragam, A. and Pryce, M. H. L. (1951) Theory of the Nuclear Hyperfine Structure of Paramagnetic Resonance Spectra in Crystals. *Proc. R. Soc. Lond.*, **205**, 135–153.
- [21] Evangelisti et al., M. (2006) Magnetothermal Properties of Molecule-Based Materials. *J. Matter. Chem.*, **16**, 2534–2549.
- [22] Goldfarb, D. and Stoll, S. EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods chapter 1 Wiley 1 edition (2018).
- [23] Bartolomé et al., E. (2012) Magnetic properties of the seven-coordinated nanoporous framework material Co(bpy)(NO). *Dalton Trans.*, **41**, 10382–10389.
- [24] Foundation, U. S. N. S. EasySpin.
- [25] Rubín, M. Pump-probe Experiments on Superconducting Resonators Coupled to Molecular Spins PhD thesis Universidad de Zaragoza (2024).
- [26] Jaynes, E. and Cummings, F. (1963) Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser. *Proceedings of the IEEE*, **51**(1), 89–109.
- [27] Goldfarb, D. and Stoll, S. EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods chapter 11 Wiley 1 edition (2018).
- [28] Dieke, G. H. and Crosswhite, H. M. (1963) The Spectra of the Double and Triply Ionized Rare Earths. *App. Opt.*, **2**(7), 675–686.

# APÉNDICE A

---

## Corrección de masas y de cambio de equipo en los experimentos de susceptibilidad magnética

---

### A.1. Reestimación de masas

Comencemos con el equipo con el criostato de He líquido y la reestimación de las masas. Podemos calcular la susceptibilidad magnética  $\chi$  a partir de la imanación  $m$ , el campo externo  $H$ , la masa de la muestra  $m_m$ , su masa molar  $M_m = 3077,50 \text{ g/mol}$ , la masa de la grasa  $m_{gr}$  (apiezonN en este caso) y su susceptibilidad magnética por unidad de masa  $\chi_{gr} = -1,0151 \cdot 10^{-6} \frac{\text{emu}}{\text{g.Oe}}$  según (A.1.1), donde se tiene en cuenta que hay dos iones  $\text{Dy}^{3+}$  en cada molécula.

$$\chi = \frac{m}{H} = \frac{2(m - |\chi_{gr}| m_{gr} H)}{m_m H} M_m \quad (\text{A.1.1})$$

A pesar de disponer de una balanza de precisión, se observaban tiempos de relajación exageradamente largos, por lo que se estima inicialmente  $m_m = (1,0 \pm 0,1) \text{ mg}$  y  $m_m = (0,4 \pm 0,1) \text{ mg}$ . Si representamos el producto  $\chi T$  respecto a  $T$  con estos valores iniciales, se obtiene la Figura A.1a, que presenta una tendencia positiva incluso en altas temperaturas, lo que puede estar asociado a una sobreestimación de  $m_{gr}$ . Además, como los iones lantánidos son centros paramagnéticos, deben cumplir la ley de Curie en altas temperaturas

$$\chi T = 2g_J^2\mu_B^2 \frac{J(J+1)}{3k_B} N_A \quad (\text{A.1.2})$$

donde  $g_J = 4/3$  es el factor de Landé del ion libre,  $J = 15/2$ ,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $N_A$  es el número de Avogadro. Sustituyendo, se tiene que  $\chi T = 28,4 \frac{\text{emu}\cdot\text{K}}{\text{mol}\cdot\text{Oe}}$ , valor que no se alcanza en ningún punto de la Figura A.1a. Este resultado sugiere que también se ha sobreestimado el valor de  $m_m$ , por lo que debe ser corregido.

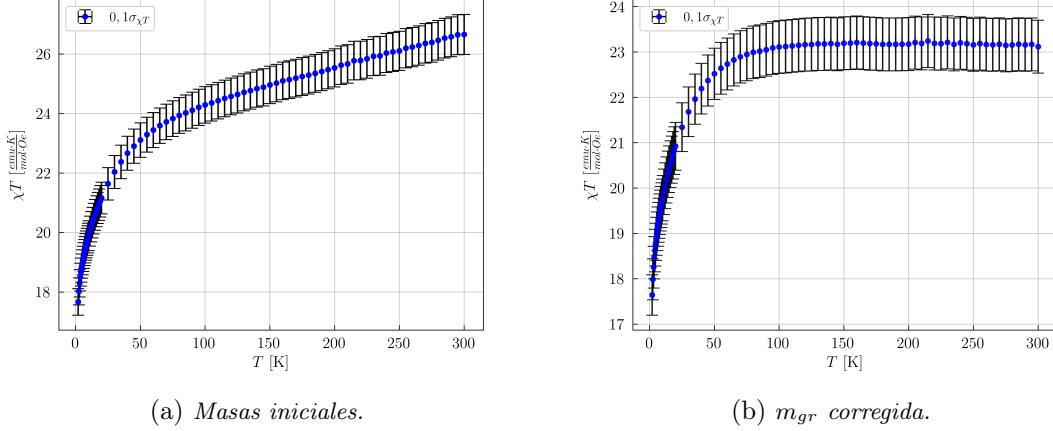


Figura A.1: Representaciones del producto  $\chi T$  calculadas con a) los valores iniciales de las masas  $m_m$  y  $m_{gr}$  y b) con  $m_{gr}$  corregida.

Para corregir la primera, vamos a suponer que, en altas temperaturas, todos los niveles energéticos adaptados a la simetría provenientes del estado fundamental electrónico de la capa incompleta 4f de los iones Dy<sup>3+</sup> están completamente ocupados o vacíos. Descartamos la población de estados electrónicos excitados por encontrarse a muy alta energía ( $> 5000$  K) [28]. De esta forma, basta con realizar un ajuste lineal en el rango de altas temperaturas ( $T > 100$  K) para reestimar dicha masa, obteniendo así  $m_{gr} = (0,244 \pm 0,004)$  mg y un plateau a altas temperaturas (Figura A.1b). Comentar que no hemos considerado la incertidumbre estimada de  $m_m$  para el cálculo de  $m_{gr}$  ni para  $\chi T$ , pues está claramente sobreestimada.

Por su parte, para corregir la segunda masa, imponemos que se cumpla la ley de Curie a altas temperaturas. De esta forma, obtenemos  $m_m = (0,328 \pm 0,018)$  mg y la Figura A.2, donde el plateau de altas temperaturas cumple esta ley. Comentar que las incertidumbres siguen siendo muy elevadas, viniendo ahora la principal contribución de la imanación.

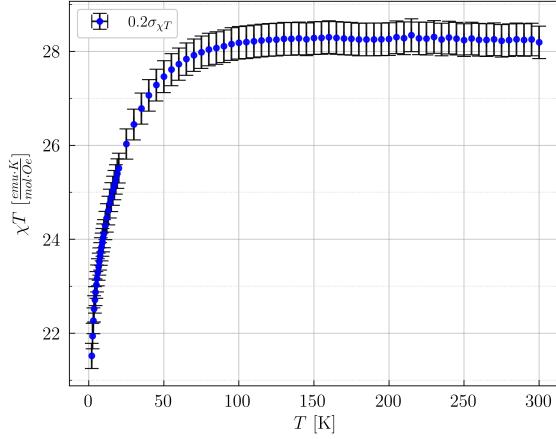


Figura A.2: Representaciones del producto  $\chi T$  calculadas con los valores de las masas corregidas.

## A.2. Calibración de cambio de equipo

Pasemos ahora a la calibración por el cambio de equipo con criostato de He líquido al de  $^3\text{He}$ . Para ello, suponemos que se introduce una nueva componente diamagnética y un factor de proporcionalidad en la medida del nuevo equipo: Llamando  $m$  a la imanación medida con el nuevo equipo,  $M$  a la medida con el equipo anterior,  $\chi_{diam}$  a la susceptibilidad diamagnética introducida por el nuevo equipo respecto a la anterior y  $\alpha \in \mathbb{R}$ , se tiene

$$M = \alpha \frac{m - \chi_{diam} \cdot H}{m_m} M_m \quad (\text{A.2.3})$$

Estos dos parámetros se obtienen representando  $M/H$  respecto a  $m/H$  para iguales valores de campo y temperatura. Dichos datos los obtenemos a partir de la dependencia de la susceptibilidad magnética con el campo externo  $H$ , ya que se miden la imanación respecto a varios barridos de campo a distintas temperaturas. Usando las medidas tomadas a  $T = 2\text{ K}$  en ambos equipos, realizamos una interpolación de los valores y los ajustamos a una recta, obteniendo la Figura A.3a.

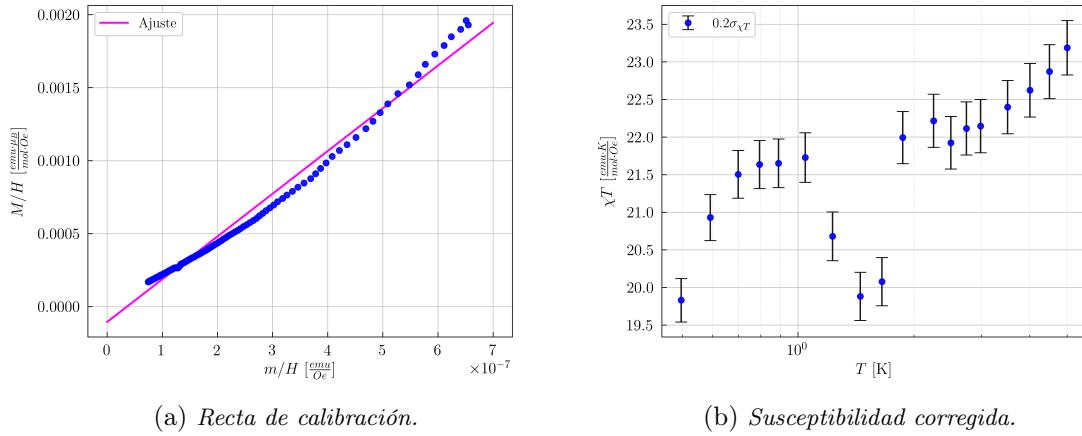


Figura A.3: a) Recta de calibración entre los dos equipos para la determinación del factor de proporcionalidad entre ambas. b) Representación del producto  $\chi T$  a baja temperatura con la corrección de cambio de equipo.

Cabe destacar que en esta Figura se han usado valores de  $M$  expresados en unidades de magnetón de Bohr por molécula, por lo que la constante  $\alpha$  se transforma en  $\alpha' = \frac{\alpha}{N_A \mu_B}$ . A partir de este ajuste, se despejan  $\alpha = (1,74 \pm 0,02)$  y  $\chi_{diam} = (3,57 \pm 0,27) \cdot 10^{-9} \frac{\text{emu}}{\text{Oe}}$ , y se tiene la Figura A.3b, cuyos valores se incluyen en las incertidumbres de los exportados por el otro equipo.

## APÉNDICE B

---

### Comportamiento paramagnético de los iones Dy<sup>3+</sup>

---

Como los iones Dy<sup>3+</sup> aislados son paramagnéticos, la imanación debería cumplir la expresión de Brillouin

$$M = N g_L J \mu_B B_J(x) \quad (\text{B.0.1})$$

siendo  $g_L$  el factor de Landé y  $B_J$  la función de Brillouin

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)x}{2J}\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad (\text{B.0.2})$$

con  $x = \frac{g_L J \mu_B \mu_0 H}{k_B T}$ .

No obstante, por la anisotropía, esta ley no se aplica al multiplete  $J$ , sino a cada doblete  $S = 1/2$ . Además, suponiendo  $g_x, g_y \ll g_z$ , la imanación de saturación pasa a ser  $M_S = \frac{1}{2} N g_z S \mu_B$ . De esta forma, se tiene la Figura B.1, donde  $N \approx 1,15 N_A$  y  $\mu \approx 0,9 \mu_B$ . Si comparamos con los datos de la Figura 2.6b con  $T = 1$  K, pues sólo se tiene poblado el doblete Kramers fundamental y la interacción no juega un gran papel, vemos una correspondencia prácticamente perfecta, lo que nos indica que nuestros iones aislados se comportan como centros paramagnéticos. Además, el valor de saturación nos sugiere que el campo consigue polarizar los espines, pues  $M_S \approx 11,5 \mu_B \approx 2g_z S$ , lo que implica  $g_x, g_y \neq 0$ . Un análisis más detallado requeriría un modelo más complejo que tenga en cuenta que la muestra se ha medido en polvo.

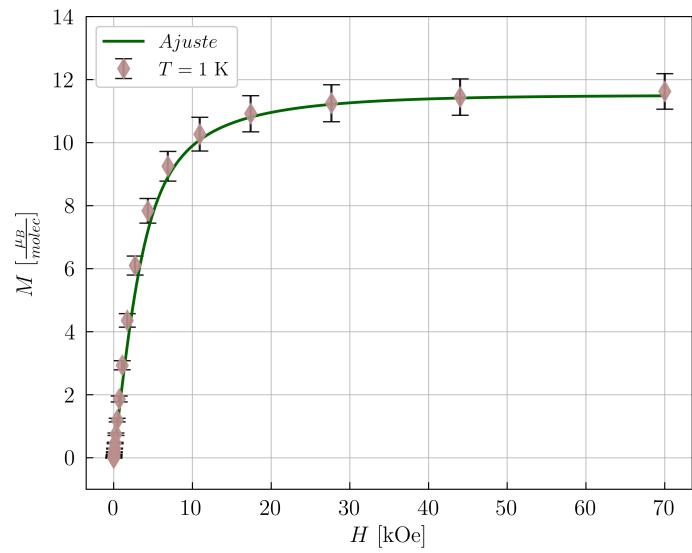


Figura B.1: Representación de la imanación en el paramagnetismo de Brillouin (B.0.1) con  $N \approx 1,15 N_A$  y  $\mu \approx 0,9 \mu_B$  y comparación con las medidas en  $T = 1 \text{ K}$  de la Figura 2.6b.

## APÉNDICE C

---

### Estimación factor de acople

---

Supongamos inicialmente que  $g_{xi} = g_{yi} = 0$  y que la matriz de rotación  $\hat{R}$  sólo depende del ángulo  $\beta$ . El término de interacción del Hamiltoniano de Espín (2.1.4) es

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = \frac{J_{12}}{g_{J1}g_{J2}} \vec{S}_1 \hat{g}_1 \hat{R}^{-1} \hat{g}_2 \hat{R} \vec{S}_2 = \quad (\text{C.0.1})$$

$$= \frac{J_{12}}{g_{J1}g_{J2}} \vec{S}_1 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_{z1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_{z2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \vec{S}_2 = \quad (\text{C.0.2})$$

$$= \frac{J_{12}}{g_{J1}g_{J2}} \vec{S}_1 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -g_{z1}g_{z2} \sin \beta \cos \beta & 0 & g_{z1}g_{z2} \cos^2 \beta \end{pmatrix} \vec{S}_2 = \quad (\text{C.0.3})$$

$$= J_{12} \frac{g_{z1}g_{z2}}{g_{J1}g_{J2}} \left[ -\frac{1}{2} \sin(2\beta) S_{z1} \otimes S_{x2} + \cos^2 \beta S_{z1} \otimes S_{z2} \right] = \quad (\text{C.0.4})$$

$$= J_{12} \frac{g_{z1}g_{z2}}{g_{J1}g_{J2}} \left[ -\frac{1}{4} \sin(2\beta) S_{z1} \otimes (S_{+2} + S_{-2}) + \cos^2 \beta S_{z1} \otimes S_{z2} \right] \quad (\text{C.0.5})$$

siendo  $S_{+2}$  y  $S_{-2}$  los operadores escalera del espín 2.

Definiendo  $C = J_{12} \frac{g_{z1}g_{z2}}{g_{J1}g_{J2}}$  y suponiendo que el campo magnético externo  $\vec{B}$  se orienta en la dirección del tercer eje propio de  $\hat{g}_1$ , los autoestados de los términos independientes del Hamiltoniano pueden ser descritos por  $S_1^2$ ,  $S_{z1}$ ,  $S_2^2$ , y  $S_{z2}$ , de forma que usaremos la base  $\{| \uparrow\uparrow \rangle, | \uparrow\downarrow \rangle, | \downarrow\uparrow \rangle, | \downarrow\downarrow \rangle\}$ .

Así, la acción del Hamiltoniano de interacción sobre ésta escrita en unidades naturales ( $\hbar = 1$ ) es

$$\hat{\mathcal{H}}_{int}|\uparrow\uparrow\rangle = \frac{C}{4} \left[ \cos^2 \beta |\uparrow\uparrow\rangle - \frac{1}{2} \sin(2\beta) |\uparrow\downarrow\rangle \right] \quad (\text{C.0.6})$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{int}|\uparrow\downarrow\rangle = \frac{C}{4} \left[ -\cos^2 \beta |\uparrow\downarrow\rangle - \frac{1}{2} \sin(2\beta) |\uparrow\uparrow\rangle \right] \quad (\text{C.0.7})$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{int}|\downarrow\uparrow\rangle = \frac{C}{4} \left[ -\cos^2 \beta |\downarrow\uparrow\rangle + \frac{1}{2} \sin(2\beta) |\downarrow\downarrow\rangle \right] \quad (\text{C.0.8})$$

$$\hat{\mathcal{H}}_{int}|\downarrow\downarrow\rangle = \frac{C}{4} \left[ \cos^2 \beta |\downarrow\downarrow\rangle + \frac{1}{2} \sin(2\beta) |\downarrow\uparrow\rangle \right] \quad (\text{C.0.9})$$

y escrito de forma matricial

$$\hat{\mathcal{H}}_{int} = \frac{C}{4} \begin{pmatrix} \cos^2 \beta & -\frac{1}{2} \sin(2\beta) & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} \sin(2\beta) & -\cos^2 \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\cos^2 \beta & \frac{1}{2} \sin(2\beta) \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \sin(2\beta) & \cos^2 \beta \end{pmatrix} \quad (\text{C.0.10})$$

Vemos que este Hamiltoniano es diagonal por cajas, siendo además ambos bloques idénticos salvo signo general, lo que nos indica que va a haber una degeneración en energías, tal y como esperábamos. Si diagonalizamos el primer bloque para obtener el gap energético  $\delta E_{int}$

$$\begin{vmatrix} \frac{C}{4} \cos^2 \beta - E & -\frac{C}{8} \sin(2\beta) \\ -\frac{C}{8} \sin(2\beta) & -\frac{C}{4} \cos^2 \beta - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{C.0.11})$$

$$\frac{C^2}{16} \cos^4 \beta - E^2 = -\frac{C^2}{64} \sin^2(2\beta) \quad (\text{C.0.12})$$

$$E = \pm \frac{C}{4} \sqrt{\cos^4 \beta + \frac{1}{4} \sin^2(2\beta)} \quad (\text{C.0.13})$$

$$\delta E_{int} = \frac{C}{2} \sqrt{\cos^4 \beta + \frac{1}{4} \sin^2(2\beta)} \quad (\text{C.0.14})$$

podemos expresar el parámetro de interacción  $J_{12}$  respecto a éste

$$J_{12} = \frac{g_{J1}g_{J2}}{g_{z1}g_{z2}} \frac{2\delta E_{int}}{\sqrt{\cos^4 \beta + \frac{1}{4} \sin^2(2\beta)}} \approx \delta E_{int} \cdot 10^{-2} \quad (\text{C.0.15})$$

donde se ha supuesto  $\beta < 57^\circ$ .

Si suponemos ahora simetría axial  $0 \neq g_{xi} = g_{yi} \equiv g_{\perp i} \ll g_{\perp i} \equiv g_{z,i}$ , puede demostrarse de igual forma que la matriz de interacción es

$$\hat{J} = \begin{pmatrix} g_{\perp 1} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp 1} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel 1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & -\sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{\perp 2} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp 2} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel 2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} = \quad (\text{C.0.16})$$

$$= \begin{pmatrix} g_{\perp 1} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp 1} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel 1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{\perp 2} \cos \beta & 0 & -g_{\parallel 2} \sin \beta \\ 0 & g_{\perp 2} & 0 \\ g_{\perp 2} \sin \beta & 0 & g_{\parallel 2} \cos \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{pmatrix} = \quad (\text{C.0.17})$$

$$= \begin{pmatrix} g_{\perp 1} & 0 & 0 \\ 0 & g_{\perp 1} & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel 1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{\perp 2} \cos^2 \beta + g_{\parallel 2} \sin^2 \beta & 0 & \sin \beta \cos \beta (g_{\perp 2} - g_{\parallel 2}) \\ 0 & g_{\perp 2} & 0 \\ \sin \beta \cos \beta (g_{\perp 2} - g_{\parallel 2}) & 0 & g_{\perp 2} \sin^2 \beta + g_{\parallel 2} \cos^2 \beta \end{pmatrix} = \quad (\text{C.0.18})$$

$$= \begin{pmatrix} g_{\perp 1} (g_{\perp 2} \cos^2 \beta + g_{\parallel 2} \sin^2 \beta) & 0 & g_{\perp 1} \sin \beta \cos \beta (g_{\perp 2} - g_{\parallel 2}) \\ 0 & g_{\perp 1} g_{\perp 2} & 0 \\ g_{\parallel 1} \sin \beta \cos \beta (g_{\perp 2} - g_{\parallel 2}) & 0 & g_{\parallel 1} (g_{\perp 2} \sin^2 \beta + g_{\parallel 2} \cos^2 \beta) \end{pmatrix} \quad (\text{C.0.19})$$

y se rompe la degeneración, salvo si  $\beta = 0$  o  $g_{\perp 1} = g_{\perp 2} = 0$ . No obstante, como la diferencia energética introducida es muy pequeña, podemos seguir considerando válida la expresión (C.0.15).

## APÉNDICE D

---

### Frecuencias de Rabi

---

Estudiemos la interacción de nuestro trimero con un campo magnético externo de microondas  $\vec{B}_1$ . Para que produzca transiciones entre estados, debe cumplirse que  $\vec{B}_1 \perp \vec{B}$ , con  $\vec{B}$  el campo magnético estático, por lo que basta con imponer que su ángulo polar  $\theta_2$  respecto al tercer eje propio del tensor giromagnético  $\tilde{g}_1$  (2.1.4) cumpla  $\theta_2 = \theta_1 + \frac{\pi}{2}$ , con  $\theta_1$  el ángulo polar de  $\vec{B}$ , de forma que  $\vec{B}_1 = \vec{B}_0 \cos(\omega t)$ . Asimismo, como queremos que se trate como una perturbación de nuestro hamiltoniano inicial, debe cumplirse que dicho campo sea pequeño,  $B_1 \ll B$ , condición que consideraremos cumplida si hay al menos un orden de magnitud de diferencia entre ambas.

Supuesto que cumplimos esta condición, podemos escribir nuestro nuevo hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  como el inicial sumado a una perturbación  $\hat{\mathcal{V}}$  que tendrá la forma de una interacción Zeeman electrónica.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \hat{\mathcal{V}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \mu_B \sum_i \vec{S}_i \cdot \hat{g}_i \cdot \vec{B}_1 \quad (\text{D.0.1})$$

Vamos a utilizar teoría de perturbaciones dependientes del tiempo para estudiar las transiciones entre dos autoestados de  $\hat{\mathcal{H}}_0$ . Si empezamos en el autoestado  $|i\rangle$ , siendo  $i = 0, 1, \dots, 7$ , podemos suponer que el estado final será una combinación lineal de éste y otro estado  $|j\rangle$ , con  $j = 0, 1, \dots, 7$ , pero  $i \neq j$

$$|\psi\rangle = c_i(t)e^{-i\frac{E_i}{\hbar}t} |i\rangle + c_j(t)e^{-i\frac{E_j}{\hbar}t} |j\rangle \quad (\text{D.0.2})$$

Introduciendo esta expresión en la ecuación de Schrödinger y proyectando sobre los autoestados, obtenemos un sistema de dos ecuaciones de primer orden para estos coeficientes

$$i\dot{c}_i(t) \approx \frac{c_j(t) \cos \omega t}{\hbar} \langle i | \hat{\mathcal{V}} | j \rangle e^{i\omega_0 t} = \Omega_{ij} c_j(t) \cos \omega t e^{i\omega_0 t} \quad (\text{D.0.3})$$

$$i\dot{c}_j(t) \approx \frac{c_i(t) \cos \omega t}{\hbar} \langle i | \hat{\mathcal{V}} | j \rangle e^{-i\omega_0 t} = \Omega_{ji} c_i(t) \cos \omega t e^{-i\omega_0 t} \quad (\text{D.0.4})$$

donde hemos despreciado los términos  $\langle i | \mathcal{V} | i \rangle$  y hemos denotado  $\omega_0 = \frac{E_i - E_j}{\hbar}$  y  $\Omega_{ij} = \frac{\langle i | \hat{\mathcal{V}} | j \rangle}{\hbar}$ , siendo esta última la frecuencia de Rabi. Evidentemente,  $\Omega_{ij} = \Omega_{ji}$ .

Reorganizando estas ecuaciones y despreciando los términos que oscilan rápidamente, puede demostrarse que

$$|c_j(t)|^2 = \frac{\Omega_{ij}^2 \sin^2 \left( \frac{\sqrt{\Omega_{ij}^2 + \delta^2}}{2} t \right)}{\Omega_{ij}^2 + \delta^2} \quad (\text{D.0.5})$$

con  $\delta = \omega - \omega_0$ . Puesto que podemos generar un campo de microondas con cualquier frecuencia del orden de los GHz, vamos a suponer que  $\delta = 0$ , obteniendo así

$$|\psi\rangle = \cos \left( \frac{\Omega_{ij}}{2} t \right) |i\rangle + e^{i\alpha} \sin \left( \frac{\Omega_{ij}}{2} t \right) |j\rangle \quad (\text{D.0.6})$$

donde  $\alpha$  es una fase relativa que no nos va a afectar, pues sólo estamos interesados en las amplitudes de probabilidades. Es importante darse cuenta que, partiendo del estado inicial  $|i\rangle$ , podemos pasar al estado  $|j\rangle$  simplemente aplicando el campo  $\vec{B}_1$  durante un tiempo  $t = \frac{\pi}{\Omega_{ij}}$  siempre que  $\Omega_{ij} > 0$ , lo que nos va a posibilitar la realización de puertas cuánticas en nuestro sistema.

## APÉNDICE E

---

### Derivación del Hamiltoniano del Resonador LC

---

Comencemos con el resonador LC. Aplicando las ecuaciones de Kirchhoff al circuito de la Figura 3.1 se tiene

$$\begin{cases} V(t) - L\dot{I}(t) = 0 \\ I(t) + C\dot{V}(t) = 0 \end{cases} \xrightarrow{\phi=V} \ddot{\phi}(t) + \omega_r^2\phi(t) = 0 \quad (\text{E.0.1})$$

donde se ha definido el flujo  $\phi$  como  $\dot{\phi} = V$  y  $\omega_r = 1/\sqrt{LC}$ .

Consideremos ahora las variables flujo  $\phi$  y su momento canónico carga  $q = \partial L_R / \partial \dot{\phi}$ , donde  $L_R = \frac{C}{2}\dot{\phi}^2 - \frac{1}{2L}\phi^2$  es el Lagrangiano clásico, como operadores. Si aplicamos la cuantización canónica, entonces deben cumplir la relación de conmutación  $[\hat{\phi}, \hat{q}] = i\hbar$ . Definiendo los operadores de creación  $\hat{a}^\dagger$  y destrucción  $\hat{a}$  como

$$\hat{a} \equiv \sqrt{\frac{1}{2\hbar Z}} (\hat{\phi} + iZ\hat{q}) \quad (\text{E.0.2})$$

$$\hat{a}^\dagger \equiv \sqrt{\frac{1}{2\hbar Z}} (\hat{\phi} - iZ\hat{q}) \quad (\text{E.0.3})$$

donde  $Z = \sqrt{L/C}$  es la impedancia del resonador, se tiene que cumplen las reglas de conmutación bosónicas  $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ . Si los incluimos en el Hamiltoniano clásico  $H_R = q\dot{\phi} - L_R$ , se obtiene el Hamiltoniano de un oscilador armónico cuántico

$$\hat{H}_R = \hbar\omega_R \left( \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{E.0.4})$$

cuyos autoestados  $|n\rangle$ , pertenecientes al espacio de Fock, vienen designados por el número de fotones encerrados en el resonador  $n \in \mathbb{Z}^+$ .