



**Universidad**  
Zaragoza

# Trabajo Fin de Máster

Acoplo de qubits de espín a circuitos cuánticos  
superconductores

Autor

Ignacio Gimeno Alonso

Director

Fernando Luis Vitalla

Facultad de Ciencias / Máster Universitario en Física y Tecnologías Físicas  
Curso 2017-2018



# Índice general

<b>1. Introducción y objetivos</b>	<b>1</b>
<b>2. Técnicas experimentales</b>	<b>4</b>
2.1. Sistema de medida de propiedades físicas . . . . .	4
2.2. Sistema de medida de propiedades magnéticas . . . . .	5
2.3. Resonancia paramagnética electrónica . . . . .	5
2.4. Criostato de helio líquido con imán vectorial . . . . .	6
2.5. Analizador de redes . . . . .	6
2.6. Líneas de transmisión . . . . .	7
<b>3. Descripción de los sistemas: modelos teóricos y cálculo de magnitudes físicas</b>	<b>8</b>
3.1. Descripción de las moléculas y Hamiltonianos de espín . . . . .	8
3.2. Cálculo de los niveles de energía y estados . . . . .	9
3.3. Cálculo de magnitudes físicas en el equilibrio . . . . .	11
3.4. Determinación del tensor $\hat{g}_S$ de Landé efectivo . . . . .	12
3.5. Acoplo entre las moléculas y el campo electromagnético de microondas . . . . .	13
<b>4. Resultados experimentales</b>	<b>14</b>
4.1. Desarrollo experimental . . . . .	14
4.2. Cristal de $\text{ErW}_{30}$ . . . . .	15
4.2.1. Imanación y susceptibilidad magnética . . . . .	15
4.2.2. Resonancia paramagnética electrónica (EPR) . . . . .	17
4.2.3. Calor específico . . . . .	20
4.2.4. Acoplo a líneas de transmisión superconductoras: espectroscopía de banda ancha . . . . .	21
4.3. Cristal de $\text{HoW}_{10}$ . . . . .	23
4.3.1. Imanación y susceptibilidad magnética . . . . .	23
4.3.2. Calor específico . . . . .	24
4.3.3. Acoplo a líneas de transmisión superconductoras: espectroscopía de banda ancha . . . . .	25
<b>5. Conclusiones</b>	<b>28</b>
<b>A. Figuras complementarias</b>	<b>31</b>
<b>B. Operadores de Stevens</b>	<b>34</b>

# Capítulo 1

## Introducción y objetivos

Los ordenadores cuánticos serán máquinas capaces de procesar información mediante el empleo de los bits cuánticos o qubits [1]. Estos sistemas aprovecharán el potencial de la física cuántica, como el estado superposición  $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$  en el que pueden encontrarse los qubits, para simplificar la resolución de ciertos tipos de problemas computacionalmente costosos como la simulación de sistemas cuánticos, la factorización de números primos o la búsqueda en grandes bases de datos.

Aunque los diversos algoritmos cuánticos existentes se empezaron a desarrollar a principios de los años 90 [2], no se ha conseguido por el momento construir un ordenador cuántico capaz de sustituir a los tradicionales debido a la complejidad que encierra la medición y control del estado cuántico de los qubits, así como la comunicación entre ellos. Sin embargo, en los últimos años se ha producido un importante desarrollo a este respecto, llegando incluso a la construcción de procesadores cuánticos de dos o cinco qubits [3, 4]. Existen diversos candidatos a qubits, entre los que se encuentran fotones en cavidades [5], iones atrapados por campos eléctricos y enfriados con láser [6], circuitos superconductores [7] o espines en sólidos [8, 9, 10]. Este trabajo ha consistido en el estudio de las propiedades físicas de dos moléculas candidatas a actuar como qubits, en las que las propiedades magnéticas están dadas por un único átomo. El objetivo último es determinar la validez de estos sistemas en el campo objeto de estudio.

En estas moléculas los estados  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  están dados por distintas orientaciones o superposiciones del espín total resultante al aplicar las reglas de Hund. La interacción entre este espín y el campo cristalino generado por las moléculas, junto con la interacción espín-órbita si la hubiera, provocan una dependencia de la energía del sistema con la orientación del espín, lo cual posibilita la elección de dos de los estados de espín resultantes como estados  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  del qubit. Esta clase de qubit presenta diversas ventajas frente al resto de candidatos: es microscópico, por lo que su comportamiento está descrito exclusivamente por la física cuántica; al ser una molécula es reproducible; podemos emplear la química para sintonizar sus propiedades y para fabricarlas de forma reproducible.

La fabricación de un ordenador cuántico requiere la capacidad de manipular y comunicar los qubits entre sí, algo necesario para implementar puertas lógicas y algoritmos de todo tipo. La realización de puertas lógicas se consigue mediante el empleo de señales de microondas de frecuencias adecuadas. Sin embargo, los sistemas experimentales más extendidos emplean cavidades resonantes, siendo necesario que las frecuencias empleadas sean similares a la natural de la cavidad. Para esquivar este problema podemos combinar los qubits moleculares con circuitos superconductores (resonadores y líneas de transmisión) [11, 12], capaces de restringir la corriente en ellos al paso de un único fotón (figura 1.1). Estos sistemas presentan ciertas dificultades, como un menor acoplo de los espines al fotón que en el caso de qubits superconductores, pero

resolverlos implicaría un importante avance en el campo de la computación cuántica, pudiendo convertirse este sistema en el predominante a la hora de construir ordenadores cuánticos.

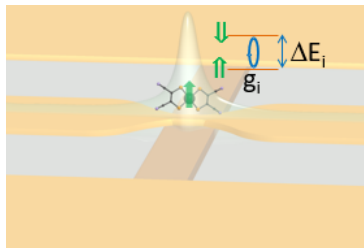


Figura 1.1: Propuesta de un procesador cuántico compuesto por qubits moleculares. Mediante una línea de transmisión superconductora producimos la transición del qubit del estado  $|0\rangle$  al  $|1\rangle$ , mientras que la comunicación entre diferentes espines se realiza mediante el empleo de resonadores superconductores [11].

La condición crítica que debe cumplir cualquier molécula para actuar como qubit es que el producto del acoplo  $g$  a los circuitos superconductores por el tiempo de coherencia  $T_2$  de la molécula sea mayor que 1. El cumplimiento de esta condición implica la posibilidad de poder realizar al menos una operación con el qubit antes de perder la información contenida en él debido a interacciones con su entorno. El sistema más sencillo que se puede emplear para actuar como qubit es un sistema de espín  $1/2$ , ya que únicamente presenta dos niveles y podemos inducir transiciones entre ellos mediante el empleo de fotones. Sin embargo estos sistemas presentan un acoplo demasiado bajo debido precisamente a su reducido valor de espín. Para evitar este problema hemos tratado dos enfoques distintos en este estudio: por un lado podemos buscar sistemas con valores altos del espín, lo cual aumenta el acoplo a los circuitos superconductores, junto con una elevada anisotropía planar que sitúe el espín en un plano [13]. Gracias a esta anisotropía se consigue que el estado fundamental del sistema no se corresponda con el de máxima proyección del espín, pudiendo conseguir un doblete fundamental correspondiente a dos estados  $|m\rangle$  y  $|m+1\rangle$  entre los cuales podemos inducir transiciones mediante el empleo de fotones. Otro tipo de sistemas candidatos a actuar como qubits son aquellos con espín grande, al igual que antes, pero esta vez con anisotropía uniaxial [14]. En este caso se pueden conseguir moléculas en las cuales los estados fundamental y primer excitado sean estados mezcla en lugar de puros y con un efecto túnel elevado entre estos dos estados. Este efecto túnel provoca la aparición de las llamadas transiciones de reloj, en las cuales la molécula se vuelve prácticamente insensible a fluctuaciones del campo magnético dipolar producido por el resto de moléculas en su entorno. Gracias a este fenómeno conseguimos, además de maximizar el acoplo debido al elevado valor del espín, aumentar el tiempo de coherencia de la molécula, lo que convierte a estos sistemas en claros candidatos para codificar qubits. Una ventaja de los sistemas moleculares es que podemos seleccionar tanto el ion magnético como su entorno, lo que nos permite diseñar cualquiera de estos dos tipos de qubits.

En el presente trabajo hemos realizado sendos estudios de dos moléculas magnéticas distintas a las que llamaremos  $\text{ErW}_{30}$  y  $\text{HoW}_{10}$ , formadas por el ion magnético en cuestión alojado en un polioxometalato. La molécula de  $\text{ErW}_{30}$  es un ion Kramers con  $J = 15/2$  y anisotropía planar, y por lo tanto presenta un estado fundamental degenerado a campo nulo que se desdobra al aplicar campo magnético. Esto hace que los estados fundamental ( $m_J = -1/2$ ) y primer excitado ( $m_J = +1/2$ ) puedan describirse como un sistema con espín efectivo  $S = 1/2$ , lo cual simplifica su tratamiento. Respecto a la molécula de  $\text{HoW}_{10}$ , que presenta  $J = 8$  y anisotropía uniaxial, el campo cristalino que genera provoca la aparición de un gap energético incluso a campo nulo, no pudiendo describirse de la misma forma que el primer sistema. Esta molécula presenta transiciones de reloj que aumentan considerablemente su tiempo de coherencia [15].

---

El estudio de los cristales de  $\text{ErW}_{30}$  y  $\text{HoW}_{10}$  ha tenido como objetivos caracterizar las propiedades físicas y las estructuras de niveles de las moléculas, así como determinar su tiempo de coherencia y comprobar la validez de las descripciones teóricas consideradas para su estudio. En primer lugar hemos realizado medidas de susceptibilidad y calor específico para comprobar la existencia de transiciones aptas para su aplicación como qubit, y por último hemos realizado medidas de espectroscopía para estudiar el diagrama de energías de los sistemas.

En el capítulo 2 del trabajo realizamos una descripción de los distintos dispositivos empleados en el presente trabajo. En el capítulo 3 describimos las moléculas estudiadas y sus Hamiltonianos de espín, e introducimos las expresiones empleadas para la determinación de las diversas magnitudes físicas de interés. En el capítulo 4 presentamos los resultados experimentales obtenidos, y en el capítulo 5 las conclusiones alcanzadas a partir de ellos.

## Capítulo 2

# Técnicas experimentales

### 2.1. Sistema de medida de propiedades físicas

El sistema de medida de propiedades físicas (o PPMS) es un equipo comercial, propiedad del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, diseñado y fabricado por Quantum Design. Permite medir distintas propiedades físicas de una muestra, tales como capacidad calorífica, imanación o resistividad. Con este sistema se pueden llevar a cabo experimentos en un rango de temperaturas desde 0.35 K hasta 400 K, a la vez que se puede aplicar un campo magnético de hasta 9 T o 14 T, dependiendo del equipo.

El sistema está compuesto por un criostato de helio líquido dentro del cual hay un imán superconductor, un sistema electrónico externo encargado de controlar todos los parámetros del PPMS, y un ordenador con el que programamos las medidas a realizar y tomamos los datos (figura A.1). También tiene una sonda con un refrigerador de  $^3\text{He}$ , que nos permite llegar a la temperatura mínima de 0.35 K al introducirla en el dewar.

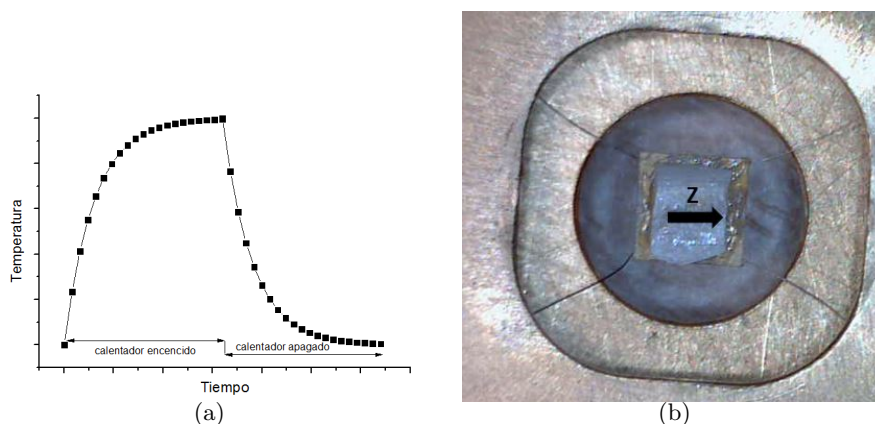


Figura 2.1: (a) Ejemplo de la evolución de la temperatura en el proceso de medida de capacidad calorífica. La temperatura aumenta exponencialmente cuando el calentador está encendido, mientras que disminuye, también exponencialmente, al apagarlo. (b) Calorímetro empleado en el que se ha depositado un cristal formado por moléculas de  $\text{HoW}_{10}$  (ver capítulo 4.3).

Para la medida de la capacidad calorífica, la única que hemos realizado en este sistema, el PPMS emplea una técnica de relajación. Esta técnica mide la respuesta del circuito térmico RC, formado por los cables del calorímetro (R) y la capacidad calorífica del calorímetro, la muestra y la grasa empleada para fijar la muestra (C) (figura 2.1(b)). Al aplicar un pulso de potencia (P, equivalente a la corriente de un circuito eléctrico RC) al sistema, su temperatura  $T$  aumenta

respecto de la inicial  $T_0$  siguiendo la siguiente relación exponencial, equivalente a la que seguiría el voltaje en el circuito RC:

$$T(t) - T_0 = PR \left[ 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right] \quad (2.1)$$

donde  $\tau = RC$  es el tiempo de relajación del sistema (calorímetro, grasa y muestra), y

$$C = C_{muestra} + C_{calorim} + C_{grasa}$$

La potencia aplicada es tal que la temperatura del sistema no aumente más de un 5 % respecto a  $T_0$ . Una vez que se deja de aplicar potencia, la temperatura vuelve a su valor inicial siguiendo una relación exponencial con el mismo tiempo de relajación (figura 2.1(a)). Realizando un ajuste de estas dos curvas, podemos obtener  $\tau \simeq t_{exp}$  y, conociendo las aportaciones del calorímetro y de la grasa empleada, en nuestro caso Apiezon N, así como la resistencia térmica de los hilos, finalmente obtenemos la capacidad calorífica de la muestra.

## 2.2. Sistema de medida de propiedades magnéticas

El sistema de medida de propiedades magnéticas (o MPMS) es, al igual que el PPMS, un equipo comercial diseñado por Quantum Design y propiedad del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El modelo empleado es el MPMS-XL, similar al PPMS con la diferencia de que ahora el sistema está optimizado para medir la respuesta magnética tanto DC como AC de una muestra usando un sensor SQUID.

El sistema está compuesto por un criostato de  $^4\text{He}$  que puede trabajar en un rango de temperaturas desde 1.8 K hasta 300 K, junto con un imán superconductor capaz de aplicar campos magnéticos estáticos de hasta 5 T y campos alternos en un rango de frecuencias desde 0.1 Hz hasta 10 kHz y 4 Oe de amplitud. De nuevo existe un sistema electrónico externo que controla el MPMS y un ordenador con el que programamos las medidas y la obtención de datos.

Para realizar las medidas de imanación y susceptibilidad el MPMS emplea un magnetómetro SQUID (dispositivo superconductor de interferencia cuántica). Este sistema es un transductor de flujo a voltaje con una sensibilidad elevada, siendo muy empleado en situaciones en las que se desee medir campos magnéticos muy pequeños. Para realizar las medidas se desplaza la muestra a través de cuatro bobinas superconductoras colocadas en una configuración tal que se eliminan posibles contribuciones de campos externos (por ejemplo, del imán o de un objeto “extraño”) al flujo detectado por el SQUID. Si la muestra analizada posee una imanación, el campo magnético que genera induce una corriente eléctrica en el circuito superconductor de las bobinas. Esta señal es amplificada y convertida en voltaje por el SQUID, siendo este voltaje proporcional a la imanación de la muestra.

## 2.3. Resonancia paramagnética electrónica

La resonancia paramagnética electrónica (o EPR) es una técnica espectroscópica que mide la absorción de microondas por una muestra magnética. Es útil en el estudio realizado en este trabajo ya que nos permite determinar las distintas componentes del tensor de Landé o de la interacción hiperfina de una especie paramagnética, así como su tiempo de coherencia. Estos parámetros serán críticos a la hora de analizar la viabilidad de las moléculas estudiadas como qubits.

En EPR, un campo magnético oscilante produce transiciones dipolares magnéticas con origen electrónico entre distintos niveles de un sistema de espines, siendo estos niveles separados mediante efecto Zeeman gracias a la aplicación de un campo magnético externo perpendicular



al campo alterno [16]. Estas transiciones, al estudiar dipolos magnéticos de origen electrónico, se encuentran en el rango de microondas.

El sistema de EPR empleado es el modelo Elexsys E-580 de la corporación Bruker y propiedad del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (figura A.2). El dispositivo está formado por una cavidad resonante en la que se introduce la muestra paramagnética, que es irradiada con una señal de microondas a la vez que se somete a un campo magnético DC externo. Este campo se aplica en dirección perpendicular a la cavidad mediante el empleo de electroimanes y puede llegar a tomar valores hasta 1.4 T, mientras que la frecuencia del campo de microondas puede encontrarse en la banda X (9-10 GHz) o en la banda Q (35 GHz). Además el sistema contiene un criostato de helio capaz de enfriar la muestra hasta una temperatura de 4.2 K.

Las medidas de EPR que podemos realizar pueden ser continuas, en las que empleamos ondas continuas de microondas, o pulsadas, en las que se aplican pulsos de microondas. Con el primer tipo de medidas únicamente obtenemos información sobre la separación de los niveles energéticos, mientras que con las medidas pulsadas podemos analizar además la relajación de los espines de la muestra.

## 2.4. Criostato de helio líquido con imán vectorial

Para hacer medidas de las muestras a baja temperatura y con campo magnético, hemos empleado un dewar de 90 litros de helio líquido, en cuyo interior tenemos un imán vectorial superconductor fabricado por Oxford Instruments (figura A.3(a)), formado por tres solenoides superconductores con ejes mutuamente ortogonales. Dos de estos solenoides, los correspondientes a los ejes X e Y, permiten alcanzar campos magnéticos de hasta 1 T, mientras que el correspondiente al eje Z (la vertical) alcanza 9 T.

Para introducir en el dewar de helio tanto los cristales analizados como las líneas de transmisión empleadas, hemos hecho uso de una sonda que nos permite sumergir la muestra y medir la transmisión de señal a través de ella (figura A.3(b)). Esta sonda tiene un extremo preparado para atornillar el circuito empleado, mientras que en el extremo opuesto tenemos conectores tipo SMA, aptos para señales de microondas. Por la sonda transcurren dos cables coaxiales que se conectan al circuito empleado mediante conectores tipo SMP, aptos también para microondas. Previamente al inicio de las medidas que se muestran en este trabajo hemos realizado una mejora de la sonda consistente en un cambio de los cables coaxiales y una modificación del soporte empleado para colocar los circuitos. Esta mejora se mostrará más adelante (ver sección 4.1) junto con las pruebas realizadas para comprobar su correcto funcionamiento.

Todo el sistema, tanto los imanes vectoriales como el analizador de redes, puede ser controlado mediante un software desarrollado con el programa LabVIEW. Este software nos permite hacer barridos en campo magnético, potencia y frecuencia de la señal de forma automática.

## 2.5. Analizador de redes

Para caracterizar las posibles transiciones de energía de los cristales analizados, y los resonadores y líneas de transmisión empleadas para este fin, hemos empleado un analizador de redes modelo ZVB14 de la compañía Rohde & Schwarz (figura A.3(c)), cedido por el departamento de Ingeniería Electrónica de la Universidad de Zaragoza. Este dispositivo emite una señal eléctrica en el rango de microondas, con frecuencias desde 10 MHz hasta 14 GHz y potencia ajustable. Esta señal pasa por el sistema que se desea estudiar, para posteriormente volver al analizador, que mide tanto la señal transmitida a través del sistema como la reflejada.

## 2.6. Líneas de transmisión

Las líneas de transmisión coplanares empleadas, sobre las que se ha depositado el cristal a analizar, están fabricadas con niobio. Este material es superconductor por debajo de 9.2 K y se deposita sobre una lámina monocristalina de zafiro, material aislante con pocas pérdidas dieléctricas.

Estos circuitos se han fabricado mediante litografía óptica [17]. Este método emplea una máscara con el patrón que se quiera tener en el circuito final. Esta máscara se coloca encima de una oblea de zafiro en la que se ha depositado niobio y, sobre él una resina fotosensible. Tras esto, se irradia la máscara con luz ultravioleta y, con un revelador, se quita la resina que ha recibido radiación. De esta forma, la resina queda con el patrón deseado. Si ahora eliminamos el niobio de las zonas donde hemos quitado la resina, y posteriormente eliminamos la resina, nos queda el circuito deseado de niobio sobre la base de zafiro.

Las líneas de transmisión están formadas por una línea de niobio depositada sobre una base de zafiro, y placas de niobio a ambos lados de la línea y separados de ella, que hacen de tierra. Emplearemos estos dispositivos cuando queramos realizar una medida de espectroscopía para todo el rango de frecuencias disponible.

En la figura 2.2(b) vemos la transmisión típica de un cortocircuito y una línea de transmisión. Podemos observar que las pérdidas de estos circuitos aumentan conforme lo hace la frecuencia, debido a las pérdidas dieléctricas del circuito.

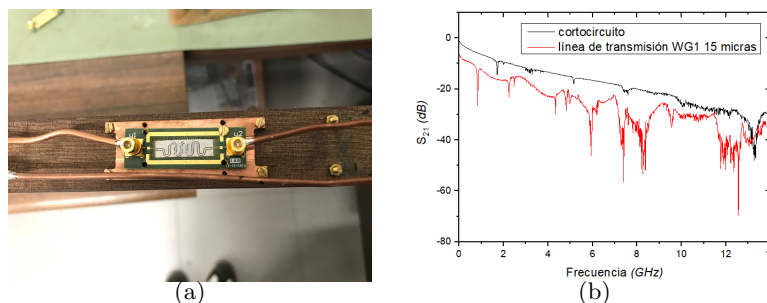


Figura 2.2: (a) Ejemplo de línea de transmisión conectada a la sonda y lista para su empleo en las medidas de espectroscopía de banda ancha. (b) Comparación de las transmisiones de una PCB equivalente a un cortocircuito y una línea de transmisión.

## Capítulo 3

# Descripción de los sistemas: modelos teóricos y cálculo de magnitudes físicas

### 3.1. Descripción de las moléculas y Hamiltonianos de espín

En el presente trabajo hemos estudiado las características de dos moléculas distintas que contienen tierras raras:  $\text{HoNa}_9\text{O}_{71}\text{W}_{10}$  (en adelante  $\text{HoW}_{10}$ ) y  $\text{ErH}_{57}\text{K}_{12}\text{O}_{138.5}\text{P}_5\text{W}_{30}$  (en adelante  $\text{ErW}_{30}$ ), cuyas estructuras se muestran en la figura 3.1. Ambas moléculas son polioxometalatos con una tierra rara en el centro, que será la que le confiera al sistema su comportamiento magnético.

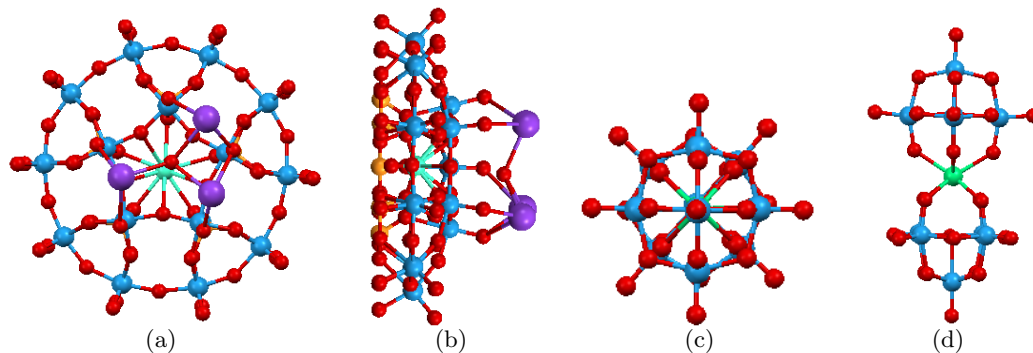


Figura 3.1: Estructura de las moléculas de  $\text{ErW}_{30}$  ((a) y (b)) y  $\text{HoW}_{10}$  ((c) y (d)), donde las esferas rojas representan el O, las azules W, las moradas K y la verde o azul clara representan el Ho o Er.

En la moléculas  $\text{ErW}_{30}$  el Er se encuentra en forma de ion  $\text{Er}^{3+}$ , de forma que presenta una estructura electrónica  $4f^9$ . Empleando las reglas de Hund esta estructura presenta  $S = 5/2$ ,  $L = 5$  y  $J = 15/2$ , mientras que los isótopos más abundantes del Er no presentan espín nuclear. Empleando estos valores de  $J$ ,  $L$  y  $S$  podemos calcular su factor de Landé  $g_J$  correspondiente, dado por la siguiente expresión:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.1)$$

con la que obtenemos un factor de Landé para la molécula de  $\text{ErW}_{30}$   $g_J = 4/3$ .

El Ho se encuentra, al igual que el Er, en forma de ion  $\text{Ho}^{3+}$ , presentando una estructura electrónica  $4f^{10}$  y por lo tanto unos valores  $S = 2$ ,  $L = 6$  y  $J = 8$  para su estado fundamental.

En este caso el único isótopo estable es el  $^{165}\text{Ho}$  con espín nuclear  $I = 7/2$ , por lo que para la molécula de  $\text{HoW}_{10}$  deberemos considerar la interacción hiperfina entre  $J$  e  $I$ . Empleando la expresión (3.1) obtenemos para esta molécula un factor de Landé  $g_J = 5/4$ .

En presencia de un campo magnético, el comportamiento de ambas moléculas puede describirse empleando un Hamiltoniano como el mostrado en (3.2) en el que el campo cristalino producido por la propia molécula esté descrito mediante los operadores de Stevens [13, 18]:

$$\mathcal{H} = \sum_{k=2,4,6} \sum_{q=0}^k B_k^q \hat{O}_k^q + g_J \mu_B \vec{H} \cdot \vec{J} + A \vec{J} \cdot \vec{I}, \quad (3.2)$$

donde la suma introduce los términos de Stevens que están permitidos por la simetría del entorno del ion, el segundo término da cuenta de la interacción del espín total con el campo magnético aplicado (efecto Zeeman) y el tercero representa la interacción hiperfina entre el espín total y el espín nuclear de la tierra rara, y por lo tanto únicamente influirá en el caso de la molécula de  $\text{HoW}_{10}$  donde el espín nuclear es no nulo. En este Hamiltoniano no hemos considerado el efecto Zeeman nuclear ya que está multiplicado por el magnetón nuclear, tres órdenes de magnitud menor que  $\mu_B$ . Esto hace que su contribución sea despreciable comparada con la del resto del Hamiltoniano.

Aparte de la aparición o no del término de interacción hiperfina, la principal diferencia entre los Hamiltonianos de las dos moléculas estudiadas reside en los operadores de Stevens que consideramos. En ambas moléculas intervienen los operadores diagonales  $\hat{O}_2^0$ ,  $\hat{O}_4^0$  y  $\hat{O}_6^0$ , pero aparecen términos no diagonales distintos en cada caso. En el Hamiltoniano de la molécula de  $\text{ErW}_{30}$ , debido a la coordinación local del ion  $\text{Er}^{3+}$  con simetría  $C_5$  (figura 3.1(a)), debemos incluir el operador no diagonal  $\hat{O}_6^5$ , mientras que en el caso del  $\text{HoW}_{10}$  el término que debemos considerar es el  $\hat{O}_4^4$  debido a su simetría  $D_{4d}$  (figura 3.1(c)). Las expresiones de todos los operadores de Stevens considerados se muestran en (B.1) [19], mientras que los valores de los parámetros  $B_k^q$  se dan en la tabla 3.1 [13, 18]:

	$\mathbf{B}_2^0$ (MHz)	$\mathbf{B}_4^0$ (MHz)	$\mathbf{B}_6^0$ (MHz)	$\mathbf{B}_4^4$ (MHz)	$\mathbf{B}_6^5$ (MHz)
<b>ErW<sub>30</sub></b>	799.418	82.923	1.278	—	-81.910
<b>HoW<sub>10</sub></b>	18030.0	209.0	-1.53	94.30	—

Tabla 3.1: Valores de los parámetros de Stevens para las dos moléculas estudiadas.

### 3.2. Cálculo de los niveles de energía y estados

Para la diagonalización del Hamiltoniano dado por la expresión (3.2) y la obtención de las energías y los autoestados de las moléculas hemos desarrollado un programa de cálculo numérico en lenguaje C. En él, en primer lugar definimos la matriz del Hamiltoniano en la base de las terceras componentes de  $\vec{J}$ , en el caso de la molécula de  $\text{ErW}_{30}$ , o en la base de las terceras componentes de  $\vec{J}$  e  $\vec{I}$  al estudiar la molécula de  $\text{HoW}_{10}$ ,  $|m_J m_I\rangle$  ( $|-8 - 7/2\rangle, \dots, |-8 + 7/2\rangle, \dots, |+8 - 7/2\rangle, \dots, |+8 + 7/2\rangle$ ). Una vez definida, la diagonalizamos mediante la biblioteca Eispack empleando el hecho de que la matriz es hermítica [20]. Al hacerlo, el programa guarda en un fichero los autovalores (figura 3.2) y en otro los autoestados, junto con el campo magnético seleccionado. La figura 3.2 muestra la dependencia de los dos niveles fundamentales del  $\text{ErW}_{30}$  y de los correspondientes a los dos valores de  $J$  de menor energía del  $\text{HoW}_{10}$  para el caso en que el campo magnético aplicado es paralelo al eje  $\hat{Z}$  del cristal.

Tras obtener las energías y los autoestados, como en experimentos de absorción de microondas se obtienen las transiciones entre estados, el programa calcula la amplitud de probabilidad de transición entre los distintos autoestados haciendo uso de la siguiente expresión (regla de oro de Fermi)[21]:

$$\Gamma_{i \rightarrow f} \propto \left| \langle i | g_J \mu_B \vec{H}(t) \vec{J} | f \rangle \right|^2 \quad (3.3)$$

$$\langle i | g_J \mu_B \vec{H}(t) \vec{J} | f \rangle = \sum \langle i | m_J m_I \rangle \langle m'_J m'_I | f \rangle \langle m_J m_I | g_J \mu_B \vec{H}(t) \vec{J} | m'_J m'_I \rangle$$

siendo  $\Gamma_{i \rightarrow f}$  la amplitud de probabilidad de transición del autoestado inicial  $i$  al final  $f$ , calculados por el programa,  $\vec{H}(t) = \vec{H}_0 \cos(\omega t)$  un el campo magnético asociado a los fotones de una frecuencia  $\omega$  y la suma se realiza sobre todos los estados  $|m_J m_I\rangle$  y  $|m'_J m'_I\rangle$  (o  $|m_J\rangle$  y  $|m'_J\rangle$  en el caso del  $\text{ErW}_{30}$  donde no tenemos espín nuclear). Una vez que se han calculado las amplitudes de probabilidad, el programa guarda en otro fichero las transiciones más probables junto con el campo magnético y la diferencia de energías, dada en frecuencia, correspondiente a cada transición.

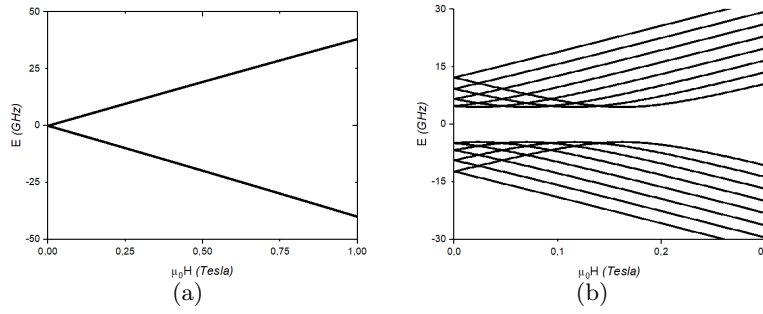


Figura 3.2: Variación de las energías de los niveles de menor energía en función del campo magnético aplicado para las moléculas de (a)  $\text{ErW}_{30}$  y (b)  $\text{HoW}_{10}$ , obtenidas mediante la diagonalización de sus respectivos Hamiltonianos. Podemos observar el comportamiento de la molécula  $\text{ErW}_{30}$  correspondiente al primer tipo de qubit comentado previamente, presentando un gap nulo a campo cero que se abre a medida que aumenta el campo (equivalente a un sistema de espín  $1/2$ ), mientras que la molécula  $\text{HoW}_{10}$  muestra un gap de aproximadamente 9 GHz incluso sin campo magnético aplicado y estados superposición entre los que se producen transiciones de reloj.

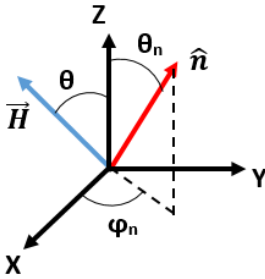


Figura 3.3: Construcción geométrica empleada para la determinación de la dirección del eje de anisotropía.

Los espectros obtenidos con distintas orientaciones de campo magnético no coinciden debido a las simetrías de los sistemas estudiados. Una peculiaridad de la molécula de  $\text{HoW}_{10}$  es que su elevada anisotropía provoca que el desdoblamiento de sus niveles de energía debido al efecto Zeeman dependa exclusivamente de la componente del campo aplicado en el eje de anisotropía de la molécula, perdiendo relevancia las componentes del campo ortogonales a este eje. Para determinar la orientación del eje de anisotropía  $\hat{n}$  respecto a los ejes del laboratorio hemos seguido el siguiente desarrollo, donde  $\vec{H}$  es el campo magnético aplicado,  $H_1$  es la componente del campo en el eje de anisotropía,  $\psi$  es el ángulo entre el campo aplicado y el eje de anisotropía, ajustado mediante nuestro programa y los espectros medidos,  $\theta$  es el ángulo entre la dirección de aplicación del campo y el eje  $Z$  del laboratorio, y  $\theta_n$  y  $\varphi_n$  son los ángulos polares del eje de anisotropía de la molécula referidos a los ejes del laboratorio:

$$H_1 = \vec{H} \cdot \hat{n} = H(\sin \theta_n \cos \varphi_n \sin \theta + \cos \theta_n \cos \theta) = H \cos \psi \quad (3.4)$$

$$\Rightarrow \cos \psi = \sin \theta_n \cos \varphi_n + \cos \theta_n \cos \theta \quad (3.5)$$

En este desarrollo hemos considerado campos aplicados únicamente en el plano XZ del laboratorio. Empleando la expresión (3.5) con los ángulos  $\psi$  obtenidos mediante un ajuste de los espectros medidos con el programa de simulación hemos determinado finalmente la dirección del eje de anisotropía de la molécula de HoW<sub>10</sub> respecto a los ejes del laboratorio.

### 3.3. Cálculo de magnitudes físicas en el equilibrio

Una vez conocidas las energías y los autoestados en función del campo magnético aplicado hemos calculado tanto la contribución magnética al calor específico como la susceptibilidad magnética en función de la temperatura [22]. Para calcular el calor específico (ecuación (3.6)) hemos empleado el teorema de fluctuación-disipación, el cual establece que la respuesta de una cantidad macroscópica a una perturbación externa pequeña es proporcional a las fluctuaciones de dicha cantidad en equilibrio en ausencia de la perturbación:

$$\frac{c_M}{R} = \beta^2 \sum_n \left( \langle E_n^2 \rangle - \langle E_n \rangle^2 \right), \quad (3.6)$$

siendo  $\beta = 1/k_B T$ . Además de esta contribución magnética al calor específico, existe una debida a las vibraciones de la red. Para calcularla hemos hecho uso del modelo de Debye [23], considerando vibraciones tanto intermoleculares, debidas a fonones acústicos, como intramoleculares, causadas por fonones ópticos. Para obtener estas aportaciones hemos realizado un cálculo numérico del calor específico dado por el modelo:

$$c = 9N_A k_B T^3 \left[ \frac{1}{\theta_{ac}^3} \int_0^{\theta_{ac}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} + \frac{n_{op}}{\theta_{op}^3} \int_{\theta_{ac}/T}^{\theta_{op}/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \right] \quad (3.7)$$

Para la correcta reproducción de los resultados obtenidos experimentalmente ha sido necesario emplear dos términos en el cálculo. Cada término tiene su propia temperatura de Debye cuyo valor ajustaremos con los datos del calor específico obtenidos experimentalmente.

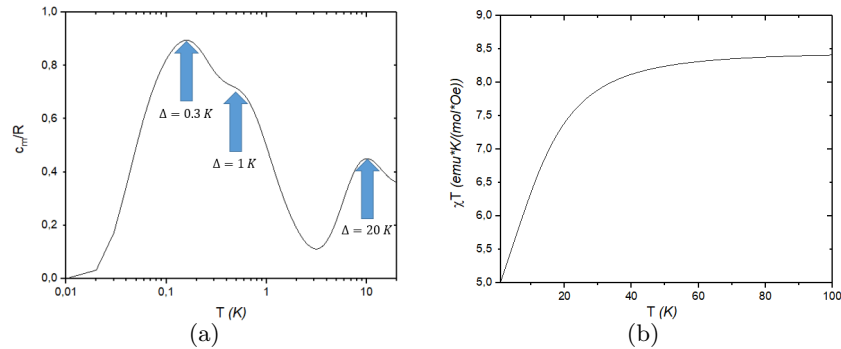


Figura 3.4: (a) Contribución magnética al calor específico para  $B=0.25$  T obtenida mediante la ecuación (3.6) y los niveles de energía calculados mediante (3.2). Hay tres picos, llamados anomalías de Schottky, que aparecen al tener un sistema con niveles energéticos discretos. El primer pico está debido a las transiciones del espín nuclear, mientras que el segundo da cuenta de las transiciones del espín electrónico. La tercera anomalía se debe a transiciones entre el doblete fundamental y el siguiente. Con estas medidas se puede seguir con precisión la evolución de los distintos gaps energéticos al aplicar campo magnético. (b) Ejemplo de la curva teórica de  $\chi T$  (3.8) con unos parámetros considerados  $C_0 = 50$ ,  $C_1 = 40$ ,  $C_2 = 0$  y  $\Delta = 50$  K.

Respecto al cálculo de la susceptibilidad magnética de la molécula de ErW<sub>30</sub> hemos empleado una aproximación de la expresión de Van Vleck para el caso de tener dos dobletes suficientemente

poblados [22]:

$$\chi T \approx \frac{T}{T + T_N} \left( \frac{N_A \mu_B^2}{4k_B} \right) \left[ C_0 + C_1 \left( \frac{2T}{\Delta} \right) \tanh \left( \frac{\Delta}{2T} \right) + C_2 \tanh \left( \frac{\Delta}{2T} \right) \right], \quad (3.8)$$

donde  $\Delta$  es la diferencia de energías entre los dobletes fundamental y primer excitado,  $T_N$  es la temperatura de Néel empleada para mejorar el ajuste, y  $C_0$ ,  $C_1$  y  $C_2$  son coeficientes numéricos que dependen de la estructura electrónica de cada doblete. El coeficiente  $C_0$  cumple la expresión  $C_0 = (g_{xx}^2 + g_{yy}^2 + g_{zz}^2)/3$ , lo que le confiere una relevancia mayor que el resto en nuestro estudio ya que nos permitirá verificar los valores de las distintas componentes del tensor  $\hat{g}_S$  ajustados mediante EPR. En el caso de la molécula de HoW<sub>10</sub> no podemos emplear esta expresión, por lo que hemos determinado la susceptibilidad magnética mediante la siguiente expresión:

$$\chi T = T \frac{N_A \mu_B}{Z H} \sum_n \langle n | \hat{g} \cdot \vec{S} \cdot \hat{h} | n \rangle e^{-\beta E_n} \quad (3.9)$$

siendo  $Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$  la función de partición del sistema. La contribución magnética al calor específico únicamente tendrá relevancia en situaciones de baja temperatura, mostrando una forma similar a la mostrada en la figura 3.4(a), mientras que en la figura 3.4(b) puede verse una curva ejemplo de  $\chi T$ .

### 3.4. Determinación del tensor $\hat{g}_S$ de Landé efectivo

Al analizar las posibles transiciones de la molécula de ErW<sub>30</sub> nos hemos centrado únicamente en las transiciones entre el estado fundamental y el primer excitado, ya que el resto de niveles se encuentran demasiado alejados como para presentar una población apreciable. Si observamos la dependencia de las energías de estos dos estados en función del campo magnético, la cual se muestra en la figura 3.2(a), vemos que su dependencia con el campo es similar a la que tendría un espín aislado  $S = 1/2$  con un tensor de Landé  $\hat{g}_S$ , algo debido a su carácter Kramers. En este tipo de iones las transiciones se producen entre dos orientaciones distintas del espín, tal como ocurre en un sistema con  $S = 1/2$ . En el caso de la molécula de HoW<sub>10</sub> el comportamiento de los niveles de energía a campo bajo es más complejo debido a que el Ho<sup>3+</sup> es un ion no Kramers ( $J = 8$ ) y a la inclusión del término  $\hat{O}_4^4$ . El comportamiento es distinto al de un ion Kramers, lo que impide que podamos describir las transiciones de interés de la molécula empleando un sistema de espín  $1/2$ . En este último caso, las transiciones se dan entre estados superposición de dos orientaciones distintas de  $J$  ( $m_J \simeq \pm 4$ ), acopladas por efecto túnel inducido por el término  $O_4^4$  del Hamiltoniano [15].

Podemos determinar los parámetros del tensor  $\hat{g}_S$  del sistema efectivo con espín  $S = 1/2$ . Para ello basta con igualar la diferencia de energías entre los niveles fundamental ( $|0\rangle$ ) y primer excitado ( $|1\rangle$ ), calculada mediante la diagonalización del Hamiltoniano (3.2) particularizado para la molécula de ErW<sub>30</sub>, a la correspondiente a los estados  $|\pm 1/2\rangle$  de un sistema de espín  $1/2$  sometido al mismo campo magnético. Haciendo esto considerando el campo aplicado en las direcciones X, Y y Z del laboratorio podemos calcular finalmente los valores de  $g_{xx,ef}$ ,  $g_{yy,ef}$  y  $g_{zz,ef}$ , los términos diagonales del tensor de Landé efectivo:

$$\Delta E_j = \langle 1 | \mu_B g_{jj,ef} H_j S_j | 1 \rangle - \langle 0 | \mu_B g_{jj,ef} H_j S_j | 0 \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} \mu_B g_{jj,ef} H_j = \mu_B g_{jj,ef} H_j \quad (3.10)$$

$$\Rightarrow g_{jj,ef} = \frac{\Delta E_j}{\mu_B H_j}, \quad j = X, Y, Z \quad (3.11)$$

También podemos determinar experimentalmente estos parámetros  $g_{ii,ef}$  mediante medidas de EPR. Para ello debemos realizar un ajuste de los espectros de EPR medidos, para lo cual

hemos empleado el software EasySpin para MATLAB. Esta herramienta nos permite simular espectros de EPR especificando distintos parámetros del Hamiltoniano, como los elementos diagonales del tensor de Landé, y comparar estos espectros con los medidos. Los parámetros del tensor de Landé del software para los cuales el espectro de EPR simulado se parezca más al experimental se corresponderán con los del tensor efectivo  $\hat{g}_S$  para un sistema de espín  $S = 1/2$ .

### 3.5. Acoplo entre las moléculas y el campo electromagnético de microondas

El acoplo entre un espín, descrito por el Hamiltoniano  $\mathcal{H}_s$ , y un circuito cuántico superconductor, descrito por un Hamiltoniano  $\mathcal{H}_q$ , está debido a la interacción Zeeman entre el campo  $\vec{H}^{(q)}$  generado por el circuito superconductor y el espín  $\vec{J}$ :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_q + \mathcal{H}_s - \left( g_{J\mu_B} \vec{H}^{(q)} V_q \right) \vec{J}, \quad (3.12)$$

donde  $V_q$  es un operador que actúa sobre las variables del circuito y que modifica la energía necesaria para modificar el estado del espín. Empleando este Hamiltoniano podemos escribir el parámetro de acoplo  $g$  o elemento de matriz de la transición de la siguiente forma:

$$\hbar g \equiv \left| \langle 0 | g_{J\mu_B} \vec{H}^{(q)} \vec{J} | 1 \rangle \right| = \left| g_{J\mu_B} \left( H_X^{(q)} \langle 0 | J_X | 1 \rangle + H_Y^{(q)} \langle 0 | J_Y | 1 \rangle + H_Z^{(q)} \langle 0 | J_Z | 1 \rangle \right) \right| \quad (3.13)$$

siendo  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  los estados fundamental y primer excitado respectivamente y donde podemos emplear las expresiones  $J_X = (J_+ + J_-)/2$  y  $J_Y = (J_+ - J_-)/2i$ . Con ellas vemos que los elementos de matriz de (3.13) quedan:

$$\begin{cases} \langle 0 | J_X | 1 \rangle = \frac{1}{2} \left[ \sqrt{J(J+1) - m_1(m_1+1)} \delta_{m_0, m_1+1} + \sqrt{J(J+1) - m_1(m_1-1)} \delta_{m_0, m_1-1} \right] \\ \langle 0 | J_Y | 1 \rangle = \frac{1}{2i} \left[ \sqrt{J(J+1) - m_1(m_1+1)} \delta_{m_0, m_1+1} - \sqrt{J(J+1) - m_1(m_1-1)} \delta_{m_0, m_1-1} \right] \\ \langle 0 | J_Z | 1 \rangle = m_1 \delta_{m_0, m_1} \end{cases} \quad (3.14)$$

Vemos que los elementos de matriz que intervienen en (3.13) dependen de  $J$ , aumentando a medida que lo hace  $J$ . Por ello una forma de maximizar el acoplo  $g$  entre un circuito superconductor y una molécula consiste en buscar sistemas con un valor elevado de  $J$ , tal como hemos hecho en este trabajo empleando la molécula ErW<sub>30</sub>. Por otro lado, el elemento de matriz asociado a  $J_Z$  depende de la tercera componente de  $J$  e interviene únicamente cuando los estados inicial y final tienen alguna componente con igual  $m_J$ , tal como ocurre en la molécula HoW<sub>10</sub>. En este caso nos interesan sistemas con valores elevados de  $m_J$  del estado fundamental y excitado (en el HoW<sub>30</sub> se produce la superposición  $m_J = \pm 4$  en estos estados) para aumentar el acoplo y por lo tanto la frecuencia de Rabi, es decir, la velocidad de operación del qubit.

Aunque no podamos calcular completamente el acoplo  $g$  ya que no sabemos de manera precisa el valor del campo producido por el circuito superconductor, sí que podemos calcular los valores de los elementos de matriz dados por (3.14), con lo que obtenemos un resultado proporcional a  $g$ . Hemos realizado este cálculo empleando el programa de diagonalización del Hamiltoniano, ya que con él obtenemos los autoestados del sistema. Comparando los elementos de matriz obtenidos podemos determinar en qué dirección será más eficiente generar el campo magnético del circuito superconductor para maximizar el acoplo así como comparar unas moléculas con otras, para el mismo circuito.



## Capítulo 4

# Resultados experimentales

### 4.1. Desarrollo experimental

Previamente al comienzo de las medidas mostradas en este trabajo hemos realizado una mejora de la sonda consistente en un cambio de los cables coaxiales y sus conectores, y una modificación del soporte empleado para colocar los circuitos. Esta operación ha estado motivada por una pérdida elevada de señal al emplear el montaje previo. Al mejorar el sistema con el objetivo de aumentar la señal medida podemos obtener datos con una relación señal-ruido mayor, permitiéndonos una visualización mejorada de los resultados.

Los cables empleados en la mejora han sido el modelo UT-085C-M17 de la compañía Micro-Coax (figura 4.1(a)). Estos cables presentan un diámetro de 2.197 mm, siendo mayor que el de los cables presentes anteriormente en la sonda. Están formados por un conductor central de cobre bañado en plata, un conductor exterior de cobre y un dieléctrico de teflón entre ambos.

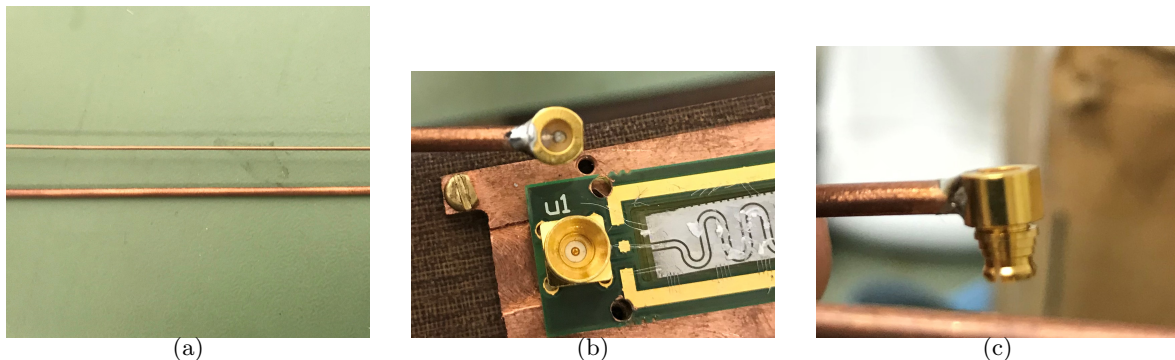


Figura 4.1: (a) Comparación entre los cables antiguos (arriba) y nuevos (abajo). (b) y (c) Conectores SMP de Rosenberger empleados para la conexión entre los cables de la sonda y los circuitos superconductores.

Para las conexiones de los cables hemos empleado dos tipos distintos de conectores. La conexión a la entrada de la sonda se ha realizado empleando conectores tipo SMA, siendo elegido el modelo R127 052 001 de Radiall. Respecto a la conexión al circuito superconductor hemos empleado conectores tipo SMP de Rosenberger, modelo 19K202-271L5 (figuras 4.1(b) y 4.1(c)). Ambos conectores han sido soldados a los cables con estaño.

Otro elemento de la sonda que hemos mejorado ha sido el soporte de los circuitos superconductores. La mejora ha consistido en la preparación de una nueva posición donde colocar los circuitos en el reverso del soporte. Esto nos permitiría emplear otros dos cables con conectores de

un tipo distinto a los descritos previamente, pasando a ser posible emplear una mayor variedad de líneas de transmisión o resonadores con distintos tipos de conector.

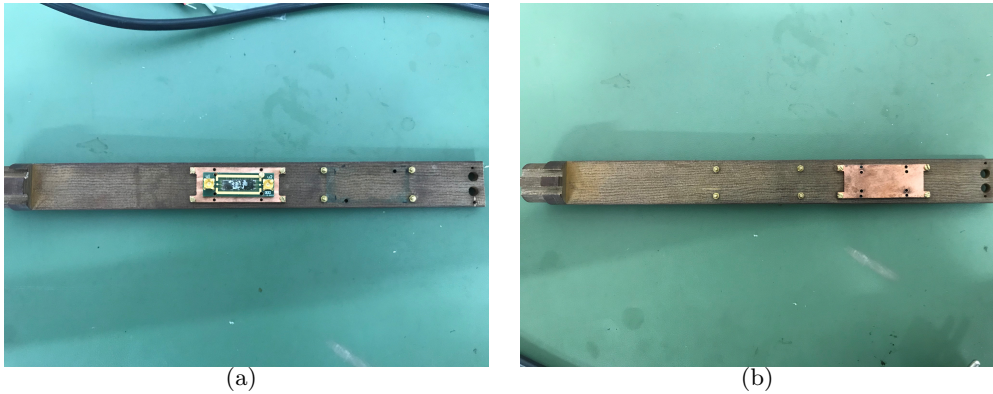


Figura 4.2: Imágenes de frente (a) y anverso (b) del soporte de los circuitos superconductores, donde pueden verse sus dos posibles lugares de colocación.

Tras la finalización de las mejoras hemos comprobado el comportamiento de la nueva sonda, para lo cual hemos medido su transmisión empleando una placa de circuito impreso (PCB) equivalente a un cortocircuito y la hemos comparado con la correspondiente al montaje antiguo, como se muestra en la figura 4.3. En ella podemos observar una considerable disminución de la atenuación de la señal transmitida, siendo esta mejora de aproximadamente 10 dB en un amplio rango de frecuencias.

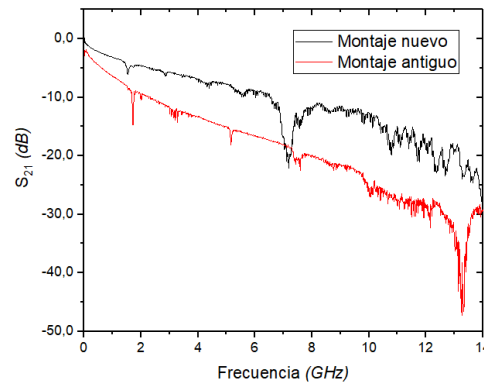


Figura 4.3: Comparación de las transmisiones entre los montajes antiguo y nuevo empleando una PCB equivalente a un cortocircuito.

## 4.2. Cristal de $\text{ErW}_{30}$

### 4.2.1. Imanación y susceptibilidad magnética

Para empezar con el estudio de la molécula de  $\text{ErW}_{30}$  hemos realizado medidas de la imanación en función del campo magnético aplicado, así como de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para un campo aplicado fijo. Estas medidas, junto con las de EPR, nos permiten determinar los valores  $g_{ii,ef}$  del tensor de Landé efectivo de la molécula, necesarios para su caracterización.

En las medidas, realizadas en el MPMS, la muestra empleada ha sido polvo de las moléculas de  $\text{ErW}_{30}$  con una concentración del 100%. El polvo se ha introducido en una cápsula de

plástico y se ha fijado en su interior mediante grasa Apiezon N. Tras introducir la cápsula con la muestra en el MPMS hemos realizado tres series de medidas: en primer lugar hemos medido la imanación en función del campo magnético aplicado desde 0 T hasta 5 T y temperaturas de 2, 5 y 10 K. En segundo lugar hemos medido la imanación en función de la temperatura desde 2 K hasta 300 K aplicando un campo DC de 1000 Oe. Para terminar hemos realizado otras en un rango de temperatura desde 2 K hasta 20 K en las que el campo aplicado ha sido oscilante, con una amplitud de 4 Oe. Este método proporciona una mayor sensibilidad en las medidas de la imanación a baja temperatura y reduce la polarización magnética producida por el campo que puede alejar la imanación del régimen de respuesta lineal ( $M \simeq \chi H$ ). Una vez obtenidas las curvas de imanación, como en ellas se suman las contribuciones de la grasa y la cápsula (diamagnéticas) con la de la muestra (paramagnética, como puede verse en la figura 4.4(a)), hemos eliminado de las medidas las contribuciones ajenas al polvo mediante la expresión (4.1), con la cual hemos determinado la imanación debida únicamente a las moléculas de  $\text{ErW}_{30}$ :

$$M_{\text{ErW}_{30}} = P_m \frac{M - \chi_{\text{Apiezon}} H - \chi_{\text{cápsula}} H}{m_{\text{ErW}_{30}}}, \quad (4.1)$$

donde  $P_m$  es el peso molecular del  $\text{ErW}_{30}$ ,  $M$  es la imanación total medida,  $H$  es el campo aplicado,  $m_{\text{ErW}_{30}}$  es la masa empleada de polvo, y  $\chi_{\text{Apiezon}}$  y  $\chi_{\text{cápsula}}$  son las susceptibilidades magnéticas de la grasa y la cápsula:

$$\begin{cases} \chi_{\text{Apiezon}} = -1.01514 \cdot 10^{-6} m_{\text{Apiezon}} H \text{ emu/g} \cdot \text{Oe} \\ \chi_{\text{cápsula}} = -4.9 \cdot 10^{-7} m_{\text{cápsula}} H \text{ emu/g} \cdot \text{Oe} \end{cases} \quad (4.2)$$

Una vez calculada la contribución a la imanación debida exclusivamente a la muestra de  $\text{ErW}_{30}$  hemos determinado el producto de la susceptibilidad por la temperatura dividiendo la imanación calculada por el campo aplicado y multiplicando posteriormente por la temperatura, obteniendo las curvas mostradas en la figura 4.4.

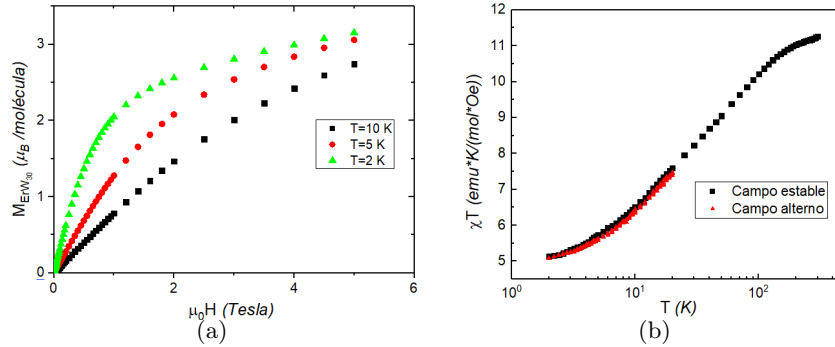


Figura 4.4: (a) Curvas de la imanación en función del campo aplicado para tres temperaturas aplicadas distintas, en las que puede observarse el comportamiento paramagnético de las moléculas de  $\text{ErW}_{30}$ . (b) Curvas de  $\chi T$  en función de la temperatura medidas con campo estable (cuadrados negros) y alterno (triángulos rojos). Vemos que ambas curvas coinciden, lo cual nos indica que la polarización magnética producida por el campo aplicado es despreciable.

En las curvas de la imanación en función de la temperatura (figura 4.4(a)) podemos observar el comportamiento paramagnético de la muestra de  $\text{ErW}_{30}$ , presentando imanación nula a campo cero y creciendo hasta la saturación a medida que lo hace el campo. Sin embargo, en lugar de mostrar saturación, la imanación pasa a crecer con pendiente constante, algo debido a la mezcla cuántica del doblete fundamental con el siguiente doblete Kramers presente en la molécula de  $\text{ErW}_{30}$ .

Vamos a trabajar con las curvas de  $\chi T$  en función de la temperatura, mostradas en la figura 4.4(b). Mediante la expresión (3.8) hemos realizado un ajuste de estas curvas, obteniendo los siguientes parámetros:

$C_0$	$C_1$	$C_2$	$\Delta$ (K)	$T_N$ (K)
51.33	39.22	0	45.60	0.02

Tabla 4.1: Parámetros obtenidos tras el ajuste de las curvas de  $\chi T$  frente a la temperatura mediante la expresión (3.8).

El valor obtenido de  $\Delta$  nos indica la distancia a campo nulo entre el primer y el segundo doblete de la molécula, mientras que el valor de  $C_0$  nos orientará a la hora de ajustar los espectros de EPR que se mostrarán a continuación. Comparando este valor de  $\Delta$  con el obtenido mediante la diagonalización del Hamiltoniano (3.2), correspondiente a 14.22 K, vemos que existe una notable discrepancia entre ambos valores. Esto nos indica que el Hamiltoniano considerado no es correcto, siendo necesaria la inclusión de nuevos términos o la modificación de los parámetros considerados.

#### 4.2.2. Resonancia paramagnética electrónica (EPR)

Para continuar con la caracterización de la molécula de  $\text{ErW}_{30}$  hemos realizado medidas de EPR continuo que nos permiten determinar los elementos  $g_{ii,ef}$  del tensor de Landé efectivo para un espín 1/2, así como EPR pulsado para obtener el tiempo de coherencia  $T_2$  de la molécula.

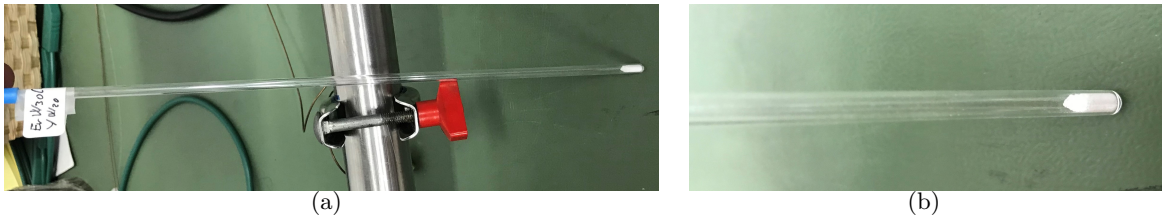


Figura 4.5: Imágenes de la sonda empleada en las medidas de EPR dentro de la cual se ha introducido la muestra medida.

Para realizar las medidas de EPR continuo (cw-EPR) y determinar el tensor  $\hat{g}_S$  hemos empleado una muestra de polvo de  $\text{ErW}_{30}$  de concentración del 100 % y hemos medido su espectro en la banda X, a una frecuencia de 9.475 GHz y a una temperatura de 4.2 K. El campo magnético aplicado se ha situado en un rango desde 0.01 T hasta 1 T. Una vez obtenido el espectro lo hemos simulado mediante el software EasySpin, ajustando distintos parámetros hasta que la curva simulada ha reproducido las características de la experimental (sección 3.4). En la figura 4.6 puede verse una comparación entre el espectro medido y el simulado, habiendo sido calculado este último mediante la consideración de un Hamiltoniano con efecto Zeeman exclusivamente.

Los valores de  $g_{ii,ef}$  para los cuales hemos obtenido la simulación más próxima al espectro medido, así como las dispersiones  $\Delta g_{ii,ef}$  que ha sido necesario incluir, se muestran en la tabla 4.2. En ella podemos observar la existencia de un valor de  $g_{xx,ef}$  elevado junto con dos valores pequeños de  $g_{yy,ef}$  y  $g_{zz,ef}$ . Los resultados obtenidos cumplen  $(g_{xx,ef}^2 + g_{yy,ef}^2 + g_{zz,ef}^2)/3 = 50.83$ , siendo este valor muy próximo al obtenido de  $C_0$  previamente.

Una vez que hemos determinado el tensor  $\hat{g}_S$  efectivo para la molécula de  $\text{ErW}_{30}$  podemos compararlo con el teórico obtenido mediante el Hamiltoniano (3.2). Al hacerlo comprobamos que

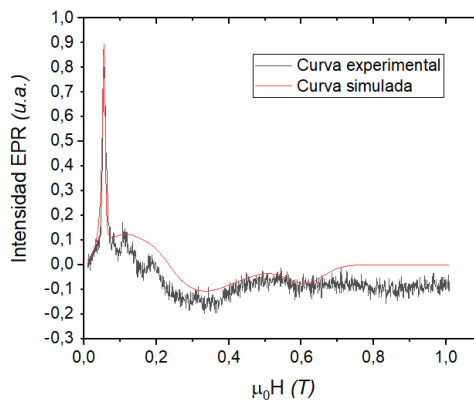


Figura 4.6: Espectro de EPR en la banda X (9.475 GHz) medido para una muestra de polvo de  $\text{ErW}_{30}$  al 100 % junto con el espectro simulado mediante EasySpin.

	$g_{xx,ef}$	$g_{yy,ef}$	$g_{zz,ef}$	$\Delta g_{xx,ef}$	$\Delta g_{yy,ef}$	$\Delta g_{zz,ef}$
EPR	12	2.7	1.1	1	2.3	0.2
Hamiltoniano	6.17	6.17	4.65	—	—	—

Tabla 4.2: Parámetros  $g_{ii,ef}$  y  $\Delta g_{ii,ef}$  para los cuales el espectro simulado se ajusta al experimental, junto con los valores obtenidos teóricamente mediante el Hamiltoniano (3.2).

tanto los valores como su distribución son muy distintos. Con el espectro de EPR obtenemos un valor principal elevado junto con dos elementos menores, mientras que a partir del Hamiltoniano (3.2) obtenemos dos elementos iguales y un tercero ligeramente menor. Estas discrepancias, al igual que las medidas de susceptibilidad magnética, confirman que el Hamiltoniano considerado para describir el sistema [13] no es suficientemente preciso. El motivo puede residir en el método de obtención de este Hamiltoniano, ya que se emplearon medidas de magnitudes macroscópicas (susceptibilidad magnética) que no aportan una información completa del comportamiento atómico, junto con la consideración de que los distintos elementos  $f$  (tierras raras) se comportan de la misma forma en este tipo de moléculas.

Tras realizar las medidas previas hemos realizado experimentos de EPR pulsado para determinar el tiempo de coherencia de la molécula de  $\text{ErW}_{30}$ . Este tiempo dependerá de varios factores como la temperatura o la concentración de la muestra, siendo mayor a medida que disminuyan ambos parámetros. En primer lugar ha sido necesario realizar una medida de EPR inducida por eco (ei-EPR) de dos pulsos. En esta medida se aplica en primer lugar un pulso  $\pi/2$  que rota la imanación hasta el plano XY. Tras un tiempo  $\tau$  se aplica un pulso  $\pi$  que invierte los espines en el plano XY, de forma que tras un tiempo  $2\tau$  se produce un alineamiento de los espines que genera la señal de eco medida. Con esta técnica somos capaces de determinar los campos magnéticos a los cuales se produce resonancia y por lo tanto nos permitirán caracterizar  $T_2$  mediante otra secuencia de pulsos distinta. Esta segunda secuencia empleada, llamada decaimiento 2p ESE, es similar a la anterior con la diferencia de que ahora mantenemos el campo magnético fijo y variamos el tiempo  $\tau$  entre pulsos, al contrario que en la primera secuencia. Al hacerlo obtenemos señales con decaimientos ajustables a una función exponencial a partir de la cual determinamos finalmente  $T_2$ .

Para realizar las medidas de EPR pulsado hemos empleado una muestra de polvo de  $\text{ErW}_{30}$  magnéticamente diluida al 1 % mediante la sustitución de átomos de Er por otros de Y. Hemos medido su espectro en la banda X, a una frecuencia de 9.475 GHz y temperatura de 6 K, y con campo magnético aplicado en un rango desde 0.01 T hasta 1.4 T en la medida de ei-EPR.

Los espectros obtenidos en las medidas de 2p ei-EPR y decaimiento 2p ESE se muestran en la figura 4.7. En ella podemos observar que los tiempos  $T_2$  de la muestra son muy bajos, menores de  $0.2 \mu\text{s}$ . Este hecho limita el empleo de este sistema como qubit, ya que para conseguir llegar al límite  $g \cdot T_2 = 1$  sería necesario obtener acoplos  $g$  mucho mayores de los conseguidos actualmente.

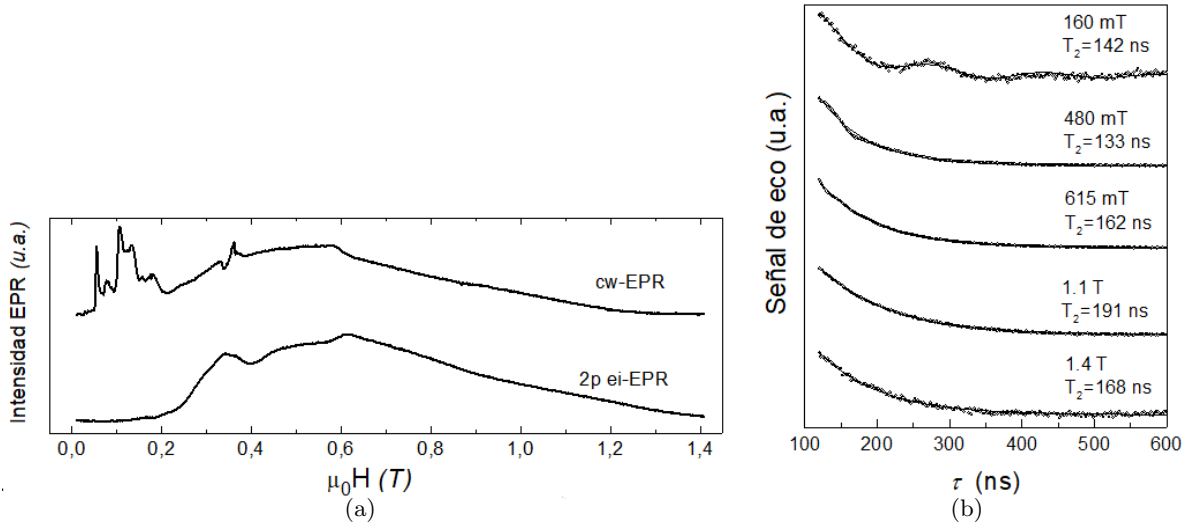


Figura 4.7: (a) Medida de 2p ei-EPR de una muestra de  $\text{Y}_{0.99}\text{Er}_{0.01}\text{W}_{30}$  a una temperatura de 6 K y con un tiempo entre pulsos de 140 ns, junto con una medida de cw-EPR a la misma temperatura para comparar con el espectro pulsado. (b) Decaimiento 2p ESE para la misma muestra con campos aplicados a los cuales se ha visto resonancia. Los tiempos de coherencia  $T_2$  se han determinado mediante un ajuste de cada curva a un decaimiento exponencial.

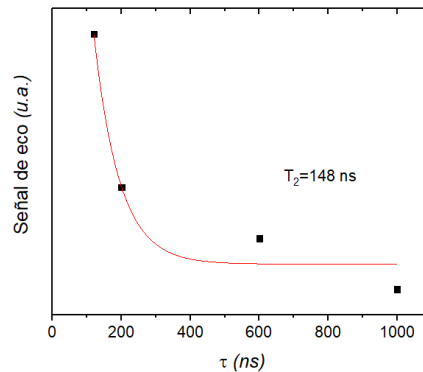


Figura 4.8: Puntos tomados a partir de las amplitudes de las curvas de 2p ESE.

Para terminar con las medidas de EPR pulsado hemos realizado una última con una muestra de  $\text{ErW}_{30}$  magnéticamente diluida al 0.56%. De nuevo, hemos realizado una medida del decaimiento 2p ESE. Debido a la baja relación señal-ruido no hemos sido capaces de obtener curvas adecuadas para su ajuste, por lo que ha sido necesario tomar manualmente puntos a partir de las amplitudes medidas en distintas curvas de decaimiento 2p ESE (figura 4.2.2). Al estar más diluida podríamos esperar un aumento en el tiempo de coherencia con respecto a la muestra diluida al 1%. Sin embargo vemos que obtenemos un  $T_2$  de 148 ns, similar a los medidos con la muestra diluida al 1%. Este valor nos indica que las interacciones dipolares no constituyen una fuente dominante de fluctuaciones del campo magnético y, por tanto, de decoherencia, para concentraciones menores del 1%. Para realizar medidas en las cuales obtengamos curvas adecuadas

para medir  $T_2$  sería necesario emplear cantidades mayores de muestra para que la cantidad de moléculas que aporten señal sea suficientemente elevada.

### 4.2.3. Calor específico

Como último análisis antes de realizar espectroscopía de banda ancha hemos realizado medidas del calor específico de una muestra policristalina de  $\text{ErW}_{30}$  al 100% en función de la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados. Esta es una medida complementaria a la espectroscopía, ya que nos da información acerca de todos los niveles de energía del sistema, sean magnéticos o no. Por otro lado, las medidas de calor específico a distintos campos nos permiten estudiar de forma precisa y rápida la anchura del gap producido entre los niveles en función del campo con precisión, siendo útil su combinación con las medidas de espectroscopía.

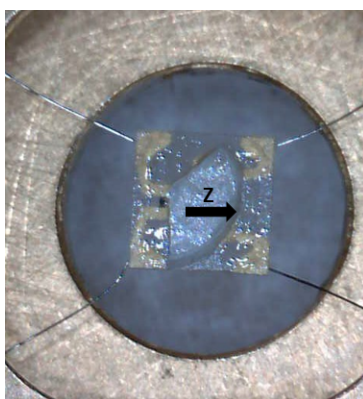


Figura 4.9: Muestra de  $\text{ErW}_{30}$  colocada sobre el calorímetro empleado, junto con el eje Z del laboratorio.

La muestra empleada para realizar las medidas cumple las siguientes dos condiciones: es grande, lo que provoca un aumento suficiente de la temperatura como para poder obtener buena señal; tiene una de sus caras plana, aumentando la superficie de contacto con el calorímetro. Las medidas se han realizado en un rango de temperaturas desde 0.35 K hasta 20 K, y con campos aplicados de 0, 0.25, 0.5 y 1 T. Una vez obtenidas las medidas (figura 4.10) hemos empleado la contribución a alta temperatura para ajustar las temperaturas de Debye y el valor  $n_{op}$  de la expresión (3.7), obteniendo los parámetros mostrados en la tabla 4.3.

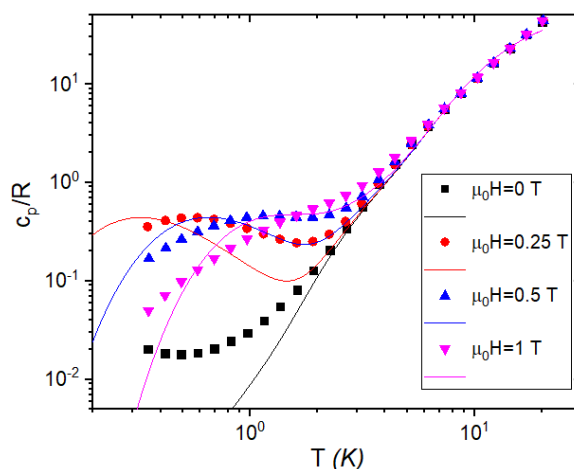


Figura 4.10: Curvas experimentales (puntos) y teóricas (líneas) del calor específico en función de la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados.

$\theta_{ac}$ (K)	$\theta_{op}$ (K)	$n_{op}$
40	75	15

Tabla 4.3: Parámetros empleados para ajustar la contribución de la red al calor específico de la muestra de  $\text{ErW}_{30}$ . La temperatura de Debye de modos acústicos nos indica que existen modos de vibración intermoleculares de baja energía, mientras que la temperatura de los modos ópticos describe de manera simplificada diversos modos de vibración intramoleculares, los cuales presentan mayor energía. El factor  $n_{op}$  nos indica el número de modos ópticos incluidos en este término.

En la región de baja temperatura de la figura 4.10 podemos apreciar las anomalías de Schottky debidas a las transiciones entre los estados fundamental y primer excitado, correspondientes a  $m_J = \pm 1/2$ . Al ver únicamente una anomalía en cada curva podemos decir que la molécula se comporta como un sistema de dos niveles, es decir, con  $S = 1/2$  tal como hemos considerado en las medidas de EPR. Sin embargo vemos que las temperaturas a las cuales aparecen estas anomalías no coinciden por completo con las correspondiente a las curvas simuladas, lo que, junto con las medidas de EPR, nos indica que es necesario realizar alguna ligera modificación en el Hamiltoniano considerado.

#### 4.2.4. Acoplo a líneas de transmisión superconductoras: espectroscopía de banda ancha

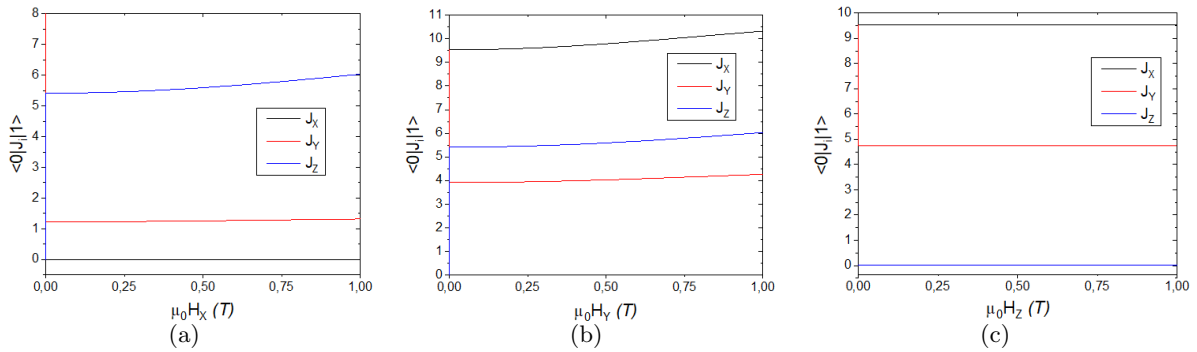


Figura 4.11: Representación de los elementos de matriz  $\langle 0 | J_i | 1 \rangle$  calculados mediante (3.14) para campo magnético aplicado en las direcciones X, Y y Z del laboratorio.

Para las medidas de espectroscopía hemos empleado una línea de transmisión WG1 sobre la que hemos depositado un cristal de  $\text{ErW}_{30}$  fijado mediante el empleo de grasa Apiezon N, apta para criogenia y alto vacío. El cristal empleado para realizar las medidas cumple las siguientes dos condiciones: es grande, lo que provoca un aumento suficiente de la temperatura como para poder obtener buena señal; tiene una de sus caras plana, aumentando la superficie de contacto con el calorímetro; es monocristalino, por lo que la señal obtenida se deberá a una única orientación del cristal y no se mezclará con la señal debida a distintas orientaciones. Previamente a la realización de las medidas de espectroscopía hemos calculado los elementos de matriz que intervienen en el acoplo entre la muestra y la línea de transmisión (ver sección 3.5). Al hacerlo podemos comprobar cual será la dirección de aplicación más eficiente del campo magnético de microondas, para la cual obtendremos máxima señal. Los elementos de matriz calculados mediante las expresiones (3.14) con campo magnético DC aplicado en distintas direcciones se muestran en la figura 4.11. En ella podemos observar que el acoplo  $g$  entre las moléculas de  $\text{ErW}_{30}$  y un circuito superconductor es mayor para la componente de  $\vec{J}$  perpendicular al campo magnético DC aplicado. Es decir, conseguiremos máximo acoplo cuando el campo de microondas sea perpendicular al campo aplicado y mínimo si ambos campos son paralelos. Este estudio



nos permitirá optimizar la colocación de la muestra en la línea de transmisión de forma que obtengamos máxima señal.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores hemos colocado el cristal en la línea de forma que su eje de crecimiento sea paralelo al eje Z del laboratorio y en una posición en la cual el campo magnético de microondas generado por la línea sea paralelo al eje X del laboratorio (figura 4.12(a)). Una vez introducida la línea con el cristal en helio líquido a 4.2 K hemos aplicado campo magnético en el eje Z del laboratorio, desde 0 T hasta 0.4 T en pasos de 5 mT. Este campo es el que nos provoca la separación entre los distintos niveles de energía del cristal. Para cada campo, hemos aplicado por la línea de transmisión radiación electromagnética con frecuencia desde 10 MHz a 14 GHz, responsable de las transiciones entre los estados fundamental y primer excitado de la muestra, correspondientes a  $m_J = -1/2$  y  $m_J = +1/2$  respectivamente.

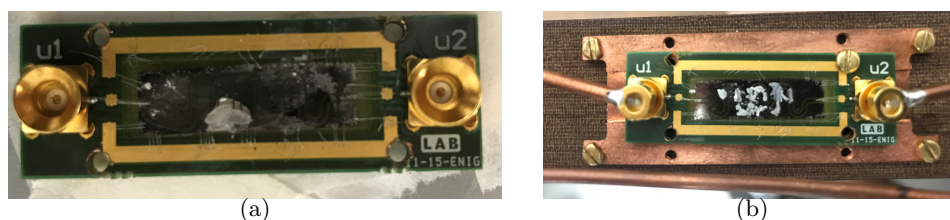


Figura 4.12: Fotos de los cristales de  $\text{ErW}_{30}$  empleados sobre la línea de transmisión WG1 en la que se muestran los ejes de medida del laboratorio. En (a) mostramos el monocristal empleado en la primera medida, y en (b) la muestra de polvo empleada en la segunda medida.

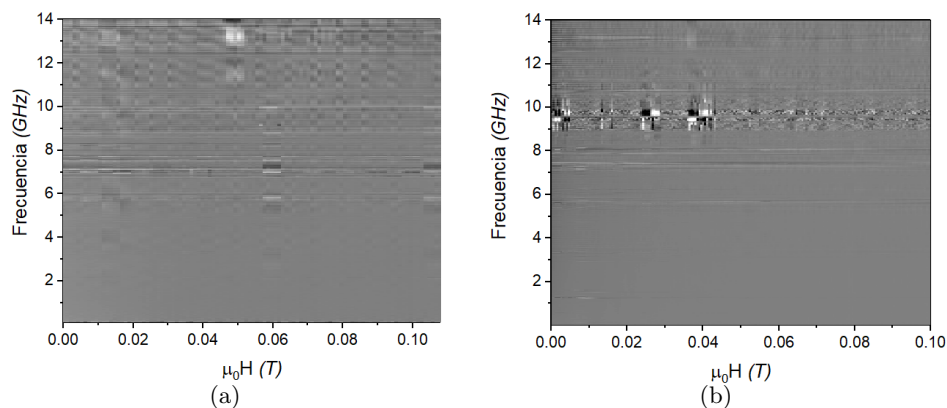


Figura 4.13: Medidas de espectroscopía de banda ancha empleando (a) una muestra monocristalina con campo aplicado paralelo al eje Z y (b) una muestra policristalina con campo aplicado paralelo al eje X.

A la hora de analizar los resultados, hemos empleado la diferencia de transmisiones entre un campo magnético y el posterior aplicado, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\Delta S_{21} = \frac{S_{21}(B) - S_{21}(B + \Delta B)}{S_{21}(B = 0)}$$

Aplicando esta expresión para todo el rango de frecuencias y campo magnético del que disponemos, obtenemos los resultados mostrados en la figura 4.13(a). En ella no somos capaces de apreciar ninguna línea variable con el campo magnético que represente las transiciones energéticas de la muestra. Los motivos de este resultado negativo pueden ser varios: desde problemas experimentales como una mala colocación de la muestra empleada hasta errores en el Hamiltoniano considerado. Para comprobar cual de estos motivos es el causante del resultado obtenido

hemos realizado una segunda medida empleando una muestra de  $\text{ErW}_{30}$  con cristales en distintas orientaciones colocados a lo largo de la línea de transmisión. De esta forma nos aseguramos de tener algún cristal con la orientación adecuada para recibir señal de las transiciones en caso de que se produzcan. Con esta muestra hemos aplicado un campo magnético DC hasta 0.1 T en pasos de 0.5 mT, obteniendo el resultado mostrado en la figura 4.13(b). De nuevo no somos capaces de observar transiciones en la gráfica obtenida, lo que apoya nuestra hipótesis de que el Hamiltoniano considerado no sirve para describir el comportamiento de la molécula de  $\text{ErW}_{30}$ . Otro fenómeno que puede provocar la no visualización de las transiciones del sistema es su elevada anchura, tal como podemos observar en las medidas de EPR (sección 4.2.2). Esta anchura puede estar debida a la presencia de moléculas de agua en la muestra que, al interactuar con las de  $\text{ErW}_{30}$ , hacen que no todas las moléculas sean idénticas y genera un rango de frecuencias amplio para las cuales se producen transiciones. La magnitud que finalmente medimos es la diferencia entre las transmisiones para dos campos magnéticos aplicados próximos. Si para cada campo existe un rango de frecuencias demasiado amplio para el que se produce la transición a observar no somos capaces de apreciar la línea que forma esta transición.

Para terminar con la muestra de  $\text{ErW}_{30}$  podemos estudiar el comportamiento tanto de  $T_2$  como del acoplo a circuitos superconductores al variar la concentración, tal como se muestra en la figura 4.14. Vemos que el acoplo teórico de las muestras aumenta a medida que lo hace la concentración, debido a que tenemos más moléculas magnéticas, mientras que  $T_2$  apenas varía. También podemos observar que el acoplo es mayor que  $T_2^{-1}$  y por lo tanto se alcanza el límite  $g \cdot T_2 = 1$ . Sin embargo, como hemos comentado anteriormente las transiciones presentes en las muestras son excesivamente anchas. Este fenómeno disminuye el acoplo a los circuitos superconductores, dificultando el alcance del requisito previamente mencionado. Para conseguir obtener transiciones estrechas capaces de ser observadas necesitaríamos emplear muestras altamente monocristalinas en las cuales la presencia de agua fuera mínima.

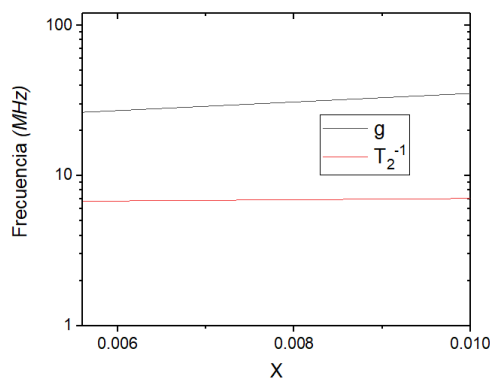


Figura 4.14: Evolución del acoplo y del tiempo de coherencia de las moléculas de  $\text{ErW}_{30}$  al variar la concentración de la muestra. El acoplo ha sido calculado considerando que el campo creado por un fotón es 0.28 nT/GHz, aplicamos una frecuencia de 1.4 GHz, tenemos un volumen de muestra expuesto al campo de  $0.4\text{cm} \times 0.0014\text{cm} \times 0.0014\text{cm}$ , una celda unidad en la molécula de volumen  $12864.2 \text{ \AA}$  y que cada celda unidad contiene cuatro moléculas.

## 4.3. Cristal de $\text{HoW}_{10}$

### 4.3.1. Imanación y susceptibilidad magnética

Para empezar el estudio de la molécula de  $\text{HoW}_{10}$  hemos realizado medidas de la imanación y la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para un campo aplicado fijo.

Para realizar las medidas hemos empleado una muestra de polvo de  $\text{HoW}_{10}$  con una concentración del 100 %. El proceso de preparación de la muestra seguido ha sido el mismo que en el caso del  $\text{ErW}_{30}$ . Ahora hemos realizado únicamente una medida de la imanación en función de la temperatura desde 1.8 K hasta 6.5 K aplicando un campo oscilante de 4 Oe de amplitud. Una vez obtenidas las curvas de imanación hemos empleado las expresiones (4.1) y (4.2), particularizadas para la muestra de  $\text{HoW}_{10}$  medida, para eliminar las contribuciones de la cápsula y la grasa a la imanación, tras lo cual hemos determinado el producto de la susceptibilidad por la temperatura dividiendo la imanación calculada por el campo aplicado y multiplicando posteriormente por la temperatura, obteniendo las curvas mostradas en la figura 4.15.

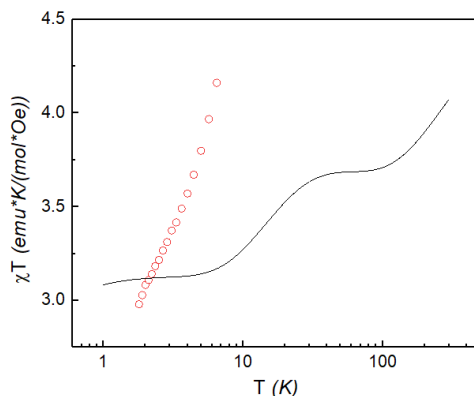


Figura 4.15: Curva de  $\chi T$  en función de la temperatura medida con campo alterno con amplitud 4 Oe, junto con la curva simulada mediante la expresión (3.9).

Mediante la expresión (3.9) hemos calculado la curva teórica de  $\chi T$  frente a la temperatura. Vemos que la curva experimental no cuadra con la simulada, empezando la primera a crecer a temperaturas menores que la teórica. Esto nos indica la existencia de niveles electrónicos más cercanos al doblete fundamental de lo que nos indica el Hamiltoniano resuelto. Por ello el Hamiltoniano considerado, al igual que para la molécula de  $\text{ErW}_{30}$ , no es completamente correcto, siendo necesaria la modificación de algunos de sus parámetros.

### 4.3.2. Calor específico

Para continuar hemos realizado medidas del calor específico de una muestra de polvo de  $\text{HoW}_{10}$  de concentración 100 % en función de la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados. Las medidas se han realizado en un rango de temperaturas desde 0.35 K hasta 20 K salvo para la medida a campo nulo, hecha hasta 290 K, y con campos aplicados de 0, 0.25, 5, 1, 2 y 3 T. Una vez obtenidas las medidas (figura 4.16) hemos empleado la curva correspondiente a campo nulo para ajustar las temperaturas de Debye y el valor  $n_{op}$  de la expresión (3.7), obteniendo los parámetros mostrados en la tabla 4.4.

$\theta_{ac}$ (K)	$\theta_{op}$ (K)	$n_{op}$
23	85	65

Tabla 4.4: Parámetros empleados para ajustar la contribución de la red al calor específico de la muestra de  $\text{HoW}_{10}$ .

En la región de baja temperatura de la figura 4.16 podemos apreciar las anomalías de Schottky debidas a las transiciones de reloj. Sin embargo vemos que las temperaturas a las cuales aparecen estas anomalías no coinciden con las correspondientes a las curvas simuladas. Hemos realizado medidas con otra muestra de concentración 1 % aplicando los mismos campos,

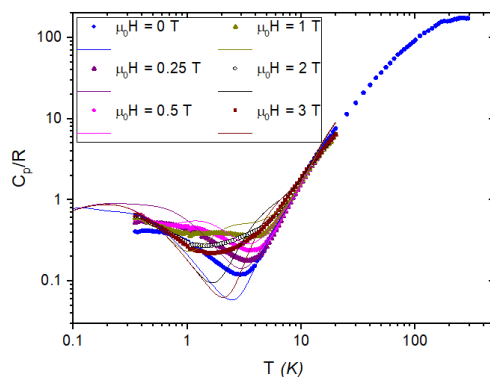


Figura 4.16: Curvas experimentales (puntos) y teóricas (líneas) del calor específico en función de la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados.

así como con campos menores, obteniendo resultados similares (figura A.4). Este hecho nos lleva a pensar que, al igual que en el caso del ErW<sub>30</sub>, el Hamiltoniano considerado para la moléculas de HoW<sub>10</sub> no está completo, algo apoyado por las medidas de susceptibilidad magnética. Sería necesario añadir nuevos términos capaces de modificar el comportamiento del calor específico y ajustar los ya considerados de forma que las posiciones de las anomalías de Schottky se correspondieran a las experimentales. Esta hipótesis ha sido confirmada con las medidas de espectroscopía de banda ancha realizadas en una muestra de HoW<sub>10</sub> como mostramos a continuación.

#### 4.3.3. Acoplo a líneas de transmisión superconductoras: espectroscopía de banda ancha

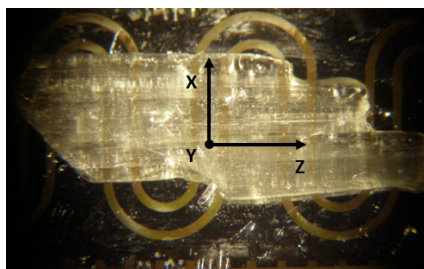


Figura 4.17: Foto de un cristal de HoW<sub>10</sub> sobre la línea de transmisión WG1 en la que se muestran los ejes de medida del laboratorio.

Para las medidas de espectroscopía, de nuevo, hemos empleado una línea de transmisión WG1 sobre la que hemos depositado un cristal de HoW<sub>10</sub> fijado mediante el empleo de grasa Apiezon N. El cristal empleado cumple las mismas condiciones que la primera muestra medida de ErW<sub>30</sub>. Hemos colocado el cristal en la línea de forma que su eje de crecimiento sea paralelo al eje Z del laboratorio (figura 4.17). En la molécula de HoW<sub>10</sub> las transiciones que presentan especial interés, las llamadas transiciones de reloj, se producen entre dos estados formados por la superposición de  $|+4, m_I\rangle$  y  $|-4, m_I\rangle$ , por lo que el acoplo en este caso será máximo cuando el campo de microondas sea paralelo al campo magnético DC aplicado. Por ello la colocación del cristal en la línea de transmisión ha sido tal que se cumpla este criterio. Una vez introducida la línea con el cristal en helio líquido a 4.2 K hemos aplicado campo magnético en el eje Z del laboratorio, desde 0 T hasta 0.4 T en pasos de 2 mT. Para cada campo, hemos aplicado por la línea de transmisión radiación electromagnética con frecuencia desde 10 MHz a 14 GHz, responsable de las transiciones entre los estados de la muestra.

Para analizar los resultados hemos seguido el mismo proceso que en el caso del ErW<sub>30</sub>, obteniendo los resultados mostrados en la figura 4.18(a). En ella podemos observar las líneas correspondientes a las posibles transiciones en el cristal, así como las llamadas transiciones de reloj que tienen lugar a una frecuencia aproximada de 9 GHz. En estas transiciones la dinámica de los espines está fuertemente protegida contra las interacciones dipolares causantes de la decoherencia cuántica, resultando en un aumento drástico del tiempo de coherencia de las moléculas. Por ello emplear este tipo de transiciones sería muy útil a la hora de diseñar qubits moleculares. Sin embargo, considerando la frecuencia de trabajo de los resonadores que suelen emplearse en computación cuántica, correspondiente a 1.4 GHz, vemos que la anchura del gap de la molécula de HoW<sub>10</sub> es demasiado elevada para poder emplearla como qubit molecular.

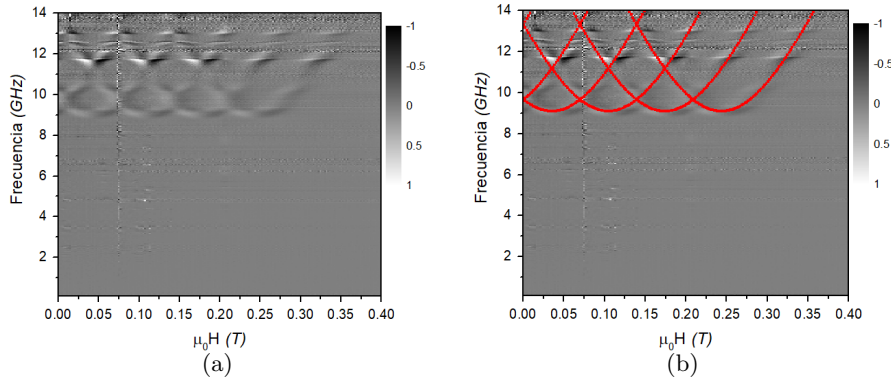


Figura 4.18: Medida de las transiciones de energía del cristal para un campo aplicado paralelo al eje Z (a) junto con una comparación con las transiciones de energía teóricas del cristal con los parámetros del Hamiltoniano conocidos [18] (b).

Las posiciones de las transiciones de reloj varían al modificar la dirección de aplicación del campo, ya que como hemos comentado anteriormente el sistema no es isótropo y la estructura de niveles depende de la componente de campo magnético en el eje de anisotropía de la molécula. Por lo tanto, para caracterizarla correctamente necesitamos conocer la dirección de este eje respecto a los ejes de laboratorio. Para ello hemos repetido las medidas de espectroscopía aplicando el campo magnético en distintas orientaciones dentro del plano XZ del laboratorio (figura 4.19), tras lo cual hemos ajustado la orientación del campo en la simulación de forma que coincidan las curvas experimentales y teóricas. De esta forma hemos obtenido para cada ángulo  $\theta$  de orientación del campo aplicado el ángulo  $\psi$  entre este campo y el eje de anisotropía de la molécula. Finalmente empleando la expresión (4.3)

$$\cos \psi = \sin \theta_n \cos \varphi_n \sin \theta + \cos \theta_n \cos \theta \quad (4.3)$$

hemos determinado los ángulos  $\theta_n$  y  $\varphi_n$  existentes entre el eje de anisotropía y los ejes del laboratorio (figura 4.20), obteniendo los valores  $\theta_n = 135.51 \pm 1.11^\circ$  y  $\varphi_n = 14.28 \pm 6.71^\circ$ .

En la figura A.5 pueden verse los mapas de absorción obtenidos para todos los ángulos de aplicación del campo magnético junto con los ajustes realizados. En ella podemos apreciar ligeras discrepancias entre la absorción medida y la teórica. El motivo puede residir en un pequeño campo remanente en el imán vectorial empleado para aplicar el campo DC, aunque los resultados de las medidas de calor específico nos lleva a pensar que las modificaciones necesarias en el Hamiltoniano pueden provocar un desplazamiento de las transiciones. Estos dos efectos combinados pueden ser los causantes de las diferencias entre las curvas medidas y las simuladas. Por lo tanto, llegamos a la conclusión de que en el Hamiltoniano considerado para la molécula de HoW<sub>10</sub> sería necesario añadir nuevos términos de forma que la descripción del sistema sea

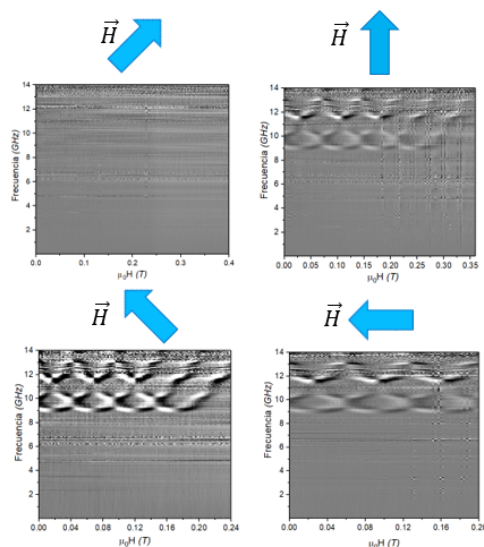


Figura 4.19: Medidas de las transiciones de energía del cristal para campos aplicados en el plano XZ formando ángulos de  $45^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $135^\circ$  y  $180^\circ$  con el eje Z del laboratorio. A un ángulo de  $45^\circ$  no llegan a observarse transiciones, lo que indica que el campo aplicado es aproximadamente perpendicular al eje de anisotropía.

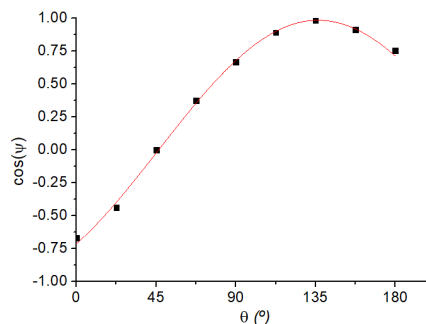


Figura 4.20: Ajuste angular de los valores de  $\cos \psi$  obtenidos para las distintas orientaciones de campo magnético aplicado, con el cual hemos determinado  $\theta_n$  y  $\varphi_n$ .

correcta, aunque estos términos no deben modificar el tamaño del gap de efecto túnel que aparece en el diagrama de energías. Puede verse que esta anchura, de unos 9 GHz, se reproduce correctamente con los parámetros considerados.

Por último vamos a comparar el acoplo de una muestra de HoW<sub>10</sub> con su tiempo de coherencia. Podemos calcular el acoplo de la misma forma que en el caso del ErW<sub>30</sub>, esta vez tomando la densidad molecular correspondiente al HoW<sub>10</sub> y considerando una frecuencia de 9 GHz, correspondiente a las transiciones de reloj. Para una concentración del 10 % obtenemos un acoplo de 1 GHz, mientras que  $T_2$  toma un valor aproximado de  $0.65 \mu\text{s}$ , correspondiente a 1.5 MHz [15], sobrepasando el límite  $g \cdot T_2 = 1$ . Sin embargo, el valor real del acoplo es menor. Esto se debe a que los distintos estados que podemos emplear como  $|0\rangle$  son estados excitados, haciendo imposible que todos los espines se encuentren en ese estado. Esto reduce la concentración efectiva de espines que podemos emplear y por lo tanto el acoplo.

## Capítulo 5

# Conclusiones

Tras realizar una caracterización completa de las moléculas de  $\text{ErW}_{30}$  y  $\text{HoW}_{10}$  y analizar los resultados experimentales obtenidos llegamos a las siguientes conclusiones:

- La molécula de  $\text{ErW}_{30}$  puede ser descrita mediante un Hamiltoniano efectivo de espín  $1/2$  con los parámetros  $g_{ii,ef}$  obtenidos en las medidas de EPR. De esta forma se simplifica su análisis al emplear un Hamiltoniano en el que la única interacción presente sea el efecto Zeeman debido al campo magnético aplicado.
- El acoplo teórico de un cristal de  $\text{ErW}_{30}$  es tal que se alcanza el límite  $g \cdot T_2 = 1$ . Sin embargo las medidas de EPR y espectroscopía nos indican un ensanchamiento de las transiciones que disminuye el acoplo efectivo y por lo tanto impide alcanzar este límite. Sería necesario emplear muestras más estables y con menos moléculas de agua para conseguir maximizar el acoplo.
- Hemos sido capaces de monitorizar la evolución de las transiciones de reloj en la molécula de  $\text{HoW}_{10}$  al modificar el campo magnético. Estas transiciones presentan una resonancia de 9 GHz, incompatible con los actuales resonadores coplanares superconductores empleados para producir las transiciones entre los estados  $|0\rangle$  y  $|1\rangle$  de un qubit, con frecuencias de trabajo en torno a 1.4 GHz. Una posibilidad para evitar este problema reside en buscar sistemas con transiciones de reloj que presenten un gap más próximo a la frecuencia de trabajo de los resonadores.
- La combinación de las medidas de calor específico y susceptibilidad magnética muestran que es necesario un refinamiento de los Hamiltonianos dados en [13] y [18] para describir de forma completa y correcta los resultados obtenidos para ambos sistemas, siendo necesaria la inclusión de nuevos términos así como el ajuste de los ya considerados. Los distintos experimentos realizados nos indican la presencia de niveles electrónicos más próximos a los considerados de baja energía de lo que nos indican los Hamiltonianos empleados.

Para concluir, en el presente trabajo hemos analizado dos tipos distintos de qubits, uno básico con un doblete fundamental degenerado a campo nulo y sintonizable mediante un campo magnético aplicado y otro con un desdoblamiento a campo nulo. Ambos sistemas presentan ventajas (acoplo y tiempo de coherencia elevados) e inconvenientes (acoplo efectivo bajo, frecuencia de trabajo demasiado alta), no siendo aptos actualmente ninguno de los dos sistemas para su uso como qubits. En futuros estudios es necesario buscar moléculas similares a las estudiadas en las que los parámetros críticos desde el punto de vista de su implementación entren en los rangos aceptables, así como refinar los Hamiltonianos para que describan por completo su comportamiento.

# Bibliografía

- [1] Seth Lloyd. Quantum-mechanical computers. *Sci. Am.*, 273:140–145, 1995.
- [2] D. Deutsch and R. Jozsa. Rapid solution of problems by quantum computation. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 439(1907):553–558, 1992.
- [3] L. DiCarlo, J. M. Chow, J. M. Gambetta, Lev S. Bishop, B. R. Johnson, D. I. Schuster, J. Majer, A. Blais, L. Frunzio, S. M. Girvin, and R. J. Schoelkopf. Demonstration of two-qubit algorithms with a superconducting quantum processor. *Nature*, 460:240–244, 2009.
- [4] S. Debnath, N. M. Linke, C. Figgatt, K. A. Landsman, K. Wright, and C. Monroe. Demonstration of a small programmable quantum computer with atomic qubits. *Nature*, 536:63–66, 2016.
- [5] F. De Martini, V. Buzek, F. Sciarrino, and C. Sias. Experimental realization of the quantum universal NOT gate. *Nature*, 419:815–818, 2002.
- [6] D. Porras and J. I. Cirac. Effective quantum spin systems with trapped ions. *Phys. Rev. Lett.*, 92:207901, 2004.
- [7] M. H. Devoret and R. J. Schoelkopf. Superconducting circuits for quantum information: an outlook. *Science*, 339:1169–1174, 2013.
- [8] G. Aromí, A. Gaita-Ariño, and F. Luis. Computación cuántica con moléculas magnéticas. *Rev. Esp. de Fís.*, 30:21–24, 2016.
- [9] R. J. Schoelkopf and S. M. Girvin. Wiring up quantum systems. *Nature*, 451:664–669, 2008.
- [10] J. J. Pla, K. Y. Tan, J. P. Dehollain, W. H. Lim, J. J. L. Morton, D. N. Jamieson, A. S. Dzurak, and A. Morello. A single-atom electron spin qubit in silicon. *Nature*, 489:541–545, 2012.
- [11] M. D. Jenkins, D. Zueco, O. Roubeau, G. Aromi, J. Majer, and F. Luis. A scalable architecture for quantum computation with molecular nanomagnets. *Dalton Trans.*, 45:16682–16693, 2016.
- [12] M. D. Jenkins, T. Hümmer, M. J. Martínez-Pérez, J. J. García-Ripoll, D. Zueco, and F. Luis. Coupling single-molecule magnets to quantum circuits. *New J. Phys.*, 15:095007, 2013.
- [13] S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, A. Camón, M. Evangelisti, F. Luis, M. J. Martínez-Pérez, and J. Sesé. Lanthanoid single-ion magnets based on polyoxometalates with a 5-fold symmetry: the series  $[\text{LnP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{12-}$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{and Yb}$ ). *J. Am. Chem. Soc.*, 134(36):14982–14990, 2012.



- [14] M. A. AlDamen, S. Cardona-Serra, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, A. Gaita-Ariño, C. Martí-Gastaldo, F. Luis, and O. Montero. Mononuclear lanthanide single molecule magnets based on the polyoxometalates  $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$  and  $[\text{Ln}(\beta\text{-SiW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{13-}$  ( $\text{Ln}^{\text{III}} = \text{Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb}$ ). *Inorg. Chem.*, 48(8):3467–3479, 2009.
- [15] M. Shiddiq, D. Komijani, Y. Duan, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, and S. Hill. Enhancing coherence in molecular spin qubits via atomic clock transitions. *Nature*, 531:348–351, 2016.
- [16] I. I. Rabi. Space quantization in a gyrating magnetic field. *Phys. Rev.*, 51:652–654, 1937.
- [17] M. D. Jenkins. *Coupling quantum circuits to magnetic molecular qubits*. PhD thesis, Universidad de Zaragoza, 2015.
- [18] S. Ghosh, S. Datta, L. Friend, S. Cardona-Serra, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, and S. Hill. Multi-frequency EPR studies of a mononuclear holmium single-molecule magnet based on the polyoxometalate  $[\text{Ho}^{\text{III}}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$ . *Dalton Trans.*, 41:13697–13704, 2012.
- [19] A. Abragam and B. Bleaney. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Dover Publications Inc., 1986.
- [20] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing, 3rd edition*. Cambridge University Press, 2007.
- [21] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë. *Mécanique Quantique*, volume 2. Hermann, 1997.
- [22] D. Aguilà, L. A. Barrios, V. Velasco, O. Roubeau, A. Repollés, P. J. Alonso, J. Sesé, S. J. Teat, F. Luis, and G. Aromí. Heterodimetallic  $[\text{LnLn}']$  lanthanide complexes: toward a chemical design of two-qubit molecular spin quantum gates. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(40):14215–14222, 2014.
- [23] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 8th edition*. John Wiley & Sons, 2005.

## Apéndice A

# Figuras complementarias

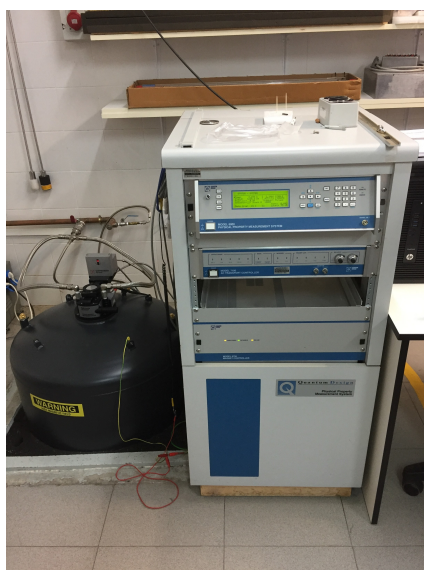
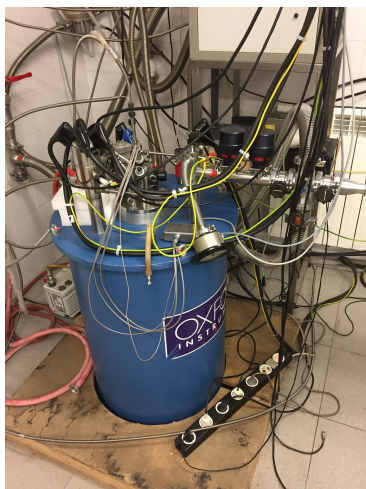


Figura A.1: PPMS modelo 6000 de Quantum Design



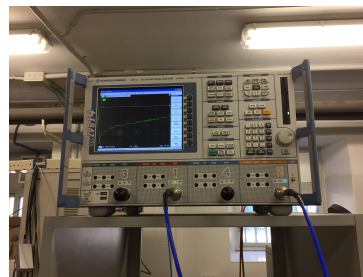
Figura A.2: Dispositivo de EPR modelo Elexsys E-580 de la corporación Bruker.



(a) Dewar de helio líquido con imanes vectoriales en su interior



(b) Extremo de la sonda con una línea de transmisión



(c) Analizador de redes R&S ZVB14, midiendo a temperatura ambiente la transmisión de un resonador coplanar superconductor

Figura A.3: Sistema empleado para refrigerar y caracterizar la transmisión de microondas de líneas de transmisión.

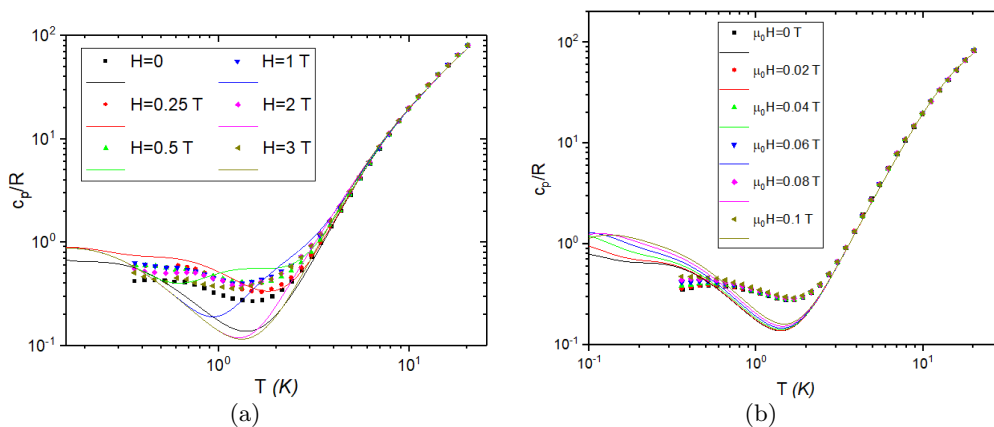


Figura A.4: Curvas experimentales (puntos) y teóricas (líneas) del calor específico en función de la temperatura de una muestra de  $\text{HoW}_{10}$  diluida al 10% para distintos campos magnéticos aplicados.

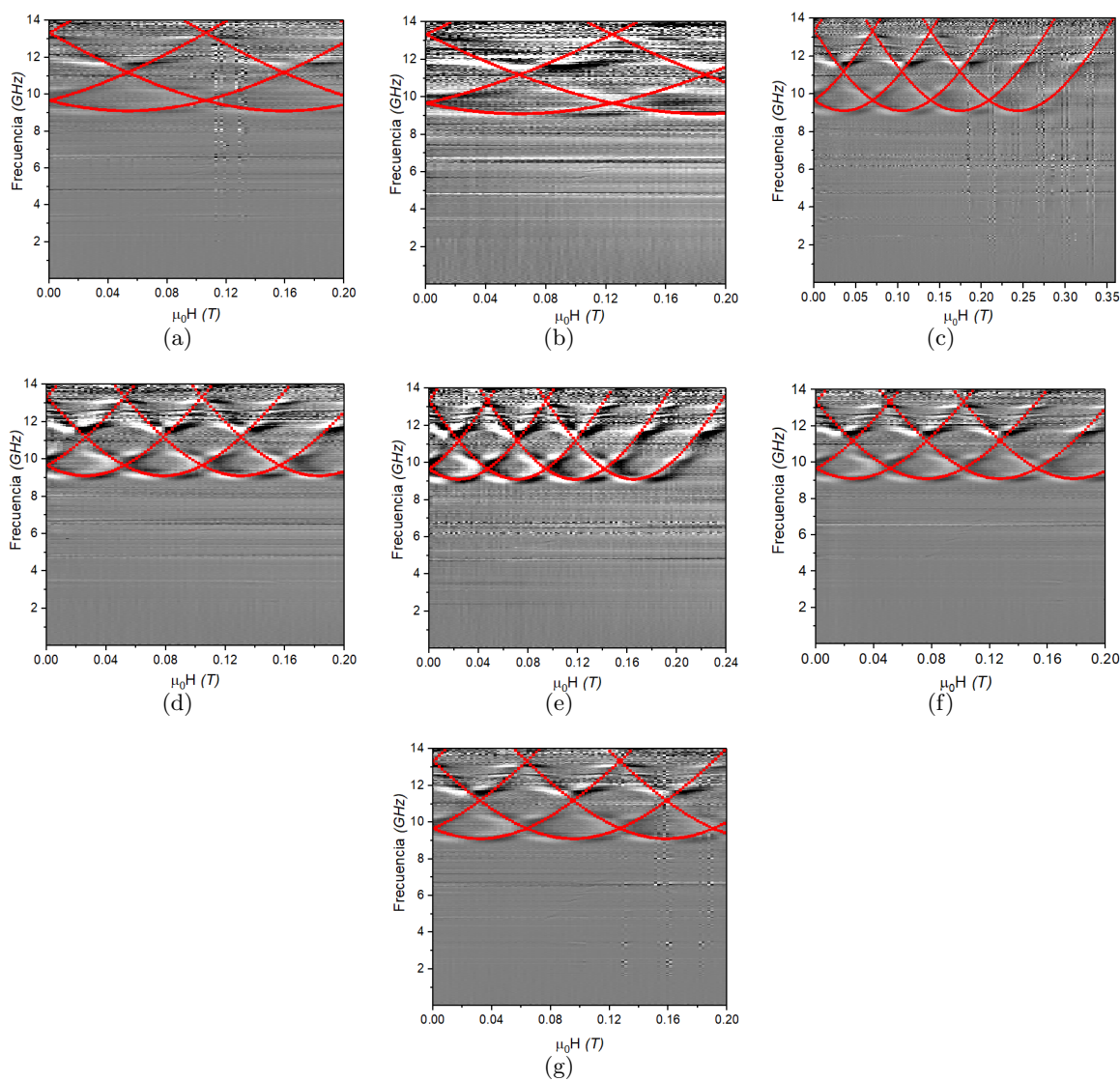


Figura A.5: Espectros obtenidos junto con los ajustes mediante el Hamiltoniano (3.2) con campo magnético aplicado en el plano XZ formando con el eje Z un ángulo de (a)  $22.5^\circ$ , (b)  $67.5^\circ$ , (c)  $90^\circ$ , (d)  $112.5^\circ$ , (e)  $135^\circ$ , (f)  $157.5^\circ$  y (g)  $180^\circ$ .

## Apéndice B

# Operadores de Stevens

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{O}_2^0 = 3J_z^2 - J^2 \\ \hat{O}_4^0 = 35J_z^4 - 30J^2J_z^2 + 25J_z^2 - 6J^2 + 3J^4 \\ \hat{O}_6^0 = 231J_z^6 - 315J^2J_z^4 + 735J_z^4 + 105J^4J_z^2 - 525J^2J_z^2 + 294J_z^2 - 5J^6 + 40J^4 - 60J^2 \\ \hat{O}_4^4 = \frac{1}{2} (J_+^4 + J_-^4) \\ \hat{O}_6^5 = \frac{1}{4} [J_z (J_+^5 + J_-^5) + (J_+^5 + J_-^5) J_z] \end{array} \right. \quad (\text{B.1})$$