

# 1.Introducción

---

En las dos últimas décadas hemos asistido a un increíble aumento en la velocidad de procesamiento de información así como a una reducción drástica en el tamaño de los dispositivos computacionales. Este proceso de miniaturización de los dispositivos electrónicos pronto se encontrará con la consecuencia inevitable de un potencial desarrollo de la computación cuántica como alternativa al método clásico de almacenamiento y cálculo computacional.<sup>[1][2]</sup> Alcanzando tales componentes escalas nanométricas las leyes de la mecánica cuántica pasarán a dominar su comportamiento, proporcionando los ingredientes para un procesamiento cuántico de la información.

La computación cuántica presenta importantes ventajas sobre la computación clásica reversible, subconjunto de la primera. Ello supone la génesis de nuevas puertas lógicas cuya potencialidad se plasma en la realización de nuevos algoritmos que permiten resolver problemas extremadamente complejos con una eficiencia mucho mayor.<sup>[1]</sup>

Un gran número de potenciales candidatos han sido propuestos e investigados como sistemas físicos para constituir el hardware de la computación cuántica. Los sistemas propuestos se extienden sobre un amplio espectro de materiales que incluye trampas iónicas, fotones, espines nucleares, circuitos superconductores o sistemas basados en espines electrónicos tales como puntos cuánticos en semiconductores.<sup>[3]</sup> En este trabajo vamos a centrarnos en una alternativa dada por la tecnología del estado sólido que permite el desarrollo de puertas cuánticas universales basadas en espines electrónicos y que emplea a tal efecto moléculas diseñadas y sintetizadas de forma artificial por procedimientos químicos.

Análogamente a los ordenadores ordinarios (o clásicos) la computación cuántica tiene por unidad fundamental el bit cuántico o qubit. La principal diferencia entre ambos estriba en el hecho de que cada qubit puede estar no sólo en los estados  $|0\rangle$  o  $|1\rangle$ , sino además en cualquier superposición cuántica de los dos, como por ejemplo un estado cuántico de la forma  $|\phi\rangle = \alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ .

El procesamiento cuántico de la información puede desarrollarse mediante la combinación de dos operaciones lógicas elementales: rotaciones unitarias de qubits individuales y operaciones realizadas por puertas cuánticas que incluyen al menos dos qubits acoplados. Una buena prueba de ello son los candidatos moleculares propuestos que contienen dos iones de  $Tb^{3+}$ , donde podemos encontrar todos los ingredientes requeridos para implementar una posible puerta lógica cuántica CNOT.<sup>[4]</sup>

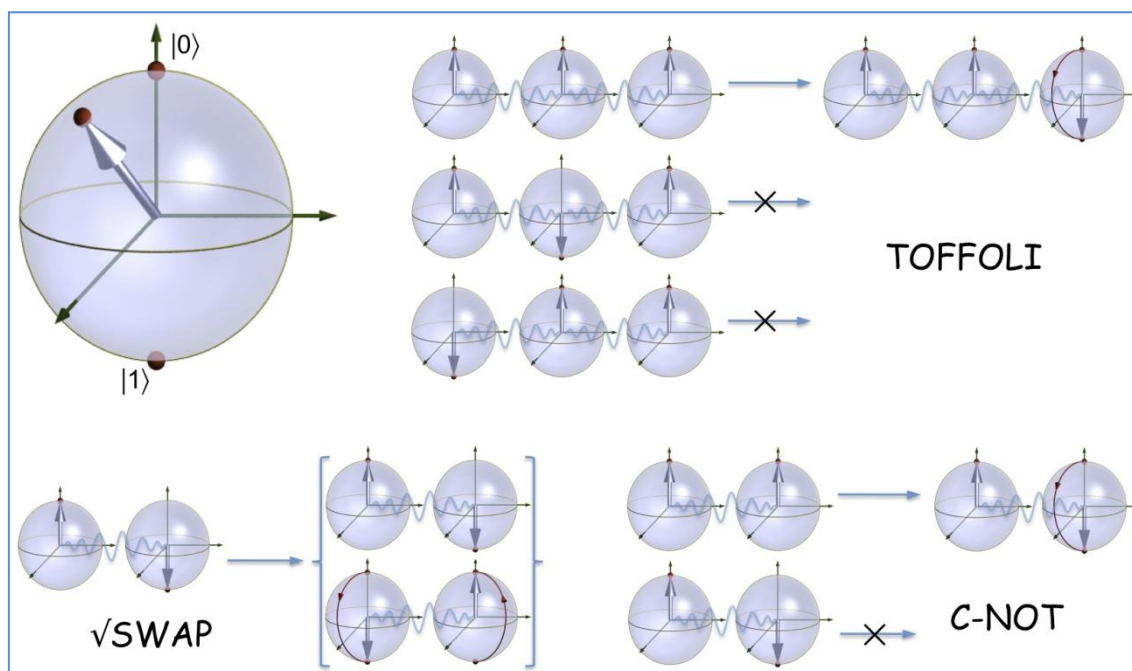


Figura 1.1 Puertas cuánticas universales Toffoli, CNOT y  $\sqrt{\text{SWAP}}$ .

La operación de la puerta cuántica CNOT invierte el estado de un qubit (qubit blanco) si y sólo si el otro (qubit de control) se encuentra en el estado  $|1\rangle$ . Aunque la puerta CNOT es un arquetipo de puerta universal de dos qubits existen otras posibilidades. Tal es el caso de puertas cuánticas universales  $\sqrt{\text{SWAP}}$ , puerta de Hadamard o puertas de desplazamiento de fase.

El prototipo de puerta cuántica universal de dos qubits propuesto en este trabajo es de tipo  $\sqrt{\text{SWAP}}$  (raíz cuadrada de SWAP). El fundamento operacional de esta puerta se basa en la conversión de un estado de dos qubits,  $|a, b\rangle$ , (con  $a$  y  $b$  siendo "0" o "1", y diferentes) en una superposición  $\left[ \frac{(|a, b\rangle + i|a, b\rangle)}{(1+i)} \right]$ .

El modelo molecular sobre el que se ha diseñado este prototipo de puerta cuántica  $\sqrt{\text{SWAP}}$  está basado en la síntesis de una serie de complejos trinucleares  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Ln}^{\text{III}}\text{Cu}^{\text{II}}$  derivados del ligando puente 2,6-di(acetoacetil)piridina ( $\text{H}_2\text{L}$ ) que los profesores Takuya Shiga, Masaaki Ohba y Hisashi Okawa realizaron por primera vez hace poco menos de una década.<sup>[5]</sup> Todos estos complejos, que responden a la fórmula general  $[\text{M}_2\text{Ln}(\text{L})_2(\text{NO}_3)_3]$ , han sido obtenidos por una reacción de cocción de  $\text{H}_2\text{L}$ ,  $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , y  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$  en metanol. En adelante se denotarán  $\text{MLnM}$  ( $\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II})$ ).

En este trabajo, la molécula propuesta como puerta cuántica  $\sqrt{\text{SWAP}}$  es el complejo trinuclear  $\text{CuEuCu}$ . Los átomos de Cu, con espín efectivo  $S = \frac{1}{2}$ , se identifican con los qubits existentes en la puerta mientras que el átomo de Eu hace las veces de interruptor en la interacción entre los átomos de Cu. La finalidad de este estudio es comprobar si el átomo de Eu constituye un buen candidato a mediador de la interacción magnética entre los átomos metálicos.

La elección de un átomo de Eu como interruptor está motivada por la necesidad de encontrar sistemas con sólo dos niveles de energía accesibles para que al aplicar un estímulo luminoso externo este interruptor pueda “encenderse”. El nivel fundamental y el primer excitado del átomo de Eu tienen momentos angulares totales  $J = 0$  y  $J = 1$  respectivamente, permitiendo concentrar sus poblaciones electrónicas en ambos niveles y el consecuente empleo del mismo como interruptor, para cuya finalidad es necesario realizar un estudio a muy bajas temperaturas.

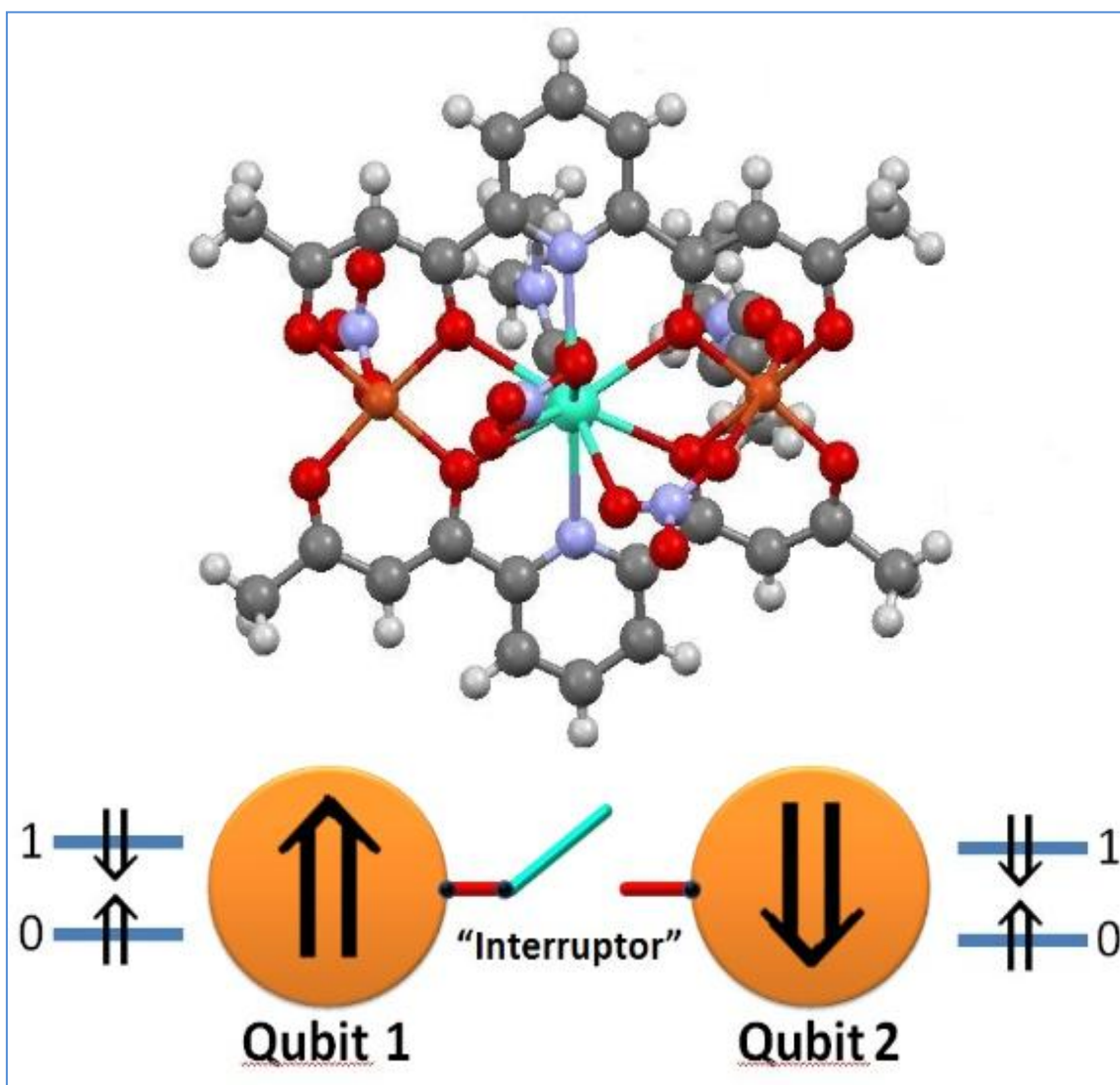


Figura 1.2 Imagen de la molécula de CuEuCu. En ella se observan los átomos de Cu (color naranja) que constituyen los dos qubits y el átomo de Eu (color turquesa) o interruptor embebidos en la estructura orgánica del ligando  $H_2L$ . La imagen inferior permite abstraer la realidad física que se estudia en la molécula siguiendo la misma leyenda de colores.

En este trabajo, en primer término, hemos estudiado de forma separada el comportamiento del interruptor y los qubits. Para ello se ha recurrido a la síntesis, por los métodos anteriormente citados, de dos complejos trinucleares derivados del mismo ligando,  $H_2L$ , denominados por ZnEuZn y CuLaCu.

El estudio del interruptor se ha realizado empleando el complejo molecular de ZnEuZn. Esto es debido a que, como hemos dicho, el Eu dispone de las propiedades necesarias para convertirse en un buen interruptor, mientras que los átomos de Zn, por tener un espín electrónico efectivo  $S = 0$ , no manifiestan entre ellos acoplamiento magnético alguno que los convierta en potenciales qubits. Para el estudio separado de los dos qubits se ha recurrido al complejo molecular de CuLaCu. Aquí, mientras los dos átomos de Cu pueden identificarse respectivamente con ambos qubits el momento angular total del La es  $J = 0$ . Este átomo no magnético no puede realizar las veces de interruptor de la interacción magnética entre los átomos metálicos. El estudio definitivo de la puerta cuántica (con la totalidad de sus elementos) se ha realizado, como anteriormente se ha mencionado, sobre la molécula de CuEuCu.

En este trabajo se estudian primero las propiedades magnéticas (imanación y susceptibilidad) en oscuridad de los tres complejos moleculares partiendo de las muestras bulk en polvo. Se continúa con la determinación de sus espectros de absorción (en el rango del Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano) disponiendo las muestras en polvo en una disolución de dimetilformamida (DMF), para posteriormente reestudiar sus propiedades magnéticas en oscuridad y luz. Finalmente se estudian las propiedades calorimétricas de las muestras en pastilla.

Un posterior tratamiento teórico nos permite determinar, a partir de las medidas de susceptibilidad y calorimetría, los posibles valores de los dos primeros gaps ( $E_1$  y  $E_2$ ) del espectro de energía del átomo de Eu y la integral de canje magnético  $J$  entre los átomos de Cu del complejo de CuLaCu, ambos en oscuridad. Estos valores han sido comprobados con posteriores medidas experimentales, tanto de susceptibilidad magnética en la molécula de CuEuCu, como de las capacidades caloríficas en los complejos de CuLaCu y CuEuCu.

El capítulo 2 describe las técnicas experimentales, concediendo especial atención a la opción FOSH, el menos comercial de los dispositivos, que permite iluminar la muestra durante las medidas de imanación, así como a la fuente y filtros empleados en este proceso. En el capítulo 3 aparece una breve introducción teórica del comportamiento cuántico de la puerta lógica  $\sqrt{\text{SWAP}}$ ; también describo someramente el hamiltoniano y las ecuaciones de ajuste mediante las cuales explico el comportamiento de la molécula de CuEuCu. En el cuarto capítulo incluyo los resultados experimentales obtenidos correspondientes a las propiedades calorimétricas y magnéticas en oscuridad de las tres moléculas. El quinto recoge las propiedades de absorción óptica de cada de ellas además de sus propiedades magnéticas en presencia de luz. Las conclusiones al estudio se condensan en el sexto capítulo.

## 2. Técnicas experimentales.

### 2.1 SQUID MPMS-XL.

El MPMS-XL<sup>[6]</sup> (Magnetic Properties Measurement System) es un magnetómetro comercial que utiliza tecnología SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) para realizar medidas de susceptibilidad e imanación en función del campo magnético aplicado y de la temperatura, con una sensibilidad de  $10^{-6}$  emu ( $10^{-9}$  Am<sup>2</sup>). En este trabajo se van a realizar únicamente medidas de imanación.



Figura 2.1 Imagen comercial del MPMS-XL

Consta de un criostato de He<sup>4</sup> que permite medir desde 1.9 K hasta 400 K y de una bobina superconductora que puede generar campos de hasta 5 T. Las muestras que se pueden introducir pueden ser monocristalinas o policristalinas. Para las muestras cristalinas cuenta con un accesorio que permite girar el cristal de tal forma que se puede variar la dirección del campo aplicado con respecto a los ejes del cristal. En la Figura 2.1 se muestra una imagen del equipo.

### 2.2 PPMS: Calorimetría.

El PPMS<sup>[7]</sup> (Physical Properties Measurement System) es un equipo de medidas capaz de determinar propiedades básicas de materiales, de manera totalmente automatizada, como el calor específico, susceptibilidad, imanación, resistividad eléctrica y conductividad térmica.

Consta de un criostato de He<sup>4</sup> que es capaz de establecer una temperatura mínima de unos 2 K. Posee además un *insert* que permite bombear He<sup>3</sup> líquido y disminuir la temperatura hasta los 350 mK. Un sistema informático controla las condiciones ambientales (T y H) y la toma automática de datos. El PPMS puede medir dentro de un rango de temperaturas muy amplio (entre 350 mK y temperatura ambiente) y con campos magnéticos entre 0 y 9 T. Cualquier medida dentro de estos rangos es programable, lo que permite que el sistema realice todas las medidas oportunas a distintas temperaturas y campos magnéticos sin necesidad de intervenir para cambiar parámetros. En la Figura 2.2 se muestra una imagen del equipo.



Figura 2.2 Imagen comercial del PPMS

En este trabajo, el PPMS se utiliza para medir calor específico a varias temperaturas y con distintos campos por el método de relajación. Según este método se aplica a la muestra una potencia  $P$  para calentarla en forma de pulsos rectangulares,  $P(t) = P\theta(t - t_0)$ , cuyo período

es de unos cuantos segundos. Tras la aplicación de potencia al calefactor en  $t = t_0$ , el calorímetro tiende a una nueva situación térmica estacionaria, correspondiente a un salto de temperatura con respecto a la temperatura inicial que se suele ajustar a alrededor de un 5% con respecto a la inicial. La capacidad calorífica se obtiene ajustando la evolución de la temperatura del calorímetro con el tiempo a una exponencial.

## 2.3 Espectrofotometría.

El espectrofotómetro Varian-Cary 500 Scan<sup>[8][9]</sup> es un equipo comercial que permite medir, en función de la longitud de onda, la relación entre valores de una misma magnitud fotométrica relativos a dos haces de radiaciones y la concentración o reacciones químicas que se miden en la muestra. En este trabajo se hace uso



Figura 2.3 Imagen comercial del espectrofotómetro Varian-Cary 500 Scan

de la capacidad que tiene de proyectar un haz de luz monocromática a través de una muestra y medir la cantidad de luz que es absorbida por dicha muestra obteniendo los espectros de absorción característicos de los distintos complejos moleculares. En la Figura 2.3 aparece una imagen del equipo.

Consta de un sistema óptico formado por un espectrofotómetro de doble haz con corrección de referencia, un mon cromador “Double out-of-plane” Littrow y un detector PMT (fotomultiplicador). Todos los elementos ópticos se encuentran recubiertos de cuarzo. Puede medir dentro de un rango de longitudes de onda de 175 nm a 3300 nm con una anchura de banda espectral fija menor a 0.01 nm. El software informático al que se encuentra conectado permite controlar diversos parámetros de medida tales como la velocidad de barrido, hasta un valor máximo 2000 nm/min, o los puntos obtenidos por segundo, hasta un valor límite de 80. Así mismo cuenta con una fase de no medida que garantiza la reproducibilidad de los espectros tomados a distintas velocidades de barrido.



Figura 2.4 Cubeta de cuarzo

En las medidas de absorción las muestras en disolución se han dispuesto dentro de cubetas de cuarzo de 1 cm<sup>2</sup> de base. Los barridos se han realizado en el rango del Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano tomando la opción de escaneado continuo. En la Figura 2.4 se muestra una imagen de estas cubetas.

## 2.4 Opción FOSH.

La opción Fiberoptic Sample Holder (FOSH)<sup>[10]</sup> de los equipos MPM-5S o MPMS-XL es una varilla de transporte que contiene una guía óptica que permite iluminar la muestra con una fuente externa de luz (no forma parte de la opción). La opción de la que se dispone trabaja en el rango Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano, ya que las partes ópticas (cuarzo de las fibras flexible y rígida) transmiten en esos rangos. Puede utilizarse en el rango de campo y



temperaturas que permiten los equipos MPMS, excepto a temperaturas superiores a 300 K debido a que algunos componentes podrían despegarse.

Las muestras, en polvo (tal es nuestro caso) o en pastilla, se colocan en un portamuestras de cuarzo que presenta una señal paramagnética de aproximadamente  $10^{-4}$  emu a 5 Tesla y 300 K. La instalación del portamuestras (el cambio de muestra) se tiene que realizar a temperatura ambiente para evitar contracciones y dilataciones excesivas de los componentes de la opción.

### Instalación: descripción del portamuestras.

La fibra de la opción consta de dos partes: una fibra óptica flexible de unos 2 m y una fibra óptica rígida. La fibra óptica flexible se conecta por un lado a la fuente de luz y por el otro a la fibra óptica rígida. La fibra óptica rígida está dentro de la varilla de transporte y baja, pasando por el final de la varilla de transporte, hasta el centro del tubo portamuestras. Podemos comprobar todo esto gráficamente en la Figura 2.5.

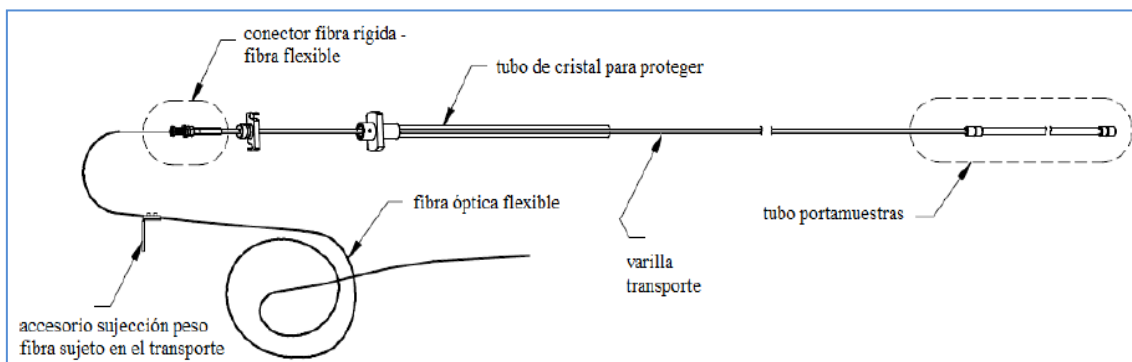


Figura 2.5 Varilla de la opción FOSH.

El tubo portamuestras de cuarzo va roscado al final de la varilla de transporte y protege la fibra óptica rígida, que lo atraviesa y llega hasta aproximadamente el centro del tubo, donde va alojado el portamuestras. A continuación, y hasta el final del tubo portamuestras, se aloja un cilindro de cuarzo que rellena el tubo para hacer el portamuestras simétrico. Veamos la Figura 2.6.

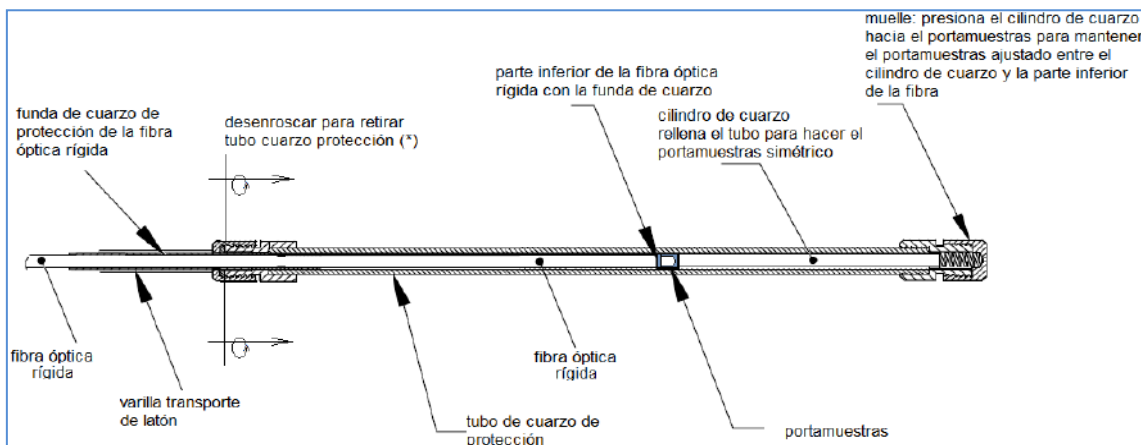


Figura 2.6 Tubo portamuestras de la opción FOSH.

El portamuestras queda sujeto, para evitar que se mueva durante la medida, por un muelle ubicado en la parte inferior del tubo de cuarzo, que presiona el cilindro de cuarzo hacia la fibra óptica sin llegar a tocarla, contactando únicamente con la funda de cuarzo que la protege. El portamuestras y su tapa son de cuarzo, con una cavidad interna de dimensiones 1.6 mm de diámetro interior y 1.6 mm de altura, como podemos comprobar en la Figura 2.7.

### Complementos a la opción FOSH: fuente luminosa y filtros.

En este trabajo estas medidas se han realizado iluminando las muestras con una fuente externa de luz constituida por una lámpara de arco de Xe modelo HAMAMATSU<sup>[11]</sup> con una potencia de 75 W. El espectro de emisión característico de estas lámparas es amplio, continuo y uniforme, sobretudo en la región del visible (Figura 2.8). Por este motivo para poder trabajar dentro de un rango adecuado se utilizan filtros SPF (Short Pass Filter) y LPF (Long Pass Filter) que permiten transmitir longitudes de onda menores a 400 nm y superiores a 1000 nm.

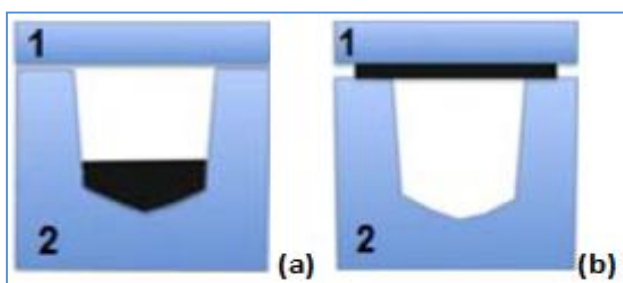


Figura 2.7 Portamuestras de la opción FOSH con una muestra en polvo (a) y en pastilla (b).

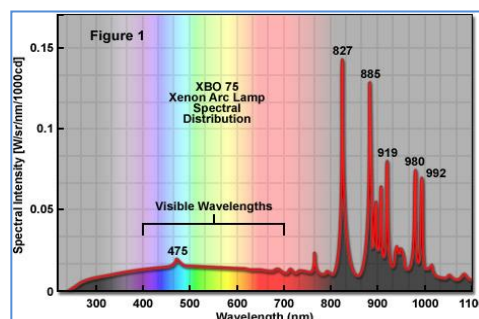


Figura 2.8 Espectro de emisión de una lámpara de arco de Xe.



## 3. Fundamentos teóricos.

### 3.1 FUNDAMENTOS OPERATIVOS DE LA PUERTA $\sqrt{\text{SWAP}}$ .

Las propiedades físicas del complejo trinuclear CuEuCu que se estudian en este trabajo de cara a su potencial empleo como puerta lógica  $\sqrt{\text{SWAP}}$  no se entienden sin una introducción de su comportamiento cuántico. Recordemos lo que ya se mencionó en el capítulo 1: la  $\sqrt{\text{SWAP}}$  constituye un modelo de puerta cuántica universal de dos qubit donde el estado inicial  $|a, b\rangle$  (con  $|a\rangle$  y  $|b\rangle$  siendo  $|0\rangle$  o  $|1\rangle$  y diferentes) se convierte en una superposición  $\left[ \frac{(|a,b\rangle + i|a,b\rangle)}{(1+i)} \right]$ . Veamos esto más en detalle.

La puerta lógica  $\sqrt{\text{SWAP}}$  es una puerta cuántica reversible.<sup>[1]</sup> Esto significa que siempre hay una sola entrada asociada con una única salida y viceversa. Por ello las puertas lógicas reversibles nunca borran ninguna información cuando actúan, y por consiguiente, la operación computacional en una lógica reversible se puede correr hacia adelante hasta que al obtener una respuesta, una vez copiada ésta, puede deshacerse para recuperar toda la energía gastada exceptuando la pequeña cantidad empleada para copiar la respuesta en el punto medio del proceso. Una ventaja de esta reversibilidad sería la supresión de calor no deseado producto de la ejecución de las operaciones computacionales en las puertas lógicas irreversibles.

La puerta lógica  $\sqrt{\text{SWAP}}$  requiere que los espines de ambos qubits exhiban un débil acoplamiento antiferromagnético de tipo Heisenberg que pueda ser controlado a voluntad durante el intervalo de tiempo deseado (tiempo de puerta), con la finalidad de permitir al sistema evolucionar mecano-cuánticamente para someter al estado inicial a la transformación dictada por esta operación. Es decir, para poder llevar a cabo esta operación es necesario que los qubits de la puerta  $\sqrt{\text{SWAP}}$  muestren estados entrelazados durante el desarrollo de la misma.

Podemos ilustrar este último párrafo a través de un ejemplo concreto directamente relacionado con el estudio desarrollado en este trabajo. Supongamos dos iones metálicos paramagnéticos imbuídos en un ligando orgánico. Su paramagnetismo es consecuencia del electrón desapareado que cada uno de ellos contiene. Una posible forma de controlar el acoplamiento entre los qubits que transmite un átomo situado entre ambos es modificando el estado electrónico de éste mediante la activación de un impulso lumínico de duración controlada.

Empleando el formalismo cuántico el hamiltoniano de la interacción en función del tiempo puede escribirse como:

$$\mathcal{H}(t) = J(t)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (1)$$

donde:

- $\vec{S}_1$  y  $\vec{S}_2$  son los espines de los átomos identificados como qubit 1 y qubit 2.

- $J$  es la integral de canje que cumple: 
$$\begin{cases} J(t) = 0 & \text{si } t < t_0; t > t_0 + \Delta t \\ J(t) < 0 & \text{si } t_0 < t < t_0 + \Delta t \end{cases}$$
 (el valor negativo de  $J$  es debido al acoplamiento antiferromagnético).

Gráficamente:

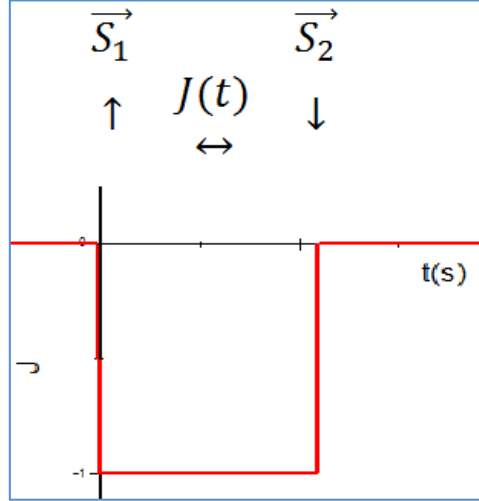


Figura 3.1 Interacción magnética entre qubits en función del tiempo en una puerta  $\sqrt{\text{SWAP}}$ .

En primer lugar, análogamente al caso que aquí se estudia, suponemos cada qubit constituido por un espín efectivo  $S = \frac{1}{2}$ . De esta forma los estados accesibles en cada uno son  $m_S = \frac{1}{2}$  (también denotado por  $|1\rangle$  o  $|\downarrow\rangle$ ), y  $m_S = -\frac{1}{2}$  (también denotado por  $|0\rangle$  o  $|\uparrow\rangle$ ), de forma que los subíndices que acompañen a cada estado harán referencia al qubit con el que se asocian; 1 o 2.

Llevar a cabo la operación lógica implica una serie de condiciones iniciales, dos a destacar. La primera es que cada qubit se encuentre en un estado definido nunca siendo el mismo en ambos qubits, lo que significa que el autovalor de la proyección en Z del espín total del sistema es nulo en cualquier caso. La otra condición es la ausencia de interacciones ente los qubits que provoquen cualquier tipo de entrelazamiento entre sus respectivos estados. Así el estado inicial del sistema fruto de una interacción magnética inexistente entre ambos qubits consiste en un producto tensorial de los estados de cada qubit que de manera indistinta puede ser:

$$|\psi_{\text{inicial}}\rangle = |\uparrow, \downarrow\rangle = |\uparrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2 \Rightarrow m_{S_{\text{total}}} = m_{S_1} + m_{S_2} = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0 \quad (2.1)$$

$$|\psi_{\text{inicial}}\rangle = |\downarrow, \uparrow\rangle = |\downarrow\rangle_1 \otimes |\uparrow\rangle_2 \Rightarrow m_{S_{\text{total}}} = m_{S_1} + m_{S_2} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \quad (2.2)$$

El instante  $t = t_0$  en el que se activa la interacción entre ambos qubits el sistema comienza a evolucionar según el hamiltoniano de tipo Heisenberg de la ecuación (1). De esta forma aparece un acoplamiento entre los espines totales de ambos qubits generando dos estados de espín total en el sistema acoplado,  $S = \frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 1$  y  $0$ , que deben conservar  $m_{S_{\text{total}}} = 0$ .

Esto significa que los posibles estados iniciales ahora no constituyen autoestados del hamiltoniano. Los autoestados son sus superposiciones lineales simétrica y antisimétrica:

$$|s = 1, m_s = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle + |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle] \quad (3.1)$$

$$|s = 0, m_s = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle - |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle] \quad (3.2)$$

La evolución temporal de la función de onda permite completar la situación estacionaria dando cuenta de las múltiples superposiciones que pueden realizarse en función de las necesidades computacionales controlando el tiempo que la interacción permanece encendida. La resolución en la elección de una u otra superposición cuántica viene dada por la resolución alcanzable en el encendido y apagado de la interacción, que en el caso de iluminación mediante láser es del orden de los femtosegundos. Podemos contemplar en un sistema concreto la superposición de estados que resulta del acoplamiento entre espines partiendo arbitrariamente de uno de los estado iniciales propuestos:

$$|\psi_{inicial}\rangle = |\uparrow, \downarrow\rangle = |\uparrow\rangle_1 \otimes |\downarrow\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[|s = 1, m_s = 0\rangle + |s = 0, m_s = 0\rangle] \quad (4)$$

La evolución mecano-cuántica de la función de ondas del sistema cuando la interacción Heisenberg entre ambos qubits está encendida será:

$$si \begin{cases} \varepsilon_0 = 0 \\ \varepsilon_1 = J \end{cases} \Rightarrow \psi(t) = [|\uparrow\rangle|\downarrow\rangle(e^{-iJt/\hbar} + 1) + |\downarrow\rangle|\uparrow\rangle(e^{-iJt/\hbar} - 1)] \quad (5)$$

Tal y como requiere la lógica de la puerta  $\sqrt{\text{SWAP}}$  la ecuación (5) es una combinación lineal del estado inicial y su inverso donde la variable tiempo controla la superposición entre ambos estados. De esta forma la elección de una u otra superposición dependerá del tiempo que la interacción entre ambos qubits permanezca encendida.

### 3.2 DEFINICIÓN DEL HAMILTONIANO DE DOS ESPINES ACOPLADOS.

De las tres moléculas llevadas a estudio aquélla cuyos niveles de energía vamos analizar es la constituida por el trímero CuEuCu, con dos átomos de Cu y uno de Eu. El átomo de Eu, en su calidad de interruptor, sólo va a activar la interacción de Heisenberg entre los átomos de Cu de forma que no va a contribuir al hamiltoniano del sistema.

El hamiltoniano propuesto para explicar el sistema contiene dos contribuciones diferentes. La primera da cuenta de la interacción entre los espines electrónicos y un campo magnético externo que modifica los niveles energéticos de los mismos, contenida en el término denominado por hamiltoniano de interacción Zeeman:

$$\mathcal{H}_{Zeeman} = -g\mu_B \vec{H}(\vec{S}_1 + \vec{S}_2) \quad (6)$$

donde  $g$  es la constante Zeeman,  $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-21} [erg/G]$  es el magnetón de Bohr,  $\vec{H}$  es el campo magnético aplicado y  $\vec{S}_1, \vec{S}_2$  los espines de ambos qubits.

La segunda explica la interacción de canje magnético que tiene lugar entre los átomos de Cu en el trímero, y que se modeliza en el hamiltoniano de intercambio tipo Heisenberg:

$$\mathcal{H}_{exch} = -J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (7)$$

donde  $J$  es la constante de intercambio entre los espines y  $\vec{S}_1$  y  $\vec{S}_2$  son los espines de ambos qubits.

La suma de todas las contribuciones nos permite obtener el hamiltoniano total del sistema a partir del cual obtenemos sus niveles de energía:

$$\mathcal{H}_{total} = -g\mu_B\vec{H}(\vec{S}_1 + \vec{S}_2) - J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (8)$$

Otra forma de expresar este hamiltoniano teniendo en cuenta que el campo magnético está orientado en la dirección del eje Z es:

$$\mathcal{H} = -g\mu_B H S_Z - \frac{J}{2}(S^2 - S_1^2 - S_2^2) \quad (9)$$

Vemos que este operador es diagonal en la base de autoestados  $|S_1, S_2, S, S_Z\rangle$ , donde  $S_1 = \frac{1}{2}$  y  $S_2 = \frac{1}{2}$  son los espines de los átomos de Cu y S y  $S_Z$  son, respectivamente, el espín resultante del acoplo de  $S_1$  y  $S_2$ ,  $S = \frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 1, 0$  y sus posibles proyecciones sobre el eje Z. Asumiendo que  $J$  absorbe las unidades de  $\hbar$  y es isótropa, los niveles energéticos del sistema quedan de la forma general:

$$E_S = -g\mu_B H S_Z - \frac{J}{2}\left[S(S+1) - \frac{3}{2}\right] \quad (10)$$

De forma que los cuatro posibles niveles de energía son:

$$E_{S=1, S_Z=1} = -\frac{J}{4} - g\mu_B H \quad (11.1)$$

$$E_{S=1, S_Z=0} = -\frac{J}{4} \quad (11.2)$$

$$E_{S=1, S_Z=-1} = -\frac{J}{4} + g\mu_B H \quad (11.3)$$

$$E_{S=0} = \frac{3J}{4} \quad (11.4)$$

Vemos que el estado  $S = 0$  constituye un singlete con función de onda de espín antisimétrica, mientras que  $S = 1$  es un estado simétrico que se encuentra triplemente degenerado. Esta degeneración se rompe gracias al desdoblamiento de los niveles de energía del triplete,  $S = 1$ , al aplicar un campo magnético externo  $\vec{H}$  tal y como podemos apreciar en la siguiente figura:

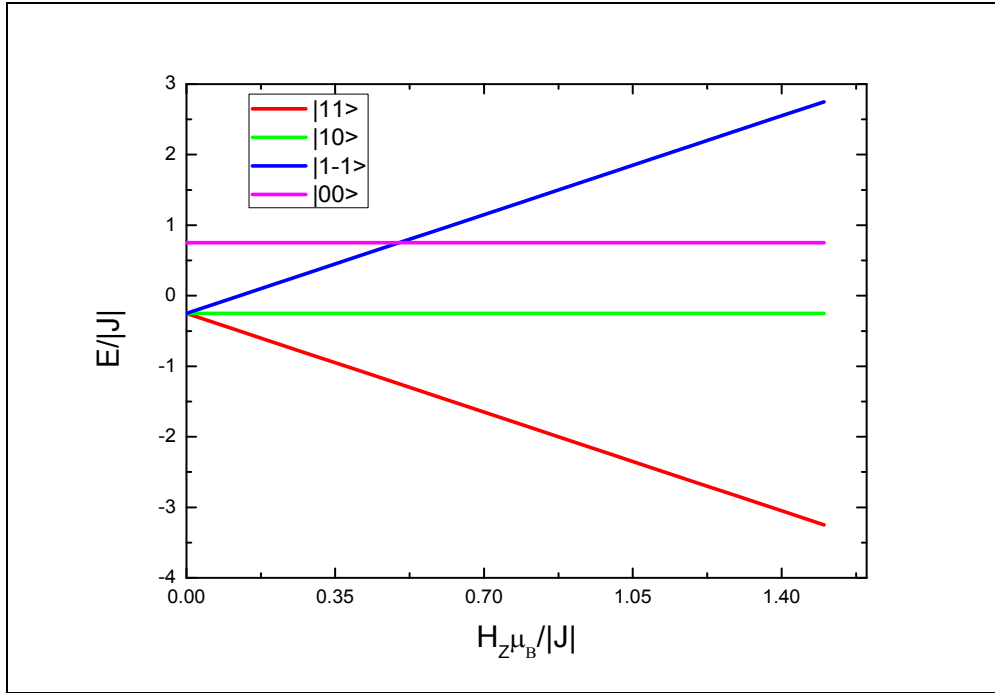


Figura 3.2 Esquema de niveles de energía correspondiente al hamiltoniano de la ecuación (8) con  $J$  en valor absoluto. (Canje ferromagnético).

### 3.3 CÁLCULO DE LA FUNCIÓN DE PARTICIÓN Y LAS MAGNITUDES FÍSICAS.

Para calcular las magnitudes físicas partimos de los cuatro posibles niveles energéticos obtenidos. Durante todo el proceso el número de partículas permanece constante siendo la energía la variable fluctuante, razón por la que empleamos una estadística basada en el formalismo canónico. En primer lugar la función de partición del sistema vendrá dada por:

$$Z = \sum_{n=1}^4 e^{-\beta E_n} \quad (12)$$

donde  $E_n$  es cada uno de los cuatro niveles de energía, y  $1/K_B T$  ( $K_B = 1.38 \cdot 10^{-16} [\text{erg}/K]$ ).

Desarrollando el cálculo obtenemos:

$$Z = e^{\beta(\frac{J}{4} + g\mu_B H)} + e^{\beta(\frac{J}{4})} + e^{\beta(\frac{J}{4} - g\mu_B H)} + e^{-\beta(\frac{3J}{4})} \quad (13)$$

Conocida la función de partición podemos calcular según la colectividad canónica la energía del sistema. Ésta vendrá dada por:

$$U = \langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \sum_{n=1}^4 E_n e^{-\beta E_n} \quad (14)$$

A continuación obtenemos la capacidad calorífica molar derivando la energía interna en función de la temperatura y dividiendo por la constante universal de los gases ideales, R. El resultado responde al teorema de fluctuación-disipación.<sup>[12]</sup>

$$\frac{c_P}{R} = \frac{c_P}{N_A K_B} = \frac{1}{K_B} \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial u}{\partial \beta} = -\frac{\beta}{T} \left( \frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 - \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \right) = \beta^2 (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (15)$$

Desarrollando los promedios energéticos a su expresión analítica:

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle_T = \frac{1}{Z} & \left[ \left( \frac{J}{4} + g\mu_B H \right)^2 e^{\beta(\frac{J}{4} + g\mu_B H)} + \left( \frac{J}{4} \right)^2 e^{\beta(\frac{J}{4})} + \left( -\frac{J}{4} + g\mu_B H \right)^2 e^{\beta(\frac{J}{4} - g\mu_B H)} \right. \\ & \left. + \left( \frac{3J}{4} \right)^2 e^{-\beta(\frac{3J}{4})} \right] \end{aligned} \quad (16.1)$$

$$\begin{aligned} \langle E \rangle_T^2 = \frac{1}{Z^2} & \left[ -\left( \frac{J}{4} + g\mu_B H \right) e^{\beta(\frac{J}{4} + g\mu_B H)} - \frac{J}{4} e^{\beta(\frac{J}{4})} + \left( -\frac{J}{4} + g\mu_B H \right) e^{\beta(\frac{J}{4} - g\mu_B H)} \right. \\ & \left. + \frac{3J}{4} e^{-\beta(\frac{3J}{4})} \right]^2 \end{aligned} \quad (16.2)$$

Para el caso de la imanación tenemos que:

$$M = K_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial H} \Big|_T = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial H} = \frac{1}{Z} \sum_n \langle n | g\mu_B S_Z | n \rangle e^{-\beta E_n} \quad (17)$$

Derivando esta magnitud respecto del campo magnético obtenemos la susceptibilidad:

$$\begin{aligned} \chi = \frac{\partial M}{\partial H} &= \frac{1}{\beta} \left( -\frac{1}{Z^2} \left( \frac{\partial Z}{\partial H} \right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial H^2} \right) \\ &= \frac{\beta}{Z^2} \left[ \left( Z \sum_n (\langle n | g\mu_B S_Z | n \rangle)^2 e^{-\beta E_n} \right) - \left( \sum_n \langle n | g\mu_B S_Z | n \rangle e^{-\beta E_n} \right)^2 \right] \\ &= \beta (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) \end{aligned} \quad (18)$$

Operando llegamos a la expresión analítica empleada en nuestro estudio:

$$\begin{aligned} \chi = \frac{\beta g^2 \mu_B^2}{Z^2} & \left[ \left( e^{\beta(\frac{J}{4} + g\mu_B H)} - e^{\beta(\frac{J}{4} - g\mu_B H)} \right) \left( e^{\beta(\frac{J}{4} - g\mu_B H)} - e^{\beta(\frac{J}{4} + g\mu_B H)} \right) \right. \\ & \left. + \left( e^{\beta(\frac{J}{4} - g\mu_B H)} + e^{\beta(\frac{J}{4} + g\mu_B H)} \right) Z \right] \end{aligned} \quad (19)$$



La expresión para la susceptibilidad paramagnética calculada no es la más general que a tal efecto se puede calcular. Permite explicar las contribuciones a la misma observadas en el CuLaCu, pero no concuerda con los resultados del ZnEuZn. Para ello hemos de recurrir a un cálculo más general donde se aplica teoría de perturbaciones.

### 3.4 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA GENERALIZADA Y PARAMAGNETISMO DE VAN VLECK.<sup>[13],[14],[15]</sup>

El origen de este paramagnetismo se encuentra en el desarrollo perturbativo que representa la verdadera energía de un nivel en presencia de un campo  $H$ . Las sucesivas potencias del campo quedan de la forma:

$$E_n = E_{0n} + E_1 H + E_2 H^2 + \dots \quad (22)$$

La novedad con respecto a la anterior susceptibilidad reside en que ahora consideramos no sólo el término lineal del desarrollo perturbativo, sino también el cuadrático. Esta nueva consideración nos lleva tras una serie de cálculos matemáticos a una nueva expresión para la susceptibilidad más general:

$$\chi = \frac{1}{\sum_n e^{-\beta E_{0n}}} \sum_n \left[ \frac{|\langle n | m_Z | n \rangle|^2}{K_B T} + 2 \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n' | m_Z | n \rangle|^2}{E_{0n'} - E_{0n}} \right] e^{-\beta E_{0n}} \quad (21)$$

Cuando los niveles sobre el fundamental están suficientemente poblados el segundo término de esta ecuación da una compleja dependencia con la temperatura. Si por el contrario sólo el nivel fundamental está suficientemente poblado, fruto de un gap energético que permite considerar los sucesivos niveles muy altos en energía, la susceptibilidad puede expresarse exclusivamente mediante este segundo término:

$$\chi_{VV} = 2 \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n' | m_Z | n \rangle|^2}{E_{0n'} - E_{0n}} \quad (22)$$

donde se advierte que  $\chi$  es positiva ya que  $E_{0n'} > E_{0n}$ .

Esta susceptibilidad constituye el denominado paramagnetismo de Van Vleck, distinguible del de Curie por su débil dependencia de la temperatura. Es evidente que entre las condiciones que permiten acceder a esta susceptibilidad se incluyen bajas temperaturas, contempladas en las medidas magnéticas realizadas en este estudio.

Esta contribución es realmente importante cuando el momento angular del estado fundamental es nulo (y así su contribución el momento magnético del átomo), mientras en los estados excitados  $J$  es distinto de cero. Los estados excitados pueden entonces inducir momento en el estado fundamental por polarización o distorsión de la función de onda  $\Psi_n$ .

Tal es el caso del ión  $\text{Eu}^{3+}$  que a modo de interruptor aquí se estudia. Los niveles  $J$  de este ión son de gran interés puesto que su estado fundamental es el singlete  $^7F_0$  con lo que el momento angular asociado a este nivel es nulo. Hay entonces en el ión momento magnético

sólo debido a la mezcla cuántica, inducida por el campo, de los estados excitados con el fundamental.

El desarrollo más general que se puede hacer de la ecuación (21) conduce a la expresión más general que encontramos para la susceptibilidad, y que será empleada en el análisis del átomo de Eu:

$$\chi = \frac{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) e^{-\beta E_J} \left[ \frac{(g_J \mu_B)^2 J(J+1)}{3K_B T} + \alpha_J \right]}{\sum_J (2J+1) e^{-\beta E_J}} \quad (23)$$

donde:

$$\alpha_J = \mu_B^2 \left\{ \frac{[J^2 - (L-S)^2][(L+S+1)^2 - J^2]}{6J(2J+1)(E_{J-1} - E_J)} + \frac{[(J+1)^2 - (L-S)^2][(L+S+1)^2 - (J+1)^2]}{6(J+1)(2J+1)(E_{J+1} - E_J)} \right\} \quad (24)$$

Si consideramos la mezcla cuántica principalmente entre el nivel fundamental y el primer excitado, el sumatorio de la ecuación (23) se extiende a  $J=0$  y  $J=1$ . Sabiendo que los números cuánticos orbitales del Eu en su estado fundamental son  $L=3$  y  $S=3$ , la ecuación (23) se transforma en nuestro caso concreto a:

$$\chi = \frac{\mu_B^2}{1+3e^{-\beta E_1}} \left\{ \frac{8}{E_1} + \frac{9}{2} \frac{e^{-\beta E_1}}{K_B T} + e^{-\beta E_1} \left[ \frac{15}{E_2 - E_1} - \frac{8}{E_1} \right] \right\} \quad (25)$$

## 4. Estudio de las propiedades magnéticas en ausencia de luz: interruptor “apagado”.

### 4.1 ZnEuZn.

Comenzamos el estudio del paramagnetismo de las muestras bulk en oscuridad con el complejo ZnEuZn. Como anteriormente hemos mencionado la estructura genérica de este trímero es idéntica a la de los otros dos a estudiar. En todos ellos encontramos dos átomos metálicos y uno perteneciente al grupo de los lantánidos, embebidos todos ellos en el ligando  $H_2L$ . Este ligando constituye una estructura basada en C, O e H cuyos átomos manifiestan un comportamiento diamagnético en presencia de un campo magnético externo, cuestión que de aquí en lo siguiente ha sido considerada y tratada.<sup>[16]</sup>

Volviendo al compuesto en estudio, los átomos de Zn poseen una configuración electrónica completamente cerrada por lo que tanto su espín como su momento magnético electrónico serán nulos. Esto reduce las contribuciones paramagnéticas de la muestra al átomo de Eu. Esperamos que la susceptibilidad magnética de este elemento no siga una dependencia del tipo  $1/T$ , propia de la ley de Curie, sino que a baja temperatura  $\chi$  permanezca constante como predice la teoría generalizada de la susceptibilidad de Van Vleck (ecuación (25)).

Para comprobar si el complejo ZnEuZn se comporta como un paramagneto de Van Vleck en primer lugar estudiamos la curva de imanación frente a campo. En la Figura 4.1 observamos que la imanación aumenta linealmente con el campo independientemente de la temperatura a la que se ha realizado la medida. Las cuatro rectas superpuestas se han obtenido en un rango de bajas temperaturas y confirman el modelo paramagnético de Van Vleck en el compuesto de ZnEuZn.

Otra forma de corroborar el paramagnetismo de Van Vleck que exhibe el ZnEuZn es observar la curva  $\chi T$  frente a temperatura (Figura 4.2). En ella advertimos una clara dependencia lineal entre ambas magnitudes en todo el rango de temperaturas tanto para las medidas en ac como en dc.

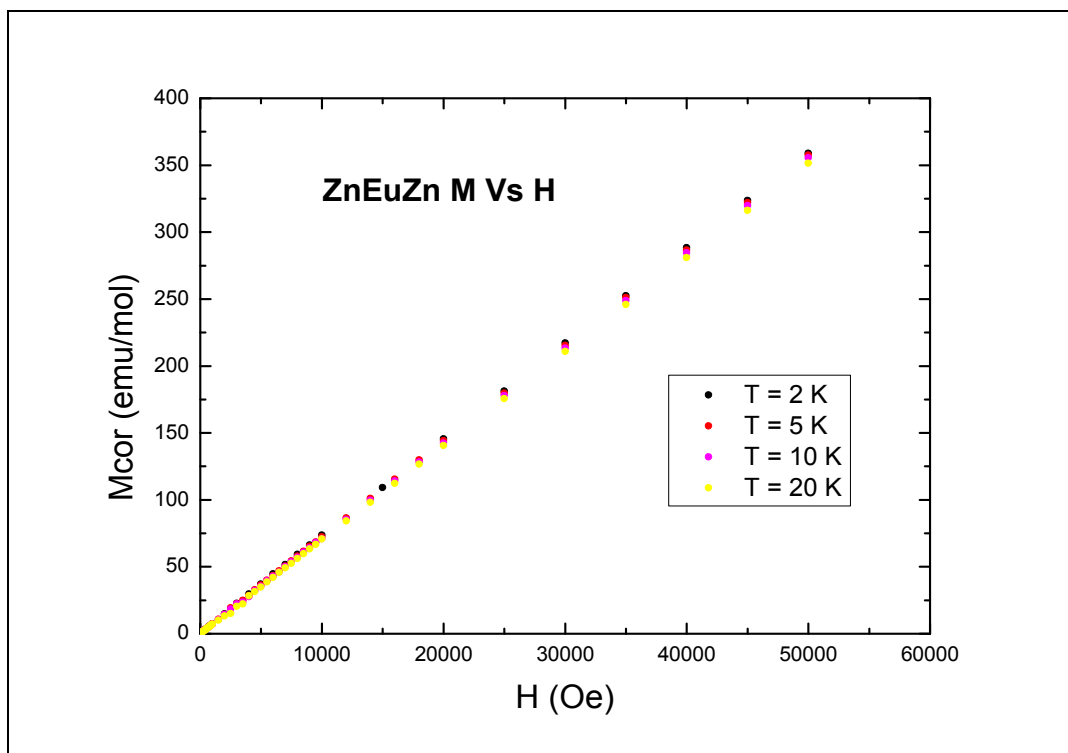


Figura 4.1 Imanación del ZnEuZn en función del campo magnético aplicado para diferentes temperaturas.

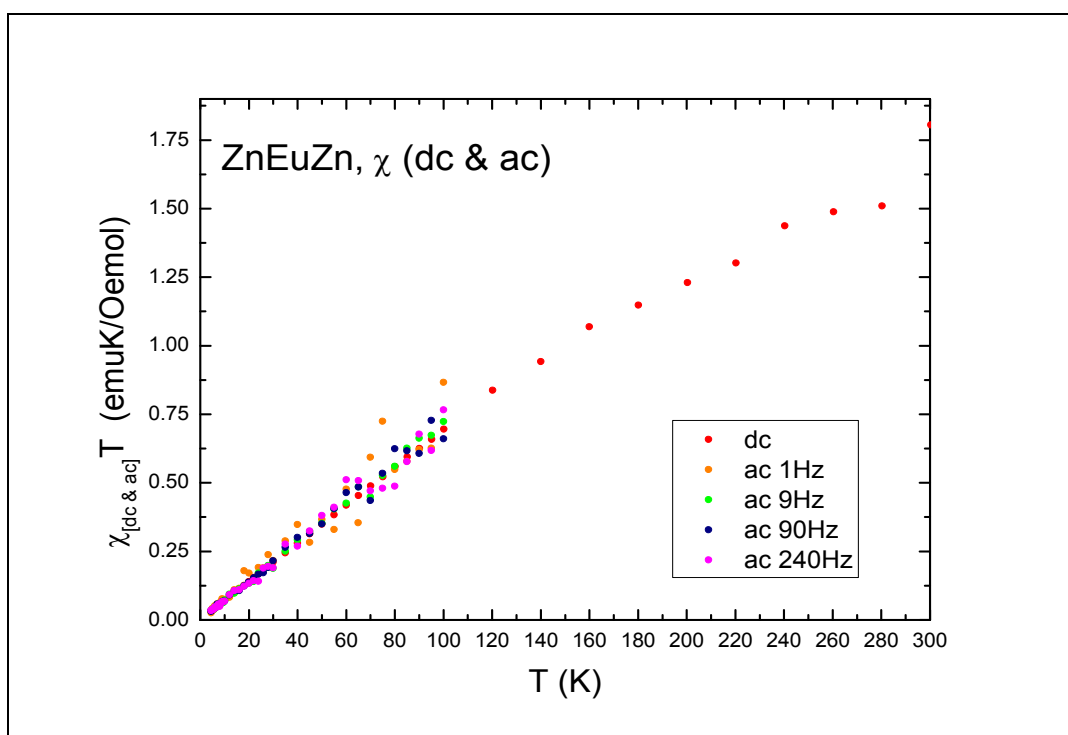


Figura 4.2 Susceptibilidad magnética del ZnEuZn en función de la temperatura.

Es a través de esta misma relación de magnitudes como determinamos los niveles energéticos del primer y segundo excitado en el ión  $\text{Eu}^{3+}$  suponiendo el fundamental de energía nula. Para ello recurrimos a la ecuación (25) tratando de obtener el mejor compromiso entre medida experimental y teoría. Prueba de la calidad de este ajuste es la Figura 4.3, donde los valores energéticos seleccionados para los dos primeros niveles excitados son:

$$E_1 = 425 \text{ K} \quad E_2 = 1000 \text{ K}$$

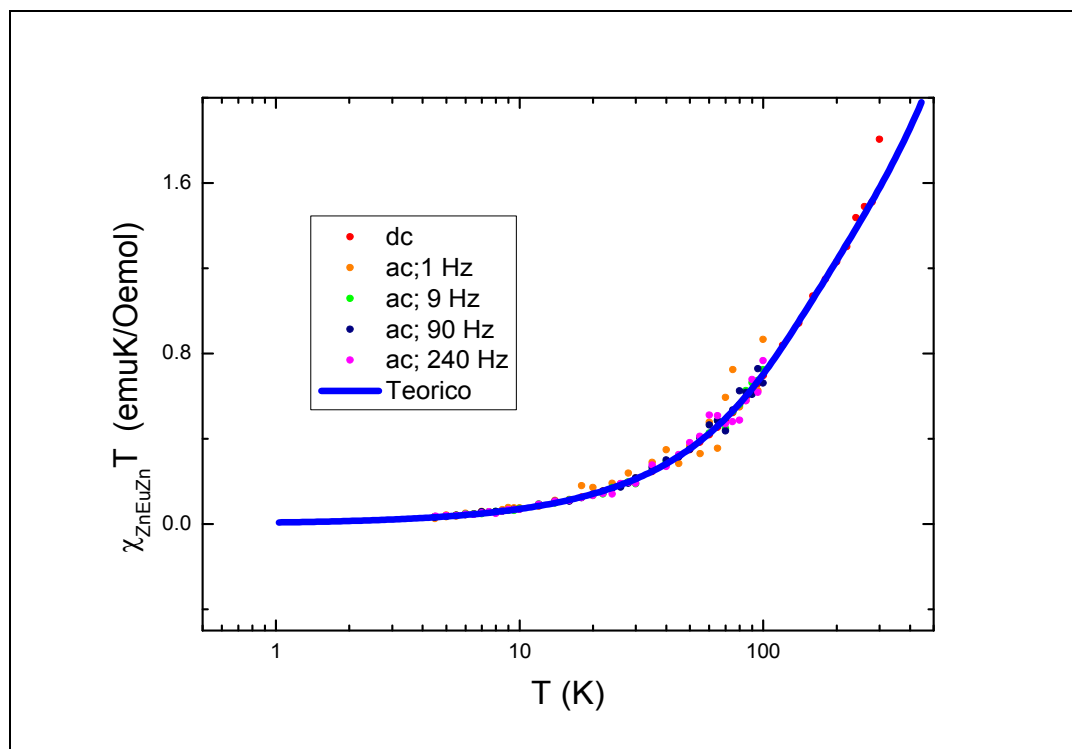


Figura 4.3 Susceptibilidad magnética del ZnEuZn en función de la temperatura. La curva azul corresponde al ajuste de la ecuación (25) para  $E_1 = 425 \text{ K}$  y  $E_2 = 1000 \text{ K}$ .

## 4.2 CuLaCu.

Este estudio continúa con el compuesto de CuLaCu. El átomo de La no contribuye al magnetismo de la muestra. Asimismo, tampoco media apreciablemente en la interacción entre ambos qubits, reduciendo el estudio magnético del complejo a las contribuciones de los dos átomos de Cu. Cada átomo de Cu tiene un espín efectivo  $s = 1/2$  constituyendo el complejo un sistema de dos espines cuyas propiedades, en condiciones oscuridad y a bajas temperaturas, tratamos de verificar.

El acoplo entre ambos espines resultaría en un sistema de espín total  $S = \frac{1}{2} \otimes \frac{1}{2} = 1,0$  con sus correspondientes proyecciones sobre Z. Por lo tanto el comportamiento magnético de este sistema podría describirse partiendo del hamiltoniano (8) del capítulo 3, usando las expresiones para la imanación, susceptibilidad y calor específico que se han derivado en dicho capítulo.

La ausencia de anisotropía en este sistema nos permite determinar de forma directa, a partir de experimentos de susceptibilidad magnética y capacidad calorífica, las propiedades que estudiamos en el complejo: la naturaleza de la interacción de canje entre los átomos de Cu,  $J$ , y el factor de Landé efectivo para los espines de Cu.

Una primera aproximación al valor de  $g_{Cu}$  puede realizarse mediante la curva de imanación frente a campo. En la Figura 4.4 se observa cómo la imanación tiende a crecer a medida que aumenta el campo hasta que llega un momento en que se satura. La curva de imanación obtenida a la temperatura más baja permite a través de un ajuste de la imanación de Brillouin al punto de la curva más próximo a la saturación obtener esta primera estimación sobre el valor de  $g_{Cu}$ . La imanación de un sistema de acuerdo a la ley de Brillouin viene dada por:

$$M = N_A g \mu_B J B_J(x) \quad (26)$$

donde  $B_J(x)$  es la función de Brillouin, y  $x = \frac{g \mu_B J H}{K_B T}$ .

Como en este caso la contribución al paramagnetismo de la muestra proviene de los átomos de Cu, aquí tendremos  $J = S = 1/2$ , de forma que la función de Brillouin y la imanación correspondiente serán en el CuLaCu:

$$B_{J=\frac{1}{2}}\left(\frac{g_{Cu} \mu_B J H}{K_B T}\right) = \tanh\left(\frac{g_{Cu} \mu_B H}{2 K_B T}\right) \quad (27)$$

Por lo tanto:

$$M = N_A g_{Cu} \mu_B \tanh\left(\frac{g_{Cu} \mu_B H}{2 K_B T}\right) \quad (28)$$

El valor tomado para el factor de Landé es  $g_{Cu} = 2.22$ . El buen acuerdo entre la curva de imanación de Brillouin y los resultados experimentales se observa en la Figura 4.4, donde también contemplamos una clara dependencia de la imanación con la temperatura de la muestra.

En la Figura 4.5 se muestran las medidas en CuLaCu de susceptibilidad magnética ac y dc. A altas temperaturas el trímero se comporta como un sistema paramagnético de dos espines idénticos (los de ambos iones de Cu, con  $s = 1/2$ ) en el que la susceptibilidad es constante y sigue la ley de Curie, en cuyo cálculo se ha empleado el valor estimado de  $g_{Cu}$ :

$$\chi T_{Curie} = 2 \frac{N_A g_{Cu}^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3 K_B} = 0.93 \left[ \text{emu K} / \text{Oe mol} \right] \quad (29)$$

También vemos que la susceptibilidad baja al disminuir la temperatura, lo que indica que en oscuridad aparece un acoplo antiferromagnético entre los átomos de Cu en cada trímero siendo  $J$ , por tanto, negativa.



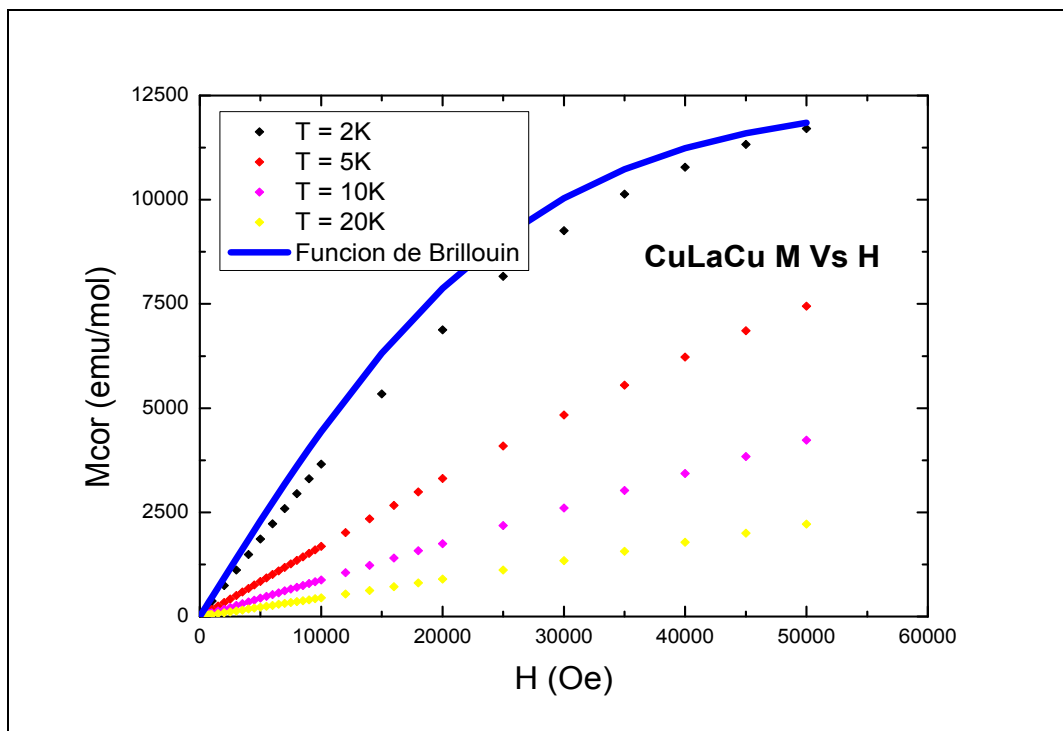


Figura 4.4 Imanación del CuLaCu en función del campo magnético aplicado para diferentes temperaturas, La línea azul indica la imanación de Brillouin para  $g_{Cu} = 2.22$ .

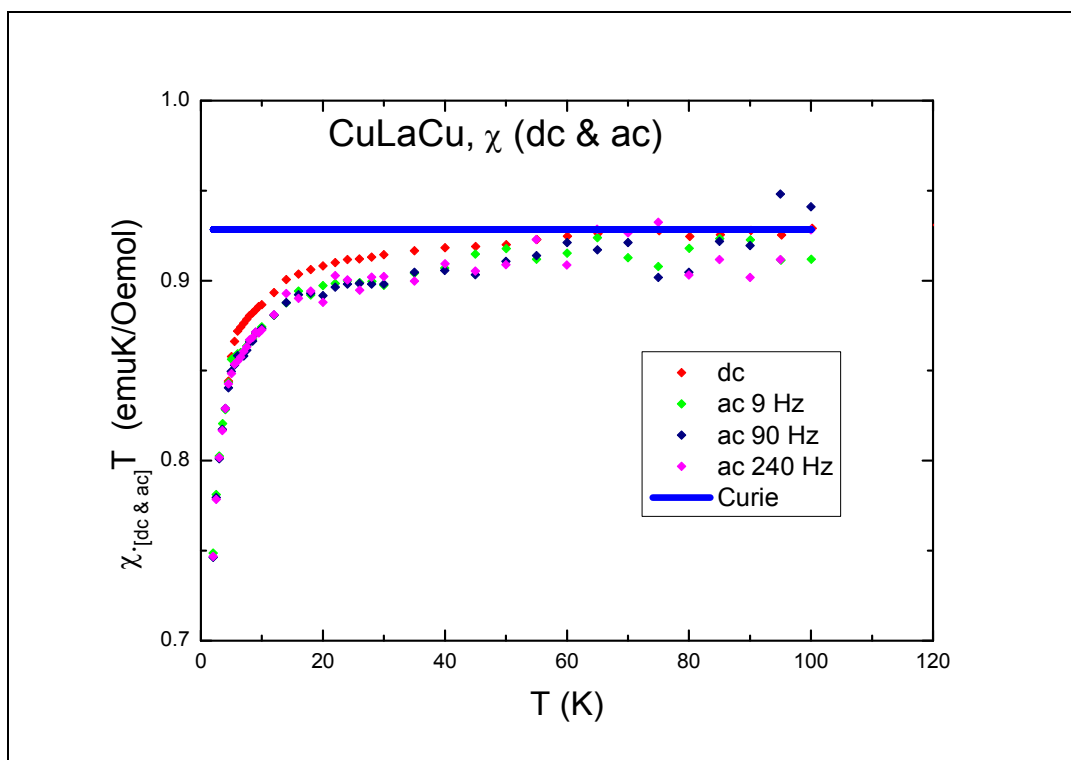


Figura 4.5 Susceptibilidad del CuLaCu en función de la temperatura. La recta azul indica el límite paramagnético correspondiente a los dos espines desacoplados.

Podemos determinar el valor de  $J$  a partir del ajuste de la expresión (19) para la susceptibilidad magnética a las medidas experimentales. La aceptable calidad del citado ajuste aparece en la Figura 4.6, donde los valores determinados para el canje y  $g_{\text{Cu}}$  en CuLaCu son respectivamente:

$$J = -1.48 \text{ K} \quad g_{\text{Cu}} = 2.22$$

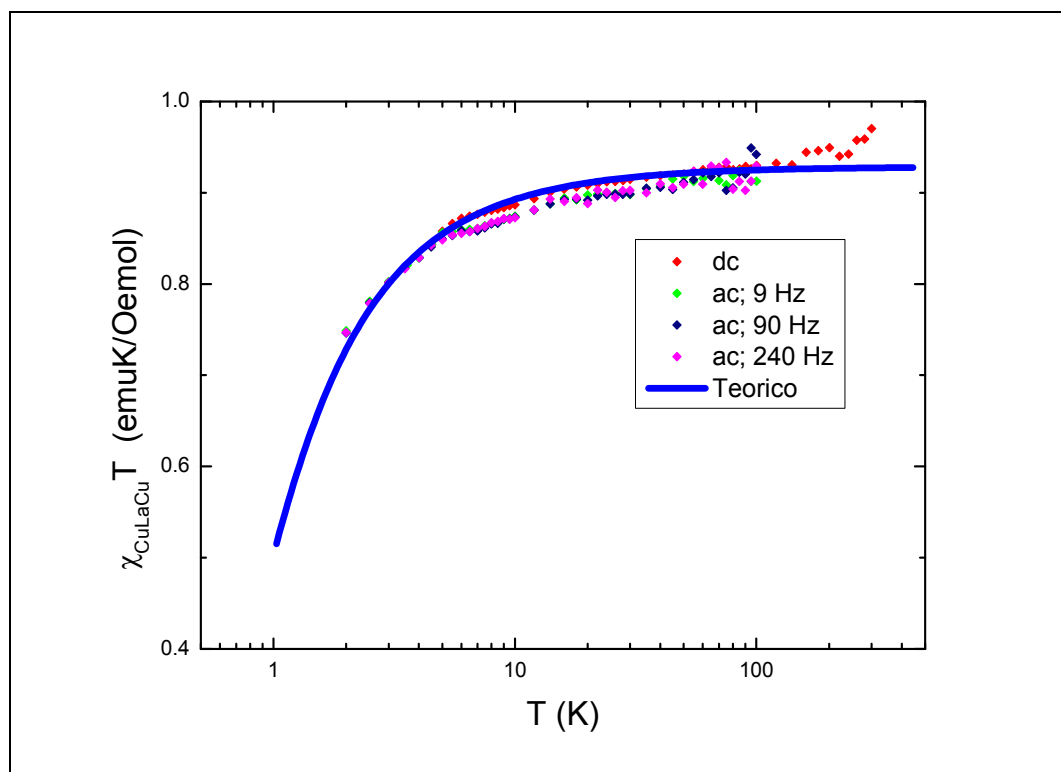


Figura 4.6 Susceptibilidad magnética del CuLaCu en función de la temperatura. La curva azul corresponde al ajuste de la ecuación (19) para  $g_{\text{Cu}} = 2.22$  y  $J = -1.48 \text{ K}$ .

La definitiva corroboración de estos valores nos la brinda la capacidad calorífica. Las medidas que de ella se han tomado pueden observarse en la Figura 4.7. Aquí la capacidad calorífica molar presenta un pico, dependiendo del campo aplicado, a una cierta baja temperatura que representa la contribución magnética de la capacidad calorífica. Esta contribución, denominada anomalía de Schottky, indica la existencia de un sistema discreto de niveles energéticos.

Con la ecuación (15) ajustada a partir de los valores  $J$  y  $g_{\text{Cu}}$  obtenidos podemos comprobar de forma definitiva su correcta determinación. En la Figura 4.7 se advierte cómo teoría y experimento aproximadamente concuerdan, especialmente en el máximo de cada curva, mejor cuanto mayor es el campo externo aplicado.

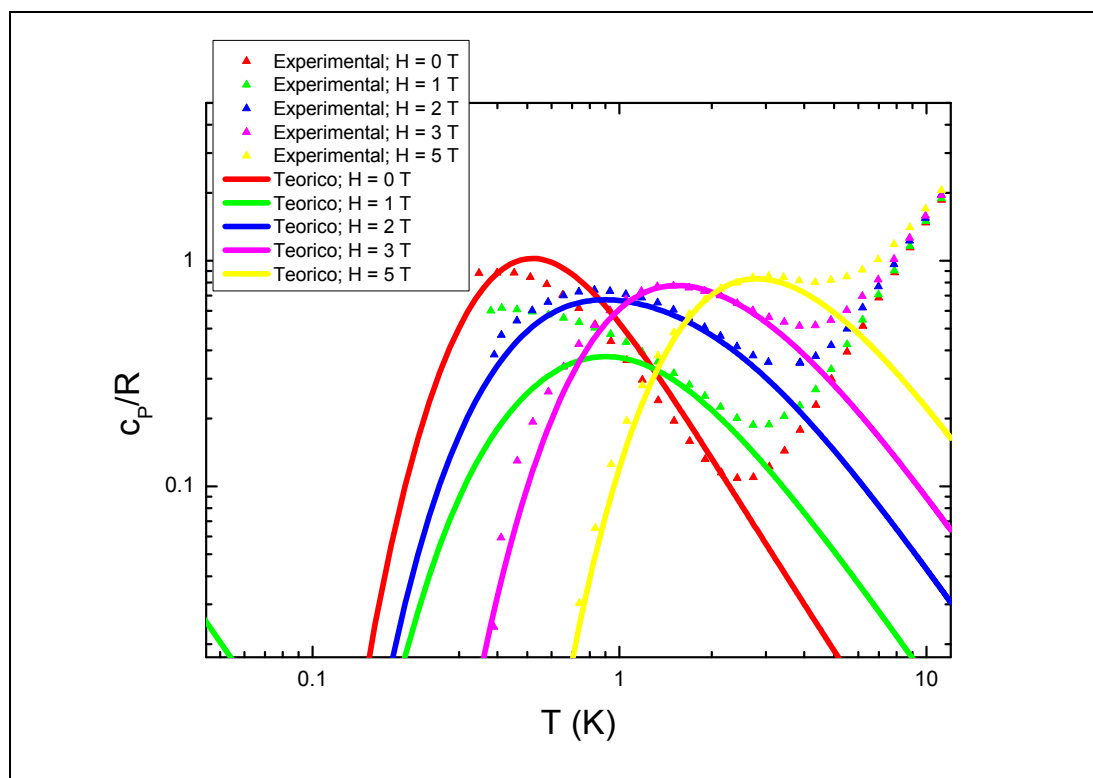


Figura 4.7 Calor específico del trímero CuLaCu para distintos campos magnéticos. Las curvas continuas corresponden al ajuste de la ecuación (15) para  $g_{\text{Cu}} = 2.22$ ,  $J = -1.48 \text{ K}$  y el campo asociado a cada curva experimental.

Todo esto nos permite concluir que, en oscuridad, existe una pequeña interacción de canje entre ambos átomos de Cu en el complejo de CuLaCu. Asimismo, confirma el modelo de Heisenberg propuesto para explicar el comportamiento de sus propiedades magnéticas. Este acoplo es un elemento no deseable a la hora de su potencial aplicación como puerta lógica  $\sqrt{\text{SWAP}}$ . Recordando los fundamentos operativos de esta puerta, las condiciones iniciales de su funcionamiento (en oscuridad) requieren de un estado que sea producto tensorial de los autoestados de cada qubit, lo que es igual a la ausencia de cualquier tipo de acoplo entre ambos qubits, situación contraria a la que hemos encontrado en el complejo CuLaCu.

### 4.3 CuEuCu.

Finalizamos el estudio de las muestras bulk en oscuridad con el complejo CuEuCu. En este caso, las contribuciones al magnetismo de la muestra que nos encontramos consisten en una superposición de las observadas en el ZnEuZn y CuLaCu. En primer lugar, contamos con el diamagnetismo asociado al ligando  $\text{H}_2\text{L}$  donde se encuentran fijados los dos átomos de Cu y el átomo de Eu. La contribución del Eu se corresponderá con el paramagnetismo de Van Vleck, mientras que en los átomos de Cu encontraremos un paramagnetismo de Curie además de una pequeña interacción de canje entre ambos.

El objetivo perseguido en el estudio de esta muestra es determinar experimentalmente la interacción de intercambio entre los átomos de Cu en este compuesto y compararla con la observada en el CuLaCu. El objetivo es determinar si el Eu, cuando no está iluminado, no añade

contribución alguna a  $J$ . A tal fin los valores de  $J$  y  $g_{\text{Cu}}$  considerados “a priori” en este estudio son idénticos a los calculados para el CuLaCu. De la misma forma las medidas en el CuEuCu se centrarán en imanación, susceptibilidad magnética y capacidad calorífica.

Podemos ver en la Figura 4.8 las curvas de imanación en función del campo aplicado a distintas temperaturas. La imanación aumenta a medida que crece el campo hasta que se satura. Suponiendo  $g_{\text{Cu}} = 2.22$  comprobamos la correcta superposición entre la curva a la menor temperatura en la región de saturación y la imanación de saturación:

$$M_{\text{sat}} = 2N_A g_{\text{Cu}} \mu_B S = 12425.5 \left[ \text{emu/mol} \right] \quad (30)$$

Las medidas de susceptibilidad están recogidas en la Figura 4.9. Lo primero que vemos es que, análogamente al CuLaCu, a medida que la temperatura disminuye la susceptibilidad magnética hace lo mismo, por lo que la interacción entre los átomos de Cu es antiferromagnética y la constante de canje  $J$  será negativa. Por otro lado, a altas temperaturas el trímero no se comporta como un sistema de espines paramagnéticos donde la susceptibilidad es constante, sino que ésta aumenta linealmente con la temperatura.

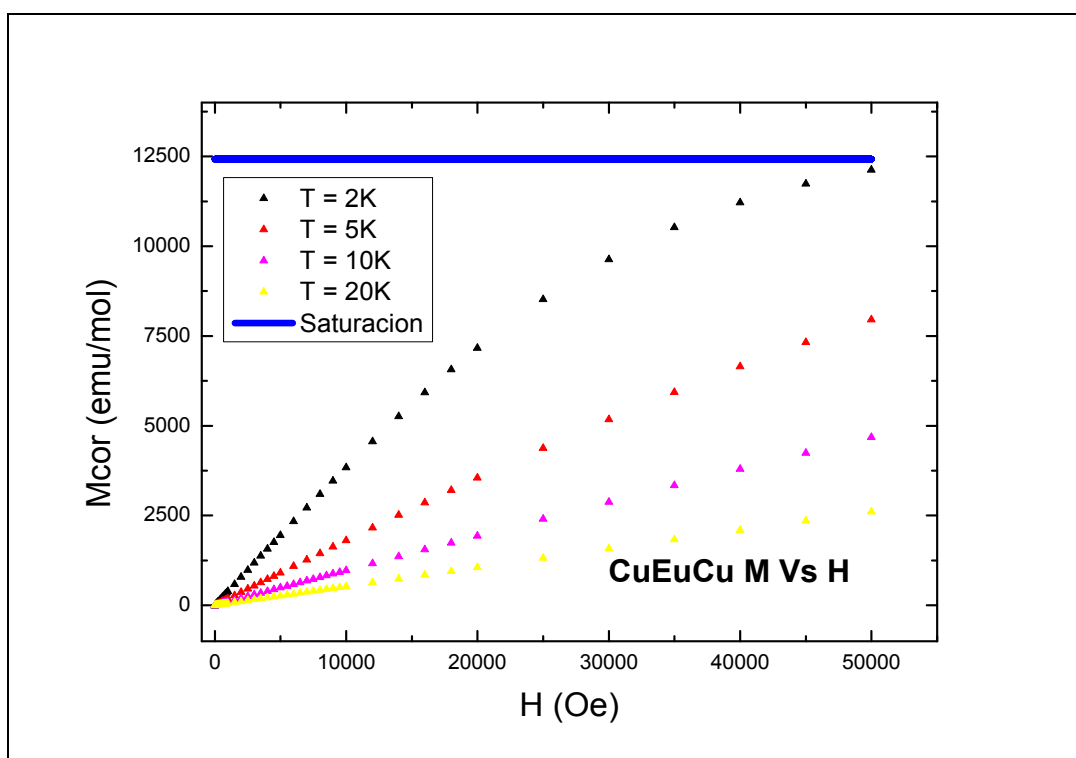


Figura 4.8 Imanación del CuEuCu en función del campo magnético aplicado para diferentes temperaturas. La recta azul indica la imanación de saturación para  $g_{\text{Cu}} = 2.22$ .

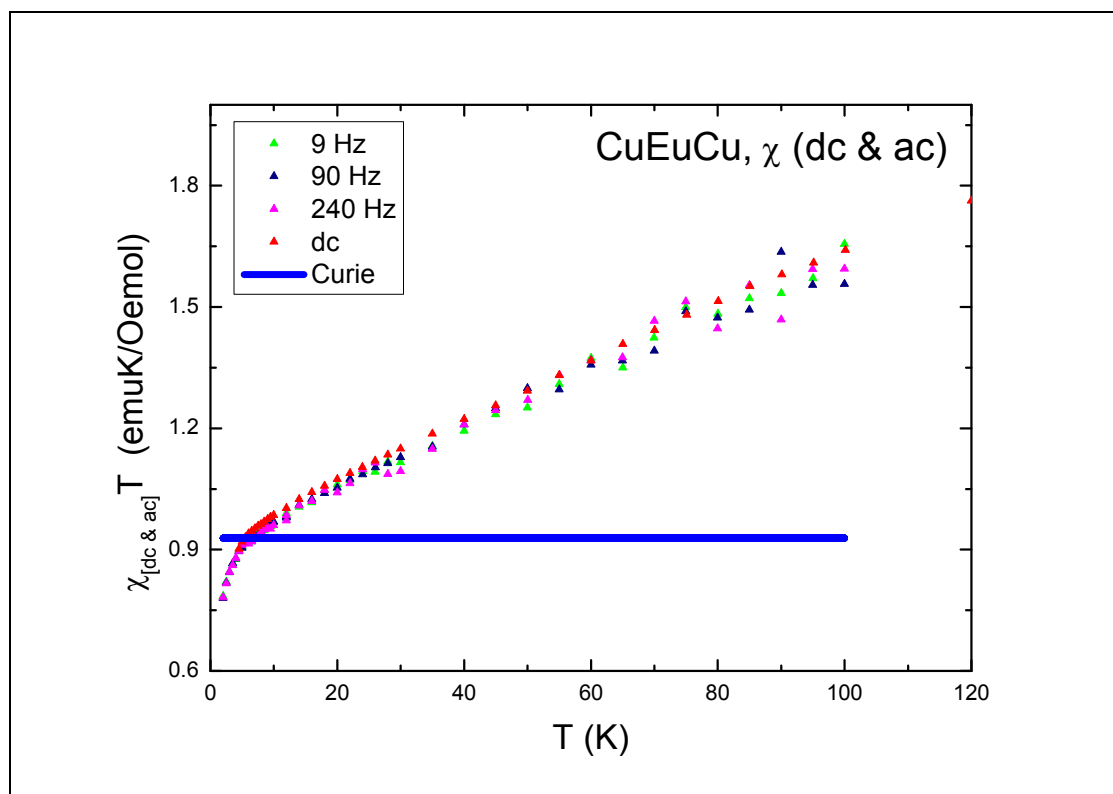
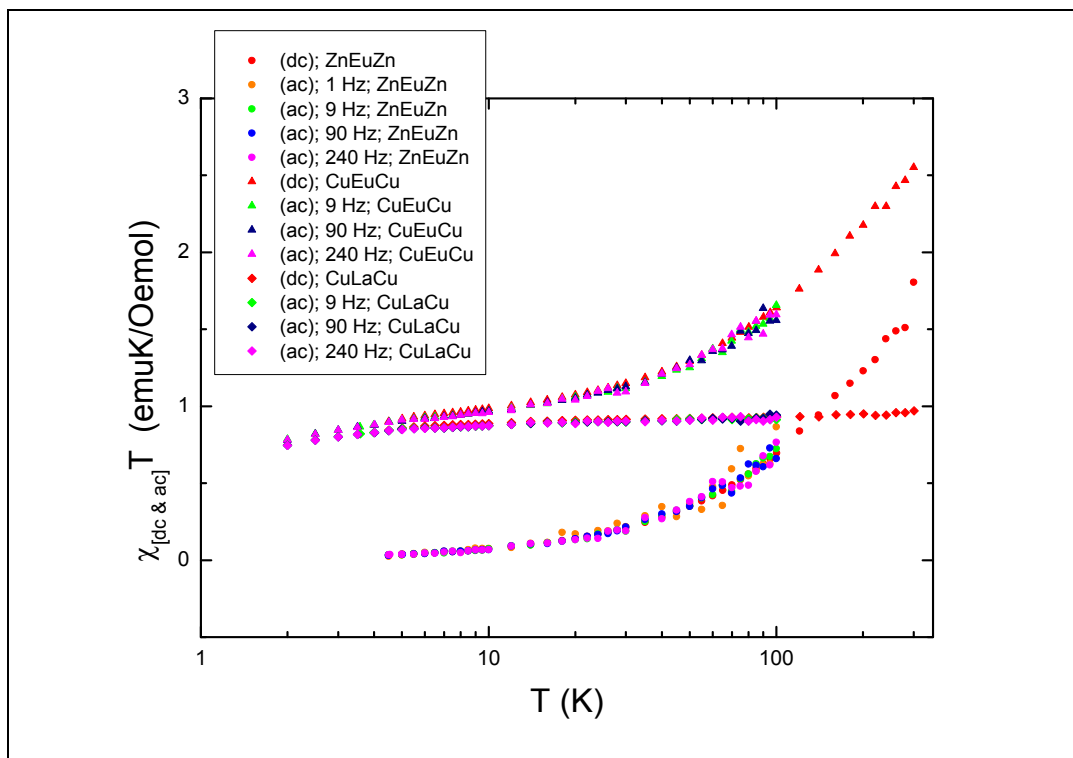


Figura 4.9 Susceptibilidad magnética del CuEuCu en función de la temperatura. La recta azul indica el límite paramagnético correspondiente a los dos espines desacoplados.

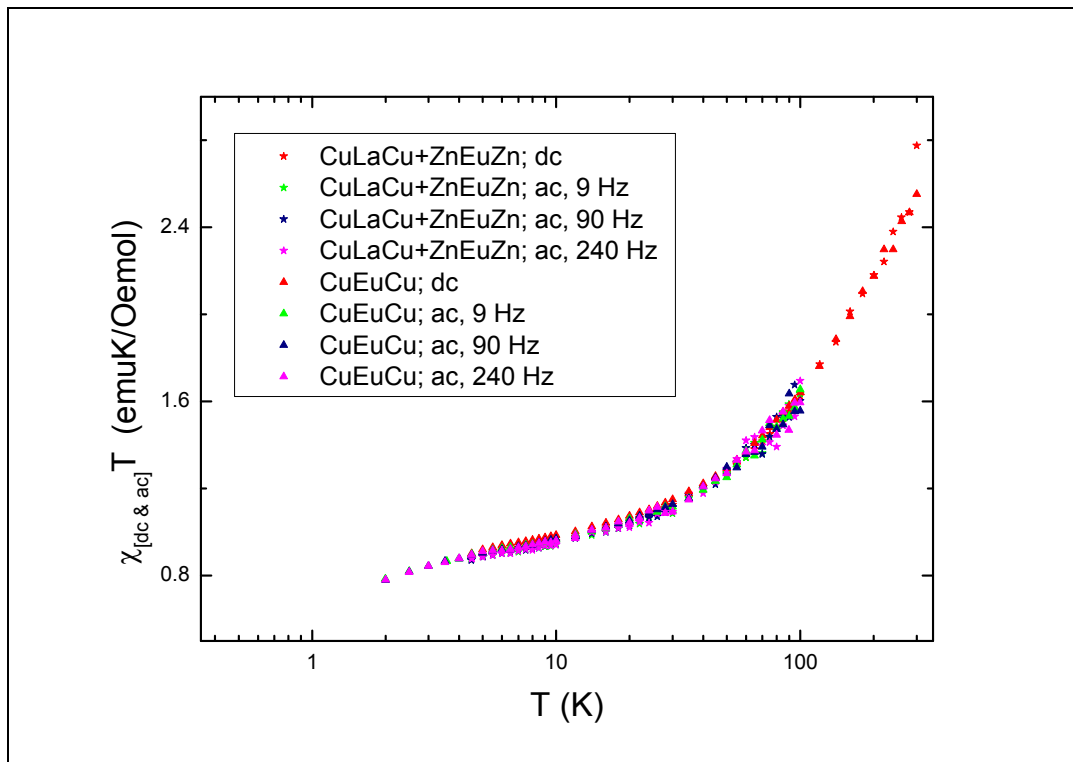
A continuación añadimos la curva que sigue la ley de Curie y explica el sistema como un conjunto de dos espines paramagnéticos (los átomos de Cu). Idénticamente al complejo anterior (ecuación (29)),  $\chi T_{\text{Curie}} = 0.93 \left[ \text{emu K} / \text{Oe mol} \right]$ .

Es fácil advertir que el aumento lineal de  $\chi T$  con la temperatura se observa aproximadamente en el punto donde la recta asociada a la ley de Curie corta con las medidas experimentales. Todo esto hace suponer que la diferencia entre las pendientes de ambas rectas es debida a la contribución adicional al magnetismo de la muestra que añade el átomo de Eu. Efectivamente, el resultado de la adición de las susceptibilidades paramagnéticas medidas en  $\text{CuLaCu}$  y  $\text{ZnEuZn}$  reproduce perfectamente la curva de susceptibilidad medida en el  $\text{CuEuCu}$ .

Esto lo podemos observar de forma directa en las Figuras 4.10 y 4.11. En la primera vemos la susceptibilidad paramagnética medida en los tres trímeros estudiados. De forma cualitativa se puede afirmar, como ya se ha mencionado, que la adición de las contribuciones en  $\text{ZnEuZn}$  y  $\text{CuLaCu}$  da como resultado el magnetismo del complejo  $\text{CuEuCu}$ . En la segunda, se observa el perfecto acuerdo existente entre la curva de susceptibilidad medida para el  $\text{CuEuCu}$  y el resultado de sumar las curvas obtenidas para  $\text{CuLaCu}$  y  $\text{ZnEuZn}$ .



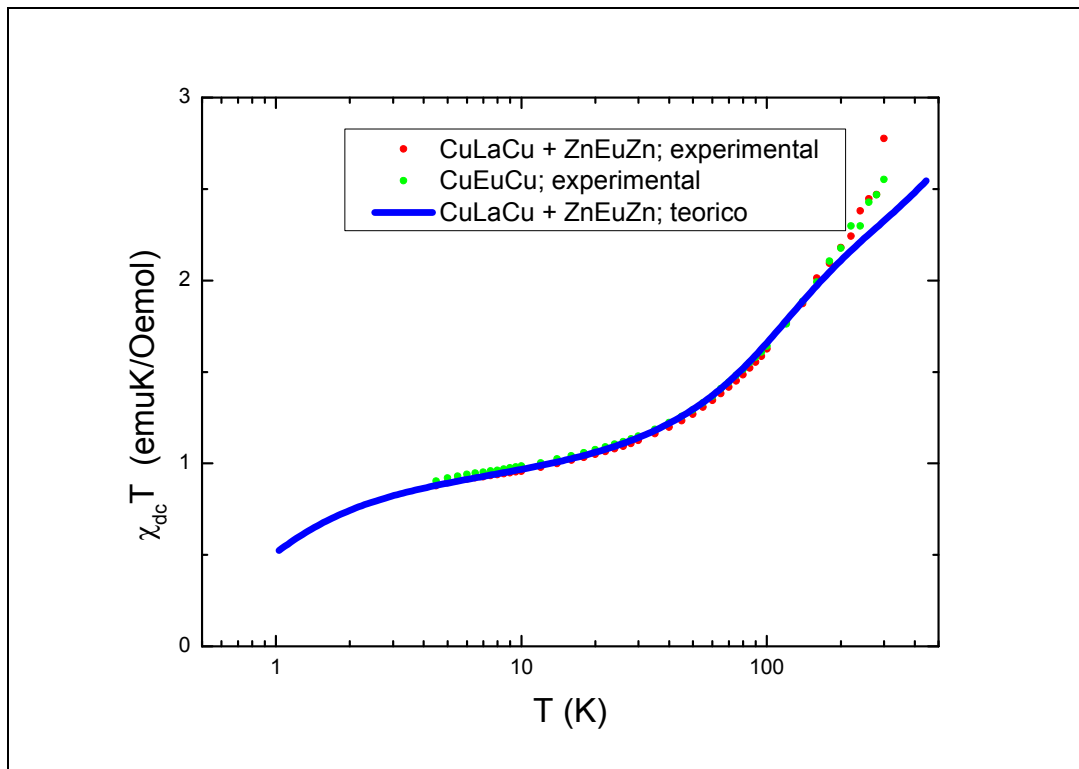
4.10 Susceptibilidades magnéticas comparadas de CuEuCu, CuLaCu y ZnEuZn en función de la temperatura.



4.11 Susceptibilidades magnéticas de CuEuCu y la suma de CuLaCu y ZnEuZn en función de la temperatura.



Parece evidente, tras los ajustes entre experimento y teoría realizados sobre las susceptibilidades de CuLaCu y ZnEuZn, que la adición de ambas contribuciones teóricas se ajuste perfectamente a los resultados en CuEuCu. Efectivamente así es, quedando todo ello demostrado en la Figura 4.12:



**4.12 Susceptibilidades magnéticas de CuEuCu y la suma de CuLaCu y ZnEuZn en función de la temperatura.** La curva azul corresponde a la suma de las curvas resultantes de la ecuación (25) para  $E_1 = 425$  K y  $E_2 = 1000$  K, y de la ecuación (19) para  $g_{Cu} = 2.22$ ,  $J = -1.48$  K.

La perfecta superposición se ha realizado partiendo de las contribuciones teóricas de CuLaCu y ZnEuZn calculadas para los mismos valores de los parámetros  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $J$  y  $g_{Cu}$  determinados en las dos secciones (4.1 y 4.2) anteriores.

De esta forma, podemos concluir que el valor de la integral de canje  $J$  entre los átomos de Cu es igual, sea el ión lantánido  $Eu^{3+}$  o  $La^{3+}$ . Ello significa que el Eu no añade contribución alguna a  $J$ . Podemos concluir que, en ausencia de luz, el ión  $Eu^{3+}$  cumple su papel como interruptor “apagado” de la interacción de canje entre los dos iones de Cu.

La definitiva confirmación de esta conclusión nos la brinda la capacidad calorífica. Las medidas que en el CuEuCu de ella se han tomado se observan en la Figura 4.13 donde de nuevo aparece un pico que representa la contribución magnética a la capacidad calorífica denominada como anomalía Schottky.

Finalmente comparamos teoría con experimento, partiendo la teoría de la ecuación (15), con los parámetros de ajuste  $J$  y  $g_{\text{Cu}}$  mencionados. Vemos una concordancia entre ambos idéntica al caso del CuLaCu. En la Figura 4.13, que recoge todos estos resultados, se compara conjuntamente la capacidad calorífica del CuLaCu (gráfica izquierda) con la del CuEuCu (gráfica derecha). Podemos afirmar que las medidas de capacidad calorífica en ambos son prácticamente idénticas. La conclusión es evidente: el Eu no añade contribución apreciable a la capacidad calorífica de la muestra y por lo tanto tampoco lo hace a  $J$ .

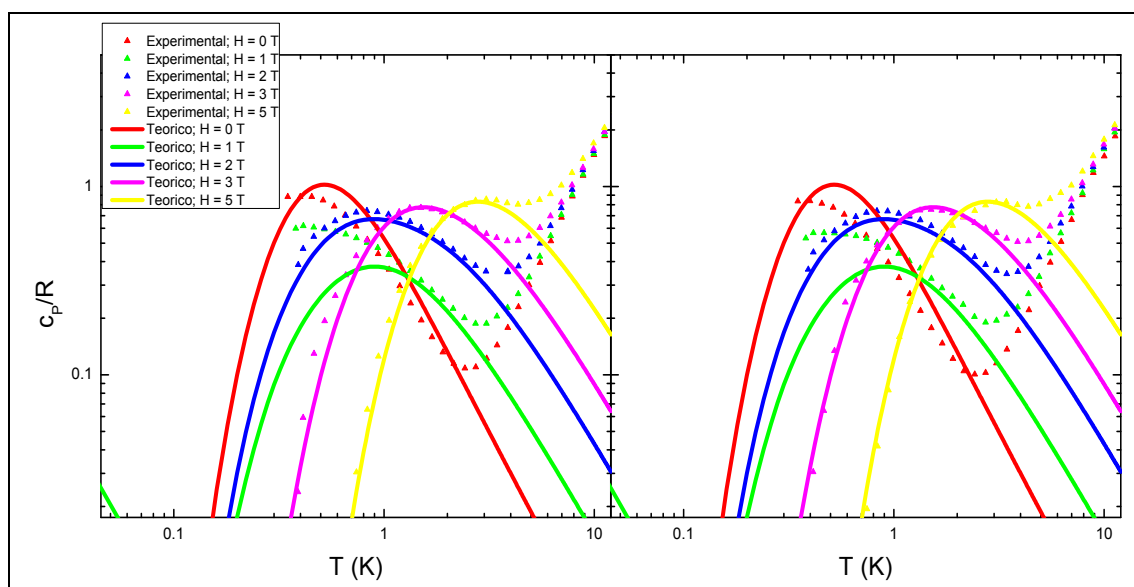


Figura 4.13 Calores específicos de CuLaCu (izquierda) y CuEuCu (derecha) para distintos campos magnéticos. Las curvas continuas en ambos gráficos corresponden al ajuste de la ecuación (15), correspondiente al calor específico magnético, para  $g_{\text{Cu}} = 2.22$ ,  $J = -1.48 \text{ K}$  y el campo asociado a cada curva experimental.

## 5. Estudio de las propiedades magnéticas en presencia de luz.

Una vez conocidas las propiedades magnéticas de los tres complejos en oscuridad procedemos a estudiar su comportamiento en presencia de luz. En primer lugar obtenemos sus espectros de absorción para, una vez conocidos, irradiar cada una de las muestras en un rango de longitudes de onda prefijado con el objetivo final de conocer los cambios que la susceptibilidad magnética de cada una de ellas sufre consecuencia de la iluminación.

### 5.1 ESPECTROS DE ABSORCIÓN.

Como ya se ha dicho la medida de los espectros de absorción se ha realizado sobre disoluciones de las muestras en polvo en dimetilformamida (DMF). Las concentraciones de cada disolución varían en función del trímico estudiado y la intensidad de sus picos de absorción. Éstas en cada situación concreta han sido corregidas durante el proceso de medida hasta obtener un compromiso aceptable entre la correcta visualización de sus bandas de absorción y la no saturación de la señal medida.

En las Figuras 5.1(a), (b) y (c) aparecen los espectros de absorción de los tres compuestos. Como podemos observar todos ellos se han obtenidos en un rango de longitudes de onda de 250 nm a 900 nm (de Ultravioleta-Visible a Infrarrojo cercano). Asimismo, la citada variabilidad en la concentración nos ha obligado a escalar la absorbancia de cada muestra, originalmente medida en unidades de densidad óptica (D.O.), en base a la magnitud  $\varepsilon$  o coeficiente de absorción molar. La relación entre ambas magnitudes viene dada por:

$$\varepsilon = \frac{A}{cl} \quad (31)$$

con  $c$  la concentración de la disolución y  $l$  el recorrido a través de ella.

La Figura 5.1(a) corresponde al espectro de absorción del ZnEuZn. Observamos un solo pico correspondiente a una banda de absorción ligada al ion de Eu(III), cuyo máximo se encuentra a:

$$\lambda_{Eu} = 355 \text{ nm}$$

El espectro de absorción del CuLaCu se muestra en la Figura 5.1(b). En su interior aparece una gráfica adicional donde se representa un “zoom” sobre la región de la curva aparentemente plana cuyo pico corresponde a la banda de absorción d-d del Cu(II). Asimismo en la gráfica de mayor tamaño se observan dos máximos consecutivos, el segundo de los cuales representa a la banda de absorción del La. Las longitudes de onda de ambos máximos son:

$$\lambda_{Cu} = 709 \text{ nm}$$

$$\lambda_{La} = 352 \text{ nm}$$

Finalmente, el espectro de absorción del CuEuCu aparece en la Figura 5.1(c). De nuevo identificamos la banda de absorción d-d del Cu(II) en la gráfica que recoge ampliada la región plana de la curva donde se observa el pico de Eu(III). Los máximos de ambas bandas de absorción son:

$$\lambda_{Cu} = 716 \text{ nm}$$

$$\lambda_{Eu} = 353 \text{ nm}$$

De todo ello se extrae que la banda de absorción del Cu(II) se encuentra en torno a los 710 nm y la del Eu(III) alrededor de los 350 nm.

La finalidad de estas medidas es identificar de forma aproximada las regiones de  $\lambda$  donde se encuentran las bandas de absorción de Eu(III) y Cu(II), de forma que carece importancia el hecho de que los máximos obtenidos no coincidan exactamente, o que no se identifique de manera específica a qué transición corresponden.

De hecho el mismo ligando, a pesar de no haberlo situado en nuestro estudio, tiene su propio espectro de absorción resultado de excitaciones de distintos modos vibracionales, transiciones no radiativas<sup>[17],[18]</sup>, etc., y participa de manera importante en el espectro de absorción del complejo. En particular, la banda en el rango UV probablemente involucra el ligando y el ión Eu(III).

Las necesidades operativas del estudio que sigue a continuación requieren de la iluminación de la muestra en aquellos rangos energéticos que exciten el átomo de Eu manteniendo transparentes a la radiación los átomos de Cu. De esta forma cobra pleno sentido, mientras las bandas de Cu(II) y Eu(III) no estén excesivamente próximas entre sí (ese no es el caso), conocer sin precisión monocromática la región energética de la luz incidente.

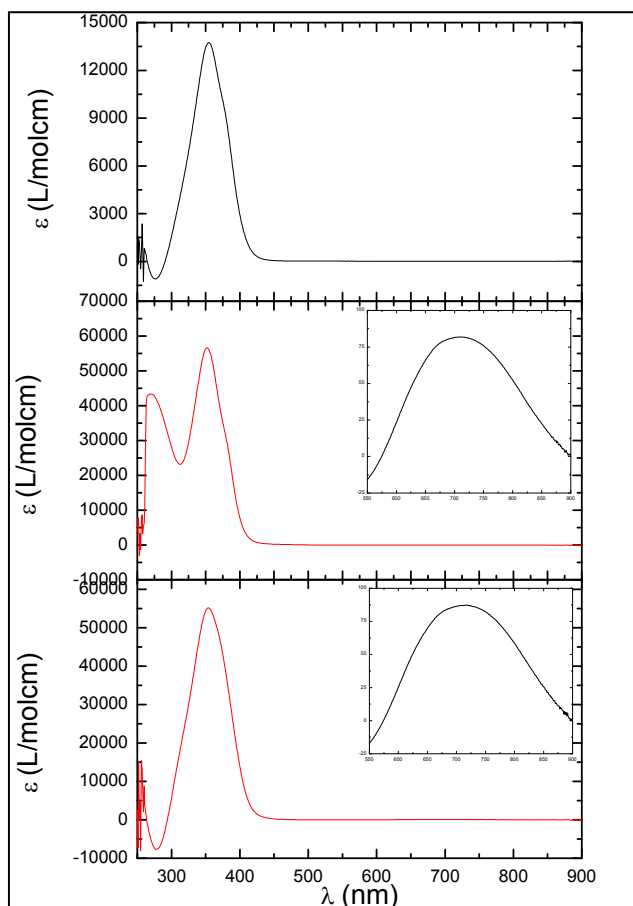


Figura 5.1 Espectros de absorción de los tres complejos. La gráfica superior (a) corresponde al ZnEuZn. La gráfica intermedia (b) al CuLaCu, en cuyo interior aparece un “zoom” realizado sobre la zona aparentemente plana del espectro asociada al pico del Cu. La misma interpretación recibe la gráfica inferior (c), correspondiente al CuEuCu.

## 5.2 PROPIEDADES MAGNÉTICAS COMPARADAS.

El fundamento de nuestro prototipo molecular de puerta  $\sqrt{\text{SWAP}}$  cuántica se basa en el empleo de un átomo (Eu) como interruptor de la interacción magnética entre dos qubits

(átomos de Cu). El correcto funcionamiento de tal interruptor supone un encendido del mismo en presencia de una adecuada irradiación externa y un apagado en caso contrario. El objetivo en este caso va a ser precisamente el estudio del correcto encendido y apagado de la interacción magnética mediante el ión  $\text{Eu}^{3+}$ .

Conociendo el comportamiento de los tres complejos en oscuridad vamos a tratar de observar los posibles cambios en presencia de radiación externa, más concretamente en la región del espectro que incluye el máximo de absorción del  $\text{Eu(III)}$  y excluye el del  $\text{Cu(II)}$ . Para ello disponemos como fuente emisora una lámpara de Xe, cuyo amplio y continuo espectro de emisión incluye la región sobre la que se han realizado las medidas de absorción, mientras que un filtro pasa baja permite iluminar la muestra con longitudes de onda inferiores a 450 nm, excitando únicamente en la banda del interruptor,  $\text{Eu(III)}$ -ligando.

Las variaciones en el comportamiento magnético de las muestras iluminadas se observan mediante el estudio de su susceptibilidad magnética. Las Figuras 5.2, 5.3 y 5.4 dan cuenta de las variaciones que la susceptibilidad magnética en dc experimenta al iluminar cada uno de los complejos. Los tres conservan, a grandes rasgos, las contribuciones magnéticas que los han caracterizado en oscuridad con pequeñas variaciones, sin embargo, en ciertos rangos de temperatura.

El  $\text{ZnEuZn}$  iluminado mantiene su comportamiento como paramagneto de Van Vleck. Asimismo, la iluminación provoca un ligero incremento en su susceptibilidad magnética que se mantiene aproximadamente constante en todo el rango de temperaturas medido, y que se manifiesta en la Figura 5.2 en un aumento en la pendiente de la recta respecto al estudio en oscuridad.

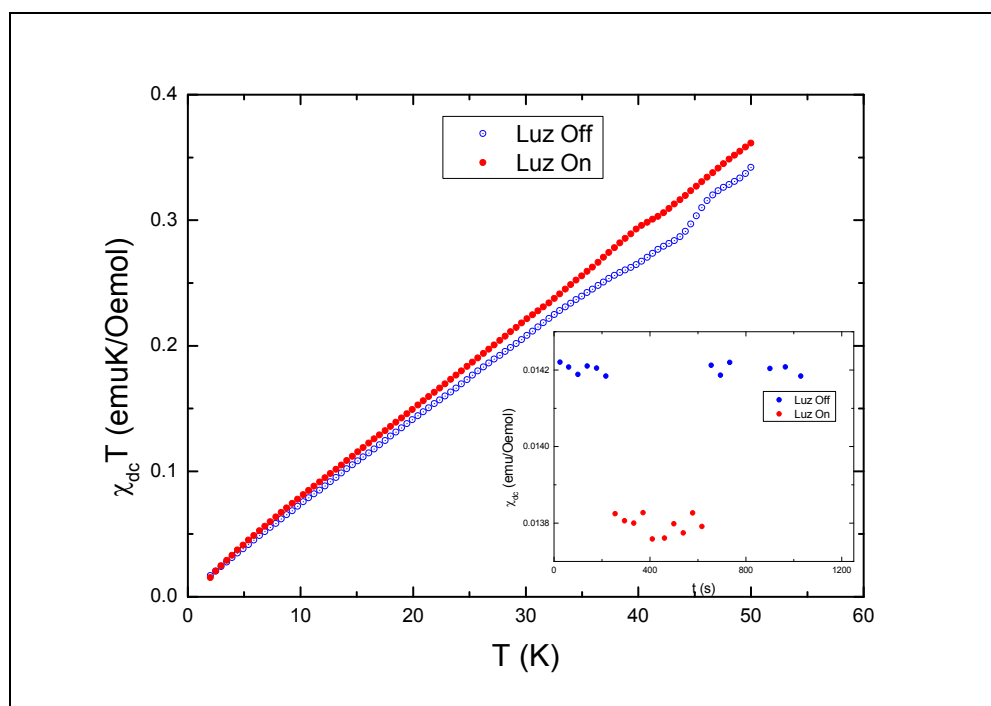


Figura 5.2 Susceptibilidad magnética del  $\text{ZnEuZn}$  en función de la temperatura. La curva azul corresponde a la medida en oscuridad y la roja a la medida con luz. La gráfica interior muestra la susceptibilidad del  $\text{ZnEuZn}$  en función del tiempo a  $T = 5 \text{ K}$ .

En el CuLaCu se advierte en la región de bajas temperaturas un descenso en la susceptibilidad que desaparece en la zona donde comienza a dominar la ley de Curie.

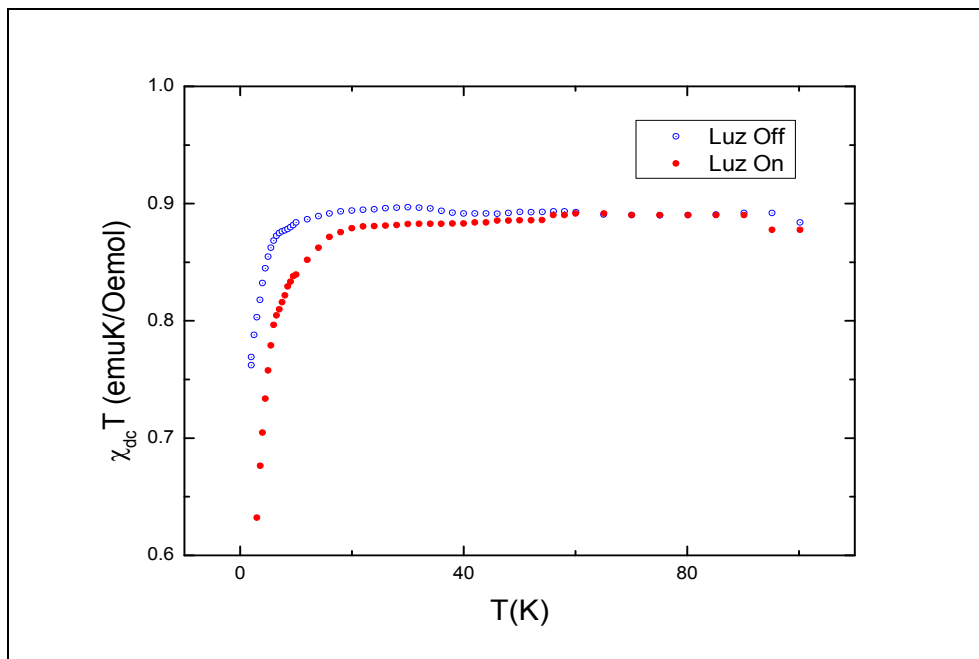


Figura 5.3 Susceptibilidad del CuLaCu en función de la temperatura. La curva azul corresponde a la medida en oscuridad y la roja a la medida con luz.

Finalmente, de la misma forma que en oscuridad el CuEuCu recoge las contribuciones paramagnéticas de los otros dos complejos, podría esperarse que ahora también incluya las citadas modificaciones que sobre la susceptibilidad de ZnEuZn y CuLaCu la luz ha realizado.

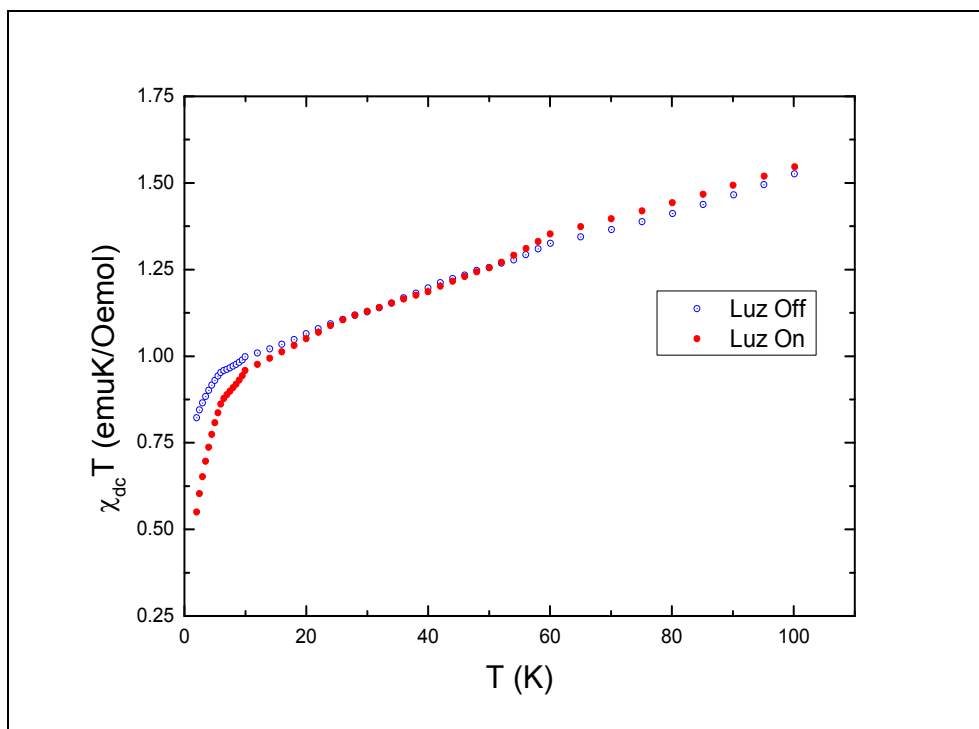


Figura 5.4 Susceptibilidad del CuEuCu en oscuridad e iluminado en función de la temperatura.

Efectivamente, en la Figura 5.4 comprobamos que esto se cumple. Advertimos en presencia de luz un descenso en la susceptibilidad a bajas temperaturas que no se extiende hasta los 40 Kelvin como en el CuLaCu, sino que cesa a los 20 K. La razón es obvia; en la región entre 20 y 60 Kelvin el descenso de la susceptibilidad debido a la absorción por el átomo de La se equipara con el incremento que experimenta el paramagnetismo de Van Vleck propio del ión  $\text{Eu}^{3+}$ . De hecho a partir de los 60 K, temperatura a partir de la que en el CuLaCu las curvas iluminada y en oscuridad se superponen, se observa con claridad el citado incremento en la susceptibilidad de Van Vleck.

Podemos concluir que al iluminar las muestras se observan cambios sobre su susceptibilidad. Sin embargo no podemos afirmar si estos son magnéticos (situación deseable en la propuesta de CuEuCu como puerta lógica) o térmicos. La gráfica interior en la Figura 5.2 nos permite concretar más esta respuesta: en ella se observa una variación neta de la susceptibilidad en el instante de encendido que luego no varía con el tiempo. Esto significa que los cambios que induce la luz son eminentemente térmicos mientras que los cambios magnéticos son indetectables, de forma que de existir estos últimos serían tan nimios que estarían enmascarados por los primeros.

## 6. Conclusiones.

En este trabajo se han determinado las propiedades físicas de un trímero molecular constituido por CuEuCu con el propósito de caracterizar su potencial aplicación como puerta lógica  $\sqrt{\text{SWAP}}$ . Para ello se ha recurrido al estudio de sus componentes (qubits e interruptor) por separado, representados por los trímeros ZnEuZn y CuLaCu, respectivamente.

En los tres complejos se han estudiado propiedades calorimétricas y magnéticas, éstas últimas en presencia y ausencia de luz, respectivamente. Las conclusiones más importantes que se derivan de este trabajo son:

- ✚ Hemos determinado los niveles de energía magnéticos del ZnEuZn, que confirman su comportamiento como paramagneto de Van Vleck
- ✚ Asimismo, hemos mostrado la existencia de una pequeña interacción de canje antiferromagnético entre los dos átomos de Cu en CuLaCu.
- ✚ El paramagnetismo del CuEuCu es la mera adición de las contribuciones de sus elementos constituyentes. Concluimos, por tanto, la ausencia de contribuciones al citado canje antiferromagnético entre los átomos de Cu por parte del ión  $\text{Eu}^{3+}$  en su calidad de interruptor de la interacción.
- ✚ El conocimiento de las propiedades de absorción en los trímeros ha permitido radiarlos de forma controlada sobre la región del espectro donde se encuentran los máximos de absorción de los átomos lantánidos en los trímeros.
- ✚ Finalizado el trabajo experimental nos hemos preguntado si el trímero CuEuCu es apto para constituir una puerta  $\sqrt{\text{SWAP}}$ . Por un lado en oscuridad se observa que el  $\text{Eu}^{3+}$  no contribuye en modo alguno al canje entre los dos qubits de Cu, requisito indispensable para considerarlo como “interruptor apagado”.
- ✚ Por otro lado, los cambios que induce la luz son principalmente térmicos, pudiendo existir una ligera componente magnética da tan escasa proporción que esté completamente enmascarada por la componente térmica. Esto no cumple el fundamento operativo de la puerta  $\sqrt{\text{SWAP}}$  según el cual el “átomo interruptor” de la interacción de canje debe activarla en presencia de radiación externa advirtiéndose, en consecuencia, un incremento en el valor absoluto de  $J$ .
- ✚ Todo esto nos permite concluir que el trímero CuEuCu no constituye un candidato apto para realizar la operación lógica  $\sqrt{\text{SWAP}}$ , al menos no a través del tratamiento radiativo al que lo hemos sometido. Una posible solución sería emplear como interruptor un átomo distinto al Eu. La otra opción consiste en mantener el trímero como candidato a  $\sqrt{\text{SWAP}}$  cambiando el método operativo con el que se ilumina. Otra opción sería irradiar al Eu en otra banda donde cambie más su espín, con un láser u otro dispositivo más monocromático al empleado.



## 7. Referencias.

---

- [1] M. A. Nielsen, I. L. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*, Cambridge University Press, 2000.
- [2] *Molecular nanomagnets for information technologies*, Marco Affronte, Journal of Materials Chemistry **19**, 1731 (2009).
- [3] *Design of magnetic coordination complexes for quantum computing*, G. Aromí, D. Aguilà, P. Gamez, F. Luis y O. Roubeau, Chemical Society Reviews **41**, 538 (2012).
- [4] *Artificial molecular nanomagnets as spin-based quantum logic gates*, F. Luis, O. Roubeau y G. Aromí.
- [5] *A series of trinuclear  $Cu^{II}Ln^{III}Cu^{II}$  complexes derived from 2,6-Di(acetoacetyl)pyridine: Synthesis, structure and magnetism*, T. Shuga, M. Ohba y H. Okawa, Inorganic Chemistry **43**, 4435 (2004).
- [6] <http://www.qdusa.com/products/mpms.html> (Consultado: 25/07/2012)
- [7] <http://www.qdusa.com/products/ppms.html> (Consultado: 25/07/2012)
- [8] <http://www.medwow.com/med/spectrophotometer/varian/cary-500-scan/12440.model-spec> (Consultado: 31/08/2012).
- [9] <http://es.wikipedia.org/wiki/Espectrofotometro> (Consultado: 31/08/2012).
- [10] Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza, Medidas Físicas, *Informe técnico sobre el uso de la opción FOSH en los equipos MPMS-5S y MPMS-XL*, SIC-MF-13.9.2011-I22.
- [11] <http://sales.hamamatsu.com/en/products/electron-tube-division/light-sources/xenon-lamps.php&src=hp> (Consultado: 25/07/2012).
- [12] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, Wiley, New York, 1985.
- [13] A. Del Moral, *Propiedades Magnéticas de la Materia, volumen 1*, Universidad de Zaragoza, Laboratorio de magnetismo, Departamento de Física de la Materia Condensada.
- [14] A. Herpin, L. Néel, *Théorie du Magnétisme*, Saclay, París, 1968.
- [15] A. H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, John Wiley & Sons, New York, 1965.
- [16] *Diamagnetic corrections and Pascal's constants*, G. A. Bain y J. F. Berry, Journal of Chemical Education **85**, 532 (2008).

- [17] Lanthanide-based luminescent hybrid materials, K. Binnemans, Chem. Rev. **109**, 4283 (2009).
- [18] *Spectroscopic analysis of the complexes of the  $\text{Eu}^{3+}$  ion with 1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid in the solid state and in a 2 M  $\text{NaNO}_3$  solution*, P. Martello, W. D'Olieslager y C. Görller-Walrand, Inorg. Chem. **37**, 3111 (1998).