

Puertas lógicas cuánticas en moléculas magnéticas

Marcos Rubín Osanz

28 de junio de 2018

Índice

1. Introducción	3
1.1. Computación cuántica	3
1.2. Moléculas magnéticas	3
2. Objetivo y método general	4
3. Técnicas experimentales	5
3.1. SQUID	5
3.2. Medida de la capacidad calorífica	6
3.3. EPR continuo	8
4. Trabajo teórico	9
4.1. Iones con degeneración Kramers	9
4.2. Hamiltoniano de las moléculas	9
4.3. Cálculo de magnitudes físicas	10
4.4. Puertas lógicas cuánticas: C_Z y C_{PHASE}	13
5. Estudio del interruptor de la puerta - [CeLu₂]	14
5.1. Imanación y susceptibilidad magnética	14
5.2. Calor específico	15
5.3. EPR continuo	16
6. Estudio de los qubits de la puerta - [LaEr₂]	16
6.1. Medidas magnéticas	17
6.2. Calor específico	18
6.3. EPR continuo	18
7. Estudio de la puerta completa - [CeEr₂]	19
7.1. Medidas magnéticas	19
7.2. Calor específico	20
7.3. EPR continuo	21
8. Discusión de los resultados: implementación de la puerta	22
9. Conclusiones	23
Anexos	26

1. Introducción

1.1. Computación cuántica

El campo de la *computación* es sin duda uno en constante progreso, gracias al continuo desarrollo de nuevos componentes cada vez más pequeños y rápidos. Pero este desarrollo tiene un límite: a escalas muy pequeñas los sistemas físicos no obedecen correctamente las leyes de la física clásica, pues aparecen efectos cuánticos que son irrelevantes en objetos macroscópicos. Convertir este obstáculo en una oportunidad es el objetivo de la *computación cuántica*.

El elemento básico de la computación cuántica es el bit cuántico o *qubit*. Un *qubit* no solo puede estar en los estados ‘0’ y ‘1’, como un bit clásico, sino que puede encontrarse en cualquier superposición arbitraria de ellos: $a_0 \times ‘0’ + a_1 \times ‘1’$. La superposición de estados hace que un ordenador cuántico realice operaciones en paralelo de manera natural, lo que permite resolver determinados problemas de manera más eficiente: es posible diseñar algoritmos que utilicen la superposición de estados para transformar problemas NP (resolubles en un tiempo exponencial) en problemas P (resolubles en un tiempo polinomial). Un ordenador cuántico puede por lo tanto resolver problemas que un ordenador clásico no podría, como por ejemplo la factorización de números primos [Shor, 1997] o la simulación de sistemas cuánticos [Feynman, 1982].

1.2. Moléculas magnéticas

Existen muchas posibles realizaciones físicas de los qubits. La realización física en la que se centra este trabajo consiste en espines electrónicos en moléculas [Aromí et al., 2016]. Estas moléculas están formadas por un centro o *core* compuesto de uno o varios iones magnéticos, rodeado de un conjunto de ligandos no magnéticos que permite colocar cada ion magnético en una posición específica. Los iones del core tienen una alta anisotropía magnética: su energía depende de la orientación de su espín electrónico. Eligiendo dos de los estados de espín de un ion magnético como ‘0’ y ‘1’ podemos codificar los estados de base de un qubit, y con varios de ellos en el centro de la molécula sería en principio posible construir puertas lógicas cuánticas.

Algunas propiedades interesantes de las moléculas magnéticas para su utilización como qubits o puertas lógicas cuánticas son:

- **Amplias posibilidades de diseño:** La respuesta magnética de un ion depende de su coordinación, es decir, del número de iones vecinos y de su organización en el espacio. El diseño de los ligandos permite colocar los iones magnéticos del core en distintas posiciones y con distintas coordinaciones, lo que determina tanto la frecuencia de resonancia de cada qubit en presencia de un campo magnético como las interacciones entre los diversos qubits.
- **Asimetría entre qubits:** En una puerta lógica cuántica cada qubit tiene una función diferenciada. En el caso más sencillo, con dos qubits, uno funciona como qubit de control mientras que el estado del otro qubit depende del estado del primero. Para conseguir esto tiene que existir una asimetría entre los iones del core que permita distinguirlos, lo que se consigue mediante el diseño apropiado de los ligandos de la molécula: una asimetría estructural tiene como resultado una asimetría en la respuesta magnética de los distintos iones [Luis et al., 2011].

- **Equilibrio tiempo de operación/decoherencia:** Para que un sistema físico pueda realmente funcionar como qubit el tiempo que dura cada operación sobre él debe ser mucho menor que el tiempo que tarda el entorno en degradar su estado cuántico. Esta degradación (*decoherencia*) se debe principalmente a la presencia de espines nucleares en los átomos de los ligandos y a la interacción dipolar magnética con otras moléculas, efectos que pueden reducirse utilizando isótopos sin espín nuclear y manteniendo las moléculas en disoluciones o cristales diamagnéticos. Los tiempos de coherencia que pueden conseguirse con estas técnicas alcanzan el milisegundo [Zadrozny et al., 2015], tiempo en el que los espines moleculares pueden manipularse coherentemente.

2. Objetivo y método general

Una propiedad que no se ha conseguido obtener por el momento en las puertas con moléculas magnéticas es poder desconectar la evolución de los qubits que la componen. Es decir, tener la posibilidad de controlar mediante un estímulo externo que los espines que componen la puerta evolucionen de manera independiente o acoplados entre sí. El objetivo de este trabajo es comprobar si la molécula $[\text{CeEr}_2]$ de la figura 1 puede realizar una puerta condicional C_Z o C_{PHASE} con esta característica.

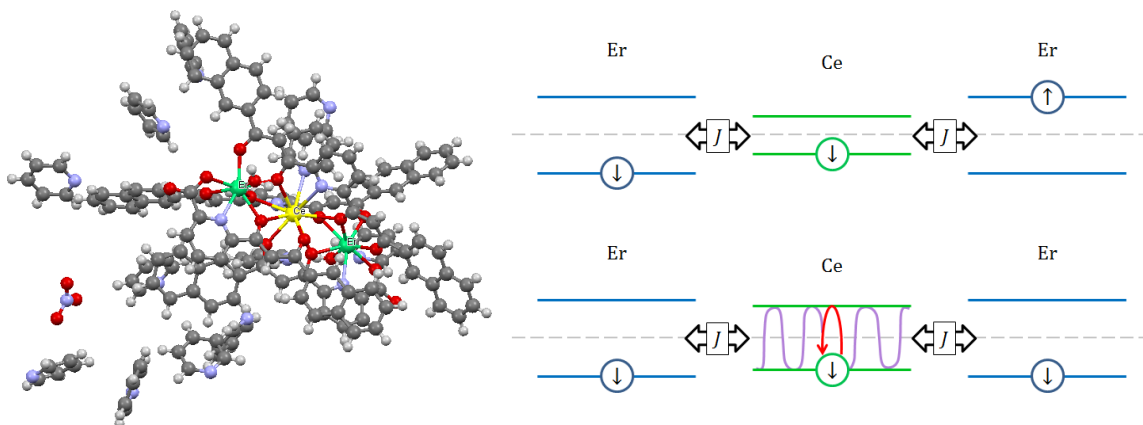


Figura 1: Molécula $[\text{CeEr}_2]$ (izquierda) y su modelo equivalente (derecha). El efecto de la interacción \mathcal{J} es un cambio en la diferencia de energía entre los estados del Cerio.

Esta molécula ha sido sintetizada por el equipo del Dr. Guillem Aromí de la Universitat de Barcelona [Velasco, 2016]. Su fórmula completa es $[\text{CeEr}_2(\text{L}3)_2(\text{L}4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{py}]\text{NO}_3$. Tiene un core compuesto por tres iones $3+$ magnéticos y de elevada anisotropía magnética (2 iones Er^{3+} y 1 ion Ce^{3+}), pertenecientes al grupo de los lantánidos ($4f$). El core está rodeado de ligandos que colocan cada ion en una posición específica.

Los tres iones de la molécula son iones con degeneración Kramers, y se comportan a baja temperatura como espines efectivos $S = 1/2$. De esta manera, una rotación 2π del ion central (Ce^{3+}) cambia la fase de la función de ondas del trímero en π (es decir, cambia de signo). Diferentes rotaciones permiten introducir cambios de fase arbitrarios. La energía para que el espín del ion Ce^{3+} rote depende del estado de los dos iones Er^{3+} de los extremos (qubits de control) por medio de una interacción \mathcal{J} . En particular, solo si ambos se encuentran en el estado

$|0\rangle$ el ion Ce^{3+} realiza la rotación, como se representa en la figura 1 (derecha), mediante un pulso con energía igual a la diferencia de energía entre estados del Cerio en esta situación. Esta propiedad permite hacer una puerta condicional, es decir, una puerta que realiza un cambio solo si los dos qubits se encuentran en un estado particular.

Para estudiar cada componente de la puerta se realizan medidas de la imanación, la susceptibilidad magnética, el calor específico y el espectro de EPR continuo de la molécula de $[CeEr_2]$ y otras dos moléculas derivadas de ésta:

- **[CeLu₂]**: Misma estructura que la molécula $[CeEr_2]$, cambiando los iones Er^{3+} por Lu^{3+} (lutecio). El lutecio no tiene momento magnético. Con esta molécula se estudia el ion Ce^{3+} de la molécula $[CeEr_2]$, que actúa como interruptor de la interacción y realiza la operación de la puerta.
- **[LaEr₂]**: Misma estructura que la molécula $[CeEr_2]$, cambiando el ion Ce^{3+} por La^{3+} (lantano). El lantano no tiene momento magnético. Con esta molécula se estudian los iones Er^{3+} de la molécula $[CeEr_2]$, que actúan como qubits de la puerta.

3. Técnicas experimentales

3.1. SQUID

Un SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) [Repollés(1), 2016] es fundamentalmente un transductor de flujo magnético a voltaje, lo que permite medir la imanación M de una muestra. Su funcionamiento se basa en dos propiedades cuánticas de los materiales superconductores: la cuantización del flujo magnético y el efecto Josephson.

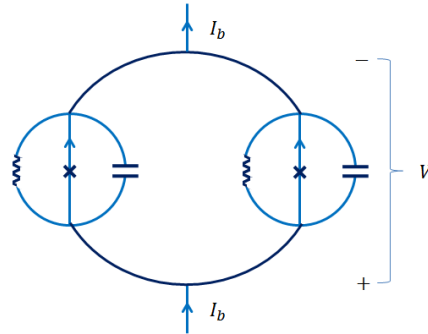


Figura 2: **Instalación del SQUID en el MPMS (izquierda) y esquema del anillo del SQUID con las dos uniones Josephson (derecha).** El esquema no está a escala. El anillo es mucho mayor en tamaño que las dos uniones.

El SQUID está compuesto de dos superconductores conectados por dos uniones Josephson en paralelo, formando un anillo. Las dos uniones tienen prácticamente la misma intensidad crítica I_c . Si existe campo magnético, aparece un flujo magnético ϕ que atraviesa el anillo, haciendo que la fase asociada a cada unión evolucione de forma diferente. La intensidad I_c es entonces función de ϕ y oscila con el flujo magnético con periodo ϕ_0 (cuanto de flujo magnético).

Si el SQUID se polariza con una corriente externa $I_b > 2I_c$, aparece un voltaje V en sus extremos. La oscilación en I_c da lugar a una oscilación de V que puede detectarse. La medida de V se realiza mediante un lazo de realimentación que introduce un flujo externo ϕ_V proporcional a V que se opone al generado por la muestra:

$$\phi + \phi_V = 0 \Rightarrow \phi = -\phi_V \propto V \quad (1)$$

De esta forma midiendo V se mide el flujo magnético que atraviesa el anillo. La constante de proporcionalidad $G = \phi/V$ depende de la geometría del SQUID y es un parámetro conocido.

Las medidas de imanación se han realizado en el MPMS (Magnetic Properties Measurement System) del servicio de medidas magnéticas de la Universidad de Zaragoza. El MPMS es un magnetómetro comercial basado en el SQUID. La muestra se encuentra dentro de unas bobinas superconductoras que acoplan su flujo magnético al anillo del SQUID.

Para distinguir la señal magnética de la muestra de otras del entorno existen diversos métodos:

- **Medida DC:** El MPMS aplica un campo magnético externo con un imán superconductor. La muestra adquiere así una imanación M y genera un campo dipolar. Al desplazar la muestra, el flujo magnético que genera en las bobinas superconductoras cambia y puede ser detectado. Además, este flujo es distinguible de otros flujos externos. Con las medidas de flujo magnético en varias posiciones el MPMS calibra la posición de la muestra y mide solamente en dicha posición. Este proceso se realiza antes de cada medida individual de la imanación para unos valores de temperatura y campo externo determinados.
- **Medida AC:** El MPMS aplica un campo alterno $h = h_0 \cos(\omega t)$, con $\omega/2\pi$ desde 0.01 Hz hasta 1450 Hz. La imanación resultante de la muestra y el flujo que genere en las bobinas serán también alternos y distinguibles de los generados por el entorno. Este método sirve para medir la respuesta lineal de la muestra: la medida AC es lo más parecido a medir la susceptibilidad magnética del sistema.

El equipo tiene una sensibilidad de 10^{-7} emu, puede generar campos de hasta 5 T y puede medir en un rango de temperaturas entre 1.9 y 400 K. Para poder medir a temperaturas tan bajas se utiliza un refrigerador de ^4_2He .

3.2. Medida de la capacidad calorífica

La capacidad calorífica de un sistema se define como la derivada de la energía interna respecto de la temperatura:

$$C \equiv \frac{dU}{dT} \quad (2)$$

Aplicando un campo magnético externo su valor contiene información de todos los niveles energéticos del sistema en conjunto, y de su comportamiento con la temperatura. En un *cluster* molecular, como las moléculas que se estudian en este trabajo, los desdoblamientos de los niveles magnéticos producidos por el campo son del orden de 1 K. Esta temperatura puede conseguirse enfriando la muestra con Helio líquido y usando una sonda con un refrigerador de ^3_2He .

La medida de C puede realizarse también sin campo aplicado. En esta situación no hay perturbación magnética externa en el sistema y se obtiene información sobre las interacciones entre los niveles magnéticos. Esto no es posible en medidas de imanación, en las que es necesario aplicar un campo externo.

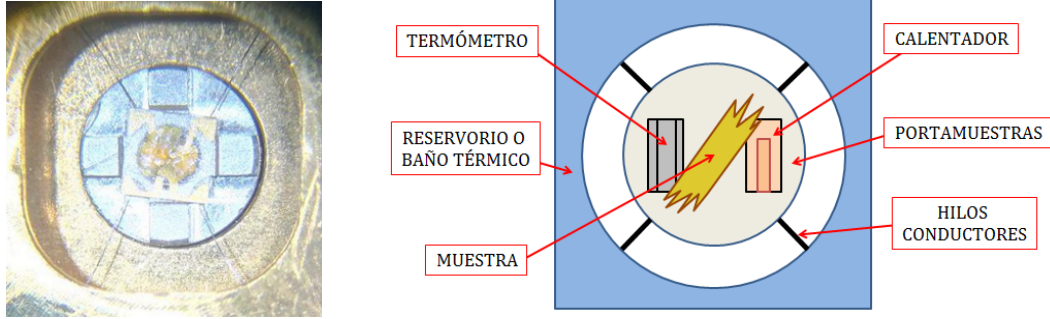


Figura 3: Foto (izquierda) y esquema (derecha) del calorímetro utilizado.

Para medir la capacidad calorífica de una muestra magnética se utiliza un calorímetro específico para medidas a baja temperatura [Evangelisti et al., 2006]. La muestra se coloca en un portamuestras (disco de zafiro), en contacto térmico con un calentador y un termómetro integrados. El portamuestras está conectado a un reservorio térmico mediante cuatro hilos de oro, buenos conductores tanto térmicos como eléctricos, que se modelan con una conductividad efectiva K_1 entre el portamuestras y el reservorio. El calorímetro mide la suma de la capacidad calorífica de la muestra y su propia capacidad calorífica ($C_{\text{calorímetro}}$):

$$C_{\text{total}} = C_{\text{muestra}} + C_{\text{calorímetro}} \quad (3)$$

La capacidad calorífica del calorímetro, sin la muestra, es la suma de la capacidad calorífica del portamuestras, del calentador y del termómetro. Para obtener C_{total} se introduce una cantidad controlada de calor $Q(t)$ en el sistema a través del calentador, que en parte se invierte en aumentar la temperatura $T_1(t)$ del calorímetro y la muestra y en parte se conduce por los hilos hasta el reservorio térmico (con temperatura constante T_0):

$$\frac{Q(t)}{dt} = C_{\text{total}} \frac{dT_1(t)}{dt} + K_1 [T_1(t) - T_0] \quad (4)$$

Dependiendo de la forma de $Q(t)$ se consiguen distintos métodos de medida. En este trabajo se ha utilizado el método de relajación, en el que $Q(t)$ se introduce con potencia constante p_0 a partir de un tiempo $t = t_0$:

$$\frac{Q(t)}{dt} = p_0 \theta(t - t_0) \quad (5)$$

Donde θ es la función escalón. La solución de la ecuación 4 con la condición de la ecuación 5 es una disminución exponencial de la diferencia entre $T_1(t)$ y T_0 , a partir de la cual puede obtenerse C_{total} al estar relacionada con tiempo de relajación τ_1 del proceso:

$$T_1(t) - T_0 = \frac{p_0}{K_1} e^{-(t-t_0)/\tau_1} \Rightarrow \tau_1 = \frac{C_{\text{total}}}{K_1} \Rightarrow C_{\text{total}} = K_1 \tau_1 \quad (6)$$

Donde K_1 es una magnitud calibrada. Conociendo $C_{\text{calorímetro}}$ se obtiene a partir de C_{total} la capacidad calorífica de la muestra C_{muestra} . Midiendo además el número de moles N de la muestra se define el calor específico molar c :

$$c \equiv \frac{C_{\text{muestra}}}{N} \quad (7)$$

3.3. EPR continuo

El estado fundamental de un ion o un compuesto se desdobra bajo un campo magnético $\vec{H} = H\hat{z}$ por efecto Zeeman, así como por otras interacciones como la interacción hiperfina o la interacción de canje. La resonancia paramagnética electrónica (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) es una técnica experimental que permite obtener información de la muestra estudiando este desdoblamiento. Para ello se inducen transiciones de electrones entre los niveles desdoblados enviando fotones de determinada energía $h\nu$ fija, en el rango de las microondas. Realizando un barrido en H , cuando el desdoblamiento entre niveles coincide con $h\nu$ los fotones de microondas son absorbidos por la muestra si la transición es permitida, y colocando un detector tras la muestra se detecta esta absorción y por lo tanto las transiciones permitidas del estado fundamental.

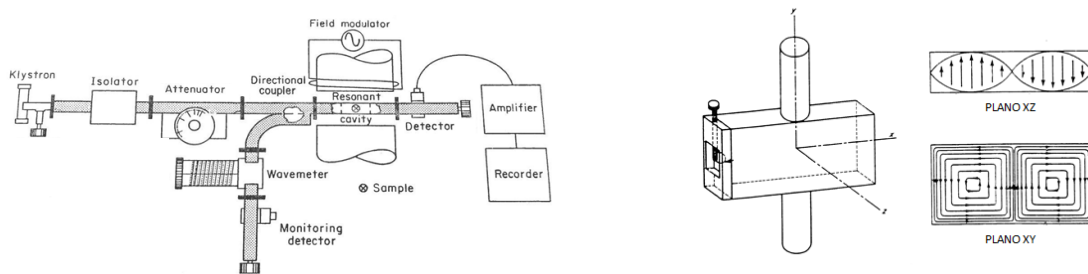


Figura 4: **Esquema de un espectrómetro de EPR [Wertz, 1972] y de la cavidad resonante.** La fuente de fotones de microondas se denomina klystron. La onda de microondas se confina en una guía de ondas rectangular que conecta las distintas secciones.

La muestra a estudiar se coloca en una cavidad resonante rodeada de un electroimán (figura 4, izquierda). El electroimán produce dos campos: un campo estático H_{DC} , que juega el papel de H , y una pequeña modulación oscilante h_{ac} . La transición la realiza el campo magnético de la onda de microondas del fotón que, en el punto de la muestra, debe encontrarse en el plano perpendicular a los campos H_{DC} y h_{ac} que desdoblan los niveles (figura 4, derecha). Utilizando solamente H_{DC} los picos de absorción que se observan son demasiado anchos. Para conseguir más resolución es por lo que se introduce el campo h_{ac} , que permite medir la variación de la absorción para cada valor de H_{DC} . De esta forma se calcula la derivada de la absorción en cada punto, y los máximos de absorción detectados se convierten en ceros, consiguiendo así una precisión mucho mayor (figura 5).

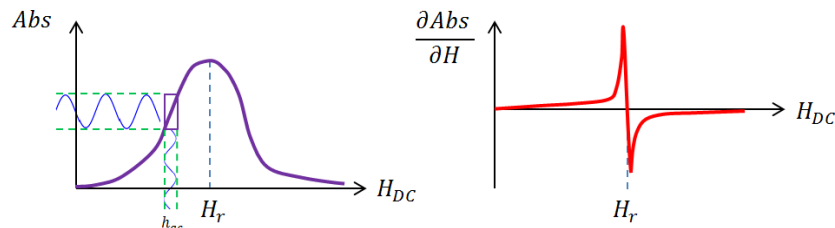


Figura 5: **Medida de los picos de absorción del espectro de EPR.**

Las medidas de EPR continuo se han realizado con el espectrómetro de EPR del ICMA, con la colaboración del Dr. Pablo Alonso.

4. Trabajo teórico

4.1. Iones con degeneración Kramers

Los tres iones magnéticos presentes en la molécula [CeEr₂] (ver sección 2) son iones con degeneración Kramers [Abragam and Bleaney, 1970]. Los iones con degeneración Kramers tienen un momento angular total J semi-impar ($1/2, 3/2, 5/2\dots$) y su esquema de niveles energéticos consiste de $J + (1/2)$ dobletes de niveles debido a la simetría de inversión temporal (a campo magnético nulo). Estos dobletes se denominan *dobletes Kramers*. Por esta simetría los niveles de cada doblete son conjugados temporales: cada uno puede obtenerse a partir del otro a partir del operador inversión temporal T de la degeneración Kramers, que cumple $T^2 = -1$.

Aplicando un campo magnético la diferencia de energía entre los niveles de un doblete puede sintonizarse para hacerla coincidir con la frecuencia de una radiación externa (microondas). Es posible así inducir transiciones resonantes entre los estados ‘0’ y ‘1’ de un qubit si éstos se asocian con los estados del doblete Kramers fundamental del ion.

4.2. Hamiltoniano de las moléculas

La descripción completa del sistema de los tres iones magnéticos de la molécula y sus interacciones con el entorno es complicada (ver Anexo I), y no aporta información realmente necesaria para el problema que se trata en este trabajo. Para el correcto funcionamiento de la puerta lógica cuántica solo interesa que cada ion magnético del core tenga un doblete como estado fundamental, lo cual se consigue usando iones Kramers. Si además el primer nivel excitado de estos iones tiene una energía mucho mayor, el esquema de niveles de cada ion puede simplificarse al doblete fundamental con espín efectivo $J = S = 1/2$. El efecto del campo cristalino se introduce como una reorientación del momento magnético μ , para lo que se define un tensor \hat{g}_{eff} efectivo, diagonal en la base de los ejes principales de la molécula ($\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}$):

$$H_{\text{eff}} = \mu_B \left(\hat{g}_{\text{eff}} \vec{S} \right) \cdot \vec{H} = \mu_B (H_x g_{\text{eff},x} S_x + H_y g_{\text{eff},y} S_y + H_z g_{\text{eff},z} S_z) \quad (8)$$

Considerando los tres iones de la molécula:

$$H_0 = H_{\text{eff}}^{(\text{Ce})} + H_{\text{eff}}^{(\text{Er},1)} + H_{\text{eff}}^{(\text{Er},2)} \quad (9)$$

Por último, si se introducen las interacciones entre el ion magnético central (Ce³⁺) y los iones de los extremos:

$$H = H_0 - 2\mathcal{J} \left(\vec{S}^{(\text{Ce})} \cdot \vec{S}^{(\text{Er},1)} + \vec{S}^{(\text{Ce})} \cdot \vec{S}^{(\text{Er},2)} \right) \quad (10)$$

Donde \mathcal{J} es el acoplo entre el espín efectivo $\vec{S}^{(\text{Ce})}$ del Ce³⁺ y el espín efectivo de los iones de los extremos. Los autovalores de este hamiltoniano pueden obtenerse numéricamente. Sin embargo, es posible obtener expresiones analíticas simplificando el modelo. La anisotropía magnética en tierras raras es habitualmente grande y da lugar a un valor principal $g_{\text{eff},z}$ mayor que los otros dos ($g_{\text{eff},z} \gg g_{\text{eff},x}, g_{\text{eff},y}$), por lo que es razonable considerar como primera aproximación al problema únicamente la tercera componente de espín de los iones. El hamiltoniano resultante es:

$$H = \mu_B H_z \left[g_{\text{eff},z}^{(\text{Ce})} S_z^{(\text{Ce})} + g_{\text{eff},z}^{(\text{Er})} \left(S_z^{(\text{Er},1)} + S_z^{(\text{Er},2)} \right) \right] - 2\mathcal{J} S_z^{(\text{Ce})} \left(S_z^{(\text{Er},1)} + S_z^{(\text{Er},2)} \right) \quad (11)$$

Con $S_z = \pm 1/2$. Se ha considerado que $g_{\text{eff},z}^{(\text{Er},1)} = g_{\text{eff},z}^{(\text{Er},2)} \equiv g_{\text{eff},z}^{(\text{Er})}$. En esta aproximación, el doblete fundamental tiene un valor de m_J determinado. El valor de $g_{\text{eff},z}$ de cada ion, que describe la interacción Zeeman en la representación de espín efectivo $S = 1/2$, debe cumplir por lo tanto:

$$g_{\text{eff},z} S_z = g_J |m_J| \Rightarrow g_{\text{eff},z} = 2g_J |m_J| \quad (12)$$

Donde $|m_J| < J$ y además es un número semi-impar al ser iones Kramers. Los valores de g_J y J para los iones Er^{3+} y Ce^{3+} son conocidos:

	g_J	J
Er^{3+}	6/5	15/2
Ce^{3+}	6/7	5/2

Los autovalores del hamiltoniano de la ecuación 11 son los niveles de energía de la figura 6, en la que se han definido las energías $\varepsilon_{(\text{Ce})}$ y $\varepsilon_{(\text{Er})}$ como:

$$\varepsilon_{(\text{Ce})} = \mu_B H_z g_J^{(\text{Ce})} |m_J^{(\text{Ce})}|, \quad \varepsilon_{(\text{Er})} = \mu_B H_z g_J^{(\text{Er})} |m_J^{(\text{Er})}| \quad (13)$$

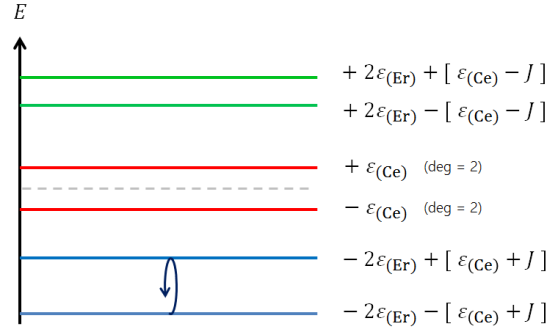


Figura 6: **Autovalores del hamiltoniano de la ecuación 11.** Se ha tomado para este esquema un valor positivo de \mathcal{J} (canje ferromagnético) y menor que el desdoblamiento de los dobletes fundamental de los iones ($\mathcal{J} < \varepsilon_{(\text{Ce})}, \varepsilon_{(\text{Er})}$).

4.3. Cálculo de magnitudes físicas

Con los niveles de la figura 6 la función de partición \mathcal{Z} del sistema queda:

$$\mathcal{Z} = 4 \left\{ \cosh(\beta\varepsilon_{(\text{Ce})}) [1 + \cosh(2\beta\varepsilon_{(\text{Er})}) \cosh(\beta\mathcal{J})] + \sinh(\beta\varepsilon_{(\text{Ce})}) \sinh(2\beta\varepsilon_{(\text{Er})}) \sinh(\beta\mathcal{J}) \right\} \quad (14)$$

Donde $\beta = (k_B T)^{-1}$. Esta función de partición no es factorizable, salvo si se desprecia alguna interacción:

- **Iones libres ($\mathcal{J} = 0$):**

$$\mathcal{Z}_{(\mathcal{J}=0)} = 4 \cosh(\beta\varepsilon_{(\text{Ce})}) [1 + \cosh(2\beta\varepsilon_{(\text{Er})})] = 8 \cosh(\beta\varepsilon_{(\text{Ce})}) \cosh^2(\beta\varepsilon_{(\text{Er})}) \quad (15)$$

- **Campo aplicado nulo ($H_z = 0$):**

$$\mathcal{Z}_{(H_z=0)} = 4 [1 + \cosh(\beta\mathcal{J})] = 8 \cosh^2(\beta\mathcal{J}) \quad (16)$$

Dependencia angular

Las muestras que se han medido están formadas por cristales pequeños, por lo que los momentos magnéticos de los iones de las moléculas están distribuidos aleatoriamente. Un momento magnético orientado en un ángulo θ respecto de la dirección del campo aplicado $\vec{H} = H \hat{h}$ siente por lo tanto un campo efectivo $\vec{H}_z = H \cos \theta \hat{z}$.

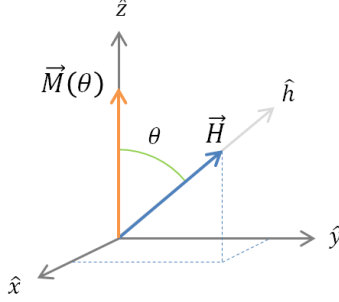


Figura 7: Esquema de la orientación relativa entre \vec{M} y \vec{H} para un ángulo θ .

Imanación y susceptibilidad magnética

El SQUID mide la imanación en la dirección del campo aplicado (\hat{H}). Utilizando la aproximación de iones libres, la imanación molar en esta dirección es:

$$M_{h, (\mathcal{J}=0)} = N_A \frac{\partial F_{(\mathcal{J}=0)}}{\partial H}$$

Donde $F = -k_B T \ln \mathcal{Z}$ es el potencial de Helmholtz. Desarrollando la expresión:

$$M_{h, (\mathcal{J}=0)} = N_A \mu_B \left[g_J^{(\text{Ce})} |m_J^{(\text{Ce})}| \tanh(\beta \varepsilon_{(\text{Ce})}) + 2 g_J^{(\text{Er})} |m_J^{(\text{Er})}| \tanh(\beta \varepsilon_{(\text{Er})}) \right] \cos \theta \quad (17)$$

La expresión de la susceptibilidad magnética molar se deduce de $M_{h, (\mathcal{J}=0)}$:

$$\chi_{h, (\mathcal{J}=0)} = \frac{\partial M_{h, (\mathcal{J}=0)}}{\partial H} = \frac{N_A \mu_B^2}{k_B T} \left[\frac{\left(g_J^{(\text{Ce})} m_J^{(\text{Ce})} \right)^2}{\cosh^2(\beta \varepsilon_{(\text{Ce})})} + 2 \frac{\left(g_J^{(\text{Er})} m_J^{(\text{Er})} \right)^2}{\cosh^2(\beta \varepsilon_{(\text{Er})})} \right] \cos^2 \theta \quad (18)$$

En el caso de la susceptibilidad inicial ($H = 0$): $\varepsilon_{(\text{Ce})} = \varepsilon_{(\text{Er})} = 0$. La expresión 18 se reduce entonces a tres leyes de Curie:

$$\langle \chi_{h, (\mathcal{J}=0)} |_{H=0} \rangle = \frac{N_A \mu_B^2}{3 k_B T} \left[\left(g_J^{(\text{Ce})} m_J^{(\text{Ce})} \right)^2 + 2 \left(g_J^{(\text{Er})} m_J^{(\text{Er})} \right)^2 \right] \quad (19)$$

El artículo [Bartolomé et al., 2012] presenta un refinamiento de la ecuación 19, en el que se tiene en cuenta el primer doblete excitado además del doblete fundamental de cada ion. Dado un doblete Kramers, una posible base es el par de estados conjugados $\{\varphi, T\varphi\}$, donde T es el operador inversión temporal de un sistema con degeneración Kramers ($T^2 = -1$). Cuando un par de dobletes Kramers separados por un gap de energía Δ es sometido a una perturbación impar temporalmente V ($TVT^{-1} = -V$) que es el acoplamiento del sistema a un campo magnético de magnitud B , usando la fórmula de Van Vleck con los niveles de energía resultantes se obtiene:

$$\chi = N_A \frac{\left(\frac{G_\phi^2}{k_B T} + 2 \frac{G_{12}^2}{\Delta} \right) e^{\Delta/(2k_B T)} + \left(\frac{G_\psi^2}{k_B T} - 2 \frac{G_{12}^2}{\Delta} \right) e^{-\Delta/(2k_B T)}}{e^{\Delta/(2k_B T)} + e^{-\Delta/(2k_B T)}} \quad (20)$$

Donde los G_i son elementos del operador G , que se define a partir de V : $V = G \cdot B$. G_ϕ mide la separación entre los niveles del doblete fundamental por unidad de campo magnético externo debida a la perturbación de éste, y G_ψ es su análogo en el primer doblete excitado. G_{12} mide la separación adicional al gap Δ que aparece entre los dos dobletes debido al campo magnético (efecto de segundo orden).

Es interesante considerar la situación en la que el gap Δ es grande ($\Delta \gg k_B T$). En estas condiciones hay dos contribuciones a la susceptibilidad: una sigue una ley de Curie (susceptibilidad del doblete fundamental) y puede compararse con el valor al que satura la susceptibilidad de la ecuación 18, y la otra es una susceptibilidad $\chi_{VV,(\text{mol})}$ independiente de la temperatura (*paramagnetismo de Van Vleck*).

$$\chi \simeq \frac{N_A}{k_B T} G_\phi^2 + \chi_{VV,(\text{mol})} \quad (21)$$

Con:

$$G_\phi^2 \equiv (\mu_B g_J m_J)^2 \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{(\mu_B g_J m_J)^2}{3}, \quad \chi_{VV,(\text{mol})} \equiv \frac{2N_A G_{12}^2}{\Delta} \quad (22)$$

Midiendo $\chi_{VV} = N \chi_{VV,(\text{mol})}$ (donde N es el número de moles), determinando m_J y sustituyendo sus valores en la ecuación 20 se obtiene una expresión de Van Vleck con solo dos parámetros a determinar (G_ψ^2 y Δ):

$$\chi = \frac{\left(\frac{N_A (\mu_B g_J m_J)^2}{3k_B T} + \frac{\chi_{VV}}{N} \right) e^{\Delta/(2k_B T)} + \left(\frac{N_A G_\psi^2}{k_B T} - \frac{\chi_{VV}}{N} \right) e^{-\Delta/(2k_B T)}}{e^{\Delta/(2k_B T)} + e^{-\Delta/(2k_B T)}} \quad (23)$$

Si el gap Δ es lo suficientemente grande la contribución de G_ψ^2 es despreciable, por lo que el ajuste de la expresión 23 permite estimar Δ .

Calor específico

La energía interna molar del sistema se obtiene de la función de partición como:

$$u = -N_A \frac{\partial(\ln \mathcal{Z})}{\partial \beta} \quad (24)$$

Recordando la definición del calor específico molar (ecuaciones 2 y 7):

$$c \equiv \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{\partial u}{\partial \beta} \frac{\partial \beta}{\partial T} = -k_B \beta^2 \frac{\partial u}{\partial \beta} = N_A k_B \beta^2 \frac{\partial^2(\ln \mathcal{Z})}{\partial^2 \beta} \quad (25)$$

Donde $u = U/N$, siendo N el número de moles. La expresión anterior puede adimensionalizarse con la constante $R = N_A k_B$. Para las medidas sin campo se obtiene la siguiente expresión con la aproximación de campo nulo:

$$\left(\frac{c}{R} \right)_{(H_z=0)} = \frac{1}{k_B^2 T^2} \frac{\mathcal{J}^2}{1 + \cosh(\beta \mathcal{J})} \quad (26)$$

En el caso contrario, con campo muy alto, es razonable despreciar \mathcal{J} frente a las energías de los iones libres (dependientes del campo). Utilizando la aproximación de iones libres la expresión para el calor específico queda:

$$\left(\frac{c}{R} \right)_{(\mathcal{J}=0)} = \frac{\mu_B^2 H^2}{k_B^2 T^2} \left[\frac{\left(g_J^{(\text{Ce})} m_J^{(\text{Ce})} \right)^2}{\cosh^2(\beta \epsilon_{(\text{Ce})})} + 2 \frac{\left(g_J^{(\text{Er})} m_J^{(\text{Er})} \right)^2}{\cosh^2(\beta \epsilon_{(\text{Er})})} \right] \cos^2 \theta \quad (27)$$

4.4. Puertas lógicas cuánticas: C_Z y C_{PHASE}

Las puertas C_Z y C_{PHASE} (control-Z y control-fase) son dos puertas que introducen una fase π y $\pi/2$ respectivamente entre dos los dos qubits de la puerta en función de sus valores iniciales. Se define una base del espacio producto tensorial de los espacios de los dos qubits formada por el producto tensorial de sus respectivas bases: $|ij\rangle \equiv |i\rangle \otimes |j\rangle$, con $i, j = 0, 1$. En esta base las puertas C_Z y C_{PHASE} actúan de la siguiente forma:

$$\begin{array}{ll}
|00\rangle \rightarrow \boxed{C_Z} \rightarrow |00\rangle & |00\rangle \rightarrow \boxed{C_{PHASE}} \rightarrow |00\rangle \\
|01\rangle \rightarrow \boxed{C_Z} \rightarrow |01\rangle & |01\rangle \rightarrow \boxed{C_{PHASE}} \rightarrow |01\rangle \\
|10\rangle \rightarrow \boxed{C_Z} \rightarrow |10\rangle & |10\rangle \rightarrow \boxed{C_{PHASE}} \rightarrow |10\rangle \\
|11\rangle \rightarrow \boxed{C_Z} \rightarrow -|11\rangle & |11\rangle \rightarrow \boxed{C_{PHASE}} \rightarrow e^{i\pi/2} |11\rangle
\end{array}$$

Implementación

Introduciendo los niveles del interruptor de la puerta ($|\alpha\rangle$, con $\alpha = +, -$) la base completa es la formada por los $|i\alpha j\rangle \equiv |i\rangle \otimes |\alpha\rangle \otimes |j\rangle$. La energía necesaria para realizar la rotación del ion Ce^{3+} depende del estado de los iones Er^{3+} por medio de la interacción \mathcal{J} (esquema de la figura 6). Para implementar las operaciones C_Z y C_{PHASE} con esta rotación del ion Ce^{3+} hay varias opciones:

- **Un pulso resonante 2π :** Se envía un pulso resonante con la transición $|0 - 0\rangle \rightarrow |0 + 0\rangle$ que, al producir una rotación completa del interruptor, cambia el signo de la función de ondas e implementa la puerta C_Z .
- **Un pulso semirresonante π :** Se envía un pulso semirresonante con la transición $|0 - 0\rangle \rightarrow |0 + 0\rangle$. El pulso semirresonante tiene una energía ligeramente distinta a la de la resonancia. Esta diferencia se denota por δ . Al realizar la transición con este pulso aparece una fase ϕ :

$$\phi = \pi \left(1 - \frac{\delta}{\sqrt{4G^2 + \delta^2}} \right) \quad (28)$$

Donde G es el elemento de matriz entre los dos estados $|0 - 0\rangle$ y $|0 + 0\rangle$. Si δ es cero el pulso es resonante y se obtiene que $\phi = \pi$, es decir, una puerta C_Z . De esta manera se consigue una puerta C_Z con un único pulso resonante con la transición. Si se conoce G puede enviarse un pulso semirresonante con $\delta = \sqrt{4/3}G$ ($\phi = \pi/2$) para implementar la puerta C_{PHASE} .

Requisitos

- Interacción de canje $\mathcal{J} \simeq \mathcal{J}_z$ significativa, necesaria para la transición que realiza la operación de la puerta: la frecuencia correspondiente a la operación de la puerta debe poderse distinguir en función de los estados de los dos qubits de control de la puerta (iones Ce^{3+}), de manera que pueda enviarse un pulso que realice la transición entre niveles solo si estos qubits se encuentran en el estado 0 (ver figura 1, derecha).
- Componentes $g_{\text{eff},x}$ y $g_{\text{eff},y}$ del tensor \hat{g}_{eff} distintas de cero, pues si la transición se realiza mediante EPR el campo magnético resonante tiene que estar en el plano perpendicular al campo magnético (dirección \hat{z}) que desdobra los niveles (ver sección 3.3).

- Existencia de una pequeña interacción de canje perpendicular \mathcal{J}_\perp asociada a las componentes x, y de espín. Esta interacción es necesaria para implementar rotaciones independientes de los qubits, pero debe ser lo bastante pequeña como para que el modelo simple en z que se ha utilizado sea razonable:

$$0 < |\mathcal{J}_\perp| \ll |g_z^{(\text{Er})} - g_z^{(\text{Ce})}| \mu_B H_z \quad (29)$$

- Elemento de matriz no despreciable entre los estados 0 y 1 de cada qubit (es decir, los estados del doblete fundamental de cada ion).
- Ion interruptor de la puerta sin momento magnético nuclear. El ion Ce^{3+} de la molécula $[\text{CeEr}_2]$ cumple esta condición.

5. Estudio del interruptor de la puerta - $[\text{CeLu}_2]$

En este apartado se estudia la molécula más sencilla, $[\text{CeLu}_2]$ (peso molecular $p_m = 2213$ g/mol), que contiene solamente un ion magnético: el interruptor de la puerta (Ce^{3+}).

5.1. Imanación y susceptibilidad magnética

Se realizan en el SQUID medidas de la imanación M en función del campo aplicado (de 0 a $5 \cdot 10^4$ Oe) a temperatura fija y en función de la temperatura (de 2 a 300 K) a campo fijo. A partir de esta última, para un amplio rango de temperaturas, puede obtenerse la susceptibilidad magnética χ dividiendo la imanación M entre el campo aplicado H . Es interesante además representar el producto χT , pues por la ley de Curie ($\chi \propto T^{-1}$) es una cantidad que depende poco de la temperatura y aporta información sobre el momento magnético y, por tanto, sobre el estado fundamental del ion.

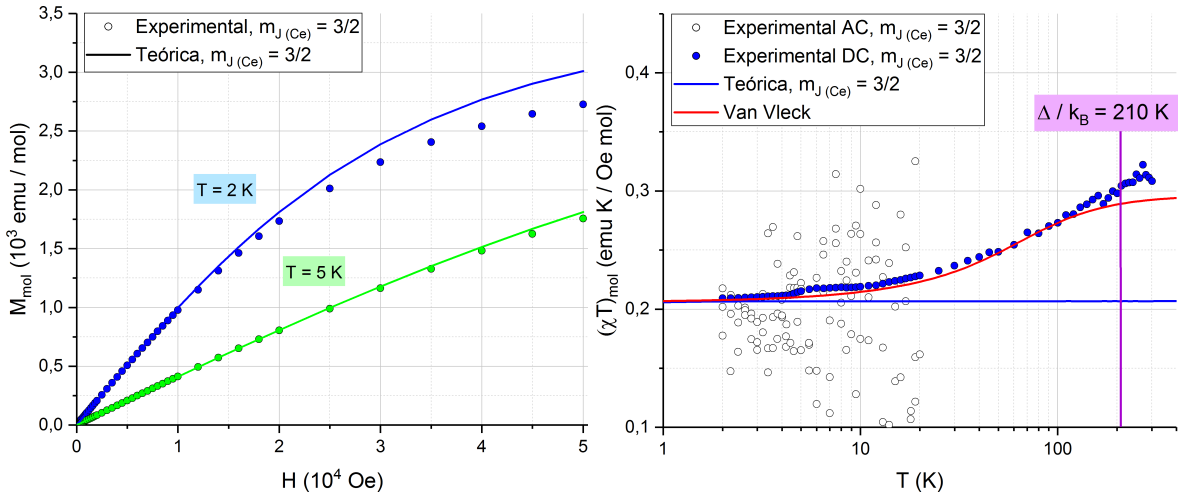


Figura 8: Imanación (izquierda) y producto χT a $H = 1000$ Oe (derecha) de la molécula $[\text{CeLu}_2]$.

La molécula $[\text{CeLu}_2]$ no tiene los qubits de la puerta, por lo que se espera que no exista interacción \mathcal{J} . En esta situación es posible utilizar la aproximación de iones libres para la

imanación (ecuación 17) y la susceptibilidad (ecuación 18). Con esta expresión se generan las curvas teóricas.

El protocolo experimental que se ha seguido con las medidas magnéticas de las muestras se detalla en el anexo II. Con este protocolo se obtiene $m_{J(\text{Ce})} = 3/2$, y del ajuste de χT a la expresión de Van Vleck (figura 8, derecha) se deduce un gap de energía $\Delta_{(\text{Ce})}/k_B \simeq 210$ K con el primer excitado. Estos valores de $m_{J(\text{Ce})}$ y $\Delta_{(\text{Ce})}/k_B$ están de acuerdo con los obtenidos para el ion Ce^{3+} en un dímero ErCe [Repollés(2), 2016]. Con un gap de energía tan grande se espera que solo el doblete fundamental esté poblado a baja temperatura y que el efecto de los dobletes excitados sea despreciable. La contribución del campo magnético a este gap es pequeña, pues el valor de χ_{VV} es despreciable (ver anexo II).

5.2. Calor específico

Para medir la capacidad calorífica de la muestra hay que fabricar con ella una pequeña pastilla que se coloca en el portamuestras del calorímetro. El método de medida es el de relajación, descrito en la sección 3.2, y se realiza en el rango de 0.3 K a 20 K.

Midiendo la masa de muestra (obteniendo así el número de moles) puede obtenerse el calor específico molar (ecuación 7). Sin embargo, para poder colocar la pastilla en la muestra hay que utilizar una pequeña cantidad de grasa, lo que introduce un error en la medida de la masa. Por ello se estima el número de moles ajustando los máximos experimentales con los de las curvas teóricas. El cálculo, para todas las moléculas, se encuentra en el anexo III.

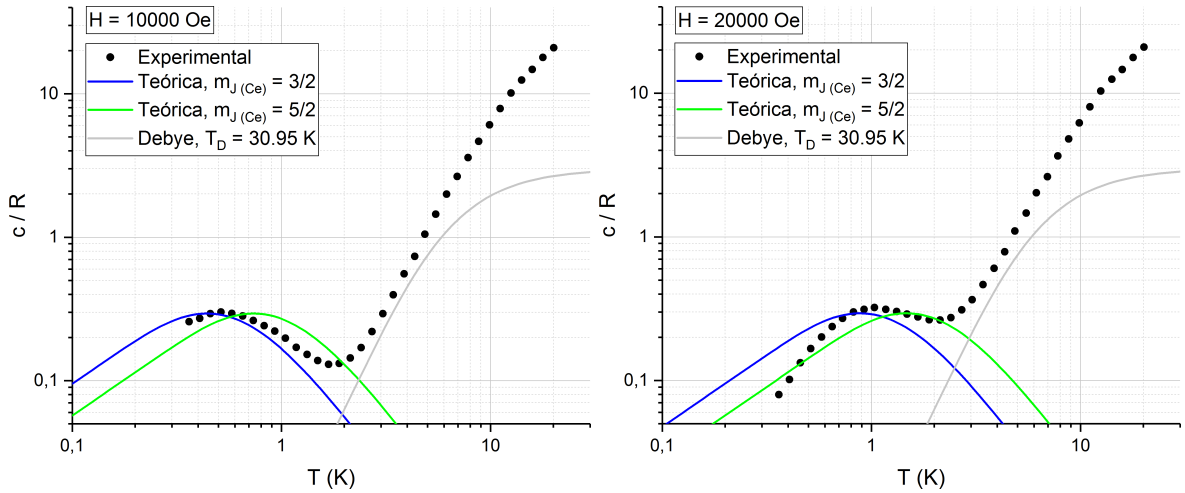


Figura 9: Calor específico de la molécula $[\text{LuCe}_2]$,

Es posible utilizar la aproximación de iones libres para el calor específico molar (ecuación 27) de la molécula $[\text{CeLu}_2]$, de la misma forma que se ha hecho para las medidas magnéticas. Con esta expresión se generan las curvas teóricas. A campos intermedios, con $H \sim 5000$ Oe (ver figura 9, izquierda), la medida del calor específico confirma que un valor $m_{J(\text{Ce})} = 3/2$ ajusta mejor los resultados que $m_{J(\text{Ce})} = 5/2$. Sin embargo, al aumentar el campo ninguno de los dos valores ajusta bien los resultados experimentales (ver figura 9, derecha), lo que sugiere que el modelo simple que se ha considerado es insuficiente en el caso del ion Ce^{3+} . Esta discrepancia

entre los resultados experimentales y el modelo a campo alto también se observa en la medida de la imanación (figura 8, izquierda).

5.3. EPR continuo

La medida del espectro de EPR continuo del ion Ce^{3+} es fundamental para comprobar si la transición entre sus dos estados, que realiza la operación de la puerta lógica, es posible. Uno de los requisitos de la molécula para poder implementar la puerta es que las componentes $g_{\text{eff},x}$ y $g_{\text{eff},y}$ del tensor \hat{g}_{eff} sean distintas de cero (ver sección 4.4). Mediante el ajuste del espectro de EPR con el programa *EasySpin* es posible obtener los valores de $g_{\text{eff},x}$, $g_{\text{eff},y}$ y $g_{\text{eff},z}$.

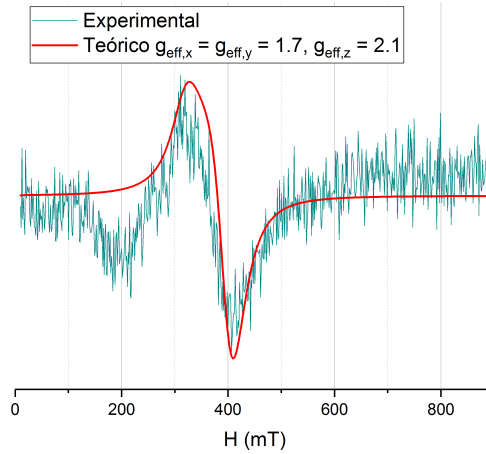


Figura 10: **Espectro de EPR de la molécula [CeLu₂].**

El espectro se ajusta con los valores de la figura 10 ($g_{\text{eff},x} = g_{\text{eff},y} = 1.7$ y $g_{\text{eff},z} = 2.1$) salvo por el pico negativo en la parte izquierda. Este pico no puede ajustarse, pues no debería aparecer en una medida en polvo, y probablemente se deba a un pico del fondo. Se cumple por lo tanto que las componentes $g_{\text{eff},x}$ y $g_{\text{eff},y}$ no son nulas, pero el hecho de que sean comparables a $g_{\text{eff},z}$ indica que el modelo sencillo propuesto en la ecuación 11 es incompleto. El efecto de estas componentes no nulas es introducir una mezcla de estados que explica la discrepancia a campo alto (donde el efecto es más apreciable) entre el modelo puramente uniaxial considerado y las medidas de imanación y calor específico molar.

A pesar de que el modelo no sea válido, a campo bajo ofrece unos resultados aceptables con la posibilidad de realizar desarrollos analíticos sencillos. El valor de m_J se obtiene a partir de $g_{\text{eff},z}$ con la ecuación 12 (recordando que $g_J^{(\text{Ce})} = 6/7$): $m_J^{(\text{Ce})} = 1.225$, valor coherente con el hecho de que el mejor ajuste al modelo en z con $m_J^{(\text{Ce})}$ semi-impar se obtenga para un valor $3/2$.

6. Estudio de los qubits de la puerta - [LaEr₂]

En la molécula [LaEr₂], de peso molecular $p_m = 2197$ g/mol, se ha sustituido el ion Ce^{3+} por un ion La^{3+} sin momento magnético: $m_J^{(\text{La})} = g_J^{(\text{La})} = 0$. Por lo tanto la molécula [LaEr₂] permite estudiar las propiedades de los iones Er^{3+} que actúan como qubits de la puerta.

6.1. Medidas magnéticas

Se realizan las mismas medidas en el SQUID que para la molécula $[\text{CeEr}_2]$. Esta molécula no tiene el interruptor de la puerta, por lo que se espera que no exista interacción \mathcal{J} . Es válida por lo tanto la aproximación de iones libres para la imanación y la susceptibilidad, tal y como se ha hecho en el caso de la molécula $[\text{CeLu}_2]$.

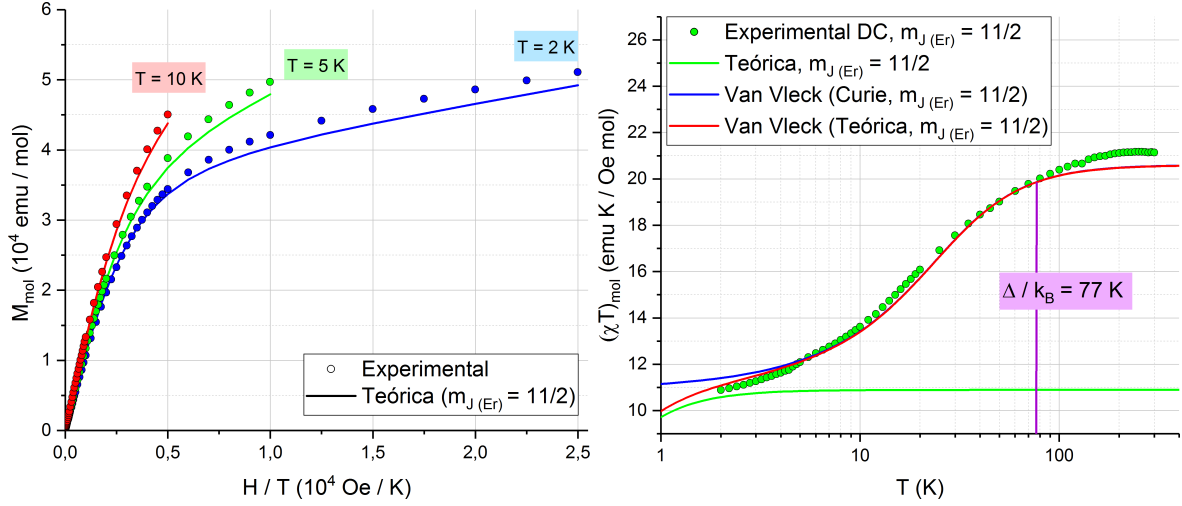


Figura 11: Imanación (izquierda) y producto χT a $H = 1000$ Oe (derecha) de la molécula $[\text{LaEr}_2]$.

En el anexo II se estima el valor de $m_{J(\text{Er})}$, obteniendo $m_{J(\text{Er})}^{(\text{Er})} = 11/2$. Realizando el ajuste de Van Vleck de la susceptibilidad (ver figura 11, derecha) se estima un gap de energía $\Delta_{(\text{Er})}/k_B \simeq 77$ K con el primer excitado, y por lo tanto se espera que el efecto de los dobletes excitados sea pequeño pero más apreciable que en el caso del ion Ce^{3+} . Estos valores de $m_{J(\text{Er})}$ y $\Delta_{(\text{Er})}$ no son los mismos que los obtenidos en un dímero ErCe [Repollés(2), 2016], pero tampoco son muy distintos: la geometría de la molécula es diferente e influye en el resultado, pero no lo cambia demasiado.

La fórmula de Van Vleck ecuación 23 considera una ley de Curie para el estado fundamental, es decir, que en el rango de temperaturas y de campo magnético considerado la imanación de la muestra ha saturado. Sin embargo, con la expresión teórica para la susceptibilidad del doblete fundamental obtenida del hamiltoniano para $m_{J(\text{Er})} = 11/2$ se observa que la imanación (y por lo tanto la susceptibilidad) no saturan hasta una temperatura de aproximadamente 5 K. Teniendo esto en cuenta se ha repetido el ajuste (figura 11, derecha, en rojo), con un resultado mucho mejor.

Experimentalmente se encuentra un valor de χ_{VV} no despreciable (ver anexo II). El efecto de χ_{VV} puede verse en la medida de la imanación de la figura 11: las medidas a distinta temperatura no coinciden al representarlas frente a H/T y existe una contribución lineal en H , claramente apreciable a campo alto y $T = 2$ K. Si χ_{VV} no es despreciable el campo magnético modifica los estados del doblete fundamental, mezclándolos con los del primer doblete excitado.

6.2. Calor específico

La medida se realiza de la misma manera que para la molécula $[\text{CeLu}_2]$. Los resultados obtenidos para dos campos magnéticos distintos se muestran en la figura 12, mientras que resultados a campo nulo se muestran en la sección dedicada al trímero $[\text{LaEr}_2]$ (sección 7.2).

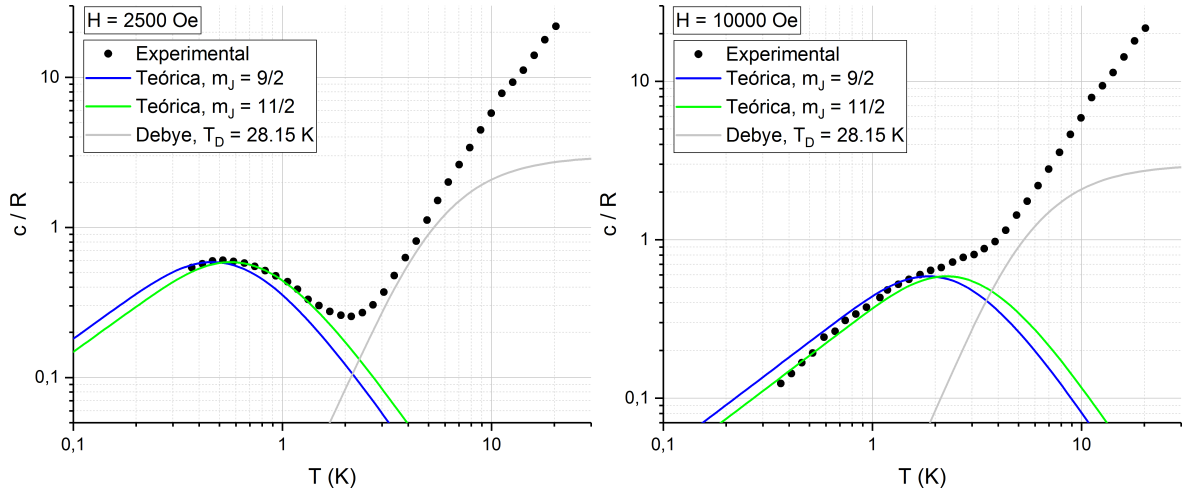


Figura 12: Calor específico de la molécula $[\text{LaEr}_2]$.

De nuevo es posible el uso de la aproximación de iones libres para el calor específico, y comparando las curvas teóricas con los resultados experimentales obtenidos se deduce un valor de $m_J^{(\text{Er})} = 9/2$ ó $11/2$ para el ion Er^{3+} (figura 12). El valor $m_J^{(\text{Er})} = 11/2$ parece ajustar un poco mejor los resultados. El cálculo del número de moles se detalla en el anexo III.

6.3. EPR continuo

Para simplificar el análisis del espectro de EPR de la molécula $[\text{LaEr}_2]$ se ha considerado un modelo en el que los dos iones Er^{3+} tienen los mismos ejes principales. Esto no tiene por que ser cierto en general.

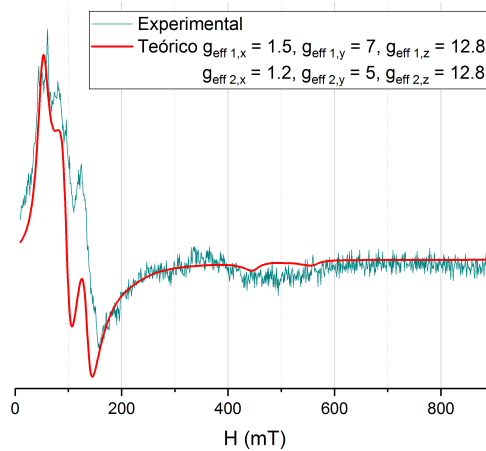


Figura 13: Espectro de EPR de la molécula $[\text{LaEr}_2]$.

El espectro se ajusta con los valores de la figura 10: un valor principal $g_{\text{eff},z} = 12.8$ común para ambos iones y valores de las componentes transversales distintos. El modelo simplificado considerado no ajusta el espectro perfectamente pero da una idea semi-cuantitativa de su comportamiento: una de las componentes perpendiculares de uno de los dos iones es comparable a $g_{\text{eff},z}$, y probablemente no es despreciable, pero los iones Er^{3+} son en general bastante anisótropos (a diferencia del ion Ce^{3+}).

El valor de m_J se obtiene a partir de $g_{\text{eff},z}$ con la ecuación 12 (recordando que $g_J^{(\text{Er})} = 6/5$): $m_J^{(\text{Er})} = 5.33$. Este resultado es coherente con el hecho de que el mejor ajuste con $m_J^{(\text{Er})}$ semi-impar se obtenga para un valor $11/2$.

7. Estudio de la puerta completa - $[\text{CeEr}_2]$

La molécula $[\text{CeEr}_2]$ forma la puerta completa. Su peso molecular es $p_m = 2198$ g/mol.

7.1. Medidas magnéticas

Se realizan las mismas medidas en el SQUID que para las otras dos moléculas.

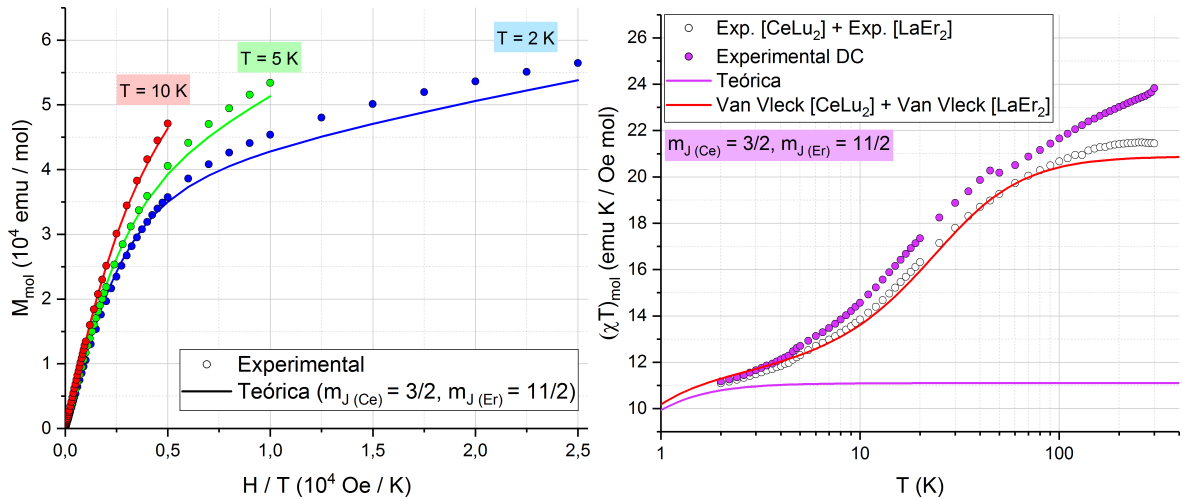


Figura 14: **Imanación (izquierda) y producto χT a $H = 1000$ Oe (derecha) de la molécula $[\text{CeEr}_2]$.**

Suponiendo que el acoplo \mathcal{J} es despreciable en las medidas magnéticas, es decir, que el campo magnético aplicado y la temperatura son lo suficientemente grandes, es posible seguir considerando la aproximación de iones libres (ecuación 15). Tiene sentido entonces esperar que la respuesta magnética de la molécula $[\text{CeEr}_2]$ sea la suma de las contribuciones de las moléculas $[\text{CeLu}_2]$ y $[\text{LaEr}_2]$. En el anexo II se comprueba que es razonable mantener los valores $m_J^{(\text{Ce})} = 3/2$ y $m_J^{(\text{Er})} = 11/2$ obtenidos para estas moléculas.

En las gráficas de la figura 14 se ha representado la imanación y el producto χT experimentales, junto con la suma de las curvas teóricas y de Van Vleck de las moléculas $[\text{CeLu}_2]$ y $[\text{LaEr}_2]$. El resultado de la medida de la imanación (figura 14, izquierda) se obtiene un ajuste bastante bueno. Sin embargo, en la medida de χT (figura 14, derecha) aparecen pequeñas discrepancias.

- Una contribución adicional a alta temperatura para la molécula $[\text{CeEr}_2]$. Podría deberse a una sobreestimación de alguna contribución diamagnética de la muestra. Otra posibilidad es que el campo cristalino de la molécula $[\text{CeEr}_2]$ modifique el esquema de niveles, disminuyendo el gap de energía con el segundo doblete excitado de manera que su efecto se observa a alta temperatura.
- Desplazamiento de los resultados experimentales de χT hacia menor temperatura respecto de la suma de contribuciones de las moléculas $[\text{CeLu}_2]$ y $[\text{LaEr}_2]$. Puede asociarse también a la modificación del esquema de niveles por el campo cristalino. En menor medida (pues $k_B T \gg \mathcal{J}$, como se observa posteriormente en la medida del calor específico) puede deberse a una pequeña contribución a la respuesta magnética del acoplo \mathcal{J} .

7.2. Calor específico

La molécula $[\text{CeEr}_2]$ tiene el interruptor de la puerta, Ce^{3+} , entre los dos iones Er^{3+} . Para determinar si al introducir el interruptor aparece una interacción \mathcal{J} se ha representando el calor específico molar a campo nulo de la molécula $[\text{CeEr}_2]$ comparado con la suma de los calores específicos molares de las moléculas $[\text{CeLu}_2]$ y $[\text{LaEr}_2]$ (que representan el comportamiento de los iones libres, sin interacción). En la figura 15 (izquierda) se observa que la presencia del ion Ce^{3+} introduce claramente una contribución adicional al calor específico asociada a un desdoblamiento debido a la interacción de canje \mathcal{J} entre el ion Ce^{3+} y los iones Er^{3+} . Además se observa que la interacción entre los iones Er^{3+} en ausencia del ion Ce^{3+} , aunque no es nula, es mucho más débil que \mathcal{J} . Ajustando la medida de campo nulo de la molécula $[\text{CeEr}_2]$ con la aproximación de campo nulo (ecuación 26) del calor específico molar se obtiene $|\mathcal{J}|/k_B \simeq 0.23$ K: la expresión de la ecuación 26 no depende del signo de \mathcal{J} .

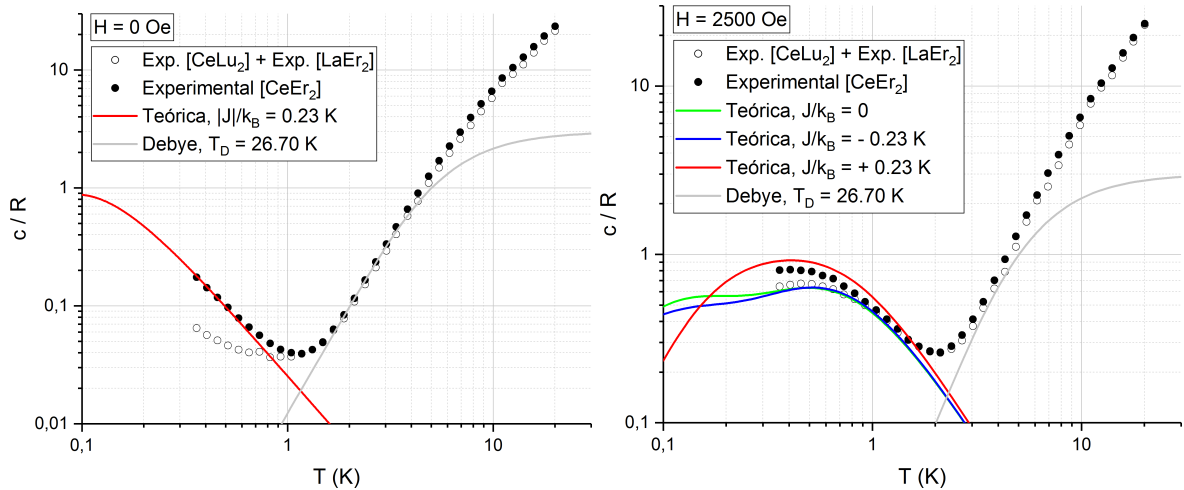


Figura 15: Calor específico de la molécula $[\text{CeEr}_2]$ a campo nulo y bajo campo.

Para determinar si el canje entre los iones Ce^{3+} y Er^{3+} es ferromagnético ($\mathcal{J} > 0$) o antiferromagnético ($\mathcal{J} < 0$) hay que estudiar la evolución del calor específico de la molécula $[\text{CeEr}_2]$ al aplicar un campo externo. Las curvas teóricas en esta situación (campo magnético + interacción canje) se han generado numéricamente a partir de los autovalores del hamiltoniano (ver figura 6).

A campo baixo (figura 15, derecha) ya puede verse que el canje que aparece es *ferromagnético*: $\mathcal{J}/k_B \simeq + 0.23$ K. Esto se confirma en las medidas a campos más elevados (figura 16). El canje ferromagnético no es el comportamiento más común en moléculas de este tipo, pero puede aparecer. Para destacar el efecto del canje se ha comparado en todas las gráficas con campo aplicado el calor específico de la molécula $[\text{CeEr}_2]$ con la suma de las contribuciones de $[\text{CeLu}_2]$ y $[\text{LaEr}_2]$, de la misma forma que se ha hecho con la medida a campo nulo.

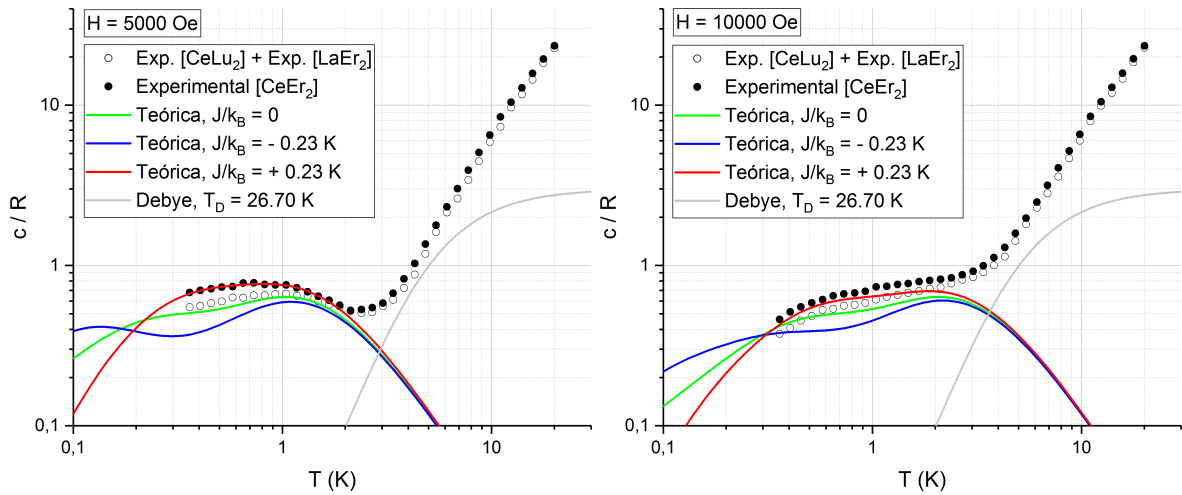


Figura 16: Calor específico de la molécula $[\text{CeEr}_2]$ a campo intermedio y alto.

Como ocurría en la molécula $[\text{CeLu}_2]$, a campo alto el ajuste al modelo de los resultados experimentales es peor (figura 16, derecha): al aumentar mucho el campo son más evidentes las limitaciones de considerar un modelo con $g_{\text{eff},x} = g_{\text{eff},y} = 0$.

7.3. EPR continuo

El análisis cuantitativo del espectro de EPR de la molécula $[\text{CeEr}_2]$ es complejo, pero es posible realizar una análisis cualitativo sencillo comparándolo con el espectro de la molécula $[\text{LaEr}_2]$.

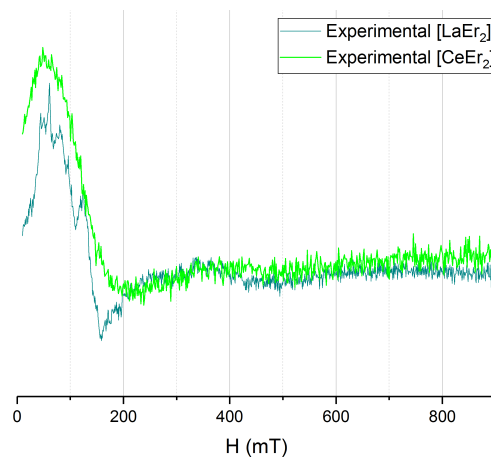


Figura 17: Espectro de EPR de la molécula $[\text{CeEr}_2]$.

El espectro del ion Ce^{3+} (molécula $[\text{CeLu}_2]$) es muy débil, y por lo tanto el espectro de la molécula $[\text{CeEr}_2]$ es bastante parecido al de la molécula $[\text{LaEr}_2]$. Sin embargo, sí es apreciable la presencia del ion Ce^{3+} por medio de la interacción \mathcal{J} que aparece.

El efecto de \mathcal{J} es mezclar los tensores \hat{g}_{eff} de los dos iones Er^{3+} y el ion Ce^{3+} en un tensor promedio. Cualitativamente este promedio se traduce en el espectro más continuo y sin picos que se observa en la figura 17, en contraste con los picos que se observan en el espectro de la molécula $[\text{LaEr}_2]$. Otro efecto de \mathcal{J} , que se aprecia claramente en el espectro, es que hay absorción incluso a campo nulo, lo que indica que hay un desdoblamiento debido a una interacción \mathcal{J} significativa. También se observa una pequeña absorción a campo nulo en el espectro de la molécula $[\text{LaEr}_2]$, menor que en el caso del espectro de la molécula $[\text{CeEr}_2]$, lo que confirma que la interacción entre los iones Er^{3+} bastante más débil que la interacción \mathcal{J} .

8. Discusión de los resultados: implementación de la puerta

Una vez determinados los parámetros del hamiltoniano (los valores de m_J de los tres iones y la interacción \mathcal{J}) puede hacerse un análisis cuantitativo del esquema de niveles resultante. En la figura 6 se había representado este esquema de forma cualitativa para un caso concreto: campo magnético fijo tal que $\mathcal{J} < \varepsilon_{(\text{Ce})}, \varepsilon_{(\text{Er})}$. Pero al variar campo el esquema será distinto, pues tanto $\varepsilon_{(\text{Ce})}$ como $\varepsilon_{(\text{Er})}$ dependen de H (ecuación 13).

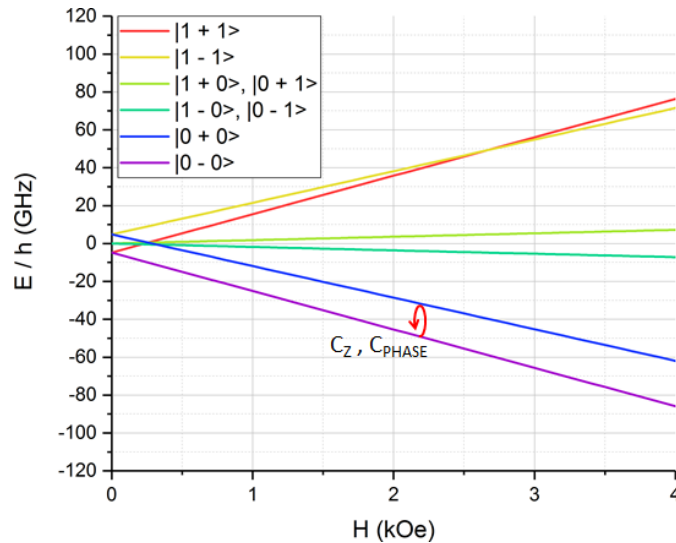


Figura 18: Esquema de niveles para campos de 0 a 4 kOe.

En la figura 18 se observa claramente que la diferencia de energía entre los dos estados del ion Ce^{3+} depende de los estados de los iones Er^{3+} por medio de la interacción \mathcal{J} . Esto supone que la transición $|0 - 0\rangle \rightarrow |0 + 0\rangle$ que realiza la operación de la puerta (ver sección 4.4) es distinguible en energía del resto de transiciones. Las transiciones entre niveles pueden realizarse con pulsos de EPR, pero un espectrómetro de EPR solo puede operar en un determinado rango de frecuencias (entre 1 y 15 GHz), con una frecuencia de operación ideal en torno a 9.8 GHz. Por lo tanto hay que estudiar en qué rango de campo aplicado H las transiciones entre niveles se encuentran en este rango.

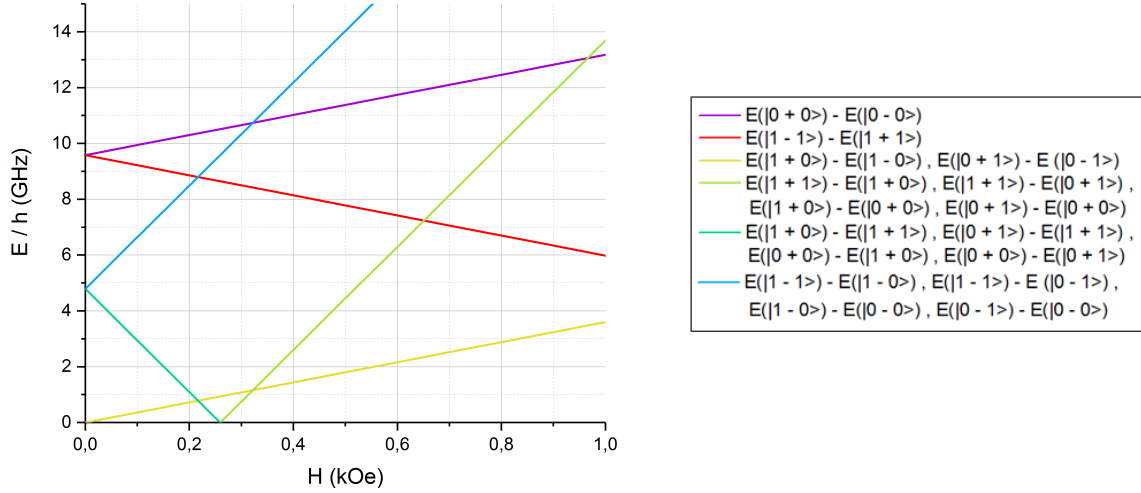


Figura 19: Frecuencias de las transiciones permitidas.

Se encuentra que para campos magnéticos entre 350 y 500 Oe todas las transiciones tienen frecuencias entre 1 y 15 GHz (figura 19). Algunas transiciones tienen la misma frecuencia, pero esto se debe a degeneraciones que aparecen al considerar un modelo con solo una dirección de espín. Las medidas de los espectros de EPR que se han realizado determinan que existen componentes transversales, lo que cualitativamente rompe las degeneraciones y asigna a cada transición una frecuencia propia.

El problema que aparece con las transiciones de la figura 19 es que es complicado tecnológicamente conseguir realizar las transiciones por encima de la frecuencia ideal de 9.8 GHz. En concreto este problema es preocupante en el caso de la transición que más interesa para el funcionamiento de la puerta, $|0-0\rangle \rightarrow |0+0\rangle$, que tiene una frecuencia de resonancia muy elevada: el acoplo \mathcal{J} es demasiado grande y hace que a campo nulo ya esté en torno a la frecuencia ideal de 9.8 GHz, y al aplicar el campo aumenta a frecuencias mayores.

Una solución de este problema podría pasar por redefinir las puertas C_{PHASE} y C_Z de forma que el giro del ion Ce^{3+} se realice con la transición $|1+1\rangle \rightarrow |1-1\rangle$. Esta transición tiene también una frecuencia de resonancia en torno a la frecuencia ideal a campo aplicado nulo, pero al aplicar campo esta frecuencia disminuye (al contrario de lo que ocurriría con la transición $|0-0\rangle \rightarrow |0+0\rangle$).

9. Conclusiones

- Los iones de Ce^{3+} y Er^{3+} tienen un doblete Kramers fundamental. Experimentalmente se encuentra que sus dobletes excitados tienen energías mucho más elevadas, por lo que a temperaturas lo suficientemente bajas estos dobletes excitados no se encuentran poblados: no interfieren en el funcionamiento de la puerta lógica si ésta funciona a baja temperatura. El campo magnético desdobra los niveles del doblete fundamental de cada ion, dando lugar a dos niveles susceptibles de codificar un qubit (estados 0 y 1).

- Los datos experimentales de la molécula $[\text{CeEr}_2]$ muestran que existe una interacción de canje ferromagnético entre los iones Ce^{3+} y Er^{3+} , con una constante de acoplo \mathcal{J}/k_{B} del orden de 0.2 K (~ 4 GHz). También se ha comprobado que la interacción entre los iones Er^{3+} es despreciable en comparación. La interacción \mathcal{J}/k_{B} es crucial porque implica que la frecuencia de resonancia del interruptor (el ion Ce^{3+}), cuyo giro da lugar al cambio de signo de la función de ondas característico de una puerta C_{PHASE} , depende de la orientación relativa de los espines de los dos iones Er^{3+} . Este es el requisito para que la actuación de la puerta este condicionada a los estados de los dos qubits. Otras puertas cuánticas similares (por ejemplo C_Z) se pueden realizar cambiando el ángulo de giro del interruptor central.
- Los experimentos de EPR sobre cada uno de los iones de la puerta por separado (es decir, sobre las moléculas $[\text{CeLu}_2]$ y de $[\text{ErLa}_2]$) muestran que las transiciones entre los estados de cada qubit (iones Er^{3+}) y entre los estados del interruptor (ion Ce^{3+}) se pueden inducir mediante la aplicación de radiación de microondas con polarización XY, pues las componentes transversales del tensor \hat{g}_{eff} son no nulas.
- La propuesta inicial de realizar la operación de la puerta con la transición $|0 - 0\rangle \rightarrow |0 + 0\rangle$ supone un reto tecnológico, que podría evitarse redefiniendo las puertas C_{PHASE} y C_Z para que la operación la realizara la transición $|1 + 1\rangle \rightarrow |1 - 1\rangle$. Este funcionamiento podría ser viable para campos aplicados de entre 350 y 500 Oe.

Referencias

- [Abragam and Bleaney, 1970] Abragam, A. and Bleaney, B. (1970). *Electron Paramagnetic Resonance*, chapter Time Reversal and Kramers Degeneracy, page 647. Oxford University Press.
- [Aromí et al., 2016] Aromí, G., Gaita-Ariño, A., and Luis, F. (2016). Computación cuántica con moléculas magnéticas. *Revista Española de Física*, 30(3):21–24.
- [Bartolomé et al., 2012] Bartolomé, E., Alonso, P., Arauzo, A. B., Luzón, J., Bartolomé, J., Racles, C., and Turta, C. (2012). Magnetic properties of the seven-coordinated nanoporous framework material $co(bpy)_{1.5}(no_3)_2$ (bpy=4,4'-bipyridine). *Dalton Transactions*, 41(10382):Electronic Supplementary Information (ESI).
- [Evangelisti et al., 2006] Evangelisti, M., Luis, F., de Jongh, L. J., and Affronte, M. (2006). Magnetothermal properties of molecule-based materials. *Journal of Materials Chemistry*, 16:2534–2549.
- [Feynman, 1982] Feynman, R. P. (1982). Simulating physics with computers. *International Journal of Theoretical Physics*, 21:467–488.
- [Luis et al., 2011] Luis, F., Repollés, A., Martínez-Pérez, M. J., Aguilà, D., Roubeau, O., Zueco, D., Alonso, P. J., Evangelisti, M., Camón, A., Sesé, J., Barrios, L. A., and Aromí, G. (2011). Molecular prototypes for spin-based cnot and swap quantum gates. *Physical Review Letters*, 107:1–5.
- [Repollés(1), 2016] Repollés(1), A. (2016). *Quantum computing with molecular magnets*, chapter Development and characterization of SQUID micro- and nanosusceptometers, pages 26–35. Universidad de Zaragoza, 1 edition.
- [Repollés(2), 2016] Repollés(2), A. (2016). *Quantum computing with molecular magnets*, chapter Realization of molecular CNOT and SWAP quantum gates. Figure 4.28, page 121. Universidad de Zaragoza, 1 edition.
- [Shor, 1997] Shor, P. W. (1997). Polynomial-time algorithms for prime factorization and discrete logarithms on a quantum computer (v2). *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 26.
- [Velasco, 2016] Velasco, V. (2016). *Diseño de ligandos β -dicetona y sus agregados metálicos funcionales*. *Estudio cristalográfico y magnético*, chapter Otros agregados de lantánido, page 147. Universitat de Barcelona.
- [Wertz, 1972] Wertz, J. W. (1972). *Electron Spin Resonance*, chapter Basic Principles of Electron Spin Resonance. Figure 1-2, page 3. McGraw-Hill.
- [Zadrozny et al., 2015] Zadrozny, J. M., Niklas, J., Poluektov, O. G., and Freedman, D. E. (2015). Millisecond coherence time in a tunable molecular electronic spin qubit. *ACS Central Science*, pages 488–492.