

El efecto túnel en magnetismo

Fernando Luis

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC — Universidad de Zaragoza, and

Dpto. de Física de la Materia Condensada, Universidad de Zaragoza

50009-Zaragoza, SPAIN

Premio a la Investigación de la Academia 2010. Sección de Físicas

Resumen

El efecto túnel, por el que una partícula material escapa de un pozo de potencial atravesando regiones clásicamente prohibidas, es una de las predicciones de la física cuántica más sorprendentes y contrarias a nuestra intuición. En este artículo, se resume la investigación, llevada a cabo durante los últimos 20 años, del efecto túnel de espín en nanomateriales magnéticos. Se hace especial énfasis en describir experimentos realizados sobre clusters moleculares, como Mn_4 , Fe_8 y Mn_{12} que proporcionan la posibilidad de estudiar el magnetismo en la escala intermedia entre átomos y nanopartículas. Debido a su alto espín y elevada anisotropía, estas “moléculas-imán” presentan histéresis magnética a temperaturas próximas a la del Helio líquido. Los ciclos de histéresis no son, sin embargo, nada convencionales: muestran “saltos” seguidos por “plateaus” que son indicativos de la naturaleza discreta, típica de la física cuántica, de su espectro de niveles de energía. Los saltos están asociados al fenómeno de efecto túnel resonante, que tiene lugar cada vez que el campo magnético induce un cruce entre dos niveles de energía correspondientes a orientaciones opuestas del espín. El efecto túnel tiene lugar entre estados excitados, poblados térmicamente, para los que dicho efecto no está bloqueado por la acción de campos dipolares e hiperfinos. A muy bajas temperaturas, el efecto túnel ocurre directamente entre los dos estados $|\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\rangle$ de mínima energía. Este fenómeno, no previsto anteriormente, está inducido por la fluctuación del campo hiperfino, que lleva momentáneamente a algunas moléculas a condiciones de resonancia. Experimentos recientes muestran que este proceso es también capaz de mediar el intercambio de energía entre los espines y la red cristalina, permitiendo a aquéllos alcanzar su estado de equilibrio térmico. El efecto túnel resonante es un proceso

incoherente debido a las perturbaciones ejercidas por fonones, en el caso de estados excitados, y espines nucleares, en el caso de efecto túnel por el estado fundamental. Un campo magnético perpendicular al eje de anisotropía induce fluctuaciones cuánticas del espín y permite, por ello, conseguir que superposiciones cuánticas, o estados “gato de Schrödinger”, de los estados clásicos $|\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\rangle$ sean robustas frente a la decoherencia. En estas condiciones, es posible también medir directamente el desdoblamiento por efecto túnel Δ_S mediante experimentos de calor específico. La aplicación de estos fenómenos a tecnologías como la grabación magnética de alta densidad, la refrigeración magnética y, sobre todo, la información cuántica, requiere procesar los nanomateriales moleculares, por ejemplo depositándolos sobre una sustrato sólido. Experimentos recientes muestran que el espín y la anisotropía de la molécula, así como los fenómenos de memoria magnética y de efecto túnel, se pueden mantener casi intactos en diferentes formas materiales, tan diversas como nanopartículas, amorfos, cristales líquidos, etc. Estos clusters moleculares brindan, por sus características, candidatos sólidos para la realización de los elementos básicos de un ordenador cuántico universal, es decir, qubits y puertas lógicas cuánticas.

Abstract

Quantum tunnelling of a particle escaping from a potential well through classically forbidden regions is one of the most surprising, as well as contrary to our daily perceptions, predictions of quantum physics. Here, we review the research, carried out during the past 20 years, of spin tunnelling in magnetic nanomaterials. Especial emphasis is made in describing experiments performed on molecular clusters, such as Mn_4 , Fe_8 and Mn_{12} , which provide the possibility of studying magnetism in the intermediate scale between paramagnetic atoms and nanoparticles. Because of its high spin and strong anisotropy, these “single-molecule magnets” show magnetic hysteresis near liquid Helium temperatures. The hysteresis is not very conventional, though: it shows “jumps” followed by “plateaus”, which are indicative of the discrete nature, typical of quantum physics, of the energy level spectrum. The magnetization jumps are associated with the phenomenon of resonant spin quantum tunnelling, which takes place every time the magnetic field induces a crossing between two energy levels corresponding to opposite spin orientations. Quantum tunnelling takes place between thermally populated excited states for which the above-mentioned effect is not blocked by the action of dipolar and hyperfine magnetic fields. In the limit of very low temperatures, pure quantum tunnelling occurs directly between the two states $|\uparrow\rangle$ and $|\downarrow\rangle$ of minimum energy. This previously unexpected phenomenon is induced by the fluctuation of the hyperfine field, which occasionally brings some spins to resonant conditions. Recent experiments show that this process is also able to mediate the energy exchange between the spins and the crystal lattice, enabling the latter to reach thermal equilibrium conditions. Resonant spin tunnelling is an

incoherent process, as a result of the perturbations exerted by phonons, in the case of excited states, and nuclear spins, in the case of tunnelling via the ground state. By applying a magnetic field perpendicular to the anisotropy axis, which induces quantum spin fluctuations, it is possible to make quantum superpositions, or magnetic “Schödinger cat” states, robust against decoherence. Under such conditions, it is possible to directly detect the quantum tunnel splitting Δ_S , associated with zero-point fluctuations, by means of specific heat measurements. The application of these phenomena to technologies such as high density magnetic recording, magnetic refrigeration and quantum information processing requires that these molecular nanomagnets be processed, for example depositing them on solid substrate. Recent experiments show that the molecular spin and anisotropy, as well as the phenomena of hysteresis and quantum tunnelling, can remain virtually intact in such diverse material forms as nanoparticles, amorphous, liquid crystals, etc. Because of their unique properties, these molecular clusters offer solid candidates for the realization of the basic elements of a quantum computer, that is, the qubits and the quantum logical gates.

1. Introducción y motivación

La física cuántica constituye uno de los pilares de la ciencia moderna. La teoría sienta las bases de nuestra comprensión de los constituyentes últimos de la materia, es decir, de qué estamos hechos nosotros y el mundo que nos rodea. Ha sido, también, extremadamente útil. Tecnologías actuales como la electrónica e informática basadas en semiconductores, el láser, la superconductividad, las técnicas de resonancia magnética nuclear y electrónica, por citar solo algunas, han sido posibles gracias a la comprensión y aplicación de fenómenos cuánticos. A pesar de ello, o quizás por este motivo, la interpretación de sus predicciones ha suscitado un intenso debate desde su misma concepción, a principios del siglo XX. No es de extrañar, por ello, que el estudio de los fenómenos cuánticos, sus aplicaciones y paradojas constituya actualmente uno de los campos más activos de investigación en física. El presente artículo describe, desde una perspectiva bastante personal, una de estas líneas de investigación.

A pesar de no formar parte de los postulados originales, el principio de incertidumbre de Heisenberg [1] resume la esencia de la teoría cuántica y su radical ruptura con algunos de los conceptos de la física Newtoniana, o clásica. El principio pone límites, por vez primera en la historia de la ciencia, al conocimiento de la Naturaleza. En concreto, establece que las precisiones Δq y Δp con la que se pueden medir simultáneamente la posición q y el momento p de una partícula material están relacionadas por la expresión

$$\Delta q \Delta p \gtrsim \hbar \quad (1)$$

donde $\hbar = h/2\pi$ y h es la constante de Planck. La Ec. (1) supone el fin del concepto clásico de trayectoria [2] y justifica la necesidad de describir los fenómenos naturales, sobre todo a escalas atómica y sub-atómica, mediante funciones de onda y probabilidades asociadas a ellas [3]. El principio de incertidumbre se aplica también a cualquier par de magnitudes físicas cuyos operadores asociados no conmuten entre sí, entre ellas el espín o el momento magnético [4], lo que resulta crucial en el ámbito del trabajo descrito en este artículo.

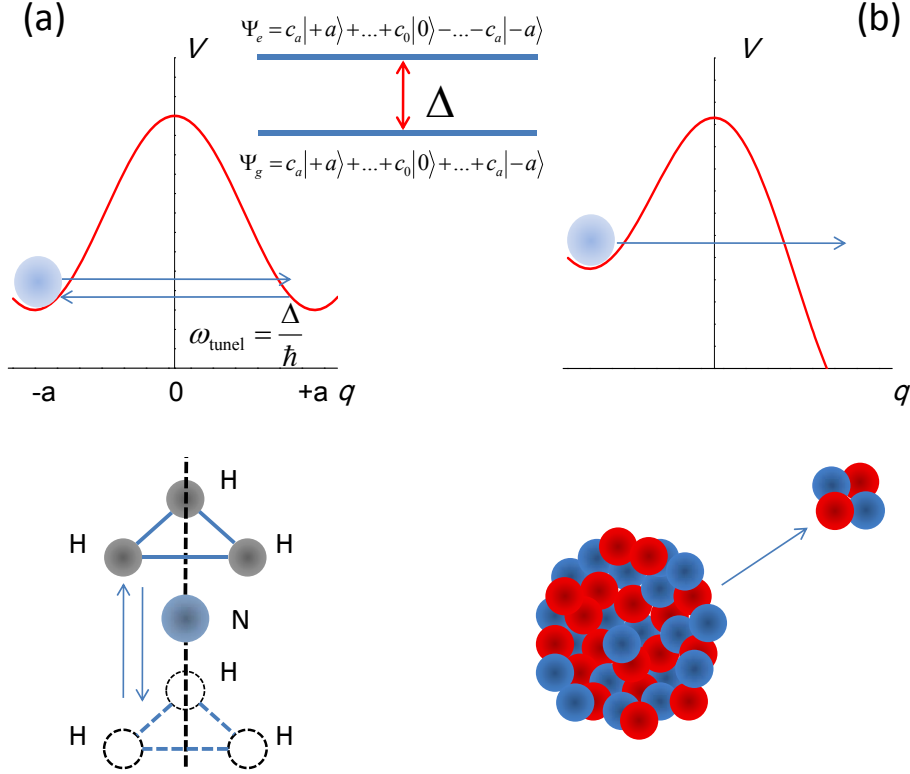


Figura 1.— (a) Potencial clásico de “doble pozo” donde una barrera de potencial separa dos posiciones de mínima energía $q = \pm a$. A la derecha, arriba, se muestra la situación según la física cuántica. La no conmutación de posición y momento (o energía cinética $p^2/2m$) conduce a funciones de onda que son superposiciones simétricas o antisimétricas de estados posición. Asimismo, la degeneración clásica se rompe por una cantidad Δ (desdoblamiento por efecto túnel). Si la partícula se sitúa inicialmente a un lado de la barrera, oscila por efecto túnel *coherente* a una frecuencia $\omega_{\text{tunnel}} = \Delta/\hbar$. El ejemplo característico, en el mundo microscópico, de este fenómeno lo constituye la molécula de NH_3 . (b) Si el potencial no es simétrico, el efecto túnel *incoherente* permite que una partícula material “escape” de un pozo de potencial metaestable. Este fenómeno explica el decaimiento radiactivo de núcleos pesados por emisión de partículas α .

La incertidumbre cuántica y, por tanto, la necesidad de describir los autoestados del Hamiltoniano como superposiciones de estados “clásicos” (por ejemplo, estados con posición bien definida en el caso de un electrón) conducen a fenómenos completamente alejados de la intuición clásica. Uno de ellos, el efecto túnel, se ilustra de manera esquemática en la Fig. 1. Una partícula de masa finita m está sometida a un potencial de “doble pozo” $V(q)$,

que es una función simétrica de la posición. La no conmutación entre q y p tiene consecuencias dramáticas sobre los autoestados y los autovalores del Hamiltoniano. En lugar de las posiciones clásicas, $q = \pm a$, dichos estados son funciones simétricas o antisimétricas de q . La degeneración clásica se rompe en una cantidad Δ , conocida como el desdoblamiento por efecto túnel. El nombre alude al hecho de que un estado clásico, por ejemplo el $q = -a$ correspondiente a “colocar” la partícula a la izquierda de la barrera de potencial, evoluciona con el tiempo. De hecho, la partícula oscila de manera periódica, o coherente, entre ambos lados de la barrera, a una frecuencia $\omega_{\text{túnel}} = \Delta/\hbar$.

El efecto túnel explica numerosos fenómenos observados experimentalmente, incluyendo, entre otros, la emisión de micro-ondas (MASER) por moléculas de amoníaco NH_3 [5, 6], la estabilidad de puentes de hidrógeno [7], el movimiento de defectos y las rotaciones moleculares observados en algunos sólidos [8, 9], la desintegración alfa de núcleos pesados [10] y el efecto Josephson en superconductores [11]. Es, a su vez, el fundamento de avances tecnológicos como los sensores SQUID (Superconducting Quantum Interference Devices) [12] o el microscopio de barrido por efecto túnel [13]. Sin embargo, en estos ejemplos el efecto túnel se circunscribe al movimiento de objetos microscópicos, en concreto tomos, electrones, partículas α o pares de Cooper. El desdoblamiento Δ y, por tanto, también $\omega_{\text{túnel}}$ decrecen al aumentar la masa de la partícula, anulándose en el límite en que $m \rightarrow \infty$. Esta condición resulta tranquilizadora porque justifica un sencillo hecho experimental: que jamás hemos observado con nuestros sentidos el efecto túnel de un objeto macroscópico (una pelota de tenis, por ejemplo). Pero, es realmente imposible o sólo muy difícil de observar? Al fin y al cabo, una pelota de tenis está formada por átomos sobre los que rigen las leyes cuánticas.

La “interpretación de Copenhague” de la física cuántica, establecida por Niels Bohr y sus colaboradores [14], traza una línea divisoria entre la descripción de los sistemas cuánticos, típicamente objetos de tamaño microscópico sujetos a un proceso de medida experimental, y los propios instrumentos de medida. Para que los resultados experimentales tengan un significado para nosotros, los instrumentos han de obedecer las leyes de la física clásica. La propia teoría permite, de acuerdo al llamado “principio de correspondencia”, definir estados clásicos de objetos macroscópicos, para los que la incertidumbre cuántica [Eq. (1)] resulta imperceptible. Los promedios de los observadores Q y P , que representan la posición y el momento del centro de masas, respectivamente, obedecen las leyes de Newton [1]. Sin embargo, este principio no prohíbe la existencia de superposiciones cuánticas de dichos objetos macroscópicos. Como mostró Schrödinger [2] con su célebre paradoja “del gato”, es posible concebir situaciones (experimentos “pensados”) en las que la incertidumbre “escapa” del mundo microscópico hacia el macroscópico. En el caso del gato, se establece una correspondencia biunívoca (una caja cerrada dotada de un diabólico dispositivo) entre los estados del objeto cuántico (dos estados de energía de

un núcleo radiactivo) y los del gato (vivo y muerto). La aplicación de las leyes cuánticas conduce, de manera inevitable, a una situación en que el gato se encuentra en la superposición “vivo + muerto”. Tan sólo la medida experimental, es decir, la apertura de la caja por un observador, permite resolver el dilema: el colapso de la función de ondas conduce, necesariamente, a una de las dos opciones. Schrödinger utilizaba la paradoja para plantear dudas sobre la completitud de la descripción cuántica de la Naturaleza, y sobre el significado de las superposiciones. Hoy sabemos que dichas superposiciones existen (o, al menos, conocemos numerosas manifestaciones experimentales derivadas de su existencia). La interpretación de Copenhage no resuelve, sin embargo, la cuestión de cuándo y cómo se produce el colapso y, por ello, no explica si la incómoda superposición “gato vivo + gato muerto” llega realmente a existir.

Situaciones semejantes se producen, en principio, cuando un aparato de medida se pone en contacto con un objeto cuántico. Por este motivo, a esta cuestión se le conoce a menudo como el “problema de la medida.”^{en} física cuántica [15, 16]. Este dilema ha conocido diversas soluciones, desde la asignación del colapso a observadores conscientes de serlo [17] a la simple negación del colapso [18, 19]. La explicación más aceptada, dentro de “ortodoxia cuántica”, es la basada en el efecto del entorno, o “decoherencia” [20, 21]. En pocas palabras, las superposiciones de estados macroscópicamente distinguibles (la posición de una pelota de tenis con respecto a la red o la salud de un gato) son, según esta teoría, extremadamente sensibles a la interacción del objeto con un enorme número de grados de libertad microscópicos, tales como vibraciones de sus propios átomos o de los que le rodean, fotones de luz, moléculas del aire, etc. Superposiciones de objetos macroscópicos son, por ello, perfectamente posibles aunque extremadamente difíciles de observar. Tan difícil que, hasta casi la década de 1990, no existía ninguna evidencia experimental de su existencia ¹.

La búsqueda experimental de “gatos de Schrödinger.”^{es} estimuló el estudio de materiales magnéticos y superconductores de tamaño mesoscópico, es decir, más complejos que un átomo pero, a su vez, suficientemente pequeños para que los fenómenos cuánticos resulten observables (recuérdese que Δ decrece al aumentar m). Ambas propiedades, el magnetismo y la superconductividad, están íntimamente ligados a la estructura cuántica de la materia. Así, el ferromagnetismo está estrictamente prohibido en física clásica, según el teorema de Bohr-van Leeuwen [23, 24], mientras que la superconductividad está asociada a la condensación de Bose de pares electrónicos de Cooper. Además, se encuentran situaciones en que las variables que rigen su estado macroscópico pueden describirse con un potencial

¹La situación experimental en esos años queda reflejada en la siguiente frase de A. Caldeira y A. Leggett (1983) “...Yet it is a curious fact that if one asks what is the experimental evidence that quantum mechanics does apply on the scale of macroscopic bodies [...] then at least until very recently the answer was that there was none...” [22].

clásico análogo al de la Fig. 1. Por ejemplo, en el caso de SQUIDS, formados por anillos de material superconductor interrumpido por una o dos uniones Josephson, diferentes estados de flujo magnético están separados por barreras de energía potencial [12, 25, 26]. Por otra parte, el uso de nanopartículas magnéticas como soportes de información [27, 28] se basa en que sus momentos magnéticos tienen orientaciones bien determinadas y suficientemente estables en el tiempo [29, 30]. La estabilidad, o memoria, magnética está asociada a la anisotropía que da también lugar, en casos sencillos, a un potencial de doble pozo en función de la orientación del espín neto. Estos sistemas ofrecen, por tanto, la posibilidad de investigar experimentalmente si fenómenos como el efecto túnel, que están íntimamente ligados a la incertidumbre cuántica, sobreviven más allá de la escala atómica en las condiciones apropiadas (ver Fig. 2).

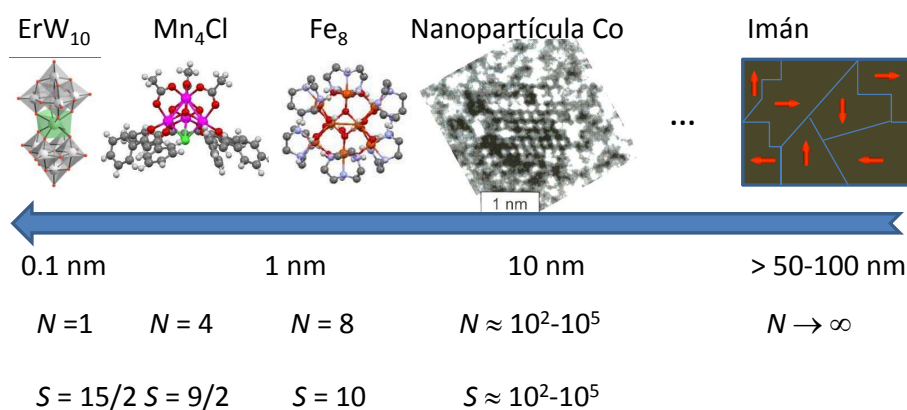


Figura 2.— Materiales magnéticos con diferentes escalas de tamaño. Por debajo de un tamaño crítico, la estructura de dominios magnéticos, característica de imanes macroscópicos, da paso a una configuración monodominio. En la figura, se muestran algunos de los nanomateriales magnéticos que son objeto del presente trabajo y que constituyen un puente entre la escala atómica y el mundo macroscópico. Como rasgo común a todos ellos, la energía de anisotropía da lugar a un potencial clásico de doble pozo, lo que brinda la posibilidad de investigar el fenómeno de efecto túnel del espín a escala mesoscópica.

El presente artículo presenta un resumen, necesariamente incompleto pero espero que coherente, del desarrollo experimentado en la investigación del efecto túnel en nanomateriales magnéticos, desde los conceptos básicos hasta las posibles aplicaciones al campo de la información cuántica. Las diferentes secciones recogen mayoritariamente trabajo original llevado a cabo en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, en Zaragoza, a menudo en colaboración con diversos grupos de investigación, aunque, por completitud, se incluyen también algunos resultados tomados de diversas fuentes. La sección 2 contiene información básica acerca de los modelos que describen la respuesta de un nanoimán, así como una introducción al concepto de efecto túnel de espín y al fenómeno de la deco-

herencia en materiales magnéticos. La sección 3 describe el descubrimiento experimental del efecto túnel de espín en las denominadas moléculas-imán, que constituyó la primera prueba irrefutable de la existencia de dicho fenómeno. La descripción teórica de este efecto túnel resonante por estados excitados se detalla en la sección 4. La sección 18 se dedica a experimentos realizados en la región próxima al cero absoluto, donde es posible observar el efecto túnel directo entre los estados de mínima energía, y cuya interpretación teórica dista de ser completa. La síntesis de cristales de clusters moleculares abrió la vía al estudio experimental de estados superposición ("gatos de Schrödinger") magnéticos (sección 6). La sección 7 discute posibles aplicaciones de estos fenómenos, sobre todo en el campo de la información cuántica. Finalmente, en la 8 se exponen las conclusiones de este trabajo.

2. Efecto túnel de espín: conceptos básicos

El magnetismo es un fenómeno intrínsecamente cuántico. El momento magnético de un átomo está determinado, de acuerdo a las reglas de Hund, por la estructura de orbitales electrónicos, el principio de exclusión de Pauli y la existencia de un grado de libertad, el espín, sin análogo clásico. De hecho, el teorema de Bohr-van Leeuwen [23, 24] demuestra que la imanación M de un material se anula en física clásica. Resulta, por eso, curioso que el concepto de efecto túnel de la imanación no fuese tenido en cuenta, ni siquiera desde un punto de vista teórico, hasta la década de 1980. Un posible motivo es que la respuesta de la imanación a un estímulo externo, por ejemplo el ciclo de histéresis de un imán como respuesta a un campo magnético, se puede describir mediante modelos clásicos. En esta sección, se revisan conceptos básicos sobre la energía y la dinámica de espín de monodominios magnéticos, y se definen las condiciones experimentales que pueden hacer posible la observación de fenómenos cuánticos, como el efecto túnel de espín.

2.1. *Energía de un monodominio magnético. Concepto de memoria magnética.*

Un imán forma, de manera natural, dominios magnéticos, es decir regiones de imanación uniforme separadas por paredes de dominio [31]. La orientación de la imanación cambia de un dominio a otro, como muestra la Fig. 2, de manera que la resultante tiende a anularse, minimizando así la energía magnetostática. En un material masivo, esta disminución de energía compensa, con creces, el aumento de energía asociado a la formación de paredes de dominio. El balance de energías cambia, sin embargo, al reducir el tamaño del material. Por debajo de un tamaño crítico, la configuración magnética uniforme, es decir monodominio, tiene la mínima energía [31, 32, 33].

En ausencia de campo magnético, la energía de un monodominio está determinada por la anisotropía, que depende de la orientación relativa entre el momento magnético neto μ y el eje, o ejes, de anisotropía $\mathbf{z}$. El origen de dicha anisotropía es muy diverso, uniéndose

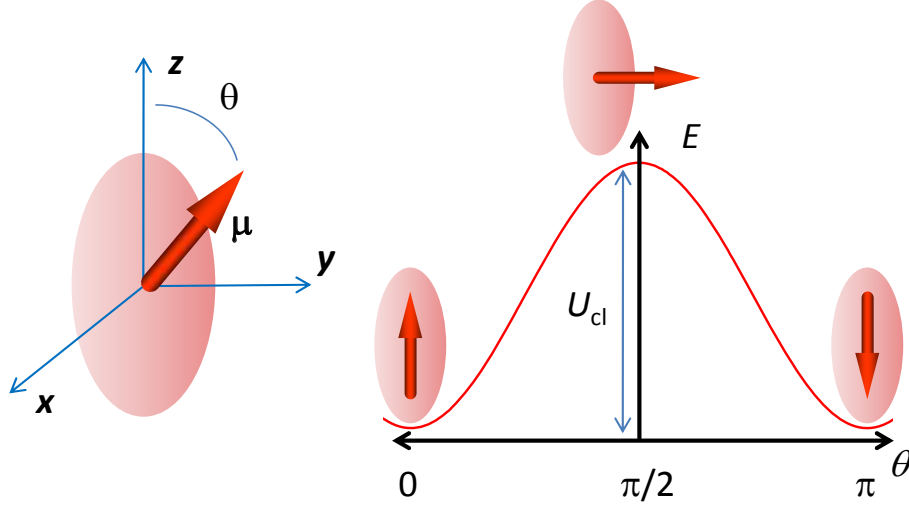


Figura 3.— Energía clásica de un monodominio magnético en función de la orientación de su momento magnético μ con respecto al eje de anisotropía $\mathbf{z}$. El ángulo θ está definido en el esquema a la izquierda de la figura. La energía se representa para el caso de anisotropía puramente uniaxial, y en ausencia de campo magnético [Ec. (2)].

a la causada por el campo cristalino (o anisotropía magnetocristalina), las debidas a la energía magnetostática (o anisotropía de forma) y a la ruptura de simetría en los sitios cercanos a la superficie de la partícula (anisotropía de superficie) [34].

En el caso más sencillo, de anisotropía magnética uniaxial, e incluyendo el término de Zeeman de interacción con un campo magnético externo $\mathbf{H}$, la energía clásica de un monodominio magnético adopta la forma siguiente [34, 35]

$$E = -KV \cos^2 \theta - \mu \mathbf{H} \quad (2)$$

donde K es la constante de anisotropía, V el volumen de la nanopartícula y θ es el ángulo que forma μ con el eje de anisotropía. A campo nulo, la Ec. 2 da lugar a un potencial de doble pozo simétrico, como se muestra en la Fig. 3, con una barrera de altura $U_{cl} = KV$ que separa las orientaciones de mínima energía $\theta = 0$ y $\theta = \pi$. Comparando las Figs. 1 y 3, puede verse que un monodominio magnético proporciona un modelo análogo al de una partícula material, donde la variable q corresponde a la proyección μ_z del momento magnético sobre el eje de anisotropía.

Un campo magnético $H_z > 0$ rompe dicha simetría y convierte a la orientación $\theta = \pi$ en metaestable. En este caso, la barrera de energía que separa al estado metaestable del estable se ve reducida a

$$U_{cl} = KV(1 - H/H_K)^2, \quad (3)$$

donde $H_K = 2KV/\mu$ es el campo de anisotropía.

A pesar de su sencillez, este modelo clásico describe un buen número de situaciones

físicas, con importantes implicaciones tecnológicas. Una propiedad característica de un imán es el fenómeno de histéresis o memoria magnética. En imanes macroscópicos, la histéresis se debe al anclaje de paredes de dominio por defectos de la red cristalina [31].

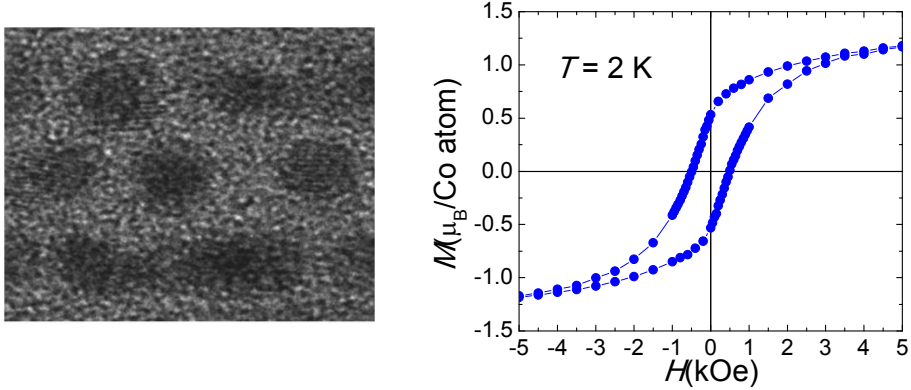


Figura 4.— Curva de histéresis magnética de nanopartículas de Co de 1,8 nm de diámetro (imagen a la izquierda) depositadas sobre una matriz de alumina [37, 38].

A pesar de no contener dominios, nanopartículas magnéticas muestran también histéresis [36], como ilustra el ejemplo de la Fig. 4. La explicación de este efecto se debe originalmente a L. Néel [29], quien se preguntaba por qué la polarización magnética de diferentes estratos guarda información acerca de la orientación del campo magnético terrestre en las correspondientes eras geológicas, y fue desarrollada más tarde por Brown [30]. El modelo se basa en el “salto” de la barrera de energía de anisotropía mediante activación térmica [39]. La probabilidad de salto depende de la población térmica, a la temperatura T dada, del máximo de la barrera de potencial definida en la Fig. 3. El tiempo característico de inversión del momento magnético τ sigue entonces la conocida ley de Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{U}{k_B T} \right) \quad (4)$$

con una energía de activación $U = U_{cl}$ y un prefactor τ_0 que es del orden del tiempo de vida del máximo.

La duración de la polarización magnética conseguida tras aplicar un campo magnético y después reducirlo de nuevo a cero, es decir, la información almacenada en un bit magnético, depende exponencialmente de su volumen. Por este motivo, los bits pierden la capacidad de almacenar información a temperatura ambiente por debajo de un cierto tamaño. Vencer este límite “superparamagnético” constituye uno de los retos a los que se enfrenta el progreso en la capacidad de almacenamiento de información [28] y justifica el interés de investigar los mecanismos que determinan la anisotropía magnética [37, 38, 40, 41, 42, 43].

2.2. Hamiltoniano cuántico de un espín con anisotropía. Cálculo de Δ .

El modelo de la Ec. (2) no es exclusivo de nanopartículas magnéticas, sino que describe el potencial clásico de cualquier spín $\mathbf{S}$ con anisotropía uniaxial. Este mismo modelo admite una formulación cuántica, con el Hamiltoniano siguiente

$$\mathcal{H}_0 = -DS_z^2 - g\mu_B \mathbf{S}\mathbf{H} \quad (5)$$

donde D es un parámetro de anisotropía uniaxial y g es la razón giromagnética. Los parámetros de las respectivas formulaciones, clásica y cuántica, se relacionan entre sí mediante las expresiones $U_{cl} = DS^2$ y $\mu = g\mu_B S$. Uno de los aspectos más importantes que introduce la descripción cuántica es el carácter discreto del espectro de niveles de energía. En el caso de un espín, este carácter viene impuesto además por la cuantización del momento angular. La proyección $S_z/\hbar$ del espín sobre el eje de anisotropía admite autovalores $m = +S, +(S-1), \dots, -(S-1), -S$, como se muestra en la Fig. 5. El doblete fundamental $m = \pm S$ está separado del primer doblete excitado $m = \pm(S-1)$ por una energía finita $\Omega_0 = (2S-1)D$. Esta cantidad caracteriza el grado de “discretitud” del espectro de niveles [44].

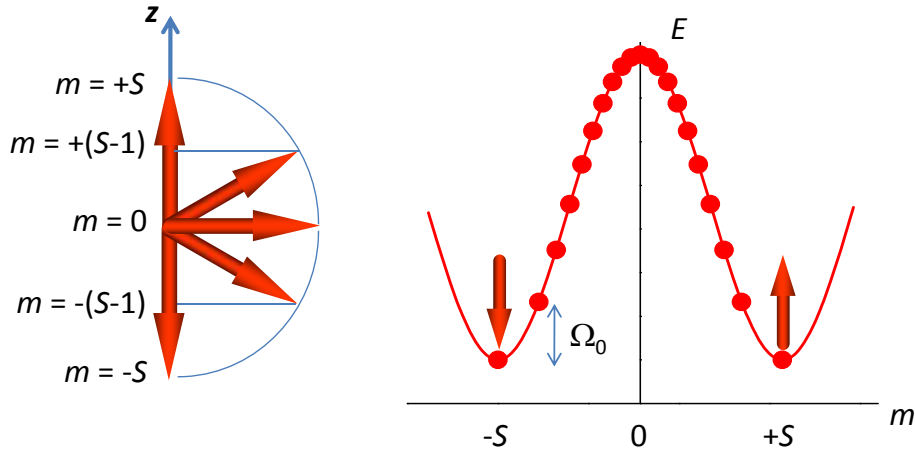


Figura 5.— Descripción cuántica del espín S ($\mu = g\mu_B S$), de acuerdo al Hamiltoniano (5). A diferencia del caso clásico, aparece un espectro discreto de niveles de energía ($\bullet$), asociados a los autoestados de S_z . En el caso uniaxial. El máximo desdoblamiento entre dobletes contiguos es $\Omega_0 = (2S-1)D$, donde D es un parámetro de anisotropía.

Las proyecciones $\pm S$ son análogas, en el caso de un espín, a los estados de posición $\pm a$ de una partícula sometida a un potencial de doble pozo, como el de la Fig. 1. Es, por tanto natural preguntarse si existe la posibilidad de que el espín invierta su polarización, de $+S$ a $-S$, por efecto túnel a campo nulo ($H = 0$). Resulta fácil darse cuenta de que la respuesta es negativa, ya que el Hamiltoniano (5) conmuta con el operador S_z que, recordemos, juega el papel de la “posición”. Los autoestados de S_z son, por ello, estacionarios y los dobletes $|\pm m\rangle$ están exactamente degenerados. Esto significa que el

desdoblamiento por efecto túnel Δ_m y, por tanto, la frecuencia de túnel asociada a él, se anulan. El Hamiltoniano $\mathcal{H}_0$ describe pues una situación análoga a la de una partícula material de masa infinita.

Para que exista efecto túnel, es preciso introducir términos adicionales, de “energía cinética”, que no conmuten con S_z . Debido a las reglas de conmutación del espín, estos términos deben incluir componentes S_x ó S_y . Su origen reside en la existencia de distorsiones con respecto a la anisotropía puramente uniaxial. Estos términos están determinados por la simetría puntual que rodea a cada átomo magnético. Por ejemplo, un espín con una distorsión ortorrómbica está descrito por el Hamiltoniano siguiente

$$\mathcal{H} = -DS_z^2 - E(S_x^2 - S_y^2) - g\mu_B \mathbf{S}\mathbf{H} \quad (6)$$

donde E es un nuevo parámetro de anisotropía “no diagonal”.

En principio, el cálculo de Δ_m y de las nuevas funciones de onda del Hamiltoniano $|\psi_l\rangle = \sum_m \psi_{l,m}|m\rangle$ se reduce a diagonalizar el Hamiltoniano (6). En la práctica, sin embargo, esta tarea puede resultar bastante complicada cuando $S \gg 1$. En la década de los años 80 del siglo XX, se desarrollaron diversos métodos, basados en aproximaciones válidas en el límite casi-clásico, como la WKB [45] o la integral de camino [46, 47]. Por su sencillez, uso aquí una aproximación diferente [48, 49], basada en una aplicación de la teoría de perturbaciones independientes del tiempo. Según esta teoría, el desdoblamiento Δ_m inducido por la perturbación $\mathcal{H}_1 = -E(S_x^2 - S_y^2)$ se puede calcular usando la denominada “regla de la cadena” [48]

$$\Delta_m = \langle +m | \mathcal{H}_1 \frac{1}{\mathcal{H}_0 - E_0(m)} \mathcal{H}_1 \frac{1}{\mathcal{H}_0 - E_0(m)} \mathcal{H}_1 \frac{1}{\mathcal{H}_0 - E_0(m)} \dots \mathcal{H}_1 | -\mathbb{J} \rangle \quad (7)$$

donde $E_0(m) = -Dm^2$ es la energía no perturbada del estado $|m\rangle$. Como $S_x = (S_+ + S_-)/2$ y $S_y = (S_+ - S_-)/2i$, donde S_+ y S_- son los operadores “escalera” que aumentan o disminuyen la componente S_z en una unidad al actuar sobre un estado $|m\rangle$, se sigue que el desdoblamiento Δ_m aparece en teoría de perturbaciones de orden $2m/n$, donde n es el orden de la perturbación $\mathcal{H}_1$. En el caso de distorsión ortorrómbica ($n = 2$), se sigue que

$$\Delta_m = \frac{8D}{[(m-1)!]^2} \frac{(S+m)!}{(S-m)!} \left(\frac{E}{16D} \right)^m \quad (8)$$

El desdoblamiento depende pues exponencialmente del valor de m , como se muestra en la Fig. 6. Si pensamos en una nanopartícula ferromagnética, donde $S \propto V$, la observación experimental de Δ_S se hace enormemente difícil cuando su tamaño aumenta por encima de unos pocos átomos, de acuerdo con el principio de correspondencia. La magnitud de Δ_S no sólo pone límites a su medida directa, sino que contribuye, de manera decisiva, a la fragilidad de los fenómenos cuánticos frente a las perturbaciones ejercidas por el entorno, es decir, a los diferentes mecanismos de decoherencia.

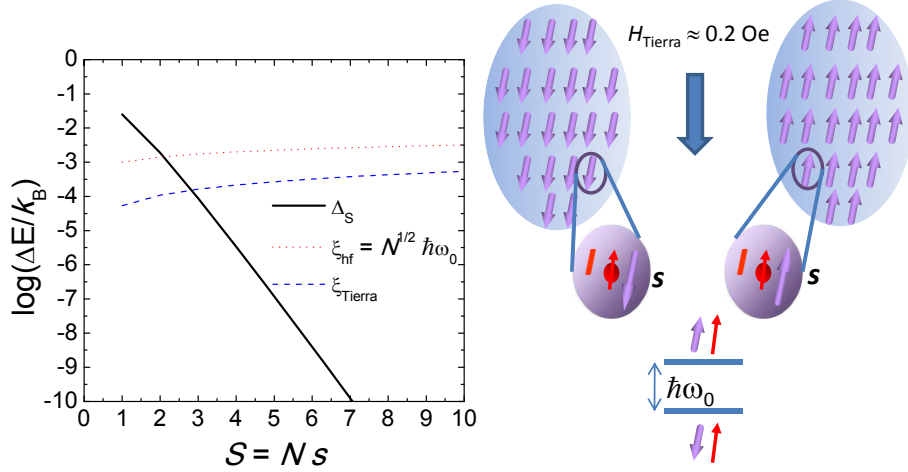


Figura 6.— Desdoblamiento por efecto túnel Δ_S de un monodominio magnético en función de su espín S . Los cálculos se han realizado mediante la Ec. (8) usando $D/k_B = 0,25$ K y $E/D = 0,1$. Se muestran también las diferencias de energía (bias efectivo) entre los estados $|\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\rangle$ inducidas por la interacción con el campo magnético de la Tierra ($\xi_{\text{Tierra}} = 2g\mu_B S H_{\text{Tierra}}$, con $g = 2$ y $H_{\text{Tierra}} \sim 0,2$ Oe) y con los espines nucleares de los N átomos que forman el monodominio ($\xi_{hf} \sim N^{1/2} \hbar\omega_0$, donde $\hbar\omega_0/k_B = 10^{-3}$ K es un desdoblamiento hiperfino típico). Por sencillez, se ha considerado el caso en que $s = 1$, es decir, $N = S$.

2.3. Modelo sencillo de efecto túnel: sistema de dos niveles. Decoherencia.

Para ilustrar esta idea, resulta conveniente considerar un sistema de dos estados, es decir, un espín efectivo $s = 1/2$ descrito por el Hamiltoniano siguiente

$$\mathcal{H} = -\Delta s_x + \xi s_z \quad (9)$$

La Ec. (9) proporciona una descripción adecuada de la Física de un espín anisótropo, independientemente del origen del desdoblamiento túnel Δ y de la mayor o menor complejidad de los términos de anisotropía, en el límite de baja temperatura, es decir, cuando $\Omega_0 \gg k_B T$ y sólo dos estados (“espín arriba” $|\uparrow\rangle$ y “espín abajo” $|\downarrow\rangle$) están poblados. La energía de “bias” $\xi \simeq 2g\mu_B H_z S$ mientras que el efecto de los campos transversales H_x y H_y se integra en el valor de Δ . Los autovalores de (9) son $E_{\pm} = \pm(1/2)(\Delta^2 + \xi^2)^{1/2}$.

La Fig. 7 muestra las energías y autoestados en función del cociente ξ/Δ . En la situación simétrica, es decir, cuando $\xi = 0$, los autoestados $|\psi_{\pm}\rangle$ son superposiciones simétricas y antisimétricas de los estados localizados (o clásicos) $|\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\rangle$, cuyas energías difieren por la cantidad Δ . En la misma Fig. 7 se muestra también la evolución temporal, calculada usando la Ec. de Schrödinger, a partir de un estado inicial $|\psi(t=0)\rangle = |\uparrow\rangle$, y que muestra una oscilación periódica (denominada efecto túnel coherente) entre ambas orientaciones del espín. Esta situación constituye una situación análoga, para un espín, del ejemplo arquetípico de coherencia cuántica en el mundo microscópico: la molécula de

NH₃.

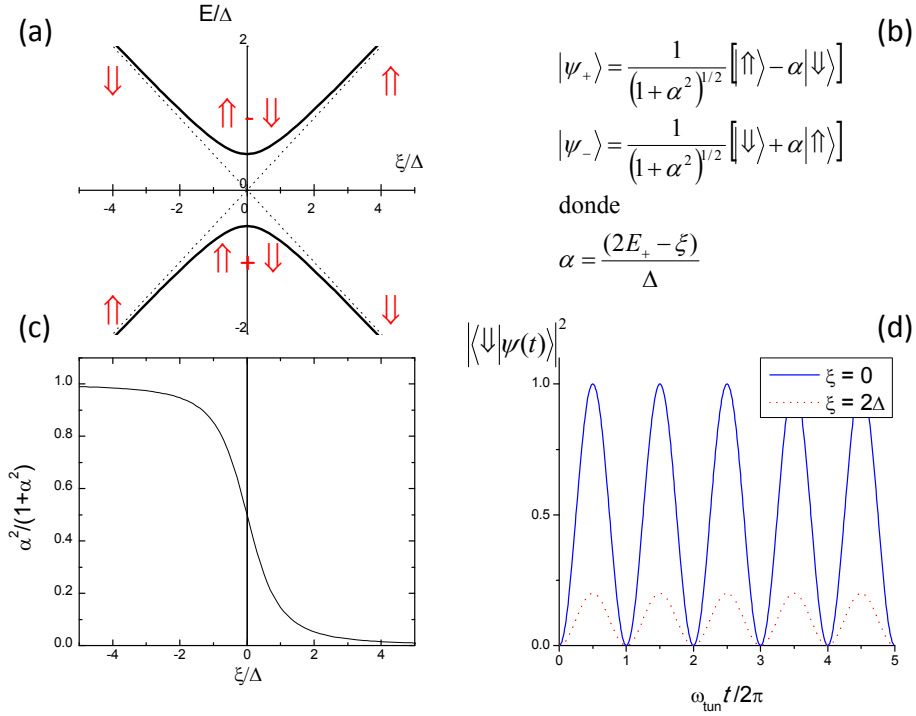


Figura 7.— (a) Autovalores de la energía $E_{\pm}$ de un sistema de dos niveles descrito por la Ec. (9). Los correspondientes autoestados, que se muestran en (b), son superposiciones de las orientaciones “clásicas” $\uparrow$ y $\downarrow$ del espín. En (c) se representa en función del cociente ξ/Δ el parámetro α , definido en (b), que mide el grado de superposición entre estas dos orientaciones. Cuando $\xi = 0$, los autoestados son las superposiciones simétrica y antisimétrica de $\uparrow$ y $\downarrow$, tendiendo hacia estos estados clásicos a medida que aumenta $|\xi/\Delta|$. En (d) se muestra la oscilación de la probabilidad de encontrar el espín apuntando “hacia abajo” si inicialmente se ha preparado en el estado $\uparrow$. Se observa que la amplitud de este efecto túnel coherente decrece rápidamente al aumentar $|\xi/\Delta|$.

Los autoestados $|\psi_{\pm}\rangle$ y la oscilación coherente del espín que deriva de ellos, dependen fuertemente del bias ξ . El coeficiente α , que como muestra la Fig. 7 determina el solapamiento entre las funciones de onda del Hamiltoniano, se aproxima rápidamente a 1 ($\xi < 0$) ó a 0 ($\xi > 0$) a medida que aumenta el cociente $|\xi|/\Delta$. Como resultado, los autoestados de la energía tienden asintóticamente hacia los estados clásicos y la amplitud de la oscilación coherente se desvanece (nótese, sin embargo, que la frecuencia sigue siendo $\omega_{\text{tun}} = (E_{+} - E_{-})/\hbar$ y que, por tanto, aumenta con ξ).

Este sencillo modelo permite obtener una primera impresión acerca del efecto de la decoherencia. El efecto túnel coherente, es decir, los estados superposición y las oscilaciones del espín, sobrevive tan sólo en la estrecha ventana energética $|\xi| \lesssim \Delta_S$. Teniendo en cuenta la minúscula magnitud de Δ_S (ver Fig. 6), es fácil entender que esta relación restringe la existencia de este fenómeno al ámbito de materiales magnéticos formados por unos pocos átomos. En todo material existen perturbaciones que juegan el papel de campos de

“bias” que, por tanto, rompen la coherencia cuántica. Entre ellas, se encuentran el acoplamiento con otros espines, por ejemplo la interacción dipolar entre nanopartículas magnéticas, y la interacción Zeeman con el campo magnético, $H_{\text{Tierra}} \sim 0,2 \text{ Oe}$, generado por nuestro planeta. A pesar de ser un campo débil, el bias asociado a él $\xi_{\text{Tierra}} \simeq 2g\mu_B S H_{\text{Tierra}}$ es, sin embargo, mucho mayor que Δ_S para espines $S \gtrsim 3 - 4$.

En principio, es posible realizar experimentos sobre nanopartículas individuales [50] y apantallar de manera eficiente los campos magnéticos externos. Sin embargo, incluso en esta situación, el espín no puede considerarse como aislado (en el sentido de que $\xi = 0$), ya que existen grados de libertad microscópicos de la propia partícula que influyen sobre él. Como se ilustra en la Fig. 6, la interacción hiperfina con espines nucleares I , presentes bien en los núcleos de los propios átomos magnéticos o bien en otros de su entorno [51], produce un desdoblamiento energético $\hbar\omega_0$ entre las orientaciones de cada espín atómico s , que se traduce a su vez en una diferencia de energía ξ_{hf} entre las orientaciones del espín neto de la partícula. Las interacciones hiperfinas introducen, por tanto, una distribución de bias ξ_{hf} , cuya anchura, o energía característica es del orden de $N^{1/2}\hbar\omega_0$, donde N es el número de espines nucleares. A pesar de que la interacción hiperfina es débil ($\hbar\omega_0 \sim 10^{-3} - 10^{-1} \text{ K}$), un reducido número de espines nucleares es capaz de bloquear por completo la posibilidad de observar coherencia cuántica.

Además de estas perturbaciones estacionarias, existen otras, como las vibraciones de la red cristalina, es decir, los fonones, que pueden inducir transiciones entre diferentes estados de la energía, contribuyendo así al establecimiento del equilibrio térmico [52, 53, 54, 55, 56]. Como consecuencia, los estados del Hamiltoniano (6) adquieren un tiempo de vida finito τ_m , análogo al prefactor τ_0 de la ley de Arrhenius (de hecho, $\tau_0 \sim \tau_{m=0}$), y una anchura, o indeterminación en energía $\delta E \sim \hbar/\tau_0$.

De estos argumentos, se deduce un panorama bastante descorazonador para la observación de coherencia cuántica en espines. Sin embargo, como demuestran los experimentos descritos en la sección 3 siguiente, existen otros fenómenos, asociados también al efecto túnel, que son mucho más robustos frente a la decoherencia y que se ven incluso reforzados por ciertas interacciones con el entorno. Antes de pasar a describir los experimentos, el apartado siguiente describe un modelo sencillo que permite ilustrar algunas ideas básicas relacionadas con este efecto túnel incoherente.

2.4. Modelo de Landau-Zener: efecto túnel incoherente.

El modelo, derivado del anterior, considera un sistema de dos estados, como el descrito por el Hamiltoniano (9), sometido a un bias que varía linealmente con el tiempo $\xi(t) = v_\xi t$ a partir de un valor inicial $\xi(t=0) \equiv \xi_0 < 0$. A diferencia del caso estático, la condición de “resonancia” $|\xi| \lesssim \Delta_S$ se verifica en el instante $t \simeq \xi_0/v_\xi$. Durante un periodo $\Delta t \sim \Delta_S/v_\xi$

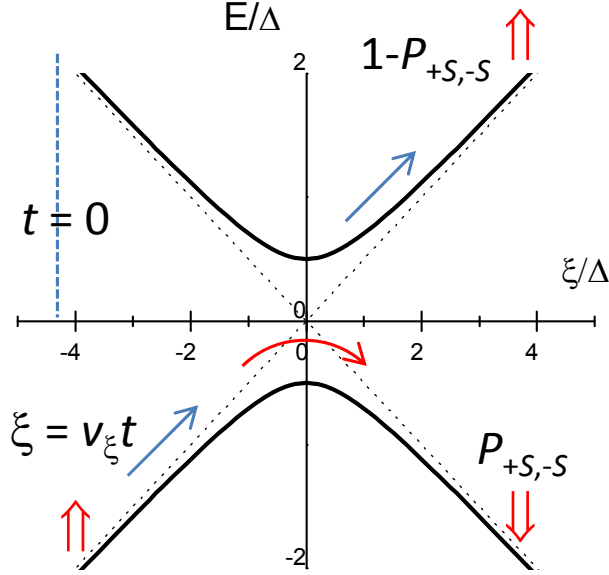


Figura 8.— Representación esquemática del modelo de Landau-Zener. En el instante inicial, $t = 0$, se prepara al espín en su estado $\uparrow\uparrow$, aplicando un campo de bias $\xi_0 < 0$. A partir de este instante, la energía de bias ξ se barre a velocidad constante v_ξ . Tras el (anti-)cruce de niveles de energía que tiene lugar en $\xi = 0$, el espín permanece en su estado inicial con probabilidad $1 - P_{+S,-S}$ y se invierte, por efecto túnel incoherente, con probabilidad $P_{+S,-S}$, dada por la Ec. (10).

el espín adquiere una cierta probabilidad de invertirse, por efecto túnel. El proceso global es, sin embargo, irreversible y no se producen oscilaciones coherentes. Si inicialmente el espín se encuentra en el estado $|\uparrow\rangle$, tras el cruce ($t \gg \xi/v_\xi$) el espín, o bien se habrá invertido con probabilidad $P_{+S,-S}$, o bien permanecerá en el estado inicial, con probabilidad $1 - P_{+S,-S}$. En 1932, Landau y Zener calcularon esta probabilidad de manera independiente [57, 58], encontrando la expresión siguiente

$$P_{+S,-S} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi\Delta_S^2}{2\hbar v_\xi}\right) \quad (10)$$

que lógicamente aumenta a medida que crece Δ_S y disminuye v_ξ . En el caso, bastante habitual en las condiciones del laboratorio, en que $\Delta_S \ll 2\hbar v_\xi$ la Ec. (10) se puede aproximar por la siguiente

$$P_{+S,-S} \simeq \frac{\pi\Delta_S^2}{2\hbar v_\xi}. \quad (11)$$

La Ec. (11) ofrece un método para medir diminutos desdoblamientos energéticos $\Delta_S \sim 10^{-7}$ K que son imposibles de detectar de manera directa. Experimentalmente, la probabilidad $P_{+S,-S}$ se puede extraer a partir de cambios en la imanación medidos en experimentos en los que el campo magnético induce un cruce entre niveles asociados a orientaciones opuestas del espín. Cuando el estado final, tras la inversión del espín, es un estado metaestable (por ejemplo un estado excitado con una vida media finita), el efecto túnel da

lugar a un proceso netamente irreversible. Este fenómeno resulta entonces análogo a otros ejemplos de “escape” por efecto túnel, como la desintegración alfa de núcleos pesados (ver la Fig. 1, panel derecho).

3. Efecto túnel resonante en moléculas-imán

En 1954, L. Weil [59] observó que la tasa promedio de relajación, o viscosidad, magnética en nanopartículas de Ni parecía ser independiente de la temperatura, desviándose del comportamiento esperado y comúnmente observado cuando los espines se invierten por activación térmica [Ec. (4)]. Estos experimentos aportaron las primeras indicaciones de que el efecto túnel podría dominar la relajación magnética a bajas temperaturas [60]. En los años 90, un buen número de experimentos mostraron un similar cambio de comportamiento, de una relajación activada térmicamente a otra independiente de T , en materiales diversos, incluyendo nanopartículas, capas delgadas, aleaciones amorfas e incluso superconductores de alta temperatura crítica. En el último caso, la relajación magnética se atribuyó al efecto túnel de fluxones. Resúmenes detallados de estos experimentos pueden encontrarse en las monografías de las referencias [61] y [62].

Su interpretación es, sin embargo, compleja. Los materiales citados presentan una enorme dispersión de tiempos de relajación, como consecuencia de las inevitables distribuciones de tamaños y formas, en el caso de partículas, la presencia de defectos o el carácter amorfo, por citar sólo algunos aspectos relevantes. La complejidad inherente a los materiales estudiados impide la comparación directa entre los resultados experimentales y predicciones teóricas para relajación por efecto túnel y, en general, no permite excluir interpretaciones alternativas, dentro del marco de la física clásica [63, 64].

Un gran avance en este campo ha sido posible gracias al desarrollo de nuevos materiales magnéticos moleculares, comúnmente denominados moléculas-imán (“single-molecule magnets.” en inglés). Estas moléculas son, en muchos aspectos y a una menor escala de tamaño, análogas a nanopartículas magnéticas con la enorme ventaja de ser monodispersas. En esta sección se describen brevemente las propiedades básicas de estos materiales y los resultados experimentales que llevaron al descubrimiento, en 1996, del efecto túnel resonante de espín.

3.1. Moléculas-imán

La síntesis química (o “bottom-up”) de materiales magnéticos ofrece la atractiva posibilidad de que las propiedades magnéticas pueden modificarse mediante el diseño químico de sus moléculas constituyentes [65, 66, 67]. Dentro de la familia de materiales magnéticos moleculares, destacan, por su interés en el estudio del efecto túnel de espín, macromoléculas, o clusters metalorgánicos, formadas por un elevado número de átomos magnéticos

encapsulados dentro de una nube de moléculas orgánicas [68, 69]. El primer cluster de este tipo, y también el más famoso, fue sintetizado en 1980 [70]. Su fórmula química es $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, aunque comúnmente se le conoce como Mn_{12}Ac o acetato de Mn_{12} . Su estructura molecular se muestra en la Fig. 9. El “core” magnético está formado por 4 iones de Mn^{4+} rodeados por un anillo de 8 iones de Mn^{3+} y unidos entre sí mediante iones de O^{2-} . La fuerte interacción de superintercambio da lugar a un estado de espín neto $S = 10$ para el cluster, resultado del acoplo antiferromagnético entre los iones de diferente estado de oxidación: $S = [(8 \text{ Mn}^{3+}) \times (s = 2)] - [(4 \text{ Mn}^{4+}) \times (s = 3/2)]$. Este core está rodeado y, por tanto, aislado magnéticamente del resto, por ligandos orgánicos. Los clusters de Mn_{12}Ac son entidades neutras que forman cristales moleculares de simetría tetragonal, como se muestra a la derecha de la Fig. 9. Durante las dos últimas décadas, se ha sintetizado una enorme variedad de clusters moleculares de similares características, formados por un número variable (típicamente entre 1 y 80) de iones magnéticos de Mn, Fe, Co, Ni, V e incluso tierras raras [67, 68, 69] y con diversos ligandos orgánicos. Estos nanomateriales moleculares permiten investigar el magnetismo en la región intermedia entre los átomos y las nanopartículas (ver Fig. 2), con la apreciable ventaja de ser monodispersos en tamaño.

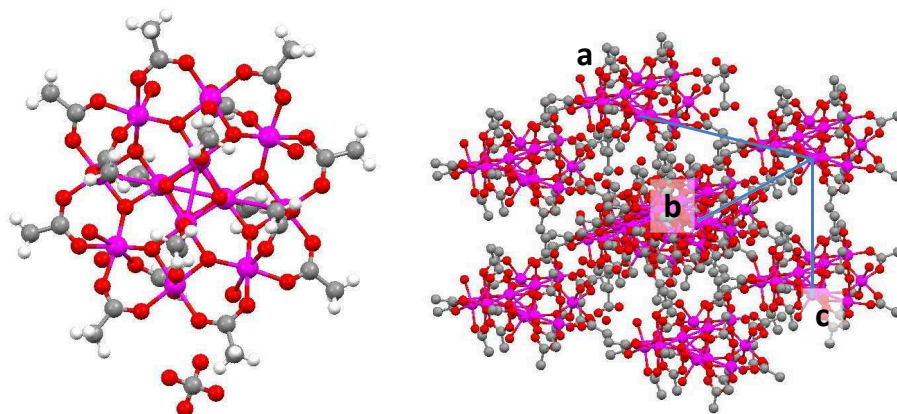


Figura 9.— Izquierda: Cluster molecular de Mn_{12}Ac . Los átomos de Mn se representan en color rosa, los de O en rojo, los de C en gris y los de H en blanco. Derecha: Los clusters de Mn_{12}Ac forman un cristal molecular de simetría tetragonal.

La analogía entre los clusters moleculares y las nanopartículas magnéticas se vio reforzada por el descubrimiento, realizado en 1993 por R. Sessoli y colaboradores [71], de histéresis magnética en cristales de Mn_{12}Ac a temperaturas próximas a las del Helio líquido. Por este motivo, a estas moléculas se las bautizó con el nombre de “moléculas-imán” (“single-molecule magnets.” en inglés). Este descubrimiento despertó un considerable interés, puesto que mostraba la posibilidad de almacenar información en bits magnéticos a escala molecular. La histéresis se debe a la fuerte anisotropía magnética de los iones de Mn^{3+} , originada a su vez por la distorsión Jahn-Teller de su esfera de co-ordinación

(un octaedro de 6 iones O^{2-}). Los ejes de distorsión de los 8 iones Mn^{3+} son paralelos entre sí dando lugar a una anisotropía neta para el espín molecular, de carácter predominantemente uniaxial. El Hamiltoniano de espín del Mn_{12} está dado, al menos en primera aproximación, por

$$\mathcal{H} = -DS_z^2 + A_4S_z^4 + C(S_+^4 + S_-^4) - g\mu_B\mathbf{S}\mathbf{H} \quad (12)$$

que es compatible con la simetría tetragonal de la molécula. Los parámetros de anisotropía $D/k_B = 0,58(2)$ K, $A_4/k_B = -1,0(1) \times 10^{-3}$ K y $C/k_B = 2,2(2) \times 10^{-5}$ K han sido determinados mediante experimentos de resonancia paramagnética y de dispersión inelástica de neutrones [72, 73, 74, 75]. El factor giromagnético $g = 1,9$, por lo que cada molécula presenta un momento magnético $\mu \simeq 19\mu_B$. La estructura resultante de niveles de energía se muestra en la Fig. 10.

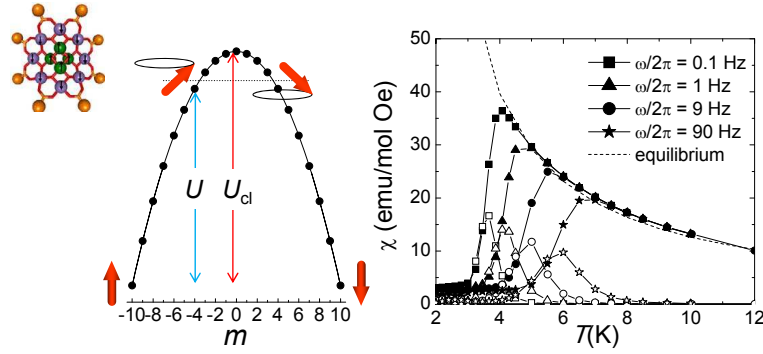


Figura 10.— Izquierda: Estructura de niveles de energía magnéticos de $Mn_{12}Ac$ en función de la proyección m de su espín a lo largo del eje de anisotropía. Se indican en la figura la energía de activación clásica U_{cl} y la energía de activación U determinada experimentalmente. El inset muestra la estructura magnética del cluster. Derecha: Susceptibilidad magnética ac de $Mn_{12}Ac$ en función de la temperatura medida a diferentes frecuencias $\omega/2\pi$ del campo de excitación. La línea discontinua indica la susceptibilidad de equilibrio χ_T , que sigue aproximadamente la ley de Curie-Weiss $\chi_T = N_A(g\mu_B S)^2/k_B(T-\theta)$, característica de un espín anisótropo [76]. La temperatura de Weiss $\theta \simeq 1$ K mide la intensidad de las interacciones dipolares entre las moléculas en el cristal.

La inversión del espín está asociada al salto de una barrera de energía $U_{cl}/k_B = DS^2 + |A_4|S^4 \simeq 68$ K. Como muestra la misma Fig. 10, a bajas temperaturas, es decir cuando $k_B T \ll U_{cl}$, la existencia de esta barrera energética da lugar al bloqueo superparamagnético de la susceptibilidad ac χ , que también se observa en el caso de sistemas de nanopartículas magnéticas. La componente en fase (o real) χ' , se desvía de la susceptibilidad de equilibrio χ_T a una temperatura que depende de la frecuencia $\omega/2\pi$ del campo de excitación $h_{ac} = h_0 \cos(\omega t)$. Asociado a este bloqueo superparamagnético, se produce la aparición de una componente fuera de fase χ'' .

A cada temperatura, la dependencia de la susceptibilidad con la frecuencia puede describirse mediante una ley de Debye, característica de un sistema de espines con un único tiempo τ

$$\chi' = \chi_S + \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (13)$$

$$\chi'' = \omega\tau \frac{\chi_T - \chi_S}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (14)$$

donde χ_S es el límite adiabático, o de frecuencia infinita, de la susceptibilidad. En un espín anisótropo, como el de la molécula de Mn_{12}Ac , $\chi_S = \chi_{\perp} (\sin \psi)^2$, donde $\chi_{\perp}$ es la susceptibilidad transversal, es decir, perpendicular al eje de anisotropía, y ψ es el ángulo que el campo h_{ac} forma con dicho eje. La Fig. 11 muestra datos experimentales de χ' y χ'' medidos a diferentes temperaturas en muestras de dos variedades distintas, Mn_{12}Ac y $\text{Mn}_{12}2\text{-Clbz}$, del cluster de Mn_{12} [77]. Los datos se han representado frente a escalas normalizadas para mostrar el buen acuerdo con las predicciones de las leyes de Debye (13) y (14). Este hecho, que muestra la estrecha distribución de tiempos de relajación asociada con el carácter monodisperso de las muestras, contrasta radicalmente con los resultados que se obtienen sobre muestras de nanopartículas magnéticas [36, 60], en las que es común encontrar dispersiones de tiempos de relajación que abarcan muchas décadas.

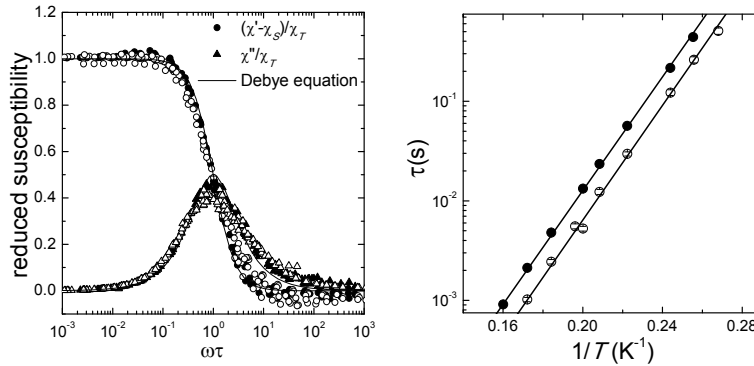


Figura 11.— Izquierda: Componentes real e imaginaria de la susceptibilidad compleja reducida $(\chi^* - \chi_S)/(\chi_T - \chi_S)$, donde $\chi^* \equiv \chi' - i\chi''$, medida entre $T = 3,7$ K y 6 K en un rango de frecuencias comprendido entre $2,5 \times 10^{-2}$ Hz y $1,5 \times 10^3$ Hz. Los símbolos sólidos y abiertos corresponden, respectivamente, a datos medidos sobre dos variedades diferentes de Mn_{12} : Mn_{12}Ac y $\text{Mn}_{12}2\text{-Clbz}$. Derecha: Dependencia con la temperatura del tiempo de relajación τ . Las líneas son ajustes de mínimos cuadrados a una ley de Arrhenius [Ec.(4)] de los que se obtiene $U/k_B = 65(1)$ K para los dos compuestos y $\tau_0 = 3(1) \times 10^{-8}$ s y $\tau_0 = 1(1) \times 10^{-8}$ s para Mn_{12}Ac y $\text{Mn}_{12}2\text{-Clbz}$, respectivamente.

Del ajuste de los datos experimentales, o bien de la posición del máximo de χ'' que tiene lugar cuando se cumple la condición $\omega\tau = 1$, se puede obtener el tiempo de relajación

τ . Tal y como muestra la Fig. 11, este tiempo aumenta exponencialmente a medida que la temperatura desciende, de acuerdo con la ley de Arrhenius (4). Para temperaturas por debajo de 3 K, $\tau > 100$ s lo que conduce a histéresis magnética en los tiempos de observación del laboratorio. En principio, y aparte de la extremadamente estrecha distribución de tiempos de relajación, estos resultados parecen indicar que la relajación tiene lugar por el mecanismo clásico de activación térmica. Existen, sin embargo, indicios que apuntan a la existencia de desviaciones con respecto a este comportamiento clásico. Por un lado, la energía de activación determinada experimentalmente $U/k_B \simeq 64(1)$ K es apreciablemente menor que la barrera de energía clásica $U_{cl}/k_B = 68(2)$ K. Por otro, la histéresis magnética en $Mn_{12}Ac$ resulta ser bastante poco convencional.

3.2. Efecto túnel resonante por estados excitados: Mn_{12}

Una ventaja adicional de los cristales de moléculas imán es que, como ocurre en el caso del $Mn_{12}Ac$, a menudo los ejes de anisotropía de todas las moléculas están alineados a lo largo de una dirección cristalográfica dada (el eje c en el caso del $Mn_{12}Ac$). Este efecto permite, como se muestra en la Fig. 12 llevar a cabo experimentos en los que el campo magnético se alinea en una dirección determinada con respecto a dicho eje, igual para todas las moléculas del cristal. De este modo, es posible obtener información acerca de la respuesta magnética de moléculas individuales a partir de técnicas de caracterización macroscópicas.

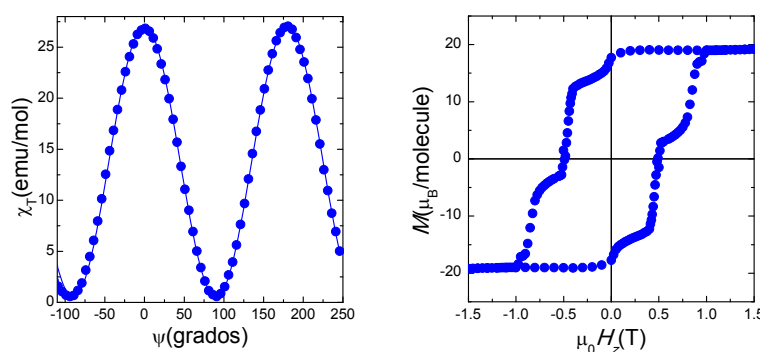


Figura 12.— Izquierda: Susceptibilidad de equilibrio de un monocristal del derivado Mn_{12} -tBu medida a $T = 4,8$ K en función del ángulo ψ que el campo magnético h_{ac} forma con el eje de anisotropía, común para todas las moléculas [78]. La línea continua es un ajuste a la expresión, característica de un espín con anisotropía uniaxial [76], $\chi T = \chi_{\parallel}(\cos \psi)^2 + \chi_{\perp}(\sin \psi)^2$, donde $\chi_{\parallel}$ y $\chi_{\perp}$ denotan las susceptibilidades longitudinal y transversal, respectivamente. A la derecha se muestra el ciclo de histéresis de un monocristal de $Mn_{12}Ac$, medido a $T = 2,5$ K.

En la Fig. 12, se muestra el ciclo de histéresis de un monocristal de $Mn_{12}Ac$ medido al barrer un campo magnético $\mathbf{H}$ paralelo al eje de anisotropía. En contraste con los ciclos de histéresis de un imán macroscópico, el de $Mn_{12}Ac$ muestra “saltos abruptos a

determinados valores de campo magnético $H_n \simeq nH_1$, donde $H_1 \simeq 4,5$ kOe [79, 80, 81]. Entre dos saltos consecutivos, existen regiones ("plateaus") en los que la imanación varía mucho más lentamente con el cambio de H . Como veremos a continuación, la existencia de estos escalones en las curvas de imanación está directamente relacionado con el carácter discreto, típico de la física cuántica, del espectro de niveles de energía magnéticos del Mn_{12}Ac (Fig. 10).

Puesto que la histéresis tiene su origen en la evolución temporal de la imanación hacia su estado de equilibrio, resulta especialmente esclarecedor estudiar la relajación magnética en función del campo. Como se describe en el apartado 3.1 anterior, es posible determinar el tiempo de relajación, a cada campo y temperatura, a partir de medidas de la susceptibilidad ac en función de la frecuencia. Debido a la diferencia en las escalas de tiempo características de ambas técnicas experimentales (del orden de $t \sim 10 - 100$ s en el caso de experimentos de imanación, frente a $t \equiv 1/\omega \sim 10^{-4} - 10$ s para experimentos de susceptibilidad ac), las medidas de susceptibilidad se llevan a cabo a temperaturas $T > 3\text{K}$, para asegurar que la condición $\omega\tau = 1$ se verifique dentro del rango de frecuencias accesible [80, 82]. Como muestra la Fig. 13, la susceptibilidad χ' presenta máximos a los mismos valores de $H_z = nH_1$ en los que se observan saltos en la imanación². Este resultado sugiere que, cerca de cada campo H_n , los espines se aproximan a su estado de equilibrio térmico de manera más rápida que para campos intermedios.

Esta interpretación se ve confirmada directamente por la medida de τ que, como muestra la Fig. 13, presenta mínimos acusados centrados en los mismos $H_z = H_n$ [80, 81]. En la misma figura, se muestra también la variación de τ calculada con las Ecs. (4) y (3), válidas para un momento magnético clásico con el mismo valor de U_{cl} . Esta predicción muestra un decrecimiento monótono de τ al aumentar el campo, en claro conflicto con los resultados experimentales.

A la luz de estos experimentos, es posible asignar este intrigante fenómeno a la existencia de efecto túnel de espín. El panel superior derecho de la Fig. 13 muestra la dependencia con H_z de los $2S + 1 = 21$ niveles de energía asociados a diferentes orientaciones m del espín. Debido al término de Zeeman (el cuarto de la Ec.(12)), niveles correspondientes a

²De hecho, el espaciado H_1 entre dichos máximos es de 4,25 kOe, algo menor que el observado en los ciclos de histéresis. La diferencia se debe a la existencia de interacciones dipolares magnéticas entre los espines de moléculas vecinas [83, 84]. El campo magnético medio $H_m = \lambda_m M$ asociado a estas interacciones depende de la imanación M de la muestra, que es diferente en ambos tipos de experimentos: en el caso de susceptibilidad ac, $M(H_z \simeq H_1)$ es cercana a la saturación $M_s = g\mu_B S$, mientras que en el caso de medidas de histéresis M resulta ser cercana a cero o incluso ligeramente negativa. El parámetro de campo medio $\lambda_m \simeq 5,2$ kOe cm^3/emu se puede obtener experimentalmente midiendo el campo $H_1(M)$ al que tiene lugar del salto en imanación en barridos sucesivos, realizados en direcciones opuestas y en torno a $H_z = H_1$, del campo magnético. De esta forma, se obtiene también el valor intrínseco de $H_1 = 4,45(5)$ kOe.

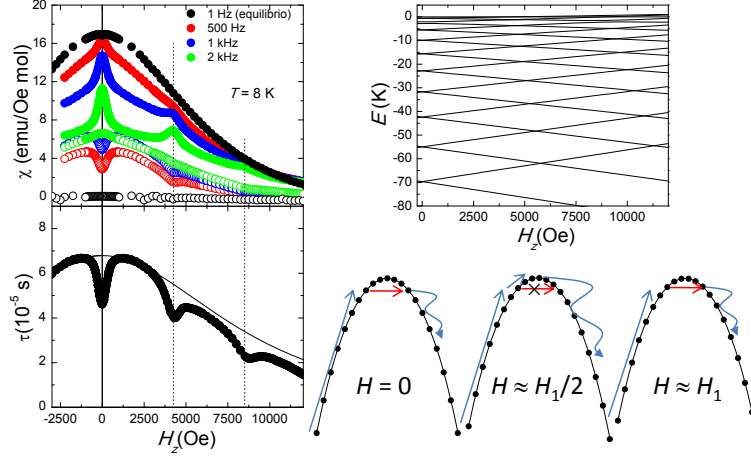


Figura 13.— Izquierda: Susceptibilidad ac de un monocristal de Mn_{12}Ac medida, a $T = 8\text{ K}$, en función del campo H_z y a diversas frecuencias. En el panel de abajo, se muestra el tiempo de relajación magnética τ . La línea continua representa la predicción clásica [30], obtenida mediante las Ecs. (4) y (3). Derecha: Esquema de niveles de energía de Mn_{12}Ac . A los campos de cruce, la posibilidad de efecto túnel resonante entre algunos estados de espín reduce la energía de activación U . En campos intermedios, U se acerca a su valor clásico.

m y $-m - n$ se cruzan en un campo magnético $H_{n,m}$ dado por la expresión siguiente [49]

$$H_{n,m} = n \frac{D}{g\mu_B} \left\{ 1 + \frac{A_4}{D} [m^2 + (m+n)^2] \right\} \quad (15)$$

Como se describe en las secciones 2.2 y 2.3 anteriores, la presencia de términos no diagonales en el Hamiltoniano (12) hace que, cerca de un cruce de niveles, sea posible el efecto túnel de espín entre los estados casi degenerados $-m - n$ y $+m$. La Fig. 13 muestra esquemáticamente como este proceso de túnel reduce, de manera efectiva, la barrera de energía que el espín debe remontar para invertir su orientación. Para campos intermedios, el efecto túnel está bloqueado por la desintonización energética entre estados a ambos lados de la barrera. Como resultado, la energía de activación U , y por tanto también τ , se aproximan a las predicciones de la física clásica (ver Fig. 13). El campo $H_1 \simeq 4,45\text{ kOe}$ medido experimentalmente es próximo, teniendo en cuenta la incertidumbre en el valor experimental de D , al campo de cruce $H_1 \simeq D/g\mu_B = 4,55\text{ kOe}$ entre estados de espín cercanos al tope de la barrera (es decir, con m comprendido entre 1 y 3). El campo de cruce aumenta con m , debido a la presencia del término $A_4 S_z^4$. Este efecto da lugar a la existencia de saltos “satélite” cerca de las resonancias principales, uno de los cuales se adivina en la curva de la Fig. 12, y cuya presencia ha sido recientemente confirmada en experimentos realizados sobre muestras con muy alto grado de cristalinidad [85]. La dependencia térmica de τ y, en particular, los valores de U determinados a campo nulo y a $H = H_1$ confirman [82] que la relajación tiene lugar, al menos para $T > 1,8\text{ K}$, por

efecto túnel entre estados excitados (aproximadamente $m = \pm 3$ para $H = 0$ y $m = +2$ y $m = -3$ para $H = H_1$), que están poblados térmicamente.

A este fenómeno, que constituyó la primera evidencia incuestionable de la existencia de efecto túnel de un momento magnético [86, 87, 88], se le denominó por este motivo efecto túnel “resonante” de espín.

Resultados similares a los mostrados para el Mn_{12} han sido descritos, en trabajos posteriores, para un buen número de moléculas-imán [67]. La Fig. 14 muestra resonancias observadas en las curvas de susceptibilidad magnética del cluster $[(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_3)_6\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}]$, comúnmente denominado Fe_8 [89], cuyo espín neto es también $S = 10$. El Hamiltoniano de espín de esta molécula viene dado por la Ec. (6) con $D = 0,294$ K y $E = 0,047$ K [91, 92]. De acuerdo con la expresión (15), el menor espaciado entre los máximos $H_1 \simeq 0,23$ kOe, comparado con casi el doble observado en el caso del Mn_{12} , se corresponde con la menor anisotropía del Fe_8 . La baja simetría molecular tiene también una importante influencia sobre las probabilidades de efecto túnel, ya que permite la existencia de un término no diagonal de orden 2, $E(S_x^2 - S_y^2)$, relativamente intenso. Por este motivo, y como muestra la Fig. 14, el efecto túnel resonante tiene lugar, a campo nulo por estados $m = \pm 5$ más próximos en energía al fundamental. La mezcla cuántica de los estados del multiplete fundamental $S = 10$ con estados de multipletes excitados juega también un papel importante en la determinación de los desdoblamientos Δ_m en Fe_8 [90]. Este ejemplo ilustra como la síntesis química ofrece, en cierto modo, la posibilidad de diseñar el Hamiltonino magnético a través de la modificación de la estructura molecular.

4. Teoría del efecto túnel resonante

Los experimentos descritos en la sección precedente admiten una explicación *cualitativa* en base al simple Hamiltoniano de espín dado por la Ec. (12). Sin embargo, una explicación *cuantitativa* requiere tener en cuenta, de manera realista, la interacción del espín con su entorno, es decir, con otras moléculas del cristal, con los espines nucleares y con las vibraciones, o fonones, de la red. Asimismo, los experimentos abren importantes cuestiones, entre las que destacan las dos siguientes: a) Por qué el efecto túnel tiene lugar, en el caso del Mn_{12} , por los estados $m = \pm 3$ (a campo nulo) y no por estados de menor energía cuya población térmica es mucho mayor a cualquier temperatura? y b) tiene lugar alguna oscilación coherente del espín, similar a la que muestra la Fig. 7 entre m y $-m - n$ durante el tiempo de vida $\tau_0 \sim 10^{-7}$ s de estos estados excitados?

4.1. Determinación del camino de efecto túnel

Responder a la primera cuestión es relativamente simple, teniendo en cuenta los argumentos que sobre el efecto de la decoherencia se introdujeron en la sección 2.3. Tomemos,

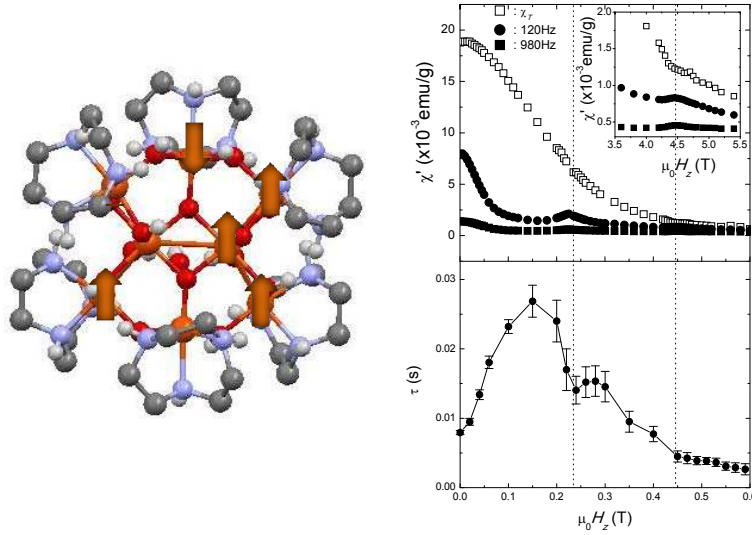


Figura 14.— Izquierda: Estructura molecular y magnética del cluster de Fe_8 . Los átomos de Fe se representan en naranja, los de C en gris, los de oxígeno en rojo y los de H en blanco. Derecha, arriba: Susceptibilidad ac de una muestra orientada de Fe_8 , medida a $T = 2$ K con el campo paralelo al eje de anisotropía. Derecha, abajo: Tiempo de relajación magnética obtenido a partir del ajuste de las curvas de susceptibilidad mediante las Ecs. (13) y (14).

por sencillez, la situación existente a campo aplicado nulo ($H_z = 0$). En principio, el efecto túnel puede tener lugar entre cualquier par de estados $\pm m$. Sin embargo, aún en ausencia de un campo externo, existen perturbaciones que introducen una energía de “bias” ξ , bloqueando, por tanto, el efecto túnel cuando $|\xi| \gg \Delta_m$, donde Δ_m es el desdoblamiento por efecto túnel del doblete $\pm m$. Una de estas perturbaciones está asociada a la interacción dipolar magnética con los momentos magnéticos de moléculas vecinas. Recordemos que el Mn_{12} , como todos los sistemas de moléculas-imán, cristaliza en una estructura ordenada (Fig. 9), en la que las interacciones dipolares pueden inducir un ordenamiento magnético de largo alcance a temperaturas inferiores a 1 K [83, 84]. En la fase paramagnética, dichas interacciones dipolares dan lugar a una distribución Gaussiana, $P_{\xi_{\text{dip}}}$, centrada en $\xi_{\text{dip}} = 0$ pero con una anchura finita σ_{dip} [53]. La magnitud del campo dipolar típico $H_{\text{dip}} = \sigma_{\text{dip}}/2g\mu_B S \sim 300$ Oe puede calcularse teóricamente para cada estructura cristalina [83] o estimarse [78, 93] a partir de la constante θ de Weiss obtenida de la susceptibilidad de equilibrio χ_T (véase el pie de la Fig. 13). El valor preciso de H_{dip} no afecta de manera importante al argumento cualitativo que sigue aunque lógicamente sí modifica el valor cuantitativo del tiempo de relajación, como muestra un ejemplo que se discute más adelante, en la sección 7.

Además de las interacciones dipolares, las interacciones hiperfinas [51] contribuyen también al “bias” con una cantidad ξ_{hf} que se define en la Fig. 6. En el caso de la molécula de Mn_{12} , $\xi_{\text{hf}} \sim N^{1/2} \hbar \omega_0$ está dominado por la fuerte interacción hiperfina con los espines

nucleares de ^{55}Mn , con $I = 5/2$. Usando $\omega_0/2\pi \simeq 300$ MHz, estimado de experimentos de resonancia magnética nuclear [94, 95], y $N = 12$ da como resultado $\xi_{\text{hf}}/k_B \sim 0,05$ K, aproximadamente un orden de magnitud menor que $\sigma_{\text{dip}}/k_B \sim 0,75$ K.

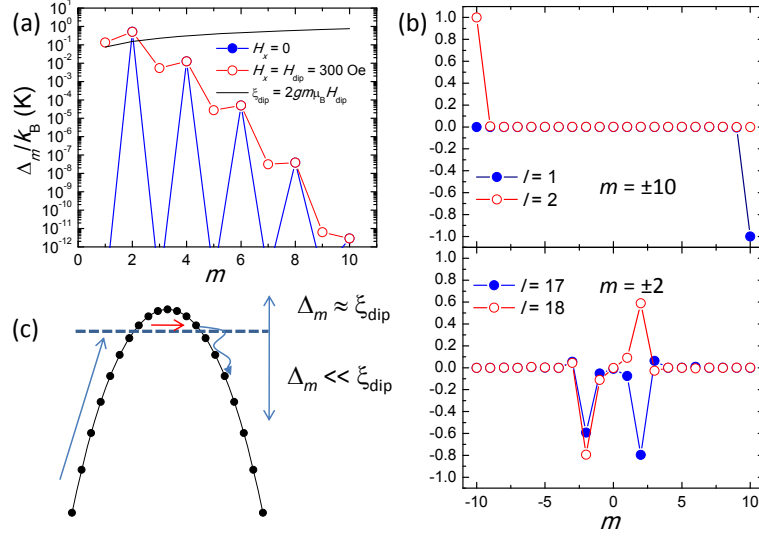


Figura 15.— (a) Comparación entre los desdoblamientos por efecto túnel calculados para todos los dobletes Δ_m del Mn_{12}Ac y la energía de bias ξ_{dip} causada por las interacciones dipolares. Se muestran cálculos de Δ_m realizados con dos valores de campo transversal $H_x = 0$ y $H_x = 300$ Oe $\simeq H_{\text{dip}}$, para ilustrar como la presencia de campos dipolares rompe la regla de selección $m = \text{par}$ para el efecto túnel entre estados $+m$ y $-m$. (b) Funciones de onda de autoestados del Hamiltoniano correspondientes a los dobletes ± 10 (doblete fundamental) y ± 2 . (c) La presencia de estados deslocalizados por debajo de la barrera de potencial abre un camino de efecto túnel y reduce, de manera efectiva la energía de activación U .

La Fig. 15 compara las escalas de energía de las interacciones dipolar e hiperfina, que acabamos de discutir, con los desdoblamientos por efecto túnel Δ_m de todos los dobletes $\pm m$ del Mn_{12}Ac , obtenidos mediante la diagonalización numérica del Hamiltoniano Eq. (12) con $H = 0$. La figura ilustra dos importantes aspectos, que conviene resaltar. El primero es el aumento, exponencial en m , del desdoblamiento por efecto túnel a medida que los niveles se aproximan al tope de la barrera. Para la inmensa mayoría de las moléculas en un cristal, Δ_S del estado fundamental es muchos órdenes de magnitud menor que la energía dipolar ξ . La función de ondas $|\psi_1\rangle$ de este estado coincide, por tanto, con alguno de los estados clásicos $|+S\rangle$ ó $|-S\rangle$ lo que implica, como se describe en la sección 2.3, que efecto túnel coherente está completamente bloqueado. La misma conclusión se aplica a estados excitados para los que Δ_m continúa siendo $\ll \xi$. Sin embargo, el aumento de Δ_m con la energía de los niveles puede eventualmente abrir un “canal.” “camino” de túnel. Por ejemplo, para el doblete ± 2 , $\Delta_m/k_B \simeq 0,5$ K es ya próxima a las energías asociadas a perturbaciones ejercidas por el entorno. Las funciones de onda de estos dos estados son ya

superposiciones de las orientaciones clásicas con un elevado grado de solapamiento, como muestra la Fig. 15(b).

El segundo aspecto relevante es que Δ_m se anula para estados con m impar. La supresión del efecto túnel entre estos estados se debe a que el término de anisotropía $C(S_+^4 + S_-^4)$ sólo conecta, de nuevo según la regla de la cadena (8), estados m y m' para los que $|m - m'|$ sea múltiplo de 4. Curiosamente, este mismo argumento implica que el efecto túnel estaría “prohibido” para las resonancias H_n con n impar. Este problema admite, sin embargo, una solución relativamente sencilla si consideramos de nuevo el efecto de los campos magnéticos dipolares. Además del término diagonal, proporcional a S_z y que da lugar al “bias” ξ_{dip} , estas interacciones contienen también términos no diagonales, que contienen las componentes S_x y S_y del espín y que, por tanto, son equivalentes a campos magnéticos transversales $H_{\text{dip},x}$ y $H_{\text{dip},y}$. Como se muestra en [49] y se ilustra en la Fig. 15, la introducción de estos términos rompe la regla de selección asociada al término de anisotropía y permite que el efecto túnel tenga lugar entre cualquier par de estados m y $-m - n$. En concreto, a campo aplicado nulo (pero tomando $H_x = H_{\text{dip}}$) el estado ± 3 adquiere un $\Delta_m/k_B \sim 10^{-2}$ K y puede, junto con el $m = \pm 4$, contribuir a la relajación magnética. El balance entre Δ_m y σ_{dip} determina, en buena medida, el mecanismo de relajación (ver Fig. 15), da cuenta aproximada de la energía de activación observada experimentalmente y responde, por tanto, a la primera de las cuestiones planteadas al comienzo de este apartado.

4.2. Interacción espín-fonón y decoherencia

El hecho de que Δ_m de algunos estados excitados sea parecido o incluso mayor que ξ_{dip} da pie a pensar que la respuesta a la segunda de dichas cuestiones, relativa al grado de coherencia del efecto túnel, sea afirmativa. Al fin y al cabo, la frecuencia de túnel del doblete ± 4 es ya enorme $\omega_{\text{túnel}}/2\pi \sim 3 \times 10^8$ Hz, correspondiente a un periodo de oscilación de $\tau_{\text{túnel}} \sim 3,7 \times 10^{-9}$ s. Puesto que $\tau_0 \gg \tau_{\text{túnel}}$, el espín tiene tiempo de llevar a cabo unas 10 oscilaciones coherentes antes de decaer hacia el mínimo de energía.

Como se muestra a continuación, este argumento cualitativo resulta incorrecto, porque no tiene en cuenta la forma en la que se “prepara” el estado inicial m , por activación térmica desde el fundamental. El cálculo detallado, que se describe a continuación, desvela la existencia de un mecanismo de decoherencia asociado al principio de conservación de la energía, y que limita la coherencia a escalas de tiempo τ_Φ mucho más cortas que el tiempo de vida τ_0 de los niveles excitados.

Para ello, es preciso tener en cuenta la interacción espín-fonón, responsable de llevar al sistema de espines hacia el equilibrio térmico a una temperatura T [52, 53, 54, 55, 56]. Por conveniencia, los autoestados de la energía del espín se denotan por $|\psi_l\rangle$, donde l es un

índice $l = 1, \dots, 2S + 1$ que enumera a dichos estados en orden creciente de energía. Los estados del “baño” de fonones, que asumimos en equilibrio a temperatura T , se denotan por $|\varepsilon_r\rangle$ y están definidos por el número de fonones excitados a cada frecuencia $\omega_r \equiv \varepsilon_r/\hbar$. El Hamiltoniano que describe al sistema acoplado “espín + fonones.”^{es}

$$\mathcal{H}_{\text{s-ph}} = \mathcal{H} + \mathcal{H}_{\text{ph}} + \mathcal{H}_{\text{int}} \quad (16)$$

donde el primer término es el Hamiltoniano del espín aislado, dado por la Ec. (12), el segundo es el Hamiltoniano del “baño” y el tercero describe la interacción entre ambos [52, 53, 55]. Para una molécula-imán aislada, los estados $|\psi_l\rangle$ son estacionarios. Sin embargo, la interacción $\mathcal{H}_{\text{int}}$ con los modos normales de la red cristalina crea una perturbación dependiente del tiempo que induce transiciones en el sistema de espín.

Con objeto de conocer el tiempo de decoherencia, interesa calcular la evolución temporal de uno de estos estados $|\psi_i\rangle$ bajo la acción de la interacción espín-fonón. Para ello, es suficiente evaluar la matriz densidad $\rho(t)$ del sistema acoplado, cuyos elementos de matriz valen

$$\langle\psi_l|\rho(t)|\psi_{l'}\rangle = \sum_{r,r'} P_r \langle\varepsilon_{r'}|\langle\psi_l|U(t)|\psi_i\rangle|\varepsilon_r\rangle\langle\varepsilon_r|\langle\psi_i|U^\dagger(t)|\psi_{l'}\rangle|\varepsilon_{r'}\rangle, \quad (17)$$

donde $U(t)$ es el operador de evolución temporal para dicho sistema. En general, la matriz densidad definida por la Ec. (17) no es diagonal. Los elementos diagonales $\langle\psi_l|\rho(t)|\psi_l\rangle$ dan las poblaciones de los niveles de energía, mientras que los elementos no diagonales indican la existencia de superposiciones entre estados de energía diferente que, como en el ejemplo sencillo del sistema de dos niveles (Fig. 7), pueden evolucionar con el tiempo de manera coherente.

Es posible escribir la evolución temporal del estado inicial $|\psi_i\rangle|\varepsilon_r\rangle$ como sigue

$$U(t)|\psi_i\rangle|\varepsilon_r\rangle = \sum_{j,r''} b_{i,r}^{j,r''}(t) \exp\left(\frac{-iE_{j,r''}^0}{\hbar}\right) |\psi_j\rangle|\varepsilon_{r''}\rangle, \quad (18)$$

donde $E_{j,r''}^0 = E_j + \varepsilon_{r''}$ es la energía no perturbada y los coeficientes $b_{i,r}^{j,r''}(t)$ dependen del tiempo a causa de la interacción entre el espín y los fonones.

En lo que sigue, se considera el caso particular en que los estados $|\psi_l\rangle$ tienen una “vida larga”. Se entiende por ello que el ensanchamiento homogéneo $\hbar/\tau_0$ de los niveles sea mucho menor que la separación $\Delta E_l = E_{l+1} - E_l$ entre cualquier pareja de niveles adyacentes, una condición válida para la mayor parte de espines en un cristal molecular [49, 96]. Es conveniente mencionar que existen modelos alternativos que se basan en la condición $\hbar/\tau_0 \gg \Delta_m$ [97, 98, 99]. Estos modelos resultan apropiados para describir el efecto túnel en moléculas que se encuentran muy próximas a las condiciones de resonancia y son, por tanto, en cierto modo complementarios al modelo descrito aquí. El cumplimiento

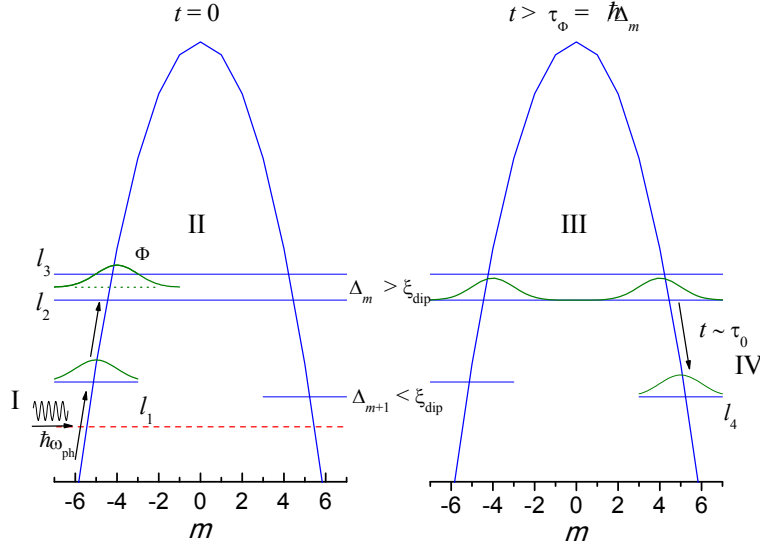


Figura 16.— Representación esquemática del efecto túnel via niveles poblados térmicamente. Inicialmente (I), el espín ocupa el estado de energía $|\psi_{l_1}\rangle$. En el paso siguiente II, un fonón de energía $\hbar\omega = E_{l_2} - E_{l_1}$ es absorbido y el sistema evoluciona hacia una función de ondas $|\phi\rangle$, localizada a la izquierda de la barrera de potencial y que es una superposición lineal de $|\psi_{l_2}\rangle$ y $|\psi_{l_3}\rangle$. Tras el tiempo de decoherencia $\tau_\Phi \simeq \hbar/\Delta_t$, más corto incluso que el periodo de una oscilación de túnel coherente, el sistema evoluciona hacia la función de ondas simétrica $|\psi_{l_2}\rangle$. Tras el tiempo $\tau_0 \gg \tau_\Phi$ (paso III), el sistema decae hacia un estado, de energía menor, localizado al lado opuesto de la barrera de potencial.

de la condición $\hbar/\tau_0 \ll \Delta E_l$ garantiza que se puedan aplicar los métodos de la teoría de perturbaciones dependientes del tiempo al cálculo de la matriz densidad. Los coeficientes $b_{i,r}^{j,r''}(t)$ pueden expandirse en serie, dejando sólo términos lineales, como sigue

$$b_{i,r}^{j,r''}(t) \simeq \delta_{i,j}\delta_{r,r''} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t \exp \left[\frac{i(E_{j,r''}^0 - E_{i,r''}^0)t'}{\hbar} \right] \langle \varepsilon_{r''} | \langle \psi_j | \mathcal{H}_{int} | \psi_i \rangle | \varepsilon_r \rangle dt'. \quad (19)$$

Integrando la Ec. (19) y sustituyendo el resultado en (17) se llega al siguiente resultado

$$\begin{aligned} \langle \psi_l | \rho(t) | \psi_{l'} \rangle &\simeq \sum_{r,r'} P_r \langle \varepsilon_{r'} | \langle \psi_l | \mathcal{H}_{int} | \psi_i \rangle | \varepsilon_r \rangle \langle \varepsilon_r | \langle \psi_i | \mathcal{H}_{int} | l' \rangle | \varepsilon_{r'} \rangle \\ &\times \exp \left[\frac{-i(E_l - E_{l'})t}{\hbar} \right] \frac{\exp \left[\frac{i(E_{l',r'}^0 - E_{i,r}^0)t}{\hbar} \right] - 1}{E_{l',r'}^0 - E_{i,r}^0} \frac{\exp \left[\frac{-i(E_{l,r}^0 - E_{i,r}^0)t}{\hbar} \right] - 1}{E_{l,r}^0 - E_{i,r}^0} \end{aligned} \quad (20)$$

Los términos que dan la contribución dominante a (21) son resonantes, es decir, aquéllos que cumplen $E_{j,r'}^0 - E_{i,r}^0 \simeq 0$ con $j = l$ ó l' . Como consecuencia, los elementos diagonales de $\rho(t)$ crecen con t mientras que los elementos no diagonales dejan de

crecer cuando $t \approx \hbar / (E_l - E_{l'})$. Para tiempos aún más largos, la matriz densidad ρ se vuelve aproximadamente diagonal.

La situación que resulta de estos cálculos se ilustra en la Fig. 16, donde se considera el efecto túnel por un doblete (l_2, l_3) separado aproximadamente por el desdoblamiento por efecto túnel Δ_m . Este doblete puede corresponder, por ejemplo, a $m \pm 2$ del Mn_{12} , cuyas funciones de onda se muestran en la Fig. 15. La supresión de los elementos no diagonales $\langle \psi_{l_2} | \rho(t) | \psi_{l_3} \rangle$ implica que la oscilación coherente del espín se destruye también en tiempos mayores que

$$\tau_\Phi \approx \hbar / \Delta_m, \quad (22)$$

es decir, aproximadamente tras una oscilación y mucho antes de que el estado decaiga hacia un estado de menor energía emitiendo un fonón.

El origen de este eficiente mecanismo de decoherencia puede encontrarse en el principio de conservación de la energía. Así, la oscilación coherente del espín precisa de la preparación inicial del sistema en una superposición de $|\psi_{l_2}\rangle$ y $|\psi_{l_3}\rangle$, por ejemplo, $|\psi_{l_2}\rangle + |\psi_{l_3}\rangle$. Ahora bien, este estado inicial resulta de la transición, inducida por un fonón de energía bien definida $\hbar\omega_{ph}$, desde un estado de menor energía $|\psi_{l_1}\rangle$. El hecho de que los niveles l_2 y l_3 tengan energías diferentes hace que la transición $|\psi_{l_1}\rangle \rightarrow |\psi_{l_2}\rangle + |\psi_{l_3}\rangle$ viole necesariamente la conservación de la energía por una cantidad aproximadamente igual a Δ_m . Un estado superposición semejante puede, por este motivo, “vivir” tan sólo durante tiempos no mayores que $\hbar / \Delta_m$, permitidos por el principio de incertidumbre de la energía. A tiempos mayores, la conservación de la energía se impone y el sistema evoluciona hacia un autoestado de $\mathcal{H}$.

A tiempos largos comparados con τ_Φ , el espín simplemente realiza transiciones incoherentes entre diferentes autoestados de la energía. El mecanismo de relajación es simplemente un proceso de Orbach [54], activado térmicamente. El efecto túnel interviene a través de la forma, o más correctamente, el solapamiento de las funciones de onda. Para estados lejos del tope de la barrera clásica, por tanto localizados, los fonones permiten aumentar o disminuir la componente m en una unidad. Sin embargo, los estados superposición presentan una apreciable amplitud de probabilidad $\langle m | \psi_l \rangle$ a ambos lados de la barrera de energía y contribuyen, como se ilustra en la Fig. 16, a “conectar” los dos pozos de potencial.

4.3. Ecuación maestra: cálculo del tiempo de relajación

En la sección anterior se ha mostrado que la matriz densidad es aproximadamente diagonal. Para calcular la relajación de las poblaciones P_l de los niveles de espín hacia sus valores de equilibrio térmico podemos, por tanto, usar una sencilla ecuación maestra

$$\frac{dP_l}{dt} = \sum_{l'} (w_{l \leftarrow l'} P_{l'} - w_{l' \leftarrow l} P_l), \quad (23)$$

que incluye probabilidades de transición $w_{l \leftarrow l'}$ inducidas por fonones. Estas probabilidades pueden calcularse mediante la regla de oro de Fermi [100], usando el Hamiltoniano de interacción $\mathcal{H}_{\text{int}}$ siguiente

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = D \{ (\epsilon_{xz} + \omega_{xz}) \otimes [S_x S_z + S_z S_x] + (\epsilon_{yz} + \omega_{yz}) \otimes [S_y S_z + S_z S_y] \}, \quad (24)$$

que refleja el efecto de tensiones $\epsilon_{i,z}$ y rotaciones $\omega_{i,z}$ sobre la anisotropía uniaxial $-DS_z^2$ [55, 97, 99]. Usando este Hamiltoniano, se llega a la expresión siguiente para las probabilidades de transición

$$w_{l' \leftarrow l} = q |E_l - E_{l'}|^3 (|\langle l' | S_x S_z + S_z S_x | l \rangle|^2 + |\langle l' | S_y S_z + S_z S_y | l \rangle|^2) A_{l,l'}, \quad (25)$$

donde $A_{l,l'} = n_{l,l'}$ ($A_{l,l'} = 1 + n_{l,l'}$) para transiciones que supongan un aumento (disminución) de energía, $n_{l,l'}$ es la población de fonones con energía $\Delta_{l',l} = E_{l'} - E_l \geq 0$ y q es una constante que depende de las constantes elásticas de la red. Este parámetro está dado por la expresión siguiente [99]

$$q \equiv \frac{D^2}{6\pi\rho_m c_s^5 \hbar^4}. \quad (26)$$

donde ρ_m es la densidad del material molecular y c_s es la velocidad del sonido asociada a modos de vibración acústicos transversales. Este parámetro q determina la magnitud de todas las probabilidades de transición. Es posible, por tanto, determinarlo ajustando el tiempo de relajación medido a unos ciertos valores de temperatura y campo magnético, y usarlo para determinar los tiempos de relajación en cualquier otra condición. También es posible estimar q directamente usando el valor conocido de D y estimando c_s , a partir de experimentos de calor específico. En efecto, la velocidad del sonido puede relacionarse con la temperatura de Debye Θ_D , característica del material, mediante la expresión que sigue [101]:

$$c_s = \frac{k_B \Theta_D}{\hbar} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (27)$$

donde N es el número de moléculas por celda unidad cuyo volumen es V . En el caso de Mn_{12} y Fe_8 , ambos métodos dan lugar a valores de q que son compatibles entre sí, dentro de los márgenes establecidos por las incertidumbres de los parámetros Θ_D y c_s [96].

La ecuación maestra puede resolverse numéricamente para determinar τ y otras magnitudes dependientes del tiempo [49, 102, 103]. La Fig. 17 muestra la dependencia de τ con H_z para el Mn_{12}Ac , a $T = 5$ K. El efecto túnel resonante entre $+m$ y $-m - n$ o, de

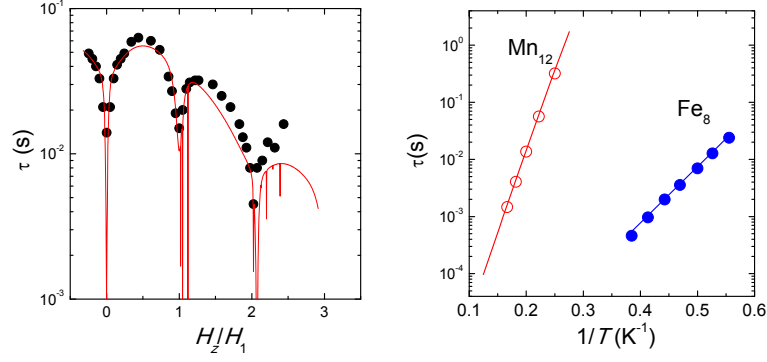


Figura 17.— Izquierda: Tiempo de relajación de un monocristal de Mn_{12}Ac , medido a 5 K en función del campo H_z , comparado con resultados obtenidos resolviendo numéricamente la ecuación maestra (23). Derecha: Tiempo de relajación de Mn_{12}ac y Fe_8 , medido a campo nulo en función de la temperatura, comparado con los resultados calculados mediante la ecuación maestra (23).

forma más precisa, la existencia de estados deslocalizados cercanos al tope de la barrera de potencial, da lugar a mínimos Lorentzianos cerca de cada campo de cruce $H_{n,m}$. La anchura $\Delta H_{z,n,m}$ de cada máximo está determinada por el desdoblamiento por efecto túnel Δ_m del doblete correspondiente: $\Delta H_{z,n,m} \simeq \Delta_m / (2m + n)g\mu_B$. A campo nulo, la curva está aproximadamente formada por la superposición de dos mínimos. El más estrecho de ambos ($\Delta H_z = 23$ Oe) corresponde al doblete $m = \pm 4$, cuyo $\Delta_4/k_B \simeq 2 \times 10^{-2}$ K, mientras que el más ancho ($\Delta H_z = 1,4$ kOe) corresponde al doblete $m = \pm 2$, con $\Delta_2 \simeq 0,5$ K. Para resonancias con $n \geq 1$, los mínimos muestran “satélites” debidos a resonancias de diferentes estados $+m$ y $-m - n$. Las resonancias asociadas con niveles profundos, para los que $\Delta_m \ll \sigma_{\text{dip}}$, se suprimen al considerar la distribución de campos dipolares y no tienen, por tanto, significado experimental en un cristal molecular real.

Teniendo en mente estas consideraciones, los cálculos reproducen correctamente la curva de $\tau(H_z)$ medida experimentalmente. El modelo predice también el aumento exponencial de τ con la disminución de la temperatura y da cuenta de la energía de activación U observada experimentalmente, tanto en el caso de Mn_{12}Ac como en el de Fe_8 . Es, por tanto, posible concluir que la teoría expuesta da cuenta, de manera satisfactoria, del efecto túnel resonante por efectos excitados. Como se describe en la sección siguiente, una situación marcadamente diferente aparece al considerar el efecto túnel por el estado fundamental.

5. El régimen cuántico: efecto túnel por el estado fundamental

5.1. Experimentos de Landau-Zener y de relajación magnética

A muy bajas temperaturas, la población térmica de los estados excitados y, en particular, de aquéllos que contribuyen al camino de relajación por efecto túnel decae ex-

ponencialmente, lo que conduce a que el tiempo τ asociado a este proceso se vuelva astronómicamente largo. Cuando $k_B T \ll \Omega_0$ ($\simeq 14$ K para Mn_{12}), cada molécula-imán se comporta como un sistema de dos niveles, semejante al descrito en la sección 2.3 (ver Fig. 18). Resulta, por tanto, natural preguntarse sobre la posibilidad de que, bajo estas condiciones, pueda tener lugar un proceso de efecto túnel de espín entre los estados $+S$ (ó $|\uparrow\rangle$) y $-S$ (ó $|\downarrow\rangle$).

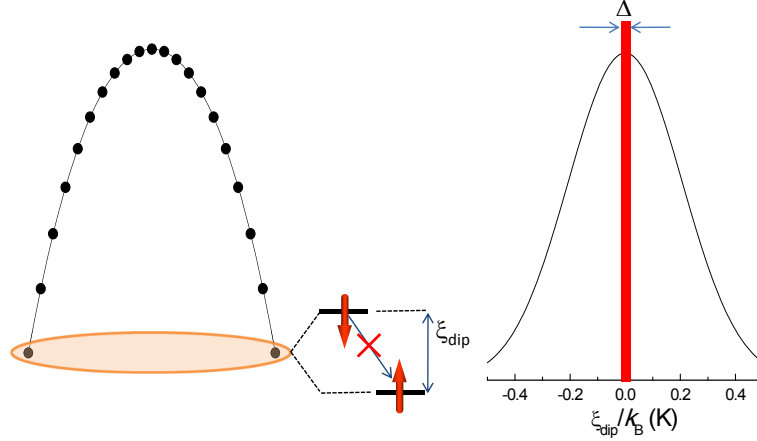


Figura 18.— Izquierda: a temperaturas suficientemente bajas, la población de estados excitados se hace despreciable. En esas condiciones, una molécula-imán se comporta como un sistema de dos niveles. El efecto túnel del espín se encuentra bloqueado por el desdoblamiento ξ_{dip} generado por las interacciones dipolares. Derecha: distribución Gaussiana de ξ_{dip} característica de un cristal de un material paramagnético. En cada instante de tiempo, slo la minúscula fracción de espines con $|\xi| < \Delta$ pueden invertirse por efecto túnel.

La acción de los campos dipolares e hiperfinos bloquea de manera muy eficiente el efecto túnel coherente [51]. Baste recordar, para ello, que Δ_S/k_B se estima en 10^{-11} K para el Mn_{12} y $10^{-7} - 10^{-8}$ K para el Fe_8 . La manera más sencilla de inducir una cierta probabilidad de efecto túnel es realizando experimentos de “Landau-Zener”, en los que el campo magnético H_z se barre a través del campo de cruce $H_{n,S}$ entre el estado fundamental y otros estados $-S - n$, con $n = 0, 1, 2, \dots$. Experimentos de este tipo se han llevado a cabo sobre un buen número de moléculas-imán [50, 104, 105, 177, 107, 108, 109, 110]. En el caso del Fe_8 [104, 111, 112], la imanación muestra “saltos” incluso en torno a $H_z = 0$. Aplicando la expresión (11) estos experimentos han permitido estimar el desdoblamiento Δ_S , que coincide con los valores dados arriba. Experimentos en presencia de campos magnéticos transversales revelan asimismo la existencia de fascinantes fenómenos de interferencia entre diferentes trayectorias de espín, que pueden llegar a producir una supresión casi completa de Δ_S [104]. En el caso de Mn_{12}Ac , la probabilidad de inversión es demasiado baja para dar lugar a cambios perceptibles en la imanación. Tan sólo se ha podido observar el efecto túnel entre el estado $+S$ y estados excitados al otro lado de la barrera

de potencial [105, 177, 107, 108, 109]. Los valores de Δ_m observados están de acuerdo con los calculados a partir del Hamiltoniano de espín, aunque parecen indicar la existencia de una distribución de parámetros de anisotropía que ha sido asociada con defectos de la red cristalina [113, 114] o desorden en las posiciones de moléculas intersticiales [115].

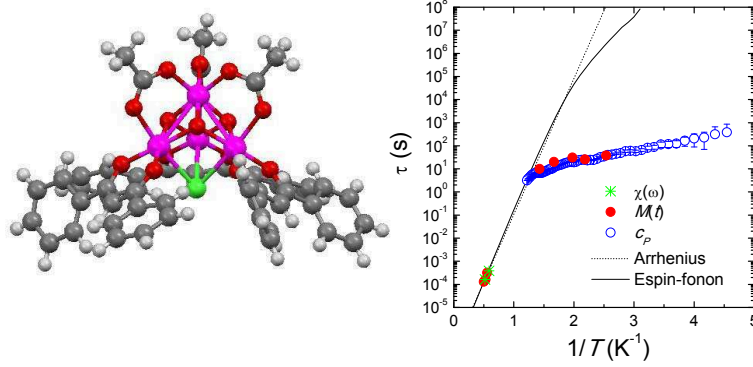


Figura 19.— Izquierda: Estructura molecular del cluster de Mn_4Cl . Los átomos de Mn se representan en rosa, los de C en gris, los de Cl en verde y los de H en blanco. Derecha: Tiempo de relajación magnética determinado mediante experimentos de susceptibilidad ac y de relajación magnética [116]. Se muestra también el tiempo de relajación espín-red estimado a partir de experimentos de calor específico [117]. Estos datos experimentales se comparan con la predicción del modelo descrito en la sección 4.

Cabe preguntarse sobre la probabilidad de que los espines de moléculas-imán se inviertan por efecto túnel en experimentos convencionales de relajación magnética realizados bajo un campo magnético independiente del tiempo. El procedimiento habitual consiste en saturar magnéticamente la muestra en un campo magnético intenso y después reducir la intensidad de campo bien a $H = 0$ o bien a valores ligeramente negativos, observando el decaimiento de la imanación M hacia su nuevo estado estacionario M_{eq} . El tiempo de relajación τ se puede entonces determinar ajustando dicha evolución a una función exponencial del tiempo

$$M(t) = M(t=0) + [M_{\text{eq}} - M(t=0)] \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (28)$$

donde $M(t=0)$ es la imanación inicial. Experimentos de este tipo se han llevado a cabo sobre Mn_{12}Ac [118, 119], Fe_8 [111, 112, 120] y otros materiales moleculares [116]. La relajación observada no es, en general, puramente exponencial sino más bien responde a leyes fenomenológicas de tipo potencial $((t/\tau)^p)$ o exponencial estirada en el tiempo $(\exp[-(t/\tau)^\beta])$. Un ajuste a la Ec.(28) permite, en cualquier caso, obtener un tiempo τ promedio. La Fig. 19 muestra, como ejemplo, el tiempo de relajación determinado por Aubin y colaboradores [116] sobre una muestra de clusters de Mn_4Cl , cuyo espín molecular $S = 9/2$. A medida que la temperatura desciende, se observa un cambio desde

un proceso activado térmicamente, similar al descrito en las dos secciones anteriores, a otro que depende más débilmente de T . En estas condiciones, el tiempo de relajación muestra también un mínimo en torno a $H = 0$, similar al observado en experimentos de efecto túnel por estados excitados. Por debajo de $T_Q \simeq 1$ K ($T_Q \simeq 0,8$ y $0,4$ K en el caso de Mn_{12} y Fe_8 , respectivamente), la inversión de la imanación tiene lugar, por tanto, directamente por efecto túnel entre los dos estados del doblete fundamental. A este nuevo, en parte inesperado, régimen de relajación se le suele denominar régimen cuántico.

5.2. Modelo de Prokof'ev y Stamp

La observación de efecto túnel directo resulta sorprendente incluso en clusters formados por unos pocos átomos magnéticos. Para que exista una cierta probabilidad de efecto túnel, es preciso compensar el bias dipolar ξ_{dip} mediante la cesión o adquisición de energía al entorno de la molécula. Una posibilidad, dentro del esquema teórico descrito en la sección 4, es que la energía se intercambie con los fonones de la red [52, 53]. La probabilidad de este proceso directo mediado por fonones viene dada por

$$\tau_{\text{dir}}^{-1} = w_{1 \leftarrow 2} + w_{2 \leftarrow 1} = \tau_{\text{dir}, T \rightarrow 0}^{-1} \coth \left(\frac{E_2 - E_1}{k_B T} \right) \quad (29)$$

donde $w_{1 \leftarrow 2}$ y $w_{2 \leftarrow 1}$ son probabilidades de emisión y absorción de un fonón de frecuencia $\omega = (E_2 - E_1)/\hbar$, derivadas de la Ec.(25). El límite $\tau_{\text{dir}, T \rightarrow 0}$ corresponde a la emisión espontánea de un fonón, un proceso que es posible incluso en el cero absoluto. Es, sin embargo, un proceso muy poco probable. La Fig. 19 muestra datos de τ vs T calculados para el Mn_4Cl , considerando la probabilidad de efecto túnel inducido por fonones. Dichos cálculos predicen que $\tau_{\text{dir}, T \rightarrow 0} > 10^8$ s (es decir, más de tres aos), mientras que los experimentos muestran relajaciones con escalas de tiempo en la región entre 100 y 1000 s. Además de esta enorme discrepancia cuantitativa, existe también una importante diferencia de orden cualitativo. El proceso directo es no resonante, es decir, el tiempo τ_{dir} dado por la Ec. (29) es máximo a campo nulo, y no mínimo como se observa experimentalmente, debido a que la densidad de fonones se anula en $\omega \rightarrow 0$ [49, 121].

Una solución a este dilema fue propuesta, en 1998, por Prokof'ev y Stamp [121], que consideraron la posibilidad de que los espines intercambien energía con un “baño” de espines nucleares. La idea básica de este modelo se muestra, de manera esquemática, en la Fig. 20. El “bias” hiperfino no es constante en el tiempo. Incluso a muy bajas temperaturas, cuando la relajación espín-fonón de los espines nucleares se hace enormemente lenta (más, de hecho, que la propia relajación de los espines electrónicos), persisten procesos de difusión de espín. Sucesos de “flip-flop” (ver Fig. 20) intercambian la orientación de dos o más espines nucleares, manteniendo su energía aproximadamente constante. Estos procesos pueden tener lugar entre espines nucleares de la misma molécula, o bien entre

espines localizados en moléculas distintas. Como resultado, el bias neto $\xi = \xi_{\text{hf}} + \xi_{\text{dip}}$ que “vegada una de las moléculas fluctúa en el tiempo, con una amplitud $\delta\xi_{\text{hf},0}$ que es del orden de las escalas de energía hiperfinas.

Esta fluctuación puede, de manera similar a lo que ocurre en un experimento de Landau-Zener, llevar a que moléculas cuyo $\xi_{\text{dip}} < \delta\xi_{\text{hf},0}$ cumplan ocasionalmente las condiciones de resonancia $\xi \lesssim \Delta$. Puesto que típicamente $\delta\xi_{\text{hf},0} \gg \Delta_m$, los espines nucleares amplían la “ventana.energética para el efecto túnel, dando la oportunidad de invertirse a un número de espines que, en caso contrario, estarían completamente bloqueados por los campos dipolares (ver la Fig. 20).

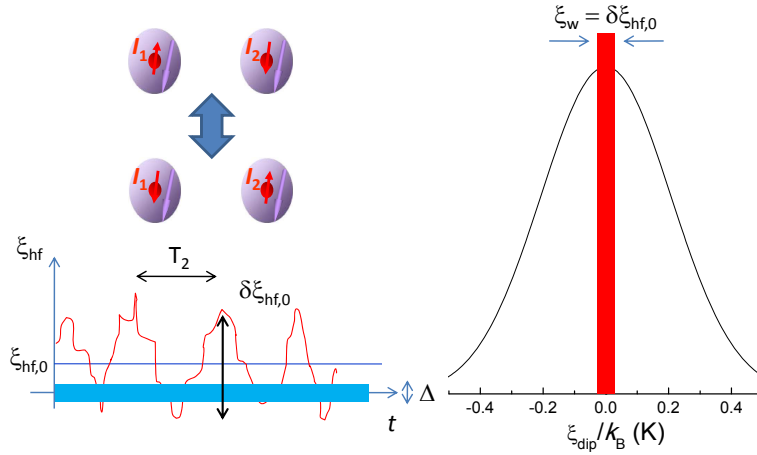


Figura 20.— Imagen sencilla del modelo de Prokof'ev y Stamp para el efecto túnel incoherente por el estado fundamental. Fluctuaciones de tipo espín-flop en el sistema de espines nucleares dan lugar a una variación con el tiempo de la energía hiperfina ξ_{hf} de cada molécula. A la derecha se muestra la distribución P de energías ξ_{dip} asociadas a las interacciones dipolares. Se indica la “ventana.energética para el efecto túnel, abierta por las interacciones hiperfinas.

La probabilidad de que un espín se invierta por este mecanismo efecto túnel P_{PS} puede calcularse directamente usando las expresiones (10) y (11) de Landau y Zener, pero tomando $v_{\xi} \simeq \delta\xi_{\text{hf},0}/T_2$, donde T_2 es el tiempo característico de los procesos de difusión de espín. La probabilidad por unidad de tiempo, τ_{PS}^{-1} , se obtiene entonces multiplicando esta probabilidad por el número promedio T_2^{-1} de cruzamientos entre niveles que tienen lugar por unidad de tiempo, dando finalmente la expresión siguiente

$$\tau_{\text{PS}}^{-1} \simeq \frac{\Delta_S^2}{\hbar \xi_w} \quad (30)$$

que, como hecho curioso, no depende del valor de T_2 .

Cabe preguntarse ahora qué sucede con aquellos espines, todavía la mayoría en muchas situaciones experimentales, sometidos a un “bias” dipolar $\xi_{\text{dip}} > \xi_w$ (ver Fig. 20). Curiosamente, en su auxilio acuden entonces las propias interacciones dipolares. Cada vez que un

espín de los situados dentro de la ventana (es decir, con $\xi_{\text{dip}} \lesssim \xi_w$) se invierte, por efecto túnel, la distribución local de los campos magnéticos dipolares cambia en toda la muestra. Así, espines con un valor grande de ξ_{dip} pueden adquirir una probabilidad de invertirse, mientras que otros son “expulsados” de la ventana. Es posible demostrar [121, 122, 123] que este proceso continúa en el tiempo, dando la posibilidad a *todos* los espines de la red cristalina a invertirse por efecto túnel. Debido a la existencia de una distribución en ξ_{dip} , la relajación magnética no es exponencial, sino más bien adquiere una forma potencial en el tiempo, en buen acuerdo con los resultados experimentales. La ley que rige la evolución temporal de la imanación depende, sin embargo, de las condiciones iniciales y del tipo de red cristalina. Por ejemplo, la imanación de muestras inicialmente saturadas magnéticamente decae proporcionalmente a la raíz cuadrada del tiempo $M_s - M(t) \propto t^{1/2}$ [121]. Esta ley no es, sin embargo, universal. La respuesta de una muestra inicialmente desimanada a un campo H (un experimento semejante a la medida de la susceptibilidad dc) también sigue una ley potencial $M \propto t^p$ pero el exponente p varía entre 0,3 y 0,8 dependiendo de la simetría de la red de dipolos magnéticos [124].

El efecto de la distribución $P(\xi_{\text{dip}})$ se puede tener en cuenta, de manera fenomenológica, promediando la Ec. (30) sobre la distribución. Tomando, para ello, $\tau_{\text{PS}} = 0$ para espines fuera de la ventana y considerando la presencia de un campo magnético aplicado H que induce un desdoblamiento Zeeman $\xi_Z = 2g\mu_B HS$, conduce a la expresión siguiente

$$\tau_{PS}^{-1} \simeq \int_{-\xi_Z - \xi_w/2}^{-\xi_Z + \xi_w/2} \frac{\Delta_S^2}{\hbar \xi_w} P(\xi_{\text{dip}}) d\xi_{\text{dip}}. \quad (31)$$

Esta expresión puede simplificarse en el caso, bastante habitual, en que $\sigma_{\text{dip}} \gg \xi_w$, cuando la función $P(\xi_{\text{dip}})$ se puede considerar como una constante dentro del integrando. Se llega entonces a la expresión siguiente

$$\tau_{PS}^{-1} \simeq \frac{\Delta_S^2}{\hbar} P(\xi_{\text{dip}} = -\xi_Z). \quad (32)$$

La ecuación aproximada (32) da cuenta, al menos de manera cualitativa, de un buen número de observaciones experimentales. Así, τ_{PS} es independiente de la temperatura y presenta un mínimo en condiciones de resonancia, es decir, cuando $\xi_Z = 0$. Por otra parte, esta expresión ha permitido obtener experimentalmente la distribución de campos dipolares $P(\xi_{\text{dip}})$, a partir del análisis de curvas de relajación magnética medidas a distintos campos magnéticos [112]. Sin embargo, a pesar de su éxito este modelo deja abiertas algunas cuestiones de importante calado, una de las cuales se discute en la sección siguiente.

5.3. Efecto túnel y relajación hacia el equilibrio térmico

Las ecuaciones fundamentales del magnetismo, incluyendo la ley de Curie, se basan en la capacidad de que los momentos magnéticos alcancen el estado de equilibrio con la

red cristalina, que actúa como baño térmico. Resulta, por este motivo, curioso que los mecanismos de relajación espín red de espines muy anisótropos, como los de moléculas-imán o iones lantánidos, planteen todavía un buen número de cuestiones. A temperaturas no demasiado bajas (es decir, cuando $k_B T$ no es $\ll \Omega_0$), la relajación de estos espines puede tener lugar por medio de procesos activados térmicamente, como el que se describe en los apartados 3 y 4, dedicados al Mn_{12} . El régimen cuántico de relajación, que aparece cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto, constituye, por el contrario, una situación especialmente intrigante.

A campo nulo, los espines sólo pueden invertirse por efecto túnel. El modelo descrito en la sección precedente da cuenta de experimentos que miden la relajación de la imanación [112, 120]. Sin embargo, los procesos de efecto túnel modifican la imanación de la muestra pero conservan la energía del sistema de espines, si incluimos en éste tanto los espines electrónicos como los nucleares. Esta situación se muestra, de manera esquemática, en la Fig. 21. Dentro de este marco teórico, resulta natural esperar [122] que las relajaciones de la imanación y de la energía estén determinadas por procesos diferentes, y que los estados de equilibrio se alcancen en escalas de tiempo mucho más largas que los tiempos característicos de efecto túnel, dados por la Ec. (32).

Sorprendentemente, unos cuantos resultados experimentales apuntan a lo contrario. Así, algunos experimentos de calor específico indican que moléculas-imán como Mn_4Cl y Fe_8 alcanzan el equilibrio en escalas de tiempo similares a las observadas en experimentos de relajación magnética [117, 141]. La Fig. 19 muestra el caso de la molécula de Mn_4 . El tiempo de relajación espín-red estimado, de manera aproximada, a partir de experimentos de calor específico [117] presenta un acuerdo excelente con el tiempo de relajación magnética determinado por Aubin y colaboradores [116], incluso a muy bajas temperaturas. Por otro lado, experimentos de resonancia magnética nuclear muestran que la temperatura efectiva del “baño” de espines nucleares se mantiene muy próxima a la de la red hasta la vecindad del cero absoluto [94, 95].

Para tratar de dilucidar la naturaleza del mecanismo de relajación espín-red, es claramente deseable disponer de medidas directas del tiempo de relajación espín-red en función de parámetros como la temperatura, el campo magnético, e incluso la concentración de espines, es decir, la intensidad de las interacciones dipolares. Es ésta una tarea experimental ardua, ya que los tiempos de efecto túnel son, en el caso de moléculas-imán, muy largos comparados con la ventana de tiempo accesible a las técnicas experimentales que, como la susceptibilidad ac, permiten medir dichos tiempos de relajación. Para tratar de evitar esta dificultad, es preciso estudiar moléculas más simples, que contengan un único átomo magnético. La Fig. 21 muestra un ejemplo característico de moléculas de este tipo, en concreto el polioxometalato $\text{Na}_9[\text{Er}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot y\text{H}_2\text{O}$, que denominamos simplemente ErW_{10} [126]. Está formado por un único ion de Er^{3+} encapsulado entre dos

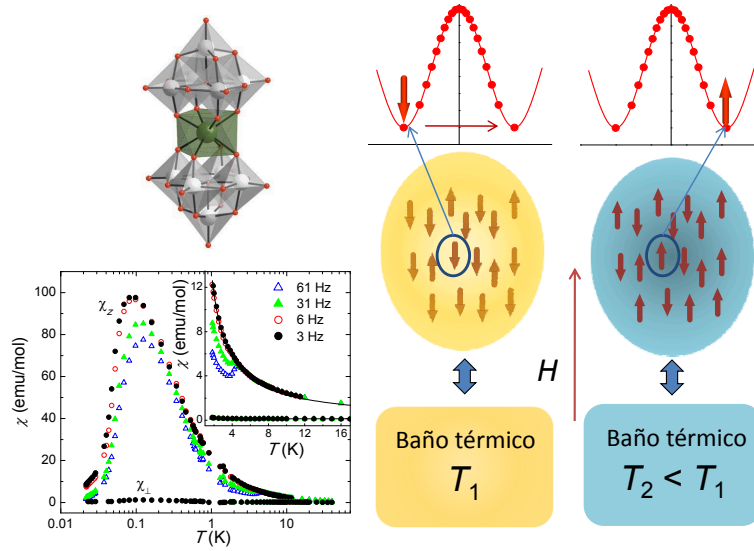


Figura 21.— Izquierda: Susceptibilidad magnética ac de un cluster de ErW_{10} . Para frecuencias $\omega < 6$ Hz la susceptibilidad sigue la ley de Curie-Weiss, lo que indica la existencia de un eficiente mecanismo de relajación espín-red. Derecha: A muy baja temperatura, sólo aquellos espines que se encuentran muy cerca de resonancia pueden invertirse, por efecto túnel. A pesar de ello, estos procesos son capaces de mediar la necesaria transferencia de energía hacia el baño térmico. Cómo tiene lugar esta relajación es, por ahora, una incógnita.

clusters de polioxometalato. La estructura molecular confiere una fuerte anisotropía al momento angular $J = 15/2$ de la tierra rara, que da lugar a un doblete fundamental asociado a las proyecciones $m_J = \pm 13/2$. El ErW_{10} muestra, a temperaturas próximas a la del Helio líquido, el comportamiento típico de una molécula-imán, es decir, el bloqueo superparamagnético de la susceptibilidad (ver Fig. 21) y la histéresis magnética.

Por debajo de 4 K, la población de niveles magnéticos excitados se hace menor que 1 en 10^4 . En estas condiciones, el ErW_{10} se comporta como un sistema de dos niveles pero, como se muestra a continuación, con tiempos de túnel bastante cortos, ofreciendo entonces una situación ideal para investigar la relajación espín-red en el régimen cuántico. Los experimentos se realizaron usando un microsusceptómetro SQUID, desarrollado en Zaragoza [127], que permite la medida de la susceptibilidad ac hasta muy bajas temperaturas (13 mK) y en una enorme región de frecuencias que abarca desde 10^{-2} Hz hasta 10^6 Hz. Estos experimentos, que exploran los mecanismos de relajación espín-red a campo nulo, pueden considerarse complementarios a los experimentos clásicos en este campo [56], llevados a cabo en su mayor parte mediante técnicas de resonancia paramagnética electrónica y que exploran la relajación en presencia de campos magnéticos moderadamente elevados.

La Fig. 22 muestra el tiempo de relajación espín-red τ de una muestra pura de ErW_{10} así como de muestras diluidas magnéticamente mediante la sustitución de iones Er^{3+} por otros no magnéticos de Y^{3+} [128]. Los resultados muestran varios aspectos comunes

a los observados en experimentos de relajación magnética realizados sobre moléculas-imán. En primer lugar, se observa un cambio entre una relajación activada térmicamente, dominante a alta T , a un mecanismo que depende muy débilmente de T . Por otra parte, el mecanismo de relajación que domina en la región de muy bajas temperaturas ($T \lesssim 2 - 3$ K, dependiendo de la concentración) es resonante, es decir, τ presenta un mínimo muy agudo en torno a $H = 0$. Es, también, sorprendentemente eficiente: el tiempo medido experimentalmente $\tau \simeq 10^{-3}$ s resulta ser 10 órdenes de magnitud que el tiempo de relajación predicho para los procesos de emisión espontánea de fonones.

Todas estas observaciones admiten una explicación en el marco del modelo de efecto túnel inducido por las interacciones hiperfinas, descrito en la sección 20. De hecho, insertando en la Ec. (32) los parámetros $\sigma_{\text{dip}}/k_B \simeq 0,08$ K y $\Delta_S/k_B \sim 8 \times 10^{-5}$ K, obtenidos de experimentos independientes, da $\tau_{\text{PS}} \simeq 3 \times 10^{-4}$ s, es decir, del mismo orden de magnitud que el tiempo de relajación espín-red observado experimentalmente. El modelo explica, incluso, la disminución observada en τ con el aumento de la concentración x de iones magnéticos. Siendo el Er^{3+} un ión de Kramers, en ausencia de un campo magnético aplicado el desdoblamiento por efecto túnel Δ_S ha de ser causado por los campos magnéticos dipolares. Haciendo Δ_S , y lógicamente también σ_{dip} , $\propto x$ en la Ec. (32), da como resultado $\tau_{\text{PS}} \propto x$, en acuerdo cualitativo con los experimentos.

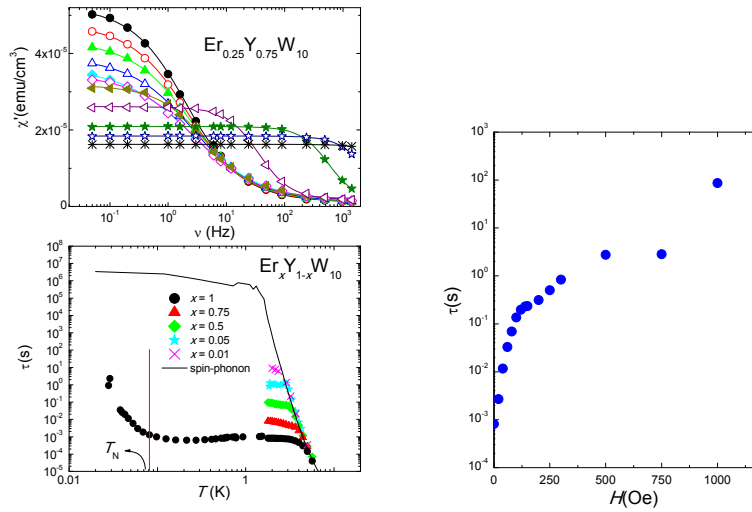


Figura 22.— Izquierda: Curvas de susceptibilidad ac de $\text{Er}_{0.25}\text{Y}_{0.75}\text{W}_{10}$ medidas a $T =$ (de arriba hacia abajo) 1,8 K, 2 K, 2,22 K, 2,5 K, 2,86 K, 3,09 K, 3,33 K, 4 K, 5 K, 5,7 K y 6,5 K. El panel inferior el tiempo de relajación espín-red. La línea sólida muestra la predicción de la teoría de relajación mediada por fonones (ver [52, 53, 54] y la sección 4). La línea vertical marca la temperatura de ordenamiento antiferromagnético $T_N = 81$ mK de ErW_{10} . Derecha: Tiempo de relajación espín-red de ErW_{10} medido a $T = 2$ K en función del campo magnético H_z .

Podemos concluir, por tanto, que la relajación espín-red en el régimen cuántico tiene lugar mediante procesos de efecto túnel, probablemente mediados por las interacciones

hiperfinas. Pero, cómo tiene lugar entonces el intercambio de energía con las vibraciones de la red, necesario para que los espines tengan noticia de la temperatura real? Recientemente, se han propuesto diversas soluciones a este dilema, incluyendo la posibilidad de que parte de la energía sea transferida a rotaciones locales de la molécula [117], o bien al bao de fonones a través de la modulación de los campos dipolares [94], de manera similar a como predice el modelo de Waller de la interacción espín-red [56, 129], o incluso la existencia de emisión coherente, conocida como superradiancia [130], de un fonón por parte de muchos espines [128]. Sin embargo, ninguna de estas explicaciones ha podido dar cuenta, de manera satisfactoria, de los datos experimentales. Los experimentos dejan al descubierto, por tanto, la existencia de una importante laguna teórica en un aspecto fundamental, que está en la base de numerosas ecuaciones del magnetismo, incluyendo la decana de todas ellas: la ley de Curie.

6. Gatos de Schrödinger magnéticos

A campo nulo, la energía potencial clásica de un espín molecular tiene la forma de un potencial de doble pozo simétrico. En estas condiciones, los autoestados $|\psi_l\rangle$ son superposiciones simétricas o antisimétricas de los estados $|m\rangle$. Esta situación constituye el equivalente magnético de la molécula de NH_3 [5] o del desafortunado “gato de Schrödinger” [2]. Sin embargo, observar de manera directa la existencia de estas superposiciones cuántica resulta, a priori, una tarea casi imposible. La interacción de una molécula-imán con su entorno, en particular con otras moléculas y con los espines nucleares, destruye de manera muy eficiente la coherencia cuántica. Como se discute en las secciones precedentes, la condición $\Delta_m \ll \xi_{\text{dip}}$ se cumple para todos los dobletes $\pm m$, con la excepción de los que se encuentran más próximos al tope de la barrera de energía de anisotropía. El estado fundamental representa, por supuesto, el caso extremo. Tomando como ejemplo los clusters que se han mencionado en las secciones anteriores, en orden creciente del número de átomos, $\Delta_S/k_B \simeq 10^{-4}$ K para el ErW_{10} , 10^{-6} K para el Mn_4Cl , 10^{-8} K para el Fe_8 y finalmente 10^{-10} K para el Mn_{12} .

Los materiales moleculares presentan, sin embargo, una importante ventaja que les confiere especial interés para el estudio de coherencia cuántica a escala macroscópica. En muchos casos, los ejes de anisotropía de todas las moléculas están alineados entre sí (ver Fig. 12). Gracias a esta propiedad, es posible estudiar la respuesta magnética en función de la orientación del campo magnético. La respuesta a campos longitudinales llevó al descubrimiento del efecto túnel resonante. La aplicación de campos transversales permite algo imposible en el caso de una partícula material: modificar la “masa.^{ef}ectiva de efecto túnel.

En presencia de un campo magnético transversal $H_\perp$, el Hamiltoniano de cualquier

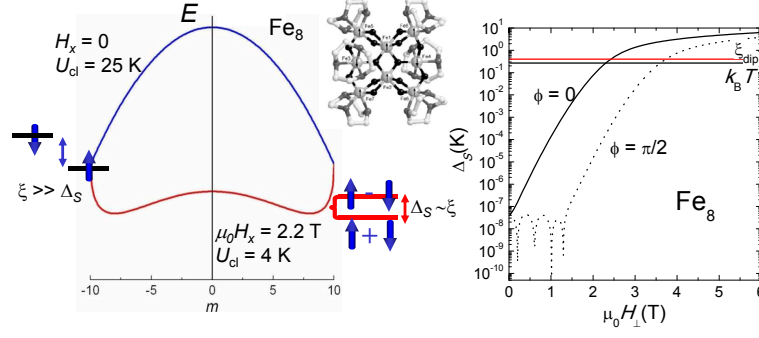


Figura 23.— Izquierda: Potencial clásico $E = -DS_z^2 - E(S_x^2 - S_y^2)$ de Fe_8 , calculado para espines rotando en el plano xz . Se muestra el cálculo a campo nulo y en presencia de un campo magnético aplicado a lo largo de x . El inset muestra la estructura magnética del cluster. Derecha: Desdoblamiento por efecto túnel del doblete fundamental de Fe_8 , calculado en función del campo transversal $H_\perp$. Se indican también los valores de la energía térmica correspondiente a los experimentos de calor específico descritos en el texto y del “bias” asociado a las interacciones dipolares.

molécula-imán se puede escribir como sigue

$$\mathcal{H} = -DS_z^2 + \mathcal{H}' - g\mu_B H_\perp (S_x \cos \phi + S_y \sin \phi) \quad (33)$$

donde $\mathcal{H}'$ agrupa los restantes términos de anisotropía y Φ es el ángulo que el campo magnético forma con el eje x . Debido a la no conmutación de las componentes S_x y S_y con S_z , el término de Zeeman juega un papel semejante al de la energía cinética de una partícula material, con la diferencia de que en el caso magnético esta energía puede ser sintonizada, simplemente variando la magnitud de $H_\perp$.

Como la Fig. 23 muestra de manera esquemática para el caso del Fe_8 , un campo magnético aplicado en la dirección x reduce la barrera U_{cl} manteniendo simetría del potencial. El campo tiene una influencia enorme sobre todos los desdoblamientos Δ_m , que pueden hacerse mayores que las perturbaciones ξ_{hf} y ξ_{dip} responsables de la decoherencia. Cada vez que esto ocurre, se abre un canal de efecto túnel para la relajación del espín, más próximo al estado fundamental y, por tanto, con una menor energía de activación [49, 103].

Este efecto se puede observar en el laboratorio usando experimentos de calor específico dependientes del tiempo [103, 131, 132, 96]. Como muestra la Fig. 24, la contribución magnética c_m al calor específico del Fe_8 presenta, a campo nulo, una caída abrupta en torno a una temperatura $T_b \simeq 1,3$ K. Esta temperatura depende del tiempo característico de la medida [132] y corresponde, por tanto, al bloqueo superparamagnético de los espines moleculares que son ya incapaces de alcanzar su estado de equilibrio térmico. La aplicación de un campo magnético $H_\perp$ reduce T_b , indicando que la energía de activación U también disminuye como resultado de la existencia de efecto túnel por niveles cada vez

más próximos al fundamental.

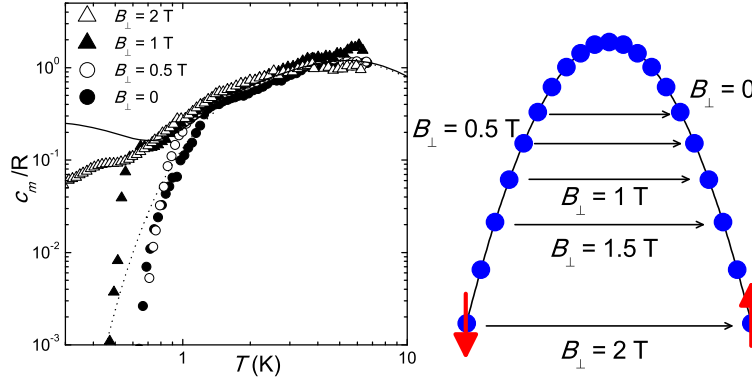


Figura 24.— Izquierda: Dependencia con la temperatura de la contribución magnética c_m al calor específico de Fe_8 , medido en presencia de campos magnéticos transversales de magnitud creciente. La línea sólida representa el calor específico de equilibrio calculado a campo nulo. Derecha: Caminos de efecto túnel para los diversos valores de campo magnético.

Eventualmente, incluso Δ_S del estado fundamental puede hacerse mayor que ξ_{dip} (ver Fig. 23). Bajo estas condiciones, el desdoblamiento del estado fundamental debería estar dominado por Δ_S y las funciones de onda ser superposiciones de los estados $|\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\rangle$. El desdoblamiento del estado fundamental da lugar a una contribución a c_m que adopta, en equilibrio térmico, la forma de una anomalía de Schottky

$$c_{\text{Schottky}} = R \left(\frac{\Delta_S}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\Delta_S}{k_B T} \right)}{\left[1 + \exp \left(\frac{\Delta_S}{k_B T} \right) \right]^2} \quad (34)$$

que presenta un máximo cuando $k_B T \simeq 0,42 \Delta_S$. Resulta, por tanto, posible detectar este desdoblamiento cuántico mediante experimentos de calor específico realizados a bajas temperaturas y en presencia de campos magnéticos $H_\perp$ suficientemente grandes.

La Fig. 25 muestra el calor específico magnético c_m de una muestra orientada de Fe_8 , medido a $T = 0,27$ K en función de $H_\perp$. El calor específico muestra un máximo centrado en torno a 2,5 – 3 T. La posición de este máximo está de acuerdo con los valores de campo magnético para los que se espera que Δ_S se haga del orden de la energía térmica. De hecho, la curva completa muestra un muy buen acuerdo con el calor específico calculado a partir de los niveles de energía cuánticos de la molécula de Fe_8 . Estos experimentos muestran, de manera directa, la existencia de un desdoblamiento finito Δ_S , en claro contraste con el comportamiento esperado para un momento magnético clásico, cuyos estados $|\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\rangle$ permanecen degenerados en presencia de un campo transversal.

Estos resultados, y otros similares obtenidos para diferentes moléculas-imán, tales como Mn_4 y Mn_{12}Ac [131, 132, 133], muestran como la aplicación de campos magnéticos transversales permite hacer que estados superposicin de diferentes orientaciones del

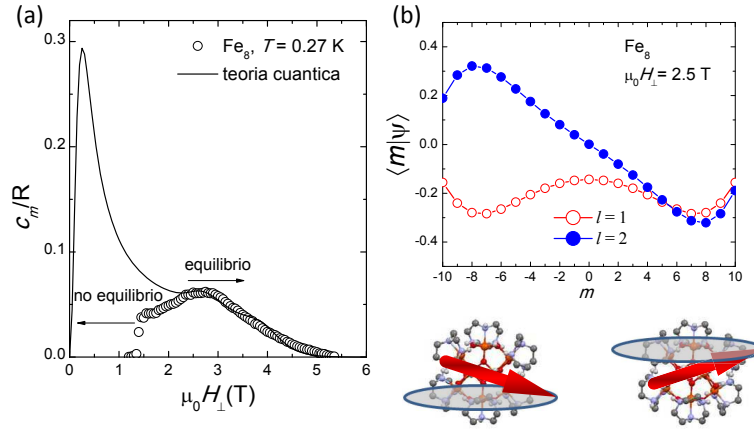


Figura 25.— Izquierda: Calor específico de una muestra de microcristales de Fe_8 orientados. La línea continua muestra el calor específico calculado usando los niveles cuánticos de Fe_8 , con una distribución uniforme de las orientaciones de los ejes de anisotropía entre 81 y 90 grados. La contribución que aparece a bajo campo proviene de aquellos cristales cuyos ejes no son perfectamente perpendiculares al campo magnético. No se observa experimentalmente porque los espines sólo alcanzan el equilibrio térmico, en las escalas de tiempo del experimento, para $H_{\perp} \gtrsim 1,7$ T. Derecha: Funciones de ondas de los dos estados del doblete fundamental de Fe_8 para $H_x = 2,5$ T. En el panel inferior, se muestran, de manera esquemática, los dos estados clásicos (con $\mu_z = \pm 6\mu_B$) que componen la superposición cuántica, o estado de “gato de Schrödinger”.

espín, es decir, “gatos de Schrödinger magnéticos”, sean estables frente a la acción de la decoherencia. A la derecha de la Fig. 25 se representa la función de ondas del Fe_8 en un campo magnético de 2,5 T. El estado fundamental $|\psi_1\rangle$ puede verse como la superposición simétrica de dos funciones de onda localizadas a ambos lados de la barrera de potencial, con momentos magnéticos promedios $\pm 6\mu_B$ a lo largo del eje z .

Cabe preguntarse si estos dos estados son realmente macroscópicamente diferentes. En este sentido, es importante resaltar que, además de la magnitud del momento magnético, un parámetro importante para medir el grado de “macroscopicidad” es el del número $\mathcal{D}$ de partículas elementales que está involucradas en la definición de dichas funciones de onda [134]. En el caso del Fe_8 , el estado magnético resulta de la superposición de las funciones de onda de más de 100 electrones. Sin ser realmente macroscópico, este número es, sin embargo, mucho mayor que $\mathcal{D} = 2$, que caracteriza el estado cuántico de un material superconductor al ser producto de estados de pares electrónicos de Cooper. La dificultad de asociar $\mathcal{D}$ a las dimensiones externas del material se ve ilustrado por el hecho de que $\mathcal{D} = 2$ incluso en el caso de algunos dispositivos superconductores, como la llamada “caja de pares de Cooper” [135]. A pesar de que la caja mide algo más de una micra, sus funcionamiento involucra tan sólo la superposición entre los estados “dentro” “fuera” de un par de Cooper.

Superposiciones cuánticas entre estados con un grado $\mathcal{D}$ de “desconexión” mayor que el de las moléculas-imán han sido observadas sólo en la última década. Por ejemplo, experimentos de difracción realizados con moléculas de C_{60} [136] corresponden a $\mathcal{D} = 1048$. Valores aún mayores, del orden de $\mathcal{D} = 10^6$ se consiguen en estados de un qubit de flujo [25, 26], que corresponden a la superposición coherente de corrientes superconductoras circulando en sentidos opuestos a lo largo de un anillo SQUID. Estos experimentos, junto con los realizados sobre las moléculas-imán, demuestran que, bajo las condiciones adecuadas, las leyes cuánticas siguen teniendo validez en la escala mesoscópica, intermedia entre los mundos atómico y macroscópico.

7. Hacia una futura tecnología cuántica: qubits moleculares

7.1. Nuevos materiales basados en moléculas-imán

Gracias a sus propiedades físicas, los materiales moleculares se consideran prometedores para diversas aplicaciones tecnológicas. Entre ellas, se encuentran las de almacenamiento de información (moléculas-bit) [71], el procesamiento cuántico de información (qubits moleculares de espín) [138, 137, 139, 140] e incluso la refrigeración magnética [141, 142, 143]. Estudiar sus propiedades fundamentales es tan sólo un paso previo hacia una verdadera nanotecnología molecular. Para este fin, es vital controlar la capacidad de funcionalizar, ensamblar y organizar nanoestructuras y finalmente integrarlas en dispositivos de estado sólido.

La integración de moléculas-imán en dispositivos choca con dificultades prácticas. A la necesidad de mejorar las propiedades básicas (por ejemplo, aumentar la temperatura de bloqueo por debajo de la que se observa la histéresis, mejorar el cambio de entropía inducido por campos magnéticos externos, o reducir la decoherencia cuántica), se une la de procesar estos materiales de manera adecuada, distinta a la del cristal molecular favorecida por la Naturaleza. Las tres aplicaciones mencionadas anteriormente requieren, por ejemplo, que el material pueda depositarse sobre un sustrato formando una capa molecular, bien para permitir acceder a la información almacenada, en el caso de aplicaciones en tecnología de la información, o bien para permitir el contacto térmico en el caso de la refrigeración magnética. Durante los últimos 5 – 7 años, numerosos grupos de investigación han desarrollado métodos para preparar films moleculares usando diversas técnicas [144]. A pesar del progreso alcanzado, es preciso mejorar aspectos para conseguir al mismo tiempo cubrir regiones relativamente grandes (por encima de unas pocas micras) manteniendo al mismo tiempo un cierto control sobre el orden molecular.

El procesamiento de los materiales ofrece también una atractiva vía hacia la fabricación de materiales multifuncionales [145], es decir, que combinen las propiedades magnéticas de la molécula imán con otras propiedades ópticas, eléctricas, etc, del material que sirve

como “anfitrión”. Un ejemplo reciente [146], visualmente atractivo, de moléculas-imán que forman un cristal líquido se muestra en la Fig. 26. En este contexto, cabe resaltar la posibilidad de realizar dispositivos de espintrónica, por ejemplo usando moléculas-imán individuales para mediar el transporte de corriente entre dos nanocontactos metálicos [147]. Este tipo de dispositivos pueden utilizarse para la realización de nano-interruptores eléctricos controlables por un campo magnético, la generación de micro-ondas o bien para manipular el estado magnético de una molécula usando una corriente eléctrica polarizada en espín [148].

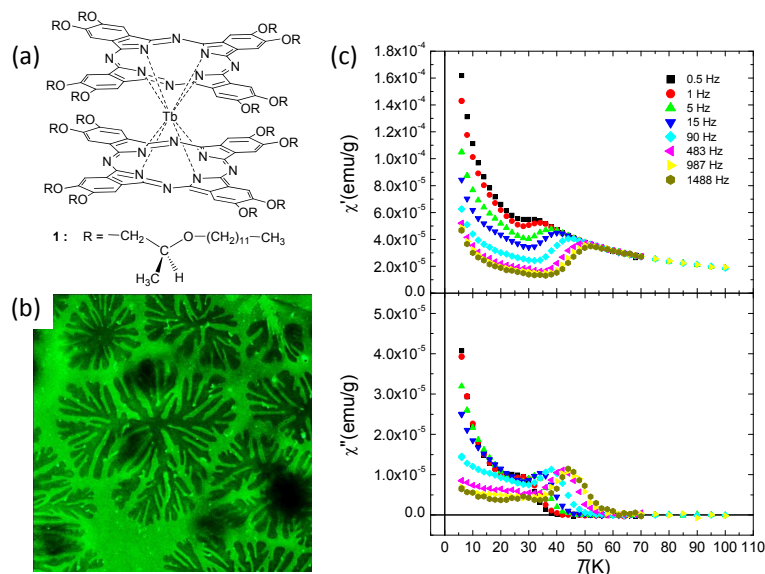


Figura 26.— (a) Estructura química de la ftalocianina de Tb. (b) Imagen de microscopía óptica que muestra la estructura en abanico del compuesto molecular en su fase de cristal líquido, a $T = 25$ C. (c) Curvas de susceptibilidad magnética ac, que muestran la dependencia con la frecuencia característica de una molécula-imán.

Para que estas promesas sean realizables, resulta también crucial asegurar que las moléculas mantienen sus propiedades físicas intactas cuando se preparan en condiciones diversas. Dos de los fenómenos más característicos de las moléculas-imán son la memoria magnética, es decir, el fenómeno de histéresis, y el efecto túnel de espín. Para investigar estos efectos materiales, resulta especialmente conveniente comparar las propiedades de un mismo cluster molecular en dos realizaciones materiales diferentes y bien definidas. El cluster de Mn_{12} presenta características que le hacen un candidato muy adecuado para esta investigación, ya que dicho cluster puede ser sintetizado en combinación con muy diversos ligandos orgánicos, que abren la puerta a diferentes procesados.

La Fig. 27 muestra un ejemplo especialmente llamativo [149], por su posible interés tecnológico. Nanopartículas de $[Mn_{12}O_{12}(RCOO)_{16}(H_2O)_4]$ (donde R es un ligando alquilo o arilo) han sido sintetizadas usando un proceso químico que involucra la formación de una red polimérica de clusters de $Mn_{12}O_{12}$, mediante la sustitución de los ligandos

RCOO^- por moléculas de ácido 1,4-fenilenodiacético ditópico, seguida de la precipitación de este polímero en disolución. El proceso da lugar a nanoesferas de unos 24 nm de diámetro con una estrecha distribución de tamaños. La Fig. 27 muestra también datos de susceptibilidad magnética ac, que resultan ser muy semejantes a los medidos sobre variedades policristalinas de Mn_{12}Ac . Este estudio revela que los clusters preservan casi intacto su espín molecular $S = 10$ y su anisotropía, así como la histéresis magnética que presenta los saltos característicos del efecto túnel a campos resonantes $H_n \simeq n \times 4$ kOe, muy similares también a los observados en Mn_{12}Ac .

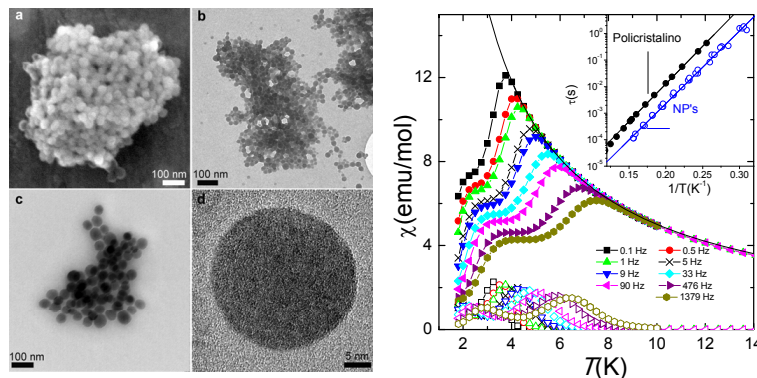


Figura 27.— Izquierda: (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de nanopartículas de Mn_{12} . (b-d) Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de las mismas nanopartículas, en orden creciente de resolución. Derecha: Curvas de susceptibilidad magnética ac medidas a diferentes frecuencias. El inset muestra el tiempo de relajación de las nanopartículas (NP's) comparado con el de Mn_{12} cristalino. Las líneas son ajustes de Arrhenius [Ec. (4)].

Otro parámetro importante, además del tamaño, es la estructura cristalina del material, que lógicamente ha de romperse al procesar las moléculas-imán con la vista puesta en sus posibles aplicaciones. Muy recientemente [93], se ha llevado a cabo un estudio del efecto que el desorden cristalino tiene sobre la relajación magnética y el efecto túnel de espín en clusters de benzoato de Mn_{12} . A diferencia del acetato de Mn_{12} , la estructura de este compuesto molecular no contiene moléculas intersticiales [150], lo que permite estudiar de forma aislada el efecto del orden cristalino. En la Fig. 28 se comparan dos casos extremos: una muestra muy cristalina y un material prácticamente amorfo, obtenido mediante una precipitación rápida en disolución. Los resultados muestran, como en el caso anterior, que el desorden afecta muy poco al tiempo de relajación magnético, así como a las probabilidades de efecto túnel. De hecho, valores de τ y U en buen acuerdo con el experimento se obtienen usando el modelo descrito en la sección 4, considerando sólo aquéllos términos de anisotropía permitidos por la simetría tetragonal de la molécula no distorsionada [Ec. (12)].

Los resultados desvelan, sin embargo, que el empaquetamiento espacial de las moléculas

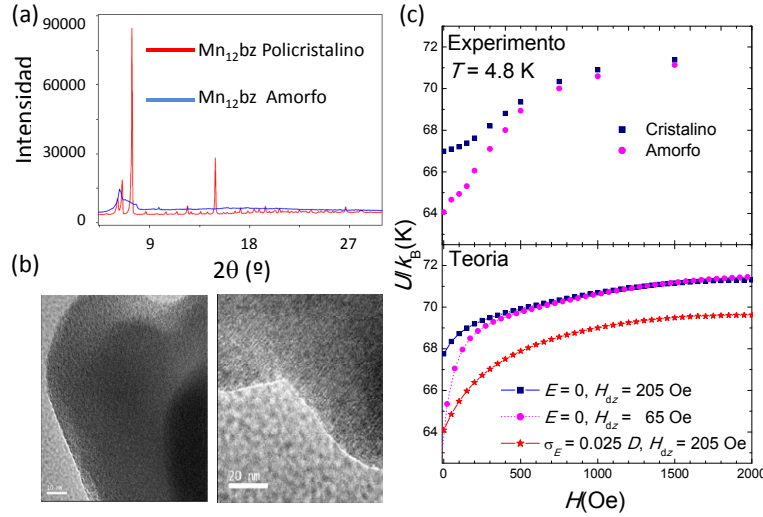


Figura 28.— (a) Difractogramas de RX en polvo, medidos a temperatura ambiente, de las muestras cristalina y amorfa de Mn_{12}bz . (b) Imágenes de TEM de alta resolución de las muestras amorfa (izquierda) y cristalina (derecha). (c) Arriba: Energía de activación promedio obtenida de datos del tiempo de relajación τ medidos para ambas muestras a $T = 4,8$ K. Abajo: Energías de activación promedio obtenidas mediante cálculos basados en el modelo de la sección 4 a la misma temperatura para tres grupos de parámetros que representan las siguientes situaciones físicas: a) el material cristalino, con una perfecta simetría molecular de orden 4 ($E = 0$ and $H_{\text{dip},z} = 205$ Oe); b) el material desordenado, asumiendo que la simetría molecular permanece intacta y que las interacciones dipolares dan lugar a un campo $H_z = 65$ Oe, más débil que en el cristal; y c) el material desordenado, donde se considera que existe una distribución Gaussiana, de anchura $\sigma_E = 0,025D$, del parámetro E asociado con una distorsión ortorrómbica de la molécula inducida por tensiones [113, 114].

las ejerce una influencia sutil sobre el mecanismo de relajación por efecto túnel. Como se muestra a la derecha de la Fig. 28, la energía de activación U asociada a la inversión del espín es, a campo nulo, ligeramente menor en el caso del material amorfo. Sin embargo, al aplicar un campo magnético los valores de U medidos en ambos materiales tienden a converger. Este resultado puede interpretarse usando el marco teórico descrito en la sección 4. En un material amorfo, la distribución de campos dipolares tiene un carácter más isótropo que en un cristal. Como resultado, el valor típico de $H_{z,\text{dip}}$ puede reducirse a expensas de las componentes transversales $H_{x,\text{dip}}$ y $H_{y,\text{dip}}$. Debido a este efecto, en el material amorfo se abren, para algunas moléculas, caminos de efecto túnel que están virtualmente prohibidos en el cristalino. Este efecto desaparece, lógicamente, cuando el campo aplicado sobrepasa en magnitud a los campos dipolares, en buen acuerdo con el experimento como muestran los resultados de simulaciones numéricas, incluidos también en la Fig. 28.

Podemos concluir que es posible procesar moléculas-imán en diversas formas materia-

les preservando propiedades fundamentales, como su espín y anisotropía magnética. Los fenómenos de memoria magnética y efecto túnel, que forman la base de algunas de las potenciales aplicaciones son, también, intrínsecos a cada molécula individual. Conclusiones semejantes se derivan de estudios realizados sobre disoluciones congeladas de otros derivados de Mn_{12} [151, 152, 153]. Esto no significa, obviamente, que el desorden no pueda tener una influencia, incluso dominante, en situaciones en las que la molécula se somete a tensiones importantes. Esto ocurre, por ejemplo, cuando los clusters se depositan sobre sustratos sólidos [154] o bien cuando el proceso de cristalización se interrumpe de forma abrupta, como ocurre, por ejemplo, en nanopartículas de Mn_{12} preparadas en presencia de fluidos comprimidos [155].

7.2. *Qubits moleculares*

Los bits de información de un ordenador actual, o “clásico”, pueden estar en estados $|0\rangle$ y $|1\rangle$. Un ordenador cuántico [156, 162, 158], cuando exista, será una máquina que gestione “quantum bits”, ó qubits, que admiten superposiciones de ambos como $|0\rangle + |1\rangle$. La cuestión de si la incertidumbre cuántica afectará al funcionamiento de los ordenadores aparece, de manera natural, si se tiene en cuenta la rápida disminución en el tamaño de sus componentes básicos que ha tenido lugar, de manera ininterrumpida, desde la aparición de las primeras máquinas de cálculo. Afortunadamente, la introducción de nuevas reglas puede también dar lugar a nuevas posibilidades, que permitan a los ordenadores cuánticos resolver problemas que son inabordables con la tecnología actual.

En los años 1980 y 1990 R. Feynman [159], P. Shor [160] y L. Grover [161], entre otros, mostraron que el “paralelismo cuántico” asociado con el manejo de superposiciones simplifica la simulación de nuevos materiales, el descifrado de mensajes, la búsqueda en bases de datos y permite además realizar tareas, como la teleportación segura de mensajes, imposibles para dispositivos convencionales. De forma semejante a un ordenador convencional, cualquier cálculo u operación lógica se puede descomponer en la aplicación sucesiva de operaciones lógicas elementales [162]. En un ordenador cuántico, estas operaciones lógicas universales son dos: 1) la rotación unitaria de un qubit, que crea, a partir de un estado $|0\rangle$ ó $|1\rangle$, un estado superposición $\alpha|0\rangle + \beta|1\rangle$ y 2) puertas lógicas cuánticas que operan sobre dos qubits acoplados. En la Fig. 29 se muestra la operación de una de estas puertas “universales”, la CNOT cuántica. Esta puerta cambia el estado de un qubit si y sólo si el estado del otro qubit, que actúa como control, es $|1\rangle_c$.

Tomando prestado el título de un famoso artículo de R. Landauer [163], “la información es física”. Es decir, los elementos básicos, qubits y puertas lógicas necesitan un soporte material. En la última década, se han propuesto diversas propuestas para la realización del “hardware cuántico”. Avances significativos se han logrado, por ejemplo, usando los niveles

Qubit	CNOT
$ 0\rangle \rightarrow \alpha 0\rangle + \beta 1\rangle$	$ 0\rangle_c \otimes 0\rangle \rightarrow 0\rangle_c \otimes 0\rangle$
	$ 0\rangle_c \otimes 1\rangle \rightarrow 0\rangle_c \otimes 1\rangle$
$ 1\rangle \rightarrow \alpha 1\rangle + \beta 0\rangle$	$ 1\rangle_c \otimes 0\rangle \rightarrow 1\rangle_c \otimes 1\rangle$
	$ 1\rangle_c \otimes 1\rangle \rightarrow 1\rangle_c \otimes 0\rangle$

Figura 29.— Tabla de operaciones lógicas de los dos elementos básicos de un ordenador cuántico universal.

cuánticos de iones atrapados en trampas ópticas para encriptar los estados de un qubit [164, 165]. También es posible implementar operaciones sobre qubits e incluso puertas lógicas usando técnicas de resonancia magnética nuclear para inducir transiciones entre niveles de espines nucleares en moléculas orgánicas [166].

Estos candidatos presentan, sin embargo, dificultades a la hora de fabricar arquitecturas complejas, que involucren más de 6 – 8 qubits. Candidatos de estado sólido son, por este motivo, de especial interés. Resultados esperanzadores se han obtenido usando qubits y qugates basados en dispositivos superconductores [167, 168, 169], y dots cuánticos fabricados con semiconductores [170]. Teniendo en cuenta la existencia de los fenómenos, efecto túnel y estados superposición, descritos en las secciones anteriores, resulta natural considerar también qubits basados en los estados cuánticos, por ejemplo $|\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\rangle$, de espines electrónicos [138, 137, 139].

Estos candidatos magnéticos presentan algunas ventajas como la facilidad de inicializar el estado de los qubits, para lo que basta con aplicar un campo magnético suficientemente intenso, y la detección de la señal magnética asociada a los estados de información. Además, la química molecular permite, en principio, diseñar las propiedades del qubit así como fabricar redes organizadas y macroscópicas de qubits idénticos. Finalmente, las operaciones cuánticas pueden llevarse a cabo mediante la aplicación de pulsos resonantes de radiación electromagnética, que inducen oscilaciones de Rabi de frecuencia $\Omega_R \propto \langle\psi_2|\mathbf{hS}|\psi_1\rangle$ entre diferentes estados electrónicos $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$. Un parámetro clave para evaluar la bondad un qubit es el factor de calidad q , definido como el cociente entre el tiempo de decoherencia τ_Φ y el periodo $2\pi/\Omega_R$ de la oscilación de Rabi. El objetivo es encontrar candidatos materiales con el máximo valor de q que sea posible.

Moléculas de alto espín y elevada anisotropía presentan, en presencia de campos magnéticos transversales de suficiente intensidad (ver Fig. 25), estados cuánticos $|\psi_1\rangle$ y $|\psi_2\rangle$ que permiten codificar los estados de base de un qubit. Resulta, sin embargo, más sencillo utilizar moléculas con un espín neto $S = 1/2$, lo que, además de requerir campos menos intensos, reduce la decoherencia generada por los campos magnéticos dipolares. La

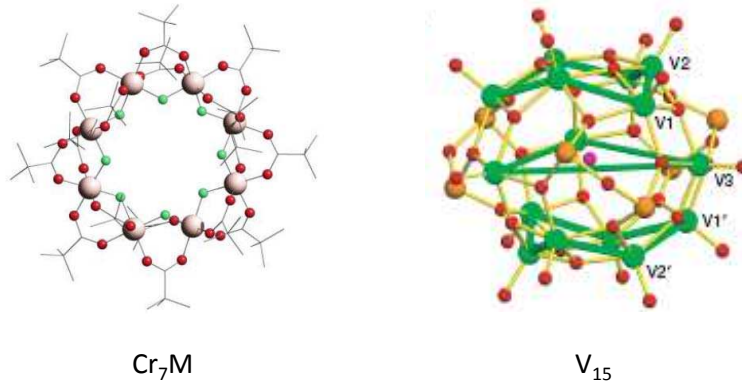


Figura 30.— Qubits moleculares. Izquierda: Estructura molecular del cluster Cr_7M , donde M es un ión metálico. Cuando $\text{M}=\text{Ni}$, las interacciones antiferromagnéticas dan lugar a que el anillo presente un espín neto $S = 1/2$ y pueda, por tanto, codificar los dos estados de un qubit. Derecha: Estructura molecular del cluster de V_{15} . El acoplo antiferromagnético de los dos anillos de V_6 , unido a la frustración magnética en el triángulo central, dan lugar también a un estado fundamental con $S = 1/2$.

Fig. 30 muestra dos moléculas de estas características, formadas, en un caso, por anillos de Cr_7M y, en otro, por un cluster de V_{15} . En ambos, experimentos de resonancia electrónica paramagnética [171, 172] han mostrado tiempos de decoherencia $\tau_\Phi \simeq T_2 \sim 0,1 - 1\mu\text{s}$, equivalentes a $q \simeq 5 - 10$ y similares a los observados en los mejores qubits superconductores.

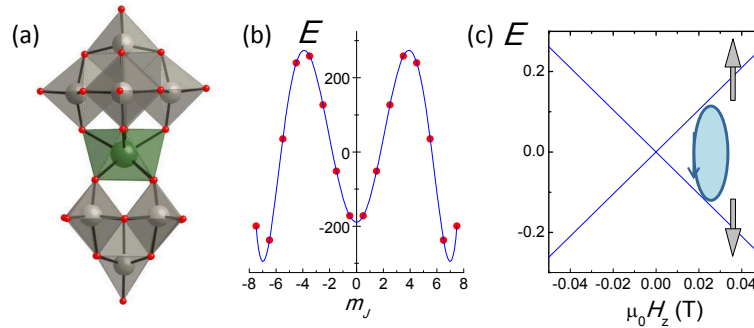


Figura 31.— (a) estructura molecular del cluster de ErW_{10} , con el ión de tierra rara en el centro. (b) Estructura de niveles de energía magnéticos a campo nulo. (c) Desdoblamiento del doblete fundamental inducido por un campo H_z . La existencia de dos niveles bien separados del resto, así como de un importante solapamiento entre las funciones de onda permite llevar a cabo rotaciones unitarias, es decir, oscilaciones de Rabi, sobre este qubit, aplicando radiación electromagnética.

Una posibilidad alternativa es la de utilizar qubits de alto espín, que son más fácilmente manipulables y detectables, pero más simples que Fe_8 o Mn_{12} , es decir, formados por un reducido número de átomos magnéticos [173, 174]. El aumento de Δ permite entonces un mayor solapamiento entre las funciones de onda del estado fundamental, incluso a campo nulo, y aumenta, por tanto, Ω_R . Un ejemplo particularmente simple es el de los clusters de

la familia RW_{10} [126], en los que un ión individual de tierra rara (Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , etc) está encapsulado entre dos clusters de polioxometalato. La Fig. 31 muestra la estructura de niveles de energía del ErW_{10} . El desdoblamiento inducido por el campo cristalino estabiliza un doblete, que se encuentra separado del resto por una energía de unos 40 K. Además, como se ha descrito en la sección 5.3, se observan rápidos procesos de efecto túnel entre los estados del doblete fundamental, lo que indica la existencia de un importante solapamiento entre sus funciones de onda. Otra de las atractivas propiedades de estos materiales es que, debido a su composición y a la existencia de isótopos de Er con $I = 0$, es posible preparar compuestos que estén libres de espines nucleares, evitando así una importante fuente de decoherencia. Es asimismo posible reducir el tiempo de relajación T_1 (ver Fig. 22) sustituyendo algunos iones de Er^{3+} por otros no magnéticos, como el Y^{3+} . Experimentos muy recientes realizados sobre HoW_{10} demuestran la posibilidad de realizar oscilaciones de Rabi y permiten estimar un valor de $T_2 \gtrsim 0,1\mu s$ [175].

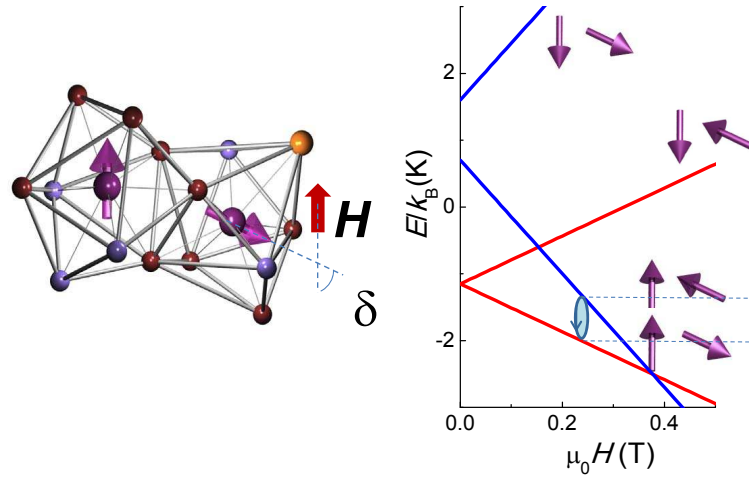


Figura 32.— Izquierda: Estructura molecular de un dímero de Tb_2 . Cada ión de Tb se encuentra en un entorno de coordinación diferente, que da lugar a un desalineamiento δ entre sus ejes de anisotropía locales. Derecha: Espectro de niveles de energía magnéticos del dímero. La ausencia de degeneración entre las diferentes transiciones permite seleccionar una de ellas variando la frecuencia de la radiación externa frecuencia o el campo magnético aplicado. La transición señalada en la figura corresponde a la operación de una puerta CNOT cuántica.

Además de los qubits, el segundo ingrediente básico de un ordenador cuántico es la puerta lógica, formada por dos qubits acoplados. Partiendo de los qubits basados en lantánidos, y siguiendo con la idea de la sencillez, la molécula más simple que puede servir para realizar una de estas puertas es un dímero formado por dos iones de tierra rara, como el cluster de Tb_2 que muestra la Fig. 32 [176]. En este cluster, la estructura electrónica de cada ión presenta un doblete fundamental, bien aislado del resto por una energía de más de 100 K. Los dos espines se acoplan antiferromagnéticamente entre sí.

Aún siendo necesaria, la existencia de interacciones débiles entre dos qubits no es, sin embargo, suficiente para la realización de una puerta lógica. En el caso de una puerta CNOT, es preciso que exista además una cierta asimetría entre ambos qubits, que permita identificar a uno de ellos como el qubit de control. En el caso de la molécula de Tb_2 , esta asimetría se ha conseguido gracias a la habilidad de la síntesis química de modificar el entorno de cada ión magnético mediante la elección de los ligandos adecuados. Este entorno asimétrico se traduce en un desalineamiento de los ejes de anisotropía. En presencia de un campo magnético homogéneo, el espectro de energía no presenta degeneración entre ninguna de las posibles transiciones que pueden inducirse mediante la aplicación de radiación electromagnética. Seleccionando una de ellas, por ejemplo la que une los estados $|\uparrow\rangle_c \otimes |\downarrow\rangle \rightarrow |\uparrow\rangle_c \otimes |\uparrow\rangle$ (ver Fig. 32) es posible, en principio, llevar a cabo la operación característica de una puerta CNOT cuántica.

8. Conclusiones

En las páginas precedentes, se ha tratado de dar una visión coherente de la investigación del efecto túnel en magnetismo, un fenómeno que había sido virtualmente ignorado hasta la década de 1980, pero que hoy constituye un campo muy activo. Existen buenas razones para ello. Los nanomateriales moleculares, o moléculas-imán, permiten estudiar el magnetismo en una región intermedia entre los mundos microscópico y macroscópico, previamente inaccesible. Experimentos realizados sobre estos materiales han proporcionado las primeras pruebas irrefutables de que fenómenos como el efecto túnel, las superposiciones cuánticas de estados e incluso fenómenos de interferencia, sobreviven más allá de la escala de los átomos. Estos estudios confirman, de nuevo, la solidez de la propia teoría cuántica, y confirman que la observación de dichos fenómenos está principalmente limitada por el fenómeno de la decoherencia. A pesar de que la teoría del efecto túnel se ha desarrollado enormemente, quedan aún algunas incógnitas por resolver. De especial interés, al menos a juicio del autor, es la cuestión de cómo el efecto túnel contribuye a establecer el equilibrio térmico de espines, en la región cercana al cero absoluto.

Los fenómenos mencionados arriba corresponden, en su mayor parte, al comportamiento de espines individuales. Aunque no se ha incluido en esta revisión, por cuestiones de espacio y, sobre todo, de tiempo, los cristales de moléculas imán son también apropiados para estudiar estados cuánticos acoplados, o entrelazados, no sólo entre espines dentro de un cluster complejo [177, 178], sino también en la vecindad de transiciones de fase magnéticas [117, 84]. De hecho, los cristales moleculares han proporcionado algunos de los ejemplos más puros de ordenamiento magnético dipolar [117, 84, 179], del que se conocen muy pocos casos en la Naturaleza. La competición entre este ordenamiento y las fluctuaciones de punto cero, por ejemplo inducidas mediante un campo magnético trans-

versal, puede dar lugar a transiciones de fase orden-desorden incluso a $T = 0$. Cristales de nanoimanes moleculares proporcionan, en estas condiciones, excelentes realizaciones de modelos sencillos con transiciones de fase cuánticas, que pueden servir de base para la comprensión de fenómenos más complejos.

Además de servir como sistemas modelo para la investigación de cuestiones fundamentales en física, sus propiedades hacen de estos nanomateriales potenciales candidatos para aplicaciones en campos como el almacenamiento de información, la refrigeración magnética, la espintrónica y la computación cuántica. Una buena noticia es que dichas propiedades son características de cada molécula individual y se mantienen, al menos en muchos casos, cuando se procesan en formas materiales diversas. Aún en su infancia, la perspectiva de realizar bits y puertas lógicas cuánticas usando clusters moleculares ofrece perspectivas muy prometedoras. A diferencia de qubits artificiales, como SQUIDS o dots cuánticos, la síntesis química ofrece un método sencillo y barato de fabricar cantidades macroscópicas de qubits idénticos, con la ventaja de que sus propiedades pueden ser modificadas, casi a voluntad, mediante el diseño de la molécula. El reto, muy considerable, consiste ahora en desarrollar métodos experimentales que permitan manipular el estado cuántico de qubits moleculares individuales, que abra la puerta a la realización de arquitecturas de computación. Una atractiva posibilidad, en la que estamos inmersos, es la fabricación de estructuras híbridas en las que moléculas-imán se integren y acoplen a otros dispositivos de estado sólido, como SQUIDS. Vencer las dificultades a las que se enfrenta este campo va a requerir la colaboración multidisciplinar entre físicos y químicos de diversas especialidades, algo que afortunadamente ha sido bastante habitual durante la investigación del efecto túnel en magnetismo.

Agradecimientos

La investigación presentada en las páginas anteriores ha sido posible gracias al trabajo conjunto de muchos investigadores. Querría reconocer primero la decisiva influencia de quienes considero mis “padrescientíficos. Juan Bartolomé ha sido pionero, en Zaragoza y en España, en el desarrollo de un laboratorio dedicado a la física de bajas temperaturas, gracias al cual se han podido llevar a cabo buena parte de los experimentos presentados aquí. Julio Fernández ha contribuido enormemente a la comprensión teórica (por parte de la comunidad científica en general y mía en particular) del efecto túnel de espín. Jos de Jongh ha ayudado a varias generaciones de científicos de nuestra universidad y ha participado en la génesis de lo que hoy conocemos como nanociencia. Y, por último, Javier Tejada, ha sido uno de los impulsores de la investigación del efecto túnel en magnetismo y contribuyó, a través de su colaboración con Juan Bartolomé, a iniciar esta actividad en Zaragoza.

Como es bien sabido, el trabajo duro en cualquier investigación corresponde a los estudiantes de doctorado. Buena parte de los resultados presentados aquí están vinculados a las tesis doctorales de Fabian Mettes, Román López Ruiz, María José Martínez y Enrique Burzurí, a quienes quiero agradecer su dedicación. El contacto con gente joven es una de las mejores remuneraciones de nuestro trabajo.

Es un placer haber colaborado en estos temas, durante ya bastantes años, con personas que han hecho que el trabajo sea, además de productivo, mucho más agradable. Muchas gracias, por ello, a Marco Evangelisti, Javier Campo, Daniel Ruiz-Molina, Guillem Aromí, Chiara Carbonera, José Luis García Palacios, Javier Sesé, Olivier Roubeau, Jesús Chaboy, Jolanta Stankiewicz, Andrea Morello, Conrado Rillo, David Zueco, Luis Miguel García y Fernando Bartolomé. Por supuesto, tampoco puedo olvidar las colaboraciones establecidas con investigadores como George Christou, Eugenio Coronado, Enrique del Barco, Neus Domingo, Dante Gatteschi, Joan Manel Hernández, Garry McIntyre, Roberta Sessoli, Joris van Slageren, Jaume Veciana y X. X. Zhang.

Referencias

- [1] W. Heisenberg, Z. Phys. **43** (1927) 172. Una traducción inglesa de éste y otros artículos pioneros en el desarrollo de la Física Cuántica se pueden encontrar en [15].
- [2] E. Schrödinger, Naturwissenschaften **23** (1935), 807; *ibid* **23** (1935), 823 *ibid* **23** (1935), 844. Traducción al inglés en [15].
- [3] M. Born, Z. Physik **37** (1926) 863. Traducción al inglés en [15].
- [4] H. P. Robertson, Phys. Rev. B **34** (1929) 163.
- [5] F. Hund, Z. Phys. **43** (1927) 805.
- [6] D. M. Dennison and G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. **41** (1932) 313.
- [7] R. L. Somorjai and D. F. Hornig, J. Chem. Phys. **36** (1962) 1980.
- [8] V. Narayanamurti and R. Pohl, Rev. Mod. Phys. **42** (1970) 201.
- [9] E. Palacios, J. Bartolomé, R. Burriel and H. B. Brom, J. Phys. Condens. Matter **1** (1989) 1119.
- [10] G. Gamow, Nature **122** (1928) 805.
- [11] B. D. Josephson, Phys. Lett. **1** (1962) 251; *ibid* Rev. Mod. Phys. **36** (1964) 216.
- [12] J. C. Gallop, *SQUIDS, the Josephson effects and superconducting electronics*, Adam Hilger series on measurement science and technology, Hilger (Bristol, 1991).

- [13] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49** (1982) 57.
- [14] N. Bohr, Nature **121** (1928) 580.
- [15] *Quantum theory and measurement*, editado por J. A. Wheeler y W. H. Zurek, Princeton Series in Physics, Princeton University Press (Princeton, New Jersey, 1983).
- [16] A. J. Leggett, J. Phys.: Condens. Matter **14** (2002) R415.
- [17] E. P. Wigner in *The Scientist Speculates*, editado por I. J. Good, Heinemann (London, 1961), p. 284. Texto reproducido en [15].
- [18] D. Bohm, Phys. Rev. **85** (1952) 166.
- [19] H. Everett III, Rev. Mod. Phys. **29** (1957) 454.
- [20] W. H. Zurek, Phys. Today **44** (1991) 36.
- [21] W. H. Zurek, Rev. Mod. Phys. **75** (2003) 715.
- [22] A. O. Caldeira and A. J. Leggett, Ann. Phys. **149** (1983) 374.
- [23] N. Bohr, *Studier over Metallernes Elektrontheori*, Københavns Universitet (1911).
- [24] H. J. van Leeuwen, J. de Physique et le Radium, **2** (1921) 361.
- [25] J. R. Friedman, V. Patel, W. Chen, S. K. Tolpygo and J. E. Lukens, Nature **406** (2000) 43.
- [26] C. van der Wal, A. ter Haar, F. Wilhelm, R. Schouten, C. Harmans, T. Orlando, S. Lloyd and J. Mooij, Science **290** (2000) 773.
- [27] J. Simonds, Phys. Today **48** (1995) 48.
- [28] Z. Z. Bandić, D. Litvinov and M. Rooks, MRS Bull. **33** (2008) 831.
- [29] L. Néel, Ann. Geophys. **5** (1949) 99.
- [30] W. F. Brown, Phys. Rev. B **130** (1963) 1677.
- [31] C. Kittel, Rev. Mod. Phys. **21** (1949) 541.
- [32] J. Frenkel and J. Dorfman, Nature **126** (1930) 274.
- [33] C. Kittel, Phys. Rev. B **70** (1946) 965.
- [34] A. Aharoni *Introduction to the theory of ferromagnetism*, International series of monographs on physics 109, Oxford University Press (Oxford, 1996).
- [35] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, Phil. Trans. **A240** (1948) 599.

- [36] I. S. Jacobs and C. P. Bean in *Magnetism*, edited by G. T. Rado and H. Suhl (Academic, New York, 1963), Vol. III, pp. 271-294;
- [37] F. Luis, J. M. Torres, L. M. García, J. Bartolomé, J. Stankiewicz, F. Petroff, F. Fetta, J.-L. Maurice, and A. Vaurés, Phys. Rev B **65** (2002) 094409.
- [38] F. Luis, F. Bartolomé, F. Petroff, J. Bartolomé, L. M. García, C. Deranlot, H. Jaffrès, M. J. Martínez, P. Bencok, F. Wilhelm, A. Rogalev, and N. B. Brookes, Europhys. Lett. **76** (2006) 142.
- [39] H. A. Kramers, Physica **7** (1940) 284.
- [40] H. A. Dürr, S. S. Dhesi, E. Dudzik, D. Knabben, G. van der Laan, J. B. Goedkoop, and F. U. Hillebrecht, Phys. Rev. B **59** (1999) R701.
- [41] P. Gambardella et al., Science **300** (2003) 1130.
- [42] M. Jamet, W. Wernsdorfer, Ch. Thirion, V. Dupuis, P. Mlinon, A. Pérez, and D. Mailly, Phys. Rev. B **69** (2004) 024401.
- [43] P. Gambardella et al., Nature Mater. **8** (2009) 189.
- [44] J. L. Garca-Palacios and S. Dattagupta, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 190401.
- [45] J. L. van Hemmen and A. Süto, Europhys. Lett. **1** (1986) 481.
- [46] M. Enz and R. Schilling, J. Phys. C: Condens Matter **19** (1986) 1765 y L711.
- [47] E. M. Chudnovsky and L. Gunther, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 661.
- [48] D. A. Garanin, J. Phys. A: Math. Gen. **24** (1991) L61.
- [49] F. Luis, J. Bartolomé, and J. F. Fernández, Phys. Rev. B **57** (1998) 505-513.
- [50] W. Wernsdorfer, Adv. Chem. Phys. **118** (2001) 99.
- [51] N. V. Prokof'ev and P. C. E. Stamp, Rep. Prog. Phys. **63** (2000) 669.
- [52] R. de L. Kronig, Physica **6** (1939) 33.
- [53] J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **57** (1940) 426.
- [54] R. Orbach, Proc. Roy. Soc. (London) **A264** (1961) 456 y 485.
- [55] K. W. H. Stevens, Rep. Prog. Phys. **30** (1967) 189.
- [56] A. Abragam and B. Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, International series of monographs on physics, Oxford Clarendon Press (Oxford, 1970).
- [57] L. Landau, Phys. Z. Sowjetunion **2** (1932) 46.

- [58] C. Zener, Proc. R. Soc. London, **A137** (1932) 696.
- [59] L. Weil, J. Chim. Phys. **51**, 715 (1954).
- [60] C. P. Bean and J. D. Livingston, J. Appl. Phys. Supplement **30** (1959) 120S.
- [61] L. Gunther and B. Barbara (Eds.), *Quantum Tunneling of Magnetization-QTM'94*, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences Vol. 301, Kluwer Academic Publishers (Dordrecht, 1995).
- [62] E. M. Chudnovsky and J. Tejada, *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment*, Cambridge Studies in Magnetism, Cambridge University Press (Cambridge, 1998).
- [63] F. Luis, J. Bartolomé, J. Tejada, and E. Martínez, J. Mag. Mag. Mater. **158** (1996) 266.
- [64] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff and S. Foner, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 394.
- [65] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH (New York, 1993).
- [66] J. S. Miller and M. Drillon (Eds.), *Magnetism: Molecules to Materials*, Wiley-VCH (Weinheim, 2002), Vol. III.
- [67] D. Gatteschi, R. Sessoli and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press (Oxford, 2006).
- [68] G. Christou, D. Gatteschi, D. N. Hendrickson and R. Sessoli, MRS Bull. **25** (2000) 26.
- [69] D. Gatteschi and R. Sessoli, Angew. Chem. Int. Ed. **42** (2003) 268.
- [70] T. Lis, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. **36** (1980) 2042.
- [71] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi and M. A. Novak, Nature (London) **365** (1993) 141.
- [72] A.-L. Barra, D. Gatteschi and R. Sessoli, Phys. Rev. B **56** (1997) 8192.
- [73] I. Mirebeau, M. Hennion, H. Casalta, H. Andres, H. U. Güdel, A. V. Irodova and A. Caneschi, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 628.
- [74] R. Bircher, G. Chaboussant, A. Sieber, H. U. Güdel, and H. Mutka, Phys. Rev. B **70** (2004) 212413.
- [75] A.-L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, D. Gatteschi, L. Gorini, L.-P. Heiniger, R. Sessoli and L. Sorace, J. Am. Chem. Soc. **129** (2007) 10754.
- [76] J. L. García-Palacios, J. B. Gong and F. Luis, J. Phys. Cond. Matter. **21** (2009) 456006.
- [77] F. Luis, V. González, A. Millán and J. L. García-Palacios, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 107201.

- [78] E. Burzurí, Ch. Carbonera, F. Luis, D. Ruiz-Molina, C. Lampropoulos and G. Christou, Phys. Rev. B **80** (2009) 224428.
- [79] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada and R. Ziolo, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 3830.
- [80] J. M. Hernández, X. X. Zhang, F. Luis, J. Bartolomé, J. Tejada and R. Ziolo, Europhys. Lett. **35** (1996) 301.
- [81] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli and B. Barbara, Nature **383** (1996) 145.
- [82] F. Luis, J. Bartolomé, J. F. Fernández, J. Tejada, J. M. Hernández, X. X. Zhang and R. Ziolo, Phys. Rev. B **55** (1997) 11448.
- [83] J. F. Fernández and J. J. Alonso, Phys. Rev. B **62** (2000) 53.
- [84] F. Luis, J. Campo, J. Gómez, G. J. McIntyre, J. Luzón and D. Ruiz-Molina, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 227202.
- [85] W. Wernsdorfer, M. Murugesu and G. Christou, Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 057208.
- [86] E. M. Chudnovsky, Science 274, 938 (1996)
- [87] B. Schwarzschild, Phys. Today **50** (1997) 17.
- [88] En 2008, la revista Nature incluyó al efecto túnel resonante en su lista de los “hitos” del magnetismo del siglo XX (K. Ziemelis, Nature Milestones Spin, March 2008, S19). El texto no incluye (injustamente a juicio del presente autor) la referencia [80]. Las razones de esta omisión se escapan del ámbito del presente artículo.
- [89] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril and G. Huttner, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **23** (1984) 77.
- [90] S. Carretta, E. Liviotti, N. Magnani, P. Santini, and G. Amoretti, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 207205.
- [91] A. L Barra., P. Debrunner, D. Gatteschi, Ch.E. Schulz and R. Sessoli, Europhys. Lett. **35** (1996) 133.
- [92] R. Caciuffo, G. Amoretti, A. Murani, R. Sessoli, A. Caneschi and D. Gatteschi, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 4744.
- [93] C. Carbonera, F. Luis, J. Campo, J. Sánchez-Marcos, A. Camón, J. Chaboy, D. Ruiz-Molina, I. Imaz, J. van Slageren, S. Dengler and M. González, Phys. Rev. B **81** (2010) 014427; ver también el resumen *Appreciate the imperfections* en Physics (<http://physics.aps.org/synopsis-for/10.1103/PhysRevB.81.014427>).

- [94] A. Morello, O. N. Bakharev, H. B. Brom, R. Sessoli and L. J. de Jongh, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 197202.
- [95] A. Morello and L. J. de Jongh, Phys. Rev. B **76** (2007) 184425.
- [96] F. Luis, F. Mettes and L. J. de Jongh, in *Magnetism: Molecules to Materials*, J. S. Miller and M. Drillon (Eds.), Wiley-VCH (Weinheim, 2002), Vol. III pp. 169.
- [97] D. A. Garanin and E. M. Chudnovsky, Phys. Rev B **56** (1997) 11102.
- [98] A. Fort, A. Rettori, J. Villain, D. Gatteschi, and R. Sessoli, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 612.
- [99] M. N. Leuenberger and D. Loss, Europhys. Lett. **46** (1999) 692.
- [100] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë, *Quantum mechanics*, Wiley (New York, 1977).
- [101] N. W. Ashcroft and N. David Mermin, *Solid state physics*, HRW International Edition (Philadelphia, 1976).
- [102] J. F. Fernández, J. Bartolomé and F. Luis, J. Appl. Phys. **83** (1998) 6940.
- [103] J. F. Fernández, F. Luis and J. Bartolomé, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 5659.
- [104] W. Wernsdorfer and R. Sessoli, Science **284** (1999) 133.
- [105] K. M. Mertes, Y. Suzuki, M. P. Sarachik, Y. Paltiel, H. Shtrikman, E. Zeldov, E. Rumberger, D. N. Hendrickson and G. Christou, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 227205.
- [106] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, C. Boskovic, G. Christou and D. Hendrickson, Phys. Rev. B **65** (2002) 180403.
- [107] E. del Barco, A. D Kent, E. M Rumberger, D. N Hendrickson and G Christou Europhys. Lett. **60** (2002) 768.
- [108] E. del Barco, A. D. Kent, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson and G. Christou, Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 047203.
- [109] E. del Barco, A. D. Kent, S. Hill, J. M. North, N. S. Dalal, E. M. Rumberger, D. N. Hendrickson, N. Chakov and G. Christou, J. Low Temp. Phys. **140** (2005) 119.
- [110] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, A. Vinslava and G. Christou, Phys. Rev. B **72** (2005) 214429.
- [111] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli and D. Gatteschi, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 4645.
- [112] W. Wernsdorfer, T. Ohm, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Mailly and C. Paulsen, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 3903.
- [113] E. M. Chudnovsky and D. A. Garanin, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 187203.

- [114] D. A. Garanin and E. M. Chudnovsky, Phys. Rev. B **65** (2002) 094423.
- [115] A. Cornia, R. Sessoli, L. Sorace, D. Gatteschi, A. L. Barra and C. Daiguebonne, Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 257201.
- [116] S. M. J. Aubin, N. R. Dilley, L. Pardi, J. Krzystek, M. W. Wemple, L. C. Brunel, M. B. Maple, G. Christou and D. N. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc. **120** (1998) 49981.
- [117] M. Evangelisti, F. Luis, F. L. Mettes, N. Aliaga, G. Aromí, J. J. Alonso, G. Christou and L. J. de Jongh, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 117202.
- [118] L. Thomas, A. Caneschi and Bernard Barbara, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 2398.
- [119] L. Bokacheva, A. D. Kent and M. A. Walters, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 4803.
- [120] W. Wernsdorfer, A. Caneschi, R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Cornia, V. Villar and C. Paulsen, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 2965.
- [121] N. V. Prokof'ev and P. C. E. Stamp, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 5794.
- [122] J. F. Fernández, Phys. Rev. B **66** (2002) 064423.
- [123] J. F. Fernández and J. J. Alonso, Phys. Rev. Lett. **91** (2003) 047202.
- [124] J. F. Fernández and Juan J. Alonso, Phys. Rev. B **69** (2004) 024411.
- [125] M. Evangelisti, F. Luis, F. L. Mettes, R. Sessoli and L. J. de Jongh, Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 227206.
- [126] M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo and A. Gaita-Ario, J. Am. Chem. Soc. **130** (2008) 8874.
- [127] M. J. Martínez-Pérez, J. Sesé, F. Luis, D. Drung, T. Schurig, Rev. Sci. Instrum. **81** (2010) 016108.
- [128] F. Luis, M. J. Martínez-Pérez, O. Montero, E. Coronado, S. Cardona-Serra, C. Martí-Gastaldo, J. M. Clemente-Juan, J. Sesé, D. Drung and T. Schurig, Phys. Rev. B **82** (2010) 060403(R).
- [129] I. Waller, Z. Phys. **79** (1932) 370.
- [130] E. M. Chudnovsky and D. A. Garanin, Phys. Rev. Lett. **93** (2004) 257205.
- [131] F. Luis, F. Mettes, J. Tejada, D. Gatteschi and L. J. de Jongh, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 4377.
- [132] F. L. Mettes, F. Luis and L. J. de Jongh, Phys. Rev. B **64** (2001) 174411.

- [133] F. L. Mettes, G. Aromí, F. Luis, M. Evangelisti, G. Christou, D. Hendrickson and L. J. de Jongh, *Polyhedron* **20** (2001) 1459.
- [134] A. J. Leggett, *Sup. Prog. Theor. Phys.* **69** (1980) 80.
- [135] Y. Nakamura, Yu. A. Paskin and J. S. Tsai, *Nature* **398** (1999), 786.
- [136] M. Arndt, A. Nairz, J. Vos-Andreae, C. Keller, G. van der Zouw and A. Zeilinger, *Nature* **401** (1999) 680.
- [137] M. Leuenberger and D. Loss, *Nature* **410** (2001) 789.
- [138] J. Tejada, E. Chudnovsky, E. del Barco, J. Hernández and T. Spiller, *Nanotechnology* **12** (2001) 181.
- [139] F. Troiani, A. Ghirri, M. Affronte, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, S. Piligkos, G. Timco and R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 207208.
- [140] J. Lehmann, A. Gaita-Arino, E. Coronado and D. Loss, *Nature Nanotechnology* **2** (2007) 312.
- [141] M. Evangelisti, A. Candini, A. Ghirri, M. Affronte, E. K. Brechin and E. J. L. McInnes, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 072504.
- [142] G. Karotsis, M. Evangelisti, S. J. Dalgarno and E. K. Brechin, *Angew. Chem. (Int. Ed.)* **48** (2009) 9928.
- [143] M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **39** (2010) 4672.
- [144] J. Gómez-Segura, J. Veciana, and D. Ruiz-Molina, *Chem. Commun.* **36** 2007, 3699.
- [145] E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García and V. Laukhin, *Nature* **408** (2000) 447.
- [146] M. Gonidec, F. Luis, Álex Vílchez, J. Esquena, D. B. Amabilino and J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 1623.
- [147] H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, H. S. J. van der Zant, C. Romeike, M. R. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello and A. Cornia, *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 206801.
- [148] L. Bogani and W. Wernsdorfer, *Nature Mater.* **7** (2008) 179.
- [149] I. Imaz, F. Luis, C. Carbonera, D. Ruiz-Molina and D. Maspoch, *Chem. Commun.* **10** (2008) 1202.
- [150] R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, Sh. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou and D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 1804.

- [151] R. Sessoli, D. Rovai, C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen and A. Caneschi, J. Magn. Magn. Mater. **177-181** (1998) 1330.
- [152] N. Domingo, B. E. Williamson, J. Gómez-Segura, Ph. Gerbier, D. Ruiz-Molina, D. B. Amabilino, J. Veciana and J. Tejada, Phys. Rev. B **69** (2004) 052405.
- [153] F. El Hallak, J. van Slageren, J. Gmez-Segura, D. Ruiz-Molina, and M. Dressel, Phys. Rev. B **75**, (2007) 104403.
- [154] M. Mannini, F. Pineider, Ph. Sainctavit, L. Joly, A. Fraile-Rodríguez, M.-A. Arrio, Ch. Cartier dit Moulin, W. Wernsdorfer, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, Adv. Mater. **21**, 167 (2009).
- [155] N. Domingo, F. Luis, M. Nakano, M. Muntó, J. Gómez, J. Chaboy, N. Ventosa, J. Campo, J. Veciana and D. Ruiz-Molina, Phys. Rev. B **79** (2009) 214404.
- [156] S. Lloyd, Sci. American **273** (1995) 140.
- [157] M. A. Nielsen and I. L. Chuang *Quantum Computation and Quantum Information*, Cambridge University Press (Cambridge, 2000).
- [158] T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe and J. L. O'Brien, Nature **464** (2010) 45.
- [159] R. Feynman, Found. Phys. **16** (1986) 507.
- [160] P. W. Shor, *Proc. 35nd Annual Symposium on Foundations of Computer Science* (Shafi Goldwasser Ed.), IEEE Computer Society Press (1994) 124.
- [161] L. K. Grover, *Proceedings of the 28th Annual ACM Symposium on the Theory of Computing* (1996) 212.
- [162] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum computation and quantum information*, Cambridge University Press (New York, 2000).
- [163] R. Landauer, Phys. Today **44** (1991) 23.
- [164] J. I. Cirac and P. Zoller, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 4091.
- [165] D. Wineland and R. Blatt, Nature **453** (2008) 1008.
- [166] I. L. Chuang, L. M. K. Vandersypen, X. L. Zhou, D. W. Leung and S. Lloyd, Nature **393** (1998) 143.
- [167] L. DiCarlo, J. M. Chow, J. M. Gambetta, Lev S. Bishop, B. R. Johnson, D. I. Schuster, J. Majer, A. Blais, L. Frunzio, S. M. Girvin and R. J. Schoelkopf, Nature **60** (2009) 240.

- [168] L. DiCarlo, M. D. Reed, L. Sun, B. R. Johnson, J. M. Chow, J. M. Gambetta, L. Frunzio, S. M. Girvin, M. H. Devoret, and R. J. Schoelkopf, *Nature* **467** (2010) 574.
- [169] M. Neeley, R. C. Bialczak, M. Lenander, E. Lucero, M. Mariantoni, A. D. OConnell, D. Sank, H. Wang, M. Weides, J. Wenner, Y. Yin, T. Yamamoto, A. N. Cleland, and J. M. Martinis, *Nature* **467** (2010) 570.
- [170] R. Hanson, L. P. Kouwenhoven, J. R. Petta, S. Tarucha and L. M. K. Vandersypen, *Rev. Mod. Phys.* **79** (2007) 1217.
- [171] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco and Richard E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.* **98** (2007) 057201.
- [172] S. Bertaina, S. Gambarelli, T. Mitra, B. Tsukerblat, A. Müller and B. Barbara, *Nature* **453** (2008) 203.
- [173] S. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk, I. N. Kurkin, B. Malkin, A. Stepanov and B. Barbara, *Nature Nano* **2** (2007) 39.
- [174] C. Schlegel, J. van Slageren, M. Manoli, E. K. Brechin and M. Dressel, *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008) 147203.
- [175] S. Hill, comunicación privada.
- [176] D. Aguilà, L. A. Barrios, F. Luis, A. Repollés, O. Roubeau, S.J. Teat y G. Aromí, *Inorg. Chem.* **49** (2010), 6784.
- [177] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson and G. Christou, *Nature* **416**, (2002) 406.
- [178] G. Timco *et al*, *Nature Nano.* **4** (2009) 173.
- [179] A. Morello, F. L. Mettes, F. Luis, J. F. Fernández, J. Krzystek, G. Aromí, G. Christou, and L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003) 017206.