

Manipulación del Spin en Dispositivos Nanoestructurados: Aplicaciones a la Información Cuántica

Tesis de Doctorado en Física

Santiago Agustín Rodriguez

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales y Agrimensura
Universidad Nacional del Nordeste

Director: Alejandro Ferrón

Codirector: Sergio S. Gómez

22 de Agosto de 2024



I M I T



Manipulación del spin en Dispositivos nanoestructurados: aplicaciones a la información cuántica, Rodriguez, Santiago
Agustín

se distribuye bajo una

Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional.

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi director Alejandro por ser el guía y mentor en estos años que dediqué a esta tesis. No hay dudas que sin las críticas, discusiones y aportes de él todo esto no hubiese sido logrado. A su vez, quiero agradecer a Sergio también por sus intervenciones y consejos en lo referente a este doctorado. Agradecer la buena compañía que Ale y Sergio brindaron, fue un gusto trabajar con gente así. He podido aprender lo que es la labor investigativa y comprender que existen altos y bajos en la misma. Aprendí que la persistencia es una cualidad importante a la hora de investigar.

Quiero agradecer a Rodolfo, Diego, Juan Manuel y otros que seguro olvido, por su gran ayuda a la hora de dedicarme a la docencia en el ambiente académico. Si bien no hay relación directa con el doctorado en este aspecto. La docencia me permitió poder tener una mirada distinta a de la investigación, no es lo mismo enseñar que investigar aunque están intrínsecamente relacionados. Dar clases en la universidad, me permitió relacionarme de otra manera con los pares en el ámbito académico. Yo pienso que la docencia me sirvio a modo de “hobby” para hacer mas llevadera la labor doctoral. Además de abrirme la mente y poder afianzar con un acercamiento pedagógico los fundamentos aprendidos durante la licenciatura.

No podía faltar la ayuda indispensable que me proveyó mi familia. Tanto mi madre como mi padre, desde ayuda económica y logística en los momentos iniciales de mi mudanza desde Córdoba. Hasta el apoyo moral y consejos brindados. Gracias a su ayuda es por la cual estoy doc-

torándome. Creo que es imposible poder devolverles la ayuda que tanto me brindaron por estos años. Por eso, esta tesis va dedicada a ellos.

Claramente no puede faltar el agradecimiento total y eterno al amor de mi vida, Julieta. Agradezco tanto que te decidieras por acompañarme estos años, dejando tu hogar Córdoba y apostando a una vida de convivencia conmigo en Corrientes, provincia tan extraña a las sierras de Córdoba. Tu paciencia por bancarme en mis momentos mas duros y vaivenes emocionales que me ocurrían fueron invaluables. Tu compañía ha hecho muy amenos estos años y resulta impagable. Por siempre estaré agradecido contigo, entiendo el sacrificio que has hecho por mí. Esta tesis también te la dedico a vos mi amor.

Por último agradezco a CONICET que me brindo una beca para llevar a cabo el doctorado. Sin la ayuda de CONICET hubiera sido imposible poder costear estos años dedicado al doctorado.

Listado de Publicaciones Derivadas de la Tesis

1. A. Ferrón, S. A. Rodríguez, S. S. Gómez, J. Fernández-Rossier. Single spin resonance driven by electric modulation of the g-factor anisotropy. *Physical Review Research* 1, 033185 (2019).
2. S. A. Rodríguez, S. S. Gómez, J. Fernández-Rossier, A. Ferrón. Optimizing tip-surface interactions in ESR-STM experiments. *Physical Review B* 107, 155406 (2023).
3. Rodríguez, S. A. , Gómez, S. S. , Fernández-Rossier, J. , Ferrón, A. (2024). Non-resonant electric quantum control of individual on-surface spins. *arXiv preprint arXiv:2404.19036*.

Índice

1 Introducción	12
2 Metodología	20
2.1 Modelo Electrónico Multi-Orbital (MEMO)	21
2.1.1 Fe en MgO	27
2.1.2 Ti en MgO	30
2.2 Modelo Efectivo de Spin (MES)	32
2.2.1 Ajuste de los parámetros del Modelo Efectivo de Spin	33
2.3 Mecanismo de Transiciones en el STM-ESR	36
2.3.1 Otros Mecanismos Posibles en Experimentos STM-ESR	41
3 Control del Spin Electrónico a través de la Modulación del Factor Giromagnético	43
3.1 Expresiones analíticas del factor g	43
3.2 Frecuencia de Rabi producto de la modulación del factor g	48
3.3 Influencia de la punta en la Frecuencia de Rabi	52
4 Optimizando las Interacciones de la Punta del STM con el Átomo	58
4.1 Expresión Analítica para la Frecuencia de Resonancia	59
4.2 Puntos Claves para Interacciones Punta-Átomo Óptimas	62
4.2.1 Distancia de No Influencia de la Punta (NOTIN)	62
4.2.2 Control en la Dependencia Eléctrica del Sistema	64
4.3 Determinación de la Anisotropía de la Punta	70
5 Control Eléctrico No-Resonante de un Spin en una Superficie	74

5.1 Sistema de Dos Niveles para el Fe	77
5.2 Esquema Pump-Probe	83
5.3 Interferencia de LSZM en el Régimen “Fast Driving”	86
5.4 Determinación del ZFS	93
6 Conclusiones	95
Referencias	98

Índice de figuras

1	Esquema de un microscopio de barrido por túnel STM-ESR	14
2	Esquema cristal MgO y un átomo magnético encima de un O	20
3	Esquema átomo magnético sobre una superficie y una punta polarizada del STM	21
4	Esquema del Modelo STM-ESR	25
5	Energías de los 25 primeros niveles para el Fe	28
6	Diferencia de energía entre estados $ 0\rangle$ y $ 1\rangle$ para el Fe	30
7	Energías de los 10 primeros niveles para el Ti	31
8	Mecanismo Pump-Probe	40
9	Densidad de estados spin-no polarizada en Ti-H	44
10	Dependencia de g^x y g^z con respecto a λ para el Ti	47
11	Dependencia de g^x y g^z con respecto al campo cristalino para el Ti	48
12	Frecuencia de Rabi en función del campo externo para el Ti	51
13	Frecuencia de Rabi en presencia de una punta polarizada para el Ti	57
14	Frecuencia de resonancia en función de la distancia punta-átomo caso Fe	61
15	Error en la frecuencia de resonancia en función de la distancia punta-átomo caso Fe	62
16	Distancia NOTIN en función de los parámetros de la punta para el Fe	63
17	Cambio en la frecuencia de resonancia con respecto a V_{dc} para el Fe	65

18 Cambio en la frecuencia de resonancia con respecto a d_{tip} para varios V_{dc} para el Fe	67
19 Mapa de contorno del cambio en la frecuencia de resonancia con respecto a d_{tip} y η para el Fe	68
20 Frecuencia de resonancia en función de θ caso del Fe	71
21 anisotropía de la punta η en función de θ_{max} para el Fe	72
22 Cambio en θ_{max} en función de anisotropía de la punta η para varios V_{dc} , caso del Fe	73
23 Esquema de un TLS impulsado por una perturbación temporal	76
24 α_h en función de d_{tip} para el Fe	79
25 Energías adiabáticas del Fe en función de δz y el voltaje aplicado	79
26 Valor de L en función del tiempo para el Fe	82
27 S_z en función del tiempo, esquema pump-probe para el Fe	83
28 $\langle S_z \rangle$ en función de V_{dc} para el Fe y varias frecuencias y tiempos	87
29 Mapa de contorno de $\langle S_z \rangle$ en función de V_{dc} y V_{rf} para el Fe	88
30 Dependencia de la dinámica con respecto al campo magnético externo para el Fe	90
31 Mapa de contorno de $\langle S_z \rangle$ en función de V_{rf} y f/Δ para el Fe	91
32 PLZ en función del tiempo y en función de v_s para el caso del Fe	94

Índice de tablas

1	Valores de expectación L_z para el Fe	29
2	Valores de expectación S_z para el Fe	29
3	Valores de expectación L_z para el Ti	31
4	Valores de expectación S_z para el Ti	31
5	Parámetros del MES ajustados en base al modelo MEMO . .	36
6	Valores de la modulación PEM de los parámetros del Hamiltoniano	39

Resumen

En los últimos años, se han producido notables avances en el campo de la computación cuántica, dando lugar al desarrollo de nuevos dispositivos e innovadoras técnicas para el procesamiento, la transmisión y el almacenamiento de datos. Entre los dispositivos cuánticos candidatos a operar con qubits, se destacan los sistemas basados en el spin, que aprovechan las propiedades magnéticas de las partículas para codificar y procesar información cuántica eficientemente.

Los experimentos de resonancia de spin electrónico utilizando un microscopio de barrido por túnel (ESR-STM) han permitido un nivel de detalle sin precedentes, combinando la precisión espacial del STM con una resolución espectral de pocos MHz. En estos experimentos se han explorado una variedad de sistemas, desde átomos individuales hasta moléculas sobre superficies, ofreciendo conocimientos profundos sobre la dinámica de los spines atómicos. Al mismo tiempo, se han desarrollado modelos teóricos para entender y predecir los resultados experimentales. En los últimos años se han propuesto técnicas de control coherente del spin atómico, ampliando aún más el alcance de estos experimentos.

Esta tesis pretende estudiar los mecanismos involucrados en ESR-STM, describir y entender de que manera la punta del STM interactúa con el átomo influenciando los resultados de los experimentos. Además, se propone un nuevo método basado en un protocolo de Landau-Zener (LZ) y Landau-Zener-Stückelberg-Majorana (LZSM) para realizar tareas de control sobre el spin en tiempos razonablemente rápidos y con frecuencias mucho más pequeñas que las empleadas en los últimos experimentos.

Abstract

In recent years, notable advances have been made in the field of quantum computing, leading to the development of new devices and innovative techniques for processing, transmitting, and storing data. Among the quantum devices candidates for operating with qubits, systems based on spin stand out, which leverage the magnetic properties of particles to encode and process quantum information efficiently.

Electron spin resonance experiments using a scanning tunneling microscope (ESR-STM) have allowed an unprecedented level of detail, combining the spatial precision of STM with a spectral resolution of a few MHz. These experiments have explored a variety of systems, from individual atoms to molecules on surfaces, providing deep insights into the dynamics of atomic spins. At the same time, theoretical models have been developed to understand and predict experimental results. In recent years, coherent control techniques of atomic spin have been proposed, further expanding the scope of these experiments.

This thesis aims to study the mechanisms involved in ESR-STM, describing and understanding how the STM tip interacts with the atom influencing the results of the experiments.

Additionally, a new method based on a Landau-Zener (LZ) and Landau-Zener-Stückelberg-Majorana (LZSM) protocol is proposed to perform spin control tasks in reasonably fast times and with frequencies much smaller than those employed in recent experiments.

1. Introducción

La computación cuántica ha emergido como uno de los campos más prometedores en la ciencia de la información, ofreciendo una perspectiva radicalmente nueva para el procesamiento y almacenamiento de datos. A diferencia de la computación clásica, que se basa en bits clásicos (que pueden ser 0 o 1), la computación cuántica se fundamenta en los principios de la mecánica cuántica, donde los qubits pueden existir en múltiples estados simultáneamente gracias al fenómeno de superposición cuántica [1]. Este paradigma revolucionario promete abordar problemas computacionales actualmente intratables para las computadoras convencionales, como la factorización de números grandes o la simulación de sistemas cuánticos [2]. Desde los primeros conceptos teóricos hasta los avances experimentales más recientes, la computación cuántica ha sido objeto de una búsqueda constante por parte de científicos de diversas disciplinas. En las últimas décadas, se han realizado avances significativos en la comprensión y manipulación de sistemas cuánticos, lo que ha permitido el desarrollo de dispositivos nanoestructurados capaces de controlar el estado de los qubits con precisión sin precedentes.

Los dispositivos cuánticos más utilizados han evolucionado a lo largo del tiempo, desde los primeros modelos teóricos hasta las implementaciones prácticas actuales. Distintos dispositivos nanoestructurados han sido propuestos como plataformas para realizar computación cuántica. Por ejemplo, iones atrapados electromagnéticamente en vacío proveen de un sistema de dos niveles efectivo que actúa de qubit [3]. Este sistema permite la realización de protocolos cuánticos sofisticados mediante la inicialización óptica de gran fidelidad, manipulación y “readout” (proceso para la extracción de la información del sistema una vez realizada la operación) [4]. Otra opción es el procesamiento de información cuántica utilizando fotones, en donde la información está codificada en la polarización de los mismos. Que puede ser producida, controlada y detectada [5]. Otros dispositivos son los circuitos superconductores basados en juntura Joshepson [6], utilizados en la mayoría de las computadoras cuánticas comerciales. Entre ellas se encuentra “Sycamore” de 53 qubits [6] construida por Google en 2019, la plataforma de IBM “quantum experience” [7], siendo uno de su último procesador anunciado “Condor” con más de 1000 qubits. Los qubits superconductores, al igual que otros dispositivos, presentan los dos niveles de energía mas bajos separados del resto. Esto permite emplearlos como un bit cuántico cuyo control y lectura se realiza algunas veces mediante fotones con frecuencias en la escala de microondas [8]. Estos sistemas poseen un tiempo de decoherencia muy grande y son resistentes al ruido o ambiente.

Otros dispositivos que se destacan son los sistemas basados en el spin, que aprovechan las propiedades magnéticas de las partículas para codificar y procesar información cuántica de manera eficiente. La manipulación del spin en dispositivos nanoestructurados ha sido uno de los enfoques más prometedores en este campo, ya que ofrece un control preciso sobre los

qubits a escalas nanométricas. Los dispositivos que se encuentran y destacan aquí son: a) los puntos cuánticos (“quantum dots”) basados en compuertas en Si/SiGe y en GaAs [9] [10]. b) Aislantes con defecto como los centros de vacancia de nitrógeno en el diamante (NV^-) [10] [11]. Se puede ver, mediante un estudio de la estructura electrónica y utilizando el modelo de orbitales atómicos localizados, que es posible armar un sistema efectivo de dos niveles para estos dos sistemas [12]. Los NV^- pueden ser acoplados a los fonones mediante strain mecánicos a temperatura ambiente [13], como así también se puede producir un acoplamiento entre el spin electrónico y spin nuclear. Éste sistema, a su vez, puede ser controlado de manera coherente [14]. Cada uno de estos experimentos explota la interacción del spin con alguna configuración de campos eléctricos, magnéticos y de strain y la formidable capacidad de estos sistemas para polarizar el spin mediante pulsos ópticos y la facilidad que presentan a la hora de realizar tareas de procesamiento y extracción de la información [15].

Entre los sistemas basados en el spin se destacan también a los formados por átomos o moléculas sobre superficies. Utilizando un microscopio de barido por túnel (“Scanning Tunneling Microscope” o STM en sus siglas en inglés) y mediante una corriente túnel, es posible interactuar en estas pequeñas escalas. El STM es un dispositivo desarrollado en 1983 por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer [16], ganadores de un premio Nobel por esta invención. En un STM, una punta extremadamente finita, frecuentemente construida de tungsteno o platino-iridio, se sitúa a una distancia muy cercana (en el orden de los nanómetros) de la superficie de la muestra que se está estudiando. Al aplicar una pequeña diferencia de potencial entre la punta y la superficie, se establece un campo eléctrico que permite que los electrones “salten” entre la punta y la superficie [17]. La corriente túnel resultante depende de la distancia entre la punta y la muestra: cuanto más cerca estén, mayor será la corriente. Para visualizar la superficie de la muestra, la punta se mueve de manera controlada sobre la superficie, escaneando área por área. La variación en la corriente túnel se mide y se utiliza para crear una imagen de la topografía de la muestra con una resolución asombrosa a nivel atómico. Como ejemplo de implementación de estas técnicas está la microscopía de fuerza por resonancia magnética [18] (MRFM en sus siglas en inglés), la cual permite visualizar estructuras magnéticas complejas del orden de escalas nanométricas [19] [20] así como también en NV^- a temperatura ambiente [21]. MRFM es una técnica magneto-óptica que combina el uso de campos magnéticos externos generados por una bobina y luz que se inciden en la muestra por medio de interferómetros ópticos. Los niveles de resolución de la misma están limitados a moléculas debido a la poca sensibilidad magnética. En 2007 se detectaron las excitaciones de spin utilizando la técnica de espectroscopía de túnel de electrones inelástica en un STM (IETS-STM en sus siglas en inglés), en un átomo Fe depositado en una superficie de $Cu_2N/Cu(100)$ [22]. Ésta técnica consiste en aplicar un voltaje electrostático y medir cambios en la corriente túnel producidos por la interacción entre el átomo, los fonones de la superficie y la interacción con la punta del STM. Esta interacción produce la apertura de un nuevo canal donde la corriente

de electrones se ve modificada debido al cambio en el spin electrónico del átomo [23].

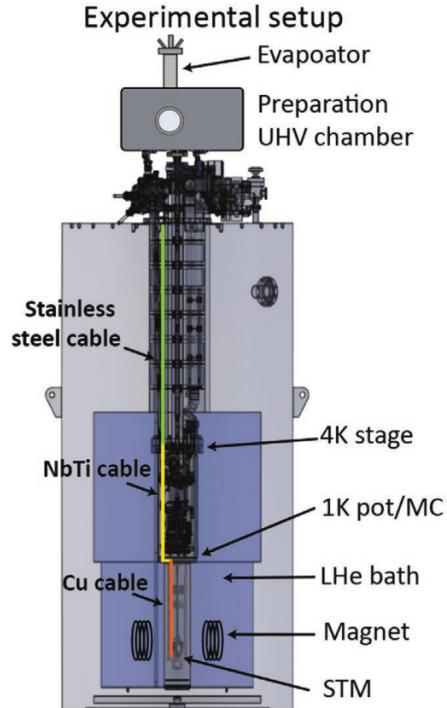


Figura 1: Esquema de un microscopio de barrido por túnel STM configurado para realizar resonancia eléctrica de spin ESR. Ilustración extraída de [24].

En la presente tesis estamos interesados en los experimentos de resonancia de spin electrónico utilizando un STM (ESR-STM en sus siglas en inglés) reportados por primera vez en el año 2015 por Baumann et. al. [25]. Aquí la técnica se basa en la aplicación de un campo externo electrostático DC y uno alterno AC de frecuencias del orden de las radio-frecuencias (RF). Se estudia la respuesta de la corriente túnel en función de la frecuencia del pulso. Existen múltiples configuraciones experimentales de ESR-STM [26, 27, 28, 29]. En la figura 1 se observa una configuración experimental usual. Se realizan las mediciones a temperaturas inferiores a 1 K (mediante un baño de Helio líquido, LHe) en ultra-alto vacío (UHV chamber) [25] [30]. Se han realizado experimentos de ESR-STM para temperaturas entre $0,05\text{ K}$ [31] y 5 K [32]. Mediante imanes superconductores se aplica un campo magnético externo estático de 0 a 7 T , que “splitean” los niveles por culpa de la interacción Zeeman. Se puede variar la dirección del campo variando las componentes “in-plane” (en el plano de la superficie) y “off-plane” (componente ortogonal a la superficie) con distintos imanes. El sistema que se utilizó en [25] es el de un átomo de Fe sobre una superficie de MgO en un substrato de Ag(001) y posteriormente se utilizó el Ti en la misma superficie [33]. En la figura 1 se observan los cables coaxiales capaces de transmitir pulsos del orden de los GHz y enviar los voltajes DC y AC, que se generan por medio de diversas fuentes a temperatura ambiente, hasta la punta STM. Todos los experimentos de ESR-STM utilizan una punta polarizada en el STM. La misma consiste en un clúster de Fe que se construye a partir de ir “tomando” átomos de Fe de la superficie mediante lo que se conoce como “manipulación vertical” [34] [35]. Ésta manipulación consiste

en acercar la punta a la superficie una distancia de $\approx 0,5\text{ nm}$ y, mediante la aplicación de un potencial DC grande, el átomo de Fe queda “pegado” a la misma. Invirtiendo la polaridad del potencial es posible devolver dicho átomo de Fe a la superficie. Se define como la frecuencia de resonancia, a la frecuencia del pulso RF en donde la corriente túnel sufre un cambio abrupto. La región en donde la corriente túnel es modificada es lo que se conoce como señal ESR y, generalmente, la corriente túnel aquí puede ajustarse por medio de una lorenziana en función de la frecuencia del pulso RF. Es importante destacar que no se observan cambios en la corriente túnel cuando se utilizan puntas no polarizadas. La razón de esto radica en que, en una punta polarizada, la corriente túnel al ser también polarizada es sensible frente a cambios en la magnetoresistencia. Los cambios en la magnetoresistencia ocurren debido a una variación del spin electrónico del átomo y este cambio produce el salto abrupto de la corriente túnel [25]. En los experimentos de ESR-STM existen tres maneras de escanear de manera eficiente la frecuencia de resonancia magnética: *a*) método barrido en frecuencia (método utilizado en [25]) que consta de medir la corriente túnel en función de la frecuencia del pulso RF. No ocurren movimientos mecánicos durante el escaneo de frecuencia evitando ruidos vibracionales en la señal RF. *b*) Barrido en campo magnético externo (utilizado en [27, 32, 31]). Acá se fija la frecuencia del pulso RF. Fijando la frecuencia del pulso RF en valores particulares puede aumentarse la intensidad y calidad del mismo. Aunque la magnetización de la punta puede alterarse durante estos barridos afectando la detección de la señal ESR en la corriente túnel. *c*) Barrido en el campo de la punta polarizada (utilizado en [30] y [33]). Se mide la corriente túnel en función del campo magnético de la punta. Para lograr esto, se varía la distancia entre la punta y el átomo depositado. Éste método es utilizado para recolectar datos experimentales acerca de las características magnéticas de la punta polarizada.

Los experimentos de ESR-STM presentan un nivel de detalle espectral sin precedentes. Combinan la precisión espacial del STM del orden de los Angstroms junto a una resolución espectral del orden de los *MHz* (o decenas de *neV*). El acceso al control del spin atómico a estos niveles permite la obtención de los momentos magnéticos de los átomos depositados, de manera individual y con una alta precisión [36] [30]. Mediante la resolución espacial que se alcanza con el STM, es posible también obtener imágenes por resonancia magnética (MRI) [30] de un sólo átomo, marcando un precedente histórico en el área de MRI. La resolución espectral alcanzada por los experimentos de ESR-STM, permite a su vez acceder a la estructura hiperfina para los átomos de Fe,Ti [37] [38], Cu [39] y Ho [40]. En el caso del Cu, debido a que presenta un acople hiperfino grande, es posible el control coherente eléctrico del spin nuclear [39]. Este último experimento consiste en la resonancia magnética nuclear de un sólo átomo de Cu y fue reportado por primera vez en 2018 [39]. Recientemente se logró hacer un experimento de control coherente del spin-nuclear para el Ti en [41], en donde se utilizan potenciales RF de onda continua y esquema “pump-probe” (ver capítulo 2 de la tesis). El spin nuclear presenta “temperaturas efectivas” mucho mas baja que las electrónicas y por lo tanto un mayor tiempo

de decoherencia [41]. En los experimentos de IETS-STM la resolución espectral esta limitada por $0,5\text{ meV}$ a 1 K por la excitación térmica de los electrones de túnel [42, 43, 44, 45]. En un experimento de ESR-STM esto no ocurre, ya que la resolución energética no esta dada por el ensanchamiento térmico de los electrones de túnel ya que éstos no son la cantidad medida. La cantidad medida en este caso es la corriente túnel que se ve alterada debido al cambio en el spin atómico producto del pulso RF. El cambio en el spin del átomo produce un cambio en la magnetoresistencia registrada por los electrones de túnel, y debido a esto, la resolución de ESR-STM dependerá de las propiedades coherentes del spin atómico y de su desempeño como “regulador” de la corriente túnel.

En los años posteriores al trabajo de Baumann [25] se realizaron importantes avances en cuanto al análisis teórico de estos experimentos. Por ejemplo, para el caso del Fe en MgO/Ag(001) se modelaron y describieron los niveles energéticos del mismo, mediante una teoría de campo ligante (“ligant-field”) [46] [25]. Para los sistemas del Fe y Ti sobre MgO se modelaron los sistemas utilizando teoría del densidad funcional (“DFT” en sus siglas en inglés) y se consideró el efecto de la punta como un campo magnético local. Estos campos son del tipo intercambio y dipolar [47, 48, 49]. Experimentalmente se comprobó la presencia de estos tipos de interacción entre la punta polarizada y el átomo en [30] [32]. Se han realizado estudios teóricos también para varios átomos de transición en Cu₂N/Cu(100), en donde se utilizó DFT y modelos efectivos de spin [50]. Varios mecanismos fueron postulados como los responsables de causar o impulsar las resonancias de spin en los experimentos de ESR-STM. En un principio no estaba claro de que manera el campo eléctrico DC y AC se acopla a los grados de libertad del spin atómico. Se consideró como posibilidad que el campo eléctrico AC produce un campo magnético oscilante en el tiempo que se acopla al spin [33] [27], pero el mismo resulta muy pequeño y despreciable para explicar a los resultados experimentales. Otros mecanismos fueron postulados con el tiempo (ver capítulo 2 de la tesis) entre los cuales se destacan dos. El primero es un mecanismo dado por una modulación piezoelectrica del átomo (llamada “Piezoelectric modulation” o PEM) [47]. Aquí, el campo eléctrico AC produce un estiramiento piezoelectrico del átomo, cuyo desplazamiento oscila a lo largo del tiempo. Este estiramiento produce una modulación tanto en el campo cristalino como en el campo de la punta polarizada que impulsa la resonancia de spin electrónica del átomo. El segundo es un mecanismo de “cotunneling” [51], en donde, el campo eléctrico RF modifica periódicamente la amplitud del “hoping” entre el átomo y un reservorio metálico, que resulta en un término que impulsa la resonancia de spin luego de trazar sobre los grados de libertad del reservorio.

En los últimos años se han realizado experimentos ESR-STM o IETS-STM en varios sistemas:

1. Dímeros Ti-Ti (pares de átomos de Ti) [52] utilizando la capacidad del STM de crear estructuras átomo por átomo. En estos sistemas se pueden variar las interacciones entre

los dos átomos y obtener un control sobre los parámetros del sistema simplemente colocando los Ti en distintas posiciones [52]. Un objetivo es conseguir tiempos de relajación y decoherencia mas altos utilizando las transiciones de singlete-triplete ("clock-transition") [53], que ocurren cuando dos átomos están débilmente acoplados entre sí (vía campo de intercambio o dipolar) y uno de ellos es afectado por la punta polarizada. Se observa una fuerte dependencia de la frecuencia de resonancia del sistema con el voltaje DC aplicado [54]. En este mismo sistema se ha realizado control coherente mediante esquemas pump-probe de manera de controlar la precesión de los spines [55].

2. Dímero de Ti-Fe en donde se utiliza al Fe como un pequeño campo magnético externo y observando las resonancias de spin en el Ti [56]. Los átomos están acoplados vía la interacción de intercambio, y el campo magnético proveniente del Fe es comparable al de la punta. Debido a esto, es posible realizar control coherente del sistema alejando considerablemente la punta, reduciendo así la decoherencia del sistema debido a una menor presencia de los electrones de túnel (control remoto) [56].
3. En dímeros de átomos alcalinos en MgO [57], donde se utilizan Li_2 , LiNa y Na_2 . Aquí se miden sus momentos magnéticos y no se observan resonancias de spin para átomos alcalinos debido a que no poseen momento magnético.
4. Moléculas sobre superficies: en molécula de TbPc_2 (terbio-policarbonato) en una bicaña de NaCl sobre un substrato de Cu(100) [58]. Aquí el radical π deslocalizado del spin electrónico del Pc juega el rol de intermediar y medir el spin del Tb. En [58] se mide el momento magnético de la molécula mediante ESR-STM y barriendo en el campo externo. Ésta molécula resulta interesante debido a que posee tiempos de decoherencia y relajación muy grandes, permitiendo así la manipulación y aplicación de algoritmos cuánticos como el de Grover [59]. Recientemente se publicó un trabajo en donde se utiliza el STM para obtener información sobre los estados electrónicos de las moléculas PtPc y MgPc en NaCl/Au(111) [60]. Si bien no se realizó ESR aquí, este trabajo abre la posibilidad de realizar ESR-STM en moléculas usando otras superficies. En el trabajo [61] se utiliza FePc en MgO y mediante ESR-STM se realizan oscilaciones de Rabi y echo de Hahn para demostrar que el sistema puede ser manipulado coheremente.
5. Modificando la Punta Polarizada de Spin del STM por una Molécula de NiCp_2 , en donde mediante IETS-STM se mide el momento magnético de átomos magnéticos Co y Cr en una cadena de 2,5-diamino-1,4-benzoquinondiimina (QDI) depositada en Au(111) [62].
6. Resonancia estocástica cuántica de Fe en MgO mediante IETS-STM [63], en donde la presencia de ruido en el sistema permite sincronizarlo a un impulso externo. Esto provee un mecanismo general capaz de determinar la dinámica de spin en tiempo real desde los milisegundos a los picosegundos.
7. Computación cuántica en los sistemas de Ti en MgO: mediante pulsos eléctricos RF

de diversas formas y esquemas, es posible implementar compuertas cuánticas sobre el qubit efectivo del Ti. Aplicando dos pulsos RF de distintas fases es posible aplicar compuertas de X e Y o rotaciones alrededor de los ejes principales del sistema [64]. Se han realizado también compuertas cuánticas y control coherente para dímeros de Ti [65]. Recientemente se han reportado el entrelazamiento entre dos spines atómicos (Ti) [66] [67]. Dicho entrelazamiento puede ser medido acoplando débilmente spines sensores (átomo de Fe) a cada Ti y luego entrelazarlo con otro Ti. Incluso se han realizado control coherente en spines remotos de Ti en proximidades de un campo magnético local dado por un átomo de Fe [68]. En este último experimento, la punta del STM se posiciona justo por encima de un Ti que está acoplado a dos pares Ti-Fe y mediante pulsos RF se puede controlar de manera coherente los Ti remotos.

8. Cadenas de Spines: mediante cadenas de spines se han realizado simulaciones cuánticas en Cu₂N. Se utilizan átomos de Fe, Mg, Co como los spines artificiales [69] [70]. Incluso se han construido cadenas de spines 2D mediante 4 átomos de Ti en MgO [71].
9. ESR-STM en los Elementos del Grupo de los Lantánidos como el Er [72], Ho [73] y Dy [74]. En estos trabajos se utilizan a su vez átomos de Fe o Ti a modo de "target" (o spines sensores) para poder medir el tiempo de decaimiento de los átomos lantánidos. Estos tiempos resultan ser del orden de las horas y son muy grandes en comparación a los del Fe, Ti y Cu.

La presente tesis está organizada de la siguiente manera. En el capítulo 2 mostraremos esquematicamente como se compone el sistema en estudio: Ti en MgO y Fe en MgO con una punta polarizada. Luego presentaremos dos modelos teóricos que se utilizarán a lo largo de la tesis. Los modelos a utilizar serán dos: *a*) el electrónico multi-orbital (MEMO). Consiste en tomar los e^- de la capa 3d del átomo y modelar un Hamiltoniano de muchos cuerpos. *b*) un modelo efectivo de spin (MES) en el cual se obtiene reduciendo el sistema al subespacio de mas baja energía. Este modelo es útil a la hora de determinar cantidades relevantes del sistema de manera sencilla. Por último, en este capítulo explicamos el mecanismo de modulación piezoelectrónica (PEM) y analizamos de que manera el campo eléctrico DC y AC se acopla al spín atómico y da lugar a las resonancias de spin que se obtienen en los experimentos de ESR-STM. En el capítulo 3 estudiaremos la modulación del factor giromagnético bajo el modelo PEM. Veremos que la contribución de esta modulación es pequeña y por lo tanto analizamos también las contribuciones provenientes de los campos de intercambio y dipolar de la punta del STM. Comprender y predecir de que manera el campo de la punta influencia al átomo en la superficie también ha sido una incógnita durante bastante tiempo. Bajo esta premisa, en el capítulo 4 estudiaremos y analizaremos de que manera la influencia de la punta afecta a la frecuencia de resonancia en el experimento de ESR-STM. Mediante el estudio de la dependencia de la frecuencia de resonancia con el campo eléctrico DC y RF, se pueden encontrar distan-

cias de átomo-punta "claves" que minimizan el ruido de carácter mecánico y eléctrico. Además podemos ver la posibilidad de anular por completo el campo magnético proveniente de la punta. Al final de éste capítulo proponemos un experimento que permite determinar la dirección en la cual el spin de la punta está orientado. Finalmente en el capítulo 5 presentaremos una propuesta de experimento no resonante (distinto a experimentos de ESR-STM e IETS-STM), dado por un protocolo de Landau-Zener (LZ) y Landau-Zener-Stückelberg-Majorana (LZSM) a fin de poder realizar manipulación del spin y control coherente eléctrico del spin atómico. Dicho protocolo es capaz de "flipear" el spin atómico en tiempos menores a los tiempos de relajación y decoherencia del Fe ($T_1 \approx 1 \mu s$ [75] y $T_2 = 210 ns$ [25]) utilizando frecuencias mas chicas que en ESR-STM. En el capítulo 6 se darán las conclusiones de esta tesis.

2. Metodología

Los sistemas a estudiar consisten en un átomo magnético, generalmente un metal de transición, depositado sobre una superficie de óxido de magnesio en un substrato de $Ag(001)$ (ver figura 2). El ancho de la capa de MgO varía desde monocapas a tricapas [25] [30] [76]. La simetría de la superficie de MgO es C_{4v} (centrándose en un átomo de O y también en un átomo de Mg), invariante ante rotaciones de 90° del plano del cristal como bien se puede observar en el panel izquierdo de la figura 2 (panel lado izquierdo). Como se indica en la figura, el átomo magnético (AM) se deposita usando la punta del STM, justo por encima de un átomo de O. En el caso del Fe esta posición es la mas estable mientras que para el Ti hidrogenado existen dos posibles posiciones. Ademas de la posición por encima del O podemos ubicar también el Ti en la posición “puente”, en donde el Ti queda ubicado entre dos átomos de O [30]. En la presente tesis consideramos únicamente el caso en el que los átomos magnéticos (AM) están encima del oxígeno.

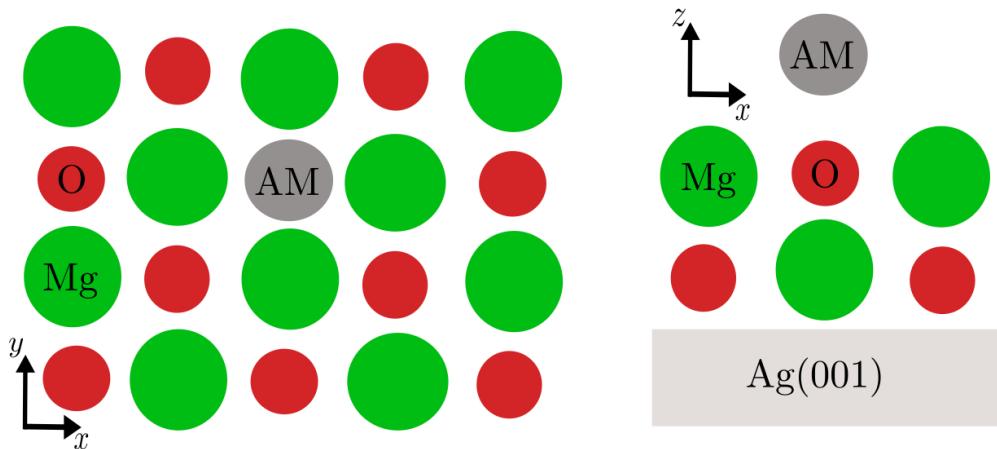


Figura 2: Esquema del cristal de MgO donde se observan los átomos de Mg (círculos verdes) y átomos de O (círculos rojos). El átomo magnético depositado en la superficie es indicado por AM (círculo gris). El esquema de la izquierda corresponde a una vista de arriba del sistema, el de la derecha corresponde a una vista lateral del sistema, en donde el AM esta justo por encima de un O.

En la figura 3 tenemos un esquema del sistema, donde se puede observar, además, la punta del STM. La punta es de iridio recubierta con plata [30]. En el extremo inferior de la punta se deposita un clúster de Fe, cuya función es polarizar magnéticamente la punta y así poder medir las resonancias de spin [25]. El sistema esta dentro de una cámara de ultra-alto vacío a una temperatura de $0,4\text{ K}$ [25] [30] [32]. Por otro lado, entre la punta y la muestra se aplica un diferencia de potencial, que puede ser continua o alterna (en el espectro de radiofrecuencias). Esta diferencia de potencial produce la circulación de una corriente que va de la punta al sustrato, pasando a través del átomo. Además del campo eléctrico, también se aplica un campo magnético externo constante (entre 0 y 7 T).

A continuación presentaremos los modelos utilizados para describir y estudiar los AM depositados en MgO . Si bien la mayoría de los calculos serán realizados para el Fe y el Ti, los

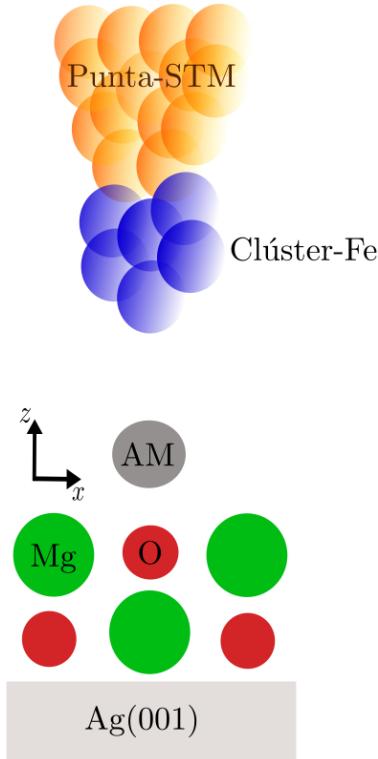


Figura 3: Esquema átomo magnético sobre una superficie y una punta polarizada del STM, la misma consta de átomos de irido cubierto por átomos de Ag (círculos naranjas) y en su extremo inferior se compone de un clúster de átomos de Fe (círculos azules).

métodos son generales y se pueden aplicar a cualquier AM. El primer modelo que presentaremos es el que denominamos **Modelo Electrónico Multi-Orbital (MEMO)** que permite obtener resultados sobre las propiedades electrónicas del sistema a partir del Hamiltoniano que describe el comportamiento de los electrones presentes en el orbital $3d$ del AM. El otro modelo al cual prestaremos atención, consiste en describir estos sistemas utilizando Hamiltonianos efectivos de spin. Es sabido que los AM depositados en superficies como MgO o CuN se comportan como spines electrónicos aislados [25][22]. Entonces, en este segundo modelo, la idea es describir nuestro AM con un Hamiltoniano efectivo de spin restringiéndonos al subespacio de mas baja energía. Por último estudiamos el mecanismo causante de las transiciones de spin producidas por la punta del STM.

2.1. **Modelo Electrónico Multi-Orbital (MEMO)**

A lo largo de esta tesis prestaremos particular atención a los dos sistemas mas estudiados en el contexto de ESR-STM. En principio, estos experimentos se podrían realizar con cualquier átomo o molécula magnética depositadas sobre MgO/Ag(100) u otra superficie (Cu₂N, NaCl, entre otras). El Fe sobre MgO fue el primero en el que se logró manipular el spin en un experimento de ESR utilizando un STM [25] y ha sido utilizado en varios trabajos. Mas interesante resulta el caso del Ti hidrogenado. Éste sistema tiene spin $1/2$ y es, claramente, el candidato natural para construir bits cuánticos [33], [64]. Si bien ambos sistemas son completamente

distintos, podemos escribir el Hamiltoniano de ambos de la siguiente manera:

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{H}_i^{1e} + \sum_{i,j} \hat{H}_{ij}^{2e}, \quad (1)$$

donde \hat{H}_i^{1e} y \hat{H}_{ij}^{2e} son operadores de 1 y 2 electrones, respectivamente. La expresión general para estos términos en segunda cuantización está dada por, [77]

$$\sum_i \hat{H}_i^{1e} = \sum_{p,q} h_{pq} c_p^\dagger c_q, \quad (2)$$

$$\sum_{i,j} \hat{H}_{ij}^{2e} = \sum_{p,q,r,s} g_{psqr} c_p^\dagger c_q^\dagger c_r c_s. \quad (3)$$

En donde p, q, r, s son índices spin-orbitales y los operadores c_p^\dagger y c_q son los de creación y aniquilación de electrones en los spin-orbitales p y q respectivamente. Podemos definir las integrales de 1 y 2 partículas de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} h_{pq} &= \int \psi_p^*(\vec{r}_1) \hat{H}^{1e}(\vec{r}_1) \psi_q(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\ g_{psqr} &= \int \psi_p^*(\vec{r}_1) \psi_q^*(\vec{r}_2) \hat{H}^{2e}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi_s(\vec{r}_1) \psi_r(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (4)$$

Donde \vec{r}_1 y \vec{r}_2 corresponden a la posición de la primer y segunda partícula respectivamente. La base en el cual se representó al sistema es la base del átomo hidrogenoide $\{\psi_i\}$, correspondiente al spin-orbital i de un sólo electrón. Se obtuvieron las integrales h_{pq} y g_{psqr} , se expresó el Hamiltoniano electrónico en forma matricial y se planteó la ecuación de autovalores resultante de la ecuación estacionaria de Schrödinger [1]

$$\mathbb{H} \mathbb{c} = \epsilon \mathbb{c}, \quad (5)$$

donde ϵ es una matrix diagonal, cuya diagonal son las energías del sistema, \mathbb{c} la matriz de autovectores correspondientes descripta en la base $\{\psi_i\}$ y \mathbb{H} el Hamiltoniano del sistema que se determinó como

$$\mathbb{H}_{i,j} = \sum_{pq} h_{pq} \langle \psi_i | c_p^\dagger c_q | \psi_j \rangle + \sum_{psqr} g_{psqr} \langle \psi_i | c_p^\dagger c_q^\dagger c_r c_s | \psi_j \rangle. \quad (6)$$

Como hemos mencionado anteriormente, estudiaremos dos sistemas en particular. En primer lugar se estudio un átomo de Fe depositado sobre una bicapa de MgO sobre plata [25]. La estructura mas favorable corresponde al Fe sobre el oxígeno [46]. En segundo lugar se realizó un estudio detallado del Ti hidrogenado. A diferencia del Fe el Ti puede acomodarse tanto sobre el oxígeno como entre dos átomos de oxígeno (posición puente) [52]. Dado que estamos

interesados en analizar los experimentos de STM-ESR realizados con Ti y Fe, será necesario considerar la presencia de la punta del microscopio en todos nuestros cálculos. Consideraremos el caso en donde la punta se encuentra justo por encima de los átomos en estudio. El orbital de la última capa electrónica semillena para los átomos magnéticos corresponde al orbital $3d$. Esta capa corresponde a un momento angular total $L = 2$. El numero total de sitios a ocupar, debido a que los electrones son fermiones con $S = 1/2$, es de $(2L+1) \times (2S+1) = 10$. Se utilizó como base a la correspondiente a los orbitales atómicos hidrogenoides. Por ejemplo, para el Fe en el orbital $3d$ una configuración, o un elemento de la base del sistema, se puede escribir de la siguiente manera

$$\psi = |1, 1, 1, 0, 1, 0, 0, 1, 1, 0\rangle . \quad (7)$$

Ordenando la base de manera que los 5 primeros lugares corresponden a $L = 2, 1, 0, -1, -2$ y spin $+1/2$ y los restantes 5 corresponden a spin $-1/2$. La configuración de ejemplo contiene 6 electrones (6 números unos representando el orbital ocupado y 4 ceros, los orbitales desocupados) de los cuales 4 están con spin $+1/2$ y los restantes con spin $-1/2$, dando lugar a una configuración con spin total $S = 1$ y momento angular total $L = 0$. Cabe aclarar que el número de electrones permanece constante para nuestro modelo en estudio. En general, si se tienen N orbitales y N_e electrones en el sistema, el espacio de Hilbert en el que viven las soluciones del Hamiltoniano (5) será de dimension N_s donde

$$N_s = \binom{N}{N_e} = \frac{N!}{N_e!(N - N_e)!} . \quad (8)$$

Como hemos mencionado, estamos interesados en átomos magnéticos depositados en una superficie de MgO y, por lo tanto el Hamiltoniano correspondiente se puede escribir

$$\hat{H} = \hat{H}_{CF} + \hat{H}_{SO} + \hat{H}_Z + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{T_{ip}} , \quad (9)$$

donde \hat{H}_{CF} es el término de campo cristalino,

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{\sigma, i, j} \langle i | \hat{h}_{cf} | j \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} , \quad (10)$$

y \hat{h}_{cf} es obtenido por medio de la representación del Hamiltoniano en la base de los orbitales de Wannier máximamente localizados [50], [78]. Los detalles sobre como proceder con los cálculos de DFT y Wannier serán presentados mas adelante. El segundo término, \hat{H}_{SO} , es el término del operador spin-órbita

$$\hat{H}_{SO} = \lambda \sum_{\sigma\sigma', i, j} \langle i\sigma | \vec{L} \cdot \vec{S} | j\sigma' \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} , \quad (11)$$

donde λ es la constante de acoplamiento spin-órbita que depende del sistema en estudio.

El tercer término, \hat{H}_Z , es el término de Zeeman

$$\hat{H}_Z = \mu_B \vec{B}_{ext} \cdot \sum_{\sigma\sigma',i,j} \langle i\sigma | (\vec{L} + g\vec{S}) | j\sigma' \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} . \quad (12)$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr, $g = 2$ la constante giromagnética del electrón y \vec{B}_{ext} es el campo magnético externo, que a lo largo de esta tesis será un vector constante que, por simplicidad, estará en el plano xz . El penultimo término de nuestro Hamiltoniano, \hat{H}_{ee} , es el término de Coulomb o interacción electrónica

$$\hat{H}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,r,s} V_{i,j,s,r} \sum_{\sigma\sigma'} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}^\dagger c_{r\sigma'} c_{s\sigma} , \quad (13)$$

donde $V_{i,j,s,r}$ son las integrales de Coulomb y se evalúan utilizando las ecuaciones (4). Como se utiliza la base de orbitales atómicos para $L = 2$, es posible ver que todas las integrales (g_{psqr} de la ecuación (4)) escalan linealmente con $V_{0000} \equiv U$ [79].

Por último, el término \hat{H}_{tip} es la contribución de la interacción magnética entre los electrones del átomo y la punta polarizada. Esta contribución se puede separar en las originadas por el término de intercambio y el término dipolar, es decir:

$$\hat{H}_{Tip} = \hat{H}_{exc} + \hat{H}_{dip} , \quad (14)$$

donde

$$\hat{H}_{exc} = J_{exc}(z) \langle \vec{S}_{tip} \rangle \cdot \sum_{\sigma\sigma',i,j} \langle i\sigma | \vec{S} | j\sigma' \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} , \quad (15)$$

y

$$\hat{H}_{dip} = \mu_B \vec{B}_{dip} \cdot \sum_{\sigma\sigma',i,j} \langle i\sigma | (\vec{L} + g\vec{S}) | j\sigma' \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} , \quad (16)$$

donde consideramos al spin de la punta, $\hat{\vec{S}}_{tip}$, de manera semi-clásica (campo medio) [47]. El spin total de la punta es, entonces, una constante y genera un campo externo que se acopla al spin atómico que si está cuantizado (ver figura 4). Aproximamos $\hat{\vec{S}}_{tip}$ por su promedio estadístico [47],[80]

$$\langle \vec{S}_{tip} \rangle = \langle S_{tip} \rangle \hat{n}_T , \quad (17)$$

donde

$$\hat{n}_T = (\cos(\theta + \eta), 0, \sin(\theta + \eta)) , \quad (18)$$

donde $\langle S_{tip} \rangle = 2\hbar \equiv 2$, y la constante \hbar es reabsorbida en cada uno de los parámetros del Hamiltoniano, θ es el ángulo del campo magnético externo (ver figura 4), η es la anisotropía de la punta (ver figura 4), y

$$J_{exc}(z) = J_0 e^{-z/l_0}, \quad (19)$$

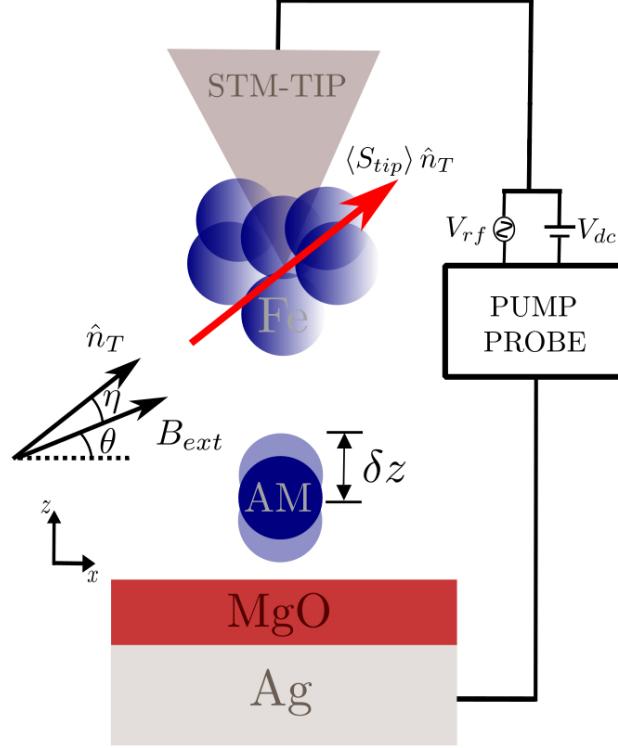


Figura 4: Esquema de un átomo sobre una superficie y la punta polarizada del STM. Los círculos azules en la punta del STM son un conjunto de átomos de Fe. “AM” indica el átomo magnético en estudio, Fe o Ti.

es el acoplamiento de intercambio que depende de la distancia z entre la punta y el átomo. J_0 es la constante de acoplamiento de intercambio (el valor del campo de intercambio cuando $z = 0$) y l_0 es la longitud de decaimiento del campo de intercambio [1]. Ambos parámetros son determinados ajustando datos experimentales [30] mediante un ajuste entre las curvas de frecuencia de resonancia medidas y el modelo utilizado (ver figura S13 del material suplementario de [30]). En muchos trabajos experimentales, como en [30], se expresa al término de intercambio como

$$\vec{B}_{exc}^{exp} = J^* \langle S_{tip} \rangle e^{-(z-z_{pc})/l_0} \hat{n}_T. \quad (20)$$

Esta expresión es idéntica a la utilizada en (19) si identificamos

$$J_0 \equiv J^* e^{z_{pc}/l_0}. \quad (21)$$

Donde z_{pc} es el denominado “punto de contacto” (point-contac), que para el átomo de Fe es

de $z_{pc} \approx 0,4 \text{ nm}$ mientras que para el Ti encima de un oxígeno es $z_{pc} \approx 3,0 \text{ nm}$. El punto de contacto, z_{pc} , ocurre cuando la corriente túnel del STM deja de ser la relevante y aparece una corriente producto de una descarga eléctrica convencional, debido a que la distancia del STM es demasiado pequeña. Por último \vec{B}_{dip} es el campo dipolar producido por la punta polarizada del STM [30]

$$\vec{B}_{dip} = \frac{\mu_0 M_{tip}}{4\pi |r|^3} (\hat{n}_T - 3(\hat{n}_T \cdot \hat{r}) \hat{r}). \quad (22)$$

En el cual μ_0 es la permeabilidad del vacío, $M_{tip} = \mu_B N_f g_{tip} \langle S_{tip} \rangle$ y \vec{r} es el vector que conecta la punta con la posición del átomo. Cabe alcarar que la punta del STM consta de varios átomos de Fe como se indica en la figura 4, y N_f es el número de estos átomos. Asumimos que g_{tip} , el factor giromagnético del Fe en la punta, es 2 [30]. Consideraremos que la punta del STM está justo por encima del átomo en estudio, y por lo tanto $\vec{r} = z \hat{z}$, donde z es la distancia punta-átomo. Reemplazando en la ecuación (22), se obtuvo

$$\vec{B}_{dip} = \frac{\mu_0 M_{tip}}{4\pi |z|^3} (\hat{n}_T - 3(\hat{n}_T \cdot \hat{z}) \hat{z}). \quad (23)$$

Podemos ver que

$$\hat{n}_T - 3(\hat{n}_T \cdot \hat{z}) \hat{z} = \hat{n}_T - 3 \sin(\theta + \eta) \hat{z} = \vec{n}_{dip}, \quad (24)$$

donde

$$\vec{n}_{dip} = (\cos(\theta + \eta), 0, -2 \sin(\theta + \eta)). \quad (25)$$

Entonces la expresión final del campo dipolar de la punta dado por la ecuación (22) se puede escribir de la siguiente manera

$$\vec{B}_{dip} = \frac{\mu_0 M_{tip}}{4\pi |z|^3} \vec{n}_{dip}. \quad (26)$$

Según trabajos experimentales [30], podemos estimar que $M_{tip} \approx [10 - 40] \mu_B$. En nuestro caso $g_{tip} \approx 2$, y la punta polarizada tiene $N_f \approx [1 - 10]$ átomos de Fe [30]. En las 2 siguientes secciones se indicarán los valores de los parámetros relevantes para cada sistema estudiado.

En esta tesis utilizamos un método para obtener el Hamiltoniano efectivo (9) para un átomo magnético depositado sobre una superficie cualquiera, a partir de cálculos de densidad funcional (DFT). Este método [50, 79] consta de tres pasos bien definidos. Primero, se realiza un cálculo DFT de las propiedades electrónicas del átomo magnético depositado sobre la superficie (densidad de estados y estructura de bandas). El segundo paso consiste en representar el Hamiltoniano efectivo DFT en una base de orbitales atómicos localizados, lo que nos permite obtener los términos de los campos cristalinos y campo ligante de los orbitales atómicos

de la capa abierta relevante del átomo magnético. Debido a que nuestro enfoque DFT utiliza una base de onda plana, implementamos este paso mediante la técnica de Wannierización [50, 79, 47, 81]. El tercer paso es el que se discutió arriba detalladamente y consiste en armar un Hamiltoniano efectivo utilizando esta información para describir el campo cristalino (\hat{H}_{CF}) que ven los electrones de nuestro átomo magnético. La mayoría de nuestros cálculos DFT de átomos de metales de transición adsorbidos en MgO/Ag(100) se realizaron utilizando la aproximación de gradiente generalizado (GGA) y GGA+U para la energía de correlación-intercambio [82], utilizando conjuntos de bases de ondas planas y proyectores de onda-aumentadas (PAW) [83] tal como se implementa en el código QUANTUM ESPRESSO (QE) [84]. Para probar la convergencia, hemos utilizado supercélulas con diferentes tamaños. En todos los casos hemos tenido en cuenta dos capas de MgO y hemos depositado el átomo magnético sobre uno de los átomos de Oxígeno. Hemos realizado cálculos teniendo en cuenta la Plata debajo del MgO y otros cálculos en los cuales hemos despreciado la presencia de la misma. En el plano, hemos utilizado celdas 3×3 y 4×4 de forma de asegurar que las réplicas de átomos magnéticos no se ven entre ellas. Todas las celdas están separadas de sus réplicas en z por una región de vacío de 10 \AA a 15 \AA . Los cálculos de QE se realizan en dos etapas, relajación estructural y cálculo de estructura electrónica. En la etapa de relajación, la malla en el espacio k para las celdas pequeñas y grandes fue $6 \times 6 \times 1$ y $4 \times 4 \times 1$ respectivamente. En ambos casos la relajación se realizó hasta que las fuerzas que actuaban sobre los átomos eran menores que 10^{-3} a.u. . En la segunda etapa, las mallas utilizadas fueron $8 \times 8 \times 1$ para la superceldas mas pequeñas y $6 \times 6 \times 1$ para las grandes. En todos los cálculos utilizamos un parámetro de smearing con un ancho de $0,01 - 0,02 \text{ Ry}$, en línea con trabajos anteriores [50, 47, 79] y fijamos las energías de corte para la función de onda y la densidad de carga en $40 - 80 \text{ Ry}$ y $400 - 800 \text{ Ry}$ respectivamente.

2.1.1. Fe en MgO

En el caso del Fe depositado sobre MgO tenemos 6 electrones en los orbitales $3d$. El espacio de Hilbert para este sistema es de dimensión $N_s = 210$. El efecto del campo cristalino sobre los electrones del orbital $3d$ puede describirse adecuadamente de la siguiente manera [47] :

$$\hat{h}_{CF} = D L_z^2 + F (L_x^4 + L_y^4) \quad (27)$$

En donde $D = -290 \text{ meV}$ y $F = -10 \text{ meV}$ son parámetros obtenidos de cálculos DFT y Wannierización [47] como se detalló en la sección anterior. Se tomaron también los valores de $\lambda = 35 \text{ meV}$ y $U = 5 \text{ eV}$ [47] para los términos dados por las ecuaciones (11) y (13) respectivamente. Para los términos de campo dipolar y de intercambio se utilizaron las ecuaciones (16) y (15) respectivamente, donde se usaron los valores de $J_0 = 20 \text{ eV}$ ($J^* = 1,84 \text{ meV}$) y

$l_0 = 0,043 \text{ nm}$ obtenidos mediante ajustes de curvas experimentales de frecuencias de resonancias (ver figura S13 del material suplementario de [30]).

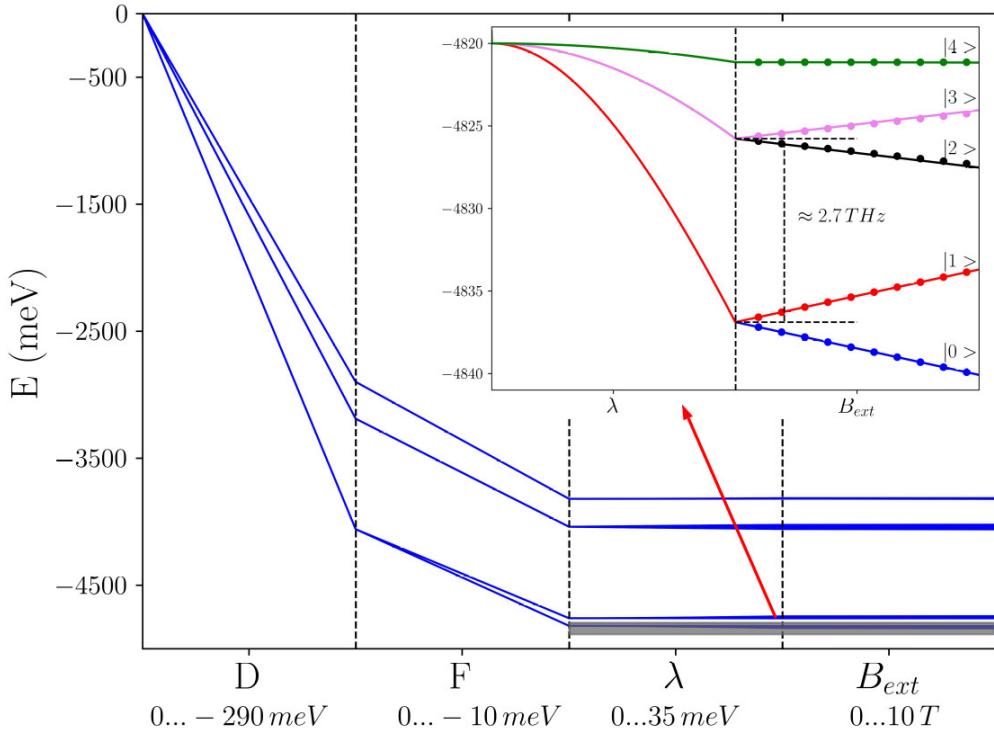


Figura 5: Primeros 25 niveles para el Fe en MgO en función de los parámetros del Hamiltoniano. Cada zona de barrido indicada por la línea vertical trazada parte del valor cero del parámetro hasta los valores correspondientes indicados en el eje horizontal. En todo instante $U = 5 \text{ eV}$ y para la zona de B_{ext} se usa un campo completamente off-plane, $\theta = 90^\circ$. Inset: Primeros 5 niveles del sistema en función de λ y B_{ext} , se indica con un label $|i\rangle$ los nombres de los autoestados correspondientes. Los puntos corresponden a los valores obtenidos utilizando el modelo MES, ver ecuación (29).

En la figura 5 se muestran los primeros 25 niveles de energía del sistema en función de D , F , λ y B_{ext} . En este gráfico observamos que el campo externo, que es completamente off-plane, toma valores de hasta 10 T mientras que en la mayoría de los experimentos la componente z del campo aplicado suele ser 100 veces menor. La razón por la cual llegamos a valores muy superiores en esta sección es porque estamos interesados en ver claramente los desdoblamientos de los niveles de manera esquemática. En el inset de esta figura se muestran los 5 niveles de mas baja energía, donde se puede observar una diferencia de energía de $\approx 2700 \text{ GHz}$ entre el primer y segundo doblete energético a campo nulo. Esta diferencia de energía es de 2 órdenes de magnitud mayor que los “splittings” medidos experimentalmente ($\approx 20 \text{ GHz}$) con campo externo [30]. Esto último nos sugiere que es correcto considerar al sistema como un sistema de dos niveles en donde se realizan transiciones en el subespacio de mas baja energía. Como en la mayoría de los experimentos se utilizan frecuencias de pulso RF del orden de los GHz a temperaturas menores a $0,6 \text{ K}$ ($20,83 \text{ GHz}$), se tiene que los estados involucrados en las resonancias medidas en STM-ESR para Fe en MgO son $|0\rangle$ y $|1\rangle$.

En la tabla 1 y 2 se muestran los valores de expectación de los operadores L_z y S_z respectivamente, para los primeros 5 autoestados del sistema. Para valores de $\lambda = 0$ el valor de $\langle L_z \rangle$

		$\langle L_z \rangle$				
$\lambda (meV)$	$B_{ext} (T)$	$ 0\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$
0	0	0	0	0	0	0
35	0	0	0	1	-1	0
35	0,1	1,51	-1,51	1	-1	0
35	5	1,52	-1,50	0,98	-1,03	0

Tabla 1: Valores de expectación del operador L_z para los primeros 5 autoestados del sistema Fe en MgO. $U = 5 \text{ eV}$ y $\theta = 90^\circ$.

		$\langle S_z \rangle$				
$\lambda (meV)$	$B_{ext} (T)$	$ 0\rangle$	$ 1\rangle$	$ 2\rangle$	$ 3\rangle$	$ 4\rangle$
0	0	-2	2	-1	1	0
35	0	0	0	-1	1	0
35	0,1	-2	2	-1	1	0
35	5	-2	2	-1	1	0

Tabla 2: Valores de expectación del operador S_z para los primeros 5 autoestados del sistema Fe en MgO. $U = 5 \text{ eV}$ y $\theta = 90^\circ$.

es nulo, valor predicho por cálculos teóricos [85] [46]. Por otro lado los valores de expectación de $\langle S_z \rangle$ cuando λ es nulo indican un Hamiltoniano separable en la componente off-plane de spin electrónico (\hat{S}_z y \hat{H} comutan). A medida que aumenta λ , inmediatamente $\langle S_z \rangle$ es nulo para el estado fundamental y primer excitado, indicando que estos autoestados son combinación lineal de estados $|S_z = \pm 2\rangle$. $\langle S_z \rangle$ para los restantes estados no sufre cambios importantes. En cuanto a $\langle L_z \rangle$, a medida que λ aumenta permanece nulo, exceptuando los estados $|2\rangle$ y $|3\rangle$. En cuanto el campo externo se enciende inmediatamente se levanta la degeneración de los estados (ver figura 5) y los valores de $\langle S_z \rangle$ y $\langle L_z \rangle$ se mantienen constantes.

Por último, el estado fundamental y primer excitado no son degenerados para un $\lambda \neq 0$ y a campo nulo. En la figura 6 se muestra el valor de la diferencia de energía entre estos 2 estados (Δ). Se puede observar que a medida que λ aumenta también lo hace Δ , pero disminuye al incrementar U . Un sistema con fuerte acoplamiento spin-órbita facilitaría la detección directa de Δ a campo nulo. La linea vertical trazada indica el valor $\lambda = 35 \text{ meV}$ correspondiente al utilizado para el Fe en esta tesis, donde $\Delta = 47,11 \text{ MHz}$. En este punto, los valores de Δ para $U = 2,5 \text{ eV}$ y $U = 10 \text{ eV}$ [85] son del mismo orden.

Si bien los valores experimentales del gap (Δ) no se han obtenido experimentalmente aún, principalmente debido a las bajas temperaturas ($T < 2 \text{ mK}$) que son necesarias para medirlo. Los valores teóricos que hemos obtenido son del mismo orden que los calculados previamente en [85], [86] y [46]. En estos trabajos se calcula Δ mediante la teoría de “ligan-field” [46] ó un método combinando DFT y Wannier [85] similar al utilizado en esta tesis. Debido a que el valor de Δ aumenta conforme aumenta el acoplamiento spin-órbita, se podrían utilizar átomos más pesados y con mayor acoplamiento spin-órbita, como los del período 5 o 6 de la tabla periódica de los elementos, para tener un gap más grande.

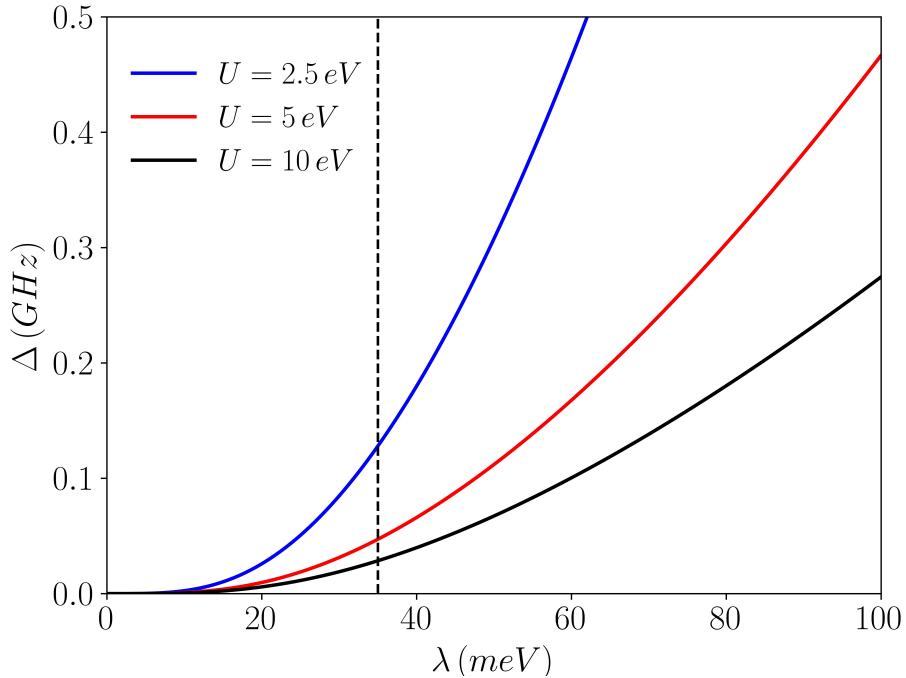


Figura 6: Diferencia de energía entre el estado fundamental y primer estado excitado para el Fe. Distintos valores de U son utilizados y el campo externo es nulo. Línea trazada vertical indica el punto $\lambda = 35 \text{ meV}$.

2.1.2. Ti en MgO

A diferencia de otros átomos magnéticos, el Ti es capaz de capturar átomos de hidrógeno presentes en la cámara de ultra-alto vacío. La hibridación del orbital s del H con el orbital d del Ti termina con la transferencia de un electrón desde el Ti al H. Finalmente, en los orbitales $3d$ del Ti queda un sólo electrón y, por lo tanto, el sistema tiene spin electrónico $1/2$, [48] [52] lo que resulta compatible con la mayoría de los resultados experimentales. Esto va a ser discutido en detalle en el capítulo 3, pero queda claro que en el Hamiltoniano (9) no es necesario considerar el término de repulsión electrónica. El efecto del campo cristalino en el electrón que queda en los orbitales $3d$ del Ti puede describirse, como veremos en detalle mas adelante, mediante el siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{h}_{CF} = D L_z^2 + F (L_+^4 + L_-^4) \quad (28)$$

donde $D = -255 \text{ meV}$ y $F = 14 \text{ meV}$ son parámetros obtenidos mediante el estudio de la densidad de estados por medio de DFT y utilizando un ajuste entre los niveles energéticos [48], y $\lambda = 10 \text{ meV}$ [48].

En la figura 7 a) se muestra el espectro de energías de los 10 estados (un electrón en el orbital $3d$) para el Ti-H en MgO. Se observa de que manera, a medida que se varían los distintos parámetros, se separan los niveles energéticos y se levantan las degeneraciones. En la figura 7 b) se muestran los 2 primeros niveles, etiquetados por $|0\rangle$ y $|1\rangle$. A diferencia

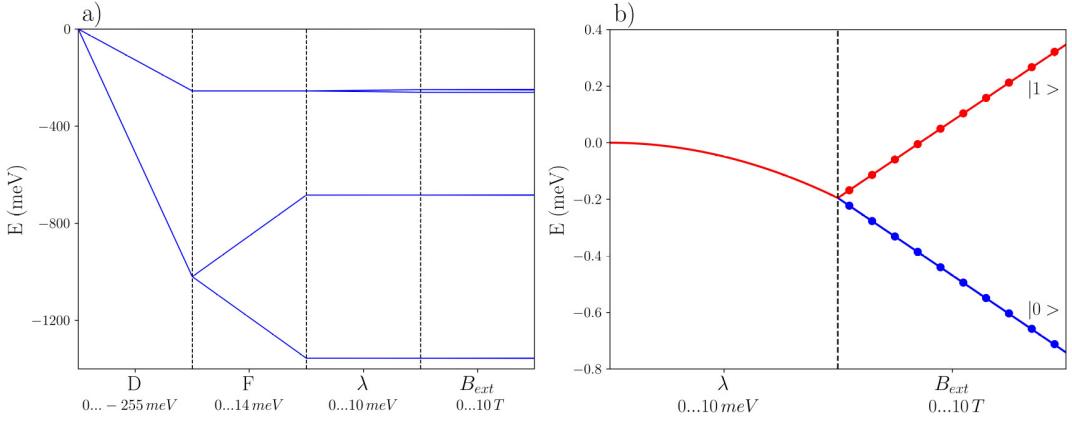


Figura 7: a) Energías de los 10 niveles del sistema Ti-H en MgO en función de los parámetros del Hamiltoniano. Cada zona de barrido indicada por la linea vertical trazada parte del valor cero del parámetro hasta los valores correspondientes indicados en el eje horizontal. Para la zona de B_{ext} se usa un campo completamente off-plane, $\theta = 90^\circ$. b) Primeros 2 niveles del sistema en función de λ y B_{ext} , se indica con un label $|i\rangle$ los nombres de los autoestados correspondientes. La diferencia entre $|0\rangle$ y el segundo estado excitado es de $\approx 163\text{ THz}$ a campo nulo. En b) corremos el cero del eje vertical en el punto antes de comenzar a barrer en λ (sumando una constante a la energía en a)).

		$\langle L_z \rangle$	
λ (meV)	B_{ext} (T)	$ 0\rangle$	$ 1\rangle$
0	0	0	0
10	0	0,06	-0,06
10	0,1	0,06	-0,06
10	10	0,05	-0,07

Tabla 3: Valores de expectación del operador L_z para los primeros 2 autoestados del sistema Ti-H en MgO con $\theta = 90^\circ$.

		$\langle S_z \rangle$	
λ (meV)	B_{ext} (T)	$ 0\rangle$	$ 1\rangle$
0	0	-0,5	0,5
10	0	-0,5	0,5
10	0,1	-0,5	0,5
10	10	-0,5	0,5

Tabla 4: Valores de expectación del operador S_z para los primeros 2 autoestados del sistema Ti-H en MgO con $\theta = 90^\circ$.

del Fe, sólo cuando se enciende un campo magnético externo (B_{ext}) la degeneración de los mismos se rompe. En las tablas 3 y 4 se muestran los valores de $\langle L_z \rangle$ y $\langle S_z \rangle$ respectivamente para algunos valores de λ y B_{ext} . Para $\langle L_z \rangle$ los cambios ocurren cuando λ deja de ser nulo. En cuanto a $\langle S_z \rangle$ permanece constante y no sufre cambios, ya que el sistema tiene un sólo electrón y es de spin 1/2. Por último cabe aclarar que la diferencia de energía a campo nulo entre el primer y segundo doblete es de 163 THz. Esto son 4 órdenes de magnitud mayores que las frecuencias de resonancias medidas experimentalmente en los experimentos de ESR con Ti [30]. Por lo tanto, el Ti puede ser considerado como un sistema de dos niveles (TLS).

2.2. Modelo Efectivo de Spin (MES)

Se puede modelar también al sistema mediante un modelo efectivo de spin (MES), donde los estados y niveles energéticos están descriptos por el operador de spin atómico y el espacio de Hilbert es de dimensión $(2S + 1)$. El Hamiltoniano MES es útil a la hora de describir los estados y las energías del sistema, ya que la descripción de los mismos resulta más simple que utilizando el Hamiltoniano MEMO. El Hamiltoniano MES permite, la mayoría de las veces, obtener expresiones analíticas que permiten una descripción clara y concisa de los fenómenos físicos estudiados. Los Hamiltonianos MES que se utilizarán en la presente tesis tienen la forma

$$\hat{H}_{ef} = -D_2 \hat{S}_z^2 + D_4 \hat{S}_z^4 - f(\hat{S}_+^4 + \hat{S}_-^4) + \mu_B g^z B_T^z \hat{S}_z + \mu_B g^x B_T^x \hat{S}_x, \quad (29)$$

donde los términos que contienen los parámetros D_2, D_4 y f , son llamados términos anisotrópicos de ión (“single-ion anisotropy terms”). Estos parámetros dependen de los términos del campo cristalino y el acoplamiento spin-órbita del Hamiltoniano MEMO (9), y no del campo magnético de la punta polarizada ni del campo externo. g^z y g^x son los factores giromagnéticos del sistema, y \vec{B}_T es el campo magnético efectivo total dado por

$$\vec{B}_T = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{tip}, \quad (30)$$

donde el primer término es el campo magnético externo del sistema

$$\vec{B}_{ext} = B_{ext} (\cos(\theta), 0, \sin(\theta)), \quad (31)$$

con B_{ext} el módulo del campo y θ el ángulo con respecto a la horizontal (dirección in-plane), como se puede observar en la figura 4. El segundo término de \vec{B}_T corresponde al campo generado por la punta polarizada del STM

$$\vec{B}_{tip} = \vec{B}_{dip} + \vec{B}_{exc}, \quad (32)$$

donde \vec{B}_{dip} está dado por la expresión (22), y \vec{B}_{exc} dado por

$$\vec{B}_{exc} = \frac{J_{exc}(z)}{\mu_B} \langle S_{tip} \rangle \hat{n}_T^*, \quad (33)$$

donde $J_{exc}(z)$ viene dado por la ecuación (19), $\langle S_{tip} \rangle = 2$ y

$$\hat{n}_T^* = \left(\frac{\cos(\theta + \eta)}{g^x}, 0, \frac{\sin(\theta + \eta)}{g^z} \right). \quad (34)$$

2.2.1. Ajuste de los parámetros del Modelo Efectivo de Spin

Para el caso del Ti, el Hamiltoniano (29) es una matriz 2×2 correspondiente a un sistema de 2 niveles

$$\mathbb{H}_{ef} = \frac{\mu_B}{2} \begin{pmatrix} g^z B_T^z & g^x B_T^x \\ g^x B_T^x & -g^z B_T^z \end{pmatrix}, \quad (35)$$

cuyos autovalores son

$$\begin{aligned} E_{|0\rangle} &= -\frac{\mu_B}{2} \sqrt{(g^z B_T^z)^2 + (g^x B_T^x)^2}, \\ E_{|1\rangle} &= \frac{\mu_B}{2} \sqrt{(g^z B_T^z)^2 + (g^x B_T^x)^2}. \end{aligned} \quad (36)$$

luego la frecuencia de resonancia dada por la diferencia de energía del doblete de mas baja energía se puede escribir como:

$$\Delta_0 = E_{|1\rangle} - E_{|0\rangle} = \mu_B \sqrt{(g^z B_T^z)^2 + (g^x B_T^x)^2}. \quad (37)$$

Para ajustar los parámetros g^z y g^x se aplica un campo externo solamente en la dirección off-plane o in-plane respectivamente, obteniéndose

$$g^i = \frac{\Delta_0^*}{\mu_B B_T^i}, \quad (38)$$

donde $i = x, z$ y Δ_0^* es la diferencia de energía del sistema de dos niveles obtenida por el Hamiltoniano MEMO (9). La ecuación (38) se obtuvo utilizando la ecuación (37) e igualando $\Delta_0 = \Delta_0^*$. De esta manera g^i se obtuvo pidiendo que las energías de \mathbb{H}_{ef} (ecuación (35)) coincidan con las del Hamiltoniano (9).

Para el caso del Fe esto es mas complejo, el Hamiltoniano (29) es una matriz 5×5 correspondiente al espacio de spin total $S = 2$. Resolviendo para el caso de $B_T^x = 0$, las energías del sistema serán

$$\begin{aligned} E_{|4\rangle} &= 0, \\ E_{|3\rangle} &= -D_2 + D_4 + g^z \mu_B B_T^z, \\ E_{|2\rangle} &= -D_2 + D_4 - g^z \mu_B B_T^z, \\ E_{|1\rangle} &= -4D_2 + 16D_4 + \sqrt{(24f)^2 + (2g^z \mu_B B_T^z)^2}, \\ E_{|0\rangle} &= -4D_2 + 16D_4 - \sqrt{(24f)^2 + (2g^z \mu_B B_T^z)^2}, \end{aligned} \quad (39)$$

y los autovectores

$$\begin{aligned}
|0\rangle &= C_1^0 |S_z = 2\rangle + C_2^0 |S_z = -2\rangle , \\
|1\rangle &= C_1^1 |S_z = 2\rangle + C_2^1 |S_z = -2\rangle , \\
|2\rangle &= |S_z = -1\rangle , \\
|3\rangle &= |S_z = 1\rangle , \\
|4\rangle &= |S_z = 0\rangle ,
\end{aligned} \tag{40}$$

donde $\{|S_z = i\rangle\}$ son los autoestados de \hat{S}_z para $S = 2$ y C_i^0 y C_i^1 son amplitudes de probabilidad que pueden ser calculados numéricamente. Por simplicidad, para los ajustes se toma $\vec{B}_{tip} = 0$. Se comenzó el ajuste con un campo externo nulo por lo tanto los parámetros anisotrópicos de ión

$$\begin{aligned}
D_2 &= \frac{30\Delta_3 - 2\Delta_1 - \Delta_0}{24} , \\
D_4 &= \frac{6\Delta_3 - \Delta_0 - 2\Delta_1}{24} , \\
f &= \frac{\Delta_0}{48} .
\end{aligned} \tag{41}$$

donde

$$\begin{aligned}
\Delta_0 &= E_{|1\rangle} - E_{|0\rangle} , \\
\Delta_1 &= E_{|2\rangle} - E_{|1\rangle} , \\
\Delta_2 &= E_{|3\rangle} - E_{|2\rangle} , \\
\Delta_3 &= E_{|4\rangle} - E_{|3\rangle} .
\end{aligned} \tag{42}$$

Estas diferencias de energía se obtienen igualandolas con las mismas energías del Hamiltoniano MEMO (9). De esta manera se logró determinar los parámetros anisotrópicos de ión mediante las ecuaciones (41) y (42). Para determinar el factor g^z , se aplicó un campo externo completamente off-plane obteniendo

$$g^z = \frac{\sqrt{(\frac{\Delta_0}{2})^2 - (24f)^2}}{2\mu_B B_T^z} . \tag{43}$$

donde $\Delta_0 = E_{|1\rangle} - E_{|0\rangle}$ del Hamiltoniano MEMO (9) pero tomando un campo externo completamente off-plane. También se tiene que

$$g^z = \frac{\Delta_2}{2\mu_B B_T^z} , \tag{44}$$

luego, se observó que los factores g^z obtenidos por medio de las ecuaciones (43) y (44) son levemente distintos. Por lo tanto se tomó el valor de g^z obtenido por la ecuación (43), ya que el mismo es ajustado en base al doblete de mas baja energía y es el que mayormente interviene en el experimento de STM-ESR. Por último queda ajustar el factor g^x . Para obtenerlo, se aplicó un campo externo completamente in-plane y la matriz resultante del Hamiltoniano (29) no es analíticamente diagonalizable y, debido a esto se aplicó teoría de perturbaciones a segundo orden sobre el campo B_T^x

$$E_{|0\rangle}^{(2)} = E_{|0\rangle}^{(0)} + \mu_B g^x B_T^x \langle 0 | \hat{S}_x | 0 \rangle + (\mu_B g^x B_T^x)^2 \sum_{i \neq 0}^4 \frac{|\langle 0 | \hat{S}_x | i \rangle|^2}{E_{|0\rangle}^{(0)} - E_{|i\rangle}^{(0)}}, \quad (45)$$

de la misma manera se perturbó la energía del estado fundamental para el Hamiltoniano MEMO (9). Se tiene que $\langle 0 | \hat{L}_x + g \hat{S}_x | 0 \rangle = 0$, si se considera un campo externo off-plane nulo y ningún campo de la punta para el Hamiltoniano MEMO (9), y que $\langle 0 | \hat{S}_x | 0 \rangle = 0$ para los autoestados sin perturbar del Hamiltoniano (29). Igualando la energía fundamental a segundo orden dada por (45) con la del Hamiltoniano (9) como condición a cumplir por g^x , se obtuvo

$$(g^x)^2 \sum_{i \neq 0}^4 \frac{|\langle 0 | \hat{S}_x | i \rangle|^2}{E_{|0\rangle}^{(0)} - E_{|i\rangle}^{(0)}} = I_{|0\rangle}, \quad (46)$$

donde

$$I_{|0\rangle} = \sum_{i \neq 0}^4 \frac{|\langle 0 | \hat{L}_x + g \hat{S}_x | i \rangle|^2}{E_{|0\rangle}^{(0)*} - E_{|i\rangle}^{(0)*}}, \quad (47)$$

y $E_{|i\rangle}^{(0)*}$ son las energías del Hamiltoniano (29) para el autoestado $|i\rangle$ en ausencia de campo externo y campo de la punta. La ecuación (46) puede escribirse

$$\sum_{i \neq 0}^4 \frac{|\langle 0 | \hat{S}_x | i \rangle|^2}{E_{|0\rangle}^{(0)} - E_{|i\rangle}^{(0)}} = \frac{|\langle 0 | \hat{S}_x | 2 \rangle|^2}{E_{|0\rangle}^{(0)} - E_{|2\rangle}^{(0)}} + \frac{|\langle 0 | \hat{S}_x | 3 \rangle|^2}{E_{|0\rangle}^{(0)} - E_{|3\rangle}^{(0)}} = \frac{1}{E_{|0\rangle}^{(0)} - E_{|2\rangle}^{(0)}}, \quad (48)$$

donde se usó que

$$|\langle 0 | \hat{S}_x | 2 \rangle|^2 = |\langle 0 | \hat{S}_x | 3 \rangle|^2 = \frac{1}{2},$$

y

$$E_{|0\rangle}^{(0)} - E_{|2\rangle}^{(0)} = E_{|0\rangle}^{(0)} - E_{|3\rangle}^{(0)},$$

en ausencia de campo externo. A su vez se obtuvo que

$$E_{|0\rangle}^{(0)} - E_{|2\rangle}^{(0)} = -3 D_2 + 15 D_4 - 24 f, \quad (49)$$

luego la ecuación (46) se puede reescribir

$$g^x = \sqrt{I_{|0\rangle} (-3D_2 + 15D_4 - 24f)} . \quad (50)$$

En la Tabla 5 se muestran los valores de los parámetros del Hamiltoniano (29) que se obtuvieron ajustando las energías del MEMO (9).

Átomo		
	Fe	Ti
D_2 (meV)	4,860	0
D_4 (meV)	0,231	0
f (neV)	4,059	0
g^x	1,994	1,981
g^z	2,757	1,880

Tabla 5: Valores de los parámetros del MES ajustados en base al modelo MEMO para los átomos de Fe y Ti.

En el inset de la figura 5 se muestra de que manera el modelo MES (Puntos de colores), para el caso del Fe, se ajusta a las energías del MEMO del mismo sistema (lineas continuas). Se observa una excelente coincidencia para los 2 primeros niveles. Es importante mencionar que el ajuste falla ligeramente para los niveles $|2\rangle$ y $|3\rangle$ (no visible en la figura 5, pero con errores de $\approx 0,02$ meV) debido a que requerimos de un tensor g con mas componentes ademas de las de g^x y g^z (incluir cantidades del tipo g_{ij}) para un mejor ajuste. Ya que la física en la que estamos interesados esta muy bien descripta por los primeros dos niveles, esto no sera un problema en nuestros cálculos. En el caso de Fe con campo magnético externo y campo de la punta nulos, tenemos un “splitting” a campo nulo (ZFS con sus siglas en inglés), como se observa en la figura 6. Este ZFS proviene del término f del modelo MES, ecuación (29). Debido a esto, los dos primeros niveles son una combinación lineal de estados $S_z = \pm 2$ (estados $|+\rangle$ y $|-\rangle$).

Por último, en la figura 7 se muestra como el modelo MES (puntos de colores), para el Ti, coincide muy bien con el MEMO. En este caso el ajuste es perfecto, ya que basta con solo considerar g^x y g^z como parámetros de ajuste. Como se muestra en la tabla 5, los términos anisotrópicos de ión son nulos debido a que el subespacio de mas baja energía es de spin 1/2 [48].

2.3. Mecanismo de Transiciones en el STM-ESR

Como se mencionó en la introducción de esta tesis, Baumann et. al. [25] explican mediante el mecanismo piezoelectrónico (PEM), de que manera el potencial RF de la punta del STM produce resonancia de spin en el átomo. El campo produce un movimiento al átomo y modifica los parámetros del campo ligante, produciendo así un Hamiltoniano que depende del tiempo y produce evoluciones coherentes del spin atómico. Luego, en [47] consideran que el potencial eléctrico RF de la punta produce oscilaciones alrededor de la posición de equilibrio del átomo.

Esta oscilación tiene una amplitud δz , que depende del campo eléctrico aplicado, como se observa en la figura 4. Dichas oscilaciones son modeladas considerando que la fuerza producida por el campo eléctrico, $E(t) = V(t)/z$, sobre una carga q , dada por

$$F_E = q E(t), \quad (51)$$

es compensada por la fuerza elástica, F_k , que pretende restaurar el sistema a su posición de equilibrio. Ésta fuerza de restauración está dada por

$$F_k = k \delta z, \quad (52)$$

donde k es una constante elástica que modela la respuesta de la superficie al movimiento del átomo y se calcula utilizando DFT. El procedimiento consiste en variar la distancia átomo-oxígeno y calcular la energía total en función de esta distancia, luego modelar dicha curva asumiendo que la energía total depende de manera cuadrática con la distancia. De esta manera, igualando las dos fuerzas, considerando que $z = d_{tip} - \delta z$ y tomando la convención de signo en el cual un potencial positivo implica un desplazamiento hacia arriba del átomo, obtenemos

$$\delta z^2 - d_{tip} \delta z + \frac{q V(t)}{k} = 0. \quad (53)$$

Considerando desplazamientos pequeños, se puede despreciar el término a segundo orden en δz

$$\delta z(t) \approx \frac{q V(t)}{k d_{tip}}, \quad (54)$$

donde $V(t) = V_{dc} + V_{rf}(t)$ quedando, finalmente

$$\delta z(t) \approx \frac{q V_{dc}}{k d_{tip}} + \frac{q V_{rf}(t)}{k d_{tip}} = \delta z_{dc} + \delta z_{rf}(t). \quad (55)$$

Los desplazamientos piezoelectrónico dados por la ecuación (55) modulan los parámetros en el Hamiltoniano MEMO, como se puede observar claramente en la ecuación (9). Considerando una modulación a primer orden con δz obtenemos:

$$\begin{aligned} F(t) &\approx F_{eq} + \frac{dF}{dz} \bigg|_{z_{eq}} \delta z(t), \\ D(t) &\approx D_{eq} + \frac{dD}{dz} \bigg|_{z_{eq}} \delta z(t), \end{aligned} \quad (56)$$

donde F_{eq} y D_{eq} son los valores de D y F respectivamente, cuando no existen campo eléctricos

del STM aplicados al átomo, z_{eq} es la posición del equilibrio del átomo en el cristal y $\frac{dF}{dz} \Big|_{z_{eq}}$ y $\frac{dD}{dz} \Big|_{z_{eq}}$ son determinados por medio de DFT expresando los parámetros D y F en función de la distancia Fe-O y calculando así las derivadas primeras de las mismas. La modulación ocurrirá también en los términos de campo de intercambio y campo dipolar, a través de la distancia átomo-punta, z . Para el intercambio la dependencia será proporcional a e^{-z/l_0} y para el dipolar será proporcional a $1/z^3$. Ésta modulación de los parámetros también se verá reflejada en el modelo MES. Considerando aquí también solo términos a primer orden en δz ;

$$\begin{aligned}
 D_2(t) &= D_{2_{eq}} + \alpha_{D_2} \delta z(t) \\
 D_4(t) &= D_{4_{eq}} + \alpha_{D_4} \delta z(t) \\
 f(t) &= f_{eq} + \alpha_f \delta z(t) \\
 g^x(t) &= g_{eq}^x + \alpha_{g^x} \delta z(t) \\
 g^z(t) &= g_{eq}^z + \alpha_{g^z} \delta z(t),
 \end{aligned} \tag{57}$$

donde

$$\alpha_X = \left(\frac{dX}{dF} \frac{dF}{dz} \Big|_{z_{eq}} + \frac{dX}{dD} \frac{dD}{dz} \Big|_{z_{eq}} \right), \tag{58}$$

las constantes X_{eq} corresponden al caso sin campo eléctrico de la punta aplicada al átomo (ver tabla 5) y z_{eq} es la posición de equilibrio del átomo sobre el cristal. Los términos de campo de intercambio y dipolar se modularán, no solo por la modulación de los factores g^i , sino que también por medio de su dependencia explícita con la distancia. En la Tabla 6 se muestran los valores que se utilizarán. Los valores k , $\frac{dF}{dz} \Big|_{z_{eq}}$ y $\frac{dD}{dz} \Big|_{z_{eq}}$ fueron determinados mediante DFT [47] [48]. Mientras que los valores de α_X fueron determinados mediante ajuste con el Hamiltoniano MEMO (9). Para obtener los parámetros del Hamiltoniano (29), se expresaron en función de los parámetros del campo cristalino D y F . Posteriormente, se determinaron las derivadas primeras de estos parámetros, $\frac{dX}{dF}$ y $\frac{dX}{dD}$, las cuales se evaluaron utilizando los valores de D y F correspondientes a cada sistema, específicamente para Fe y Ti hidrogenado. Debido a estas oscilaciones, el campo cristalino y la distancia átomo-punta resultan alterados, produciendo una modulación en el Hamiltoniano (tanto del MEMO ecuación (9), como del MES ecuación (29)). Podemos expandir el Hamiltoniano mediante la serie de Taylor, de la siguiente forma [47]

$$\hat{H} \approx \hat{H}_0 + \frac{\partial \hat{H}}{\partial z} \Big|_{z_{eq}} \delta z(t), \tag{59}$$

donde el primer término \hat{H}_0 es el Hamiltoniano del sistema sin perturbar con el campo eléctrico

		Átomo	
		Fe	Ti
$q (e^-)$		2	1
$k (eV/nm^2)$		600	290
$\frac{dF}{dz} \Big _{z_{eq}}$	(meV/nm)	280	-60
$\frac{dD}{dz} \Big _{z_{eq}}$	(meV/nm)	≈ 0	1880
$\alpha_{D_2} (meV/nm)$	127,125	0	
$\alpha_{D_4} (meV/nm)$	13,472	0	
$\alpha_f (neV/nm)$	-181,588	0	
$\alpha_{g^x} (1/nm)$	-0,358	-0,124	
$\alpha_{g^z} (1/nm)$	9,059	-0,518	

Tabla 6: Valores de la modulación ajustados en base al modelo MEMO para los átomos de Fe y Ti. Los valores DFT fueron obtenidos de [48].

de la punta y el segundo tiene una dependencia temporal. La derivada está evaluada en $z = z_{eq} = d_{tip}$, que es la distancia átomo-punta cuando no hay campo eléctrico aplicado. Las energías de \hat{H}_0 determinan el espectro de excitaciones posibles del sistema, y sus autoestados indican los estados a los que el sistema puede transicionar. Para los experimentos de STM-ESR, al sistema se lo excita con una frecuencia ν_{ij} igual a la diferencia de energía entre los autoestados $|i\rangle$ y $|j\rangle$ de \hat{H}_0 . Habrán transiciones entre estos dos estados siempre que los elementos de matriz

$$\left\langle i \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial z} \Big|_{z_{eq}} \right| j \right\rangle \neq 0. \quad (60)$$

Denominaremos a estos elementos de matriz, fuerza de Rabi:

$$F_{i,j} = \left\langle i \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial z} \Big|_{z_{eq}} \right| j \right\rangle, \quad (61)$$

usando esto, la frecuencia de Rabi se puede escribir de la siguiente manera

$$\Omega_{i,j} = F_{i,j} \delta z_{rf} = \left\langle i \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial z} \Big|_{z_{eq}} \right| j \right\rangle \frac{q V_{rf}}{k d_{tip}}, \quad (62)$$

donde consideramos un voltaje con dependencia sinusoidal

$$V(t) = V_{rf} \sin(\omega t), \quad (63)$$

donde $f = 2\pi\omega$ es la frecuencia del pulso y V_{rf} es la amplitud del mismo. De esta forma, cuando la frecuencia es $f = \nu_{i,j}$ y la fuerza de Rabi $F_{i,j} \neq 0$, ocurrirán transiciones entre los autoestados $|i\rangle$ y $|j\rangle$ del sistema.

Es necesario aclarar que, si se aplica un pulso electrostático dado por V_{dc} , se produce un estiramiento δz_{dc} , dado por la ecuación (55), y debido a este desplazamiento se considera $z = d_{tip} - \delta z_{dc}$ en \hat{H}_0 de la ecuación (59). Consideraremos que el efecto neto de aplicar un

campo electrostático (V_{dc}), es el de modular el espectro y autoestados del sistema pero no realizar transiciones en el sistema. El responsable de realizar dichas transiciones es el pulso RF dado por la ecuación (63).

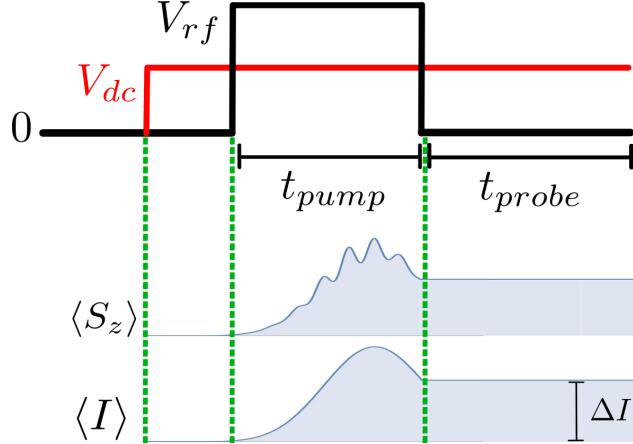


Figura 8: Mecanismo Pump-Probe: se aplica un pulso RF de módulo V_{rf} durante un tiempo t_{pump} y luego se apaga durante un tiempo t_{probe} en donde se mide la corriente túnel y se la promedia durante dicho tiempo [65]. Durante todo el tiempo del experimento se tiene un potencial electrostático V_{dc} aplicado.

En la figura 8 se observa el mecanismo de medición de la corriente túnel "Pump-Probe"[65] [87]. Este mecanismo consiste en aplicar un pulso RF de amplitud V_{rf} durante un tiempo t_{pump} , luego apagarlo y medir la diferencia en la corriente túnel antes y después del pulso (ΔI). Durante la medición, se aplica un potencial V_{dc} para producir una corriente de túnel inicial. Cuando el pulso RF es aplicado el spin del átomo en la superficie cambia ($\langle S_z \rangle$, ver figura 8), modificando la magnetoresistencia y, por ende, variando la corriente túnel. Por lo tanto, se tiene que $\Delta I \propto \langle S_z \rangle$. Este circuito se aplica a través de la punta y la muestra en estudio, como se indica en la figura 4. También se utilizan otros esquemas de pulso, como el de onda continua ("continuous wave" o CW, en inglés) [25]. Aquí, el pulso RF se aplica durante todo el tiempo que dura el experimento ($t_{probe} = 0$). Cabe aclarar que en ESR-STM las mediciones son promedios obtenidos mediante la repetición del experimento. Es decir, se inicializa y prepara el sistema bajo las mismas condiciones repetidas veces, obteniendo así un promedio de la diferencia en la corriente túnel. En el caso de resonancia de espín (ESR-STM), la frecuencia del pulso RF es igual a la diferencia de energía entre los estados que se desean transicionar.

La corriente túnel en función de la frecuencia, que es medida bajo el esquema CW, depende de dos contribuciones principales: a) La llamada detección DC, que da una corriente con forma de una Lorenziana. La misma es proporcional al potencial eléctrico DC y a la diferencia entre la componente off-plane del spin del átomo inicial y final (el estado final es un estado estacionario [87] [24]). b) La correspondiente a la detección "homodyne" en la cual depende de la amplitud del potencial eléctrico RF y es producto de la contribución in-plane, tanto del spin de la punta como el spin del átomo. La forma de la corriente túnel en función de la frecuencia

aquí, es una Lorenziana asimétrica alrededor de la frecuencia de resonancia. En ambos tipos de detección el pico de la corriente túnel depende de la frecuencia de Rabi, del tiempo de relajación (T_1) y del tiempo de decoherencia (T_2). En el esquema CW el tiempo de aplicación del pulso suelen ser muy largos comparados con T_1 y T_2 , a fin de obtener un estado estacionario en la dinámica [24]. El esquema “Pump-Probe” suele utilizarse para medir de manera experimental el tiempo de relajación del sistema, T_1 . Combinando ambos esquemas, “Pump-Probe” y CW, es posible determinar la frecuencia de Rabi de manera experimental [87] [32].

2.3.1. Otros Mecanismos Posibles en Experimentos STM-ESR

Cabe aclarar que el mecanismo PEM no es el único posible. Varios mecanismos fueron postulados a lo largo del tiempo para explicar los experimentos STM-ESR y de que manera la corriente de electrones, desde la punta al átomo, produce resonancias de spin atómico. En el trabajo [32] se detallan todos los mecanismos propuestos y se los discute a cada uno. Entre ellos se encuentra el PEM, descripto en esta tesis. Como otros posibles mecanismos se encuentran:

1. Un acoplamiento del spin atómico al campo magnético ac inducido por la corriente ac del potencial rf del STM. La corriente túnel al ser de tipo alterna induce un campo magnético que se acopla al spin atómico. Las contribuciones de éste mecanismo es estimada y resulta ser pequeño y por lo tanto es despreciable, debido a las bajas corrientes de túnel ($< 1 \text{ pA}$) utilizadas en los experimentos [33], [87], [26], [27], [52].
2. Una resonancia de spin atómica mediada por un acople tipo spin-torque [88]. Los electrones de la corriente polarizada del STM interactúan con los del átomo produciendo así un cambio en la dirección del spin de éstos últimos. Éste mecanismo, de existir, no depende de la distancia de la punta al átomo y debe ser proporcional a la variación de la corriente túnel del STM. Esto no es compatible con las observaciones experimentales.
3. Un mecanismo que sea puramente producido por el potencial rf en el cual los electrones polarizados de la corriente túnel interactúan por medio del acople de intercambio con el momento magnético del átomo depositado en la superficie [89]. Éste mecanismo es descartado ya que no logra explicar ESR en sistemas con spin semi-entero como el caso del Ti-H.
4. Una modulación de la densidad de estados producida por la precesión del spin atómico mediado por un acoplamiento spin-órbita [90]. Éste mecanismo debería existir incluso si la punta del STM no es polarizada, pero experimentalmente no se logró medir ESR para puntas de estas características. Este mecanismo quedaría descartado.

En la presente tesis se utilizará y discutirá el modelo PEM. Esto implica considerar modulaciones del campo cristalino del átomo, de su factor g, de interacción de intercambio y del campo

dipolar.

3. Control del Spin Electrónico através de la Modulación del Factor Giromagnético

En este capítulo de la tesis mostramos en detalle uno de los mecanismos menos estudiados hasta el momento. El factor giromagnético de un átomo no es independiente del entorno. El desplazamiento del átomo inducido por el campo eléctrico de la punta modula el factor g del átomo que se encuentra debajo, ecuación (57). Si bien esto es cierto para cualquier átomo que se utilice durante el experimento, aquí haremos foco en el Ti hidrogenado. En primer lugar utilizando el modelo MEMO (ver ecuación (9)), obtendremos una expresión analítica que permite calcular los factores g^x y g^z en función de los parámetros del campo cristalino D y F , y el acoplamiento spin-órbita, λ . Dichas expresiones analíticas para g^x y g^z serán comparadas con los valores que se obtienen numéricamente utilizando el modelo MES (ver ecuación (29)), y DFT [48]. Las expresiones mencionadas arriba, nos permiten entender de que manera el acoplamiento spin-órbita λ produce la anisotropía del factor g . En segundo lugar se mostrará un modelo para determinar de manera analítica y sin el campo de la punta presente, la frecuencia de Rabi del sistema, luego se comparará con los valores obtenidos numéricamente del modelo MEMO y MES. Por último se incluirá el campo de la punta y se comparará la frecuencia de Rabi para este caso con los obtenidos de manera experimental.

3.1. Expresiones analíticas del factor g

En el TiH en MgO el Hamiltoniano MEMO es un Hamiltoniano para un electrón. En la figura 9, la densidad de estados obtenida usando teoría del funcional densidad (DFT) predice una fuerte hibridación entre el orbital d_{z^2} del Ti y el orbital $1s$ del H. Como resultado, el d_{z^2} y el $1s$ están separados energéticamente y juntos contienen 2 electrones. El siguiente orbital ocupado por 1 electrón es $d_{x^2-y^2}$ [48], luego le sigue d_{xy} que está vacío. Por último, y degenerados, están d_{xz} y d_{yz} . En definitiva el Hamiltoniano, ecuación (9), con $L_z = \pm 1, \pm 2$ describe los cuatro orbitales $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} , d_{xz} y d_{yz} .

Para los dos primeros niveles de mas baja energía de nuestro sistema, $|0\rangle$ y $|1\rangle$ (ver figura 7), es suficiente considerar el orbital $d_{x^2-z^2}$ descripto por $L_z = \pm 2$. Ahora es posible determinar g^z utilizando un campo externo puramente en la dirección off-plane, B_z . El término spin-órbita en este subespacio actúa únicamente através del término $\hat{S}_z \hat{L}_z$ (esta aproximación es válida ya que $|D| \gg \lambda$, despreciando así el acoplamiento spin-órbita con los estados $L_z = \pm 1$), por lo tanto \hat{S}_z conmuta con el Hamiltoniano y es una cantidad conservada. El Hamiltoniano correspondiente al subespacio para cada valor de $S_z = \pm 1/2$ está dado por

$$\mathbb{H}_{S_z}(B_z) = \begin{pmatrix} -4|D| - \lambda S_z L_z + \Delta_-(B_z) & 24F \\ 24F & -4|D| + \lambda S_z L_z + \Delta_+(B_z) \end{pmatrix}, \quad (64)$$

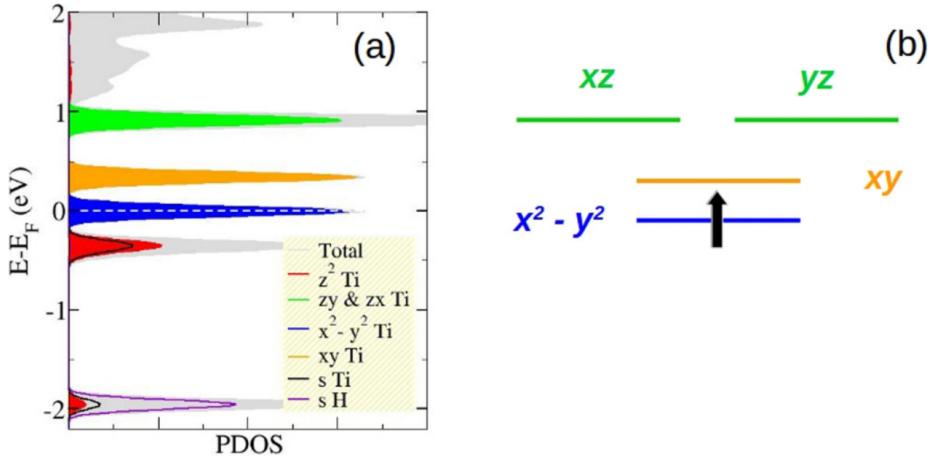


Figura 9: (a) Cálculos DFT para la densidad de estados spin-no polarizada proyectada sobre los orbitales d y s del Ti y el orbital s del H. La sombra gris muestra la densidad de estados total. (b) esquema de los niveles de energía [48].

donde $\Delta_{\pm}(B_z) = \mu_B B_z (g S_z \pm L_z)$ con $L_z = 2$ y $S_z = \pm 1/2$. Este Hamiltoniano puede ser reescrito de la siguiente manera [48]

$$\mathbb{H}_{S_z}(B_z) = g \mu_B B_z S_z + \vec{h}(S_z) \cdot \vec{\sigma}, \quad (65)$$

donde

$$\vec{h}(S_z) = [24 F, 0, -L_z (\mu_B B_z + S_z \lambda)], \quad (66)$$

por lo tanto tenemos que las energías para este subespacio están dadas por

$$E^{(\pm)}(S_z) = -4 |D| + g \mu_B B_z S_z \pm \sqrt{(24 F)^2 + L_z^2 (\mu_B B_z + S_z \lambda)^2}. \quad (67)$$

Expandimos en la serie de Taylor el estado fundamental de la energía $E^{(-)}$ alrededor de $B_z = 0$

$$E^{(-)} = E^{(0)} + \frac{dE^{(-)}}{dB_z} \bigg|_{B_z=0} B_z, \quad (68)$$

donde

$$E^{(0)} = -\sqrt{(24 F)^2 + \lambda^2}, \quad (69)$$

y

$$\frac{dE^{(-)}}{dB_z} \bigg|_{B_z=0} = \mu_B g S_z - \frac{4 \mu_B S_z \lambda}{\sqrt{(24 F)^2 + \lambda^2}}, \quad (70)$$

reemplazando las expresiones (69) y (70), en la ecuación (68), se obtiene

$$E^{(-)} = -\sqrt{(24F)^2 + \lambda^2} + (g + \delta g^z) \mu_B S_z B_z, \quad (71)$$

donde

$$g^z = g + \delta g^z = 2 - \frac{4\lambda}{\sqrt{(24F)^2 + \lambda^2}}. \quad (72)$$

Esta es la expresión analítica para g^z que depende de los parámetros del campo cristalino y el acoplamiento spin-órbita utilizado en el MEMO. Cabe destacar que no existen correcciones a mayor orden en δg^z provenientes del subespacio de $L_z = \pm 1$. Ésto puede confirmarse diagonalizando exactamente la ecuación (9) y comparándola con la ecuación (71).

Diagonalizando analíticamente el Hamiltoniano (9) se obtiene

$$\begin{aligned} E_{x^2-y^2} - E_{xy} &= 48F, \\ 2E_{xz} - E_{x^2-y^2} - E_{xy} &= 6|D|, \end{aligned} \quad (73)$$

utilizando la figura 9 a) para determinar las energías y las ecuaciones (73) se obtuvo $D = -255 \text{ meV}$ y $F = 14 \text{ meV}$. La expresión (72) puede reescribirse como

$$g^z = 2 - \frac{4}{\sqrt{(24\frac{F}{\lambda})^2 + 1}}. \quad (74)$$

Luego, utilizando el valor de g^z obtenido por medio de DFT ($g^z = 1,881$) [48], junto a la ecuación (74), se tiene que $\frac{F}{\lambda} = 1,4$. Por lo tanto, se obtuvo que $\lambda = 10 \text{ meV}$ que es el valor utilizado en esta tesis. Comparando con los valores dados por la base de datos de NIST [92], se tiene que (considerando Ti(III) y Ti(IV)) $\lambda_{nist} = [7,63 - 18,9] \text{ meV}$. Por lo tanto, el valor de $\lambda = 10 \text{ meV}$ obtenido se encuentra en ese intervalo.

El siguiente paso es obtener una expresión analítica para g^x utilizando el estado fundamental del Hamiltoniano (64). Para lograr esto, representamos el operador $(\mu_B B_x (\hat{L}_x + g \hat{S}_x))$ en la base de autoestados del Hamiltoniano (64) :

$$\begin{aligned} |\psi_-(\uparrow)\rangle &= \cos\frac{\alpha}{2} | -2, \uparrow \rangle - \sin\frac{\alpha}{2} | +2, \uparrow \rangle, \\ |\psi_-(\downarrow)\rangle &= \cos\frac{\alpha}{2} | +2, \downarrow \rangle - \sin\frac{\alpha}{2} | -2, \downarrow \rangle, \end{aligned}$$

donde el ángulo α esta definido por

$$\vec{h}(S_z) = |\vec{h}(S_z)| (\sin \alpha (S_z), 0, \cos \alpha (S_z)), \quad (75)$$

y $\vec{h}(S_z)$ definido de la ecuación (66). En este subespacio, los elementos de matriz del operador

\hat{L}_x son nulos y los elementos no nulos del \hat{S}_x son

$$\langle \psi_-(\uparrow) | \hat{S}_x | \psi_-(\downarrow) \rangle = -\frac{1}{2} \sin \alpha. \quad (76)$$

Para $B_z = 0$, tenemos

$$\sin \alpha = \frac{24 F}{\sqrt{(24 F)^2 + \lambda^2}}, \quad \cos \alpha = \frac{-2 |S_z| \lambda}{\sqrt{(24 F)^2 + \lambda^2}}. \quad (77)$$

y los autovalores del Hamiltoniano son

$$\epsilon_{\pm}(B_x) = \frac{E^-(1/2) + E^-(1/2)}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E^-(1/2) - E^-(1/2)}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2} \mu_B g B_x \sin \alpha\right)^2}, \quad (78)$$

donde $E^-(\pm 1/2)$ están dadas por (67). Para $B_z = 0$ se tiene que $E^-(1/2) = E^-(1/2)$.

Resolviendo, se obtiene

$$\epsilon_{\pm}(B_x) = -4 |D| - \sqrt{(24 F)^2 + \lambda^2} \pm \frac{1}{2} \mu_B g B_x \sin \alpha, \quad (79)$$

utilizando esto, podemos escribir

$$g^x(1) = g \sin \alpha = g \frac{24 F}{\sqrt{(24 F)^2 + \lambda^2}}. \quad (80)$$

Ahora consideramos las contribuciones perturbativas a g^x que surgen de las transiciones hacia los niveles $L_z = \pm 1$. Estas transiciones ocurren mediadas por los operadores $\mu_B \hat{L}_x B_x$ y $\lambda \hat{L}_x \hat{S}_x$. Esta contribución adicional nos da [48]

$$g^x(2) = -\frac{2 \lambda}{3 |D| + 24 |F| + |\lambda|}, \quad (81)$$

y por lo tanto

$$g^x = g \frac{24 F}{\sqrt{(24 F)^2 + \lambda^2}} - \frac{2 \lambda}{3 |D| + 24 |F| + |\lambda|}. \quad (82)$$

Si el análisis es repetido para determinar g^y , obtenemos que $g^x = g^y$ debido a la simetría C_{4v} del sistema en estudio.

La anisotropía del factor g surge del hecho que los estados $L_z = \pm 2$ tienen una fuerte respuesta orbital, solamente cuando el campo está aplicado en la dirección off-plane. Esta contribución extra es atenuada por el término F del campo cristalino que lleva a estados con igual peso en los dos ($L_z = \pm 2$) estados. La anisotropía resultante es controlada por la competencia entre λ y F . A su vez, g^x tiene contribuciones que surgen por acoplos perturbativos con los estados $L_z = \pm 1$. Para los valores de D , F y λ correspondientes al TiH en MgO ($D = -255 \text{ meV}$, $F = 14 \text{ meV}$ y $\lambda = 10 \text{ meV}$), la contribución dominante a la desviación de g^x

con el valor $g = 2$ surge del acoplamiento perturbativo con los $L_z = \pm 1$, es decir, $\frac{g^{x(1)}}{g} \approx 1$. La corrección para g^z es de $\delta g^z = -0,119$, es decir, un orden mayor que la de g^x . Para $F = 0$ tenemos $g^{x(1)} = 0$, ya que el acoplamiento spin-órbita correlaciona S_z y L_z de manera tal que “flipeos” de spin implican “flipeos” de momento angular que estan prohibidos. A su vez, $g^z = -2$ debido a la contribución orbital dominante. En el límite opuesto de $\lambda = 0$, recuperamos $g^z = g^x = 2$, es decir, no hay anisotropía.

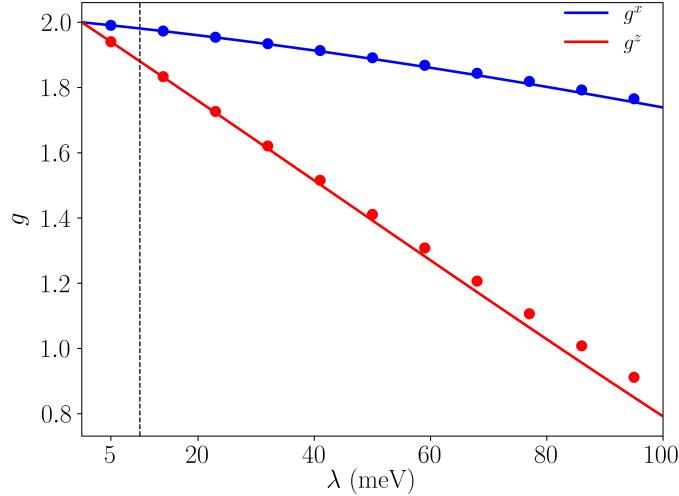


Figura 10: Dependencia de g^x y g^z con respecto al acoplamiento spin-órbita λ , para el caso del TiH encima de un oxígeno sobre MgO, obtenido de dos maneras: solución utilizando el modelo completo MES, ecuación (83) (lineas continuas) y utilizando los resultados analíticos dados por las ecuaciones (82) y (72) donde se ignora el subespacio $L_z \neq \pm 2$ (puntos sólidos).

En las figuras 10 y 11, se muestran las predicciones para g^x y g^z , en función de λ , D y F , obtenidas utilizando las ecuaciones analíticas (82) y (72) (puntos), y la solución dada por la diagonalización del Hamiltoniano MES, ecuación (83) (lineas continuas). En general no se observa una discrepancia importante entre los 2 métodos de cálculo. Las líneas verticales trazadas negras indican los valores de D , F y λ considerados para el sistema en particular. En la figura 11 a) se observa la poca variación de g^z con D como se espera de la ecuación (72). Para valores de D que se alejan de $D = -255 \text{ meV}$ comienza a existir una notable dependencia en g_z . En la figura 11 b) se observa que a medida que aumenta F la anisotropía de g se vuelve cada vez menor.

En resumen, los resultados de este capítulo muestran, usando un modelo con una simetría adecuada para el sistema TiH por encima de un oxígeno sobre una superficie de MgO, que el factor g es anisotrópico, $g^x \neq g^z$ y $g^x = g^y$. Además pudimos analizar como g^x y g^z dependen de los parámetros del campo cristalino F y D .

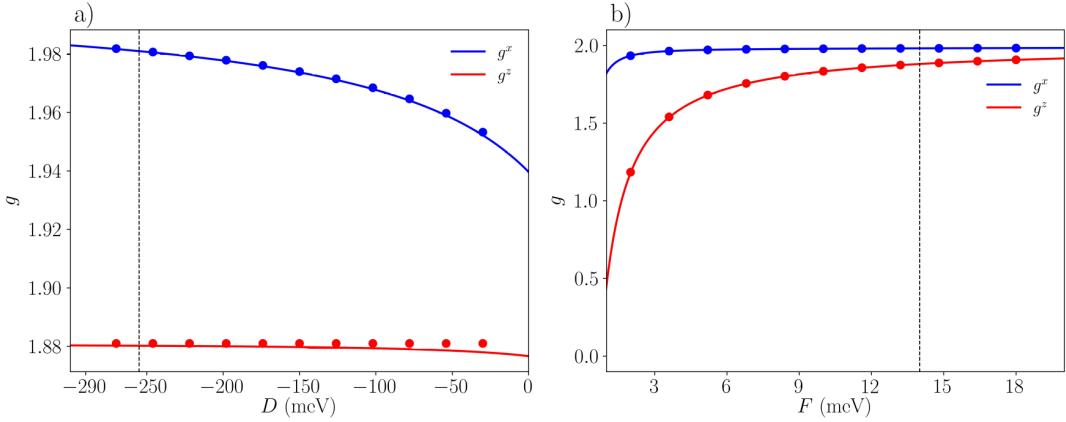


Figura 11: Dependencia de g^x y g^z con respecto a los parámetros del campo cristalino a) F y b) D , para el caso de TiH encima de un oxígeno sobre MgO, utilizando el modelo completo MES, ecuación (83) (líneas continuas) y utilizando los resultados analíticos dados por las ecuaciones (82) y (72) (puntos sólidos).

3.2. Frecuencia de Rabi producto de la modulación del factor g

El Hamiltoniano del modelo MES (ver ecuación (29)) para el caso TiH en MgO, $S = 1/2$, se puede expresar de la siguiente manera

$$\hat{H}_{ef} = \mu_B g^x B_x \hat{S}_x + \mu_B g^z B_z \hat{S}_z \quad (83)$$

donde los factores g^x y g^z son los factores giromagnéticos determinados en el capítulo anterior. Consideraremos solamente un campo externo al sistema que forma un ángulo θ con la horizontal,

$$\vec{B}_{ext} = (B_x, 0, B_z) = B_{ext} (\cos \theta, 0, \sin \theta), \quad (84)$$

el Hamiltoniano de la ecuación (83) puede ser reescrito como

$$\hat{H}_{ef} = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{S}, \quad (85)$$

donde

$$\vec{B}_0 = (g^x B_x, 0, g^z B_z) = |\vec{B}_0| (\sin \theta_0, 0, \cos \theta_0), \quad (86)$$

y

$$\begin{aligned} \cos \theta_0 &= \frac{g^z B_z}{\sqrt{(g^x B_x)^2 + (g^z B_z)^2}} \\ \sin \theta_0 &= \frac{g^x B_x}{\sqrt{(g^x B_x)^2 + (g^z B_z)^2}} \\ |\vec{B}_0| &= \sqrt{(g^x B_x)^2 + (g^z B_z)^2}. \end{aligned} \quad (87)$$

Cuando se introduce un potencial dependiente del tiempo $V(t) = V_{rf} \sin(\omega t)$, debemos utilizar el Hamiltoniano de la ecuación (59) para describir la dinámica del sistema. Podemos reescribir la ecuación (59) de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{ef}(t) = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{S} + \mu_B \vec{B}_1(t) \cdot \vec{S}, \quad (88)$$

donde

$$\hat{H}_0 = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{S}, \quad (89)$$

$$\hat{H}_1(t) = \mu_B \vec{B}_1(t) \cdot \vec{S}, \quad (90)$$

$$\vec{B}_1(t) = |\vec{B}_1| \sin(\omega t) (\sin \theta_1, 0, \cos \theta_1), \quad (91)$$

y

$$\begin{aligned} \cos \theta_1 &= \frac{\delta z_{rf} \alpha_{g^z} B_z}{\sqrt{(\delta z_{rf} \alpha_{g^x} B_x)^2 + (\delta z_{rf} \alpha_{g^z} B_z)^2}} \\ \sin \theta_1 &= \frac{\delta z_{rf} \alpha_{g^x} B_x}{\sqrt{(\delta z_{rf} \alpha_{g^x} B_x)^2 + (\delta z_{rf} \alpha_{g^z} B_z)^2}} \\ |\vec{B}_1| &= \sqrt{(\delta z_{rf} \alpha_{g^x} B_x)^2 + (\delta z_{rf} \alpha_{g^z} B_z)^2}. \end{aligned} \quad (92)$$

Los autoestados del Hamiltoniano (89) satisfacen

$$\hat{H}_0 |\pm\rangle = \pm \frac{\mu_B}{2} |\vec{B}_0| |\pm\rangle, \quad (93)$$

donde

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \cos \frac{\theta_0}{2} |\uparrow\rangle + \sin \frac{\theta_0}{2} |\downarrow\rangle \\ |-\rangle &= \sin \frac{\theta_0}{2} |\uparrow\rangle - \cos \frac{\theta_0}{2} |\downarrow\rangle. \end{aligned} \quad (94)$$

expresado en la base $|\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\rangle$, autoestados del operador \hat{S}_z . Calculamos entonces los elementos de matriz de los operadores de spin en la base de autovectores, obteniendo

$$\begin{aligned} \langle + | \hat{S}_x | - \rangle &= \frac{1}{2} (\sin^2 \frac{\theta_0}{2} - \cos^2 \frac{\theta_0}{2}) = -\frac{1}{2} \cos \theta_0 \\ \langle + | \hat{S}_z | - \rangle &= \sin \frac{\theta_0}{2} \cos \frac{\theta_0}{2} = \frac{1}{2} \sin \theta_0. \end{aligned} \quad (95)$$

Utilizando la definición de frecuencia de Rabi dada por la ecuación (62), tenemos que

$$\Omega = \mu_B |\vec{B}_1| [\langle +|\hat{S}_x|-\rangle \sin \theta_1 + \langle +|\hat{S}_z|-\rangle \cos \theta_1], \quad (96)$$

reemplazando los valores obtenidos en (95) resulta

$$\Omega = \frac{\mu_B}{2} |\vec{B}_1| [\cos \theta_1 \sin \theta_0 - \sin \theta_1 \cos \theta_0]. \quad (97)$$

La expresión (97) es general y valida para cualquier \vec{B}_0 y \vec{B}_1 , solamente basta con definir el valor de sus módulos y sus correspondientes ángulos con el eje z . A su vez, esta expresión se puede reescribir de la siguiente manera

$$\Omega = \frac{\mu_B}{2} |\vec{B}_1| \sin(\theta_1 - \theta_0) = \frac{\mu_B}{2} \frac{|\vec{B}_1 \times \vec{B}_0|}{|\vec{B}_0|}. \quad (98)$$

Por lo tanto existirán transiciones de estados siempre y cuando los vectores \vec{B}_1 y \vec{B}_0 no sean colineales, de manera tal que $|\vec{B}_1 \times \vec{B}_0| \neq 0$. En conclusión la expresión (97) es válida para cualquier sistema de dos niveles con $S_z = 1/2$ bajo el modelo PEM cuyo Hamiltoniano es descripto por (88) .

Regresemos a la expresión (97) y tomemos el caso dado por los vectores \vec{B}_0 y \vec{B}_1 definidos en las ecuaciones (87) y (92) respectivamente. Reemplazando

$$\begin{aligned} |\vec{B}_1| \cos \theta_1 &= \delta z_{rf} \alpha_{g^z} B_z, \\ |\vec{B}_1| \sin \theta_1 &= \delta z_{rf} \alpha_{g^x} B_x, \end{aligned}$$

en la expresión (97) se obtiene

$$\Omega = \frac{\mu_B}{2} (\delta z_{rf} \alpha_{g^z} B_z \sin \theta_0 - \delta z_{rf} \alpha_{g^x} B_x \cos \theta_0). \quad (99)$$

Utilizamos ahora que $B_z = \frac{|\vec{B}_0| \cos \theta_0}{g^z}$, $B_x = \frac{|\vec{B}_0| \sin \theta_0}{g^x}$ y reemplazamos, obteniendo así

$$\Omega = \frac{\mu_B}{2} |\vec{B}_0| \delta z_{rf} \cos \theta_0 \sin \theta_0 \left(\frac{\alpha_{g^z}}{g^z} - \frac{\alpha_{g^x}}{g^x} \right), \quad (100)$$

utilizamos que

$$\cos \theta_0 \sin \theta_0 = \frac{1}{2} \sin 2\theta_0,$$

obteniendo así

$$\Omega = \frac{\Delta_Z}{4} \delta z_{rf} \sin 2\theta_0 \left(\frac{\alpha_{g^z}}{g^z} - \frac{\alpha_{g^x}}{g^x} \right), \quad (101)$$

donde $\Delta_Z = \mu_B |\vec{B}_0|$ es el “splitting” de Zeeman para un campo \vec{B}_0 . Debido a que se consideró solamente la influencia del campo externo y no de la punta polarizada del STM, se puede reemplazar $2\theta_0$ de (101) (recordar que θ_0 es el ángulo de \vec{B}_0 con respecto al eje z) directamente por 2θ , donde θ es el ángulo entre \vec{B}_{ext} y el eje x (ver figura 4), ya que

$$\operatorname{sen} 2\theta_0 = \operatorname{sen}(180 - 2\theta) = \operatorname{sen} 2\theta, \quad (102)$$

reemplazando $2\theta_0$ por 2θ , se llega a la expresión final

$$\Omega = \frac{\Delta_Z}{4} \delta z_{rf} \operatorname{sen} 2\theta \left(\frac{\alpha_{g^z}}{g^z} - \frac{\alpha_{g^x}}{g^x} \right), \quad (103)$$

La ecuación (103) muestra que el valor máximo de Ω se alcanza para $\theta = 45^\circ$ y que tiene un comportamiento lineal con el módulo del campo externo. También se puede observar que la expresión (103) es nula si el campo magnético está en el eje x ($\theta = 0^\circ$) o en el eje z ($\theta = 90^\circ$), es decir, un campo completamente in-plane o uno completamente off-plane respectivamente. A su vez la frecuencia de Rabi (103) será no nula en la medida que las diferencias relativas entre los factores g sea no nula

$$\frac{\alpha_{g^z}}{g^z} \neq \frac{\alpha_{g^x}}{g^x}. \quad (104)$$

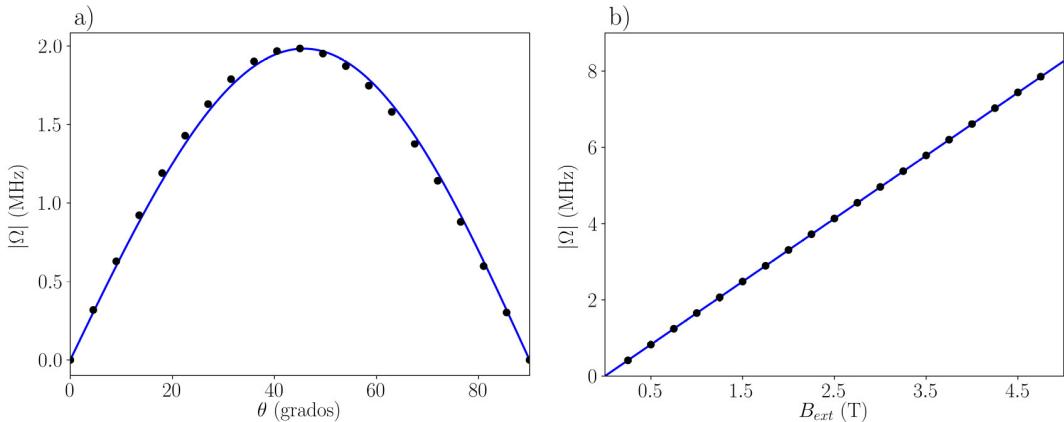


Figura 12: Frecuencia de Rabi en función de varios parámetros del campo externo, a) barriendo θ el ángulo entre \vec{B}_{ext} y el plano considerando $B_{ext} = 1 T$, b) barriendo el módulo del campo externo B_{ext} y $\theta = 45^\circ$. Para ambos paneles la linea continua azul es frecuencia de Rabi utilizando el modelo MEMO y los puntos de color negro es la misma pero utilizando la ecuación (103). Para ambos paneles a) y b) se utilizó un voltaje RF de $V_{rf} = 200 mV$.

A modo comparativo se procedió a calcular la frecuencia de Rabi en el contexto del modelo MEMO, ecuación (9), donde los únicos términos que se modulan debido al desplazamiento piezoelectrónico son los correspondientes a los del campo cristalino, D y F . Por lo tanto la frecuencia de Rabi para el MEMO (luego de expandirlo en los orbitales $3d$ para $1e$), determinada por la ecuación (62), es:

$$\Omega_M = \frac{dD}{dz} \bigg|_{z_{eq}} \langle 1 | \hat{L}_z^2 | 0 \rangle \delta z_{rf} + \frac{dF}{dz} \bigg|_{z_{eq}} \langle 1 | \hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4 | 0 \rangle \delta z_{rf}, \quad (105)$$

donde $|0\rangle$ y $|1\rangle$ son el estado fundamental y primer excitado respectivamente. En la figura 12 se muestra la frecuencia de Rabi utilizando la ecuación (105) (línea azul continua) y la ecuación (12) (puntos de color negro) barriendo tanto en el ángulo θ como en B_{ext} , para ambos casos se observa un buen acuerdo de la ecuación (12) con la frecuencia de Rabi del modelo completo, ecuación (105). En la figura 12 b) se observa la dependencia lineal de la frecuencia de Rabi con el campo externo B_{ext} . Como se mencionó, esta dependencia no es observada en los experimentos de Yang et. al. [52] y Seifert et. al. [32]. En estos trabajos se mide la frecuencia de Rabi obteniendo valores de, al menos un orden o de magnitud mayor a la calculada aquí. Éstos trabajos indican una clara presencia de campos de intercambio y dipolares provenientes de la punta polarizada que influyen en las mediciones de la frecuencia de Rabi del sistema. Por esta razón, estimamos que la contribución a la frecuencia de Rabi producto de la modulación del factor g es pequeña frente a las contribuciones provenientes de la interacción entre la punta polarizada del STM y el átomo en estudio [32].

3.3. Influencia de la punta en la Frecuencia de Rabi

Consideremos ahora la interacción entre la punta y el átomo a través del campo magnético de intercambio y dipolar. Estos presentan una dependencia en el campo eléctrico a través de la distancia punta-átomo dada por z y los factores g^x y g^z y, por lo tanto, contribuirán a la frecuencia de Rabi. Considerando el modelo MES (ver ecuación (29)), aplicando un campo eléctrico RF, $V(t) = V_{rf} \operatorname{sen}(\omega t)$, se tiene que

$$H_{ef}(t) = \mu_B \vec{B}_0 \cdot \vec{S} + \mu_B \vec{B}_1(t) \cdot \vec{S}, \quad (106)$$

donde

$$\vec{B}_0 = |\vec{B}_0| (\operatorname{sen} \theta_0, 0, \cos \theta_0), \quad (107)$$

y

$$\vec{B}_1 = |\vec{B}_1| \operatorname{sen}(\omega t) (\operatorname{sen} \theta_1, 0, \cos \theta_1), \quad (108)$$

con

$$\begin{aligned} \operatorname{sen} \theta_0 &= \frac{g^x \mu_B (B_x + B_{dip}^x) + J_{exc} n_T^x}{\Delta_Z^*}, \\ \cos \theta_0 &= \frac{g^z \mu_B (B_z + B_{dip}^z) + J_{exc} n_T^z}{\Delta_Z^*}, \end{aligned} \quad (109)$$

$$|\vec{B}_0| = \frac{\Delta_Z^*}{\mu_B}, \quad (110)$$

donde \vec{B}_{dip} se calcula como en la ecuación (26) y en este capítulo redefinimos

$$J_{exc} \equiv J_0 \langle S_{tip} \rangle e^{-z/l_0},$$

$$\vec{n}_T \equiv (\cos(\theta + \eta), 0, \operatorname{sen}(\theta + \eta)),$$

$$\Delta_Z^* = \mu_B \sqrt{\left(g^x (B_x + B_{dip}^x) + \frac{J_{exc}}{\mu_B} n_T^x\right)^2 + \left(g^z (B_z + B_{dip}^z) + \frac{J_{exc}}{\mu_B} n_T^z\right)^2}, \quad (111)$$

y

$$\begin{aligned} \operatorname{sen} \theta_1 &= \frac{\alpha_{B_T^x}}{|\vec{B}_1|}, \\ \cos \theta_1 &= \frac{\alpha_{B_T^z}}{|\vec{B}_1|}, \end{aligned} \quad (112)$$

$$|\vec{B}_1| = \sqrt{(\alpha_{B_T^x} \delta z_{rf})^2 + (\alpha_{B_T^z} \delta z_{rf})^2}, \quad (113)$$

donde δz_{rf} esta definido en la ecuación (55). Además tenemos que

$$\begin{aligned} \alpha_{B_T^x} &= \alpha_{g^x} (B_x + B_{dip}^x) + \frac{\delta J}{\mu_B} n_T^x + g^x \delta B_{dip}^x, \\ \alpha_{B_T^z} &= \alpha_{g^z} (B_z + B_{dip}^z) + \frac{\delta J}{\mu_B} n_T^z + g^z \delta B_{dip}^z, \end{aligned} \quad (114)$$

donde

$$\delta J \equiv \left. \frac{dJ_{exc}}{dz} \right|_{z_{eq}}, \quad (115)$$

$$\delta B_{dip}^z \equiv \left. \frac{dB_{dip}^z}{dz} \right|_{z_{eq}}, \quad (116)$$

$$\delta B_{dip}^x \equiv \left. \frac{dB_{dip}^x}{dz} \right|_{z_{eq}}. \quad (116)$$

Expresando la frecuencia de Rabi mediante la ecuación (97) e identificando

$$|\vec{B}_1| \cos \theta_1 = \alpha_{B_T^z} \delta z_{rf},$$

$$|\vec{B}_1| \sin \theta_1 = \alpha_{B_T^x} \delta z_{rf},$$

se obtiene

$$\Omega = \frac{\mu_B}{2} \delta z_{rf} \left(\alpha_{B_T^z} \sin \theta_0 - \alpha_{B_T^x} \cos \theta_0 \right), \quad (117)$$

reemplazando $\cos \theta_0$ y $\sin \theta_0$ dados por las ecuaciones (109), podemos escribir

$$\begin{aligned} \Omega = & \frac{\mu_b}{2 \Delta_Z^*} \delta z_{rf} \left[\alpha_{B_T^z} (\mu_B g^x (B_x + B_{dip}^x) + J_{exc} n_T^x) - \right. \\ & \left. - \alpha_{B_T^x} (\mu_B g^z (B_z + B_{dip}^z) + J_{exc} n_T^z) \right]. \end{aligned} \quad (118)$$

Esta ultima expresión de la frecuencia de Rabi considera modulaciones tanto del factor g como del campo de intercambio y dipolar de la punta y, también, es válida para cualquier sistema de dos niveles con $S_z = 1/2$ bajo el modelo PEM cuyo Hamiltoniano es descripto por (88). Debido a que la contribución a la frecuencia de Rabi proveniente únicamente del factor g resulta pequeña, en comparación a las Ω medidas de manera experimental, consideraremos que $\alpha_{g^x} = \alpha_{g^z} = 0$, es decir, descartaremos la modulación de g^x y g^z . Debido a esto, las derivadas $\alpha_{B_T^x}$ y $\alpha_{B_T^z}$ se expresan como

$$\begin{aligned} \alpha_{B_T^x} &= \frac{\delta J}{\mu_B} n_T^x + g^x \delta B_{dip} n_T^x, \\ \alpha_{B_T^z} &= \frac{\delta J}{\mu_B} n_T^z - 2 g^z \delta B_{dip} n_T^z, \end{aligned}$$

donde se define

$$\delta B_{dip} \equiv \frac{\mu_0 M_{tip}}{4\pi} \frac{\partial(1/|z|^3)}{\partial z} = -\frac{3\mu_0 M_{tip}}{4\pi |z|^4}. \quad (119)$$

Reemplazando estas derivadas en la ecuación (118) y operando algebraicamente, se obtiene

$$\begin{aligned} \Omega = & \frac{\epsilon_j}{2} (\delta J B_{dip}^* - J_{exc} \delta B_{dip}) (g^x + 2 g^z) \sin(2(\theta + \eta)) + \\ & + \epsilon_j B_{ext} \left[g^x \sin(\theta + \eta) \cos(\theta) (\delta J - 2 \mu_B g^z \delta B_{dip}) - \right. \\ & \left. - g^z \cos(\theta + \eta) \sin(\theta) (\delta J + \mu_B g^x \delta B_{dip}) \right], \end{aligned} \quad (120)$$

donde

$$B_{dip}^* = \frac{\mu_0 M_{tip}}{4\pi |z|^3}, \quad (121)$$

y

$$\epsilon_j = \frac{\mu_B \delta z_{rf}}{2 \Delta_Z^*}. \quad (122)$$

Estudiemos varios casos particulares para la frecuencia de Rabi dada por (120). Para el caso particular en el cual el campo dipolar de la punta es nulo ($B_{dip}^* = 0$ y $\delta B_{dip} = 0$ en la ecuación (120)), se tiene

$$\Omega = \epsilon_j B_{ext} \delta J \left[g^x \sin(\theta + \eta) \cos(\theta) - g^z \cos(\theta + \eta) \sin(\theta) \right]. \quad (123)$$

Esta expresión de Ω es la misma que la que se obtiene en [48]. Si consideramos que no hay anisotropía en la punta, $\eta = 0^\circ$, tenemos

$$\Omega = \frac{\epsilon_j}{2} B_{ext} \delta J \sin(2\theta) (g^x - g^z). \quad (124)$$

Por lo tanto, si $\eta = 0$ existirá una frecuencia de Rabi no nula mientras la anisotropía del factor g esté presente ($g^x \neq g^z$). Por otro lado, si no hay anisotropía del factor g ($g^x = g^z = g^*$), la ecuación (123) se reduce a

$$\Omega = \epsilon_j B_{ext} \delta J g^* \left[\sin(\theta + \eta) \cos(\theta) - \cos(\theta + \eta) \sin(\theta) \right], \quad (125)$$

en el cual, existirá ESR siempre y cuando haya anisotropía en la punta ($\eta \neq 0$).

Si consideramos el caso en el cual no hay campo magnético externo, la expresión (120) se reduce a

$$\Omega = \frac{\epsilon_j}{2} (g^x + 2g^z) \sin(2\eta) (\delta J B_{dip}^* - J_{exc} \delta B_{dip}), \quad (126)$$

esta expresión muestra que podemos hacer ESR cuando no hay anisotropía en el factor g ($g^x = g^z = g^*$), ya que

$$\Omega = \frac{3\epsilon_j g^*}{2} \sin(2\eta) (\delta J B_{dip}^* - J_{exc} \delta B_{dip}). \quad (127)$$

Se puede observar que Ω dada por (126) puede anularse cuando

$$|\delta J| B_{dip}^* = J_{exc} |\delta B_{dip}|, \quad (128)$$

ya que siempre se tiene que $\delta J < 0$ y $\delta B_{tip} < 0$. Haciendo las cuentas en (128) llegamos a que

$$d_{tip} = 3l_0 = 0,13\text{ nm} . \quad (129)$$

Teniendo en cuenta un $l_0 = 0,042\text{ nm}$ como el utilizado en [33]. Este valor de d_{tip} es muy pequeño y resulta experimentalmente inaccesible, ya que el “point contac” del Ti es $z_{pc} \approx 3,0\text{ nm}$.

Consideremos ahora el caso en el cual el campo de intercambio de la punta es nulo ($J_{exc} = 0$ y $\delta J = 0$). En este caso, la expresión de Ω dada por (120) se reduce a

$$\Omega = -\epsilon_j \mu_B g^z g^x B_{ext} \delta B_{dip} \left(2 \sin(\theta + \eta) \cos(\theta) + \cos(\theta + \eta) \sin(\theta) \right) . \quad (130)$$

Si no hay anisotropía en la punta, luego

$$\Omega = -\frac{3}{2} \epsilon_j \mu_B g^z g^x B_{ext} \delta B_{dip} \sin(2\theta) . \quad (131)$$

Esta expresión no se anula aunque no haya anisotropía del factor g ($g^x = g^z = g^*$), observar la clara diferencia con (124). Pero al igual que la ecuación (124) se anula si $B_{ext} = 0$.

Para el Hamiltoniano dado por (9), la expresión general de la frecuencia de Rabi (luego de expandirlo en los orbitales $3d$ para $1e$) está dada por

$$\begin{aligned} \Omega_M = & \left. \frac{dD}{dz} \right|_{z_{eq}} \langle 1 | \hat{L}_z^2 | 0 \rangle \delta z_{rf} + \left. \frac{dF}{dz} \right|_{z_{eq}} \langle 1 | \hat{L}_+^4 + \hat{L}_-^4 | 0 \rangle \delta z_{rf} + \\ & + \left. \frac{dJ_{exc}}{dz} \right|_{z_{eq}} \langle \vec{S}_{tip} \rangle \cdot \langle 1 | \vec{S} | 0 \rangle \delta z_{rf} + \mu_B \left. \frac{d\vec{B}_{dip}}{dz} \right|_{z_{eq}} \cdot \langle 1 | (\vec{L} + g \vec{S}) | 0 \rangle \delta z_{rf} . \end{aligned} \quad (132)$$

En la figura 13 se observa la frecuencia de Rabi en función de la distancia punta-átomo para varios valores de la anisotropía de la punta, η . Dos situaciones requieren particular atención: en primer lugar, la figura 13 a) es el caso donde el campo externo y todos los campos de la punta están presente (intercambio y dipolar). En segundo lugar la figura 13 b) muestra la situación en la cual el campo dipolar es nulo. En ambas figuras se observa una buena concordancia en las frecuencias de Rabi utilizando el modelo MEMO (ecuación 132), con la expresión analítica dada por la ecuación (120). Es interesante observar que los valores de las frecuencias de Rabi obtenidas aquí, son del mismo orden de magnitud que las obtenidas experimentalmente [52] [32]. Se puede observar en la figura 13 b), que existe una distancia en la cual la frecuencia de Rabi se anula, esto mismo posiblemente ocurre experimentalmente [32], en donde no se logra medir una frecuencia de Rabi para una región. En resumen, podemos confirmar que la modulación del factor giromagnético contribuye levemente a la frecuencia de Rabi, y que la principal contribución proviene de la modulación del campo de la punta polarizada.

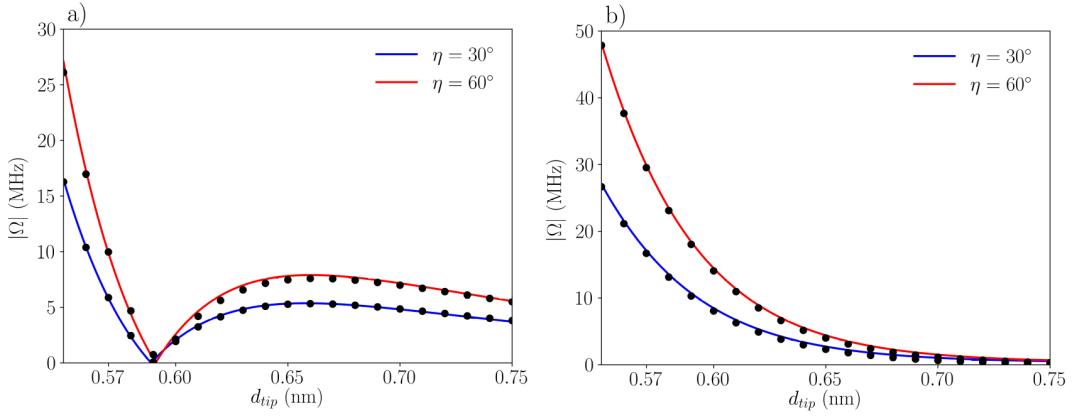


Figura 13: Frecuencia de Rabi en función de la distancia punta-átomo para varios valores de la anisotropía de la punta. *a)* cálculos correspondiente a $\theta = 8^\circ$, $B_{ext} = 0$, $J_0 = 4\text{ eV}$ y $M_{tip} = 30\ \mu_B$. *b)* cálculos correspondiente a $\theta = 8^\circ$, $B_{ext} = 0$, $J_0 = 4\text{ eV}$ y con campo dipolar nulo. Para ambos paneles, líneas continuas corresponden a la frecuencia de Rabi utilizando el modelo MEMO dado por (132). En el panel *a)* los puntos de color negro es la ecuación (120), mientras que para el panel *b)* los puntos corresponden a la ecuación (123). Para ambos paneles *a)* y *b)* se utilizó un voltaje RF de $V_{rf} = 200\text{ mV}$.

da. Para distancias suficientemente pequeñas, la mayor contribución a la frecuencia de Rabi es producto de la modulación del campo de intercambio. En cambio, si la punta se aleja lo suficiente, la mayor contribución proviene de la modulación del campo dipolar. Si se aleja aún más la punta, la contribución a la frecuencia de Rabi dada por la modulación del factor giromagnético toma relevancia. Sin embargo, las distancias a las que esto ocurriría son muy grandes y, experimentalmente, no se ha logrado medir ESR-STM para estas distancias. Además, si se utilizara una punta no polarizada, la única contribución a Ω sería puramente debido a la modulación del factor giromagnético. Sin embargo, no se ha logrado obtener ESR con puntas no polarizadas.

4. Optimizando las Interacciones de la Punta del STM con el Átomo

En este capítulo veremos en detalle el efecto de la punta del microscopio en los experimentos de ESR-STM. La punta consiste en un cluster de Plata, Platino o Iridio al cual se pegan algunos pocos átomos de Fe. Es de esperarse que los átomos de Fe presentes en la punta interactúen con el átomo magnético depositado en la superficie. Esta interacción tiene dos contribuciones, la interacción de intercambio y una interacción dipolar. En este capítulo de la tesis, el átomo magnético en la superficie también es Fe, pero muchos de los resultados pueden ser aplicables a otros átomos. El principal objetivo de esta parte de la tesis fue analizar en detalle cómo la punta afecta las mediciones realizadas durante diferentes experimentos de ESR-STM, donde se mide la frecuencia de resonancia entre los dos primeros niveles de energía, y cómo se puede usar la punta para controlar el espín del átomo. Utilizamos el Modelo Efectivo de Spin (MES) junto con el Modelo Electrónico Multi-Orbital (MEMO) para obtener el espectro del sistema y, de esa manera, estimar la diferencia de energía entre estos niveles. Luego, utilizando teoría de perturbaciones sobre el campo total in-plane B_T^x , se obtendrá una expresión analítica para la frecuencia de resonancia. Para esto último determinaremos los parámetros que describen los campos de la punta mediante un ajuste con valores experimentales.

Estamos particularmente interesados en entender como influye la punta del microscopio en los resultados que analizamos luego de realizar los experimentos. Esto nos permite anticiparnos y analizar donde conviene colocar la punta durante el experimento para que los resultados sean mas fáciles de leer y mucho mas confiables. En esta tesis detectamos dos distancias (punta-átomo) particulares que destacan por diferentes razones. La primera de ellas es el denominado NOTIN [36] [48] (NotInfluence point) o punto de no influencia de la punta. Es evidente que colocar la punta a esta distancia permite realizar algunas mediciones, como las de momento magnético [36], de forma mucho mas simple y eficiente. La segunda distancia que analizamos está relacionada con el efecto del campo eléctrico. Es posible colocar la punta del STM a una distancia en la cual las mediciones sean robustas ante ruido en el campo eléctrico. Esto permite disminuir los tiempos de decoherencia durante los experimentos. Estos puntos los llamaremos “puntos claves” (“Sweet Spot”, SP por sus siglas en inglés). Por otra parte, también existen regiones en las que la dependencia eléctrica de la frecuencia de resonancia es mayor, lo que permite un mejor control eléctrico del spín.

Por ultimo, se estudio en detalle el efecto de la anisotropía de la punta. Como se ha reportado en diversos trabajos experimentales [30] [32] [87] y hemos visto en el capítulo 3, la anisotropía de los átomos de la punta del STM no se puede despreciar y la influencia de la misma en los experimentos es algo que, hasta el momento, nunca se terminó de entender adecuadamente. En este capítulo proponemos un experimento para medir la anisotropía de la

punta y así, de esta manera, contar con esta información para luego hacer una lectura correcta de los resultados experimentales.

4.1. Expresión Analítica para la Frecuencia de Resonancia

El Hamiltoniano MES dado por (29) tiene sus autovalores dados por (39) y sus autovectores por (40) para el caso en que $B_T^x = 0$. Por lo tanto, se tiene que Δ_0 definido por (42) para campo total in-plane nulo, puede ser expresado como

$$\Delta_0 = 2 \sqrt{(24 f)^2 + (2 g^z \mu_B B_T^z)^2}, \quad (133)$$

donde

$$f_0 = \frac{\Delta_0}{h}, \quad (134)$$

es la frecuencia de resonancia de spin del doblete de mas baja energía, cantidad que se mide experimentalmente [30] [32] [25]. En el caso de presentar un campo in-plane no nulo, no hay expresión analítica exacta para f_0 . Para analizar esto último, se aplicó teoría de perturbaciones sobre las energías $E_{|0\rangle}$ y $E_{|1\rangle}$ dadas por (39) hasta segundo orden en B_T^x . Como se tiene que $\langle i | \hat{S}_x | i \rangle = 0$, con $i = 0, 1$, sobre los estados sin perturbar (ver ecuación (40)), podemos escribir

$$E_{|i\rangle}^{(2)} = E_{|i\rangle}^{(0)} + (\mu_B g^x B_T^x)^2 \sum_{j \neq i}^4 \frac{|\langle i | \hat{S}_x | j \rangle|^2}{E_{|i\rangle}^{(0)} - E_{|j\rangle}^{(0)}}, \quad (135)$$

y como

$$\sum_{j \neq i}^4 \frac{|\langle i | \hat{S}_x | j \rangle|^2}{E_{|i\rangle}^{(0)} - E_{|j\rangle}^{(0)}} = \frac{3}{2} \left(\frac{|C_1^i|^2}{E_{|i\rangle}^{(0)} - E_{|3\rangle}^{(0)}} + \frac{|C_2^i|^2}{E_{|i\rangle}^{(0)} - E_{|2\rangle}^{(0)}} \right), \quad (136)$$

donde C_1^i y C_2^i son las amplitudes de probabilidad de los autovectores $|i\rangle$, con $i = 0, 1$, en (40). Operando, tenemos que

$$E_{|i\rangle}^{(2)} = E_{|i\rangle}^{(0)} + \frac{3}{2} (\mu_B g^x B_T^x)^2 \left(\frac{|C_1^i|^2}{E_{|i\rangle}^{(0)} - E_{|3\rangle}^{(0)}} + \frac{|C_2^i|^2}{E_{|i\rangle}^{(0)} - E_{|2\rangle}^{(0)}} \right). \quad (137)$$

Los autovalores dados por (39) se pueden aproximar por

$$\begin{aligned} E_{|3\rangle} &= -D_2 + D_4 + g^z \mu_B B_T^z \approx -D_2 + D_4, \\ E_{|2\rangle} &= -D_2 + D_4 - g^z \mu_B B_T^z \approx -D_2 + D_4, \\ E_{|1\rangle} &= -4D_2 + 16D_4 + \sqrt{(24f)^2 + (2g^z \mu_B B_T^z)^2} \approx -4D_2 + 16D_4, \\ E_{|0\rangle} &= -4D_2 + 16D_4 - \sqrt{(24f)^2 + (2g^z \mu_B B_T^z)^2} \approx -4D_2 + 16D_4, \end{aligned} \quad (138)$$

donde consideramos que $\mu_B g^z B_T^z \ll D_i$ con $i = 2, 4$. En la mayoría de los experimentos, el campo total off-plane puede alcanzar valores máximos de $0,5 T$ [30], de manera que su energía asociada es $\mu_B g^z B_{T_{max}}^z \approx 0,08 meV$. Observando los valores de D_2 y D_4 en la tabla 5, la aproximación (138) queda justificada. Las ecuaciones de (138) se pueden reescribir como

$$\begin{aligned} E_{|2\rangle} &\approx -D_2 + D_4 \approx E_{|3\rangle}, \\ E_{|0\rangle} &\approx -4D_2 + 16D_4 \approx E_{|1\rangle}, \end{aligned} \quad (139)$$

reemplazando esto último en la ecuación (137), se tiene

$$E_{|i\rangle}^{(2)} \approx E_{|i\rangle}^{(0)} + \frac{3}{2} \frac{(\mu_B g^x B_T^x)^2}{E_{|i\rangle}^{(0)} - E_{|3\rangle}^{(0)}} (|C_1^{(i)}|^2 + |C_2^{(i)}|^2) = E_{|i\rangle}^{(0)} + \frac{3}{2} \frac{(\mu_B g^x B_T^x)^2}{E_{|i\rangle}^{(0)} - E_{|3\rangle}^{(0)}}, \quad (140)$$

donde se utilizó que $(|C_1^{(i)}|^2 + |C_2^{(i)}|^2) = 1$ por normalización. Finalmente la frecuencia de resonancia del doblete de mas baja energía se puede expresar como

$$\Delta_0 \approx E_{|1\rangle}^{(2)} - E_{|0\rangle}^{(2)} \approx E_{|1\rangle}^{(0)} - E_{|0\rangle}^{(0)} = 2 \sqrt{(24f)^2 + (2\mu_B g^z B_T^z)^2}. \quad (141)$$

Se puede observar en (141) que la frecuencia de resonancia a segundo orden no depende explícitamente del campo in-plane, y depende sólo del término ZFS y del campo total off-plane del sistema. A su vez esta expresión es idéntica a la ecuación (133) donde explícitamente $B_T^x = 0$. Es necesario destacar que en la mayoría de las veces el término ZFS es pequeño comparado con la contribución energética del campo total off-plane y entonces $\Delta_0 \approx 4\mu_B g^z B_T^z$. Esto es una diferencia notable del gap en el Fe frente al gap del Ti hidrogenado, donde este último esta dado por la ecuación (37). La ecuación (141) demuestra que el Fe presenta una fuerte anisotropía off-plane, en completo acuerdo con los experimentos [46] [76].

En la figura 14 se muestra la frecuencia de resonancia en función de la distancia. Cabe destacar que la ecuación (141) describe muy bien lo obtenido por el modelo MEMO dado por la ecuación (9) para un amplio rango de distancias. Se observa también que a medida que aumenta la distancia, la frecuencia de resonancia alcanza una meseta. Esto ocurre debido a que el campo de la punta \vec{B}_{tip} decae con la distancia, y el valor de la frecuencia de resonancia tiende a Zeeman producto del campo externo off-plane. Para valores de distancias suficientemente pequeñas la frecuencia de resonancia presenta comportamiento exponencial, claramente consecuencia de la interacción de intercambio entre la punta y el átomo. Es necesario remarcar que el punto de contacto para el caso del Fe es $z_{pc} = 0,4 nm$ (punto donde ocurre una fuerte descarga eléctrica) y la mayoría de los experimentos se realizan a $0,15 nm$ de distancia del PC [30] [32] [36], por lo tanto, la distancia mínima en experimentos es

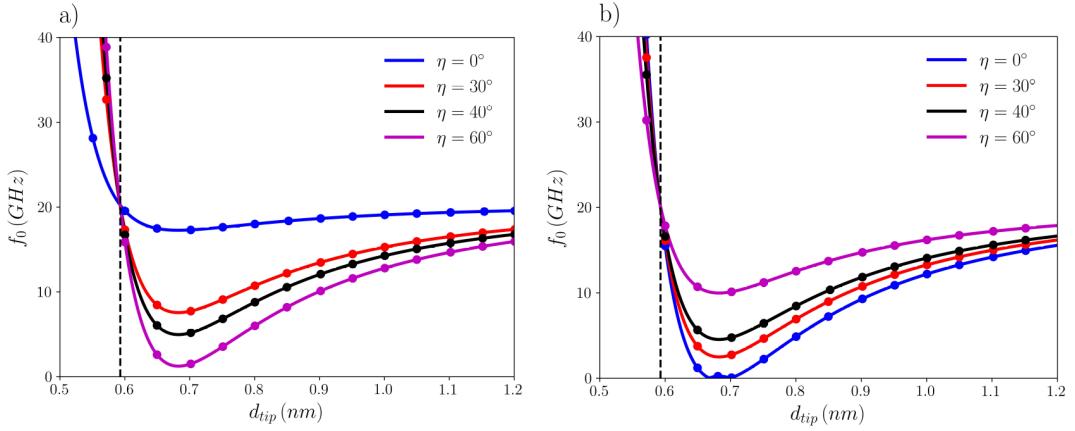


Figura 14: Frecuencia de resonancia en función de la distancia de la punta-átomo para diferentes valores de la anisotropía η , tomando $V_{dc} = 0$. Panel a) muestra los resultados para $\theta = 8^\circ$ y $B_{ext} = 0,9\text{ T}$. Panel b) corresponde a los resultados con $\theta = 90^\circ$ y $B_{ext} = 0,1\text{ T}$. Las líneas sólidas muestran los resultados del Hamiltoniano MEMO (9) mientras que los puntos representan los resultados perturbativos usando la ecuación (141). Línea vertical trazada negra corresponde a la distancia NOTIN.

$d_{tip} \approx 0,55\text{ nm}$. Los valores utilizados en la figura 14 para el campo de intercambio y dipolar de la punta son $J_0 = 20\text{ eV}$ (o $J_0^* = 1\text{ meV}$), $l_0 = 0,043\text{ nm}$ y $M_{tip} = 30\text{ }\mu_B$, y serán los parámetros que se utilizarán durante todo este capítulo a menos se indique lo contrario. Estos valores de los parámetros de los campos de intercambio y dipolar de la punta son obtenidos en base a los experimentos [75, 37, 30, 87, 27, 36, 32], en particular prestando una mayor atención a los resultados presentados en [30] [32] [36]. Un conjunto razonable de valores de los parámetros es $l_0 = 0,04 - 0,06\text{ nm}$, $J_0 = 10 - 60\text{ eV}$ (o $J_0^* = 0,5 - 3\text{ meV}$) y $M_{tip} = 10\text{ }\mu_B - 40\text{ }\mu_B$. La variación en estos parámetros es debida a que las puntas son diferentes y, construir dos puntas iguales resulta imposible. Estas puntas tienen distintos números de átomos de Fe en su extremo, como así también cada una posee un clúster de Fe distinto, ver figura 4. Todo esto hace que cada punta confeccionada presente una notable variación en sus características.

En la figura 15 se observa la diferencia entre las frecuencias de resonancia del Hamiltoniano MEMO (9) y la aproximación (141) en función de la distancia punta-átomo. Se observa que, a medida que el valor del campo magnético total de la punta aumenta (ver inset) y las distancias disminuyen, se incrementa la diferencia entre los modelos. Se observa también que, para distancias compatibles con los experimentos [30] [32] ($d_{tip} \approx [0,55 - 0,8]\text{ nm}$), esta discrepancia está por debajo de 20 MHz . A partir de $d_{tip} = 0,6\text{ nm}$ en adelante, estas diferencias son muy pequeñas y despreciables en comparación con las frecuencias de resonancias medidas, las cuales son del orden de 10 GHz . En el inset de la figura 15 se observa una distancia particular, $d_{tip} \approx 0,58\text{ nm}$, en el cual $B_{tip}^z = 0$, este punto es importante y se analizará en la siguiente sección.

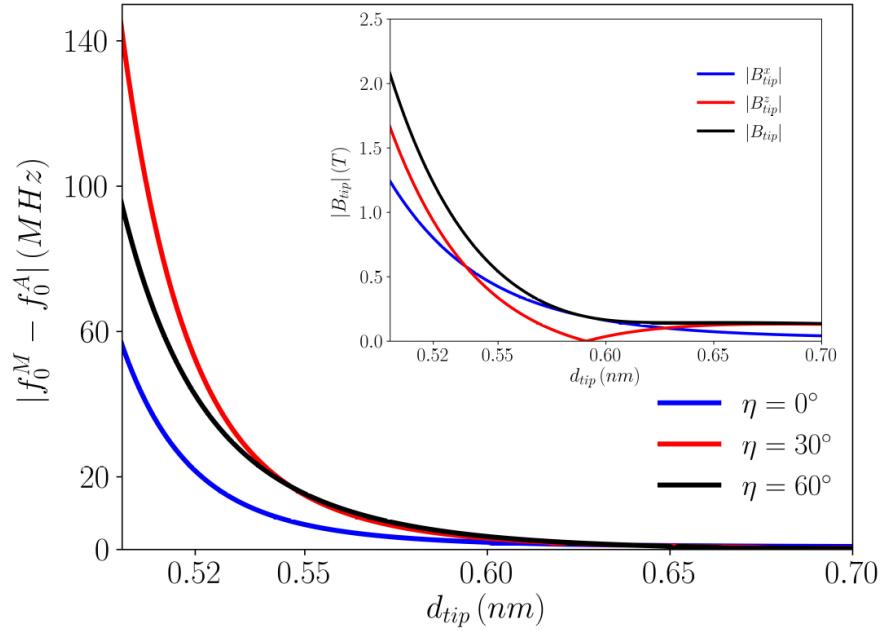


Figura 15: Módulo de la diferencia entre las frecuencias de resonancia usando el modelo MEMO (9), f_0^M , y la aproximación (141), f_0^A , en función de la distancia de la punta-átomo para diferentes valores de la anisotropía η , tomando $V_{dc} = 0$. Se muestran los resultados para $\theta = 8^\circ$ y $B_{ext} = 0,9\text{ T}$. Inset: Valor absoluto de los campos magnéticos de la punta en función de la distancia d_{tip} , se muestran las componentes off-plane e in-plane y el módulo total dado por B_{tip} .

4.2. Puntos Claves para Interacciones Punta-Átomo Óptimas

En este capítulo se estudiaron diferentes posiciones claves o puntos de interés que pueden existir en los experimentos de ESR-STM con Fe. En primer lugar, esta el punto de no influencia de la punta, NOTIN, que ocurre cuando el campo off-plane total de la punta se anula. Esta posición se pudo encontrar en un trabajo previo [36] dónde se pudo medir con mayor precisión el momento magnético del Fe. Ubicando la punta a una distancia (z_n), tal que los campos de la punta no afectan la frecuencia de resonancia del sistema, se pudo medir el momento magnético del átomo Fe de una forma mas precisa. Por último, existe un punto clave que se encuentra cuando la distancia z es tal que la primer derivada de la frecuencia de resonancia con respecto al voltaje se anula. Éste punto resulta de gran interés debido a que la frecuencia f_0 es robusta frente a cambios en el campo eléctrico del STM. Además, ubicarse en este mismo punto, reduce la decoherencia en el sistema, permitiendo así una atenuación de ruidos de carácter eléctricos y mecánicos. En contraste con lo mencionado anteriormente, también existen regiones en las que la dependencia eléctrica de la frecuencia de resonancia es grande. Debido a esto, en estas regiones es posible un excelente control eléctrico del spín.

4.2.1. Distancia de No Influencia de la Punta (NOTIN)

En la figura 14 se observa una distancia en el cual la frecuencia de resonancia es independiente de la anisotropía de la punta. Éste punto, indicado con la linea vertical negra, corres-

ponde al punto de “no influencia de la punta” o NOTIN. Para los valores de los parámetros que describen nuestra punta, obtuvimos $z_n^{(0)} = 0.59 \text{ nm}$, donde el supraíndice indica que fue obtenido sin aplicar un campo V_{dc} . Para experimentos con campo electrostático, z_n varía como muestra la ecuación (55) tomando $d_{tip} = z_n^{(0)}$. En esta posición, la frecuencia de resonancia viene dada por

$$\Delta_0^n \approx 4 \mu_B g^z B_{ext}^z, \quad (142)$$

donde las contribuciones a la frecuencia de resonancia dadas por el campo de intercambio y dipolar de la punta son nulas o despreciables. Ésto ocurre debido a que la componente off-plane del campo de la punta se anula, $B_{tip}^z = 0$. Igualando las ecuaciones (20) y (26) en la componente z de las mismas, se obtuvo

$$J_0 e^{-z_n/l_0} = \frac{g^z \gamma_t M_{tip}}{z_n^3}, \quad (143)$$

donde

$$\gamma_t = \frac{\mu_B \mu_0}{4\pi}.$$

La ecuación (143) es independiente de la orientación o módulo del campo externo aplicado, como así también del valor de la anisotropía de la punta. Ésta ecuación muestra que la distancia NOTIN depende de los parámetros que describen la punta y el átomo. La dependencia de esta posición clave con el átomo en la superficie es a través de g , mientras que la influencia de la punta viene a través de J_0 , M_{tip} y l_0 .

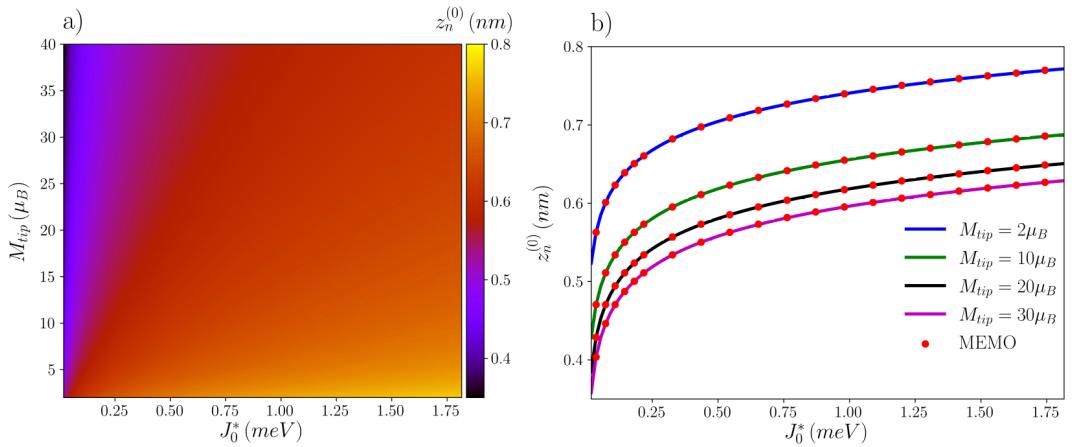


Figura 16: Distancia NOTIN en función de los parámetros de la punta J_0^* y M_{tip} . a) Mapa de contorno de la distancia NOTIN (para $V_{dc} = 0 \text{ mV}$) en función del acoplamiento de intercambio entre la punta y el átomo, J_0^* y el momento magnético de la punta M_{tip} . b) Distancia NOTIN z_n en función de J_0^* para cuatro valores distintos de M_{tip} . Puntos rojos indican cálculos hechos en el modelo electrónico multi-orbital (MEMO) dado por el Hamiltoniano (9) y las líneas continuas muestran resultados dados por la ecuación (143).

En la figura 16 se muestra la posición en la cual el campo magnético de la punta off-plane es

nulo en función de los parámetros que definen la punta. Se observa claramente (ver ecuación (143)) que para puntas en el cual sólamente existen campo de intercambio ($M_{tip} = 0$) o campo dipolar ($J_0 = 0$), no hay distancias NOTIN. También es claro en la figura 16 que para un amplio rango del parámetro J_0^* ($J_0^* > 0,5 \text{ meV}$) las variaciones en los parámetros no tienen una gran influencia en la posición del NOTIN. Es importante destacar, como se muestra en la figura 16 b), que los resultados obtenidos utilizando la ecuación (143) están en completo acuerdo con los resultados del modelo MEMO ecuación (9).

Observamos que para los parámetros empleados en la figura 14, desplazamientos de 10 pm desde el NOTIN producen campos magnéticos de la punta de 50 mT . Aunque el NOTIN es óptimo a la hora de implementar la mayoría de las mediciones, esta claro que pequeñas vibraciones o desplazamientos de la punta pueden complicar el escenario induciendo campos magnéticos no deseados y alteraciones no esperadas a la frecuencia de resonancia. Es necesario destacar que el NOTIN tiene una pequeña dependencia con V_{dc} inducida por el desplazamiento piezoeléctrico del átomo (ecuación (55)) y la modulación del factor g (ecuación (57)). Para los valores de los parámetros de punta utilizados aquí, y considerando $V_{dc} = 200 \text{ mV}$, se obtienen cambios alrededor de 1 pm en la posición del NOTIN. Estos cambios representan un $0,2\%$ del valor de $z_n^{(0)}$ y sugieren la importancia de tener en cuenta la modulación eléctrica del mismo.

4.2.2. Control en la Dependencia Eléctrica del Sistema

En esta sección analizamos de que manera el campo eléctrico DC de la punta cambia la frecuencia de resonancia del átomo. Ésta dependencia surge de la combinación del desplazamiento piezoeléctrico del átomo, dado por el modelo PEM (ecuación (55)), y por la dependencia de la frecuencia de resonancia con la distancia punta átomo. Dependiendo del objetivo que se desee lograr, esta dependencia puede ser un recurso, por ejemplo, para controlar f_0 sin modificar el campo externo aplicado, o un problema a evitar, ya que puede inducir decoherencia adicional en el experimento.

Desarollamos en serie de Taylor a segundo orden en δz a la frecuencia de resonancia (ecuación (141)) :

$$\Delta_0 \approx \Delta_0^{eq} + \alpha_{\Delta_0} \delta z + \alpha_{\Delta_0}^* \delta z^2, \quad (144)$$

donde Δ_0^{eq} es la frecuencia de resonancia cuando $\delta z = 0$,

$$\alpha_{\Delta_0} = \frac{\partial \Delta_0}{\partial z} \bigg|_{z_{eq}}, \quad (145)$$

y

$$\alpha_{\Delta_0}^* = \left. \frac{\partial^2 \Delta_0}{\partial z^2} \right|_{z_{eq}} . \quad (146)$$

La dependencia de Δ_0 con δz esta compuesta por tres contribuciones. La primera, relacionada con el parámetro f y su dependencia con δz , la segunda con la dependencia de g^z con δz y la tercera con la dependencia del campo total off-plane con este desplazamiento. Por lo tanto, podemos ver que

$$\alpha_{\Delta_0} = \frac{\partial \Delta_0}{\partial B_T^z} \alpha_{B_T^z} \delta z + \frac{\partial \Delta_0}{\partial f} \alpha_f \delta z + \frac{\partial \Delta_0}{\partial g^z} \alpha_{g^z} \delta z , \quad (147)$$

donde α_f y α_{g^z} están definidos en la ecuación (57) y

$$\alpha_{B_T^z} = \frac{\partial J_{exc}(z)}{\partial z} \frac{n_T^z}{g^z \mu_B} + \frac{\partial B_{dip}^z}{\partial z} - \frac{J_{exc}(z)}{(g^z)^2 \mu_B} \alpha_{g^z} , \quad (148)$$

donde $J_{exc}(z)$ y B_{dip}^z están definidos en las ecuaciones (19) y (26) respectivamente, y n_T^z está definido en la ecuación (18). Para analizar de que manera la frecuencia de resonancia depende del desplazamiento piezoeléctrico definiremos

$$\delta f_0 = \frac{\Delta_0(V_{dc}) - \Delta_0^{eq}}{h} . \quad (149)$$

como el cambio en la frecuencia de resonancia con respecto al valor de equilibrio, $\Delta_0^{eq} \equiv \Delta_0(V_{dc} = 0)$. Recordemos que V_{dc} modifica δz a través de (55) y este último modula la frecuencia de resonancia.

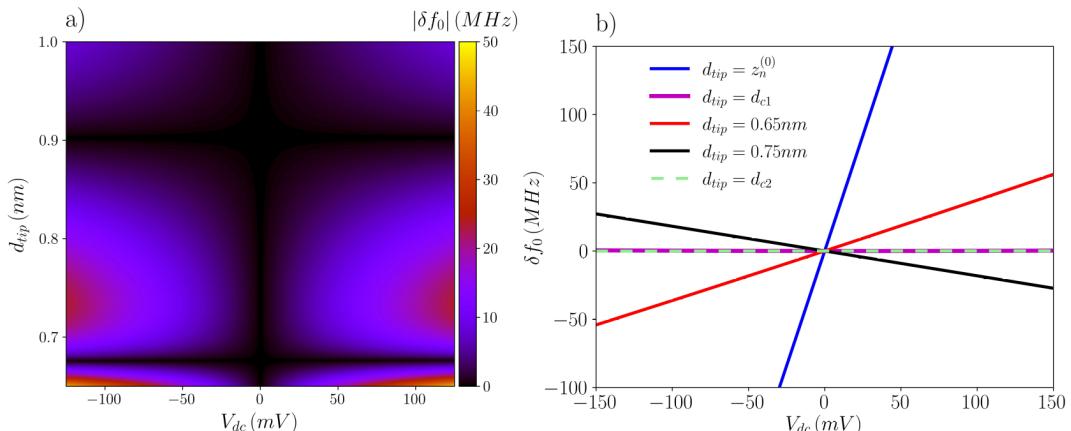


Figura 17: Cambio en la frecuencia de resonancia con respecto a V_{dc} (ecuación (149)). Panel a) Mapa de contorno de $|\delta f_0|$ en función de la distancia átomo-punta y el voltaje externo para $\eta = 60^\circ$ y $B_{ext} = 0.9 T$ casi in-plane ($\theta = 8^\circ$). En el panel b) se muestra el cambio δf_0 (una sección horizontal del mapa a)) en función del voltaje externo para cinco distancias punta-átomo distintas.

En la figura 17 a) mostramos un mapa de contorno de $|\delta f_0|$ (ecuación (149)) en función del voltaje externo y la distancia punta-átomo, para $\theta = 8^\circ$, $\eta = 60^\circ$ y $B_{ext} = 0.9 T$, valores utilizados en experimentos previos [30]. Buscando regiones donde $|\delta f_0|$ es pequeño, vemos que esto sucede para $d_{tip} \approx 0.7 \text{ nm} \equiv d_{c1}$ y $d_{tip} \approx 0.9 \text{ nm} \equiv d_{c2}$. En la figura 17 b) mostramos

δf_0 en función de V_{dc} para varios valores de d_{tip} . Para las distancias d_{c1} y d_{c2} se observa una dependencia casi nula de δf_0 con respecto a V_{dc} . Sin embargo, si estamos en el punto NOTIN ($z_n^{(0)}$, ver figura 17 b)), la dependencia eléctrica de la frecuencia de resonancia es grande. Analicemos la manera de predecir cuándo ocurrirán los puntos especiales como d_{c1} y d_{c2} . Dado que la relación de δz con V_{dc} es lineal, como se muestra en (55), la expresión (144) se puede reescribir como

$$\Delta_0(V_{dc}) \approx \Delta(V_{dc} = 0) + \alpha_{\Delta_0} \frac{\partial z}{\partial V_{dc}} V_{dc} + \alpha_{\Delta_0}^* \left(\frac{\partial z}{\partial V_{dc}} \right)^2 V_{dc}^2, \quad (150)$$

y usando que

$$\frac{\partial z}{\partial V_{dc}} = -\frac{\partial \delta z}{\partial V_{dc}} = -\frac{q}{k d_{tip}}, \quad (151)$$

llegamos a que

$$\Delta_0(V_{dc}) \approx \Delta(V_{dc} = 0) - \alpha_{\Delta_0} \frac{q}{k d_{tip}} V_{dc} + \alpha_{\Delta_0}^* \left(\frac{q}{k d_{tip}} \right)^2 V_{dc}^2. \quad (152)$$

Esto último implica que si $\frac{df_0}{dV_{dc}} = 0$ luego también $\alpha_{\Delta_0} = 0$. Podemos expresar α_{Δ_0} de la siguiente manera

$$\alpha_{\Delta_0} = \frac{4}{\Delta_0^{eq}} \left[24^2 f_{eq} \alpha_f + 4 \mu_B g_{eq}^z B_{T_{eq}}^z (g_{eq}^z \alpha_{B_T^z} + \alpha_{g^z} B_{T_{eq}}^z) \right], \quad (153)$$

donde se utilizó la aproximación a la frecuencia de resonancia dada por (141) y

$$B_{T_{eq}}^z = B_T^z(V_{dc} = 0), \quad (154)$$

es decir, el campo total está evaluado en el punto de equilibrio. Si se tiene que $\alpha_{\Delta_0} = 0$, entonces la ecuación (153) implica que

$$12^2 f_{eq} |\alpha_f| = \mu_B g_{eq}^z B_{T_{eq}}^z (g_{eq}^z \alpha_{B_T^z} + \alpha_{g^z} B_{T_{eq}}^z) = \mu_B g_{eq}^z B_{T_{eq}}^z \left. \frac{\partial (g^z B_T^z)}{\partial z} \right|_{z_{eq}}, \quad (155)$$

donde se usó que $\alpha_f < 0$ (ver tabla 6). Se puede ver entonces que

$$12^2 f_{eq} |\alpha_f| = 0,00626 \frac{GHz^2}{nm}, \quad (156)$$

y por lo tanto su contribución a α_{Δ_0} será

$$\frac{4}{\Delta_0^{eq}} 4 f_{eq} |\alpha_f| = 0,0116 \frac{MHz}{mV}, \quad (157)$$

donde se usó $d_{tip} = 0,6 nm$, ya que para esta distancia la contribución (157) adquiere uno de

los valores mas grandes posibles, y se consideró que $B_{T_{eq}}^z = 0$ (si el campo total aumenta la contribución es aún menor). Tomando un $V_{dc} = 100\text{ mV}$, como en la figura 17, el valor de la contribución del término ZFS a α_{Δ_0} es de $\approx 1,16\text{ MHz}$. Es decir un 2,5% del valor de $\Delta_{eq}^z = 48 f_{eq}$. Este es el cambio en la frecuencia de resonancia producido únicamente por el término ZFS. Cuando se tiene un $B_{T_{eq}}^z \neq 0$, la contribución (157) será aún menor. Por lo tanto se puede despreciar el término del ZFS en la ecuación (155), quedando así las dos condiciones

$$B_{T_{eq}}^z = 0, \quad (158)$$

ó

$$\frac{\partial(g^z B_T^z)}{\partial z} \Big|_{z_{eq}} = 0, \quad (159)$$

posibles para que la ecuación (155) se satisfaga. En estas condiciones el cambio en la frecuencia de resonancia, δf_0 , dará un valor de

$$\delta f_0 \approx \frac{\alpha_{\Delta_0}^*}{h} \delta z^2, \quad (160)$$

y la misma dependerá de manera cuadrática con δz o con V_{dc} .

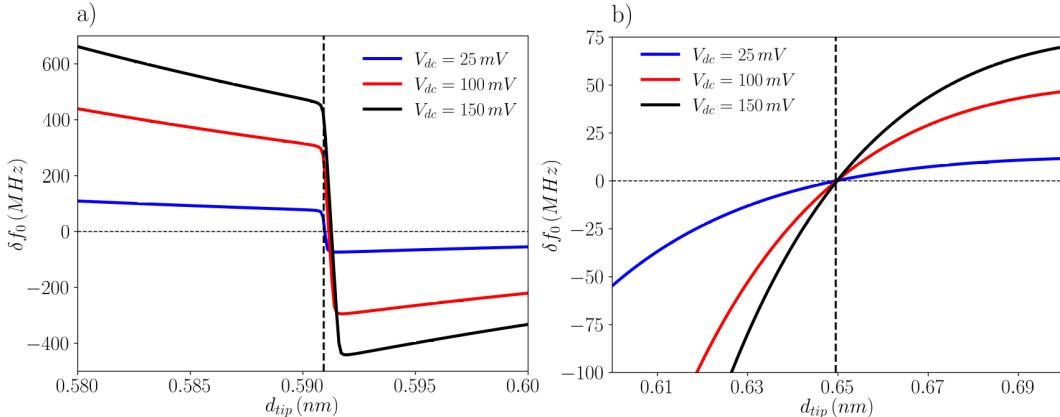


Figura 18: Cambio en la frecuencia de resonancia con respecto a d_{tip} para varios valores de V_{dc} . Los cálculos fueron hecho utilizando el modelo MEMO (ver ecuación (9)) y considerando un campo externo nulo. Panel a) se indica el punto que satisface la ecuación (158) mediante una linea vertical trazada negra. En el panel b) se indica el punto que satisface la ecuación (159) mediante una linea vertical trazada negra.

Tomemos la primer condición (ecuación (158)). En esta situación se obtiene que $\Delta_0^{eq} = 48 f_{eq}$. Esta condición se da cuando el campo magnético total off-plane se anula. Si consideramos el caso de campo externo nulo, esta condición da lugar al punto NOTIN. En este caso, el NOTIN es un mínimo en la frecuencia de resonancia; sin embargo, localmente la frecuencia depende fuertemente de V_{dc} . La condición dada por la ecuación (159) presenta mínimos también pero, a diferencia del NOTIN, localmente la frecuencia de resonancia será más ro-

busta frente a cambios en el voltaje. Para mostrar esto último, en la figura 18 se observa el cambio en la frecuencia de resonancia en función de la distancia punta-átomo, d_{tip} , para varios valores de V_{dc} considerando el campo externo nulo. En el panel a) se muestra el punto $d_{tip} = 0,591\text{ nm}$ (línea vertical negra) correspondiente al NOTIN, que a su vez satisface la condición (158) como hemos mencionado. En el panel b) se indica el punto $d_{tip} = 0,65\text{ nm}$ (línea vertical negra) que corresponde a la condición (159). Es necesario notar la diferencia en cuanto a la dependencia eléctrica de la frecuencia de resonancia entre un punto y el otro, a pesar de que ambos satisfacen la condición de anular la primera derivada en V_{dc} de la frecuencia de resonancia. El NOTIN presenta una región muy variable y dependiente en d_{tip} , de casi dos órdenes de magnitud superior, a la del panel b). Por ejemplo, para el NOTIN, vemos un cambio de 500 MHz en la frecuencia de resonancia si nos alejamos 1 pm del mismo punto. Considerando la misma situación para el panel b), es decir, tomamos un punto alejado 1 pm del punto especial (línea vertical negra) y se observa un cambio menor a 10 MHz en la frecuencia de resonancia. La razón por la cual esto sucede es que, la segunda derivada evaluada en el NOTIN, $\alpha_{\Delta_0}^*$ (ver ecuación (146)), es muy grande en comparación con la segunda derivada evaluada en los puntos que satisfacen la ecuación (159). De esta manera en la figura 18 panel b) se tiene un punto clave, en donde, la frecuencia de resonancia es robusta frente a cambios en el voltaje y la distancia. La ecuación (159) predice un valor de $d_{tip} = 0,65\text{ nm}$ que coincide con el punto clave obtenido a partir del Hamiltoniano MEMO (ver ecuación (9)). Es importante ver que, en el caso de campo externo nulo las ecuaciones (158) y (159), son independientes de la anisotropía de la punta, η .

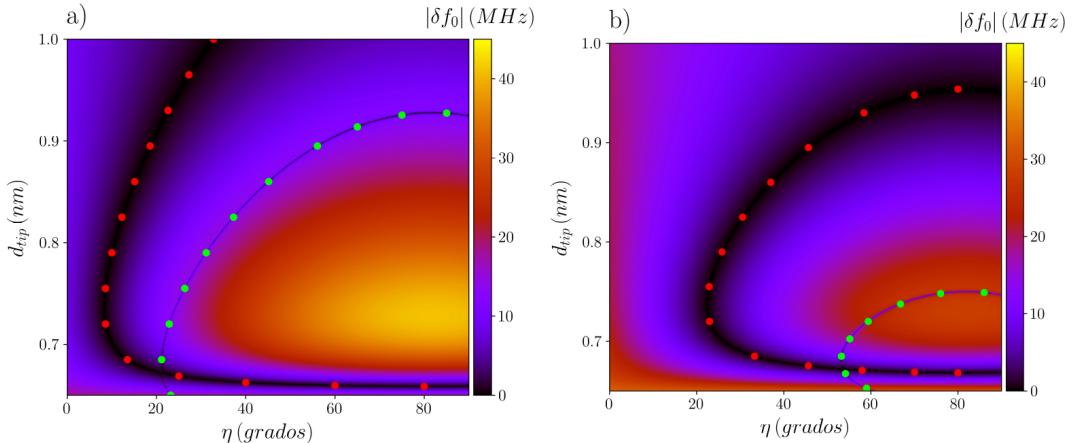


Figura 19: Mapa de contorno de $|\delta f_0|$ con respecto a d_{tip} y η bajo la presencia de un campo magnético externo. Calculos fueron hecho utilizando el modelo MEMO (ver ecuación (9)) con $\theta = 8^\circ$ y una diferencia de voltaje de $V_{dc} = 100\text{ mV}$ para determinar $|\delta f_0|$. Los puntos rojos indican las distancias que satisfacen la ecuación (159), mientras que los puntos verde claro son las distancias utilizando la ecuación (158). Panel a) cálculos realizados usando $B_{ext} = 0,5\text{ T}$. En el panel b) corresponde al caso de $B_{ext} = 0,9\text{ T}$.

Estudiemos el caso en el cual hay un campo magnético externo aplicado. En la figura 19 observamos el mapa de contorno del cambio en la frecuencia de resonancia en función de d_{tip} y η . Cuando hay un campo magnético externo, la dependencia de los puntos clave (puntos

que son soluciones de (158) y (159)) con la anisotropía de la punta es fuerte. A pesar de tener un η arbitrario, es posible ubicar la punta de manera que se encuentre en un punto clave que sea robusto frente a cambios en la distancia o cambios en el campo eléctrico. Estas distancias clave son las “zonas” negras donde se encuentran los puntos rojos, que son soluciones de la ecuación (159), como se muestra en la figura 19. Por otro lado, la curva negra “finita” (donde se encuentran los puntos verdes, que son soluciones de la ecuación (158)) muestra que la frecuencia de resonancia aquí depende localmente de manera fuerte del campo eléctrico. En la figura 19 a) se muestra el mapa de contorno de $|\delta f_0|$ para el caso de $B_{ext} = 0,5 T$. Cabe destacar que no existen puntos clave para $\eta < 10^\circ$. En la figura 19 b) se muestra lo mismo para el caso de $B_{ext} = 0,9 T$. Claramente se observa que los puntos clave (los puntos rojos y verdes en la figura 19) son “desplazados” hacia la derecha a medida que el módulo del campo externo aumenta. Por ejemplo, para el caso de la figura 19 b), no hay soluciones para las ecuaciones (158) y (159) para $\eta < 20^\circ$.

Tenemos que $\frac{df_0}{dV_{dc}}$ será nulo para las distancias que son soluciones de (158) y (159). Vemos ahora cómo un pequeño (o nulo) valor de $\frac{df_0}{dV_{dc}}$ mitiga la decoherencia. Para un sistema de dos niveles, se tiene que las fluctuaciones estocásticas de la diferencia de energía conducen a un desfase puro (“pure dephasing”). Escribamos el campo magnético total como la suma de dos contribuciones: una estática y otra dinámica [93].

$$B_T^z = B_{T_0}^z + b(t). \quad (161)$$

Para la función fluctuante, $S_b(t)$, asumimos que el promedio temporal se anula, $\overline{b(t)} = 0$, pero que tiene fluctuaciones de corta memoria sobre el tiempo no nulas [93].

$$S_b(t) \equiv \overline{b(t) b(t + \tau)}, \quad (162)$$

que decays rápidamente para $t \gg \tau$, y tiene una amplitud que escala con b_0^2 . Definamos la transformada de Fourier

$$K(w) \equiv \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{b(t) b(t + \tau)} e^{-i\omega t} dt. \quad (163)$$

por lo tanto vemos que el campo estocástico está caracterizado por la amplitud b_0 y el tiempo de correlación τ . Podemos escribir la tasa de decoherencia como [93]:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{(2 g^z \mu_B)^2}{\hbar} K(0) \propto \frac{(2 g^z \mu_B)^2}{\hbar} b_0^2 \tau. \quad (164)$$

Notamos que este mecanismo de desfasaje es independiente del inducido por la corriente túnel del STM, observado experimentalmente [75] y que incluso actuaría aún si no hubiese corriente túnel a través del átomo. Ahora, el ruido eléctrico en V_{dc} , $\delta V_{dc}(t)$, y el ruido mecánico en $\delta z(t)$ contribuirán a la amplitud de las fluctuaciones dependiente del tiempo y del campo

magnético total

$$b(t) = \alpha_{B_T^z} \left(\frac{\partial \delta z}{\partial V_{dc}} \delta V_{dc}(t) + \delta z(t) \right), \quad (165)$$

y en consecuencia aportarán al desfase. La ecuación (165) describe las fluctuaciones estocásticas del campo magnético total actuando en el átomo, $b(t)$, relacionado a la interacción dependiente de la distancia punta-átomo. Esto es impulsado por dos mecanismos independientes: primero, ruido en voltaje, que produce desplazamientos piezoeléctricos del átomo; segundo, ruido mecánico en el átomo. Dado que, en la ecuación (164) se tiene que $\frac{1}{T_2} \propto b_0^2$, y que $b_0 \propto \delta f_0$, las regiones en la figura 17 en donde δf_0 es pequeña reducen la decoherencia debido al ruido de carácter eléctrico y mecánico.

Dado que en STM-ESR, para el Fe en MgO, la detección de la resonancia (frecuencia de Rabi, Ω) también está asociada con la componente in-plane del campo magnético total [47], y la frecuencia de resonancia está dominada por la componente off-plane del campo magnético total, es posible tener $\frac{df_0}{dz}$ nula y, al mismo tiempo, una frecuencia de Rabi grande.

Consideremos ahora las regiones donde $\frac{df_0}{dV_{dc}}$ no es pequeño y de que manera pueden ser usadas para lograr control eléctrico en la frecuencia de resonancia. En la figura 17 b) se observa $|\delta f_0|$ en función del campo eléctrico externo aplicado para cinco distancias punta-átomo particulares. Para las distancias $d_{c1} \approx 0,67 \text{ nm}$ (línea violeta) y $d_{c2} \approx 0,9 \text{ nm}$ (línea trazada cyan) recuperamos las regiones estables discutidas arriba, en el cual f_0 es independiente (a primer orden) de V_{dc} . En contraste, para los otros tres valores de d_{tip} se encuentra una fuerte dependencia de f_0 con V_{dc} . Observar, en particular, el enorme valor de $\frac{df_0}{dV_{dc}}$ para el NOTIN, lo que indica que es propenso a contener grandes contribuciones al desfasaje del sistema, disminuyendo el tiempo de decoherencia T_2 . Sin embargo, el NOTIN es un buen punto para realizar el control eléctrico del sistema, ya que la dependencia de la frecuencia de resonancia con el campo eléctrico es grande. Esto implica que se puede modular fácilmente f_0 , permitiendo así un mayor control eléctrico del sistema, y de esta manera poder controlar el spin del átomo.

4.3. Determinación de la Anisotropía de la Punta

Hasta el momento, hemos asumido que la anisotropía de la punta, η , (el ángulo entre el spin de la punta y el campo magnético externo) es desconocida y puede tomar un rango amplio de valores, desde $\eta = 0^\circ$ hasta $\eta = 60^\circ$ [33] [32]. El origen de η está relacionado a algún tipo de anisotropía magnética que puede surgir tanto de la anisotropía del factor g como la anisotropía de ión, y ambos dependen del clúster de Fe en la punta, del material (platino, iridio) y la geometría de la misma [33] [47] [48] [32] [94].

En esta sección se propone un experimento para determinar η , similar al llevado a cabo en [95] para medir la anisotropía magnética de un Ti hidrogenado en MgO. Se propone medir la frecuencia de resonancia para el Fe en función del ángulo θ del campo magnético externo. Esta

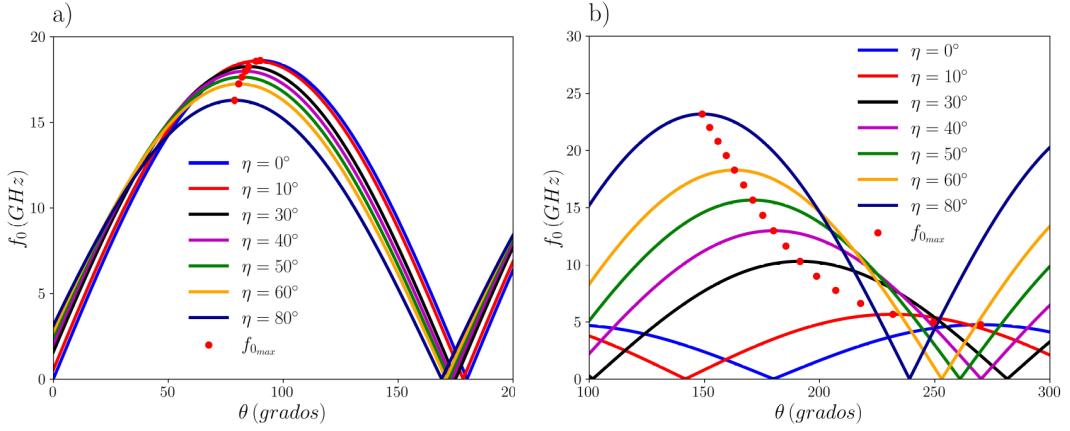


Figura 20: Frecuencia de resonancia en función de la orientación del campo magnético externo, θ , para diferentes valores de η . Cálculos obtenidos mediante el modelo electrónico multi-orbital (9). Valores de $B_{ext} = 0,1\text{ T}$, $d_{tip} = 0,7\text{ nm}$ y $V_{dc} = 0\text{ mV}$. Panel a) caso punta completamente exchange $J_0 = 20\text{ eV}$ y $M_{tip} = 0$. Panel b) cálculos con parámetros de punta $J_0 = 20\text{ eV}$ y $M_{tip} = 30\mu_B$.

medición debe hacerse lejos del NOTIN, ya que en caso contrario no se estaría observando la influencia de la punta en la frecuencia de resonancia. En la figura 20 se muestra una fuerte dependencia de f_0 con el ángulo θ . Esta dependencia es esperada, ya que f_0 es sensible frente al campo off-plane, (ver ecuación (141)). Es necesario destacar el corrimiento lateral a medida que η es modificado en cada curva. Los puntos rojos muestran la dependencia del máximo de f_0 con la anisotropía de la punta η .

Para obtener alguna expresión analítica y poder analizar esta dependencia, podemos derivar (141) con respecto a θ y encontrar el máximo:

$$\tan(\theta_{max}) = \frac{\epsilon_{ext} + \epsilon_{tip} \cos(\eta)}{\epsilon_{tip} \sin(\eta)}, \quad (166)$$

donde

$$\epsilon_{ext} = g^z \mu_B B_{ext},$$

$$\epsilon_{tip} = \epsilon_{exc} - \epsilon_{dip},$$

$$\epsilon_{exc} = \langle S_{tip} \rangle J_0 e^{-z/l_0}, \quad (167)$$

$$\epsilon_{dip} = 2 \gamma_t \frac{g^z M_{tip}}{|z|^3}. \quad (168)$$

$$(169)$$

Por lo tanto, determinando experimentalmente el valor de θ_{max} y de los campos efectivos de la punta, ϵ_{exc} y ϵ_{dip} , se puede obtener η usando la ecuación (166). En el límite de un campo externo muy pequeño, se obtiene una relación lineal entre η y θ_{max} independiente de ϵ_{exc} y ϵ_{dip} ,

$$\eta = \frac{\pi}{2} - \theta_{max} . \quad (170)$$

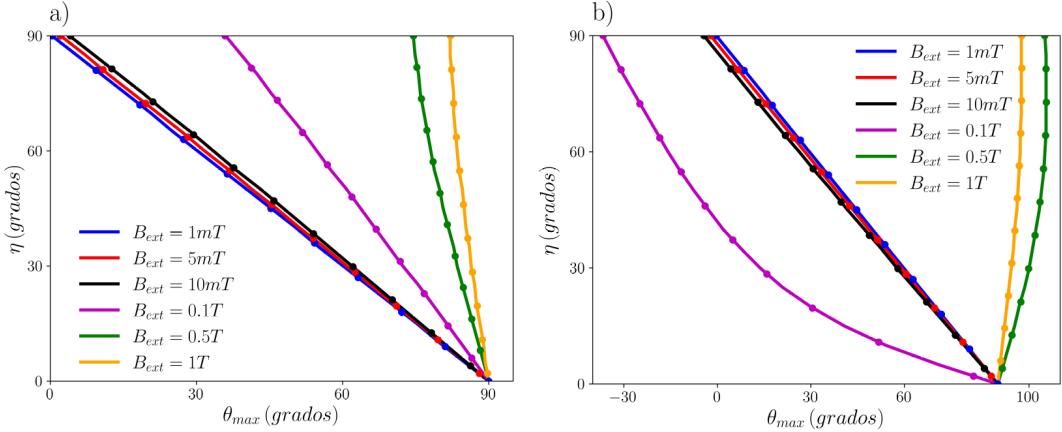


Figura 21: Anisotropía de la punta η en función de θ_{max} , parámetros utilizados panel a) $d_{tip} = 0,57 \text{ nm} < z_n^{(0)}$ y panel b) $d_{tip} = 0,65 \text{ nm} > z_n^{(0)}$. Líneas sólidas se obtuvieron usando Hamiltoniano (9) y los círculos llenos son los resultados obtenidos usando la ecuación (166).

En la figura 21 se muestra la anisotropía de la punta η en función de θ_{max} para $d_{tip} = 0,57 \text{ nm}$ (figura 21 a)) y para $d_{tip} = 0,65 \text{ nm}$ (figura 21 b)) para distintos valores del campo magnético externo. Las líneas sólidas y los círculos llenos muestran un muy buena concordan- cia entre los resultados obtenidos con el Hamiltoniano MECO (9) y la ecuación (166). La figura muestra claramente que a medida que $B_{ext} \rightarrow 0$ todas las curvas convergen a la expresión (170). Esto sugiere que llevando a cabo el experimento con campos magnéticos externos pe- queños (se pueden incluso medir frecuencias de resonancias con campos externos nulos [61]) se puede estimar el valor de η sin necesidad de inferir o determinar experimentalmente los va- lores de ϵ_{dip} y ϵ_{exc} . Los paneles a) y b) en la figura 21 muestra un comportamiento distinto a medida que se disminuye el módulo del campo externo, B_{ext} . Esto es debido a que el campo magnético off-plane de la punta, dado por B_T^z , cambia de signo, y por lo tanto la cantidad ϵ_{tip} en la ecuación (166) también cambia de signo. Para un $d_{tip} = 0,57 \text{ nm}$ el campo de intercam- bio componente off-plane es mayor a la del dipolar y por lo tanto $\epsilon_{tip} > 0$, mientras que para $d_{tip} = 0,65 \text{ nm}$ el mismo es negativo. Es importante mencionar que si θ_{max} es solución a la ecuación (166) para un dado η , luego $\theta_{max}^* = \theta_{max} \pm 180^\circ$ también es solución para ese mismo valor de anisotropía de la punta.

Debido a que la frecuencia de resonancia posee una dependencia con el campo eléctrico externo aplicado al sistema, luego también lo tendrá θ_{max} . En la ecuación (170) se observa que, en el límite de $B_{ext} \rightarrow 0$, la relación entre θ y η es independiente de V_{dc} , lo que puede simplificar el experimento. En la figura 22 se muestra el cambio o corrimiento $\delta\theta_{max}$ definido por

$$\delta\theta_{max} \equiv \delta\theta_{max}(V_{dc}) - \delta\theta_{max}(V_{dc} = 0) , \quad (171)$$

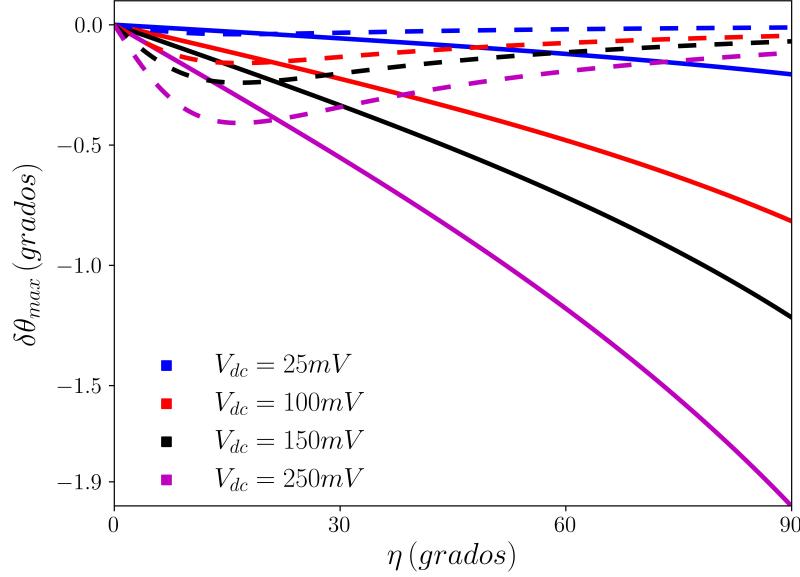


Figura 22: Cambio en el valor de θ_{max} en función de la anisotropía de la punta η para varios valores de V_{dc} . Cálculos realizados para $B_{ext} = 0,1 T$. Curvas sólidas corresponden a $d_{tip} = 0,57 \text{ nm} < z_n^{(0)}$ y curvas trazadas a $d_{tip} = 0,65 \text{ nm} > z_n^{(0)}$.

en función de la anisotropía de la punta para varios valores del campo eléctrico externo aplicado. Podemos observar la clara dependencia de θ_{max} con el voltaje aplicado. Para valores de η pequeños esta dependencia es menor y para valores de $d_{tip} > z_n^{(0)}$ la dependencia eléctrica de θ_{max} es también menor. Por lo tanto es recomendable llevar a cabo experimentos a distancias superiores al NOTIN en caso que la anisotropía de la punta sea grande. Aunque algún indicio sobre los parámetros de la punta permitirían realizar el experimento con óptimas condiciones, el error en la determinación de θ_{max} siempre está por debajo de 1° para voltajes razonables ($V_{dc} < 100 \text{ mV}$) [30] [32] [25].

5. Control Eléctrico No-Resonante de un Spin en una Superficie

Los experimentos de ESR-STM han permitido, entre muchas otras cosas, manipular y controlar el spin electrónico de diversos átomos [75]. En estos experimentos se utilizan pulsos resonantes para realizar transiciones entre estados del sistema con distinta proyección de spin. El éxito rotundo de esta técnica de control ha permitido proponer la fabricación de bits cuánticos utilizando átomos de Ti [64]. En este último trabajo, los autores utilizan pulsos sucesivos resonantes con distintas fases. Mediante los parámetros de los pulsos, tales como frecuencia, tiempo de aplicación y fase entre los pulsos sucesivos, es posible aplicar rotaciones en el qubit sobre la esfera de Bloch. Con este esquema, es posible aplicar cualquier compuerta de un qubit sobre el sistema, permitiendo así la creación de cualquier estado de superposición arbitrario.

En este capítulo de la tesis mostramos la posibilidad de realizar el control de forma no resonante. Muchos sistemas cuánticos presentan cruces evitados (avoided crossings) [96]. En particular, los qubits superconductores son uno de los ejemplos con estas características, siendo los más conocidos y utilizados [97, 98, 99, 100, 101, 102]. Éstos dispositivos, utilizados en la mayoría de las computadoras cuánticas comerciales [6] [7], presentan los dos niveles más bajos de energía separados del resto. Esto permite emplearlos como un bit cuántico. Además, para operarlo, se pueden utilizar pulsos no resonantes. Estos dos niveles presentan un cruce evitado en el espacio de los parámetros del Hamiltoniano que controlamos. En el caso de los qubits de flujo es posible conseguir transiciones entre estados variando en forma casi adiabática el flujo magnético dentro del anillo superconductor [97] [98]. Otros ejemplos de sistemas en el cual se aplican pulsos no resonantes son: nanoimanos moleculares [103] [104], átomos artificiales semiconductores [105], qubits basados en impurezas [106] y centros de vacancias NV [107], entre otros. Se conocen dos tipos de protocolos: el primero consiste en variar de forma lineal el parámetro, consiguiendo transiciones cuando el valor del mismo se acerca al cruce evitado. El segundo, mucho más interesante, consiste en que el valor del parámetro atraviese repetidas veces el cruce evitado. Las transiciones que ocurren en el caso de variar el parámetro de forma lineal se conocen como transiciones de Landau-Zener (LZ) [108] [96]. Dado el Hamiltoniano de dos niveles

$$\hat{H}(t) = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} \epsilon(t) & \Delta \\ \Delta & -\epsilon(t) \end{pmatrix}, \quad (172)$$

donde Δ es la llamada “tunneling amplitude” y $\epsilon(t)$ es el llamado “energy bias” [96] [99]. Definimos los estados diabáticos como a los autoestados del Hamiltoniano (172) cuando $\Delta = 0$ ($|0\rangle$ y $|1\rangle$). Luego, los autoestados del Hamiltoniano (172), cuando el tiempo es un parámetro,

son los estados adiabáticos y están dados por

$$|E_{\pm}(t)\rangle = s_{\mp} |0\rangle \mp s_{\pm} |1\rangle , \quad (173)$$

donde

$$s_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{1 \pm \frac{\epsilon(t)}{E_+(t) - E_-(t)}} . \quad (174)$$

Y los autovalores del Hamiltoniano (172) son las energías adiabáticas, dadas por

$$E_{\pm}(t) = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\Delta^2 + \epsilon(t)^2} . \quad (175)$$

con

$$\epsilon(t) = \epsilon_s t , \quad (176)$$

con ϵ_s la velocidad de barrido en energía. Las transiciones de LZ tienen una probabilidad de ocurrir, dada por [96]

$$P_{LZ} = e^{-2\pi \delta_l} , \quad (177)$$

donde

$$\delta_l = \frac{\Delta^2}{4 \hbar \lambda_l} , \quad (178)$$

y

$$\lambda_l = \frac{d\epsilon}{dt}(t) . \quad (179)$$

En la figura 23 panel *a*) se indica un esquema del protocolo de LZ. Se inicia el sistema desde la izquierda ($\epsilon(t=0) < 0$, punto *(i)*). Posteriormente se evoluciona hasta el punto *(ii)*, obteniendo así transiciones de LZ como se indica cualitativamente por las flechas.

En contrapartida, en la situación donde el valor del parámetro atraviesa repetidas veces el cruce evitado, no solo hay transiciones entre estados, sino que también se produce un fenómeno de interferencia debido al cambio de fase de la función de onda de nuestro sistema. Una manera análoga de entender esto es que para cada período de la frecuencia RF, la función de onda experimenta un proceso similar a un divisor de haz, donde la misma puede permanecer en el estado fundamental o en el estado excitado. A medida que este proceso de divisor de haz se repite muchas veces, dado el carácter oscilante del potencial que impulsa este proceso, el resultado final requiere la suma coherente de muchos pasajes, lo que resulta en un patrón de interferencia. Este protocolo se conoce como Interferometría de Landau-Zener-

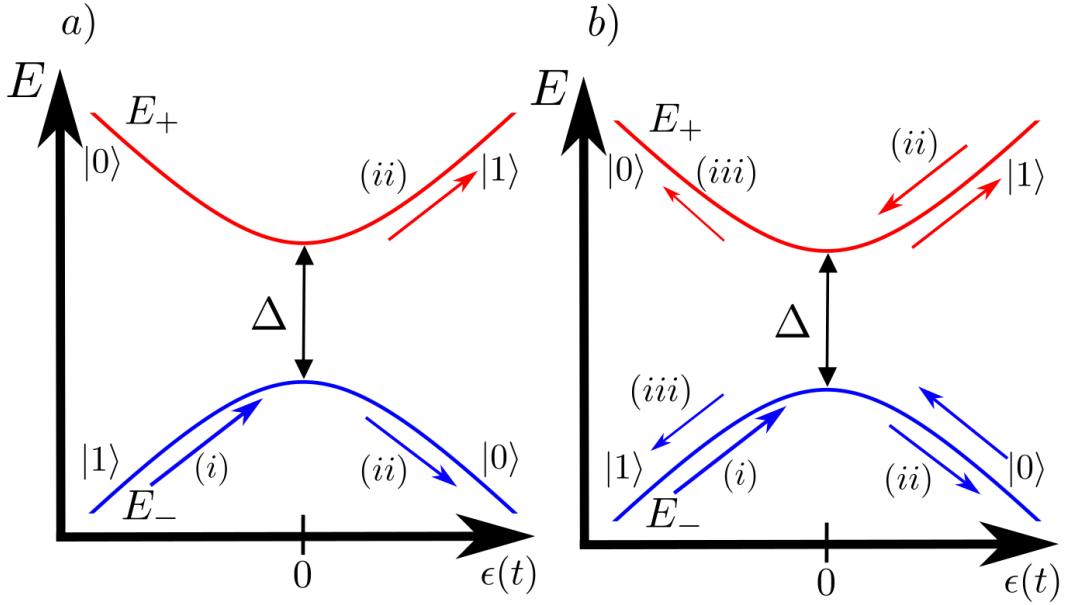


Figura 23: Esquema de un TLS impulsado por una perturbación temporal, $\epsilon(t)$. Las energías adiabáticas ($E_{\pm}(t)$) están representadas por las líneas continuas. Con flechas se indican cuantitativamente la ocupación de los estados adiabáticos, iniciando desde el lado izquierdo en el estado fundamental (punto *i*). En el panel *a*) se muestra un protocolo LZ. En el panel *b*) se muestra un protocolo de LZSM.

Stückelberg-Majorana (LZSM) [96, 97, 98, 99]. El objetivo principal de este capítulo de la tesis apunta a enunciar los fundamentos teóricos para el control empleando la interferometría de LZSM de un spin en una superficie controlado eléctricamente por un microscopio de escaneo por túnel (STM). Ésta propuesta requiere de instrumentación idéntica a la ya existente en experimentos de ESR-STM [109] [25]. Para esto usaremos una modulación sinusoidal dada por (protocolo LZSM)

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 + \epsilon_{osc} \operatorname{sen}(\omega t) \quad (180)$$

donde ϵ_0 es el llamado “detuning” y ϵ_{osc} es la amplitud de modulación. A diferencia de LZ, aquí no se tiene una solución analítica del problema. Sin embargo, la dinámica puede ser descripta de manera analítica bajo los regímenes de fast y slow driving. En este capítulo trabajaremos en el régimen de “Fast Driving” (“Fast Driving Regime”, FDR) [96] [99], en donde se tiene que $\epsilon_{osc} \omega \gg \Delta$. En la figura 23 panel *b*) se indica esquemáticamente un protocolo de LZSM. Iniciando en el punto *(i)* (esto se logra con un detuning $\epsilon_0 < 0$) se evoluciona el sistema hasta el punto *(ii)*, luego el sistema regresa al punto *(iii)* debido al carácter oscilante de la modulación. Durante el proceso ocurrieron dos sucesivas transiciones de LZ. En general en el protocolo de LZSM ocurrirán un número arbitrario de transiciones de LZ. Este proceso dará resultado a la interferencia de LZSM [96].

El protocolo de LZSM es útil para aumentar la tasa de “tunneling” [110] [111], controlar operaciones de compuertas de qubit [112], preparar estados cuánticos [113] [114] y espectroscopía de señal múltiple [115]. Las interferencias de LSZM pueden ser utilizadas para describir

y controlar el sistema. Un sistema físico real está en contacto con el ambiente, esto produce decoherencia. El protocolo de LZSM permite estudiar los procesos de decoherencia, ya que dichos procesos aparecen reflejados en la interferencia de LZSM [116, 117, 118, 119]. Esto muestra la potencial utilidad del protocolo de LZ y LZSM en experimentos de STM-ESR.

En el caso del Fe el Hamiltoniano efectivo de spin (29) que contiene 5 niveles describe adecuadamente el problema. Sin embargo, bajo ciertas aproximaciones se puede obtener un sistema efectivo de dos niveles (TLS). En este capítulo estudiamos la evolución temporal del Hamiltoniano (9) dada por la presencia del potencial sinusoidal eléctrico $V(t) = V_{dc} + V_{rf}(t)$, para el caso del Fe. En el caso del Fe en MgO el principal interrogante que aparece esta relacionado con la existencia de algún cruce evitado en el espacio de fases de los parámetros del Hamiltoniano. A diferencia de otros sistemas como el Ti, el Fe tiene lo que conocemos como Zero-Field-Splitting (ZFS). El ZFS implica que, una vez que apagamos todos los campos, seguimos teniendo una diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer excitado. Esto significa que el estado fundamental no es degenerado cuando todos los campos magnéticos y eléctricos desaparecen. Esta ruptura de la degeneración viene dada por el campo cristalino y fue discutida en capítulos anteriores. Este splitting a campo nulo, que llamaremos Δ , será un buen punto de partida para buscar o construir nuestro cruce evitado.

5.1. Sistema de Dos Niveles para el Fe

El Hamiltoniano efectivo de spin (29) del Fe es un sistema de cinco niveles. Como se mencionó en el capítulo 2 de la tesis, la diferencia de energía entre el primer doblete y el segundo doblete es de $\approx 2,7\text{ THz}$ (ver inset figura 5), mientras que en los experimentos la diferencia de energía entre los estados del primer doblete es de $\approx 20\text{ GHz}$ [30]. Además se puede ver que el valor de $\Delta = 48 f_{eq} = 47,11\text{ MHz}$ es casi 6 órdenes de magnitud menor que el splitting entre el subespacio 2×2 y el resto de niveles. Por esta razón podemos tratar al Fe en MgO en presencia de la punta, como un sistema de dos niveles (“Two Level System” TLS). El Hamiltoniano de la ecuación (29) truncado puede escribirse

$$\mathbb{H}_{ef} = \begin{pmatrix} -4 D_2(t) + 16 D_4(t) + h_{eff}(t) & -24 f(t) \\ -24 f(t) & -4 D_2(t) + 16 D_4(t) - h_{eff}(t) \end{pmatrix} \quad (181)$$

donde los parámetros D_2 , D_4 , f , g^z y

$$h_{eff}(t) = 2 \mu_B g^z(t) B_T^z(t), \quad (182)$$

dependen del tiempo debido a la modulación producida por la aplicación de una diferencia de potencial $V(t)$, dada por

$$V(t) = V_{dc} + V_{rf} \operatorname{sen}(\omega t), \quad (183)$$

donde V_{dc} es el término electrostático, V_{rf} es la amplitud del pulso RF, y ω es la frecuencia angular del pulso aplicado. Éste voltaje, dependiente del tiempo, modula los parámetros del Hamiltoniano (29) por medio del desplazamiento piezoeléctrico δz (ver ecuación (55)). El término $-4D_2(t) + 16D_4(t)$ aparece en la diagonal de la matriz (181). Un término diagonal representa un escaleo global de las energías, por lo tanto la dinámica se puede analizar sin la inclusión de dicho término, ya que las amplitudes de probabilidad son independientes de corrimientos globales de la energía. Despreciando estos términos obtenemos

$$H_{TLS} = \begin{pmatrix} h_{eff}(t) & -24f(t) \\ -24f(t) & -h_{eff}(t) \end{pmatrix} = -24f(t)\hat{\sigma}_x + h_{eff}(t)\hat{\sigma}_z, \quad (184)$$

donde $\hat{\sigma}_x$ y $\hat{\sigma}_z$ son las matrices de Pauli para el subespacio de $S = 1/2$ con $\hbar = 1$.

Dado que los desplazamientos piezoeléctricos δz son, en principio, pequeños comparados con la distancia punta-átomo a voltaje cero, d_{tip} , se tiene que

$$h_{eff}(t) \approx h_{eff}^{eq} + \alpha_h \delta z(t), \quad (185)$$

$$f(t) \approx f_{eq} + \alpha_f \delta z(t), \quad (186)$$

donde h_{eff}^{eq} es el valor de h_{eff} a voltaje nulo,

$$\alpha_h = \left. \frac{\partial h_{eff}}{\partial z} \right|_{z_{eq}} = 2\mu_B(\alpha_{g^z} B_T^z + g_{eq}^z \alpha_{B_T^z}), \quad (187)$$

donde $\alpha_{B_T^z}$ está dado por la ecuación (148), α_{g^z} y α_f por la ecuación (58) tomando $X = g^z$ y $X = f$ respectivamente, y f_{eq} dado por (57). Siempre y cuando la condición (159) no se cumpla (notar que es equivalente a pedir que $\alpha_h = 0$), el Hamiltoniano (184) queda como

$$H_{TLS} \approx -24[f_{eq} + \alpha_f \delta z(t)]\hat{\sigma}_x + [h_{eff}^{eq} + \alpha_h \delta z(t)]\hat{\sigma}_z. \quad (188)$$

Es decir, que nuestro Hamiltoniano es lineal en la perturbación piezoeléctrica. En la figura 24 se muestra el valor de α_h en función de la distancia d_{tip} cuando hay y no hay campo externo presente. Se observa que, cerca de la distancia NOTIN (línea vertical punteada negra), el valor de $\alpha_h \approx 270 \frac{GHz}{nm}$ es de dos órdenes de magnitud mayor que al valor de $24|\alpha_f| \approx 1 \frac{GHz}{nm}$. A su vez en el inset b) la distancia NOTIN coincide con $h_{eff}^{eq} = 0$ como es de esperar, y para distancias menores al NOTIN el valor es positivo (un campo positivo off-plane), mientras que para distancias mayores el valor es negativo (un campo negativo off-plane). Tomando el caso de campo magnético externo nulo y fijando la distancia punta-átomo en el NOTIN ($z_n^{(0)} = 0,591 nm$), se tiene que $\alpha_h \gg 24|\alpha_f|$ y que $h_{eff}^{eq} = 0$, y entonces la ecuación (188) puede aproximarse por

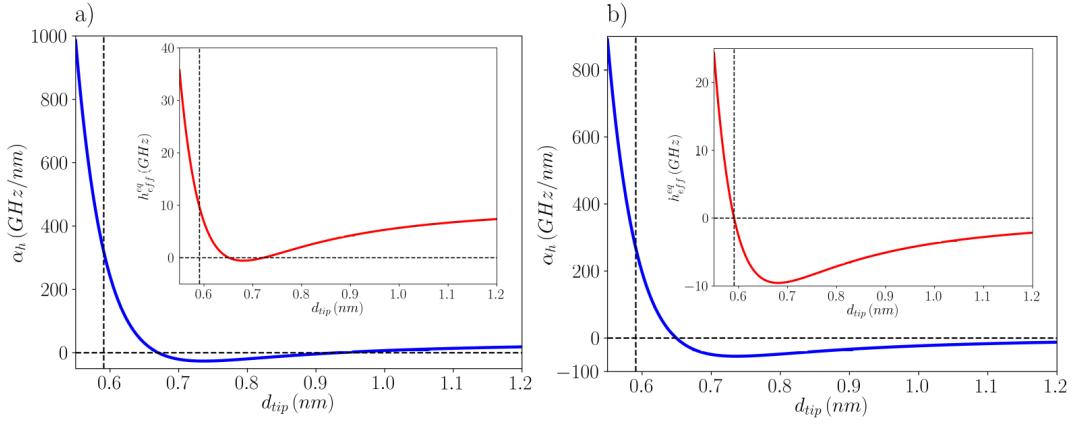


Figura 24: Valor de α_h (ecuación (187)) en función de la distancia d_{tip} , para los valores de $\eta = 60^\circ$. Panel a) tomando $B_{ext} = 0.9\text{ T}$ y $\theta = 8^\circ$ y Panel b) caso $B_{ext} = 0\text{ T}$. Los respectivos insets de cada panel muestran el valor de h_{eff}^{eq} en función de d_{tip} , tomando los valores del campo externo de sus respectivos paneles. En toda las gráficas la linea vertical punteada negra corresponde a la distancia NOTIN.

$$H_{TLS}^s = -\frac{\Delta}{2} \hat{\sigma}_x + \frac{\epsilon(t)}{2} \hat{\sigma}_z, \quad (189)$$

donde $\Delta = 48 f_{eq}$ y $\epsilon(t) = 2 \alpha_h \delta z(t)$. En la figura 25 podemos observar el TLS con un cruce evitado para el Fe en MgO.

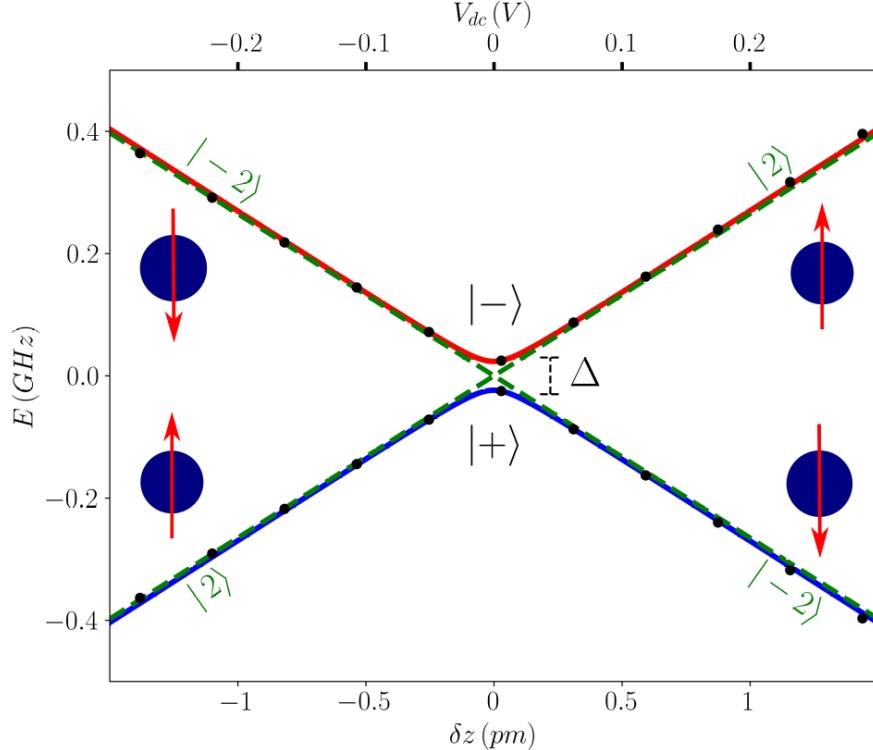


Figura 25: Niveles de energía para el Fe en función del desplazamiento piezoeléctrico o el voltaje V_{dc} , calculado con el Hamiltoniano (184) (puntos negros) y la ecuación (189) (lineas continuas). En líneas punteadas verdes se indican las energías diabáticas (estados adiabáticos), que se obtienen tomando $\Delta = 0$ en la ecuación (189).

Los autovalores adiabáticos [96] [99] son definidos como las energías del Hamiltoniano (189) con el tiempo como parámetro. Son las autoenergías del sistema asumiendo que la va-

riación en δz es lo suficientemente lenta. Los dos niveles de energía calculados diagonalizando el hamiltoniano del sistema en función de δz o de V_{dc} se muestran en la Figura 25. Los puntos negros muestran los autovalores adiabáticos del Hamiltoniano dado por la ecuación (184) y las líneas continuas son obtenidas utilizando la versión simplificada dada por (189). Resulta interesante remarcar que, para desplazamientos pequeños (voltajes pequeños), los cálculos hechos con la versión simplificada usando la ecuación (189) concuerdan muy bien con los de la solución exacta dados por el Hamiltoniano (184). Para valores grandes del voltaje (grandes desplazamientos del átomo) se observan pequeñas diferencias entre ambas soluciones. Es interesante notar que la simetría espejo alrededor del punto $V_{dc} = 0$ (“zero detuning”) se pierde para el caso de la solución exacta (184). Se muestran también las energías diabáticas [96] dadas por las líneas trazadas verdes, correspondientes al caso $\Delta = 0$ en la ecuación simplificada (189) y se observan los estados diabáticos $|\pm 2\rangle$, en color verde, correspondiente a cada energía diabática. Los estados

$$|+\rangle = \frac{|2\rangle + |-2\rangle}{2}$$

y

$$|-\rangle = \frac{|2\rangle - |-2\rangle}{2}$$

corresponden a los estados del sistema cuando $V_{dc} = 0$. En este caso el estado fundamental estará dado por $|+\rangle$ y el primer excitado por $|-\rangle$.

Para obtener el estado del sistema $|\psi(t)\rangle$ al tiempo t , se resolvió la ecuación de Schrödinger [1]

$$i\hbar \frac{d|\psi\rangle}{dt}(t) = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle , \quad (190)$$

donde \hat{H} es el Hamiltoniano TSL (188) o la versión simplificada (189) según se indique. Si $|i\rangle$ es una base ortonormal del sistema, luego [1]

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{i=1}^N C_i(t) |i\rangle , \quad (191)$$

donde $N = 2$ es la dimensión del sistema y $C_i(t)$ es la amplitud de probabilidad al tiempo t , de encontrarse el estado del sistema en $|i\rangle$. Reemplazando $|\psi(t)\rangle$ de la ecuación (191), en la ecuación de Schrödinger (190), se obtuvo

$$i\hbar \sum_{i=1}^N \frac{dC_i}{dt}(t) |i\rangle = \sum_{i=1}^N C_i(t) \hat{H}(t) |i\rangle . \quad (192)$$

Luego, multiplicando ambos lados por $\langle j|$ y usando que $\langle j|i\rangle = \delta_{i,j}$, debido a la ortonormalidad de la base, se llegó a

$$i\hbar \frac{dC_i}{dt}(t) = \sum_{j=1}^N C_j(t) \mathbb{H}_{ij}(t), \quad (193)$$

donde $\mathbb{H}_{ij}(t) = \langle i|\hat{H}(t)|j\rangle$, es decir, la representación matricial de \hat{H} en la base $\{|i\rangle\}$. En general la ecuación (193) es un conjunto de N ecuaciones diferenciales acopladas sobre los C_i con $i = 1, 2, 3, \dots, N$. Mediante el algoritmo de Runge-Kutta de orden 4 [120] se resuelve la dinámica dada por la ecuación (193) obteniéndose así, las amplitudes de probabilidad $C_i(t)$. Inicializando el sistema en el estado $|\psi_0\rangle$ ($t_0 = 0$), se define la probabilidad

$$P_\phi(t) \equiv |\langle \phi | \psi(t) \rangle|^2, \quad (194)$$

como la probabilidad de estar en el estado $|\phi\rangle$ al tiempo t , y

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t) |\psi_0\rangle, \quad (195)$$

donde $\hat{U}(t)$ es el operador evolución [1]. A su vez definiremos la magnetización off-plane como

$$\langle S_z \rangle(t) \equiv \langle \psi(t) | S_z | \psi(t) \rangle, \quad (196)$$

donde el operador S_z es el correspondiente al subespacio de $S = 2$. La magnetización off-plane es una cantidad útil, ya que la corriente túnel medida en los experimentos de STM-ESR es proporcional a la cantidad $\langle S_z \rangle$ [25] [30] [65]. Se utilizará la base de autoestados de S_z , como hemos usado en la representación de los Hamiltonianos (188) y (189). Como el sistema es de dos niveles, luego se tiene que

$$\langle S_z \rangle(t) = 2(2|\langle \psi(t) | 2 \rangle|^2 - 1), \quad (197)$$

donde se utilizó que

$$|\psi(t)\rangle = C_0(t) |2\rangle + C_1(t) |-2\rangle, \quad (198)$$

y

$$|C_0(t)|^2 + |C_1(t)|^2 = 1. \quad (199)$$

En particular, se puede ver que si el Hamiltoniano del sistema es independiente del tiempo y expresamos el estado del sistema en la base de autoestados del Hamiltoniano $\{|E_i\rangle\}$, se tiene que $\langle i|\hat{H}(t)|j\rangle = E_i \delta_{i,j}$. En este caso la solución de la ecuación (193) resulta

$$C_i(t) = C_i(t_0) e^{-i\frac{E_i}{\hbar}(t-t_0)}, \quad (200)$$

donde $C_i(t_0)$ es la amplitud de probabilidad del estado $|E_i\rangle$ presente en el estado inicial del sistema, $|\psi_0\rangle$. Se ve fácilmente que $|C_i(t)|^2 = |C_i(t_0)|^2$ y por lo tanto la probabilidad de ocupación del estado $|E_i\rangle$ es constante. Por ejemplo, si inicializamos el sistema en un autoestado del Hamiltoniano independiente del tiempo, luego la evolución es trivial

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{E_i}{\hbar}(t-t_0)} |\psi_0\rangle , \quad (201)$$

y el estado $|\psi(t)\rangle$ difiere del inicial por una fase $e^{-i\frac{E_i}{\hbar}(t-t_0)}$.

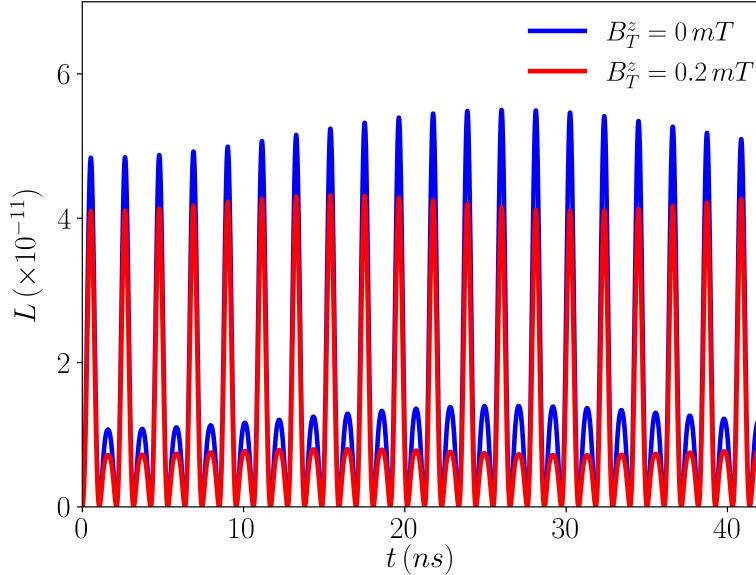


Figura 26: “Leakage” en función del tiempo para dos casos de campo externo: campo nulo y $B_T^z = 0,2 \text{ mT}$ con $\theta = 8^\circ$. Calculos realizados empleando un voltaje de $V_{dc} = 0,13 \text{ V}$, $V_{rf} = 0,4 \text{ V}$ y $f = 10 \Delta$. Anisotropía de la punta de $\eta = 60^\circ$ y una distancia punta-átomo $d_{tip} = z_n^{(0)}$.

Por último, veamos una justificación mas cuantitativa para considerar al sistema del Fe, dado por el Hamiltoniano efectivo de spin (29), como un sistema de dos niveles (ecuación (184)). Para el sistema de 5 niveles dado por el Hamiltoniano (29) se tiene que las probabilidades, dadas por (194), cumplen la relación

$$1 = P_{|0\rangle}(t) + P_{|1\rangle}(t) + L(t) , \quad (202)$$

donde

$$L(t) \equiv P_{|2\rangle}(t) + P_{|3\rangle}(t) + P_{|4\rangle}(t) , \quad (203)$$

y se lo conoce como “leakage” o la probabilidad de que se “escape” del sistema de dos niveles, asumiendo que el estado inicial es el fundamental. En la figura 26 se muestra L en función del tiempo tomando un voltaje de $V_{dc} = 0,13 \text{ V}$, $V_{rf} = 0,4 \text{ V}$ y $f = 10 \Delta$ para el caso de campo off-plane nulo y $B_T^z = 0,2 \text{ mT}$ con $\theta = 8^\circ$ y $\eta = 60^\circ$. Se observa que la cantidad L permanece por

debajo de 1×10^{-10} durante el transcurso de 42 ns de pulso. Por lo tanto, los niveles superiores al subespacio de $S_z = \pm 2$ no intervienen de forma considerable en la dinámica cuántica del sistema.

5.2. Esquema Pump-Probe

Como se mencionó en el capítulo 2 de la tesis, el esquema pump-probe (ver figura 8) consiste en aplicar un pulso $V(t) = V_{dc} + V_{rf} \sin(\omega t)$, con $f = 2\pi\omega$ la frecuencia del pulso, durante un tiempo t_{pump} . Posteriormente se aplica, durante un tiempo t_{probe} , sólamente un voltaje constante V_{dc} . En este punto, el sistema evoluciona con un Hamiltoniano independiente del tiempo y la dinámica del sistema está dada por (200). En la figura 27 se muestra $\langle S_z \rangle$ en función del tiempo para valores fijos de V_{dc} , V_{rf} y frecuencia f . Las líneas negras muestran cómo el spin atómico oscila en función del tiempo debido a las transiciones de LZSM cuando el sistema es excitado con un campo eléctrico oscilante. En esta figura, también se observan tres líneas de colores continuas que muestran lo que se espera que suceda cuando el pulso eléctrico se apaga después de un tiempo de operación t_{pump} . Para tiempos tales que $t > t_{pump}$, se observa la evolución libre de la dinámica cuántica del spin atómico. En este intervalo se mide la diferencia de la corriente túnel ($\Delta I \propto \langle S_z \rangle$) en los experimentos de STM-ESR [30] [25]. Repitiendo el experimento varias veces, se obtiene una diferencia de corriente túnel promediada y, en consecuencia, un valor de $\langle S_z \rangle$ promedio.

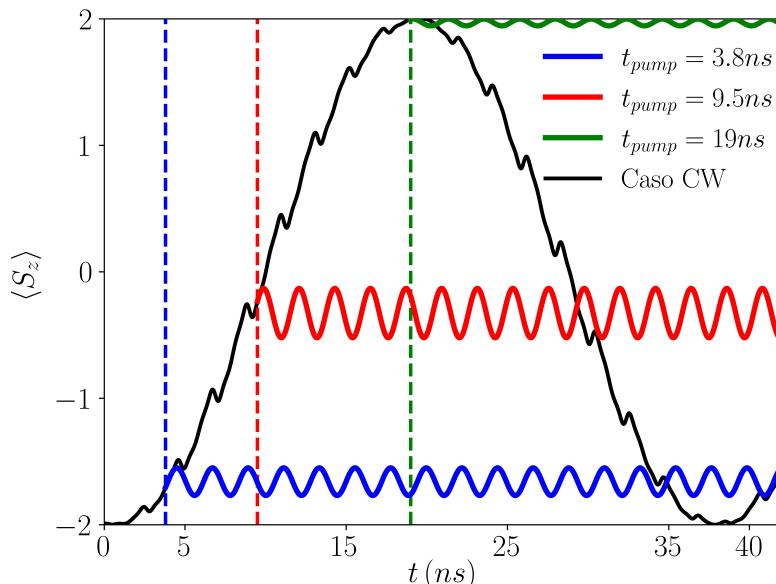


Figura 27: Evolución temporal del spin atómico, $\langle S_z \rangle$, impulsado por el voltaje del STM (ambos DC y AC) en dos situaciones: Caso “CW” significa “continuous wave” u onda-continua coherente, es decir, mantener el pulso RF durante todo el tiempo (líneas negras), y conducido de forma pump-probe (líneas de colores), en donde el voltaje AC es apagado luego de un tiempo de operación t_{pump} . Los cálculos fueron hechos para $f = 0.5 \text{ GHz}$ ($f = 10 \Delta$), $V_{dc} = 145 \text{ mV}$, $V_{rf} = 260 \text{ mV}$, $d_{tip} = z_n^{(0)}$ y campo magnético externo nulo. Cálculos utilizando el Hamiltoniano TLS dado por (184).

Se puede ver lo que ocurre con $\langle S_z \rangle$ luego del tiempo t_{pump} . Escribimos el estado del sistema en la base de autovectores del Hamiltoniano (cuyos parámetros aún están modulados debido a que se aplica un potencial constante, V_{dc})

$$|\psi(t)\rangle = C_0(t) |0\rangle + C_1(t) |1\rangle , \quad (204)$$

donde $|0\rangle$ y $|1\rangle$ son los estados fundamental y excitado del sistema, respectivamente. Para $t \in (t_{pump}, t_{probe}]$ la dinámica cuántica es libre y viene dada por (200), por lo tanto

$$\begin{aligned} C_0(t) &= C_0(t_p) e^{\left[\frac{-i E_0}{\hbar} (t-t_p) \right]}, \\ C_1(t) &= C_1(t_p) e^{\left[\frac{-i E_1}{\hbar} (t-t_p) \right]}, \end{aligned} \quad (205)$$

donde, por simplicidad, se llamó $t_p = t_{pump}$. E_0 y E_1 son las energías fundamental y excitada del sistema (cuando se modula al sistema con un voltaje V_{dc}), respectivamente, y $C_i(t_p)$, $i = 0, 1$, son las amplitudes de probabilidad que adquiere la función de onda $|\psi(t)\rangle$ al tiempo t_{pump} . La expresión dada por (196) se puede escribir

$$\begin{aligned} \langle S_z(t) \rangle &= |C_0(t)|^2 \langle 0|S_z|0\rangle + |C_1(t)|^2 \langle 1|S_z|1\rangle + \\ &\quad + C_0^*(t) C_1(t) \langle 0|S_z|1\rangle + C_1^*(t) C_0(t) \langle 1|S_z|0\rangle \\ &= |C_0(t_p)|^2 \langle 0|S_z|0\rangle + |C_1(t_p)|^2 \langle 1|S_z|1\rangle + 2 \operatorname{Re}(C_0(t) C_1^*(t) \langle 1|S_z|0\rangle) , \end{aligned} \quad (206)$$

donde se usa que S_z es un operador hermítico. Debemos notar que los elementos de matriz del operador S_z en la base de los autoestados son números reales. Podemos escribir

$$C_0(t) C_1^*(t) = C_0(t_p) C_1(t_p) e^{\left[\frac{i(E_1 - E_0)}{\hbar} (t-t_p) \right]},$$

reescribiendo

$$C_0(t_p) = |C_0(t_p)| e^{i \theta_0(t_p)},$$

$$C_1(t_p) = |C_1(t_p)| e^{i \theta_1(t_p)},$$

luego

$$C_0(t) C_1^*(t) = |C_0(t_p)| |C_1(t_p)| e^{\left[\frac{i(E_1 - E_0)}{\hbar} (t-t_p) + \Phi_{t_p} \right]}.$$

donde $\Phi_{t_p} \equiv \theta_0(t_p) - \theta_1(t_p)$ es una fase. Finalmente, usando que $e^{i\theta} = \cos(\theta) + i \sin(\theta)$ e

identificando

$$\omega(V_{dc}) \equiv \frac{E_1 - E_0}{\hbar}, \quad (207)$$

la ecuación (206) se reescribió como

$$\langle S_z(t) \rangle = S_z^0 + S_z^1 + S_z^{01} \cos \left(\omega(V_{dc})(t - t_p) + \Phi_{t_p} \right), \quad (208)$$

donde

$$\begin{aligned} S_z^0 &\equiv |C_0(t_p)|^2 \langle 0|S_z|0 \rangle, \\ S_z^1 &\equiv |C_1(t_p)|^2 \langle 1|S_z|1 \rangle, \\ S_z^{01} &\equiv 2|C_0(t_p)||C_1(t_p)| \langle 1|S_z|0 \rangle. \end{aligned} \quad (209)$$

(210)

Los dos primeros términos de la expresión (208) son constantes en el tiempo (pero dependen del valor de t_{pump}) y el tercer término oscila en el tiempo con un desfasaje Φ_{t_p} y una frecuencia angular $\omega(V_{dc})$ que define un período de oscilación

$$T(V_{dc}) = \frac{\hbar}{E_1 - E_0}, \quad (211)$$

que dependen del valor del voltaje constante, V_{dc} , aplicado al inicio del esquema pump-probe. El valor de $\langle S_z(t) \rangle$ dado por (208) es exacto y corresponde a un sistema de dos niveles evolucionando con un Hamiltoniano independiente del tiempo. El período (211) podría ser determinado experimentalmente midiendo el tiempo entre ciclos de oscilación (ver figura 27) y de esta manera obtener una expresión, usando (189), para

$$E_1 - E_0 = 2\sqrt{\left(\frac{\Delta}{2}\right)^2 + \left(\alpha_h \delta z_{dc}\right)^2}. \quad (212)$$

De esta manera se puede obtener Δ o α_h .

En la figura 27 se observan dos casos cualitativamente distintos, la curva verde dada por $t_{pump} = 19\text{ ns}$, y la curva roja dada por $t_{pump} = 9,5\text{ ns}$. Tomando el valor de $V_{dc} = 200\text{ mV}$, los autoestados del sistema luego del tiempo t_{pump} (recordar que no depende de t_{pump}) están dados por

$$|0\rangle \approx 0,999 | -2 \rangle + 0,05 | +2 \rangle$$

$$|1\rangle \approx 0,05 | -2 \rangle - 0,999 | +2 \rangle.$$

Por lo tanto se tiene que

$$\begin{aligned} S_z^0 &\approx 2 |C_0(t_p)|^2, \\ S_z^0 &\approx -2 |C_1(t_p)|^2, \\ S_z^0 &\approx -\frac{2}{5} |C_0(t_p)| |C_1(t_p)|, \end{aligned}$$

luego la ecuación (208) queda como

$$\langle S_z(t) \rangle \approx 2 (|C_1(t_p)|^2 - |C_0(t_p)|^2) - \frac{2}{5} |C_0(t_p)| |C_1(t_p)| \cos\left(\omega(V_{dc})(t - t_p) + \Phi_{t_p}\right). \quad (213)$$

En el caso de la curva verde de la figura 27, el estado del sistema al tiempo t_{pump} es muy próximo a $|2\rangle$ y, por lo tanto, la parte sinusoidal de $\langle S_z(t) \rangle$ es pequeña, y la parte constante en t es próxima a 2. Cualitativamente, esto es lo que ocurre con la curva verde: la misma posee una amplitud de oscilación pequeña y, por lo tanto, medir y promediar la corriente túnel durante el tiempo t_{probe} dará una magnetización off-plane similar a la obtenida al tiempo t_{pump} , $\langle S_z(t_{pump}) \rangle$. El caso contrario ocurre con la curva roja, en el cual el estado del sistema al tiempo t_{pump} es próximo a un estado $|+\rangle$ o $|-\rangle$ (a fin de cuentas no importa en cuál de los dos está) y, con esto, $|C_1(t_p)| = |C_0(t_p)| \approx \frac{1}{\sqrt{2}}$. Luego, la magnetización off-plane

$$\langle S_z(t) \rangle \approx \pm \frac{1}{5} \cos\left(\omega(V_{dc})(t - t_p)\right). \quad (214)$$

Y la amplitud de oscilación de $\langle S_z(t) \rangle$ aumenta, lo que incrementa el error en la determinación de ΔI promediada.

5.3. Interferencia de LSZM en el Régimen “Fast Driving”

Bajo un voltaje sinusoidal $V(t) = V_{dc} + V_{rf} \sin(\omega t)$, no se tiene una solución exacta del problema. Debido a esto, la dinámica puede ser aproximada, en el régimen de “Fast Driving” [96] [99], por evoluciones adiabáticas de los estados base mediadas por transiciones de Landau-Zener no adiabáticas en el cruce evitado. De esta manera, la probabilidad P_{LZ} en cada pasaje estará dada por

$$P_{LZ} = e^{-2\pi \delta_{rf}}, \quad (215)$$

donde

$$\delta_{rf} = \frac{\Delta^2}{4 \hbar \lambda_{rf}}, \quad (216)$$

$$\lambda_{rf} = 2 \alpha_h \frac{q V_{rf} \omega}{k z_n^{(0)}}. \quad (217)$$

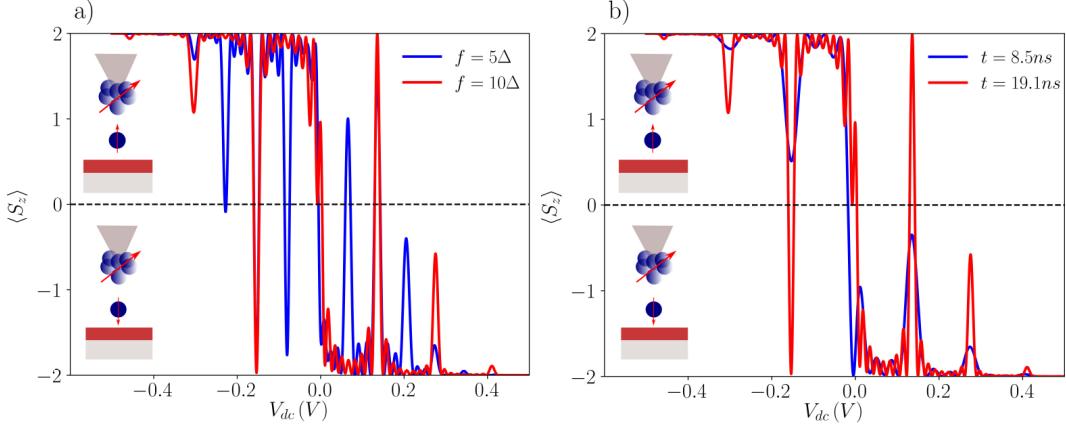


Figura 28: a) $\langle S_z \rangle$ para diferentes frecuencias del pulso en función del potencial electrostático V_{dc} para $V_{rf} = 200 \text{ mV}$ y $t_{pump} = 19,1 \text{ ns}$ (es decir $t_{pump} = 9 T_p$ donde T_p es el período del pulso, para $f = 10 \Delta$ y $t_{pump} = 4,5 T_p$ para $f = 5 \Delta$). b) $\langle S_z \rangle$ para diferentes t_{pump} en función de V_{dc} para $V_{rf} = 200 \text{ mV}$ y $f = 10 \Delta$. Ambas figuras se obtienen tomando campo magnético externo nulo. Cálculos utilizando el Hamiltoniano TLS dado por (184).

Es posible obtener expresiones explícitas para la probabilidad de ocupación en los regímenes tanto de “Fast Driving” como de “Slow Driving” [96] [98]. En este capítulo se consideró el caso de “Fast Driving”, donde se tiene que $\lambda_{rf} \gg \Delta^2$ y se evaluaron las probabilidades de transición. Para $V_{dc} > 0$ iniciamos el sistema en el estado fundamental, que tiene una proyección de spin (ver figura 25) $S_z = -2$. En estos experimentos se desea excitar el sistema en la base diabática, es decir, la base en donde el Fe tiene $S_z = \pm 2$. En el régimen de “Fast Driving” la probabilidad de que el sistema cambie a $S_z = +2$ (partiendo de $S_z = -2$) está dada por

$$P_{-2 \rightarrow +2}(t) = P_{+2}(t), \quad (218)$$

durante el tiempo en el cual el campo es aplicado. Para el TLS en el régimen de Fast Driving, la probabilidad de ocupación $P_{+2}(t)$ está aproximadamente dada por [96] [98]:

$$P_{+2}(t) = \sum_n \frac{\Gamma_n^2}{2 \Omega_n^2} (1 - \cos(\Omega_n t)), \quad (219)$$

donde

$$\Omega_n = \sqrt{(n \omega - \gamma V_{dc})^2 + \Gamma_n^2}, \quad (220)$$

donde

$$\gamma = \frac{4\pi q \alpha_h}{k z_n^{(0)}}, \quad (221)$$

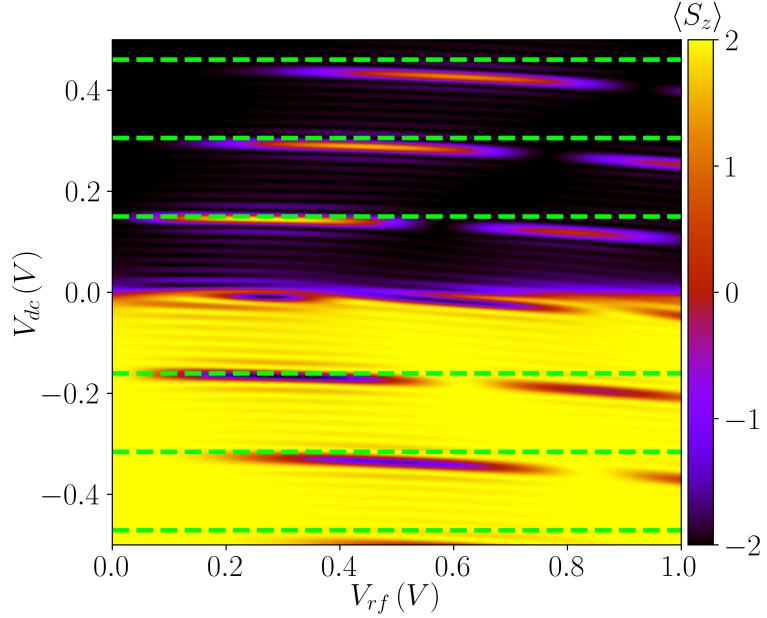


Figura 29: Mapa de contorno de $\langle S_z \rangle$ en función de voltaje electrostático V_{dc} y la amplitud RF V_{rf} para $t_{pump} = 19,1 \text{ ns}$ y $f = 10 \Delta$ ($t_{pump} = 9 T_p$). Cálculos utilizando el Hamiltoniano TLS dado por (184).

$$\Gamma_n = \Delta J_n(\gamma V_{rf}/\omega), \quad (222)$$

y J_n es la función de Bessel de primera especie. Barriendo en V_{dc} , diferentes resonancias son exploradas, $V_{dc}^{res}(n)$, tal que $\gamma V_{dc} = n\omega$. Barrer en V_{rf} explora los ceros de las funciones de Bessel. A su vez, las funciones de Bessel dan un carácter quasi-periódico a los patrones de resonancia mientras la amplitud V_{rf} es variada manteniendo la frecuencia fija [96] [98].

Las figuras 28 y 29 revelan que sucede cuando se barren los voltajes durante el experimento. Se elige la frecuencia del pulso para obtener transiciones LZSM como en la figura 27 y se varían los voltajes. La clave del protocolo es esperar un tiempo, t_{pump} , para lograr la tarea de control deseada. En la figura 28, se puede ver de que manera $\langle S_z \rangle$ varía en función de V_{dc} para una amplitud V_{rf} fija. Mirando estas curvas de amplitud V_{rf} fija, cortes verticales de la figura 29, podemos ver un parecido con las estructuras que se obtuvieron en estudios anteriores en qubits de flujo [97] [98]. En la figura 28 a), se observa el control del spin del átomo en función de V_{dc} para dos valores de la frecuencia del pulso y $t_{pump} = 19,1 \text{ ns}$ (es decir, $t_{pump} = 9 T_p$ donde T_p es el período del pulso, para $f = 10 \Delta$ y $t_{pump} = 4,5 T_p$ para $f = 5 \Delta$). Como es de esperarse, en completo acuerdo con la ecuación (220), se obtuvieron mas picos de resonancias para menores valores de frecuencia del pulso. De esta ecuación, se espera también simetría alrededor del valor $V_{dc} = 0$. Esta simetría no está presente, para voltajes grandes, cuando se utiliza la solución proveniente de la ecuación (184). A pesar de esto, se puede observar que, como en el caso del espectro de la figura (25), las curvas son casi simétricas. Notablemente, hay dos valores de V_{dc} en el cual el “flipeo” del spin es completo. Mas alla de esto, es evi-

dente que, mediante el control de los voltajes y el tiempo, es posible controlar el valor de la magnetización off-plane, $\langle S_z \rangle$, con una enorme precisión. En la figura 28 b), se observa $\langle S_z \rangle$ en función de V_{dc} para distintos tiempos t_{pump} . Resulta claro que es posible controlar el spin del átomo, fijando todos los parámetros del pulso y esperando el tiempo adecuado. Resulta importante buscar una relación de compromiso entre un control preciso del spin y un tiempo suficientemente pequeño, para que los fenómenos de decoherencia y relajación no interfieran.

En la figura 29 se grafica el mapa de contorno de la proyección de spin off-plane del átomo en función de V_{dc} y V_{rf} bajo un tiempo $t_{pump} = 19,1 \text{ ns}$ y una frecuencia de $f = 10 \Delta$. Se pueden apreciar los patrones que dan lugar a franjas que surgen de la interferencia constructiva entre sucesivas transiciones de Landau-Zener. Esto mismo se observa en los picos de la figura 28. Las líneas verdes muestran la posiciones de las resonancias usando la ecuación (220), que ocurren cuando

$$V_{dc}^{res}(n) = \frac{n \omega}{\gamma}. \quad (223)$$

Es importante notar como la primer resonancia coincide con la obtenida estudiando la dinámica de la ecuación (184). Aunque, a medida que incrementa tanto V_{dc} como V_{rf} , esta concordancia entre las resonancias obtenidas por la ecuación (223) y las obtenidas por la dinámica del Hamiltoniano TLS (184) se va deteriorando, mostrando la pérdida de simetría y linealidad del sistema. También es posible determinar el tiempo en el que ocurre la resonancia si se asume que $V_{dc} \approx V_{dc}^{res}$. En ese caso, se tiene que

$$\Omega_n \approx |\Gamma_n|, \quad (224)$$

lo que implica que la probabilidad $P_{+2}(t)$ (ver ecuación 219), para tiempos suficientemente cercanos al de la resonancia, toma la forma de

$$P_{+2}(t) \approx \frac{1}{2} \left(1 - \cos \left[\Delta J_n \left(\frac{\gamma V_{rf}}{\omega} \right) t \right] \right). \quad (225)$$

Dado que $V_{dc}^{res} = \frac{\omega}{\gamma}$ (para $n = 1$), se obtiene

$$\frac{\gamma V_{rf}}{\omega} = \frac{V_{rf}}{V_{dc}^{res}}, \quad (226)$$

lo que significa que el tiempo en el que la probabilidad ($P_{+2}(t)$ (ver ecuación 219) es máxima, será el menor posible cuando $J_1 \left(\frac{V_{rf}}{V_{dc}^{res}} \right)$ sea máxima, es decir

$$\frac{V_{rf}}{V_{dc}^{res}} = 1,84. \quad (227)$$

Por lo tanto, para un $V_{dc}^{res} = 145 \text{ mV}$ (primera resonancia, ver figura 29), el valor óptimo de V_{rf} para invertir el spin del sistema en el menor tiempo posible es $V_{rf} = 1,84 \times V_{dc}^{res} = 266 \text{ mV}$. Es

importante destacar que el tiempo necesario para invertir completamente el spin del sistema (pasando de un estado $S_z = -2$ a uno de $S_z = +2$) es inversamente proporcional a Δ . Por lo tanto, en sistemas de dos niveles con un valor más grande de Δ , este experimento puede realizarse en tiempos aún más cortos, siempre y cuando el valor de ϵ (definido en 189) sea lo suficientemente grande. Esto contrasta significativamente con los experimentos de ESR-STM, donde la escala de tiempo está determinada por la frecuencia de Rabi.

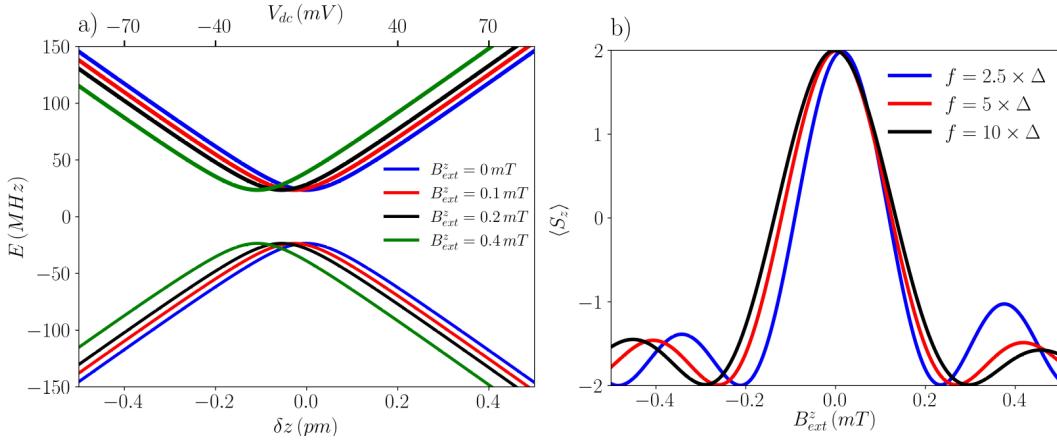


Figura 30: Panel a) Energías adiabáticas en función de δz o el voltaje V_{dc} para varios campos externos off-plane. Cálculos utilizando la ecuación (189). Panel b) $\langle S_z \rangle$ en función del campo magnético externo para varias frecuencias del pulso. Se tomó $V_{dc} = 0,136$ mV y $V_{rf} = 0,2$ mV. Cada curva tiene diferentes valores del tiempo t_{pump} : para la línea azul continua $t_{pump} = 25,5$ ns, $t_{pump} = 21,2$ ns línea roja continua y $t_{pump} = 19,1$ ns línea negra continua. Cálculos utilizando el Hamiltoniano TLS dado por (184). Para ambos paneles se tomó el valor de $\eta = 60^\circ$ como anisotropía de la punta.

Es interesante estudiar de que manera un campo magnético externo off-plane puede alterar los resultados. Es fácil notar que, un pequeño campo magnético externo influencia la posición del gap. En la figura 30 se muestran las energías adiabáticas en función de δz o el voltaje V_{dc} para varios valores de B_{ext}^z . Se puede observar que el cruce evitado se corre hacia la izquierda a medida que aumenta el campo externo off-plane. Aunque estos desplazamientos sean relativamente pequeños, se puede utilizar esta dependencia como fundamento para crear un sensor magnético. En la figura 30 b) se muestra esto mismo, fijando los valores de V_{dc} y V_{rf} y permitiendo que el pulso opere un tiempo t_{pump} determinado, se puede obtener el valor de $\langle S_z \rangle$ y analizar su comportamiento en respuesta a un campo magnético externo. Incluso campos pequeños logran alterar los valores obtenidos, posicionando a este sistema como un posible sensor magnético. En la figura 30 se grafica $\langle S_z \rangle$ en función del campo magnético externo para tres frecuencias del pulso. Resulta sorprendente la sensibilidad del spin, bajo estas condiciones particulares, al campo magnético externo. Es posible “flipear” al completo el spin atómico con un campo externo de valor 0,2 mT. La figura 29 ilustra las posiciones de las resonancias, representadas por las líneas verdes, calculadas utilizando el modelo “Fast Driving” (220). Para campo magnético externo nulo y midiendo la posición de la primera resonancia (ya que las primeras resonancias son bien descriptas por el modelo TLS simplificado) es posible

determinar la cantidad $\gamma = 4\pi q \alpha_h / (k z_n^{(0)})$. Luego, si se repite el procedimiento, pero para un campo magnético externo arbitrario, se puede determinar el valor de su módulo mediante las ecuaciones (189) y (220) usando

$$2\pi h_{eff}^{eq} = \frac{n w}{2} - \gamma V_{dc}^{res}, \quad (228)$$

donde

$$h_{eff}^{eq} = 2 \mu_B (g_{eq}^z + \frac{\alpha_{g^z} q V_{dc}^{res}}{k z_n^{(0)}}) B_{ext}^z. \quad (229)$$

Recordar que las cantidades g_{eq}^z , α_{g^z} , q y k se pueden extraer de las tablas 5 y 6, mientras que V_{dc}^{res} es medido de manera experimental identificando las posiciones de las resonancias. Por lo tanto, es posible obtener h_{eff}^{eq} y el campo magnético off-plane externo dado por B_{ext}^z .

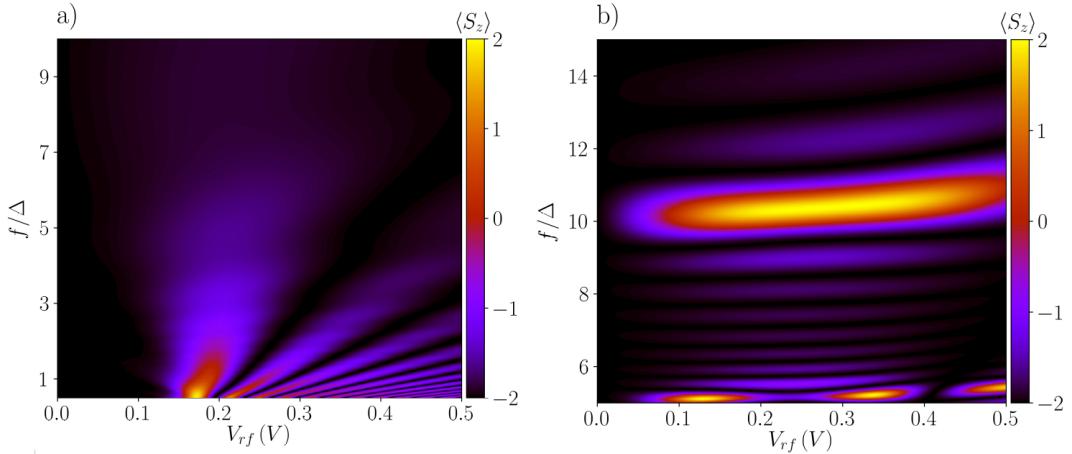


Figura 31: Mapa de contorno de $\langle S_z \rangle$ en función de voltaje electrostático V_{dc} y f/Δ (con f frecuencia del pulso y $\Delta = 48 f_{eq}$). Cálculos utilizando el Hamiltoniano TLS dado por (184) tomando $V_{dc} = 150 \text{ mV}$. Panel a) para $t_{pump} = T_p$ y panel b) para $t_{pump} = 9 T_p$.

Resulta interesante ver que mediante la interferometría de LZSM realizada aquí, es posible construir un estado superposición arbitrario al tiempo t :

$$\psi(t) = C_0(t) |2\rangle + C_1(t) |-2\rangle. \quad (230)$$

De esta manera, se puede manipular el spin del sistema para crear un qubit arbitrario, que puede ser controlado mediante las compuertas cuánticas que se deseen aplicar, tal como se logró en [65] para el Ti hidrogenado. En la figura 29 y 31 se observa que es posible construir un qubit controlando las cantidades V_{dc} , V_{rf} y f , esperando el tiempo t_{pump} suficiente. En la figura 31 se muestra el mapa de contorno de $\langle S_z \rangle$ en función de f/Δ y V_{rf} tomando un $V_{dc} = 150 \text{ mV}$ e inicializando el sistema en el estado fundamental. Cada punto del eje vertical le corresponde un valor de t_{pump} (imponiendo la condición $t_{pump} = T_p$ en la figura 31 a) y $t_{pump} = 9 T_p$ en la figura 31 b)). En la figura 31 a) se tiene que $t_{pump} = T_p$, donde T_p es el período de oscilación del pulso, y se observa un claro “flípido” del spin para $f/\Delta \approx 0.5$. Sin embargo, el valor de t_{pump}

correspondiente a este punto es grande ($t_{pump} = T_p = 42 \text{ ns}$). En cambio, en la figura 31 panel b), el flídeo de spin ocurre en las zonas de $f/\Delta = 10$ con un $t_{pump} = 9 T_p = 19 \text{ ns}$. Y en la zona $f/\Delta = 5$ con un $t_{pump} = 9 T_p = 38 \text{ ns}$. De esta manera, en el régimen de Fast Driving se logran flídeos de spin más rápidos. Por lo tanto, es recomendable aumentar la frecuencia del pulso, aunque necesariamente también debe aumentar V_{dc} y V_{rf} . Recordar que en los experimentos de STM-ESR tienen un voltaje limitado a 1 V [25] [30] [76].

La interferometría de LZSM implementada en el contexto del modelo TLS (184) tiene inconvenientes con respecto a inicializar el sistema en el fundamental si se desea medir con $V_{dc} = 0$ (o voltajes electrostáticos demasiado pequeños) y solo aplicar un pulso V_{rf} durante un tiempo t_{pump} , debido a la excitación térmica de los estados del TLS. En un sistema de dos niveles, la ocupación en el equilibrio térmico está dada por la distribución de Boltzmann [121] [122].

$$P_i = \frac{e^{-(E_i/k_B T)}}{Z}, \quad (231)$$

donde P_i es la probabilidad de ocupación del nivel i , E_i es su energía, T la temperatura, k_B es la constante de Boltzmann y Z es la función partición en el cual normaliza las probabilidades [122]. Utilizando la ecuación (231) e identificando $E_2 - E_1 = \Delta_0$, se tiene que

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{\frac{-\Delta_0}{k_B T}}, \quad (232)$$

y como en caso de un sistema de dos niveles

$$P_1 + P_2 = 1. \quad (233)$$

Entonces

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{1 + e^{-\Delta_0/(k_B T)}}, \\ P_2 &= \frac{e^{-\Delta_0/(k_B T)}}{1 + e^{-\Delta_0/(k_B T)}}. \end{aligned} \quad (234)$$

Por lo tanto, si $V_{dc} = 0$, se tiene $\Delta_0 = 47 \text{ MHz}$ y se obtendrá $P_1 = P_2 = 50\%$, la misma ocupación tanto en el estado fundamental como en el excitado, utilizando $T = 0,4 \text{ K}$ como en la mayoría de los experimentos [30] [25] [32]. Aunque se logre enfriar el sistema a $T = 4 \text{ mK}$, se obtiene aún $P_1 = 64\%$ y $P_2 = 36\%$. Sin embargo, para el caso de $V_{dc} = 150 \text{ mV}$ y $\Delta_0 \approx 0,4 \text{ GHz}$, tenemos $P_1 = 100\%$ y $P_2 = 0\%$ para $T = 4 \text{ mK}$. Por lo tanto, en la medida en que sea posible aumentar el voltaje electrostático, mayor será la ocupación inicial en el estado fundamental.

Existe la técnica de “spin transfer torque”, en donde se “bombea” el spin del átomo me-

diante campos eléctricos, logrando una mayor ocupación del estado fundamental respecto a su ocupación térmica [75] [55]. Esta técnica permite reducir la temperatura “efectiva” del átomo sin necesidad de disminuir aún más la temperatura de todo el aparato experimental.

5.4. Determinación del ZFS

Existe otra manera de obtener los parámetros Δ y α_h experimentalmente. Como se ha mencionado, si se tiene un potencial que varía de manera lineal con el tiempo

$$V(t) = v_s t, \quad (235)$$

este induce transiciones de Landau-Zener con la probabilidad de que ocurran dichas transiciones, dada por la ecuación (177) [96], válido partiendo del modelo TLS simplificado (189). Operando y reemplazando se llegó a

$$P_{LZ} = e^{-(\frac{\pi}{2} \frac{\Delta^2}{\alpha_h \delta z_s})}, \quad (236)$$

donde

$$\delta z_s = \frac{q v_s}{k z_n^{(0)}}, \quad (237)$$

es la velocidad de barrido en el desplazamiento piezoelectrónico (producto de una velocidad de barrido en el voltaje v_s) donde se consideraron energías en unidades de GHz y tiempos en unidades de ns (se tomó $\hbar = 1$). Por lo tanto, como los parámetros en δz_s son conocidos y se pueden sacar de la tabla 6 y v_s es configurado en el experimento, la probabilidad dada por (236) puede ser medida y con esto se puede determinar el cociente $\frac{\Delta^2}{\alpha_h}$. En la sección anterior se planteó la manera de poder determinar α_h , mediante la observación de las posiciones de la resonancias (ver figura 29) y la ecuación (223). De esta manera es posible determinar el ZFS dado por Δ .

En la figura 32 panel *a*) se observa la probabilidad de Landau-Zener en función del tiempo. El experimento comienza con un voltaje inicial de $-1 V$ (tiempos negativos, también se pueden tomar voltajes más pequeños) y se barre a la velocidad v_s indicada hasta llegar a un voltaje de $1 V$ (tiempos positivos). El sistema se encuentra con el cruce evitado en tiempos cercanos al $t = 0$. En este punto ocurren las transiciones de LZ y la probabilidad P_{LZ} de que el estado del sistema se encuentre en el excitado, refleja el estado final obtenido a tiempos grandes. Iniciando en el estado fundamental, y para tiempos negativos, el estado del sistema está en el estado $\approx |2\rangle$, (ver figura 25). A medida que el tiempo avanza, el estado sufre una transición de LZ debido a que la probabilidad P_{LZ} varía [96]. Si $P_{LZ} \approx 1$ luego, todo el estado inicial viaja al estado excitado dado también por $|2\rangle$. Mientras que un valor $P_{LZ} \approx 0$ indica que la transición de Landau-Zener no ocurre (el sistema evoluciona de manera adiabática) y el estado final será

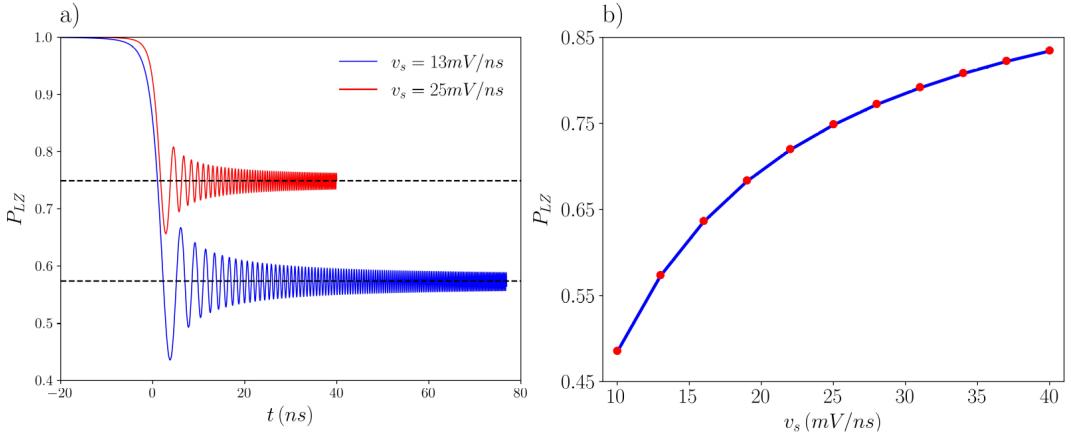


Figura 32: Panel a) probabilidad de Landau-Zener, P_{LZ} , en función del tiempo para dos valores de v_s , utilizando el modelo TLS (184). Panel b) P_{LZ} en función de v_s , puntos rojos corresponden al modelo TLS (184) y la linea azul continua corresponde a la ecuación analítica (236). El voltaje tiene un rango de barrido desde $-1V$ a $1V$ (un menor rango de barrido sólamente afecta el tiempo de duración del experimento) .

el $| -2 \rangle$. Este último caso resulta interesante, ya que el spin es completamente “flipeado” y por lo tanto existirá una variación en la corriente túnel. Sin embargo, al ser el proceso adiabático los tiempos del experimento son grandes y los fenómenos de decoherencia y relajación afectarán los resultados. Para subsanar esto, es conveniente aumentar v_s de manera que el tiempo del experimento se reduzca. Para $v_s = 13 \text{ mV/ns}$ el tiempo es de 140 ns , mientras que para un $v_s = 25 \text{ mV/ns}$ es de 80 ns . El tiempo puede ser reducido aún mas, achicando el rango de barrido del voltaje. En la figura 32 b) se compara el modelo (184) (puntos rojos) con el valor analítico dado por (236) (linea azul continua). Se puede observar una muy buena concordancia entre ambos modelos. Repitiendo el experimento varias veces, se puede determinar la probabilidad P_{LZ} midiendo la corriente túnel antes y después de barrer en el voltaje ($\Delta I \propto \langle S_z \rangle$). De esta manera es posible determinar de forma experimental el valor del ZFS, dado por $\Delta = 48 f_{eq}$.

6. Conclusiones

En esta tesis, hemos explorado diversos aspectos de los experimentos de ESR-STM [25], así como modelos teóricos y protocolos alternativos para el control y la manipulación del spin atómico.

Presentamos dos modelos teóricos fundamentales para nuestro estudio: el Modelo Electrónico Multi-Orbital (MEMO) y el Modelo Efectivo de Spin (MES). Estos modelos nos permiten comprender y predecir algunos resultados de los experimentos de ESR-STM. Permiten determinar la frecuencia de resonancia del sistema, los estados involucrados en la resonancia de spin y de que forma el campo eléctrico DC y AC se acopla a los grados de libertad del spin atómico mediante el mecanismo PEM [47].

Hemos estudiado la contribución de la modulación del factor giromagnético, para el caso del Ti, a la frecuencia de Rabi concluyendo que dicha contribución es pequeña [48]. Considerando los efectos provenientes de la modulación del campo magnético de intercambio y dipolar de la punta, llegamos a la conclusión que dichas contribuciones son del orden a las obtenidas experimentalmente [32] [52] y las verdaderas responsables de las transiciones. Obtuimos un modelo analítico de la frecuencia de Rabi para un sistema de dos niveles como es el caso del Hamiltoniano efectivo del Ti. Este modelo analítico resulta útil a la hora de poder determinar de manera simple, qué términos contribuyen a la frecuencia de Rabi, prestando atención a casos particulares, como una punta sin anisotropía o un átomo que no presente anisotropía en el factor giromagnético. En la mayoría de los casos es necesario la utilización de un campo magnético externo para aumentar la frecuencia de Rabi y mejorar la eficiencia con la que el spin atómico se “flipea”. Esto permite la posibilidad de mejorar el control eléctrico y manipulación del spin electrónico del átomo. En todos los experimentos de ESR-STM, el campo de la punta polarizada es esencial para medir las transiciones. Hasta la fecha no se ha podido medir ESR con una punta no polarizada.

Estudiamos de qué manera la presencia de la punta influye al átomo de la superficie y por lo tanto a los resultados experimentales. Para el caso del Fe, obtuvimos una expresión analítica para la frecuencia de resonancia que muestra que la misma depende del campo magnético total en la componente off-plane [49]. Esta expresión es corroborada de manera experimental por medio de los trabajos [75] [32] [30]. En base a esto, se puede encontrar una distancia a la cual el campo total de la punta off-plane se anule, llamada distancia NOTIN [36]. Esta distancia es útil a la hora de determinar momentos magnéticos o realizar cualquier experimento en la que no queremos tener presentes los efectos de la punta. Sin embargo, en la distancia NOTIN, la frecuencia de resonancia depende fuertemente del potencial eléctrico, ya que un pequeño alejamiento de este punto hace crecer el campo off-plane de la punta. Debido a esto, el NOTIN resulta un buen punto para realizar una manipulación eléctrica de la frecuencia de resonancia. Hemos visto que existen distancias claves, en donde la dependencia

eléctrica se minimiza, y hemos probado que en estas distancias los tiempos de decoherencia aumentan, debido a que el sistema es robusto frente a ruidos de carácter eléctrico o mecánico (vibraciones). Para el análisis de esto se consideró un modelo de ruido blanco, que es independiente del mecanismo de decoherencia producido por el baño de los electrones de túnel [75]. Finalmente mostramos una manera de determinar la anisotropía de la punta, mediante un barrido en el ángulo del campo magnético externo y encontrando el valor del máximo de la frecuencia de resonancia. De esta forma obtenemos una ecuación analítica que vincula el ángulo máximo del campo externo con la anisotropía de la punta. Se puede observar que el valor del ángulo máximo depende del potencial eléctrico aplicado al sistema. Esto es esperable ya que la frecuencia de resonancia del sistema varía con el campo eléctrico del STM. En el límite de campos externos muy pequeños, la relación entre el ángulo máximo y la anisotropía de la punta es trivial, lineal y no depende de V_{dc} .

Por último, hemos presentado un protocolo no resonante basado en las transiciones de Landau-Zener (LZ) y la interferometría de Landau-Zener-Stückelberg-Majorana (LZSM). Colocando la punta en la distancia NOTIN y a campos externos nulos, se logra encontrar un cruce evitado en el espectro debido a la dependencia eléctrica en los parámetros del sistema. A su vez, es posible aproximar el sistema por un sistema de dos niveles (TLS). Mediante un protocolo de LZ es posible realizar transiciones y mediante el cálculo de la probabilidad P_{LZ} se puede obtener el valor del ZFS del Fe, asumiendo conocida de que manera el campo de la punta se modula con el potencial eléctrico. Mediante interferometría de LZSM y bajo el régimen “fast driving”, es posible encontrar una ecuación que vincule los parámetros de modulación eléctrica de la punta, con las posiciones de las resonancias. Dichas resonancias ocurren debido a una interferencia constructiva en la fase de la función de onda del sistema, a medida que ocurren sucesivas transiciones de LZ. Vimos que el protocolo de LZSM nos permite “flippear” el spin atómico en tiempos más cortos que los tiempos de relajación y decoherencia del sistema [75]. Por último, mediante la aplicación de un campo magnético externo off-plane pequeño se observa la fuerte dependencia de las posiciones de estas resonancias. Una ecuación que vincule el campo externo con las posiciones de las resonancias es obtenida permitiendo que el Fe actúe como un buen sensor magnético. El protocolo de LZSM permite fabricar cualquier estado arbitrario de dos niveles (qubit) [96], simplemente ajustando los valores del potencial eléctrico aplicado. De esta manera se pueden fabricar estados qubits arbitrarios útiles para computación cuántica [113, 114, 112].

Esta tesis muestra un profundo análisis de los experimentos de ESR-STM. Hemos identificado y comprendido los mecanismos fundamentales que gobiernan la resonancia de spin atómico, entre los que se destaca el acoplamiento con campos eléctricos DC y AC a través del mecanismo PEM. Además, hemos destacado la influencia crucial de la punta en los átomos depositados. Hemos desarrollado métodos analíticos para comprender su efecto obteniendo expresiones para la frecuencia de resonancia en el caso del Fe y la determinación

de la distancia NOTIN para anular la influencia de la punta. Hemos propuesto protocolos experimentales innovadores que incluyen un enfoque no resonante basado en transiciones de Landau-Zener (LZ) y la interferometría de Landau-Zener-Stückelberg-Majorana (LZSM). Estos protocolos ofrecen la capacidad de controlar y manipular el spin atómico de manera eficiente en tiempos rápidos y con frecuencias más pequeñas. Además, hemos demostrado la viabilidad de utilizar el Fe como sensor magnético y la capacidad de fabricar estados qubit arbitrarios, lo que podría ser crucial para la computación cuántica. En conjunto, estos logros representan un avance significativo en nuestra comprensión y capacidad para controlar sistemas de un sólo spin atómico. Además, abren nuevas oportunidades tanto para la investigación como aplicaciones prácticas en tecnologías cuánticas, destacando el potencial de los experimentos de ESR-STM como una herramienta poderosa para la manipulación y el estudio de sistemas cuánticos a escala atómica.

Referencias

- [1] D. J. Griffiths and D. F. Schroeter, *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge university press, 2018.
- [2] M. A. Nielsen and I. L. Chuang, *Quantum computation and quantum information*. Cambridge university press, 2010.
- [3] D. Leibfried, R. Blatt, C. Monroe, and D. Wineland, “Quantum dynamics of single trapped ions,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 75, no. 1, p. 281, 2003.
- [4] C. D. Bruzewicz, J. Chiaverini, R. McConnell, and J. M. Sage, “Trapped-ion quantum computing: Progress and challenges,” *Applied Physics Reviews*, vol. 6, no. 2, 2019.
- [5] F. Flamini, N. Spagnolo, and F. Sciarrino, “Photonic quantum information processing: a review,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 82, no. 1, p. 016001, 2018.
- [6] F. Arute, K. Arya, R. Babbush, D. Bacon, J. C. Bardin, R. Barends, R. Biswas, S. Boixo, F. G. Brandao, D. A. Buell, *et al.*, “Quantum supremacy using a programmable superconducting processor,” *Nature*, vol. 574, no. 7779, pp. 505–510, 2019.
- [7] C. Vu, “Ibm makes quantum computing available on ibm cloud to accelerate innovation,” *IBM News Room*, 2016.
- [8] M. Kjaergaard, M. E. Schwartz, J. Braumüller, P. Krantz, J. I.-J. Wang, S. Gustavsson, and W. D. Oliver, “Superconducting qubits: Current state of play,” *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 11, pp. 369–395, 2020.
- [9] F. A. Zwanenburg, A. S. Dzurak, A. Morello, M. Y. Simmons, L. C. Hollenberg, G. Klimeck, S. Rogge, S. N. Coppersmith, and M. A. Eriksson, “Silicon quantum electronics,” *Reviews of modern physics*, vol. 85, no. 3, p. 961, 2013.
- [10] A. Chatterjee, P. Stevenson, S. De Franceschi, A. Morello, N. P. de Leon, and F. Kuemmeth, “Semiconductor qubits in practice,” *Nature Reviews Physics*, vol. 3, no. 3, pp. 157–177, 2021.
- [11] G. Wolfowicz, F. J. Heremans, C. P. Anderson, S. Kanai, H. Seo, A. Gali, G. Galli, and D. D. Awschalom, “Quantum guidelines for solid-state spin defects,” *Nature Reviews Materials*, vol. 6, no. 10, pp. 906–925, 2021.
- [12] M. Doherty, F. Dolde, H. Fedder, F. Jelezko, J. Wrachtrup, N. Manson, and L. Hollenberg, “Theory of the ground-state spin of the nv- center in diamond,” *Physical Review B*, vol. 85, no. 20, p. 205203, 2012.
- [13] E. MacQuarrie, T. Gosavi, N. Jungwirth, S. Bhave, and G. Fuchs, “Mechanical spin control of nitrogen-vacancy centers in diamond,” *Physical review letters*, vol. 111, no. 22, p. 227602, 2013.

- [14] L. Childress, M. Gurudev Dutt, J. Taylor, A. Zibrov, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Hemmer, and M. Lukin, “Coherent dynamics of coupled electron and nuclear spin qubits in diamond,” *Science*, vol. 314, no. 5797, pp. 281–285, 2006.
- [15] L. Childress and R. Hanson, “Diamond nv centers for quantum computing and quantum networks,” *MRS bulletin*, vol. 38, no. 2, pp. 134–138, 2013.
- [16] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, “Tunneling through a controllable vacuum gap,” *Applied Physics Letters*, vol. 40, no. 2, pp. 178–180, 1982.
- [17] C. Chen, “Introduction to scanning tunneling microscopy oxford univ,” 2008.
- [18] D. Rugar, R. Budakian, H. Mamin, and B. Chui, “Single spin detection by magnetic resonance force microscopy,” *Nature*, vol. 430, no. 6997, pp. 329–332, 2004.
- [19] I. Gross, W. Akhtar, V. Garcia, L. Martínez, S. Chouaieb, K. Garcia, C. Carrétéro, A. Barthélémy, P. Appel, P. Maletinsky, *et al.*, “Real-space imaging of non-collinear antiferromagnetic order with a single-spin magnetometer,” *Nature*, vol. 549, no. 7671, pp. 252–256, 2017.
- [20] C. Degen, M. Poggio, H. Mamin, C. Rettner, and D. Rugar, “Nanoscale magnetic resonance imaging,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106, no. 5, pp. 1313–1317, 2009.
- [21] G. Balasubramanian, I. Chan, R. Kolesov, M. Al-Hmoud, J. Tisler, C. Shin, C. Kim, A. Wojcik, P. R. Hemmer, A. Krueger, *et al.*, “Nanoscale imaging magnetometry with diamond spins under ambient conditions,” *Nature*, vol. 455, no. 7213, pp. 648–651, 2008.
- [22] C. F. Hirjibehedin, C.-Y. Lin, A. F. Otte, M. Ternes, C. P. Lutz, B. A. Jones, and A. J. Heinrich, “Large magnetic anisotropy of a single atomic spin embedded in a surface molecular network,” *Science*, vol. 317, no. 5842, pp. 1199–1203, 2007.
- [23] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, “Single-atom spin-flip spectroscopy,” *Science*, vol. 306, no. 5695, pp. 466–469, 2004.
- [24] Y. Chen, Y. Bae, and A. J. Heinrich, “Harnessing the quantum behavior of spins on surfaces,” *Advanced Materials*, vol. 35, no. 27, p. 2107534, 2023.
- [25] S. Baumann, W. Paul, T. Choi, C. P. Lutz, A. Ardavan, and A. J. Heinrich, “Electron paramagnetic resonance of individual atoms on a surface,” *Science*, vol. 350, no. 6259, pp. 417–420, 2015.
- [26] F. D. Natterer, F. Patthey, T. Bilgeri, P. R. Forrester, N. Weiss, and H. Brune, “Upgrade of a low-temperature scanning tunneling microscope for electron-spin resonance,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 90, no. 1, 2019.
- [27] T. S. Seifert, S. Kovarik, C. Nistor, L. Persichetti, S. Stepanow, and P. Gambardella, “Single-atom electron paramagnetic resonance in a scanning tunneling microscope dri-

- ven by a radio-frequency antenna at 4 k,” *Physical Review Research*, vol. 2, no. 1, p. 013032, 2020.
- [28] W. M. van Weerdenburg, M. Steinbrecher, N. P. van Mellekom, J. W. Gerritsen, H. von Allwörden, F. D. Natterer, and A. A. Khajetorians, “A scanning tunneling microscope capable of electron spin resonance and pump–probe spectroscopy at mk temperature and in vector magnetic field,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 92, no. 3, 2021.
- [29] W. Paul, S. Baumann, C. P. Lutz, and A. J. Heinrich, “Generation of constant-amplitude radio-frequency sweeps at a tunnel junction for spin resonance stm,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 87, no. 7, 2016.
- [30] P. Willke, K. Yang, Y. Bae, A. J. Heinrich, and C. P. Lutz, “Magnetic resonance imaging of single atoms on a surface,” *Nature Physics*, vol. 15, no. 10, pp. 1005–1010, 2019.
- [31] M. Steinbrecher, W. M. van Weerdenburg, E. F. Walraven, N. P. van Mellekom, J. W. Gerritsen, F. D. Natterer, D. I. Badrtdinov, A. N. Rudenko, V. V. Mazurenko, M. I. Katsnelson, *et al.*, “Quantifying the interplay between fine structure and geometry of an individual molecule on a surface,” *Physical Review B*, vol. 103, no. 15, p. 155405, 2021.
- [32] T. S. Seifert, S. Kovarik, D. M. Juraschek, N. A. Spaldin, P. Gambardella, and S. Stepanow, “Longitudinal and transverse electron paramagnetic resonance in a scanning tunneling microscope,” *Science Advances*, vol. 6, no. 40, p. eabc5511, 2020.
- [33] K. Yang, W. Paul, F. D. Natterer, J. L. Lado, Y. Bae, P. Willke, T. Choi, A. Ferrón, J. Fernández-Rossier, A. J. Heinrich, *et al.*, “Tuning the exchange bias on a single atom from 1 mt to 10 t,” *Physical Review Letters*, vol. 122, no. 22, p. 227203, 2019.
- [34] A. A. Khajetorians, D. Wegner, A. F. Otte, and I. Swart, “Creating designer quantum states of matter atom-by-atom,” *Nature Reviews Physics*, vol. 1, no. 12, pp. 703–715, 2019.
- [35] A. Spinelli, M. Rebergen, and A. Otte, “Atomically crafted spin lattices as model systems for quantum magnetism,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 27, no. 24, p. 243203, 2015.
- [36] T. S. Seifert, S. Kovarik, P. Gambardella, and S. Stepanow, “Accurate measurement of atomic magnetic moments by minimizing the tip magnetic field in stm-based electron paramagnetic resonance,” *Physical Review Research*, vol. 3, no. 4, p. 043185, 2021.
- [37] P. Willke, Y. Bae, K. Yang, J. L. Lado, A. Ferrón, T. Choi, A. Ardavan, J. Fernández-Rossier, A. J. Heinrich, and C. P. Lutz, “Hyperfine interaction of individual atoms on a surface,” *Science*, vol. 362, no. 6412, pp. 336–339, 2018.
- [38] J. Kim, K. Noh, Y. Chen, F. Donati, A. J. Heinrich, C. Wolf, and Y. Bae, “Anisotropic hyperfine interaction of surface-adsorbed single atoms,” *Nano Letters*, vol. 22, no. 23, pp. 9766–9772, 2022.

- [39] K. Yang, P. Willke, Y. Bae, A. Ferrón, J. L. Lado, A. Ardavan, J. Fernández-Rossier, A. J. Heinrich, and C. P. Lutz, “Electrically controlled nuclear polarization of individual atoms,” *Nature nanotechnology*, vol. 13, no. 12, pp. 1120–1125, 2018.
- [40] P. R. Forrester, F. Patthey, E. Fernandes, D. P. Sblendorio, H. Brune, and F. D. Natterer, “Quantum state manipulation of single atom magnets using the hyperfine interaction,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 18, p. 180405, 2019.
- [41] L. M. Veldman, E. W. Stolte, M. P. Canavan, R. Broekhoven, P. Willke, L. Farinacci, and S. Otte, “Coherent spin dynamics between electron and nucleus within a single atom,” *arXiv preprint arXiv:2309.03749*, 2023.
- [42] J. Lambe and R. Jaklevic, “Molecular vibration spectra by inelastic electron tunneling,” *Physical Review*, vol. 165, no. 3, p. 821, 1968.
- [43] Y. J. Song, A. F. Otte, Y. Kuk, Y. Hu, D. B. Torrance, P. N. First, W. A. de Heer, H. Min, S. Adam, M. D. Stiles, *et al.*, “High-resolution tunnelling spectroscopy of a graphene quartet,” *Nature*, vol. 467, no. 7312, pp. 185–189, 2010.
- [44] C. R. Ast, B. Jäck, J. Senkpiel, M. Eltschka, M. Etzkorn, J. Ankerhold, and K. Kern, “Sensing the quantum limit in scanning tunnelling spectroscopy,” *Nature communications*, vol. 7, no. 1, p. 13009, 2016.
- [45] F. Delgado and J. Fernández-Rossier, “Inelastic electron tunneling spectroscopy of a single nuclear spin,” *Physical Review Letters*, vol. 107, no. 7, p. 076804, 2011.
- [46] S. Baumann, F. Donati, S. Stepanow, S. Rusponi, W. Paul, S. Gangopadhyay, I. Rau, G. Pacchioni, L. Gragnaniello, M. Pivetta, *et al.*, “Origin of perpendicular magnetic anisotropy and large orbital moment in fe atoms on mgo,” *Physical review letters*, vol. 115, no. 23, p. 237202, 2015.
- [47] J. L. Lado, A. Ferrón, and J. Fernández-Rossier, “Exchange mechanism for electron paramagnetic resonance of individual adatoms,” *Physical Review B*, vol. 96, no. 20, p. 205420, 2017.
- [48] A. Ferrón, S. A. Rodriguez, S. S. Gomez, J. L. Lado, and J. Fernández-Rossier, “Single spin resonance driven by electric modulation of the g-factor anisotropy,” *Physical Review Research*, vol. 1, no. 3, p. 033185, 2019.
- [49] S. A. Rodríguez, S. S. Gómez, J. Fernández-Rossier, and A. Ferrón, “Optimizing tip-surface interactions in esr-stm experiments,” *Physical Review B*, vol. 107, no. 15, p. 155406, 2023.
- [50] A. Ferrón, J. L. Lado, and J. Fernández-Rossier, “Electronic properties of transition metal atoms on cu 2 n/cu (100),” *Physical Review B*, vol. 92, no. 17, p. 174407, 2015.

- [51] J. R. Gálvez, C. Wolf, F. Delgado, and N. Lorente, “Cotunneling mechanism for all-electrical electron spin resonance of single adsorbed atoms,” *Physical Review B*, vol. 100, no. 3, p. 035411, 2019.
- [52] K. Yang, Y. Bae, W. Paul, F. D. Natterer, P. Willke, J. L. Lado, A. Ferrón, T. Choi, J. Fernández-Rossier, A. J. Heinrich, *et al.*, “Engineering the eigenstates of coupled spin-1/2 atoms on a surface,” *Physical Review Letters*, vol. 119, no. 22, p. 227206, 2017.
- [53] Y. Bae, K. Yang, P. Willke, T. Choi, A. J. Heinrich, and C. P. Lutz, “Enhanced quantum coherence in exchange coupled spins via singlet-triplet transitions,” *Science Advances*, vol. 4, no. 11, p. eaau4159, 2018.
- [54] P. Kot, M. Ismail, R. Drost, J. Siebrecht, H. Huang, and C. R. Ast, “Electric control of spin transitions at the atomic scale,” *Nature Communications*, vol. 14, no. 1, p. 6612, 2023.
- [55] L. M. Veldman, L. Farinacci, R. Rejali, R. Broekhoven, J. Gobeil, D. Coffey, M. Ternes, and A. F. Otte, “Free coherent evolution of a coupled atomic spin system initialized by electron scattering,” *Science*, vol. 372, no. 6545, pp. 964–968, 2021.
- [56] S.-h. Phark, H. T. Bui, A. Ferrón, J. Fernández-Rossier, J. Reina-Gálvez, C. Wolf, Y. Wang, K. Yang, A. J. Heinrich, and C. P. Lutz, “Electric-field-driven spin resonance by on-surface exchange coupling to a single-atom magnet,” *Advanced Science*, vol. 10, no. 27, p. 2302033, 2023.
- [57] S. Kovarik, R. Robles, R. Schlitz, T. S. Seifert, N. Lorente, P. Gambardella, and S. Stepanow, “Electron paramagnetic resonance of alkali metal atoms and dimers on ultrathin mgo,” *Nano Letters*, vol. 22, no. 10, pp. 4176–4181, 2022.
- [58] R. Kawaguchi, K. Hashimoto, T. Kakudate, K. Katoh, M. Yamashita, and T. Komeda, “Spatially resolving electron spin resonance of π -radical in single-molecule magnet,” *Nano Letters*, vol. 23, no. 1, pp. 213–219, 2022.
- [59] E. Moreno-Pineda, C. Godfrin, F. Balestro, W. Wernsdorfer, and M. Ruben, “Molecular spin qudits for quantum algorithms,” *Chemical Society Reviews*, vol. 47, no. 2, pp. 501–513, 2018.
- [60] A. Grewal, C. C. Leon, K. Kuhnke, K. Kern, and O. Gunnarsson, “Character of electronic states in the transport gap of molecules on surfaces,” *ACS nano*, vol. 17, no. 14, pp. 13176–13184, 2023.
- [61] P. Willke, T. Bilgeri, X. Zhang, Y. Wang, C. Wolf, H. Aubin, A. Heinrich, and T. Choi, “Coherent spin control of single molecules on a surface,” *ACS nano*, vol. 15, no. 11, pp. 17959–17965, 2021.
- [62] C. Wackerlin, A. Cahlik, J. Goikoetxea, O. Stetsovych, D. Medvedeva, J. Redondo, M. Svec, B. Delley, M. Ondracek, A. Pinar, *et al.*, “Role of the magnetic anisotropy in

- atomic-spin sensing of 1d molecular chains,” *ACS nano*, vol. 16, no. 10, pp. 16402–16413, 2022.
- [63] M. Hänze, G. McMurtrie, S. Baumann, L. Malavolti, S. N. Coppersmith, and S. Loth, “Quantum stochastic resonance of individual fe atoms,” *Science Advances*, vol. 7, no. 33, p. eabg2616, 2021.
- [64] Y. Wang, M. Haze, H. T. Bui, W.-h. Soe, H. Aubin, A. Ardavan, A. J. Heinrich, and S.-h. Phark, “Universal quantum control of an atomic spin qubit on a surface,” *npj Quantum Information*, vol. 9, no. 1, p. 48, 2023.
- [65] K. Yang, W. Paul, S.-H. Phark, P. Willke, Y. Bae, T. Choi, T. Esat, A. Ardavan, A. J. Heinrich, and C. P. Lutz, “Coherent spin manipulation of individual atoms on a surface,” *Science*, vol. 366, no. 6464, pp. 509–512, 2019.
- [66] R. Broekhoven, C. Lee, S.-h. Phark, S. Otte, and C. Wolf, “Protocol for certifying entanglement in surface spin systems using a scanning tunneling microscope,” *arXiv preprint arXiv:2401.15017*, 2024.
- [67] Y. Del Castillo and J. Fernández-Rossier, “Certifying entanglement of spins on surfaces using esr-stm,” *Physical Review B*, vol. 108, no. 11, p. 115413, 2023.
- [68] Y. Wang, Y. Chen, H. T. Bui, C. Wolf, M. Haze, C. Mier, J. Kim, D.-J. Choi, C. P. Lutz, Y. Bae, *et al.*, “An atomic-scale multi-qubit platform,” *Science*, vol. 382, no. 6666, pp. 87–92, 2023.
- [69] A. Spinelli, B. Bryant, F. Delgado, J. Fernández-Rossier, and A. F. Otte, “Imaging of spin waves in atomically designed nanomagnets,” *Nature materials*, vol. 13, no. 8, pp. 782–785, 2014.
- [70] R. Toskovic, R. Van Den Berg, A. Spinelli, I. Eliens, B. Van Den Toorn, B. Bryant, J.-S. Caux, and A. Otte, “Atomic spin-chain realization of a model for quantum criticality,” *Nature Physics*, vol. 12, no. 7, pp. 656–660, 2016.
- [71] K. Yang, S.-H. Phark, Y. Bae, T. Esat, P. Willke, A. Ardavan, A. J. Heinrich, and C. P. Lutz, “Probing resonating valence bond states in artificial quantum magnets,” *Nature communications*, vol. 12, no. 1, p. 993, 2021.
- [72] S. Reale, J. Hwang, J. Oh, H. Brune, A. J. Heinrich, F. Donati, and Y. Bae, “Electrically driven spin resonance of 4f electrons in a single atom on a surface,” *arXiv preprint arXiv:2309.02348*, 2023.
- [73] F. D. Natterer, K. Yang, W. Paul, P. Willke, T. Choi, T. Greber, A. J. Heinrich, and C. P. Lutz, “Reading and writing single-atom magnets,” *Nature*, vol. 543, no. 7644, pp. 226–228, 2017.

- [74] A. Singha, P. Willke, T. Bilgeri, X. Zhang, H. Brune, F. Donati, A. J. Heinrich, and T. Choi, “Engineering atomic-scale magnetic fields by dysprosium single atom magnets,” *Nature Communications*, vol. 12, no. 1, p. 4179, 2021.
- [75] P. Willke, W. Paul, F. D. Natterer, K. Yang, Y. Bae, T. Choi, J. Fernández-Rossier, A. J. Heinrich, and C. P. Lutz, “Probing quantum coherence in single-atom electron spin resonance,” *Science Advances*, vol. 4, no. 2, p. eaao1543, 2018.
- [76] S. Baumann, *Investigation of the unusual magnetic properties of Fe and Co on MgO with high spatial, energy and temporal resolution*. PhD thesis, University of Basel, 2015.
- [77] M. Hermele, “Second quantization,” *Notes on 2nd Quantization for Physics*, vol. 7450.
- [78] N. Marzari, A. A. Mostofi, J. R. Yates, I. Souza, and D. Vanderbilt, “Maximally localized wannier functions: Theory and applications,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 84, no. 4, p. 1419, 2012.
- [79] A. Ferrón, F. Delgado, and J. Fernández-Rossier, “Derivation of the spin hamiltonians for fe in mgo,” *New Journal of Physics*, vol. 17, no. 3, p. 033020, 2015.
- [80] S. Yan, D.-J. Choi, J. A. Burgess, S. Rolf-Pissarczyk, and S. Loth, “Control of quantum magnets by atomic exchange bias,” *Nature nanotechnology*, vol. 10, no. 1, pp. 40–45, 2015.
- [81] A. A. Mostofi, J. R. Yates, G. Pizzi, Y.-S. Lee, I. Souza, D. Vanderbilt, and N. Marzari, “An updated version of wannier90: A tool for obtaining maximally-localised wannier functions,” *Computer Physics Communications*, vol. 185, no. 8, pp. 2309–2310, 2014.
- [82] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [83] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Physical review B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [84] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, *et al.*, “Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 21, no. 39, p. 395502, 2009.
- [85] C. Wolf, F. Delgado, J. Reina, and N. Lorente, “Efficient ab initio multiplet calculations for magnetic adatoms on mgo,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 124, no. 11, pp. 2318–2327, 2020.
- [86] W. Paul, K. Yang, S. Baumann, N. Romming, T. Choi, C. P. Lutz, and A. J. Heinrich, “Control of the millisecond spin lifetime of an electrically probed atom,” *Nature Physics*, vol. 13, no. 4, pp. 403–407, 2017.

- [87] P. Willke, A. Singha, X. Zhang, T. Esat, C. P. Lutz, A. J. Heinrich, and T. Choi, “Tuning single-atom electron spin resonance in a vector magnetic field,” *Nano Letters*, vol. 19, no. 11, pp. 8201–8206, 2019.
- [88] A. M. Shakirov, A. N. Rubtsov, and P. Ribeiro, “Spin transfer torque induced paramagnetic resonance,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 5, p. 054434, 2019.
- [89] P. Berggren and J. Fransson, “Electron paramagnetic resonance of single magnetic moment on a surface,” *Scientific reports*, vol. 6, no. 1, p. 25584, 2016.
- [90] A. V. Balatsky, M. Nishijima, and Y. Manassen, “Electron spin resonance-scanning tunneling microscopy,” *Advances in Physics*, vol. 61, no. 2, pp. 117–152, 2012.
- [91] G. Shavit, B. Horovitz, and M. Goldstein, “Generalized open quantum system approach for the electron paramagnetic resonance of magnetic atoms,” *Physical Review B*, vol. 99, no. 19, p. 195433, 2019.
- [92] D. E. Kelleher, W. C. Martin, W. L. Wiese, J. Sugar, J. R. Fuhr, K. Olsen, A. Musgrove, P. J. Mohr, J. Reader, and G. Dalton, “The new nist atomic spectra database,” *Physica Scripta*, vol. 1999, no. T83, p. 158, 1999.
- [93] F. Delgado and J. Fernández-Rossier, “Spin decoherence of magnetic atoms on surfaces,” *Progress in Surface Science*, vol. 92, no. 1, pp. 40–82, 2017.
- [94] M. dos Santos Dias, B. Schweglinghaus, S. Blügel, and S. Lounis, “Relativistic dynamical spin excitations of magnetic adatoms,” *Physical Review B*, vol. 91, no. 7, p. 075405, 2015.
- [95] J. Kim, W.-j. Jang, T. H. Bui, D.-J. Choi, C. Wolf, F. Delgado, Y. Chen, D. Krylov, S. Lee, S. Yoon, *et al.*, “Spin resonance amplitude and frequency of a single atom on a surface in a vector magnetic field,” *Physical Review B*, vol. 104, no. 17, p. 174408, 2021.
- [96] V. Ivakhnenko, S. N. Shevchenko, and F. Nori, “Nonadiabatic landau–zener–stückelberg–majorana transitions, dynamics, and interference,” *Physics Reports*, vol. 995, pp. 1–89, 2023.
- [97] W. D. Oliver and S. O. Valenzuela, “Large-amplitude driving of a superconducting artificial atom: Interferometry, cooling, and amplitude spectroscopy,” *Quantum Information Processing*, vol. 8, pp. 261–281, 2009.
- [98] A. Ferrón, D. Domínguez, and M. J. Sánchez, “Large-amplitude harmonic driving of highly coherent flux qubits,” *Physical Review B*, vol. 82, no. 13, p. 134522, 2010.
- [99] S. N. Shevchenko, S. Ashhab, and F. Nori, “Landau–zener–stückelberg interferometry,” *Physics Reports*, vol. 492, no. 1, pp. 1–30, 2010.
- [100] M. J. Everitt, P. Stiffell, T. Clark, A. Vourdas, J. Ralph, H. Prance, and R. Prance, “Fully quantum-mechanical model of a squid ring coupled to an electromagnetic field,” *Physical Review B*, vol. 63, no. 14, p. 144530, 2001.

- [101] J.-Q. You and F. Nori, "Atomic physics and quantum optics using superconducting circuits," *Nature*, vol. 474, no. 7353, pp. 589–597, 2011.
- [102] X. Tan, D.-W. Zhang, Z. Zhang, Y. Yu, S. Han, and S.-L. Zhu, "Demonstration of geometric landau-zener interferometry in a superconducting qubit," *Physical Review Letters*, vol. 112, no. 2, p. 027001, 2014.
- [103] W. Wernsdorfer and R. Sessoli, "Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters," *science*, vol. 284, no. 5411, pp. 133–135, 1999.
- [104] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, A. Caneschi, D. Gatteschi, and A. Cornia, "Nonadiabatic landau-zener tunneling in fe8 molecular nanomagnets," *Europhysics Letters*, vol. 50, no. 4, p. 552, 2000.
- [105] G. Cao, H.-O. Li, T. Tu, L. Wang, C. Zhou, M. Xiao, G.-C. Guo, H.-W. Jiang, and G.-P. Guo, "Ultrafast universal quantum control of a quantum-dot charge qubit using landau–zener–stückelberg interference," *Nature Communications*, vol. 4, no. 1, p. 1401, 2013.
- [106] E. Dupont-Ferrier, B. Roche, B. Voisin, X. Jehl, R. Wacquez, M. Vinet, M. Sanquer, and S. De Franceschi, "Coherent coupling of two dopants in a silicon nanowire probed by landau-zener-stückelberg interferometry," *Physical review letters*, vol. 110, no. 13, p. 136802, 2013.
- [107] G. Fuchs, G. Burkard, P. Klimov, and D. Awschalom, "A quantum memory intrinsic to single nitrogen–vacancy centres in diamond," *Nature Physics*, vol. 7, no. 10, pp. 789–793, 2011.
- [108] C. Zener, "Non-adiabatic crossing of energy levels," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 137, no. 833, pp. 696–702, 1932.
- [109] J. Hwang, D. Krylov, R. Elbertse, S. Yoon, T. Ahn, J. Oh, L. Fang, W.-j. Jang, F. H. Cho, A. J. Heinrich, *et al.*, "Development of a scanning tunneling microscope for variable temperature electron spin resonance," *Review of Scientific Instruments*, vol. 93, no. 9, 2022.
- [110] J. Ankerhold and H. Grabert, "Enhancement of macroscopic quantum tunneling by landau-zener transitions," *Physical review letters*, vol. 91, no. 1, p. 016803, 2003.
- [111] G. Ithier, E. Collin, P. Joyez, D. Vion, D. Estève, J. Ankerhold, and H. Grabert, "Zener enhancement of quantum tunneling in a two-level superconducting circuit," *Physical review letters*, vol. 94, no. 5, p. 057004, 2005.
- [112] K. Saito and Y. Kayanuma, "Nonadiabatic electron manipulation in quantum dot arrays," *Physical Review B*, vol. 70, no. 20, p. 201304, 2004.
- [113] K. Saito, M. Wubs, S. Kohler, P. Hänggi, and Y. Kayanuma, "Quantum state preparation in circuit qed via landau-zener tunneling," *Europhysics Letters*, vol. 76, no. 1, p. 22, 2006.

- [114] H. Ribeiro and G. Burkard, "Nuclear state preparation via landau-zener-stückelberg transitions in double quantum dots," *Physical review letters*, vol. 102, no. 21, p. 216802, 2009.
- [115] M. Nakonechnyi, D. Karpov, A. Omelyanchouk, and S. Shevchenko, "Multi-signal spectroscopy of qubit-resonator systems," *Low Temperature Physics*, vol. 47, no. 5, pp. 383–387, 2021.
- [116] D. Berns, W. Oliver, S. Valenzuela, A. Shytov, K. Berggren, L. Levitov, and T. Orlando, "Coherent quasiclassical dynamics of a persistent current qubit," *Physical review letters*, vol. 97, no. 15, p. 150502, 2006.
- [117] M. S. Rudner, A. Shytov, L. S. Levitov, D. M. Berns, W. D. Oliver, S. O. Valenzuela, and T. P. Orlando, "Quantum phase tomography of a strongly driven qubit," *Physical review letters*, vol. 101, no. 19, p. 190502, 2008.
- [118] L. Du, M. Wang, and Y. Yu, "Landau-zener-stückelberg interferometry in the presence of quantum noise," *Physical Review B*, vol. 82, no. 4, p. 045128, 2010.
- [119] R. K. Malla and M. Raikh, "Landau-zener transition between two levels coupled to continuum," *Physics Letters A*, vol. 445, p. 128249, 2022.
- [120] W. H. Press, *Numerical recipes 3rd edition: The art of scientific computing*. Cambridge university press, 2007.
- [121] E. Lifshitz and L. D. Landau, "Statistical physics, course of theoretical physics," in *Part 2: Theory of the Condensed State*, vol. 9, Butterworth-Heinemann Pergamon, London, 1980.
- [122] D. McQuarrie, "Statistical mechanics university science books," *Sausalito, CA*, pp. 222–223, 2000.