

Renato Máximo Coutinho

***Transporte Eletrônico de Carga e Spin em Cadeias
de Pontos Quânticos***

Uberlândia

2013

Renato Máximo Coutinho

***Transporte Eletrônico de Carga e Spin em Cadeias
de Pontos Quânticos***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Orientador:

Fabrício Macedo de Souza

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Uberlândia

2013

Renato Máximo Coutinho

“Transporte eletrônico de carga e spin em cadeias de pontos quânticos”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Física.

Uberlândia, 06 de agosto de 2013.

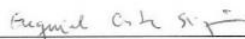
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Fabrício Macedo Souza – Orientador
Instituto de Física/UFU



Profª. Dra. Liliana Sanz de la Torre
Instituto de Física/UFU



Prof. Dr. Ezequiel Costa Siqueira
Faculdade de Engenharia/UNESP

Agradecimentos

- Agradeço a Deus, meu Senhor Jesus Cristo, ao Santo Expedito e ao meu anjo da guarda que me protegeu, me deu forças e serenidade para seguir em frente e concluir o trabalho.
- Aos meus pais, Carlos Antônio Coutinho e Ândria Cátia Coutinho, à minha irmã Juliana Máximo Coutinho, e aos meus avós José David Coutinho e Joana Darc Promete Coutinho, Luzia Maria Dias e José Maximo Dias pelo amor incondicional prestado a mim, por sermos uma família extremamente feliz e pelo amplo apoio em meus estudos.
- À minha namorada Raquel Peres de Oliveira, pelo seu amor dado a mim e por me realizar completamente.
- À minha família num geral e também à Cleonice Guimarães, pessoa na qual tenho um imenso carinho e respeito.
- Aos meus amigos Bruno Soares, Ciro Justino, Talles Sampaio, Valdeir Silva pelo companherismo e amizade.
- Ao Professor Fabrício Macedo de Souza, além de ser um excelente físico e ter me repassado seus amplos conhecimentos, é uma pessoa de coração magnífico.
- Aos meus colegas de laboratório, Bruno, Maryzaura, Gisele, Joelson e Shirsley pelas discussões tanto científicas quanto pessoais.

Resumo

Neste trabalho estudamos teoricamente o transporte quântico tanto no regime estacionário quanto no regime transiente em um sistema de pontos quânticos acoplados entre si via *hopping* e também a reservatórios. Utilizando a técnica das funções de Green de não-equilíbrio, calculamos a corrente e a ocupação resolvida em spin na presença de terminais ferromagnéticos. A análise do *shot noise* também foi realizada, observando tanto efeitos em frequência nula como também em frequências finitas. Em particular, para o sistema de dois pontos quânticos a dinâmica nos revela as oscilações de Rabi, que são suprimidas com o tempo devido ao tunelamento incoerente com os reservatórios. Observamos que a frequência de Rabi e a coerência no tempo das oscilações são fortemente afetadas pela tensão externa. Esta coerência pode ser enfatizada pelo espectro do *shot noise*, que apresenta um comportamento característico na frequência de Rabi, sendo mais pronunciado quando os dois níveis estão em ressonância. Também notamos que as oscilações de Rabi são amplificadas no tempo quando o *hopping* inter-sítios é maior comparado à taxa de tunelamento incoerente. Adicionalmente, investigamos o transporte eletrônico em um conjunto de sítios acoplados que simulam um arranjo de pontos quânticos ou a uma molécula. Aplicamos uma tensão externa ao longo da estrutura afim de estudar a corrente de tunelamento, o coeficiente de transmissão, o *shot noise* e o fator de Fano. Enquanto no caso linear a curva $I - V$ não apresenta retificação elétrica, nas configurações desordenadas uma pronunciada retificação é encontrada, indicando um regime de operação de um diodo molecular. O efeito da resistência diferencial negativa (NDR) também foi observada devido a queda tensão aplicada na estrutura, que diminui a probabilidade de transmissão entre os orbitais vizinhos. Destacamos que quando o sistema se torna desordenado, a correlação de spin tende a aumentar com o fator de Fano atingindo valores próximos de 0.4.

Palavras-Chave: Transporte eletrônico, pontos quânticos, funções de Green, corrente elétrica, *shot noise*.

Abstract

In the present work we investigate theoretically the quantum transport in both, stationary and transient regimes of system composed of the two quantum dots coupled to each other via *hopping* and to reservoirs. Using nonequilibrium Green function technique we calculate spin-resolved current and occupation in the presence of ferromagnetic leads. The analysis of the *shot noise* was also carried out, observing effects on both zero frequency and also finite frequency. In particular, for the system of two quantum dots, the dynamics reveal coherent Rabi oscillations, which are suppressed as time evolves due to the incoherent tunneling to the reservoirs. Both the Rabi frequency and the coherence time are strongly affected by the external source-drain voltage. This coherence is emphasized by the shot-noise signal, which presents a characteristic behavior at the Rabi frequency, being more pronounced when the two levels are in resonance. We also note that the Rabi oscillations are amplified when the interdot hopping is higher than the incoherent tunneling rate. Additionally, we investigated electronic transport of an ensemble of coupled sites that simulates an array of quantum dots or a molecule. An external bias voltage is applied along the structure in order to study the tunneling current, the transmission coefficient, *shot noise* and Fano factor. While in the linear case the characteristic I-V curve reveals no current rectification, in the disordered configuration a robust rectification is found, thus indicating an operation regime typical of a molecular diode. The negative differential resistance (NDR) is also observed due to the drop of the bias voltage along the structure, that decreases the probability of transmission between the orbital neighbors. We note that when the system becomes disordered the spin correlation tends to increase, with Fano factor reaching values close to 0.4.

Keywords: Electronic transport, quantum dots, Green's functions, electrical current, shot-noise.

Sumário

Lista de Figuras

1	Introdução	p. 16
1.1	Pontos quânticos	p. 16
1.2	Transporte eletrônico	p. 18
1.3	Estrutura da dissertação	p. 21
2	Sistema Físico - Modelo e Formalismo	p. 22
2.1	Hamiltoniano	p. 22
2.1.1	Função de Green retardada para uma molécula artificial	p. 23
2.1.2	Função de Green Menor para uma molécula artificial	p. 26
3	Corrente e Shot noise	p. 32
3.1	Corrente elétrica	p. 32
3.2	Shot-noise	p. 36
4	Resultados numéricos	p. 39
4.1	Parâmetros e unidades	p. 39
4.2	Transporte eletrônico em cadeia molecular com dois sítios de um nível.	p. 40
4.2.1	Ocupação eletrônica - Regime Estacionário	p. 42
4.2.2	Corrente elétrica	p. 45
4.2.3	Fator de Fano	p. 46
4.2.4	Ocupação eletrônica - Regime Transiente	p. 48

4.2.5	Fator de Fano - Frequências finitas	p. 51
4.2.6	Eletrodos Ferromagnéticos	p. 54
4.2.7	Ocupação eletrônica - Eletrodos Ferromagnéticos - Regime Estacionário	p. 56
4.2.8	Corrente elétrica - Eletrodos Ferromagnéticos - Regime Estacionário	p. 59
4.2.9	Ocupação eletrônica - Eletrodos Ferromagnéticos - Regime Transiente	p. 60
4.3	Transporte eletrônico em uma molécula artificial	p. 63
4.3.1	Configuração linear	p. 63
4.3.2	Coeficiente de Transmissão	p. 64
4.3.3	Corrente elétrica	p. 66
4.3.4	Fator de Fano	p. 67
4.3.5	Configuração desordenada	p. 68
5	Conclusões	p. 75
	Referências Bibliográficas	p. 78
6	Apêndice	p. 82
6.1	Detalhes do cálculo da função de green menor e retardada	p. 82
6.1.1	Evolução temporal do operador $c_{\mathbf{k}\sigma\eta}$	p. 82
6.1.2	Evolução temporal do operador d_i	p. 84
6.1.3	Cálculo da função de Green $G_{ij}^<(t, t')$ utilizando o método de iteração	p. 87
6.1.4	Transformada de Fourier	p. 89
6.1.5	Cálculo da função de Green $G_{i,\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau, \tau')$	p. 91

Lista de Figuras

- 1 Esquema da formação de bandas de energia num material semiconductor. (a) representa a energia dos gaps de dois materiais semicondutores diferentes (A e B) com ΔE_c (ΔE_v) indicando as descontinuidades das bandas; (b) ao unir ambos materiais o sistema atinge um potencial químico médio mais comumente conhecido como energia de Fermi (E_f); (c) formação de um poço de potencial proveniente de um junção do tipo ABA. (figura retirada da Rev. Bras. de Ens. Fís. **23**, 156, (2001)). p. 17

- 2 (a) Esquema de ilhas de pontos quânticos obtidos por litografia por feixes eletrônicos. (b) Imagem realizada por um microscópio de força atômica (AFM) de um sistema de pontos quânticos auto-organizados de InAs crescidos sobre GaAs (figura retirada de G. Jan, **Cavity quantum electrodynamics with quantum dots in microcavities**, Universiteit Leiden, 19, (2012)). p. 18

- 3 Diagrama de um dispositivo que utiliza terminais ferromagnéticos de Co (figura retirada de K. Hamaya, *et. al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 053108 (2007)). . p. 19

- 4 Esquema da configuração em estudo. A estrutura molecular é composta por dois sítios de um único nível e anexada aos reservatórios eletrônicos da esquerda (E) e direita (D). O parâmetro η_i denota a tensão externa aplicada ao sistema. O acoplamento molecular (Γ) possui o mesmo valor para ambos os lados. p. 40

- 5 Esquema de uma banda de energia para uma tensão nula ($eV = 0$). Neste regime de tensão o sítio 2 possui uma probabilidade de estar ocupado pois está abaixo no nível de Fermi μ_D p. 41

- 6 À esquerda mostra o esquema de uma banda de energia para uma tensão positiva ($eV > 0$). Neste regime de tensão ocorre injeção de carga do eletrodo da esquerda (E) para o eletrodo da direita (D). À direita mostra o esquema de uma banda de energia para uma tensão negativa ($eV < 0$). Neste regime de tensão ocorre injeção de carga do eletrodo da esquerda (E) para o eletrodo da direita (D). O desnível de energia entre os sítios suprime a probabilidade de tunelamento. p. 41
- 7 Nesta configuração, para ambas as tensões positiva e negativa, a diferença de energia entre os níveis favorece o tunelamento eletrônico no dispositivo. . . . p. 42
- 8 À esquerda mostra o esquema de uma de banda energia para o valor de tensão ($eV < 0$), onde o nível 2 está abaixo do nível 1, suprimindo a probabilidade de tunelamento inter-sítio. À direita mostra o esquema de uma de banda energia para o valor de tensão ($eV = -9\Gamma_0$). Nesta configuração ocorre o alinhamento do nível ϵ_1 com o nível de Fermi μ_D e também o alinhamento do nível ϵ_2 com o nível de Fermi μ_D p. 42
- 9 Ocupação eletrônica n_1 (curva preta) e n_2 (curva vermelha) dos sítios na configuração mostrada na Fig. 4 como função da voltagem aplicada. Para $eV = -30\Gamma_0$ a ocupação do sítio 2 é ligeiramente maior que a do sítio 1. Este efeito surge devido o sítio 2 estar acoplado à fonte de carga (D) enquanto que o sítio 1 se acopla ao sorvedouro (E). Numa média da ocupação de ambos os níveis, o sítio 2 terá uma ocupação eletrônica maior que o seu vizinho. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$ p. 43
- 10 Corrente elétrica como função da voltagem para a configuração mostrada na Fig. 4. O pico (em módulo) observado em $eV = -30\Gamma_0$ deve-se ao alinhamento em energida dos níveis $\epsilon_{01} = \epsilon_{02} = 15\Gamma_0$, que favorece a transmissão eletrônica. Notamos também que para tensões altas $|eV|$ a corrente tende a zero, fato este explicado pela forte dessintonia energética dos sítios, suprimindo o tunelamento. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$ p. 46

- 11 Fator de Fano em função da voltagem externa para a configuração mostrada na Fig. 4. Para $eV = -30\Gamma_0$ o fator de fano atinge o valor mínimo $F \approx 0.42$. Neste regime de tensão os níveis estão alinhados, favorecendo o fluxo de corrente. A maior injeção de carga na molécula favorece a correlação via Princípio de Exclusão de Pauli entre os elétrons, causando uma queda pronunciada do fator de Fano. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$ p. 47

- 12 Ocupação eletrônica como função do tempo para diferentes valores de Γ (a)-(f). Notamos que o aumento na taxa de tunelamento causa um amortecimento nas oscilações de Rabi de um elétron entre os níveis ϵ_1 e ϵ_2 . Este efeito físico surge a partir do aumento na influência decoerente dos reservatórios, suprimindo a probabilidade de um portador sofrer *hoppings* sucessivos na molécula. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = 30\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$ p. 49

- 13 Ocupação eletrônica com função do tempo para diferentes valores de tensão (a)-(e). Para $eV = -30\Gamma_0$ a amplitude de probabilidade de um elétron oscilar entre os níveis é mais significativa comparada aos outros valores de eV . Este efeito deve-se ao alinhamento energético entre os sítios, favorecendo a transmissão. Com o sistema desalinhado (Ex: $eV = -25\Gamma_0$ e $eV = -35\Gamma_0$), o descompasso de energia dos níveis suprime a probabilidade de tunelamento. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$ p. 51

- 14 Espectro do *shot noise* para diferentes valores de tensão. Na ressonância ($eV = -30\Gamma_0$), o mínimo no espectro ocorre próximo da frequência de Rabi ($\omega = 4\Gamma_0/\hbar$). Este mínimo é mais pronunciado em comparação aos outros devido a maior probabilidade que um elétron possui de oscilar entre os níveis ϵ_1 e ϵ_2 . Quando o sistema está desalinhado (Ex: $eV = -25\Gamma_0$ e $eV = -35\Gamma_0$), a amplitude de probabilidade de ocorrer *hoppings* sucessivos na molécula diminui, com isso o pico no *shot noise* atinge valores maiores. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$ p. 52

- 15 Espectro do *shot noise* variando a taxa de tunelamento Γ . A largura observada na supressão do espectro sofre um aumento com Γ , alterando o tempo de vida de um elétron oscilando na molécula. O tunelamento incoerente amplifica a probabilidade de um portador ser absorvido pelo sorvedouro, diminuindo o tempo de oscilação no sistema. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = 30\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$ p. 53
- 16 Ocupação eletrônica dos níveis ϵ_1 e ϵ_2 como função da tensão externa e na presença de reservatório ferromagnéticos. Analisamos o alinhamento paralelo (a)-(b) e antiparalelo (c)-(d) dois terminais. Para o caso paralelo, a ocupação de spin $\uparrow$ de ambos os sítios se distanciam com o aumento na polarização, entretando a ocupação de spin $\downarrow$ se aproxima com o aumento de p . No caso antiparalelo a ocupação para a componente up tanto do sítio 1 quanto do sítio 2 decresce a medida que a polarização dos terminais aumenta. Já para a componente down a ocupação adquire um aumento significativo em ambos os níveis com o aumento de p . Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$ p. 57
- 17 Corrente polarizada como função da tensão. (a)-(b) Configuração paralela e (b)-(c) configuração antiparalela. Para o alinhamento paralelo dos terminais, a corrente de spin $\uparrow$ aumenta com a polarização em virtude da intensificação do acoplamento dos níveis com os eletrodos. No entanto o fluxo de spin $\downarrow$ diminui com o aumento de p pois ocorre uma diminuição das taxas de tunelamento $\Gamma_{\downarrow}^{E(D)}$. Na configuração antiparalela a corrente túnel apresenta o mesmo comportamento para as duas componentes de spin up ($\uparrow$) e down ($\downarrow$), haja visto que as mudanças nas taxas de transmissão ocorrem de forma análoga em ambos os casos. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$ p. 60

- 18 Ocupação eletrônica como função do tempo na presença de reservatórios ferromagnéticos. (a)-(b) Alinhamento paralelo e (c)-(d) alinhamento antiparalelo dos terminais. Para o caso paralelo, as oscilações da componente de spin $\uparrow$ do sítios 1 e do sítio 2 são amortecidas no tempo como o aumento na polarização dos eletrodos. As oscilações de spin $\downarrow$ entre os níveis são amplificadas no tempo, indicando que um elétron ($\downarrow$) permanece por mais tempo na molécula. Para o caso antiparalelo, a ocupação de spin $\uparrow$ é altamente amortecida no tempo, atingido valores pequenos de ocupação dos níveis 1 e 2. Entretanto as oscilações de spin $\downarrow$ de ambos os níveis atingem valores maiores com o aumentam da polarização, amplificando a probabilidade de ser encontrada na molécula. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = 30\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$ p. 61
- 19 Sistema estudado. A estrutura molecular contituída por 10 sítios, possui uma configuração linear e é anexada aos reservatórios eletrônicos da esquerda (E) e direita (D). O parâmetror η_i denota a tensão externa aplicada ao sistema. O acoplamento molecular Γ possui o mesmo valor para ambos os lados. p. 63
- 20 Gráfico do Coeficiente de Transmissão como função da tensão externa e da energia para a configuração linear. A linha horinzontal tracejada indica o potencial químico μ_E enquanto a linha tracejada disposta na diagonal representa μ_D . A janela de condução no plano energia-tensão externa é rotulada como CW(conduction window). A transmissão para este caso apresenta um perfil simétrico. Parâmetros: $\epsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = -eV$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$ p. 64
- 21 Coeficiente de transmissão em função da energia para uma tensão fixa. Os painéis (a)-(b) correspondem à configuração linear dos sítios. Apresentamos os resultados tanto para tensão positva $eV > 0$ quanto para tensão negativa $eV < 0$. Para esta configuração, os picos na transmissão são igualmente distribuídos na janela de condução (CW) para ambas voltagens. Parâmetros: $\epsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $eV = \pm 7\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.01\Gamma_0$ p. 65
- 22 Gráfico da Corrente elétrica como função da tensão externa para a configuração linear. A corrente apresenta picos quando os canais de transmissão cruzam o potencial químico da fonte μ_E ou μ_D . O perfil do fluxo de carga é simétrico tanto para $eV > 0$ quanto para $eV < 0$, não apresentando retificação. Parâmetros: $\epsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$ p. 67

- 23 Gráfico do fator de Fano como função da tensão externa. O fator de Fano apresenta uma simetria com relação ao sinal da tensão, comportando-se da mesma forma para $eV > 0$ e $eV < 0$. As supressões presentes surgem a medida que ocorre a ressonância dos picos de transmissão com o nível de Fermi da fonte μ_E ou μ_D . Parâmetros: $\epsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$. p. 68
- 24 Esquema do sistema considerado neste estudo. A estrutura molecular é anexada ao reservatório da esquerda e da direita. Ilustramos três diferentes configurações desordenadas (a)-(c). Da estrutura (a) para a estrutura (c) a concentração de sítios aumentam com relação ao lado esquerdo do dispositivo. Este aumento gradual da concentração resulta numa amplificação das características de retificação elétrica. O parâmetro η_i denota a queda de tensão ao longo da molécula. O acoplamento molecular (Γ) é o mesmo tanto para o emissor quanto para o coletor. p. 69
- 25 Gráfico do Coeficiente de Transmissão como função da tensão externa e da energia para as três configurações desordenadas [ver Figs. 24(a)-(c)]. A linha horizontal tracejada indica o potencial químico da esquerda μ_E enquanto a linha tracejada disposta na diagonal representa o potencial químico da direita μ_D . A janela de condução no plano energia-tensão externa é rotulada como CW(conduction window). O padrão da transmissão não possui uma simetria definida. Essa assimetria resulta numa intensificação do número de níveis que cruzam o potencial químico da direita μ_D para $eV > 0$. Parâmetros: $\epsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = -eV$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$ p. 70
- 26 Coeficiente de Transmissão $T(\epsilon)$ como função da energia para eV fixo. As duas linhas tracejadas verticas representam os potenciais químicos dos eletrodos da esquerda μ_E e da direita μ_D . A amplitude de transmissão apresenta um perfil assimétrico dos canais de transmissão dentro da janela de condução (CW). Essa assimetria no tunelamento oferece ao transporte eletrônico uma característica de retificação elétrica. Parâmetros: $\epsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $eV = \pm 7\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$ p. 71

- 27 (a)-(c) Corrente e *shot noise* como função da tensão externa para as configurações desordenadas. Tanto a corrente quanto o *shot noise* apresentam picos quando os canais de transmissão cruzam os potenciais químicos dos reservatórios. No entanto, após cada pico a corrente decresce mesmo com o aumento da tensão, revelando uma resistência diferencial negativa (NDR). O transporte eletrônico para as geometrias desordenadas é altamente retificado, com a corrente apresentando valores mais altos para $eV > 0$. Parâmetros: $\epsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = -eV$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$ p. 73
- 28 Fator de Fano como função da tensão externa para as configurações desordenadas [(a)-(c)]. A correlação de spin para essas geometrias é bastante assimétrica, com o fator de Fano sendo muito mais suprimido para tensão positiva. Parâmetros: $\epsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = -eV$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$. p. 74

1 Introdução

1.1 Pontos quânticos

Desde meados de 1950 os materiais semicondutores vêm despertando o interesse no campo tecnológico e científico. Após o trabalho de J. Bardeen e W. Brattain mostrando o efeito transistor em um cristal de Germânio (1), inúmeros avanços no desenvolvimento de novas tecnologias provenientes de materiais semicondutores têm sido constatadas colocando-os em destaque na pesquisa científica. O surgimento de estruturas híbridas idealizadas a partir da junção de materiais semicondutores diferentes, também conhecidas como heteroestruturas (2), teve uma forte contribuição para o avanço dessa pesquisa. A partir da inovação das técnicas de fabricação tal como a epitaxia por feixe molecular (MBE (molecular beam epitaxy)) (3) tornou-se possível crescer camadas atômicas de diferentes materiais umas sobre as outras, viabilizando a criação de estruturas semicondutoras artificiais. O crescimento epitaxial de semicondutores de gaps de energia diferentes gera uma descontinuidade na banda de energia da estrutura final, constituindo um poço de potencial para o movimento dos portadores de carga na direção de crescimento [ver Fig. 1]. Este efeito de confinamento na dinâmica dos portadores modifica seu espectro de energia (4), tornando-se quantizado caso as dimensões do sistema sejam compatíveis ao comprimento de onda de De Broglie. Ao limitar o movimento ao longo da direção de crescimento, os portadores eletrônicos se comportam como em um sistema bidimensional, mais comumente conhecido como poço quântico. O confinamento pode ser estendido para duas dimensões (2D) com a criação de fios quânticos ou até mesmo o confinamento total nas três dimensões (3D), surgindo os pontos quânticos (5, 6). A obtenção de pontos quânticos pode ser feita usando

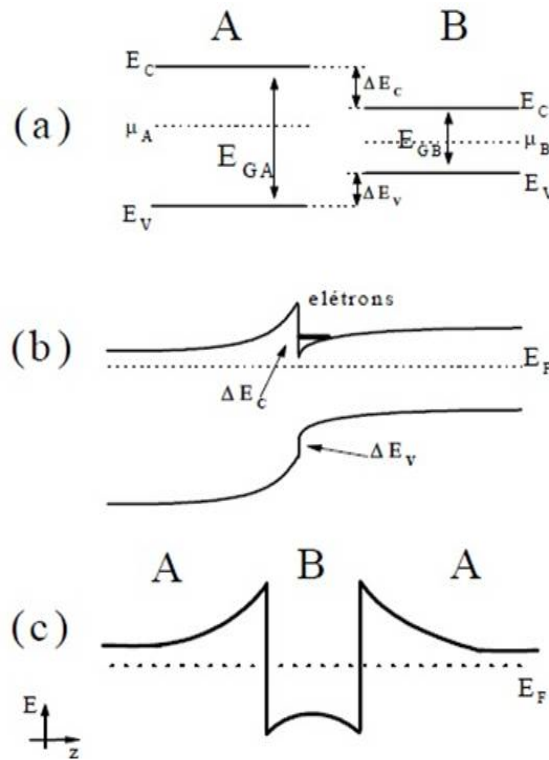


Figura 1: Esquema da formação de bandas de energia num material semiconductor. (a) representa a energia dos gaps de dois materiais semicondutores diferentes (A e B) com ΔE_C (ΔE_V) indicando as descontinuidades das bandas; (b) ao unir ambos materiais o sistema atinge um potencial químico médio mais comumente conhecido como energia de Fermi (E_f); (c) formação de um poço de potencial proveniente de um junção do tipo ABA. (figura retirada da Rev. Bras. de Ens. Fís. **23**, 156, (2001)).

uma estrutura composta por três semicondutores crescidos sequencialmente (ABA), confinando o movimento eletrônico na direção de crescimento (direção z). Utilizando técnicas de litografia por feixes eletrônicos (7) é possível limitar o movimento dos elétrons no plano x - y obtendo ilhas de pontos quânticos [ver Fig. 2]. A partir do confinamento nas três regiões espaciais, surgem níveis de energia no ponto quântico, que podem ser ajustados aplicando-se uma tensão de porta (4). Podemos destacar que nos últimos anos, técnicas avançadas de litografia permitiram o desenvolvimento de transistores de um único elétron (SET) (8). Moléculas artificiais também têm sido obtidas através de pontos quânticos semicondutores auto-organizados (*self-assembled*) (9). Utilizando uma outra técnica conhecida como modo Stranski-Krastanow (10) é possível formar ilhas tridimensionais com pontos quânticos. Um exemplo deste sistema é a inserção de pontos quânticos auto-organizados de InAs em uma matriz de GaAs. O crescimento de InAs sobre GaAs gera uma tensão na interface entre os dois materiais (11) devido a diferença dos parâmetros de rede. Isso resulta no surgimento de ilhas tridimensionais de InAs [ver Fig. (2)]. O modelo apresentado nessa dissertação constitui-se uma aplicação nestes tipos de estruturas.

Podemos acoplar terminais eletrônicos fonte e dreno nas ilhas de pontos quânticos de InAs Fig. 2(b), e estudar propriedades de transporte como corrente elétrica, coeficiente de transmissão e *shot noise*, que serão definidos nas próximas seções.

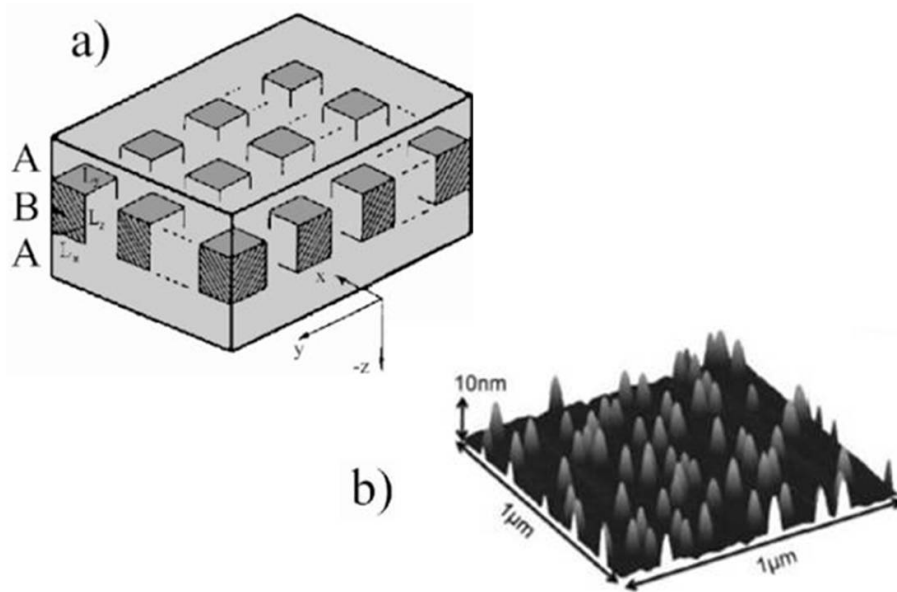


Figura 2: (a) Esquema de ilhas de pontos quânticos obtidos por litografia por feixes eletrônicos. (b) Imagem realizada por um microscópio de força atômica (AFM) de um sistema de pontos quânticos auto-organizados de InAs crescidos sobre GaAs (figura retirada de G. Jan, **Cavity quantum electrodynamics with quantum dots in microcavities**, Universiteit Leiden, 19, (2012)).

1.2 Transporte eletrônico

O estudo do transporte eletrônico em sistemas compostos por pontos quânticos (moléculas artificiais) (12) ou moléculas orgânicas (13) possuem importância fundamental no desenvolvimento da nanoeletrônica. Um dos maiores objetivos deste novo ramo da indústria é a construção de diodos e transistores em nanoescala (14, 15). A eletrônica molecular, cujas pesquisas se assentam em fenômenos de transporte eletrônico em moléculas, teve um grande avanço a partir dos trabalhos de Aviram e Ratner em 1974 (16), que mostraram o comportamento retificador em uma *single – molecule* orgânica. A retificação molecular é baseada num sistema constituído por junções moleculares do tipo Doador-ponte-Aceitador ([D]-ponte-[A]) de elétrons. As propriedades de retificação elétrica surgem como resposta do sistema molecular à aplicação de uma tensão externa. Adicionalmente, o avanço nas técnicas de fabricação de dispositivos (17) em escala molecular proporcionaram um vasto interesse na comunidade científica (18),

resultando no transporte de carga através de uma única molécula ligada a reservatórios (16). Ainda no contexto de junções orgânicas, diversas técnicas industriais como a quebra de junção (*break junction*) (19, 20), microscópio de tunelamento por varredura (*Scanning Tunneling Microscope* - STM) (21, 22) e *Langmuir-Blodgett* (13) têm permitido um grande avanço na manipulação e medidas de sistemas *single-molecule*. No entanto, sistemas moleculares possuem uma dificuldade teórica devido aos efeitos de muitos corpos que não admitem solução exata (23, 24). No sentido de simplificar tal problema proveniente da natureza dos portadores de carga, existem métodos baseados em primeiros princípios e também na teoria funcional da densidade (DFT) que permitem obter aproximadamente a corrente em dispositivos com poucos elétrons (25). Os trabalhos de Datta *et. al.* (26) foram um dos pioneiros na comparação entre teoria e experimento em relação as características das curvas de corrente $I \times V$ em moléculas orgânicas individuais. Os autores mostraram que ao aplicar uma assimetria entre o acoplamento da molécula com o substrato de ouro e a ponta de STM, o resultado exibiu retificação elétrica.

Adicionalmente, muitos trabalhos sobre transporte de spin através de pontos quânticos acoplados a eletrodos ferromagnéticos têm sido publicados (27–30). Destacamos o trabalho de Hamaya *et. al.* (31), que observou o transporte de spin através de pontos quânticos auto-organizados (*self-assembled*) de InAs anexados a reservatórios ferromagnéticos de Cobalto (Co) [ver Fig. 3]. Trabalhos teóricos como o de Souza *et. al.* (32), mostraram que a corrente de polarização proveniente da utilização de reservatórios ferromagnéticos pode ser tanto amplificada quanto suprimida dependendo do alinhamento e polarização dos terminais ferromagnéticos, e da tensão externa.

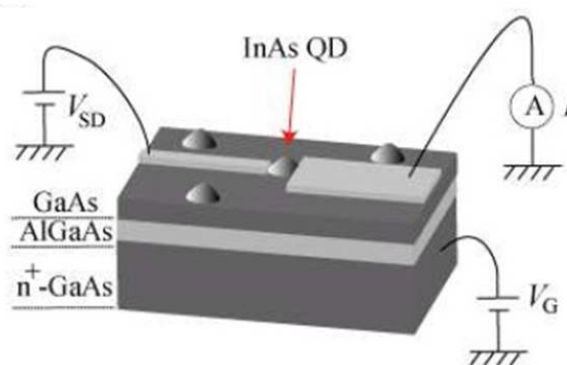


Figura 3: Diagrama de um dispositivo que utiliza terminais ferromagnéticos de Co (figura retirada de K. Hamaya, *et. al.*, Appl. Phys. Lett. **90**, 053108 (2007)).

Podemos utilizar outra grandeza física bastante importante no estudo de sistemas em escala nanoscópica, conhecida como ruído. O ruído pode ser entendido como variações temporais aleatórias de uma determinada grandeza em torno do seu valor médio. Destacamos que, em condutores, o ruído pode se manifestar sob duas formas: (i) devido ao movimento térmico dos portadores de carga, conhecido como ruído térmico (33) (ii) devido a natureza discreta das cargas elétricas, o *shot noise*. A corrente elétrica é o fluxo dessas cargas discretas e esse aspecto granular é o responsável pelo o shot noise. Curiosamente, o ruído devido ao movimento térmico dos portadores pode ser observado mesmo quando a tensão é nula, tratando-se de uma flutuação de equilíbrio. Já o *shot noise* somente é observado quando há corrente fluindo no dispositivo, resultando numa flutuação de não-equilíbrio (34). Destacamos alguns trabalhos que utilizam o *shot noise* para observar cargas fracionárias no efeito Hall quântico (35), correlações eletrônicas via Princípio de Exclusão de Pauli e bloqueio de Coulomb (36, 37), supressão do efeito Kondo devido reservatórios ferromagnéticos (38) e também efeitos de spin-flip (32). Outros trabalhos a cerca do *shot noise* podem ser vistos nas referências (39–42). Um caso particular do ruído é o limite de Poisson, dado por (43)

$$S \equiv \lim_{\omega \rightarrow 0} S(\omega) = 2e \langle I \rangle, \quad (1.1)$$

Este limite é chamado de Poisson pois o número de cargas que são transmitidas numa dada superfície de um condutor segue a estatística de Poisson. Essa distribuição é válida somente para eventos não correlacionados no tempo. Quando ocorrem correlações no sistema (e.g. Pauli, Coulomb), o valor de S é desviado do limite poissônico, podendo ser amplificado ou suprimido. O cálculo deste desvio do *shot noise* pode ser feito empregando o fator de Fano, definido $\gamma = S/(2e \langle I \rangle)$. Quando não existem correlações entre os portadores de carga o fator de Fano atinge o valor 1, ($\gamma = 1$). No entanto, para $\gamma < 1$ o *shot noise* alcança o limite de sub-poissônico e permite obter informações sobre as correlações eletrônicas e de spin das cargas no dispositivo. Liu *et. al.* (44) encontram o valor de $\gamma \approx 0.5$ para sistemas com barreiras simétricas e $\gamma \approx 1$ para barreiras assimétricas. Para o primeiro caso, o valor de γ atinge o limite sub-poissônico devido ao princípio de exclusão de Pauli. Um elétron ao ser transmitido pela barreira ocupa um nível no poço e bloqueia a entrada de um outro elétron com a mesma orientação de spin proveniente do terminal emissor. Essa correlação no transporte atrasa a entrada de um outro portador, causando um supressão no ruído. Para o segundo caso, a transmissão é dada essencialmente pela barreira maior, diminuindo as correlações de spin no sistema ($\gamma \approx 1$). Adicionalmente, Nauen *et. al.* (45) estudando fenômenos de transporte em pontos quânticos auto-organizados de InAs, observaram sucessivos picos no fator de Fano como função da voltagem (eV). O efeito responsável para o surgimento destes picos é a ressonância dos níveis dos pontos quânticos com os eletrodos fonte

e dreno.

Podemos destacar também a análise do ruído em frequências finitas, também conhecido como *power spectrum noise* $S(\omega)$, que permite a obtenção de informações intrínsecas da dinâmica em sistemas quânticos. Gabdank *et. al.* (46) estudaram $S(\omega)$ em um sistema composto por um ponto quântico de muitos níveis acoplado a dois reservatórios de elétrons. Os autores observaram supressões (quedas) no espectro do ruído no regime onde as taxas de tunelamento são assimétricas ($\Gamma_D \neq \Gamma_E$). As supressões no espectro são localizadas na frequência que corresponde à diferença de energia entre dois níveis quaisquer do ponto quântico com relação ao nível de Fermi. Atualmente, Cao *et. al.* (47) estudando um sistema composto por um ponto quântico semicondutor acoplado a um nanofio supercondutor, verificou no espectro do *shot noise* uma supressão na frequência $\omega \approx 2\lambda$, onde λ é o parâmetro que acopla o ponto quântico ao estado de Majorana. Este comportamento revela a existência de oscilações coerentes no sistema, indicando a formação de um estado ligado acoplado ao ponto quântico, proveniente da excitação dos Majoranas. Alguns exemplos na literatura mostram que as oscilações de Rabi de um elétron em sistemas de pontos quânticos causam uma supressão no espectro do *shot noise* na frequência de Rabi (48, 49). Bing Dong *et. al.* (50), encontraram uma queda no *shot noise* na frequência de Rabi para um sistema com dois pontos quânticos acoplados fortemente via *hopping*. Em nosso trabalho mostramos que as supressões no espectro do ruído são devidas às oscilações de Rabi de um elétron numa molécula com dois sítios (pontos quânticos), e relacionamos este efeito com a amplitude de probabilidade de ocorrência de tunelamentos sucessivos no sistema.

1.3 Estrutura da dissertação

A estrutura da dissertação está dividida em 6 partes: (i) Introdução; onde remetemos o leitor ao contexto histórico a cerca transporte eletrônico em pontos quânticos semicondutores e também em moléculas orgânicas, (ii) Sistema físico e formalismo; apresentamos nosso modelo através do hamiltoniano do sistema e desenvolvemos todo o aparato matemático para o desenvolvimento da dissertação, (iii) Corrente e *Shot noise*; derivamos a equação da corrente elétrica para os sistemas que serão estudados e apresentamos as equações do ruído necessárias para a obtenção dos resultados, (iv) Resultados; apresentamos em detalhes os resultados relativos ao sistema tanto com dois sítios como também para o sistema de 10 sítios, (v) Conclusão: oferecemos ao leitor uma rápida exposição dos resultados mais importantes obtidos nessa dissertação, (vi) Apêndices; apresentamos em detalhes alguns cálculos omitidos no corpo do texto devido à sua extensão.

2 *Sistema Físico - Modelo e Formalismo*

2.1 Hamiltoniano

O hamiltoniano do sistema relativo às estruturas mostradas nas Figs. (4),(19),(24) pode ser descrito da seguinte forma:

$$H_{\sigma} = H_{E\sigma} + H_{D\sigma} + H_{M\sigma} + H_{T\sigma}, \quad (2.1)$$

onde $H_{E\sigma}$ e $H_{D\sigma}$ representa a energia dos elétrons livres dos reservatórios da esquerda (E) e da direita (D) e podem ser representados por:

$$H_{\eta\sigma} = \sum_{\kappa} \epsilon_{\kappa\sigma\eta} c_{\kappa\sigma\eta}^{\dagger} c_{\kappa\sigma\eta}, \quad (2.2)$$

onde κ é o vetor de onda do elétron livre, σ é o estado de spin e η é o índice referente aos reservatórios ($\eta = E = D$). Os operadores $c_{\kappa\sigma\eta}$ ($c_{\kappa\sigma\eta}^{\dagger}$) aniquilação (criação) são responsáveis por aniquilar (criar) um elétron no reservatório (E ou D) com vetor de onda κ e orientação de spin σ .

A estrutura que simula a molécula artificial é descrita pelo termo $H_{M\sigma}$ e possui a seguinte forma,

$$H_{M\sigma} = \sum_i \epsilon_{i\sigma} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ij} (V_{ij} d_{i\sigma}^{\dagger} d_{j\sigma} + V_{ji} d_{j\sigma}^{\dagger} d_{i\sigma}), \quad (2.3)$$

onde $\epsilon_{i\sigma}$ representa a energia dos sítios situados na matriz semicondutora, $d_{i\sigma}$ ($d_{i\sigma}^{\dagger}$) aniquila (cria) um elétron com spin σ no sítio i . Os elementos de matriz V_{ij} fornecem o *hopping* entre os sítios. Em em nosso modelo os sítios se ligam somente aos seus primeiros vizinhos. Por fim, $H_{T\sigma}$ é o hamiltoniano que acopla a estrutura molecular aos reservatórios da esquerda (E) e da direita (D),

$$H_{T\sigma} = \sum_{\mathbf{k}\eta i} (t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} d_{i\sigma} + t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} d_{i\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}), \quad (2.4)$$

onde $t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta}$ é o elemento de matriz que acopla o nível do sítio i ao reservatório η . O operadores $c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger}$ ($d_{i\sigma}$) criam um elétron com spin σ no reservatório η e destrói um elétron com a mesma

orientação de spin no sítio i .

Para fazer o estudo do transporte eletrônico, aplicamos uma tensão externa (fonte-dreno) ao longo do sistema afim de retirá-lo do equilíbrio e obter a corrente túnel. Para todos os sistemas estudados nessa dissertação a voltagem aplicada é modelada da seguinte maneira:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 - \eta_i eV, \quad (2.5)$$

onde ε_0 é a energia do nível localizado na ausência de tensão externa, eV é a tensão fonte-dreno e η_i é um parâmetro adimensional relativo à queda de tensão num determinado sítio i . Destacamos que numa descrição mais geral de nosso sistema, um exemplo de potencial utilizado seria o de Hartree e calcularíamos de forma auto-consistente a equação de Poisson. Na seção 4 (Resultados numéricos) particularizamos os sistemas com relação à queda de potencial. Vamos agora utilizar o formalismo das funções de Green de não-equilíbrio (51–54) para obtermos as expressões tanto no regime transiente quanto no regime estacionário da corrente elétrica (I), *shot noise* (S), coeficiente de transmissão (T) e ocupação eletrônica n .

2.1.1 Função de Green retardada para uma molécula artificial

Definindo a função de Green retardada:

$$G_{ij}^r(t, t') = -i\theta(t - t') < \{d_i(t), d_j^\dagger(t')\} >, \quad (2.6)$$

onde $\theta(t)$ representa a função Heaviside (ou função degrau), e $< \dots >$ fornece a média sobre o anticomutador dos operadores $d_i(t)$ e $d_j^\dagger(t')$. Vamos agora derivar a Eq. (2.6) com relação a variável t :

$$iG_{ij}^r(t, t') = \theta(t - t') < \{d_i(t), d_j^\dagger(t')\} >, \quad (2.7)$$

$$\begin{aligned} i \frac{\partial G_{ij}^r(t, t')}{\partial t} &= \theta(t - t') \frac{\partial < \{d_i(t), d_j^\dagger(t')\} >}{\partial t} + < \{d_i(t), d_j^\dagger(t')\} > \frac{\partial \theta(t - t')}{\partial t}, \\ &= \theta(t - t') < \{\dot{d}_i(t), d_j^\dagger(t')\} > + < \{d_i(t), d_j^\dagger(t')\} > \delta(t - t'), \\ &= \theta(t - t') < \{\dot{d}_i(t), d_j^\dagger(t')\} > + < \delta_{ij} > \delta(t - t'). \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde utilizamos a relação conhecida $\{d_i, d_j^\dagger\} = \delta_{ij}$. Para calcular a evolução temporal do operador $d_i(t)$, devemos empregar a Equação de Heisenberg:

$$\dot{d}_i(t) = i[H, d_i](t), \quad (2.9)$$

$$\dot{d}_i(t) = i[H_\eta \sigma + H_M \sigma + H_T \sigma, d_i](t). \quad (2.10)$$

Os cálculos em detalhes da Eq. (2.9) serão apresentados no apêndice (6.1.2). O resultado final é dado por:

$$\dot{d}_i(t) = -i\varepsilon_{i\sigma}d_{i\sigma}(t) - i\sum_j V_{ij}d_{j\sigma}(t) - i\sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t). \quad (2.11)$$

Retornemos na derivada da função de Green retardada $G_{ij}^r(t, t')$ [Eq. (2.6)] e façamos a substituição encontrada [Eq. 2.11]:

$$i\frac{\partial G_{ij}^r(t, t')}{\partial t} = \theta(t - t') < \{(-i\varepsilon_{i\sigma}d_{i\sigma}(t) - i\sum_j V_{ij}d_{j\sigma}(t) - i\sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t)), d_j^\dagger(t')\} > + < \delta_{ij} > \delta(t - t'). \quad (2.12)$$

Neste ponto da dedução precisamos fazer uma mudança de variável no termo $\sum_j V_{ij}d_{j\sigma}(t) = \sum_m V_{im}d_{m\sigma}(t)$, pois o operador de criação $d_j^\dagger(t')$ a direita do anticomutador em (2.12) já possui o índice j .

$$i\frac{\partial G_{ij}^r(t, t')}{\partial t} = \varepsilon_{i\sigma}(-i)\theta(t - t') < \{d_{i\sigma}(t), d_j^\dagger(t')\} > + \sum_m V_{im}(-i)\theta(t - t') < \{d_{m\sigma}(t), d_j^\dagger(t')\} > + \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*}(-i)\theta(t - t') < \{c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t), d_j^\dagger(t')\} > + < \delta_{ij} > \delta(t - t'). \quad (2.13)$$

Observamos o surgimento de novas funções de Green retardadas. Definindo-as temos,

$$G_{ij}^r = -i\theta(t - t') < \{d_i(t), d_j^\dagger(t')\} >, \quad (2.14)$$

$$G_{mj}^r = -i\theta(t - t') < \{d_m(t), d_j^\dagger(t')\} >, \quad (2.15)$$

$$G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r = -i\theta(t - t') < \{c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t), d_j^\dagger(t')\} >. \quad (2.16)$$

Substituindo as Eqs. (2.14)-(2.16) na Eq. (2.13) obtemos uma expressão um pouco mais compacta. Assim,

$$(i\frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon_{i\sigma})G_{ij}^r(t, t') = \sum_m V_{im}G_{mj}^r(t, t') + \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(t, t') + < \delta_{ij} > \delta(t - t'). \quad (2.17)$$

Vejamus que na equação acima, aparece uma nova função de Green $G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(t, t')$. Essa função possui papel fundamental em nosso modelo, pelo fato de conectar os reservatórios à estrutura molecular. Isto pode visualizado notando que a função de Green $G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(t, t')$ traz consigo informações dos operadores dos reservatórios ($c_{\mathbf{k}\sigma\eta}$) e dos sítios ($d_j^\dagger$). Realizando o mesmo procedimento feito para $G_{ij}^r(t, t')$, vamos derivar com relação a (t) a Eq. (2.16). Portanto,

$$i\frac{\partial G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(t, t')}{\partial t} = \theta(t - t') < \{\dot{c}_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t), d_j^\dagger(t')\} > + < \{c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t), d_j^\dagger(t')\} > \delta(t - t'). \quad (2.18)$$

Sabendo que $\langle \{c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t), d_j^\dagger(t')\} \rangle = 0$ pois atuam em sub-espços diferentes, logo:

$$i \frac{\partial G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(t, t')}{\partial t} = \theta(t - t') \langle \{c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t), d_j^\dagger(t')\} \rangle. \quad (2.19)$$

Vamos empregar novamente a equação de Heisenberg para calcular a evolução temporal do operador $c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t)$,

$$\dot{c}_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t) = i[H_{\eta\sigma} + H_{M\sigma} + H_{T\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}](t). \quad (2.20)$$

Os cálculos de cada componente do hamiltoniano serão apresentados também no apêndice (6.1.1). Como resultado final temos:

$$\dot{c}_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t) = -i\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta}c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t) - i \sum_i t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta d_{i\sigma}(t). \quad (2.21)$$

Substituindo a Eq. (2.21) na Eq. (2.19), temos:

$$i \frac{\partial G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(t, t')}{\partial t} = \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta}(-i)\theta(t - t') \langle \{c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t), d_j^\dagger(t')\} \rangle + \sum_i t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta (-i)\theta(t - t') \langle \{d_{i\sigma}(t), d_j^\dagger(t')\} \rangle. \quad (2.22)$$

Destacamos as funções de Green $G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(t, t') = -i\theta(t - t') \langle \{c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t), d_j^\dagger(t')\} \rangle$ e $G_{ij}^r(t, t') = -i\theta(t - t') \langle \{d_{i\sigma}(t), d_j^\dagger(t')\} \rangle$ já enunciadas anteriormente. Portanto,

$$(i \frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta})G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(t, t') = \sum_i t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta G_{ij}^r(t, t'). \quad (2.23)$$

Com este resultado apresentamos abaixo o par de equações diferenciais necessárias, [Eq. (2.17)] e [Eq. (2.23)] para encontrar $G_{ij}^r(t, t')$:

$$\begin{aligned} (i \frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon_{i\sigma})G_{ij}^r(t, t') &= \sum_m V_{im}G_{mj}^r(t, t') + \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(t, t') + \delta_{ij}\delta(t - t'), \\ (i \frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta})G_{\mathbf{k}\sigma\eta, j}^r(t, t') &= \sum_i t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta G_{ij}^r(t, t'). \end{aligned} \quad (2.24)$$

O próximo passo consiste em calcular a Transformada de Fourier (54) do par de equações acima. Os detalhes deste cálculo estão presentes no apêndice (6.1.3). Em seguida apresentamos o resultado final.

$$(\omega - \varepsilon_{i\sigma})G_{ij}^r(\omega) = \delta_{ij} + \sum_m V_{im}G_{mj}^r(\omega) + \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} G_{\mathbf{k}\sigma\eta, j}^r(\omega), \quad (2.25)$$

$$(\omega - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta})G_{\mathbf{k}\sigma\eta, j}^r(\omega) = \sum_i t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta G_{ij}^r(\omega). \quad (2.26)$$

Agora basta resolvermos este sistema de equações algébricas e encontrar a função de Green $G_{ij}^r(\omega)$. Isolando $G_{\mathbf{k}\sigma\eta,j}^r(\omega)$ na Eq. (2.26), temos:

$$G_{\mathbf{k}\sigma\eta,j}^r(\omega) = \sum_i \frac{t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta G_{ij}^r(\omega)}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta}}. \quad (2.27)$$

Agora vamos substituir a relação acima na Eq. (2.25).

$$(\omega - \epsilon_{i\sigma})G_{ij}^r(\omega) = \delta_{ij} + \sum_m V_{im}G_{mj}^r(\omega) + \sum_{\mathbf{k}\eta} \sum_n \frac{t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} t_{\mathbf{k}\sigma n}^\eta}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} + i\alpha} G_{nj}^r(\omega). \quad (2.28)$$

Definindo a função a auto-energia (*self - energy*) como:

$$\sum_{\mathbf{k}\eta} \sum_n \frac{t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} t_{\mathbf{k}\sigma n}^\eta}{\omega - \epsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} + i\alpha} = \sum_n \Sigma_{in}^{\sigma(0)}(\omega). \quad (2.29)$$

Encontramos a função de Green retardada $G_{ij}^r(\omega)$.

$$(\omega - \epsilon_{i\sigma})G_{ij}^r(\omega) = \delta_{ij} + \sum_m V_{im}G_{mj}^r(\omega) + \sum_n \Sigma_{in}^{\sigma(0)}(\omega)G_{nj}^r(\omega). \quad (2.30)$$

Essa função possui importância fundamental para a obtenção da corrente elétrica, *shot noise* e coeficiente de transmissão no regime transiente para os sistemas estudados nesta dissertação.

2.1.2 Função de Green Menor para uma molécula artificial

Para calcularmos a ocupação eletrônica dos sítios, devemos calcular a função de Green menor, definida da seguinte forma:

$$G_{ij}^<(t, t) = i < d_j^\dagger(t) d_i(t) >. \quad (2.31)$$

Notamos que ela é definida para tempos iguais e realiza uma média sobre o operador número de elétrons dos sítios i e j . Com isso é possível obter informações a respeito da ocupação eletrônica de um determinado sítio através da equação abaixo:

$$n_i = \int \frac{d\omega}{2\pi i} G_{ii}^<(\omega). \quad (2.32)$$

A partir de agora, vamos calcular $G_{ii}^<(\omega)$ via continuação analítica da função de Green ordenada no contorno $G_{ij}(\tau, \tau') = -i < T_c d_i(\tau) d_j^\dagger(\tau') >$, onde T_c é o operador de ordenamento temporal. Assim,

$$G_{ij}(\tau, \tau') = -i < T_c d_i(\tau) d_j^\dagger(\tau') >, \quad (2.33)$$

$$G_{ij}(\tau, \tau') = -i\theta(\tau - \tau') < d_i(\tau) d_j^\dagger(\tau') > + i\theta(\tau' - \tau) < d_j^\dagger(\tau') d_i(\tau) >. \quad (2.34)$$

Fazendo a derivada temporal da função $G_{ij}(\tau, \tau')$ com relação a variável τ temos

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{ij}(\tau, \tau')}{\partial t} = & -i\delta(\tau - \tau')[< d_i(\tau)d_j^\dagger(\tau') > + < d_j^\dagger(\tau')d_i(\tau) >] + \\ & -i\theta(\tau - \tau')< \dot{d}_i(\tau)d_j^\dagger(\tau') > + i\theta(\tau' - \tau)< d_j^\dagger(\tau')\dot{d}_i(\tau) > . \end{aligned} \quad (2.35)$$

O termo colocado em evidência com relação à função delta de Dirac pode ser simplificado pois sabemos que $< d_i(\tau)d_j^\dagger(\tau') > + < d_j^\dagger(\tau')d_i(\tau) > = < \{d_i, d_j^\dagger\} > = \delta_{ij}$. Assim

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{ij}(\tau, \tau')}{\partial t} = & -i\delta(\tau - \tau')\delta_{ij} - i\theta(\tau - \tau')< \dot{d}_i(\tau)d_j^\dagger(\tau') > + \\ & + i\theta(\tau' - \tau)< d_j^\dagger(\tau')\dot{d}_i(\tau) > . \end{aligned} \quad (2.36)$$

Os dois últimos termos da equação acima trazem consigo a própria definição do operador de ordenamento temporal, visto na Eq. (2.34), logo

$$i\frac{\partial G_{ij}(\tau, \tau')}{\partial t} = \delta_{ij}\delta(\tau - \tau') + < T_c \dot{d}_i(\tau)d_j^\dagger(\tau') > . \quad (2.37)$$

Para darmos seguimento ao cálculo acima, precisamos calcular via Equação de Heisenberg a evolução temporal do operador $d_i(\tau)$. Este cálculo já foi feito quando estávamos à procura da função de Green retardada da molécula artificial, e será apenas apresentado a abaixo.

$$\dot{d}_i(\tau) = -i\varepsilon_{i\sigma}d_{i\sigma}(\tau) - i\sum_j V_{ij}d_{j\sigma}(\tau) - i\sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau). \quad (2.38)$$

Substituindo a Eq. (2.38) na Eq. (2.37), temos

$$\begin{aligned} i\frac{\partial G_{ij}(\tau, \tau')}{\partial t} = & \delta_{ij}\delta(\tau - \tau') + \varepsilon_{i\sigma}(-i)< T_c d_{i\sigma}(\tau)d_j^\dagger(\tau') > + \sum_m V_{im}(-i)< T_c d_{m\sigma}(\tau)d_j^\dagger(\tau') > + \\ & + \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*}(-i)< T_c c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau)d_j^\dagger(\tau') > . \end{aligned} \quad (2.39)$$

Notamos que na equação acima surgem novas funções de Green ordenadas no contorno. Vamos defini-las:

$$G_{ij}(\tau, \tau') = -i< T_c d_i(\tau)d_j^\dagger(\tau') >, \quad (2.40)$$

$$G_{mj}(\tau, \tau') = -i< T_c d_m(\tau)d_j^\dagger(\tau') >, \quad (2.41)$$

$$G_{\mathbf{k}\sigma\eta,j}(\tau, \tau') = -i< T_c c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau)d_j^\dagger(\tau') > . \quad (2.42)$$

O passo a seguir é realizar as derivadas temporais das funções de Green (2.40) e (2.42). Este estudo é inteiramente análogo ao que foi realizado na seção 2.1.1, portanto apresentamos abaixo

somente o par de equações diferenciais acopladas encontrados.

$$[i\frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon_{i\sigma}]G_{ij}(\tau, \tau') = \delta_{ij}\delta(\tau - \tau') + \sum_m V_{im}G_{mj}(\tau, \tau') + \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} G_{\mathbf{k}\sigma\eta,j}(\tau, \tau'), \quad (2.43)$$

$$[i\frac{\partial}{\partial \tau} - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta}]G_{\mathbf{k}\sigma\eta,j}(\tau, \tau') = \sum_i t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} G_{ij}(\tau, \tau'). \quad (2.44)$$

Para resolvermos este sistema de equações diferenciais, primeiramente vamos integrar a Eq. (2.44) e substituí-la na Eq. (2.43). Para isso devemos utilizar a função de Green para elétrons livres.

$$[i\frac{\partial}{\partial \tau} - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta}]g_{\mathbf{k}\sigma\eta,j}^0(\tau, \tau') = \delta(\tau - \tau'). \quad (2.45)$$

Como resultado obtemos,

$$G_{\mathbf{k}\sigma\eta,j}(\tau, \tau') = \sum_i \int d\tau'' g_{\mathbf{k}\sigma\eta,j}^0(\tau, \tau'') t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} G_{ij}(\tau'', \tau'). \quad (2.46)$$

Notamos que se aplicarmos o operador diferencial $[i\frac{\partial}{\partial \tau} - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta}]$ à esquerda na Eq. (2.46) conseguimos retornar na Eq. (2.44). Fazendo a substituição temos,

$$[i\frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon_{i\sigma}]G_{ij}(\tau, \tau') = \delta_{ij}\delta(\tau - \tau') + \sum_m V_{im}G_{mj}(\tau, \tau') + \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} \sum_m \int d\tau'' g_{\mathbf{k}\sigma\eta,j}^0(\tau, \tau'') t_{\mathbf{k}\sigma m}^{\eta} G_{mj}(\tau'', \tau'). \quad (2.47)$$

Observe que por necessidade foi necessário uma mudança de variável de i para m . Deslocando a soma $\sum_{\mathbf{k}\eta}$ para dentro do integrando,

$$[i\frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon_{i\sigma}]G_{ij}(\tau, \tau') = \delta_{ij}\delta(\tau - \tau') + \sum_m V_{im}G_{mj}(\tau, \tau') + \sum_m \int d\tau'' \sum_{\mathbf{k}\eta} g_{\mathbf{k}\sigma\eta,j}^0(\tau, \tau'') t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} t_{\mathbf{k}\sigma m}^{\eta} G_{mj}(\tau'', \tau'). \quad (2.48)$$

Podemos definir a auto-energia como sendo,

$$\Sigma_{im}^{\eta(0)}(\tau, \tau'') = \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} t_{\mathbf{k}\sigma m}^{\eta} g_{\mathbf{k}\sigma\eta,j}^0(\tau, \tau''), \quad (2.49)$$

e

$$[i\frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon_{i\sigma}]G_{ij}(\tau, \tau') = \delta_{ij}\delta(\tau - \tau') + \sum_m V_{im}G_{mj}(\tau, \tau') + \sum_m \int_c d\tau'' \Sigma_{im}^{\eta(0)}(\tau, \tau'') G_{mj}(\tau'', \tau') \quad (2.50)$$

Para encontrar $G_{ij}(\tau, \tau')$ devemos integrar a equação acima fazendo o uso da relação $[i\frac{\partial}{\partial\tau} - \varepsilon_{i\sigma}]g_{ij}^0(\tau, \tau') = \delta_{ij}\delta(\tau - \tau')$, assim

$$G_{ij}(\tau, \tau') = g_{ij}^0(\tau, \tau') + \sum_m \sum_l \int_c d\tau'' g_{il}^0(\tau, \tau'') V_{lm} G_{mj}(\tau'', \tau') + \sum_m \sum_l \int_c d\tau''' \int_c d\tau'' g_{il}^0(\tau, \tau''') \Sigma_{lm}^{\eta(0)}(\tau''', \tau'') G_{mj}(\tau'', \tau'). \quad (2.51)$$

Novamente vale destacar que se aplicarmos o operador diferencial $[i\frac{\partial}{\partial\tau} - \varepsilon_{i\sigma}]$ à esquerda da Eq. (2.51), conseguimos retornar na Eq. (2.50). Adicionalmente, vamos juntar o segundo e o terceiro membro à direita da equação acima, transformando a integral simples numa integral dupla com o auxílio da função delta de Dirac $\delta(t)$. Veja,

$$\int_c d\tau'' g_{il}^0(\tau, \tau'') V_{lm} G_{mj}(\tau'', \tau') = \int_c d\tau''' \int_c d\tau'' g_{il}^0(\tau, \tau''') V_{lm} \delta(\tau''' - \tau'') G_{mj}(\tau'', \tau'). \quad (2.52)$$

Obtendo assim,

$$G_{ij}(\tau, \tau') = g_{ij}^0(\tau, \tau') + \sum_m \sum_l \int_c d\tau''' \int_c d\tau'' g_{il}^0(\tau, \tau''') V_{lm} \delta(\tau''' - \tau'') G_{mj}(\tau'', \tau') + \sum_m \sum_l \int_c d\tau''' \int_c d\tau'' g_{il}^0(\tau, \tau''') \Sigma_{lm}^{\eta(0)}(\tau''', \tau'') G_{mj}(\tau'', \tau'). \quad (2.53)$$

Podemos fatorar o integrando da seguinte forma,

$$G_{ij}(\tau, \tau') = g_{ij}^0(\tau, \tau') + \sum_m \sum_l \int_c d\tau''' \int_c d\tau'' g_{il}^0(\tau, \tau''') [V_{lm} \delta(\tau''' - \tau'') + \Sigma_{lm}^{\eta(0)}(\tau''', \tau'')] G_{mj}(\tau'', \tau'), \quad (2.54)$$

e definir uma auto-energia (*self-energy*) que traz consigo informações do acoplamento entre os sítios.

$$V_{lm} \delta(\tau''' - \tau'') + \Sigma_{lm}^{\eta}(\tau''', \tau'') = \Sigma_{lm}^{\eta(1)}(\tau''', \tau''). \quad (2.55)$$

Com isso obtemos a equação para a função de Green ordenada no contorno $G_{ij}(\tau, \tau')$, apresentada abaixo

$$G_{ij}(\tau, \tau') = g_{ij}^0(\tau, \tau') + \sum_m \sum_l \int_c d\tau''' \int_c d\tau'' g_{il}^0(\tau, \tau''') \Sigma_{lm}^{\eta(1)}(\tau''', \tau'') G_{mj}(\tau'', \tau'). \quad (2.56)$$

Conforme dito anteriormente, vamos aplicar as regras de continuação analítica (Teorema de Langreth) (60) na função de Green $G_{ij}(\tau, \tau')$ para obter $G_{ij}^<(t, t')$. Temos como resultado,

$$\begin{aligned} G_{ij}^<(t, t') = & g_{ij}^{0<}(t, t') + \sum_m \sum_l \int dt''' \int dt'' g_{il}^{0r}(t, t''') \Sigma_{lm}^{\eta(1)r}(t''', t'') G_{mj}^<(t'', t') + \\ & + \sum_m \sum_l \int dt''' \int dt'' g_{il}^{0r}(t, t''') \Sigma_{lm}^{\eta(1)<}(t''', t'') G_{mj}^a(t'', t') + \\ & + \sum_m \sum_l \int dt''' \int dt'' g_{il}^{0<}(t, t''') \Sigma_{lm}^{\eta(1)a}(t''', t'') G_{mj}^a(t'', t'). \end{aligned} \quad (2.57)$$

Compactando a notação para tornar a dedução matemática adiante mais didática,

$$G^< = g^{0<} + g^{0r} \Sigma^{\eta(1)r} G^< + g^{0r} \Sigma^{\eta(1)<} G^a + g^{0<} \Sigma^{\eta(1)a} G^a. \quad (2.58)$$

A seguir vamos aplicar o método da iteração para resolver a equação acima. Este cálculo será apresentado no Apêndice (6.1.3), e possui como resultado:

$$G^< = g^{0<} + G^r \Sigma^{(1)r} g^{0<} + G^r \Sigma^{(1)r} g^{0<} \Sigma^{(1)a} G^a + G^r \Sigma^{(1)<} G^a + g^{0<} \Sigma^{(1)a} G^a. \quad (2.59)$$

Agrupando os termos comuns da Eq. (2.59) temos:

$$G^< = [1 + G^r \Sigma^{(1)r}] g^{0<} [1 + \Sigma^{(1)a} G^a] + G^r \Sigma^{(1)<} G^a. \quad (2.60)$$

Fazendo um comparação com a forma integral da equação de Boltzmann (55), o primeiro termo $[1 + G^r \Sigma^{(1)r}] g^{0<} [1 + \Sigma^{(1)a} G^a]$ corresponde ao decaimento do estado inicial do sistema e será nulo para os sistemas estudados nessa dissertação (43). Por fim, encontramos a expressão para $G^<$.

$$G^< = G^r \Sigma^{(1)<} G^a. \quad (2.61)$$

Retomando a notação inicial, escrevemos a equação acima da seguinte forma:

$$G_{ij}^<(t, t') = \sum_m \sum_l \int dt''' \int dt'' G_{il}^r(t, t''') \Sigma_{lm}^{(1)<}(t''', t'') G_{mj}^a(t'', t'). \quad (2.62)$$

Neste momento podemos proceder de duas formas. Nos trabalhos de Assunção *et. al.* (56, 57) a equação acima foi resolvida numericamente fornecendo informações da ocupação eletrônica como função de tempo. Este resultado será muito útil neste trabalho haja visto que poderemos aplicar ao sistema de dois sítios e observar o regime transiente. Como benefícios de observar o regime transiente, podemos citar o estudo das oscilações de Rabi de um elétron entre os níveis ε_1 e ε_l como função da tensão externa (eV). Adicionalmente podemos observar o regime estacionário. Para isso fazemos a Transformada de Fourier da Eq. (2.62) e observamos o sistema

quando já se encontra relaxado. Além de permitir observar o sistema no regime estacionário, o uso da Transformada de Fourier facilita nosso trabalho do ponto de vista matemático pois é necessário somente resolver um sistema algébrico de equações, diferentemente do regime transiente, no qual é preciso resolver um conjunto de equações diferenciais acopladas. O procedimento a cerca da Transformada de Fourier é totalmente análogo aos apresentados no apêndice (6.1.4), portanto somente apresentamos o resultado. Assim,

$$G_{ij}^{<}(\omega) = \sum_m \sum_l G_{il}^r(\omega) \Sigma_{lm}^{(1)<}(\omega) G_{mj}^a(\omega). \quad (2.63)$$

Essa equação nos oferece o elemento (i, j) da função de Green $G_{ij}^{<}(\omega)$. Notamos também a possibilidade de mostrá-la na forma matricial e observarmos cada componente da ocupação eletrônica. Logo,

$$\begin{bmatrix} G_{11}^{<} & G_{12}^{<} \\ G_{21}^{<} & G_{22}^{<} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{11}^r & G_{12}^r \\ G_{21}^r & G_{22}^r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Sigma_{11}^{(1)<} & \Sigma_{12}^{(1)<} \\ \Sigma_{21}^{(1)<} & \Sigma_{22}^{(1)<} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{11}^a & G_{12}^a \\ G_{21}^a & G_{22}^a \end{bmatrix}. \quad (2.64)$$

Seguindo as regras de multiplicação de matrizes, conseguimos calcular os quatro elementos de matriz da função $G_{ij}^{<}(\omega)$, que são mostrados abaixo:

$$\begin{aligned} G_{11}^{<}(\omega) &= G_{11}^r(\omega) \Sigma_{11}^{(1)<}(\omega) G_{11}^a(\omega) + G_{11}^r(\omega) \Sigma_{12}^{(1)<}(\omega) G_{21}^a(\omega) + \\ &+ G_{12}^r(\omega) \Sigma_{21}^{(1)<}(\omega) G_{11}^a(\omega) + G_{12}^r(\omega) \Sigma_{22}^{(1)<}(\omega) G_{21}^a(\omega), \end{aligned} \quad (2.65)$$

$$\begin{aligned} G_{12}^{<}(\omega) &= G_{11}^r(\omega) \Sigma_{11}^{(1)<}(\omega) G_{12}^a(\omega) + G_{11}^r(\omega) \Sigma_{12}^{(1)<}(\omega) G_{22}^a(\omega) + \\ &+ G_{12}^r(\omega) \Sigma_{21}^{(1)<}(\omega) G_{12}^a(\omega) + G_{12}^r(\omega) \Sigma_{22}^{(1)<}(\omega) G_{22}^a(\omega), \end{aligned} \quad (2.66)$$

$$\begin{aligned} G_{21}^{<}(\omega) &= G_{21}^r(\omega) \Sigma_{11}^{(1)<}(\omega) G_{11}^a(\omega) + G_{21}^r(\omega) \Sigma_{12}^{(1)<}(\omega) G_{21}^a(\omega) + \\ &+ G_{22}^r(\omega) \Sigma_{21}^{(1)<}(\omega) G_{11}^a(\omega) + G_{22}^r(\omega) \Sigma_{22}^{(1)<}(\omega) G_{21}^a(\omega), \end{aligned} \quad (2.67)$$

$$\begin{aligned} G_{22}^{<}(\omega) &= G_{21}^r(\omega) \Sigma_{11}^{(1)<}(\omega) G_{12}^a(\omega) + G_{21}^r(\omega) \Sigma_{12}^{(1)<}(\omega) G_{22}^a(\omega) + \\ &+ G_{22}^r(\omega) \Sigma_{21}^{(1)<}(\omega) G_{12}^a(\omega) + G_{22}^r(\omega) \Sigma_{22}^{(1)<}(\omega) G_{22}^a(\omega). \end{aligned} \quad (2.68)$$

Os elementos diagonais $G_{11}^{<}(\omega)$ e $G_{22}^{<}(\omega)$ nos permite calcular a ocupação eletrônica $n_1(n_2)$ no regime estacionário sobre os sítios 1 e do sítios 2. Já os termos fora da diagonal $G_{12}^{<}(\omega)$ e $G_{21}^{<}(\omega)$ podem ser úteis para o cálculo da matriz densidade (58) e por consequência cálculo da entropia de Von Neumann (59). Este estudo não será levado em consideração nessa dissertação, entrando como perspectiva futura de implementação.

3 Corrente e Shot noise

3.1 Corrente elétrica

Nesta seção vamos derivar uma expressão para corrente elétrica para um sistema composto por uma cadeia de pontos quânticos acoplados entre si pelo parâmetro de *hopping* V_{ij} . Este sistema pode simular uma molécula artificial. Adicionalmente, aplicamos uma tensão externa eV ao sistema no intuito de retirá-lo do equilíbrio. Partindo da definição:

$$I_\eta = \frac{dQ}{dt} = -e \frac{d \langle N_\eta \rangle}{dt} = -e \langle \dot{N}_\eta \rangle, \quad (3.1)$$

onde N_η é o operador que corresponde ao número de elétrons do reservatório da direita (ou esquerda), dado por:

$$N_\eta = \sum_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta}. \quad (3.2)$$

Afim de obter uma expressão para a corrente elétrica do sistema, vamos utilizar a equação de Heisenberg para calcular a evolução temporal deste operador.

$$\dot{N}_\eta = \frac{i}{\hbar} [H, N_\eta] = \frac{i}{\hbar} [H_\eta, N_\eta] + \frac{i}{\hbar} [H_M, N_\eta] + \frac{i}{\hbar} [H_T, N_\eta]. \quad (3.3)$$

O hamiltoniano H observado na equação acima é proviente do hamiltoniano que representa o modelo físico em estudo [ver sub. seção 2.1]. Sendo $[H_\eta, N_\eta] = 0$, $[H_M, N_\eta] = 0$, a única parte do hamiltoniano que contribui para a corrente é H_T , que nos fornece

$$[H_T, N_\eta] = \sum_{\mathbf{k}\sigma i} [-t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger(t) d_{i\sigma}(t) + t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} d_{i\sigma}^\dagger(t) c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t)]. \quad (3.4)$$

Retornando na expressão do operador número N_η [Eq. 3.3],

$$\dot{N}_\eta = \frac{i}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\sigma i} [-t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger(t) d_{i\sigma}(t) + t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} d_{i\sigma}^\dagger(t) c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t)]. \quad (3.5)$$

A expressão da corrente elétrica para o terminal $\eta = E, D$ pode ser escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} I_\eta &= \frac{-ei}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\sigma i} [-t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta \langle c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger(t) d_{i\sigma}(t) \rangle + t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} \langle d_{i\sigma}^\dagger(t) c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t) \rangle], \\ &= \frac{e}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\sigma i} [t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta \langle i < c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger(t) d_{i\sigma}(t) \rangle - t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} \langle i < d_{i\sigma}^\dagger(t) c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t) \rangle]. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Definindo a função de Green menor (*lesser*) como sendo $G_{i\sigma, \mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t) = i \langle c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger(t) d_{i\sigma}(t) \rangle$ podemos reescrever a Eq. (3.6) da seguinte forma

$$I_\eta = \frac{e}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\sigma i} [t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta G_{i\sigma, \mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t) - t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} G_{\mathbf{k}\sigma\eta, i\sigma}^<(t, t)]. \quad (3.7)$$

Podemos notar que $t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} G_{\mathbf{k}\sigma\eta, i\sigma}^<(t, t) = -[t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta G_{i\sigma, \mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t)]^*$. Assim podemos escrever,

$$\begin{aligned} I_\eta &= \frac{e}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\sigma i} [t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta G_{i\sigma, \mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t) - [t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta G_{i\sigma, \mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t)]^*], \\ &= \frac{e}{\hbar} \sum_{\mathbf{k}\sigma i} [t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta G_{i\sigma, \mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t) + [t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta G_{i\sigma, \mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t)]^*]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

e

$$I_\eta = \frac{2e}{\hbar} \text{Re} \sum_{\mathbf{k}\sigma i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta G_{i\sigma, \mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t). \quad (3.9)$$

No último passo utilizamos uma das propriedades das funções complexas que $f(z) + f(z)^* = 2\text{Re}[f(z)]$. O próximo passo consiste em obter $G_{i\sigma, \mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t)$. Portanto, podemos definir a função de Green ordenada no contorno $G_{i\sigma, \mathbf{k}\sigma\eta}(\tau, \tau') = -i \langle T_c d_{i\sigma}(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger(\tau') \rangle$ e via o procedimento da continuação analítica obtemos $G_{i\sigma, \mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t)$. Este cálculo será apresentado no apêndice (6.1.5). O resultado obtido é dado por:

$$G_{i\sigma, \mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t) = \sum_j t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} \int dt_1 [G_{ij\sigma}^r(t, t_1) g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^<(t_1, t) + G_{ij\sigma}^<(t, t_1) g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^a(t_1, t)]. \quad (3.10)$$

Utilizando a Eq. (3.10), podemos reescrever a expressão da corrente elétrica

$$I_\eta = \frac{2e}{\hbar} \text{Re} \sum_{\mathbf{k}\sigma ij} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} \int dt_1 [G_{ij\sigma}^r(t, t_1) g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^<(t_1, t) + G_{ij\sigma}^<(t, t_1) g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^a(t_1, t)]. \quad (3.11)$$

Como o hamiltoniano [Eq. (2.1)] é independente do tempo, as funções de Green variam segundo a diferença $t - t_1$. Podemos fazer a transformada de Fourier (54) e obter a expressão do fluxo

de carga e spin na estrutura molecular no espaço das energias.

$$I_\eta = \frac{2e}{\hbar} \text{Re} \sum_{\mathbf{k}\sigma ij} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} \int dt_1 \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} G_{ij\sigma}^r(\varepsilon) e^{-i\varepsilon(t-t_1)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon'}{2\pi} g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{<}(\varepsilon') e^{-i\varepsilon'(t_1-t)} + \right. \\ \left. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} G_{ij\sigma}^{<}(\varepsilon) e^{-i\varepsilon(t-t_1)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon'}{2\pi} g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^a(\varepsilon') e^{-i\varepsilon'(t_1-t)} \right]. \quad (3.12)$$

Fatorando as exponenciais e utilizando $\int_{-\infty}^{\infty} dt_1 e^{i(\varepsilon-\varepsilon')t_1} = 2\pi\delta(\varepsilon-\varepsilon')$ temos que,

$$I_\eta = \frac{2e}{\hbar} \text{Re} \sum_{\mathbf{k}\sigma ij} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} G_{ij\sigma}^r(\varepsilon) e^{-i\varepsilon t} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{<}(\varepsilon') e^{i\varepsilon' t} \delta(\varepsilon-\varepsilon') + \right. \\ \left. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} G_{ij\sigma}^{<}(\varepsilon) e^{-i\varepsilon t} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon' g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^a(\varepsilon') e^{i\varepsilon' t} \delta(\varepsilon-\varepsilon') \right]. \quad (3.13)$$

Recorrendo à propriedade das funções delta de Dirac $\int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) \delta(x-a) = f(a)$, encontramos:

$$I_\eta = \frac{2e}{\hbar} \text{Re} \sum_{\mathbf{k}\sigma ij} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} [G_{ij\sigma}^r(\varepsilon) g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{<}(\varepsilon) + G_{ij\sigma}^{<}(\varepsilon) g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^a(\varepsilon)]. \quad (3.14)$$

Vamos definir agora as auto-energias associados ao acoplamento da estrutura molecular aos terminais.

$$\Sigma_{ji}^{\eta(<,a)}(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{<,a}(\varepsilon). \quad (3.15)$$

A partir dessa definição, tiramos que

$$I_\eta = \frac{2e}{\hbar} \text{Re} \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} [G_{ij\sigma}^r(\varepsilon) \Sigma_{ji}^{\eta<}(\varepsilon) + G_{ij\sigma}^{<}(\varepsilon) \Sigma_{ji}^{\eta a}(\varepsilon)]. \quad (3.16)$$

Sabendo que $\text{Re} f(z) = \frac{f(z) + f(z)^*}{2}$, podemos reescrever a equação acima da seguinte maneira:

$$I_\eta = \frac{e}{\hbar} \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \{ [G_{ij\sigma}^r(\varepsilon) - G_{ij\sigma}^a(\varepsilon)] \Sigma_{ji}^{\eta<}(\varepsilon) + G_{ij\sigma}^{<}(\varepsilon) [\Sigma_{ji}^{\eta a}(\varepsilon) - \Sigma_{ji}^{\eta r}(\varepsilon)] \}. \quad (3.17)$$

Sendo,

$$\Sigma_{ji}^{\eta(<)}(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{<}(\varepsilon) = \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} 2\pi i \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta}) f_\eta(\varepsilon), \\ \Sigma_{ji}^{\eta(<)}(\varepsilon) = i \sum_{\sigma} [2\pi \sum_{\mathbf{k}} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta})] f_\eta(\varepsilon), \\ = i \sum_{\sigma} \Gamma_{ij}^{\sigma\eta} f_\eta(\varepsilon), \\ = i \Gamma_{ji}^{\eta} f_\eta(\varepsilon). \quad (3.18)$$

onde $\Gamma_{ji}^{\eta}(\varepsilon)$ é o elemento de matriz que fornece a taxa de transmissão entre o terminal η e o sistema molecular e $f_\eta(\varepsilon)$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac dos reservatórios $\eta =$

$E(D)$. Adicionalmente temos que

$$\begin{aligned}
 \Sigma_{ji}^{\eta a}(\varepsilon) - \Sigma_{ji}^{\eta r}(\varepsilon) &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} [g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^a(\varepsilon) - g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^r(\varepsilon)], \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} \left[\frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} - i\delta} - \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} + i\delta} \right], \\
 &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} 2\pi i \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta}), \\
 &= i\Gamma_{ji}^{\eta},
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

onde desprezamos a parte real dentro da aproximação de banda larga (wideband limit). A consequência de assumir a aproximação de banda larga no presente modelo é a supressão da parte real da auto-energia, que pode em princípio renormalizar a energia de cada sítio acoplado aos reservatórios. Este efeito pode eventualmente suprimir a corrente.

Vamos agora substituir as Eqs. (3.18) e (3.19)] na Eq.3.17,

$$\begin{aligned}
 I_{\eta} &= \frac{e}{\hbar} \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \{ [G_{ij\sigma}^r(\varepsilon) - G_{ij\sigma}^a(\varepsilon)] i\Gamma_{ji}^{\eta} f_{\eta}(\varepsilon) + G_{ij\sigma}^{<}(\varepsilon) i\Gamma_{ji}^{\eta} \}, \\
 &= \frac{ie}{\hbar} \sum_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \{ [G_{ij\sigma}^r(\varepsilon) - G_{ij\sigma}^a(\varepsilon)] f_{\eta}(\varepsilon) + G_{ij\sigma}^{<}(\varepsilon) \} \Gamma_{ji}^{\eta}.
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

onde $G_{ij\sigma}^r(\varepsilon)$, $G_{ij\sigma}^a(\varepsilon)$, $G_{ij\sigma}^{<}(\varepsilon)$ são as funções de Green retardada, avançada e menor (lesser) da molécula na presença do acoplamento com os reservatórios. Utilizando a notação matricial, obtemos a corrente túnel para o eletrodo da direita fazendo $\eta = E$

$$I_E = \frac{ie}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \text{Tr} \{ \{ [\mathbf{G}^r(\varepsilon) - \mathbf{G}^a(\varepsilon)] f_E(\varepsilon) + \mathbf{G}^{<}(\varepsilon) \} \Gamma_E \}. \tag{3.21}$$

Fazendo o mesmo procedimento realizado anteriormente, podemos calcular a corrente que flui no eletrodo da esquerda (E), que no estado estacionário é escrito como $I_D = -I_E$. A corrente total no dispositivo pode ser dada numa forma simétrica fazendo $I = \frac{I_E - I_D}{2}$. Assim,

$$I = \frac{ie}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \text{Tr} \{ [\Gamma^E - \Gamma^D] \mathbf{G}^{<}(\varepsilon) + [f_E(\varepsilon) \Gamma^E - f_D(\varepsilon) \Gamma^D] [\mathbf{G}^r(\varepsilon) - \mathbf{G}^a(\varepsilon)], \tag{3.22}$$

onde $\Gamma_{E(D)}$ são matrizes que representam a taxa de tunelamento. Podemos utilizar a equação $G(\varepsilon)^{<} = G(\varepsilon)^r \Sigma(\varepsilon)^{<} G(\varepsilon)^a$ [Eq. (2.63)] obtida na seção Modelo e Formalismo [2] e que $\Sigma(\varepsilon)^{<} = i[f_E \Gamma_E + f_D \Gamma_D]$ [44], onde $f_{E(D)}$ são as funções de distribuição de Fermi-Dirac, com o objetivo de simplificar a expressão da corrente obtida anteriormente. Portanto,

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{ie}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \text{Tr} \{ [\Gamma^E - \Gamma^D] \mathbf{G}^r(\varepsilon) [i f_E \Gamma^E + i f_D \Gamma^D] \mathbf{G}^a(\varepsilon) + [f_E(\varepsilon) \Gamma^E - f_D(\varepsilon) \Gamma^D] \\
 &\quad \times [\mathbf{G}^r(\varepsilon) - \mathbf{G}^a(\varepsilon)].
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

$$I = \frac{ie}{2\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} \text{Tr} \{ i f_E \Gamma^E \mathbf{G}^r(\varepsilon) \Gamma^E \mathbf{G}^a(\varepsilon) + i f_D \Gamma^E \mathbf{G}^r(\varepsilon) \Gamma^D \mathbf{G}^a(\varepsilon) - i f_E \Gamma^D \mathbf{G}^r(\varepsilon) \Gamma^E \mathbf{G}^a(\varepsilon) - i f_D \Gamma^D \mathbf{G}^r(\varepsilon) \Gamma^D \mathbf{G}^a(\varepsilon) + f_E \Gamma^E \mathbf{G}^r(\varepsilon) - f_E \Gamma^E \mathbf{G}^a(\varepsilon) - f_D \Gamma^D \mathbf{G}^r(\varepsilon) + f_D \Gamma^D \mathbf{G}^a(\varepsilon) \} \quad (3.24)$$

Recorrendo à relação $i[\mathbf{G}^r(\varepsilon) - \mathbf{G}^a(\varepsilon)] = \mathbf{G}^r(\varepsilon)[\Gamma^E + \Gamma^D]\mathbf{G}^a(\varepsilon)$ (43) juntamente com a propriedade cíclica do traço de matrizes [44], conseguimos escrever a Eq. (3.24) da seguinte forma:

$$I = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{2\pi} (f_E(\varepsilon) - f_D(\varepsilon)) \text{Tr}[\Gamma^E \mathbf{G}^r(\varepsilon) \Gamma^D \mathbf{G}^a(\varepsilon)]. \quad (3.25)$$

conhecida como Fórmula de Landauer-Buttiker (60). Definimos o coeficiente de transmissão como sendo $T(\varepsilon) = \text{Tr}[\mathbf{T}]$, onde $\mathbf{T} = [\Gamma^E \mathbf{G}^r(\varepsilon) \Gamma^D \mathbf{G}^a(\varepsilon)]$. Em nosso estudo assumimos que as taxas de tunelamento $\Gamma^E = \Gamma^D = \Gamma_0$, sendo Γ_0 a escala de energia adotada. Adicionalmente, temos que a unidade de corrente elétrica será dada em $I_0 = \frac{e\Gamma_0}{\hbar}$. Este parâmetro de energia torna nossa descrição física mais geral.

3.2 Shot-noise

Definimos matematicamente o ruído como uma função de auto-correlação corrente-corrente (60),

$$S(t, t') = \langle \{ \delta I(t), \delta I(t') \} \rangle, \quad (3.26)$$

onde a variação de corrente é dada por $\delta I(t) = I(t) - \langle I \rangle$, $I(t)$ é a corrente elétrica no instante t e $\langle I \rangle$ o seu valor médio.

Vamos utilizar para calcular a flutuação de corrente nos dispositivos moleculares apresentados nas Figs. (4),(19),(24), a expressão do ruído derivada no trabalho de Souza *et. al.* (32).

$$S = \frac{2e^2}{\hbar} \int \frac{d\varepsilon}{2\pi} \{ [f_E(1 - f_E) + f_D(1 - f_D)] T(\varepsilon) + (f_E - f_D)^2 T(\varepsilon) [1 - T(\varepsilon)] \}, \quad (3.27)$$

onde $f_{E(D)}$ são as funções de distribuição de Fermi-Dirac e o coeficiente de transmissão $T(\varepsilon)$ dado por $T(\varepsilon) = \text{Tr}\{\mathbf{T}\}$.

Para calcular o *shot noise* via frequências finitas (*power spectrum noise*) devemos também empregar a fórmula derivada no trabalho de Souza *et. al.* (32).

$$\begin{aligned}
S_{\eta\eta'}(\omega) = & \left(\frac{e^2}{\hbar}\right)^2 \int \frac{d\omega'}{2\pi} \text{Tr}\{[\Sigma^>(\omega' + \omega)\mathbf{G}^<(\omega') + \Sigma^<(\omega' + \omega)\mathbf{G}^>(\omega') \\
& + \Sigma^<(\omega' + \omega)\mathbf{G}^>(\omega') + \Sigma^>(\omega' + \omega)\mathbf{G}^<(\omega')] \\
& - [\mathbf{G}^>(\omega' + \omega)\Sigma^a(\omega' + \omega)\mathbf{G}^r(\omega')\Sigma^<(\omega') \\
& + \mathbf{G}^r(\omega' + \omega)\Sigma^>(\omega' + \omega)\mathbf{G}^r(\omega')\Sigma^<(\omega') \\
& + \mathbf{G}^>(\omega' + \omega)\Sigma^a(\omega' + \omega)\mathbf{G}^<(\omega')\Sigma^a(\omega') \\
& + \mathbf{G}^r(\omega' + \omega)\Sigma^>(\omega' + \omega)\mathbf{G}^r(\omega')\Sigma^<(\omega') \\
& - \mathbf{G}^>(\omega')\Sigma^r(\omega' + \omega)\mathbf{G}^r(\omega' + \omega)\Sigma^<(\omega' + \omega) \\
& - \mathbf{G}^>(\omega')\Sigma^r(\omega' + \omega)\mathbf{G}^<(\omega' + \omega)\Sigma^a(\omega' + \omega) \\
& - \mathbf{G}^>(\omega')\Sigma^<(\omega' + \omega)\mathbf{G}^a(\omega' + \omega)\Sigma^a(\omega' + \omega) \\
& - \Sigma^>(\omega' + \omega)\mathbf{G}^a(\omega' + \omega)\Sigma^a(\omega' + \omega)\mathbf{G}^<(\omega') \\
& - \Sigma^r(\omega' + \omega)\mathbf{G}^>(\omega' + \omega)\Sigma^a(\omega' + \omega)\mathbf{G}^<(\omega') \\
& - \Sigma^r(\omega' + \omega)\mathbf{G}^a(\omega' + \omega)\Sigma^>(\omega' + \omega)\mathbf{G}^<(\omega') \\
& + \Sigma^>(\omega' + \omega)\mathbf{G}^a(\omega' + \omega)\Sigma^r(\omega')\mathbf{G}^<(\omega') \\
& + \Sigma^>(\omega' + \omega)\mathbf{G}^a(\omega' + \omega)\Sigma^<(\omega')\mathbf{G}^a(\omega') \\
& + \Sigma^r(\omega' + \omega)\mathbf{G}^>(\omega' + \omega)\Sigma^r(\omega')\mathbf{G}^<(\omega') \\
& + \Sigma^r(\omega' + \omega)\mathbf{G}^>(\omega' + \omega)\Sigma^<(\omega')\mathbf{G}^a(\omega') \\
& + \Sigma^<(\omega' + \omega)\mathbf{G}^a(\omega' + \omega)\Sigma^r(\omega')\mathbf{G}^>(\omega') \\
& + \Sigma^<(\omega' + \omega)\mathbf{G}^a(\omega' + \omega)\Sigma^>(\omega')\mathbf{G}^a(\omega') \\
& + \Sigma^r(\omega' + \omega)\mathbf{G}^<(\omega' + \omega)\Sigma^r(\omega')\mathbf{G}^>(\omega') \\
& + \Sigma^r(\omega' + \omega)\mathbf{G}^<(\omega' + \omega)\Sigma^>(\omega')\mathbf{G}^a(\omega') \\
& - \Sigma^<(\omega' + \omega)\mathbf{G}^a(\omega' + \omega)\Sigma^a(\omega' + \omega)\mathbf{G}^>(\omega') \\
& - \Sigma^r(\omega' + \omega)\mathbf{G}^<(\omega' + \omega)\Sigma^a(\omega' + \omega)\mathbf{G}^>(\omega') \\
& - \Sigma^r(\omega' + \omega)\mathbf{G}^r(\omega' + \omega)\Sigma^<(\omega' + \omega)\mathbf{G}^>(\omega') \\
& - \mathbf{G}^<(\omega')\Sigma^r(\omega' + \omega)\mathbf{G}^r(\omega' + \omega)\Sigma^>(\omega' + \omega) \\
& - \mathbf{G}^<(\omega')\Sigma^r(\omega' + \omega)\mathbf{G}^>(\omega' + \omega)\Sigma^a(\omega' + \omega) \\
& - \mathbf{G}^<(\omega')\Sigma^>(\omega' + \omega)\mathbf{G}^a(\omega' + \omega)\Sigma^a(\omega' + \omega) \\
& + \mathbf{G}^r(\omega' + \omega)\Sigma^<(\omega' + \omega)\mathbf{G}^r(\omega')\Sigma^>(\omega' + \omega) \\
& + \mathbf{G}^<(\omega' + \omega)\Sigma^a(\omega' + \omega)\mathbf{G}^r(\omega')\Sigma^>(\omega' + \omega) \\
& + \mathbf{G}^<(\omega' + \omega)\Sigma^a(\omega' + \omega)\mathbf{G}^>(\omega')\Sigma^a(\omega' + \omega) \\
& + \mathbf{G}^r(\omega' + \omega)\Sigma^<(\omega' + \omega)\mathbf{G}^>(\omega')\Sigma^a(\omega' + \omega)]\},
\end{aligned}$$

onde $\Sigma^{>(<)}$, $\Sigma^{r(a)}$, $\mathbf{G}^{>(<)}$, $\mathbf{G}^{r(a)}$ são matrizes que representam a auto-energia maior (menor), a auto-energia retardada (avançada), a função de Green maior (menor) e por fim a função de Green retardada (avançada). Os índices (η, η') estão relacionados aos reservatórios da esquerda (E) e da direita (D). Efetuando o cálculo das componentes do *shot noise* S_{EE} , S_{DD} , S_{ED} , S_{DE} em conjunto com a corrente média (I), conseguimos calcular o fator de Fano [Eq. (1.5)].

Utilizando o teorema de Ramo-Schockley (61, 62), a corrente elétrica é dada por

$$\langle I(t) \rangle = \langle I_E(t) \rangle + \langle I_D(t) \rangle, \quad (3.29)$$

onde $I_{E(D)}(t)$ são as médias de corrente nos terminais de entrada e saída de um dispositivo. Já o *power spectrum noise* pode ser obtido fazendo

$$S(\omega) = \alpha^2 S_{EE}(\omega) + \beta^2 S_{DD}(\omega) + \alpha\beta S_{ED}(\omega) + \alpha\beta S_{DE}(\omega). \quad (3.30)$$

Os parâmetros α e β seguem a normalização $\alpha + \beta = 1$. A medida do desvio do espectro *shot noise* dado pelo fator de Fano, pode ser calculada analogamente ao caso para frequência nula,

$$\gamma(\omega) = \frac{S(\omega)}{2eI}. \quad (3.31)$$

4 Resultados numéricos

4.1 Parâmetros e unidades

Afim de tornar a análise de nossos resultados mais geral, expressamos a escala de energia em unidades de Γ_0 . Dessa forma a corrente elétrica será expressa em unidades de $I_0 = e\Gamma_0/\hbar$, o *shot noise* em $S_0 = 2e^2\Gamma_0/\hbar$, a temperatura em $T = \frac{\Gamma_0}{\kappa_B}$ onde κ_B é a constante de Boltzmann e o tempo em $t = \frac{\hbar}{\Gamma_0}$.

Experimentalmente, encontramos na literatura $\Gamma_0 \sim 1.0meV$ em sistemas moleculares (63), resultando numa corrente e *shot noise* de $I_0 \sim 0.24\mu A$ e $S_0 \sim 0.77 \cdot 10^{-25}A^2/Hz$, respectivamente. Agora para estruturas formadas por pontos quânticos semicondutores temos $\Gamma_0 \sim 1\mu eV - 100\mu eV$ (64) oferecendo valores de corrente entre $I_0 \sim 0.24nA - 24nA$ e *shot noise* de $S_0 \sim 0.77 \cdot 10^{-28}A^2/Hz - 77 \cdot 10^{-28}A^2/Hz$. Apresentamos na tabela 1 valores de corrente elétrica, *shot noise*, temperatura e tempo tanto em sistemas de pontos quânticos quanto em sistemas moleculares encontrados na literatura.

Sistema físico	Γ_0	I_0	S_0	Temperatura	Tempo
Pontos quânticos	$1.0\mu eV$	$0.24nA$	$0.77 \cdot 10^{-28}A^2/Hz$	$11.6mK$	$0.65ns$
Pontos quânticos	$100.0\mu eV$	$24.0nA$	$77 \cdot 10^{-28}A^2/Hz$	$1.16K$	$6.5ps$
Sistemas moleculares	$1.0meV$	$0.24\mu A$	$0.77 \cdot 10^{-25}A^2/Hz$	$11.6K$	$0.65ps$
Sistemas moleculares	$100.0meV$	$24.0\mu A$	$77 \cdot 10^{-25}A^2/Hz$	$1160k$	$6.5fs$

Tabela 1: Parâmetros fenomenológicos como escala de energia, corrente elétrica, *shot noise*, temperatura e tempo encontrados na literatura.

4.2 Transporte eletrônico em cadeia molecular com dois sítios de um nível.

Vamos iniciar nosso estudo a cerca do transporte eletrônico em sistemas compostos por pontos quânticos (sítios) que simulam moléculas artificiais. Numa primeira análise, são apresentados os resultados para uma molécula composta por dois sítios. Cada sítio contribui para o transporte eletrônico com somente um nível e são acoplados entre si por um parâmetro de *hopping* $V = 2\Gamma_0$. A estrutura molecular é anexada aos reservatórios eletrônicos tanto a esquerda (E) quanto a direita (D). Nas próximas seções, discutimos os resultados na qual a fonte e o dreno dos portadores de cargas possui uma assimetria na densidade de estados para spin up e down.

Para a distribuição analisada a seguir, o primeiro sítio (1) está conectando na fonte (E) e o último sítio (2), ao dreno. As taxas de tunelamento eletrônico para a molécula em estudo são $[\Gamma_{E\sigma}]_{11} = \Gamma_{E\sigma}$ e $[\Gamma_{D\sigma}]_{22} = \Gamma_{D\sigma}$, com $\Gamma_{E\sigma} = \Gamma_{D\sigma} = 1\Gamma_0$. Neste caso em particular, a queda

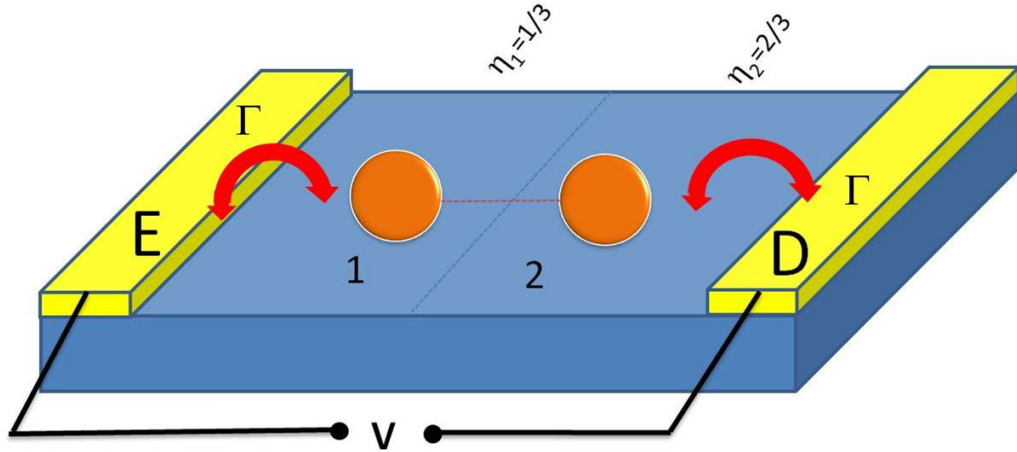


Figura 4: Esquema da configuração em estudo. A estrutura molecular é composta por dois sítios de um único nível e anexada aos reservatórios eletrônicos da esquerda (E) e direita (D). O parâmetro η_i denota a tensão externa aplicada ao sistema. O acoplamento molecular (Γ) possui o mesmo valor para ambos os lados.

de tensão no sítio 1 é dada por $\epsilon_{1\sigma} = \epsilon_{01} - \frac{1}{3}eV$ e no sítio 2 por $\epsilon_{2\sigma} = \epsilon_{02} - \frac{2}{3}eV$, conforme é mostrado na Fig. 4.

Podemos utilizar um diagrama de bandas de energia para ilustrar a disposição dos níveis ϵ_1 e ϵ_2 com relação aos eletrodos e também ao sinal da tensão (eV). Este esquema nos servirá de apoio ao entendimento dos resultados físicos do transporte eletrônico. Adicionalmente, podemos realizar a análise sobre a janela de condução (conduction window - CW) do sistema físico. Para uma tensão positiva ($eV > 0$) a janela de condução corresponde ao intervalo de energia

$[\mu_D, \mu_E]$. Já para uma tensão negativa ($eV < 0$), a janela de condução está situada no intervalo $[\mu_E, \mu_D]$. Na figura 5 a janela de condução é nula pois, os potenciais químicos μ_D e μ_E possuem o mesmo valor de energia.

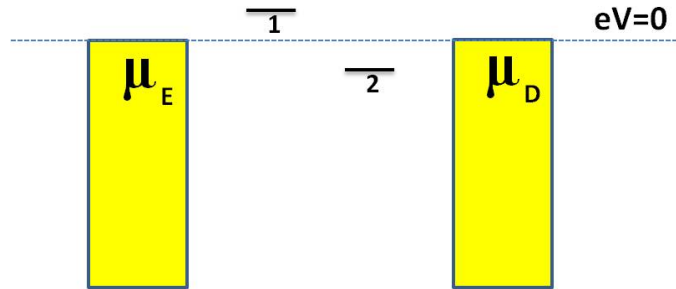


Figura 5: Esquema de uma banda de energia para uma tensão nula ($eV = 0$). Neste regime de tensão o sítio 2 possui uma probabilidade de estar ocupado pois está abaixo no nível de Fermi μ_D .

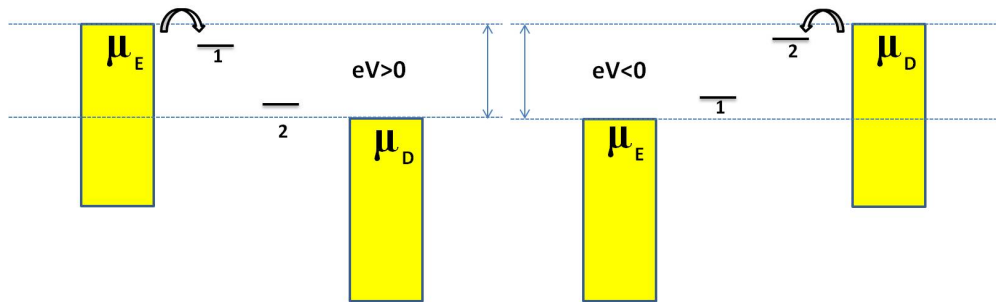


Figura 6: À esquerda mostra o esquema de uma banda de energia para uma tensão positiva ($eV > 0$). Neste regime de tensão ocorre injeção de carga do eletrodo da esquerda (E) para o eletrodo da direita (D). À direita mostra o esquema de uma banda de energia para uma tensão negativa ($eV < 0$). Neste regime de tensão ocorre injeção de carga do eletrodo da esquerda (E) para o eletrodo da direita (D). O desnível de energia entre os sítios suprime a probabilidade de tunelamento.

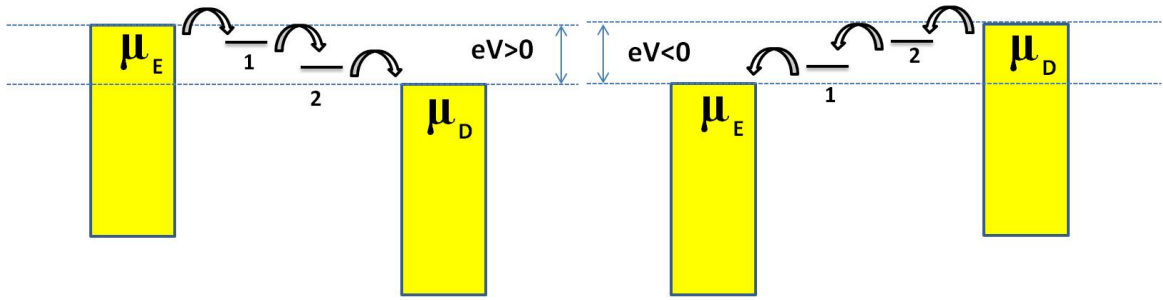


Figura 7: Nesta configuração, para ambas as tensões positiva e negativa, a diferença de energia entre os níveis favorece o tunelamento eletrônico no dispositivo.

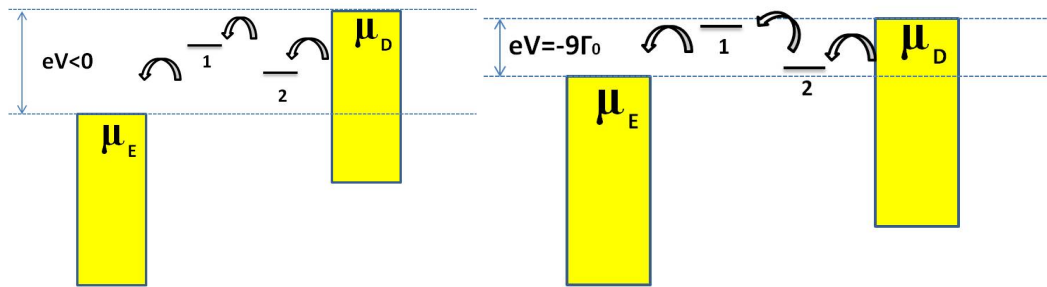


Figura 8: À esquerda mostra o esquema de uma de banda energia para o valor de tensão ($eV < 0$), onde o nível 2 está abaixo do nível 1, suprimindo a probabilidade de tunelamento inter-sítio. À direita mostra o esquema de uma de banda energia para o valor de tensão ($eV = -9\Gamma_0$). Nesta configuração ocorre o alinhamento do nível ε_1 com o nível de Fermi μ_D e também o alinhamento do nível ε_2 com o nível de Fermi μ_D .

4.2.1 Ocupação eletrônica - Regime Estacionário

Vamos começar o estudo da ocupação eletrônica avaliando como variam as populações $n_{1\uparrow}$, $n_{1\downarrow}$, $n_{2\uparrow}$ e $n_{2\downarrow}$ dos sítios 1 e 2 com função da tensão externa. Inicialmente, os eletrodos utilizados são constituídos do mesmo material, com isso a injeção eletrônica de carga e spin na estrutura molecular são iguais tanto para a orientação up quanto para down. Simplificadamente temos $n_{1\uparrow} = n_{1\downarrow} = n_1$ e $n_{2\uparrow} = n_{2\downarrow} = n_2$. Nas próximas seções iremos estudar os eletrodos ferromagnéticos, que possuem populações de spin assimétricas. A Fig. (9) mostra as curvas de ocupação eletrônica do sítio 1 (curva preta) e do sítio 2 (curva vermelha) como função da tensão externa. As energias dos níveis na ausência de tensão são $\varepsilon_{01} = 5\Gamma_0$ e $\varepsilon_{02} = -5\Gamma_0$. Começemos então a análise da ocupação para $eV = 0$. Com o auxílio do diagrama Fig. (5) e da expressão $\varepsilon_{i\sigma} = \varepsilon_{0i} - \eta_i eV$, obtemos $\varepsilon_{1\sigma} = 5\Gamma_0$ e $\varepsilon_{2\sigma} = -5\Gamma_0$. Neste regime, o sítio 1 está localizado acima do nível de Fermi μ_E , impossibilitando a entrada de um elétron. Já o sítio 2 está abaixo do nível de Fermi μ_D , viabilizando a ocupação eletrônica. Conseguimos refletir nossa análise observando na Fig. (9) que para $eV = 0$ o sistema está bem definido, com o sí-

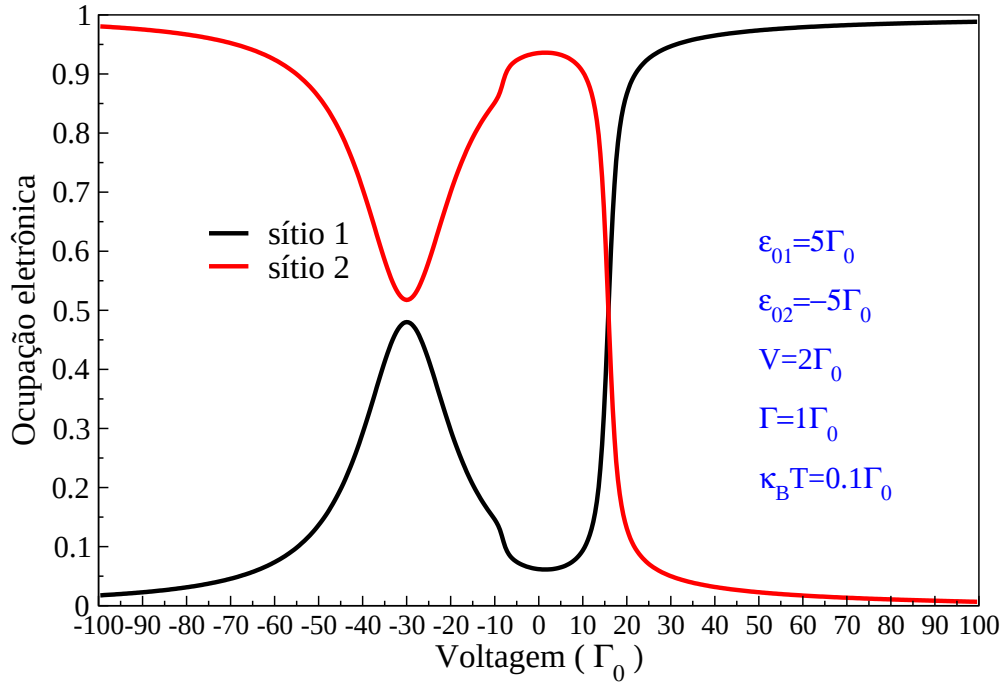


Figura 9: Ocupação eletrônica n_1 (curva preta) e n_2 (curva vermelha) dos sítios na configuração mostrada na Fig. 4 como função da voltagem aplicada. Para $eV = -30\Gamma_0$ a ocupação do sítio 2 é ligeiramente maior que a do sítio 1. Este efeito surge devido o sítio 2 estar acoplado à fonte de carga (D) enquanto que o sítio 1 se acopla ao sorvedouro (E). Numa média da ocupação de ambos os níveis, o sítio 2 terá uma ocupação eletrônica maior que o seu vizinho. Parâmetros: $\varepsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\varepsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$.

tio 2 tendo uma ocupação elevada, enquanto o sítio 1 está fracamente populado. Prosseguindo no estudo, observamos que para $(eV \approx \pm 100\Gamma_0)$ ocorre uma inversão na população de cada nível. Para $eV = -100\Gamma_0$ o sítio 2 está populado enquanto o sítio 1 desocupado. Entretanto para $eV = 100\Gamma_0$ o cenário é contrário já que o nível 2 está vazio enquanto o nível 1 ocupado. Conforme ilustrado na Fig. (6), valores elevados de tensão levam a uma grande dessintonia energética entre os níveis, fazendo com que a transmissão tenda a zero. Por exemplo, para $eV > 0$ um elétron proveniente do reservatório da esquerda ocupa o nível 1, sendo impossibilitado de tunelar para o sítio 2 [ver Fig. (6)]. Desse modo obtemos $n_1 \approx 1$ e $n_2 \approx 0$. Para $eV < 0$ observamos o comportamento oposto, com $n_1 \approx 0$ e $n_2 \approx 1$. Novamente o efeito do desemparelhamento dos sítios impede o processo de tunelamento de um elétron que ocupa o nível 2 ser transmitido para o nível 1 [ver Fig. (6)]. Agora, vamos analisar o comportamento do sistema no intervalo $(-100\Gamma_0, -30\Gamma_0)$. Com o queda de tensão o desnível entre os níveis é suprimido, aumentando a amplitude de probabilidade de tunelamento do sítio 2 para o sítio 1 [ver Fig. 7]. Este efeito físico implica numa queda populacional do nível 2. A entrada de um portador de carga no sítio 1 está relacionado ao parâmetro de *hopping* V e sua respectiva saída para o reservatório da esquerda é modulada pela taxa de tunelamento Γ . Neste caso, o valor da

taxa de transmissão é $\Gamma = 1\Gamma_0$, enquanto $V = 2\Gamma_0$, portanto temos $\Gamma < V$. Com isso a injeção de carga no nível localizado é maior que a saída, resultando num aumento médio na população do sítio 1, visto no gráfico. Em seguida, temos que para o valor de tensão $eV = -30\Gamma_0$ as energias dos sítios se tornam iguais $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 15\Gamma_0$. Esta ressonância permite o tunelamento entre os vizinhos favorecendo assim uma homogeneidade da ocupação ($n_1 \approx n_2$). Observando a Fig. (9), notamos que a população eletrônica do nível 2 é ligeiramente maior que a ocupação do nível 1. Para entendermos melhor essa pequena diferença, recordamos que para $eV < 0$ o fluxo elétrico ocorre do eletrodo da direita (D) para o da esquerda (E), assim os elétrons ocupam primeiramente o sítio 2 e são transmitidos para o sítio 1. O processo de tunelamento também ocorre no sentido inverso, de 1 para 2 estabelecendo oscilações coerentes na ocupação. Na média, o nível 2 possui uma população eletrônica ligeiramente maior do que o nível 1. Isso ocorre porque o nível 2 está acoplado ao reservatório emissor, enquanto o nível 1 ao reservatório coletor. Vale citar que no limite $\Gamma \ll V$, a influência do reservatório é pouco significativa e temos a mesma população de elétrons em ambos os níveis. Para $eV > -30\Gamma_0$ a energia do sítio 2 se torna menor que a energia do sítio 1, diminuindo a amplitude de transmissão [ver Fig. (8)]. A supressão no tunelamento indica que a ocupação do nível 2 irá aumentar em detrimento ao nível 1, que sofrerá uma queda, observado no gráfico entre $eV = -30\Gamma_0$ e $eV = 0\Gamma_0$. Um outro ponto de interesse é a mudança de comportamento na curva de ocupação em torno de $eV = -9\Gamma_0$, comum aos dois sítios. Nesta configuração ocorrem dois alinhamentos (i) do nível 1 com o reservatório emissor e (ii) do nível 2 reservatório coletor (E). Adicionando ao desnível já existente entre os níveis ε_1 e ε_2 , observamos também o efeito da perda de tunelamento dos sítios devido à saída de parte dos picos de transmissão da janela de condução [ver Fig. (8)]. A saída de parte dos níveis da CW inviabiliza o processo de tunelamento de um elétron que ocupa o nível 2 ser transmitido ao nível 1, refletindo num crescimento acentuado de sua ocupação. Para o sítio 1 este efeito adicional suprime ainda mais a entrada de um elétron proveniente do sítio vizinho, ocasionando uma queda pronunciada em sua ocupação. Podemos destacar que mesmo não havendo acoplamento entre o sítio 1 e o eletrodo (D), como também entre o sítio 2 e o eletrodo (E), o sistema molecular responde de tal forma como se houvesse. Notamos que este efeito físico se deve ao sistema ser de baixa dimensionalidade, prevalecendo os efeitos de origem quântica. Para $eV > 0$ observamos uma queda na ocupação do nível 2 em relação ao nível 1. Neste regime de voltagem o sítio 1 está ligeiramente em ressonância com o potencial químico da esquerda μ_E permitindo a entrada de elétrons, ao passo que o sítio 2 também está ligeiramente acima do potencial químico da direita μ_D favorecendo a saída de elétrons para o reservatório coletor [ver Fig. (7)]. Contudo age sobre o sistema molecular o efeito da dessintonia de energia, tornando a transmissão entre os sítios baixa. Este efeito sobre o coeficiente de

transmissão explica o abrupto aumento da ocupação do sítio 1 aliado a supressão na população eletrônica do sítio 2. No limite de voltagem alta, ocorre somente a entrada de um elétron para o nível 1 sem que ocorra sua respectiva transmissão para o sítio vizinho. Para estes valores ocorre uma saturação das curvas de ocupação, visualizada no gráfico.

4.2.2 Corrente elétrica

Dando continuidade ao estudo do transporte eletrônico para a estrutura molecular composta por dois sítios, vamos expressar os resultados para a corrente de tunelamento como função da tensão externa ($I \times V$) [Fig. 10]. Os terminais eletrônicos considerados neste estudo são do mesmo material, não polarizados e a taxa de transferência eletrônica para a molécula possui valor $\Gamma = 1\Gamma_0$. Podemos considerar que a corrente para elétrons com spin up é igual a corrente para spin down $I_{\uparrow} = I_{\downarrow}$, ou seja, os canais responsáveis pelo transporte são independentes. Em $eV = 0$ os níveis possuem energias $\varepsilon_{01} = 5\Gamma_0$ e $\varepsilon_{02} = -5\Gamma_0$ e são acoplados via hopping $V = 2\Gamma_0$.

Verifica-se no gráfico $I \times V$ que no regime de altas voltagens $|eV|$ (em módulo), a corrente de tunelamento tende a zero. O efeito físico responsável por anular o fluxo eletrônico é a forte dessintonia que os níveis possuem para estes valores de tensão. O desnível em energia causa uma baixa na amplitude de transmissão eletrônica, tornando o tunelamento para a molécula praticamente nulo. Vale a pena ressaltar que se houvesse na estrutura algum tipo de mecanismo de relaxação, tal como elétron-fônon, mesmo com dessintonia um elétron poderia sofrer transição entre os níveis. Porém, no presente estudo tais mecanismos de relaxação não serão considerados. Observamos um aumento em módulo da corrente até a voltagem $eV = -30\Gamma_0$, onde atinge valor máximo (em módulo). O fluxo crescente de elétrons na estrutura molecular neste intervalo se deve ao processo de alinhamento dos níveis, que amplifica o processo de transmissão. Este processo atinge o valor limite quando a molécula está em ressonância, ou seja, os sítios possuem a mesma energia. Observamos que a partir deste valor de tensão, o processo de tunelamento é suprimido, refletindo numa queda em módulo da corrente elétrica. Conforme discutido anteriormente, o nível 2 atinge uma energia menor que o nível 1, ficando abaixo do mesmo, suprimindo a probabilidade de tunelamento [ver Fig. (8)]. Prosseguindo, observamos em torno de $eV \approx -9\Gamma_0$ uma pronunciada queda no valor de corrente para zero, uma resposta do sistema ocasionada pela saída de parte dos canais de transmissão da janela de condução. Em $eV = 0\Gamma_0$ a estrutura mostrada na Fig. (4) não apresenta diferença de potencial químico entre os terminais, ou seja, o gradiente é nulo não havendo transporte de carga no sistema. No regime de $eV > 0$ a transmissão ocorre do reservatório da esquerda para o da direita [ver Fig. (7)]. De acordo com

o aumento de tensão, o sítio 1 começa a entrar em ressonância com o nível de Fermi do eletrodo emissor μ_E , favorecendo a transferência de portadores de carga. Com o aumento da população deste nível em conjunto com a transmissão para o sítio 2, determina um acréscimo de corrente na molécula, observada no gráfico. Para valores maiores que $eV \approx 19\Gamma_0$ o desalinhamento dos níveis resulta numa resistência diferencial negativa (NDR).

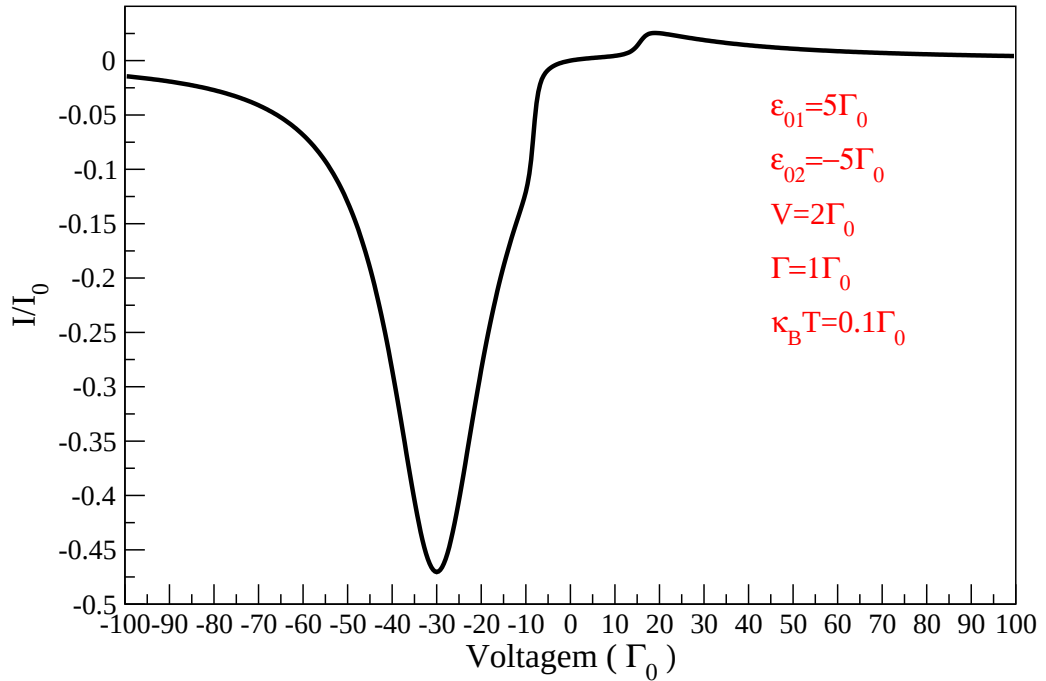


Figura 10: Corrente elétrica como função da tensão para a configuração mostrada na Fig. 4. O pico (em módulo) observado em $eV = -30\Gamma_0$ deve-se ao alinhamento em energia dos níveis $\epsilon_{01} = \epsilon_{02} = 15\Gamma_0$, que favorece a transmissão eletrônica. Notamos também que para tensões altas $|eV|$ a corrente tende a zero, fato este explicado pela forte dessintonia energética dos sítios, suprimindo o tunelamento. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$.

4.2.3 Fator de Fano

Podemos fazer a análise da correlação de spin que o dispositivo molecular sofre no regime de não-equilíbrio através do estudo do fator de Fano (γ). Os parâmetros utilizados nesta avaliação são os mesmos utilizados nas subseções ocupação eletrônica e corrente elétrica.

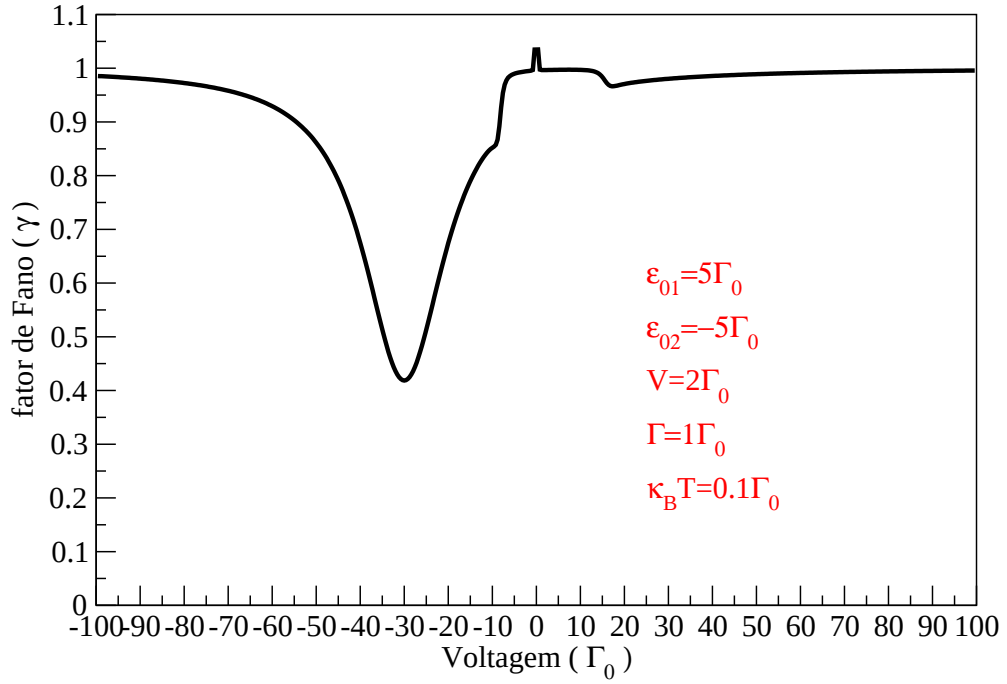


Figura 11: Fator de Fano em função da voltagem externa para a configuração mostrada na Fig. 4. Para $eV = -30\Gamma_0$ o fator de fano atinge o valor mínimo $F \approx 0.42$. Neste regime de tensão os níveis estão alinhados, favorecendo o fluxo de corrente. A maior injeção de carga na molécula favorece a correlação via Princípio de Exclusão de Pauli entre os elétrons, causando uma queda pronunciada do fator de Fano. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$.

No gráfico acima, observamos que para tensões $eV \approx \pm 100\Gamma_0$ o fator de Fano está em torno de 1. Neste regime, o sistema molecular em estudo se encontra no limite de Poisson ($F = 1$) onde não ocorrem as correlações de spin. Devemos nos atentar que para este valor de voltagem a corrente túnel é praticamente nula devido à dessintonia dos níveis [ver Fig. (6)]. Havendo pouca injeção de carga, as correlações de spin são pouco significativas. Com a queda de tensão e o respectivo aumento no alinhamento dos canais de transmissão, o transporte eletrônico é amplificado. Como resultado deste pico na transmissão, canais de condução são ocupados suprimindo o assim fator de Fano. Devemos analisar este intervalo observando que a taxa de transferência eletrônica $\Gamma = 1\Gamma_0$ de entrada e saída para o dispositivo molecular é menor que o hopping $V = 2\Gamma_0$ entre o sítios. Afim de esclarecer a supressão no fator da Fano, podemos inferir que um elétron com spin up ($\uparrow$) popule o nível 1. Como a transmissão eletrônica do sítio 2 para o sítio 1 é maior que a taxa de saída para o sorvedouro (E), este portador que ocupa o nível 1 bloqueia a entrada de um outro portador com o mesmo spin, suprimindo assim o fator de Fano. Podemos dizer que o sistema atinge o limite Sub-Poissônico ($F < 1$), onde se fazem presentes as correlações de spin. Para $eV = -30\Gamma_0$ o fator de fano atinge o valor mínimo $F \approx 0.42$. Esta supressão deve-se ao fato da transmissão ser máxima para $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 5\Gamma_0$, favorecendo a entrada

de elétrons na molécula, resultando num maior bloqueio de Pauli. Para esclarecer este ponto, podemos inferir que o sistema já esteja ocupado por um elétron cuja orientação de spin seja up ($\uparrow$) e devido o gradiente de potencial químico, um outro elétron pode ser injetado na estrutura. O portador para ocupar um estado na molécula deverá ter orientação de spin contrária ao que está presente, ou seja, down ($\downarrow$). Como estamos trabalhando com canais independentes, a supressão no fator de Fano é entendida como o bloqueio de Pauli que a molécula age sobre um elétron com spin up ($\uparrow$) vindo do reservatório emissor (D). Quando o sistema se desalinha novamente, o fator de Fano aumenta indicando que a estrutura molecular está perdendo correlação de spin. Esse efeito deve-se ao nível 2 estar abaixo do nível 1 em energia, diminuindo a transmissão [ver Fig. (8)] e consequentemente a correlação entre os tunelamentos. Em torno de $eV \approx -9\Gamma_0$, o nível 2 se alinha com o nível de Fermi do reservatório da esquerda, enquanto o nível 1 se alinha com o nível de Fermi do reservatório da direita. Este efeito implica numa saída parcial dos canais da janela de condução, com isso o fator de Fano sofre um aumento substancial tendendo a zero. A pouca injeção de carga na estrutura molecular em virtude da queda na amplitude transmissão é a causa da descorrelação sofrida pelo sistema. Observamos que o fator de Fano em $eV = 0$ apresenta um ligeiro aumento. Este comportamento pode ser entendido como o efeito da temperatura sobre o sistema, que mesmo no equilíbrio apresenta um pequeno ruído. Observamos uma pequena supressão no fator de Fano próximo em $eV = 19\Gamma_0$, reflexo da injeção de carga proveniente da ressonância do nível 1 com o nível de Fermi da fonte (E) amplificando o processo de transmissão na molécula.

4.2.4 Ocupação eletrônica - Regime Transiente

Vamos fazer uma análise da ocupação eletrônica dos níveis no regime transiente, observando o comportamento da população eletrônica em função do tempo. Os resultados da ocupação eletrônica, corrente de tunelamento e fator de Fano no regime estacionário nos indica que para o valor de tensão externa $eV = -30\Gamma_0$ o sistema nos oferece importantes informações físicas. É o ponto onde os níveis possuem população eletrônica praticamente iguais e também onde a correlação de spin é máxima, com o fator de Fano próximo de 0.4. O tunelamento ressonante entre os níveis gera as oscilações de Rabi, conforme veremos abaixo.

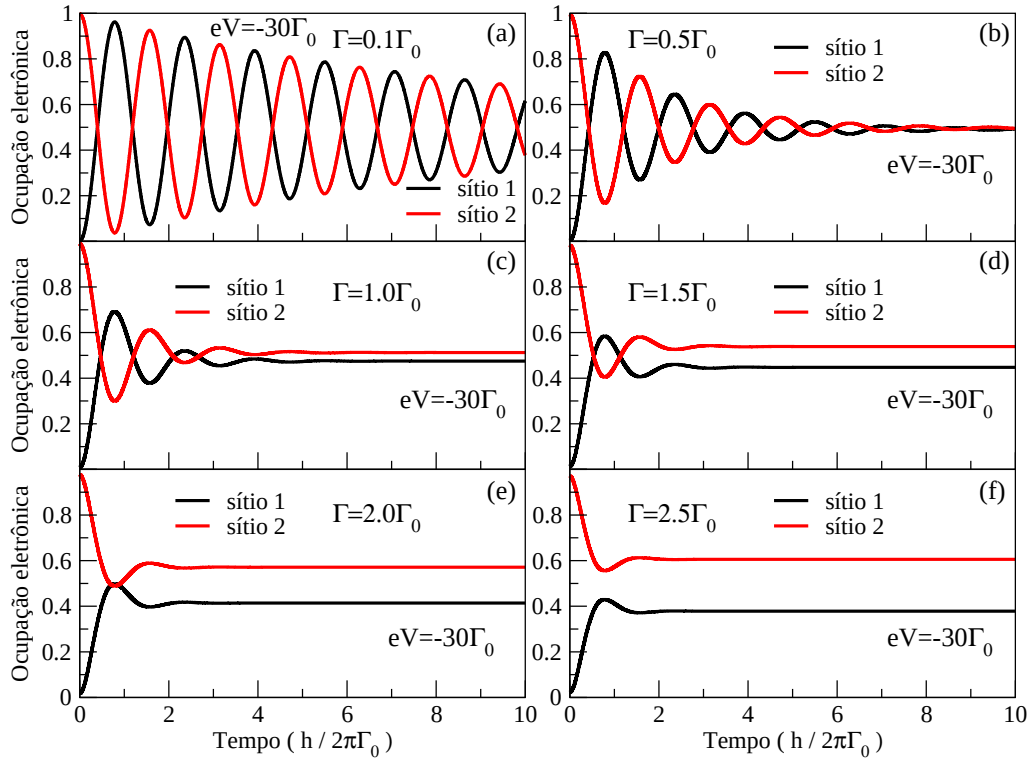


Figura 12: Ocupação eletrônica como função do tempo para diferentes valores de Γ (a)-(f). Notamos que o aumento na taxa de tunelamento causa um amortecimento nas oscilações de Rabi de um elétron entre os níveis ε_1 e ε_2 . Este efeito físico surge a partir do aumento na influência decoerente dos reservatórios, suprimindo a probabilidade de um portador sofrer *hoppings* sucessivos na molécula. Parâmetros: $\varepsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\varepsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = 30\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$.

Nas Figs. 12(a)-(f) mostramos a ocupação eletrônica dos sítios 1 e 2 como função do tempo na presença de reservatórios não-magnéticos. Os níveis possuem a mesma energia nesta configuração $\varepsilon_{01} = \varepsilon_{02} = 15\Gamma_0$ e o acoplamento túnel entre eles é fixo $V = 2\Gamma_0$. Exploramos a influência dos reservatórios na molécula variando a taxa de transmissão Γ afim de entender a resposta do sistema frente a tal mudança. Em princípio devemos entender o processo da entrada de um portador de carga no dispositivo. A injeção de carga no sistema ocorre do terminal da direita (D) para o nível 2. Em virtude do tunelamento, o portador que ocupe este nível é transmitido para o nível 1, logo retorna para o sítio 2 gerando oscilações entre os níveis. A presença dos eletrodos induz à perda de coerência dessas oscilações, visto que um elétron no nível 1 pode ser transmitido para o coletor. O painel da Fig. (12) mostra que o tempo de vida dessas oscilações coerentes decresce com o aumento da taxa de tunelamento Γ . Para uma taxa de transferência eletrônica baixa, tanto a injeção quanto a saída de carga no sistema é suprimida pois $\Gamma_E = \Gamma_D = \Gamma$ são iguais. Portanto, um elétron na estrutura molecular permanece oscilando por mais tempo. Um fato importante que pode ser observado é a concordância dos resultados

em ambos os regimes estudados, estacionário e o transiente. A Fig. 8(c) apresenta a mesma taxa de tunelamento utilizada na Fig. (9). A ocupação eletrônica em função do tempo pode ser encaixada no regime estacionário quando fazemos a análise para tempos longos, quando o sistema já está relaxado. Assim, observamos que após o transiente, num tempo posterior a $T = 8\hbar/\Gamma_0$ a ocupação eletrônica de ambos os níveis convergem para os mesmos valores apresentados na Fig. (9) em $eV = -30\Gamma_0$.

Nas Figs. 13(a)-(e) mostramos o comportamento das ocupações dos sítios 1 e 2 como função do tempo. Analisamos a população eletrônica dos níveis para alguns valores de tensão externa eV . Observamos que a probabilidade de um portador de carga desenvolver as oscilações de Rabi entre os níveis ε_1 e ε_2 decresce a medida que saímos do ponto onde ocorre a ressonância ($eV = -30\Gamma_0$). Este efeito surge a partir do desnível energético que os níveis adquirem para diferentes voltagens. Curiosamente, observamos que as oscilações de Rabi entre os níveis 1 e 2 possuem o mesmo comportamento tanto para $eV = -20\Gamma_0$ quanto para $eV = -40\Gamma_0$ [ver Figs. 13(a),(e)]. Calculando a diferença de energia $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ obtemos $\Delta\varepsilon = |\varepsilon_1 - \varepsilon_2| = 3.3\Gamma_0$ tanto para $eV = -20\Gamma_0$ quanto para $eV = -40\Gamma_0$. Como $\Delta\varepsilon$ é o mesmo para ambos os casos, a amplitude de transmissão permanece a mesma refletindo numa igualdade das oscilações de Rabi. Para $eV = -25\Gamma_0$ e $eV = -35\Gamma_0$ notamos o mesmo efeito, contudo $\Delta\varepsilon \approx 1.7\Gamma_0$, amplificando a transmissão entre os vizinhos. Essa diferença em energia resulta no aumento da probabilidade de um elétron oscilar entre os níveis. Por fim podemos notar que quando o sistema já está relaxado ($T > 8\hbar/\Gamma_0$), os resultados obtidos são os mesmos para o regime estacionário [compare Fig. (9)].

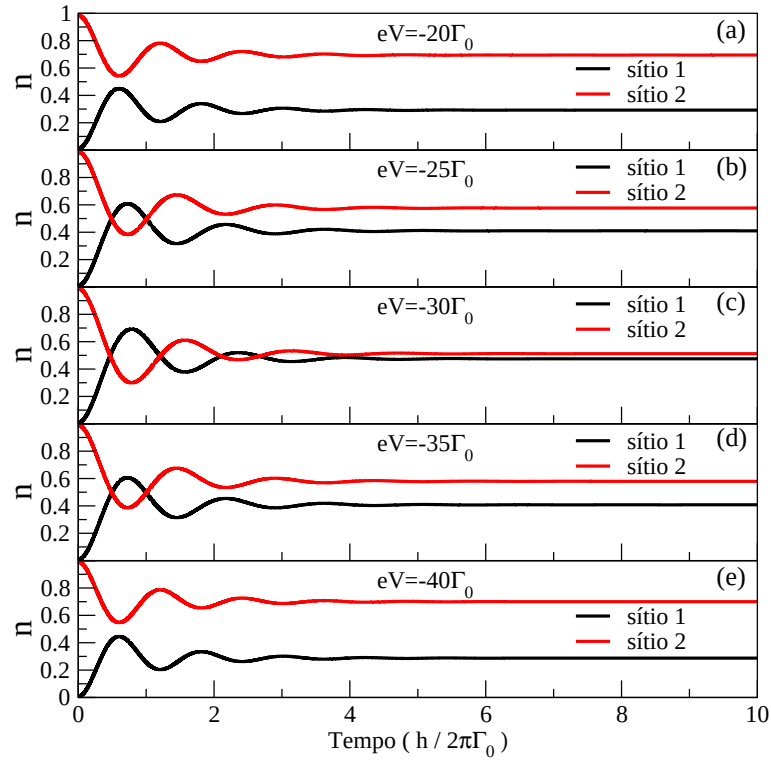


Figura 13: Ocupação eletrônica com função do tempo para diferentes valores de tensão (a)-(e). Para $eV = -30\Gamma_0$ a amplitude de probabilidade de um elétron oscilar entre os níveis é mais significativa comparada aos outros valores de eV . Este efeito deve-se ao alinhamento energético entre os sítios, favorecendo a transmissão. Com o sistema desalinhado (Ex: $eV = -25\Gamma_0$ e $eV = -35\Gamma_0$), o descompasso de energia dos níveis suprime a probabilidade de tunelamento. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$.

4.2.5 Fator de Fano - Frequências finitas

Nesta seção vamos examinar os resultados do espectro de *shot noise* em frequências finitas para a configuração apresentada na Fig. (4). Conforme dito na seção Introdução [1], o ruído analisado em frequências finitas nos permite obter informações intrínsecas da dinâmica do sistema.

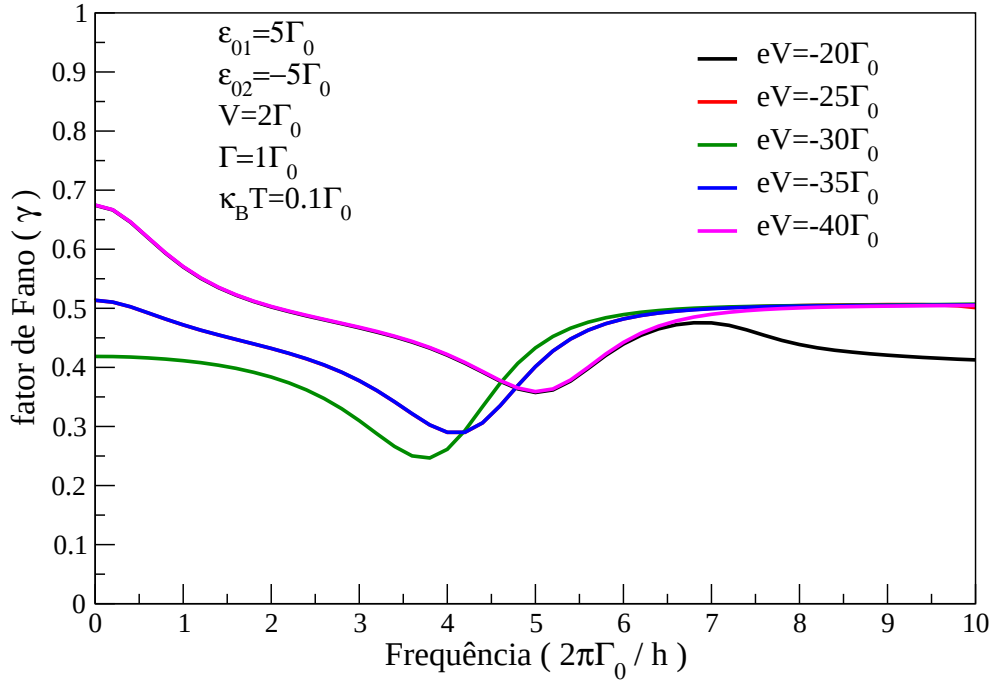


Figura 14: Espectro do *shot noise* para diferentes valores de tensão. Na ressonância ($eV = -30\Gamma_0$), o mínimo no espectro ocorre próximo da frequência de Rabi ($\omega = 4\Gamma_0/\hbar$). Este mínimo é mais pronunciado em comparação aos outros devido a maior probabilidade que um elétron possui de oscilar entre os níveis ϵ_1 e ϵ_2 . Quando o sistema está desalinhado (Ex: $eV = -25\Gamma_0$ e $eV = -35\Gamma_0$), a amplitude de probabilidade de ocorrer *hoppings* sucessivos na molécula diminui, com isso o pico no *shot noise* atinge valores maiores. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$.

Na Fig. 14 mostramos os resultados do espectro do *shot noise* como função da frequência para cinco valores de tensão externa. Para diferentes valores de eV obtemos informações importantes a respeito da dinâmica coerente do sistema tanto na ressonância ($eV = -30\Gamma_0$), quanto fora desta condição. Perceba que os valores analisados são simétricos com relação à ressonância [veja Fig. 11]. Notamos que os vales coincidem para os valores de $eV = -20\Gamma_0$ [curva preta] e $eV = -40\Gamma_0$ [curva magenta], como também para os valores de $eV = -25\Gamma_0$ [curva vermelha] e $eV = -35\Gamma_0$ [curva azul]. A injeção de um elétron com uma dada orientação de spin na molécula no regime ressonante permite sucessivos *hoppings* entre os níveis. As oscilações coerentes do elétron entre os níveis causa um bloqueio de Pauli no portador proveniente do eletrodo emissor (D), causando uma supressão no espectro do *shot noise*. O vale para $eV = -30\Gamma_0$ é o mais pronunciado dentre os outros. Os vales correspondem as oscilações de Rabi observadas na Fig. 12(c), em particular para $eV = -30\Gamma_0$ temos maiores amplitudes de oscilação, o que estão diretamente relacionadas ao mínimo mais pronunciado. Adicionalmente, percebemos que este mínimo se localiza próximo de $\omega = 4\Gamma_0/\hbar$, ou seja, duas vezes o parâmetro de hopping $V = 2\Gamma_0$ que acopla os níveis. Este efeito já observado na literatura

(50) traz consigo um reforço de nossos resultados. Observamos que o mínimo correspondente à frequência de Rabi não se localiza exatamente em $\omega = 4\Gamma_0/\hbar$. Este efeito é devido a influência dos reservatórios. No próximo resultado, analisamos o regime onde $V/\Gamma \ll 1$ e verificamos esta localização do mínimo em torno da frequência de Rabi. Observamos em seguida que os outros vales também correspondem às oscilações intrínsecas do sistema, contudo perdem sua amplitude de probabilidade mais rapidamente, localizando-se acima da frequência de Rabi (ressonância) [ver Figs. 13(a)-(d)]. Do ponto de vista físico, as oscilações de Rabi possuem maior amplitude na ressonância pois o sistema está alinhado, favorecendo o tunelamento ressonante entre os vizinhos. Portanto um determinado portador de carga possui maior probabilidade de oscilar pela molécula até ser absorvido pelo coletor. Já para o caso onde os níveis estão desemparelhados, ocorre um amortecimento mais efetivo das oscilações, suprimindo a probabilidade de transmissão.

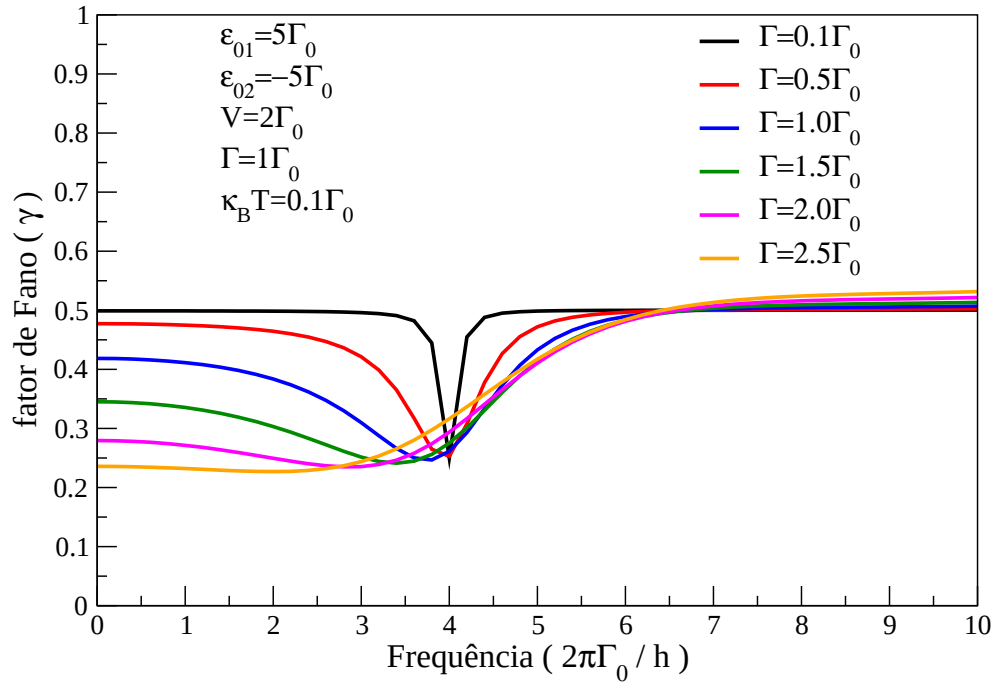


Figura 15: Espectro do *shot noise* variando a taxa de tunelamento Γ . A largura observada na supressão do espectro sofre um aumento com Γ , alterando o tempo de vida de um elétron oscilando na molécula. O tunelamento incoerente amplifica a probabilidade de um portador ser absorvido pelo sorvedouro, diminuindo o tempo de oscilação no sistema. Parâmetros: $\epsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\epsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = 30\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$.

Na Fig. 15 estudamos o comportamento do espectro do *shot noise* como função da frequên-

cia. Variamos as taxas de transferência eletrônica Γ para a molécula afim de entender a influência dos reservatórios no tempo de vida de um elétron oscilando entre os níveis ε_1 e ε_2 . Estudamos este efeito no ponto onde ocorre a ressonância ($eV = -30\Gamma_0$). Pode-se observar que a largura da supressão no espectro aumenta com Γ . O efeito do alargamento das curvas surge como resposta ao tempo de vida do elétron na molécula. O aumento de Γ suprime a coerência das oscilações de Rabi [ver Fig. 12]. A decoerência proveniente da influência cada vez mais significativa do reservatório impede que os elétrons desenvolvam as oscilações por um intervalo de tempo maior. Justificamos este resultado observando que na [Fig. 12] o amortecimento na ocupação dos sítios é mais pronunciada quando a taxa de tunelamento para a estrutura molecular se torna alta. Podemos também analisar o *shot noise* para frequência nula $\omega = 0$. Em $\Gamma = 1\Gamma_0$ (curva azul), temos a mesma taxa de tunelamento observado na Fig. (11), analisada no regime estacionário. Verificamos que ambos os resultados convergem em torno de 0.42. Continuando em $\omega = 0$, observamos que o valor do *shot noise* varia com a mudança de Γ , tendo um valor mínimo associado a $\Gamma = 2.0\Gamma_0$ e máximo em $\Gamma = 0.1\Gamma_0$. Esta mudança é explicada pela variação da injeção de carga e spin no sistema. Para uma taxa de tunelamento baixa, a quantidade de portadores de carga no sistema é reduzida, tornando pouco significativas as correlações de spin. Por consequência o fator de Fano atinge valores mais altos. Já para o caso onde a injeção de carga na molécula é alta, o bloqueio de Pauli se torna mais intenso suprimindo o espectro do *shot noise*.

4.2.6 Eletrodos Ferromagnéticos

Vamos agora estudar o comportamento da corrente de tunelamento na estrutura molecular [ver Fig. 4] utilizando eletrodos ferromagnéticos. A presença do magnetismo nos eletrodos pode ser descrita utilizando as taxas de transferência eletrônica dependentes de spin Γ_σ^η , dadas por (65):

$$\Gamma_\sigma^E = \Gamma_0^E [1 + (-1)^{\delta_{\sigma\downarrow}} p_E], \quad (4.1)$$

e

$$\Gamma_\sigma^D = \Gamma_0^D [1 \pm (-1)^{\delta_{\sigma\downarrow}} p_D], \quad (4.2)$$

onde E (D) índice para o reservatório da esquerda (direita). Os parâmetros Γ_0^E e Γ_0^D fornecem as intensidades de acoplamento entre os sítios e os eletrodos. Para o caso em estudo, Γ^E se acopla ao nível 1 enquanto Γ^D ao nível 2. A polarização dos eletrodos são descritas pelos parâmetros p_E e p_D . Os sinais $\pm$ na equação (4.2) correspondem ao tipo de alinhamento magnético paralelo (+) e antiparalelo (-) da fonte e do sorvedouro. Para melhorar o entendimento vamos

verificar alguns exemplos. Para a configuração paralela temos:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\sigma}^E &= \Gamma_0^E [1 + (-1)^{\delta_{\sigma\downarrow}} p_E], \\ \Gamma_{\sigma}^D &= \Gamma_0^D [1 + (-1)^{\delta_{\sigma\downarrow}} p_D].\end{aligned}\tag{4.3}$$

Basta agora analisarmos as componentes de spin up ($\uparrow$) e down ($\downarrow$) em separado. Para spin $\uparrow$ o fator $(-1)^{\delta_{\sigma\downarrow}}$ possui valor +1, portanto

$$\begin{aligned}\Gamma_{\uparrow}^E &= \Gamma_0^E [1 + p_E], \\ \Gamma_{\uparrow}^D &= \Gamma_0^D [1 + p_D].\end{aligned}\tag{4.4}$$

No entanto, para spin $\downarrow$ o fator $(-1)^{\delta_{\sigma\downarrow}}$ possui valor -1, nos fornecendo

$$\begin{aligned}\Gamma_{\downarrow}^E &= \Gamma_0^E [1 - p_E], \\ \Gamma_{\downarrow}^D &= \Gamma_0^D [1 - p_D].\end{aligned}\tag{4.5}$$

Podemos observar que para $p_E = 1$ teremos $\Gamma_{\uparrow}^E = 2\Gamma_0^E$ e $\Gamma_{\downarrow}^E = 0$, ou seja, o terminal da esquerda fica 100% polarizado para esta componente de spin. Agora para o caso em que $p_D = 1$, temos que $\Gamma_{\uparrow}^D = 2\Gamma_0^D$ e $\Gamma_{\downarrow}^D = 0$, assim o eletrodo da direita fica 100% para spin $\uparrow$. Para finalizar, nos resta observar a configuração antiparalela. Utilizando o sinal de menos (-) na Eq. (4.2), ficamos com

$$\Gamma_{\sigma}^E = \Gamma_0^E [1 + (-1)^{\delta_{\sigma\downarrow}} p_E],\tag{4.6}$$

e

$$\Gamma_{\sigma}^D = \Gamma_0^D [1 - (-1)^{\delta_{\sigma\downarrow}} p_D].\tag{4.7}$$

Procedendo a análise conforme realizado anteriormente, verificamos para as componentes $\uparrow$ e $\downarrow$ as seguintes equações:

$$\begin{aligned}\Gamma_{\uparrow}^E &= \Gamma_0^E [1 + p_E], \\ \Gamma_{\uparrow}^D &= \Gamma_0^D [1 - p_D],\end{aligned}\tag{4.8}$$

e

$$\begin{aligned}\Gamma_{\downarrow}^E &= \Gamma_0^E [1 - p_E], \\ \Gamma_{\downarrow}^D &= \Gamma_0^D [1 + p_D].\end{aligned}\tag{4.9}$$

Para o caso onde $p_E = 1$, recaímos no caso onde o eletrodo da esquerda está totalmente polarizado com spin $\uparrow$. Entretanto, para $p_D = 1$ temos $\Gamma_{\downarrow}^D = 2\Gamma_0^D$ e $\Gamma_{\uparrow}^D = 0$, o terminal da direita 100% polarizado com população de spin $\downarrow$. Observamos que para ambas configurações paralela

(antiparalela), quando fixamos $p_E = 1$, o reservatório (E) tornou-se majoritariamente populado por spin up. No entanto, ao fixarmos $p_D = 1$ ocorreu uma inversão na população majoritária se spin up (down) do eletrodo da direita (D). Isto é verdade pois assumimos na Eqs. (4.1) e (4.2) que a magnetização do terminal da esquerda é fixa, diferentemente da magnetização do terminal da direita que possui uma magnetização variável entre $\uparrow$ e $\downarrow$. A seguir aplicamos essa teoria dependente de spin para estudar o comportamento da ocupação eletrônica em função da tensão externa eV .

4.2.7 Ocupação eletrônica - Eletrodos Ferromagnéticos - Regime Estacionário

Nas Figs. 16(a)-(d) apresentamos os resultados para a ocupação eletrônica resolvida em spin como função da tensão na presença de eletrodos ferromagnéticos. Estudamos o comportamento da população de spin dos níveis ε_1 e ε_2 para os dois tipos de alinhamento magnético; paralelo e antiparalelo.

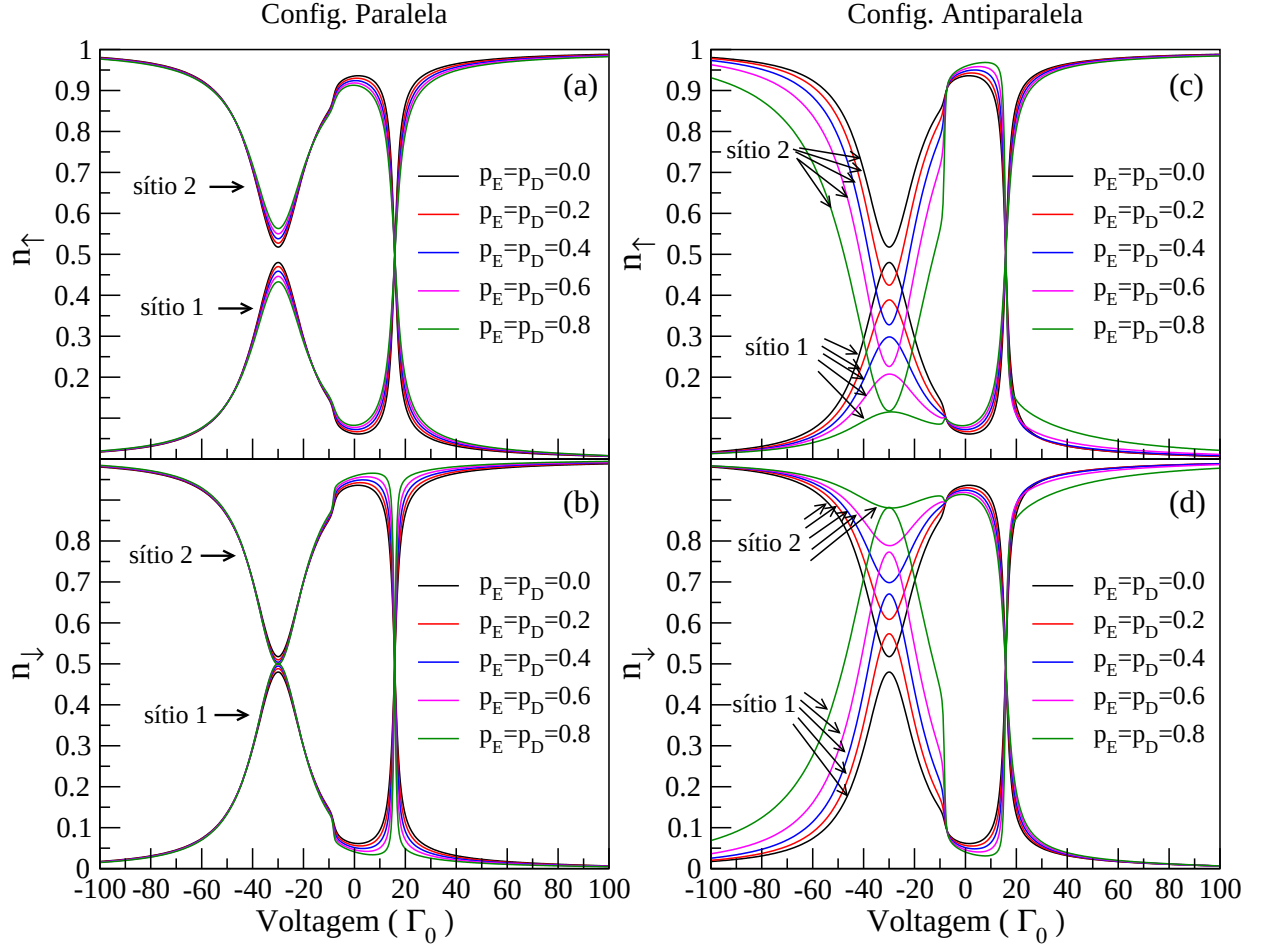


Figura 16: Ocupação eletrônica dos níveis ε_1 e ε_2 como função da tensão externa e na presença de reservatório ferromagnéticos. Analisamos o alinhamento paralelo (a)-(b) e antiparalelo (c)-(d) dois terminais. Para o caso paralelo, a ocupação de spin $\uparrow$ de ambos os sítios se distanciam com o aumento na polarização, entretanto a ocupação de spin $\downarrow$ se aproxima com o aumento de p . No caso antiparalelo a ocupação para a componente up tanto do sítio 1 quanto do sítio 2 decresce a medida que a polarização dos terminais aumenta. Já para a componente down a ocupação adquire um aumento significativo em ambos os níveis com o aumento de p . Parâmetros: $\varepsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\varepsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$.

Começamos a análise da configuração paralela [Figs. 16(a)-(b)]. Fixaremos o estudo no ponto onde ocorre a ressonância entre os sítios, i.e., $eV = -30\Gamma_0$. Devemos nos recordar que o eletrodo da esquerda se acopla ao sítio 1 e o eletrodo da direita ao sítio 2 [conforme Fig. (4)]. Portanto a mudança na polarização ocasiona efeitos sobre o acoplamento dos níveis com os terminais. Para a Fig. 16(a) consideramos a componente de spin $\uparrow$. Pode-se observar que o aumento na polarização distancia as curvas de ocupação dos níveis 1 e 2, tornando máxima para $p_E = p_D = 0.8$. O aumento de p intensifica o acoplamento dos níveis com os reservatórios, portanto a injeção de carga com spin up aumenta em detrimento à de spin down. Devemos nos lembrar que tanto a entrada quanto a saída de portadores com spin $\uparrow$ é amplificada, pois

$\Gamma_{\uparrow}^E = \Gamma_{\uparrow}^D$ (ver Equação 4.4). O afastamento das curvas de população de spin deve-se ao fato do nível 2 estar conectado à fonte e o nível 1 ao sorvedouro. Um elétron com spin $\uparrow$ proveniente do eletrodo da esquerda, ocupa o sítio 2 e sofre transmissão ao sítio 1, podendo sofrer diversos "hoppings" entre os níveis 1 e 2, desenvolvendo assim oscilações de Rabi na molécula. Essas oscilações são amortecidas no tempo fazendo com que este spin seja absorvido para o reservatório coletor. Em média a ocupação do sítio 2 tende ser maior que a do sítio 1, pois enquanto 2 conecta-se à fonte de carga e spin, o sítio 1 conecta-se ao sorvedouro. A componente de spin $\downarrow$ é mostrada na Fig. 16(b). Podemos observar o efeito contrário ao apresentando anteriormente, as curvas se aproximam frente ao aumento da polarização dos eletrodos. A Eq. (4.5) nos mostra que os parâmetros de acoplamento $\Gamma_{\downarrow}^E$ e $\Gamma_{\downarrow}^D$ diminuem com o aumento de p . Este efeito suprime a intensidade do acoplamento dos níveis ε_1 e ε_2 com os reservatórios. Para o caso cuja polarização atinge o valor de $p_L = p_R = 0.8$ a conexão dos níveis com os eletrodos se torna mínima e observamos que as curvas de ocupação dos sítios 1 e 2 convergem para o valor 0.5. Para este valor de polarização a influência dos reservatórios é praticamente nula, com isso as oscilações coerentes do elétron com spin down na molécula possui um maior tempo de vida. Este caso particular onde a presença do reservatório é mínima, possui uma estreita relação com um sistema de dois níveis submetido a uma perturbação dependente do tempo. Para este sistema, o elétron desenvolve as oscilações coerentes em torno dos níveis com uma probabilidade de transição proporcional a $\sin^2[\omega t]$, onde ω é a frequência de Rabi. A média no tempo da ocupação eletrônica destes níveis assume valor 0.5. O nosso caso em estudo possui a mesma interpretação física, a entrada de um elétron com orientação de spin $\downarrow$ na molécula indica a permanência do mesmo por um instante de tempo longo, e por consequência o valor da população de spin dos níveis atinge 0.5.

Para as Figs. 16(c)-(d) observamos a ocupação eletrônica dos níveis ε_1 e ε_2 para o alinhamento antiparalelo dos terminais. Observamos que para spin $\uparrow$ [Fig. 16(c)], à medida que aumentamos a polarização dos eletrodos ferromagnéticos acontece um efeito importante sobre os níveis. A intensidade do acoplamento do terminal (D) com nível 2 diminui, enquanto aumenta o acoplamento do nível 1 com o terminal (E). A taxa de entrada e saída dos níveis é outro ponto importante a ser discutido para entendermos as curvas apresentadas na Fig. (16). Para o sítio 2 a injeção de carga com spin $\uparrow$ é cada vez mais suprimida com o aumento da polarização. Por outro lado, o hopping $V = 2\Gamma_0$ (fixo) favorece a transmissão para o sítio vizinho, tornando sua ocupação cada vez menor para essa componente de spin. Este efeito é o responsável pela ocupação de spin $\uparrow$ do nível 2 decair para valores em torno de 0.1 para $p_E = p_D = 0.8$, conforme observado no painel. O mesmo pode ser observado para o sítio 1, já que o seu acoplamento com o reservatório aumenta com o aumento de p , facilitando a saída de elétrons com spin $\uparrow$ para o

sorvedouro (E). Assim notamos que a ocupação do nível 1 para elétrons com spin up mantém-se baixa, também próxima de 0.1. Para a componente de spin $\downarrow$ a situação se modifica, ocorrendo um deslocamento rígido da ocupação para valores próximos de 0.9. O motivo e sua respectiva explicação para o aumento populacional dos níveis ε_1 e ε_2 [Fig. 16(d)] se assenta no fluxo de entrada e saída de portadores de carga com spin down dos sítios. O aumento na polarização do eletrodo da direita ocasiona uma amplificação na entrada de elétrons com spin $\downarrow$ no sítio 2, visto que $\Gamma_{\uparrow}^D$ aumenta com p_D . Ocupando este nível, o portador é transmitido ao nível 1, podendo retornar e apresentar oscilações coerentes. Essas oscilações coerentes possuem maior tempo de vida quando a influência do eletrodo coletor for pequena. O que estamos observando na Fig. 16(d) é justamente isso, a influência do sorvedouro diminuindo com o aumento da polarização implicando em oscilações coerentes em torno dos níveis por um tempo maior. A permanência dessa coerência associada ao aumento de p se deve à supressão da largura de linha do nível ε_1 , impedindo a saída dos portadores de carga da estrutura molecular. Portanto, um elétron com spin $\downarrow$ neste regime de alinhamento permanece por mais tempo na molécula, o que pode ser observado no gráfico.

4.2.8 Corrente elétrica - Eletrodos Ferromagnéticos - Regime Estacionário

Nas Figs. 17(a)-(d) analisamos o comportamento da corrente elétrica em função da tensão externa na presença de eletrodos ferromagnéticos. Variamos a polarização dos terminais conforme indicado na figura. Para a configuração paralela [Figs. 17(a)-(b)], observamos que o aumento na polarização provocou um aumento na corrente túnel para spin $\uparrow$ e uma supressão para spin $\downarrow$. O acréscimo observado em $I_{\uparrow}$ se deve ao alargamento dos níveis ε_1 e ε_2 com os eletrodos. Este alargamento está relacionado ao aumento do parâmetro dependente de spin $\Gamma_{\uparrow(\downarrow)}^E = \Gamma_0^E[1 + (-)p_E]$ e $\Gamma_{\uparrow(\downarrow)}^D = \Gamma_0^D[1 + (-)p_D]$. Com o aumento de p_E e p_D , ocorre uma maior (menor) de cargas com spin $\uparrow$ ($\downarrow$) devido o aumento (diminuição) da taxa de transmissão, conforme se verifica através das Eqs. (4.4)-(4.5).

Para a configuração antiparalela [Figs. 17(c)-(d)] a corrente túnel apresenta o mesmo comportamento para as duas componentes de spin up $\uparrow$ e down $\downarrow$. Notamos no painel (c), que a corrente de spin $\uparrow$ diminui com o aumento de p . Este efeito está relacionado à diminuição da taxa de transmissão dependente de spin $\Gamma_{\uparrow}^D$ com nível ε_2 , conforme Eq. (4.8). Analogamente,

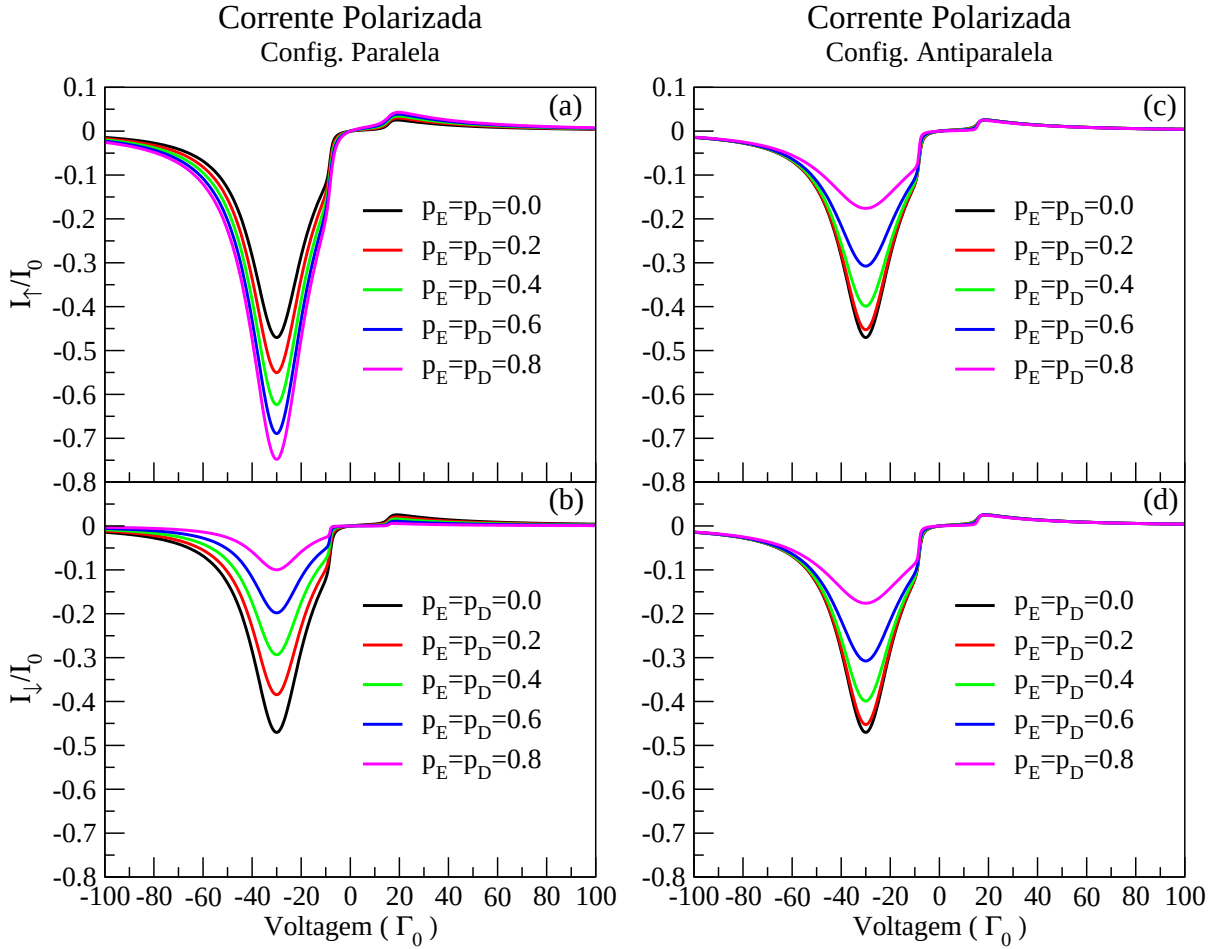


Figura 17: Corrente polarizada como função da tensão. (a)-(b) Configuração paralela e (b)-(c) configuração antiparalela. Para o alinhamento paralelo dos terminais, a corrente de spin $\uparrow$ aumenta com a polarização em virtude da intensificação do acoplamento dos níveis com os eletrodos. No entanto o fluxo de spin $\downarrow$ diminui com o aumento de p pois ocorre uma diminuição das taxas de tunelamento $\Gamma_{\downarrow}^{E(D)}$. Na configuração antiparalela a corrente túnel apresenta o mesmo comportamento para as duas componentes de spin up ($\uparrow$) e down ($\downarrow$), haja visto que as mudanças nas taxas de transmissão ocorrem de forma análoga em ambos os casos. Parâmetros: $\varepsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\varepsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$.

ocorre uma supressão da taxa $\Gamma_{\downarrow}^E$ com o nível ε_1 para a componente de spin $\downarrow$ (ver Eq. 4.9). Ambos os efeitos diminuem do mesmo modo o fluxo de spin no dispositivo, resultando em curvas de corrente iguais.

4.2.9 Ocupação eletrônica - Eletrodos Ferromagnéticos - Regime Transiente

Afim de obter um maior entendimento a respeito do comportamento das oscilações que os elétrons praticam em torno dos níveis para o valor de tensão externa $eV = -30\Gamma_0$, apresentamos

nas Figs. 18(a)-(d) os resultados para a ocupação eletrônica resolvida em spin como função do tempo. Nesta configuração, os níveis possuem energias iguais $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 15\Gamma_0$. O acoplamento entre os vizinhos $V = 2\Gamma_0$ é mantido fixo para todos os valores de polarização utilizados.

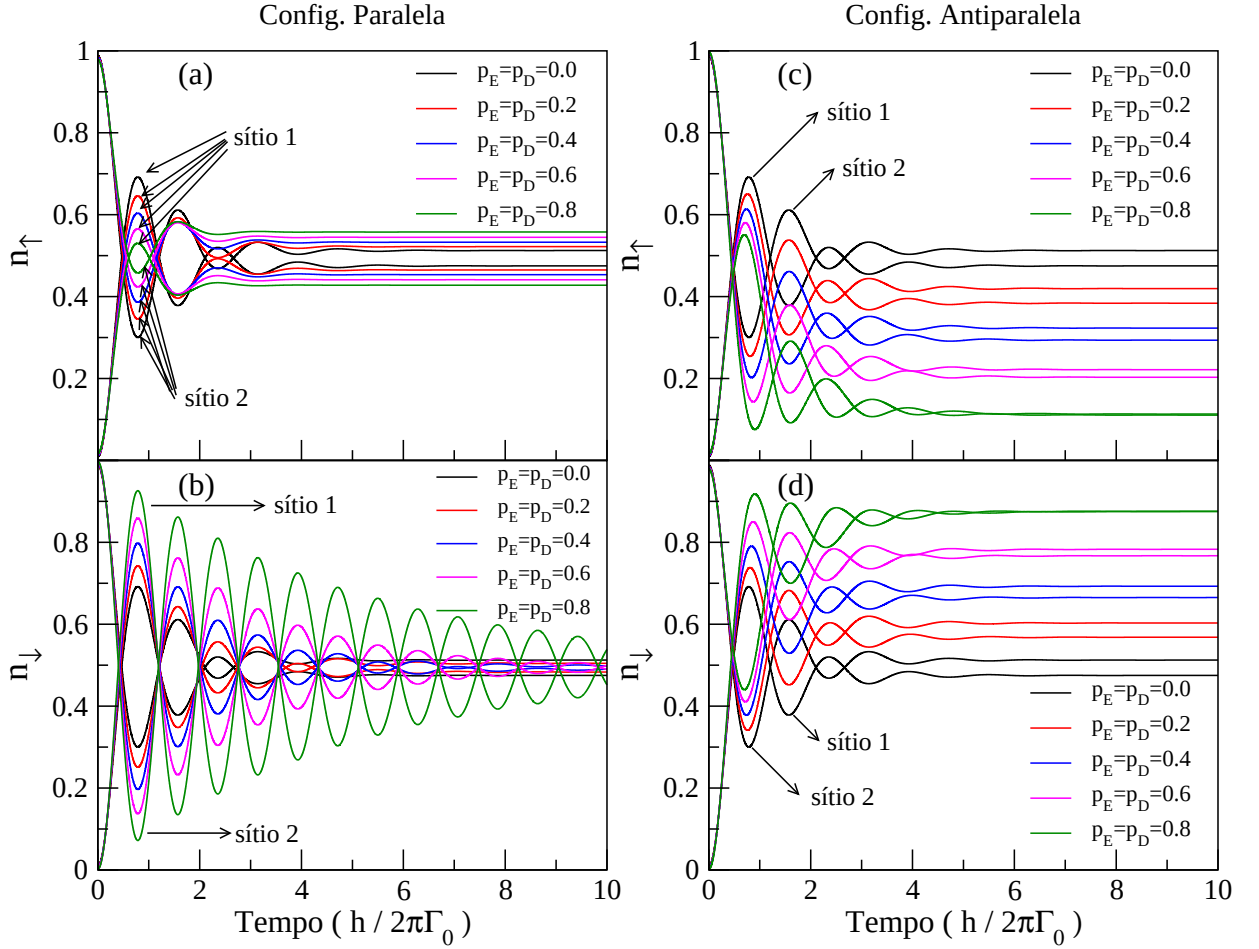


Figura 18: Ocupação eletrônica como função do tempo na presença de reservatórios ferromagnéticos. (a)-(b) Alinhamento paralelo e (c)-(d) alinhamento antiparalelo dos terminais. Para o caso paralelo, as oscilações da componente de spin $\uparrow$ do sítios 1 e do sítio 2 são amortecidas no tempo como o aumento na polarização dos eletrodos. As oscilações de spin $\downarrow$ entre os níveis são amplificadas no tempo, indicando que um elétron ($\downarrow$) permanece por mais tempo na molécula. Para o caso antiparalelo, a ocupação de spin $\uparrow$ é altamente amortecida no tempo, atingido valores pequenos de ocupação dos níveis 1 e 2. Entretanto as oscilações de spin $\downarrow$ de ambos os níveis atingem valores maiores com o aumentam da polarização, amplificando a probabilidade de ser encontrada na molécula. Parâmetros: $\varepsilon_{01} = 5\Gamma_0$, $\varepsilon_{02} = -5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = 30\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.1\Gamma_0$.

Primeiramente vamos analisar os resultados para a configuração paralela [Figs. 18(a)-(b)]. Po-

demus observar que para a componente $\uparrow$, as ocupações eletrônicas dos níveis ε_1 e ε_2 possuem uma oscilação amortecida em função do tempo. O aumento da polarização p dos terminais leva a maiores taxas de tunelamento para spin $\uparrow$ ($\Gamma_{\uparrow}^E$ e $\Gamma_{\uparrow}^D$). Como consequência desse processo de tunelamento incoerente, as oscilações quânticas tendem a amortecer mais rapidamente. Do ponto de vista dinâmico, o aumento na polarização traduz numa injeção e saída de elétrons com spin $\uparrow$ mais rápida no sistema. Isso faz com que as oscilações percam amplitude mais rapidamente, haja visto que o tempo de vida do portador na molécula é suprimido. Podemos ratificar nossos resultados no regime transiente, comparando-os para tempos longos ($T > 8\hbar/\Gamma_0$) com o regime estacionário. No regime estacionário, em $eV = -30\Gamma_0$ [ver Fig. (16)], o aumento na polarização dos terminais refletia num distanciamento das curvas de ocupação para spin $\uparrow$ dos níveis 1 e 2. Os valores atingidos na Fig. 18(a) convergem para os mesmos apresentados na Fig. 16(a). Para a componente $\downarrow$ observamos o efeito oposto, ou seja, as oscilações coerentes dos níveis adquirem um amortecimento menor com o aumento na polarização p [ver Fig. 18(b)]. Isso se deve à diminuição de $\Gamma_{\downarrow}^E$ e $\Gamma_{\downarrow}^D$ a medida que p aumenta. A diminuição das taxas suprime a entrada de elétrons com spin $\downarrow$ na molécula, com isso as oscilações coerentes perduram por mais tempo. No regime transiente, podemos também observar que a ocupação para spin down de ambos os sítios atingem o valor 0.5 para tempos longos. Este valor também é encontrado no regime estacionário Fig. 16(b).

Vamos analisar agora o comportamento da ocupação dos portadores no alinhamento antiparalelo [Figs. 18(c)-(d)]. Podemos observar que as oscilações dos níveis 1 e 2 para a componente de spin up é altamente influenciada pela intensificação na polarização dos eletrodos ferromagnéticos. Para o caso de polarização máxima $p_E = p_D = 0.8$, as oscilações da ocupação do sítio 2 sofre um amortecimento mais forte, oscilando em torno de 0.1. Do ponto de vista dinâmico, este nível começa ocupado por um elétron ($\uparrow$), sofre uma transmissão para o nível 1 e adquire uma probabilidade pequena de retornar e oscilar pela molécula. Este efeito é explicado pela supressão da taxa de transmissão do sítio 2 e pela alta influência do sorvedouro frente ao sítio 1, que amplifica a perda de coerência da oscilação de spin. O fato é que a perda de coerência aumenta a possibilidade do spin ser absorvido pelo reservatório coletor, tornando sua amplitude de probabilidade de ser encontrado no dispositivo pequena, em torno de 0.1. Novamente podemos ressaltar a convergência dos nossos resultados observando que o regime transiente ($T > 8\hbar/\Gamma_0$) apresenta os mesmos valores de ocupação para spin $\uparrow$ que o regime estacionário [Compare Figs. 16(c) e 18(c)]. Para a componente de spin $\downarrow$ o efeito pode ser entendido analisando a dinâmica do nível 1. Observamos que sua ocupação é nula no instante de tempo inicial, sofre uma amplificação e pratica oscilações também decrescentes, porém em torno de 0.85. O aumento na polarização provoca uma injeção maior de spin down na molécula em virtude do

aumento da taxa nível 2 com o eletrodo (D). Já a taxa de transmissão do nível 1 diminui com o aumento da polarização do terminal (E), suprimindo a saída de elétrons com spin $\downarrow$ do dispositivo. Este efeito aumenta o tempo de vida do portador com spin down oscilando entre os níveis ε_1 e ε_2 . Os resultados obtidos no regime estacionário para essa componente de spin também foram encontrados no regime transiente ($T > 8\hbar/\Gamma_0$) [Compare Figs. 16(d) e 18(d)].

4.3 Transporte eletrônico em uma molécula artificial

4.3.1 Configuração linear

Nesta subseção apresentamos os resultados referentes à uma configuração linear de 10 sítios. Cada sítio contribui para o transporte com somente um nível. O acoplamento entre os sítios vizinhos é dado pelo parâmetro de hopping $V = 2\Gamma_0$. O sistema está acoplado a um reservatório eletrônico à esquerda (E) e também à direita (D). Para esta configuração, o primeiro sítio (1) está conectado na fonte (E) e o último sítio (10) ao sorvedouro, considerando $eV > 0$. As taxas de tunelamento eletrônico para a molécula $[\Gamma_{E\sigma}]_{11} = \Gamma_{E\sigma}$ e $[\Gamma_{D\sigma}]_{1010} = \Gamma_{D\sigma}$ possuem os mesmos valores $\Gamma_{E\sigma} = \Gamma_{D\sigma} = 1\Gamma_0$. Para a configuração linear dos sítios assumimos que a queda de tensão possui a forma $\eta_i = \frac{i}{N+1}$ onde N é o número total de sítios. Assim, a voltagem aplicada em cada sítio para essa configuração será: $\varepsilon_{1\sigma} = \varepsilon_{01} - \frac{1}{11}eV$, $\varepsilon_{2\sigma} = \varepsilon_{02} - \frac{2}{11}eV$, $\varepsilon_{3\sigma} = \varepsilon_{03} - \frac{3}{11}eV$, $\varepsilon_{4\sigma} = \varepsilon_{04} - \frac{4}{11}eV$, $\varepsilon_{5\sigma} = \varepsilon_{05} - \frac{5}{11}eV$, $\varepsilon_{6\sigma} = \varepsilon_{06} - \frac{6}{11}eV$, $\varepsilon_{7\sigma} = \varepsilon_{07} - \frac{7}{11}eV$, $\varepsilon_{8\sigma} = \varepsilon_{08} - \frac{8}{11}eV$, $\varepsilon_{9\sigma} = \varepsilon_{09} - \frac{9}{11}eV$, $\varepsilon_{10\sigma} = \varepsilon_{10} - \frac{10}{11}eV$ O sistema considerado é ilustrado abaixo:

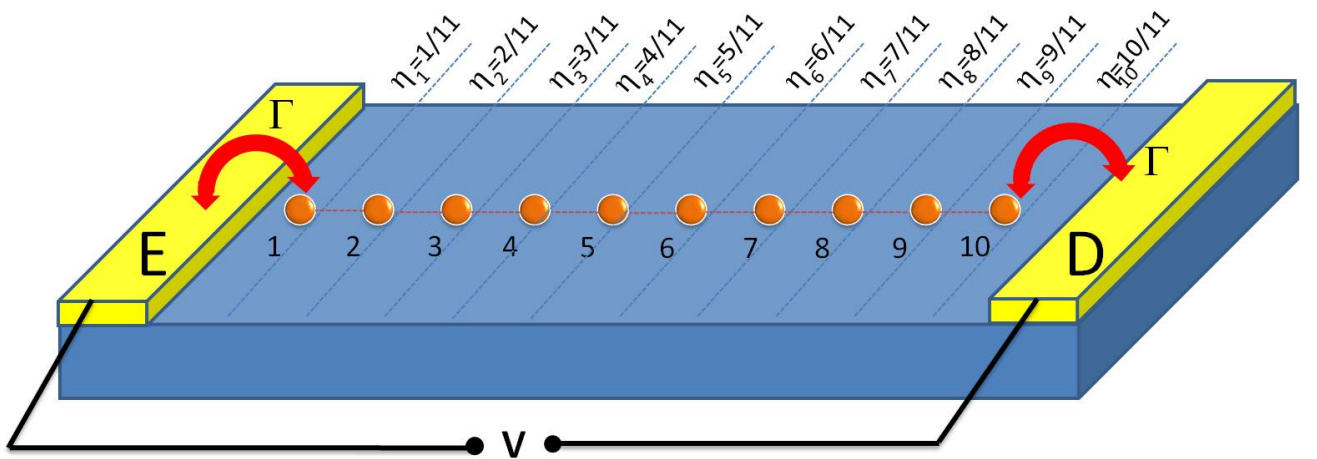


Figura 19: Sistema estudado. A estrutura molecular contida por 10 sítios, possui uma configuração linear e é anexada aos reservatórios eletrônicos da esquerda (E) e direita (D). O parâmetro η_i denota a tensão externa aplicada ao sistema. O acoplamento molecular Γ possui o mesmo valor para ambos os lados.

4.3.2 Coeficiente de Transmissão

Vamos começar a análise dos resultados apresentando o mapa bidimensional da transmissão $T_\sigma(\varepsilon)$, como função da tensão externa eV e da energia ε .

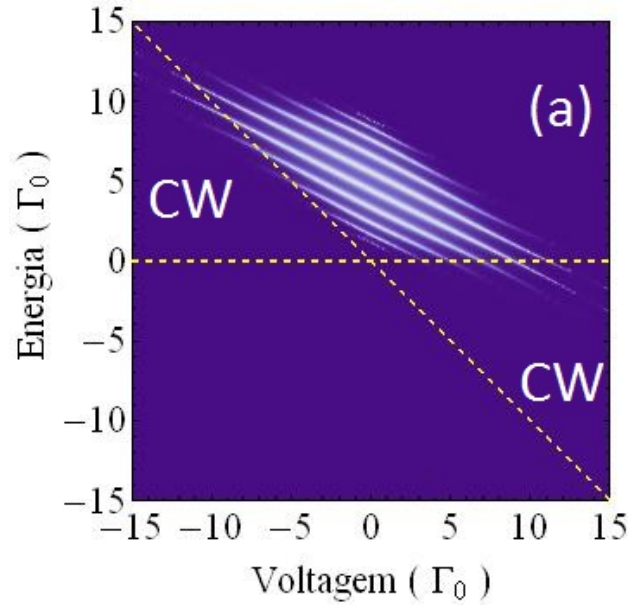


Figura 20: Gráfico do Coeficiente de Transmissão como função da tensão externa e da energia para a configuração linear. A linha horinzontal tracejada indica o potencial químico μ_E enquanto a linha tracejada disposta na diagonal representa μ_D . A janela de condução no plano energia-tensão externa é rotulada como CW(conduction window). A transmissão para este caso apresenta um perfil simétrico. Parâmetros: $\varepsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = -eV$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$.

A linha horinzontal tracejada indica o potencial químico da esquerda μ_E enquanto a linha tracejada disposta na diagonal representa μ_D . Notamos que μ_E é a nossa energia de referência. A janela de condução no plano energia-tensão externa é rotulada como CW (conduction window). Podemos observar que para a configuração analisada, os picos no coeficiente de transmissão possuem uma disposição simétrica quanto ao sinal de eV . Quando o sistema está numa tensão externa nula $eV = 0$ encontramos exatamente 10 picos no mapa, em virtude do *split* que os níveis possuem. As energias dos sítios $\varepsilon_{0i} = 5\Gamma_0$ com $i = 1, 2, \dots, 10$ são escolhidas de tal forma que no regime de baixa tensão, os níveis estão acima do nível de Fermi da fonte e do sorvedouro. Esta energia ε_{0i} pode ser alterada rigidamente utilizando-se uma tensão de porta V_g , que neste caso é nula ($V_g = 0$). Com o aumento da tensão externa, tanto para tensão direta quanto para reversa, os canais começam gradualmente a entrar na janela de condução, contribuindo para o transporte eletrônico. Quando ocorre o cruzamento dos níveis de energia com os potenciais químicos μ_E (ou μ_D) um pico no gráfico da corrente túnel é observado. Uma outra

informação importante a cerca da transmissão, está no fato de que com o aumento de tensão $|eV|$ os picos perdem amplitude. Isto é devido ao descompasso energético sofrido pelos níveis, tal que suprime o tunelamento ressonante e por consequência, o coeficiente de transmissão. Afim de estudar nas próximas seções estruturas moleculares que apresentam retificação elétrica, ou seja, estruturas na qual o transporte eletrônico é mais pronunciado para um determinado de valor de tensão ($eV > 0$ ou $eV < 0$), vamos enfatizar no mapa da transmissão a simetria dos canais de condução. Para isso, fixamos o valor da tensão em $eV = 7$ e em $eV = -7$.

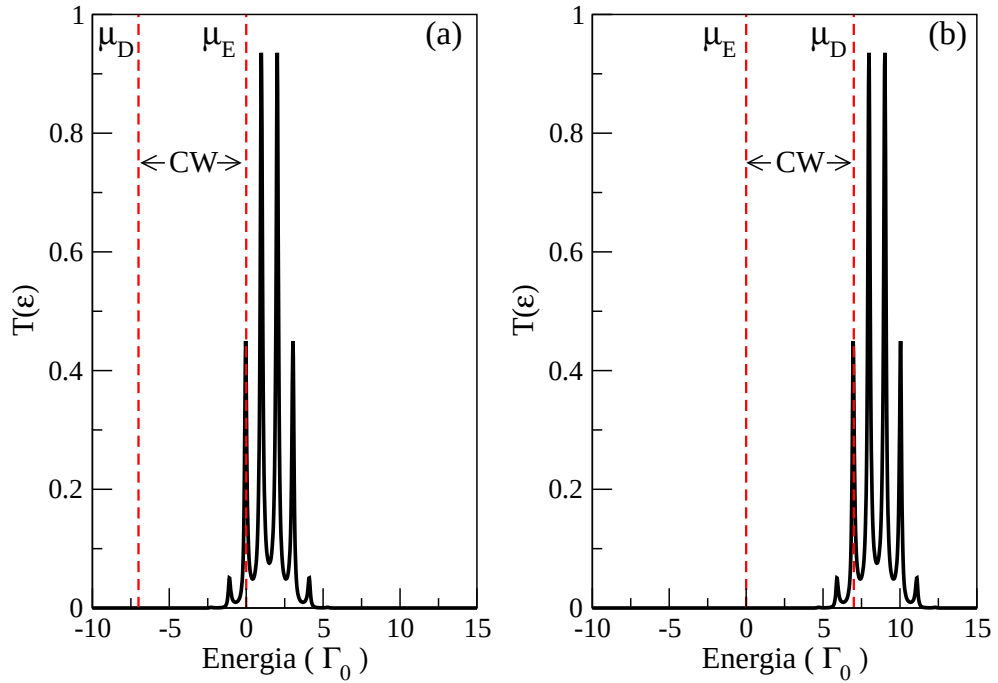


Figura 21: Coeficiente de transmissão em função da energia para uma tensão fixa. Os painéis (a)-(b) correspondem à configuração linear dos sítios. Apresentamos os resultados tanto para tensão positiva $eV > 0$ quanto para tensão negativa $eV < 0$. Para esta configuração, os picos na transmissão são igualmente distribuídos na janela de condução (CW) para ambas voltagens. Parâmetros: $\varepsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $eV = \pm 7\Gamma_0$, $\kappa_B T = 0.01\Gamma_0$.

As linhas verticais tracejadas indicam os potenciais químicos μ_E and μ_D , com $\mu_E = 0$ sendo a energia de referência. Podemos observar no painel [Figs. 21(a)-(b)] que o perfil do coeficiente de transmissão na janela de condução (CW) é o mesmo para tensão direta $eV > 0$ quanto para a reversa $eV < 0$. Em ambos os casos encontramos um canal com baixa amplitude de transmissão e um canal em ressonância com o reservatório μ_E ou μ_D , portanto tanto o número e a intensidade dos níveis dentro da CW são os mesmos. Adicionalmente, os picos de transmissão fora da

janela de condução não contribuem para o transporte. Notamos então que a simetria dos canais de transmissão com relação a tensão externa resulta tanto numa igualdade do número de níveis quanto na intensidade destes níveis dentro da CW, indicando um comportamento não retificador da estrutura molecular.

4.3.3 Corrente elétrica

Na Fig. 22 mostramos a corrente de tunelamento como função da tensão externa para a configuração linear (ver Fig. 19). Os picos surgem a medida que ocorrem os cruzamentos dos níveis de energia dos sítios com o nível de Fermi μ_E ou μ_D . Notamos características similares para $eV > 0$ e $eV < 0$, não ocorrendo retificação eletrônica, $I(V) = -I(-V)$. Este resultado está de pleno acordo com a [Fig. 20 (a)] haja visto que cada cruzamento dos canais de transmissão são refletidos em picos no gráfico $I \times V$. Curiosamente, após cada pico, a corrente é suprimida mesmo com o aumento da tensão, contrastando com o comportamento de materiais condutores ôhmicos, no qual o aumento da tensão está linearmente relacionada ao aumento da corrente (66). Este efeito é conhecido com resistência diferencial negativa (negative differential resistance - NDR). O motivo do aparecimento deste efeito na corrente elétrica é explicada a partir da relação da energia dos níveis ε_i com a tensão externa $|eV|$. O aumento de $|eV|$ traz consigo a dessintonia energética entre os níveis, diminuindo a probabilidade de tunelamento, logo supressão na corrente. Podemos observar que para valores altos de tensão $|eV|$ a corrente túnel tende a zero. Nesta configuração, a amplitude de transmissão é altamente suprimida devido ao desemparelhamento do níveis, resultando num fluxo de carga nulo pelo dispositivo molecular.

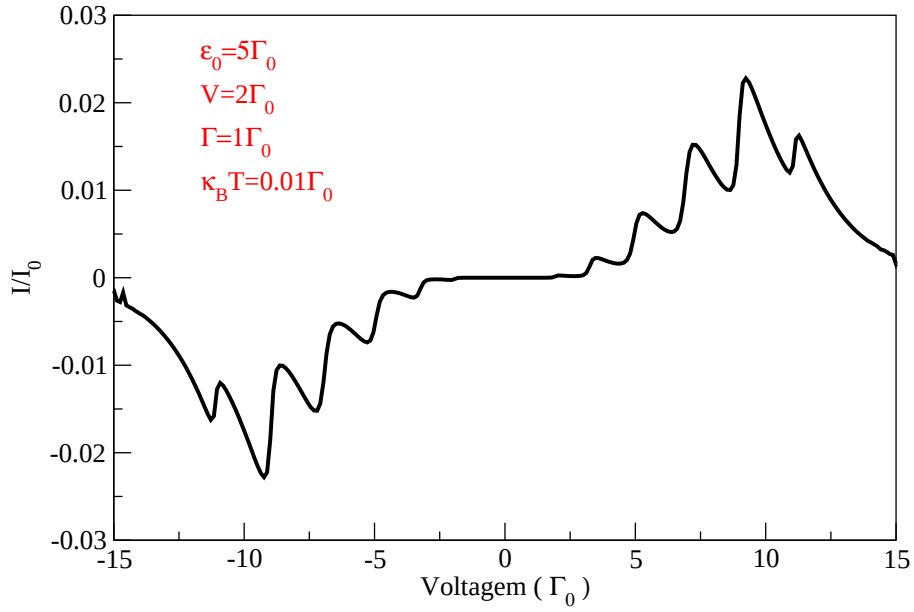


Figura 22: Gráfico da Corrente elétrica como função da tensão externa para a configuração linear. A corrente apresenta picos quando os canais de transmissão cruzam o potencial químico da fonte μ_E ou μ_D . O perfil do fluxo de carga é simétrico tanto para $eV > 0$ quanto para $eV < 0$, não apresentando retificação. Parâmetros: $\epsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$.

4.3.4 Fator de Fano

Uma outra análise importante a ser realizada a respeito do transporte eletrônico é o entendimento da correlação via spin do sistema, cujo fator de Fano(γ) desempenha papel fundamental. O gráfico do fator de Fano como função de eV para a configuração linear é mostrado abaixo.

Observamos na Fig. 23 uma simetria de supressões com relação ao sinal da tensão. Da mesma forma que os picos no gráfico de $I \times V$ surgem devido aos cruzamentos dos níveis dos sítios com os reservatórios, estes mesmos cruzamentos são responsáveis por suprimir o fator de Fano. Quando os canais de condução entram em ressonância com o nível de Fermi da fonte, a amplitude de probabilidade do tunelamento ressonante é amplificada. Os estados disponíveis na estrutura molecular são preenchidos, impedindo a ocupação de outro elétron com a mesma orientação espacial de spin, seguindo o Princípio de Exclusão de Pauli. Afim de proporcionar maior compreensão do resultado, podemos dizer simplificadaamente que o fator de Fano é proporcional à $(1 - T_\sigma(\epsilon))$, logo na ressonância temos uma supressão de γ pois $T_\sigma(\epsilon)$ está amplificado.

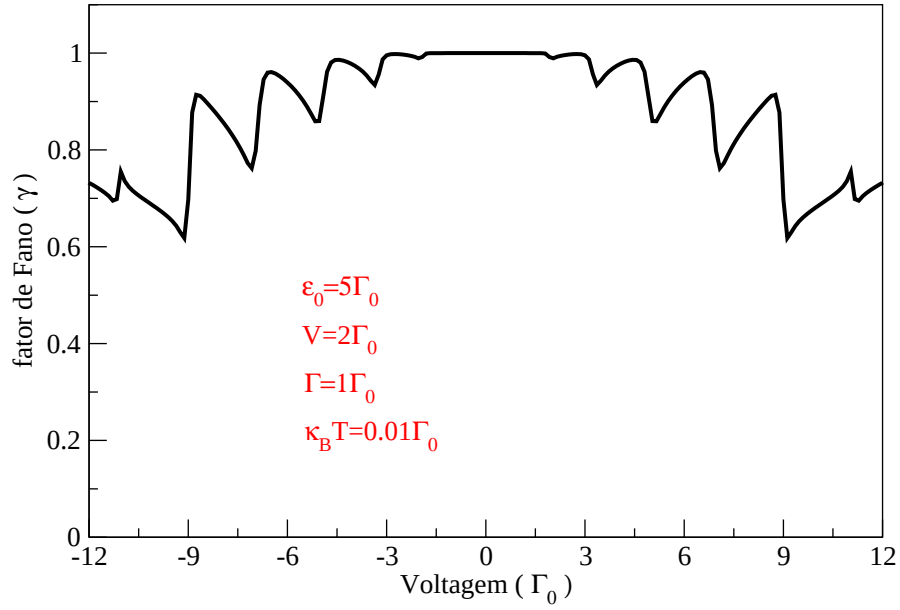


Figura 23: Gráfico do fator de Fano como função da tensão externa. O fator de Fano apresenta uma simetria com relação ao sinal da tensão, comportando-se da mesma forma para $eV > 0$ e $eV < 0$. As supressões presentes surgem a medida que ocorre a ressonância dos picos de transmissão com o nível de Fermi da fonte μ_E ou μ_D . Parâmetros: $\varepsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$.

4.3.5 Configuração desordenada

Nesta subseção apresentamos os resultados referentes ao estudo realizado sobre três tipos diferentes de configurações desordenadas. Em todas as configurações analisadas utilizamos 10 sítios, todos contribuindo com somente um único nível e acoplados entre si via hopping $V = 2\Gamma_0$. O primeiro sítio (1) está conectado na fonte e o último sítio (10) ao dreno eletrônico ($eV > 0$), ambas com a mesma taxa de transmissão $[\Gamma_{E\sigma}]_{11} = \Gamma_{E\sigma}$ e $[\Gamma_{D\sigma}]_{1010} = \Gamma_{D\sigma}$, com $\Gamma_{E\sigma} = \Gamma_{D\sigma} = 1\Gamma_0$. Afim de quantificar a mudança na geometria das configurações, definiremos uma densidade linear de sítios λ para as três distribuições estudadas. Este novo parâmetro nos oferece o número de sítios por unidade de comprimento ao longo da molécula. A unidade de comprimento é indicada por uma linha tracejada paralela, mostrada na figura abaixo. As energias dos sítios na ausência de tensão externa ε_{0i} possuem o valor $5\Gamma_0$. Adicionalmente, vamos exemplificar a queda de tensão ao longo da configuração desordenada (a): $\varepsilon_{1\sigma} = \varepsilon_{01} - \frac{1}{6}eV$, $\varepsilon_{2\sigma} = \varepsilon_{02} - \frac{2}{6}eV$, $\varepsilon_{3\sigma} = \varepsilon_{03} - \frac{2}{6}eV$, $\varepsilon_{4\sigma} = \varepsilon_{04} - \frac{3}{6}eV$, $\varepsilon_{5\sigma} = \varepsilon_{05} - \frac{3}{6}eV$, $\varepsilon_{6\sigma} = \varepsilon_{06} - \frac{3}{6}eV$, $\varepsilon_{7\sigma} = \varepsilon_{07} - \frac{4}{6}eV$, $\varepsilon_{8\sigma} = \varepsilon_{08} - \frac{4}{6}eV$, $\varepsilon_{9\sigma} = \varepsilon_{09} - \frac{5}{6}eV$, $\varepsilon_{10\sigma} = \varepsilon_{10} - \frac{5}{6}eV$

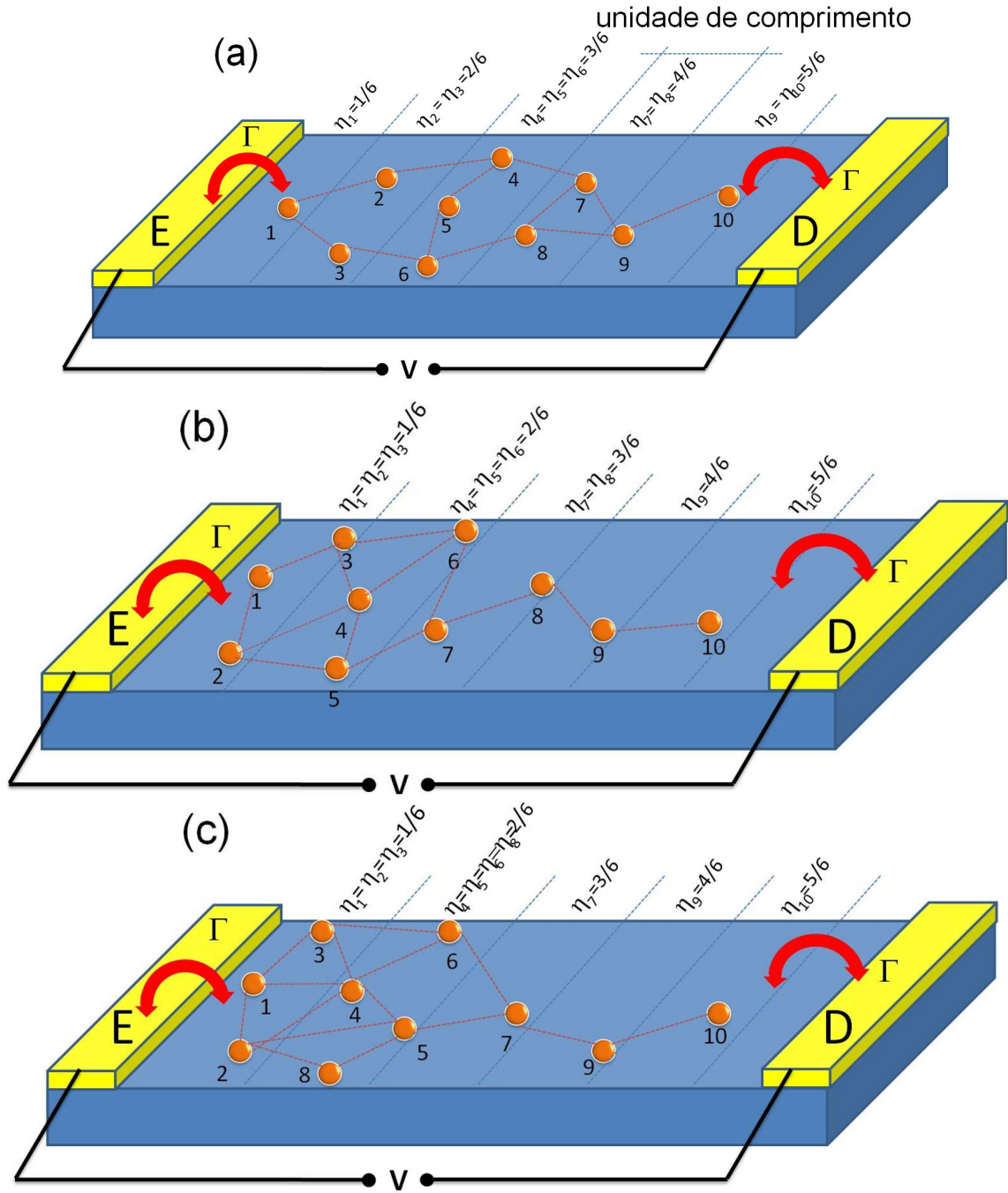


Figura 24: Esquema do sistema considerado neste estudo. A estrutura molecular é anexada ao reservatório da esquerda e da direita. Ilustramos três diferentes configurações desordenadas (a)-(c). Da estrutura (a) para a estrutura (c) a concentração de sítios aumentam com relação ao lado esquerdo do dispositivo. Este aumento gradual da concentração resulta numa amplificação das características de retificação elétrica. O parâmetro η_i denota a queda de tensão ao longo da molécula. O acoplamento molecular (Γ) é o mesmo tanto para o emissor quanto para o coletor.

Seguindo a mesma ordem de raciocínio utilizado na apresentação dos resultados para a configuração linear, trataremos agora do mapa bidimensional do coeficiente de transmissão

$T_{\sigma}(\varepsilon)$ para as três configurações desordenadas. As Figs. 25(a)-(c) mostram que o coeficiente de transmissão perde sua simetria com relação ao padrão observado na geometria linear. A mudança no mapa da transmissão possui estreita relação com a mudança nos acoplamentos via hopping V que os sítios possuem na estrutura molecular. Como o esquema realizado tem por intenção amplificar as ligações nas proximidades do eletrodo esquerdo, mais canais de transmissão poderão contribuir para o transporte. A disposição dos níveis é tal que o cruzamento dos canais de transmissão ocorrem preferencialmente para alguns valores particulares de tensão eV e de energia.

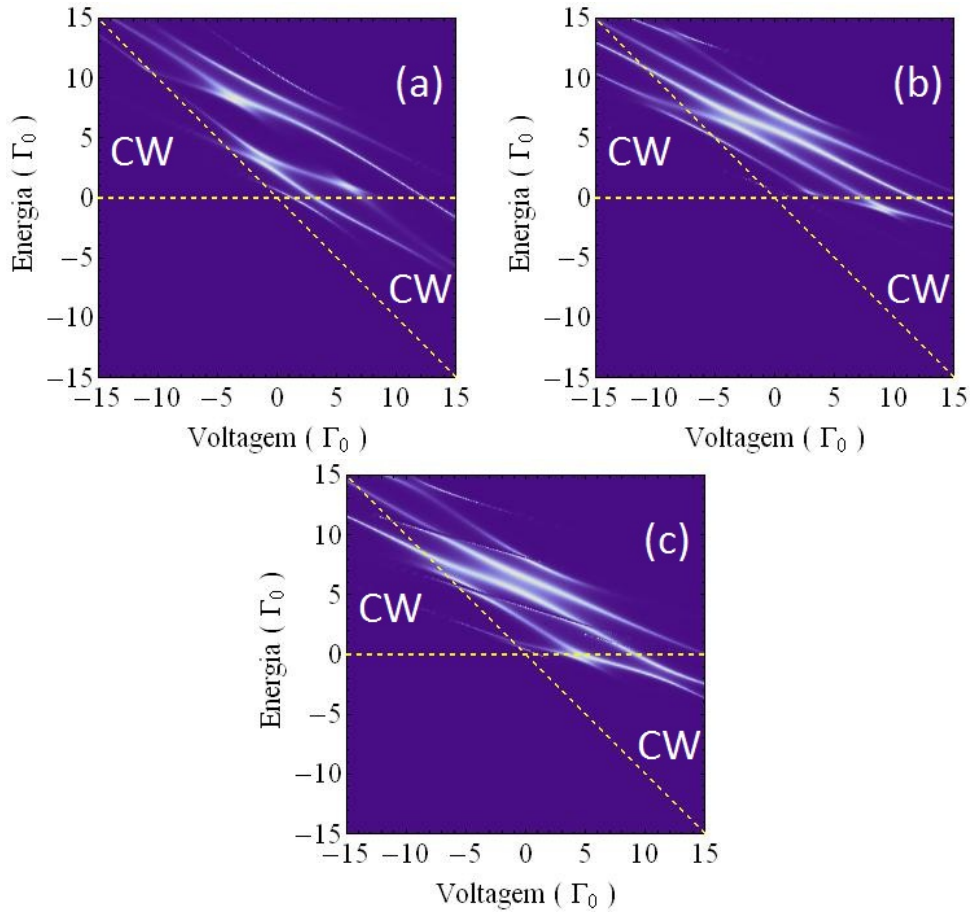


Figura 25: Gráfico do Coeficiente de Transmissão como função da tensão externa e da energia para as três configurações desordenadas [ver Figs. 24(a)-(c)]. A linha horinzontal tracejada indica o potencial químico da esquerda μ_E enquanto a linha tracejada disposta na diagonal representa o potencial químico da direita μ_D . A janela de condução no plano energia-tensão externa é rotulada como CW(conduction window). O padrão da transmissão não possui uma simetria definida. Essa assimetria resulta numa intensificação do número de níveis que cruzam o potencial químico da direita μ_D para $eV > 0$. Parâmetros: $\varepsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = -eV$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$.

Adicionalmente, mostramos na Figs. 26(a)-(f) o gráfico do Coeficiente de Transmissão $T(\varepsilon)$ como função da energia para as três configurações desordenadas [Figs. 24(a)-(c)]. Fixamos a tensão externa em $eV = \pm 7\Gamma_0$ afim de observar o comportamento da amplitude dos níveis dentro da janela de condução (CW).

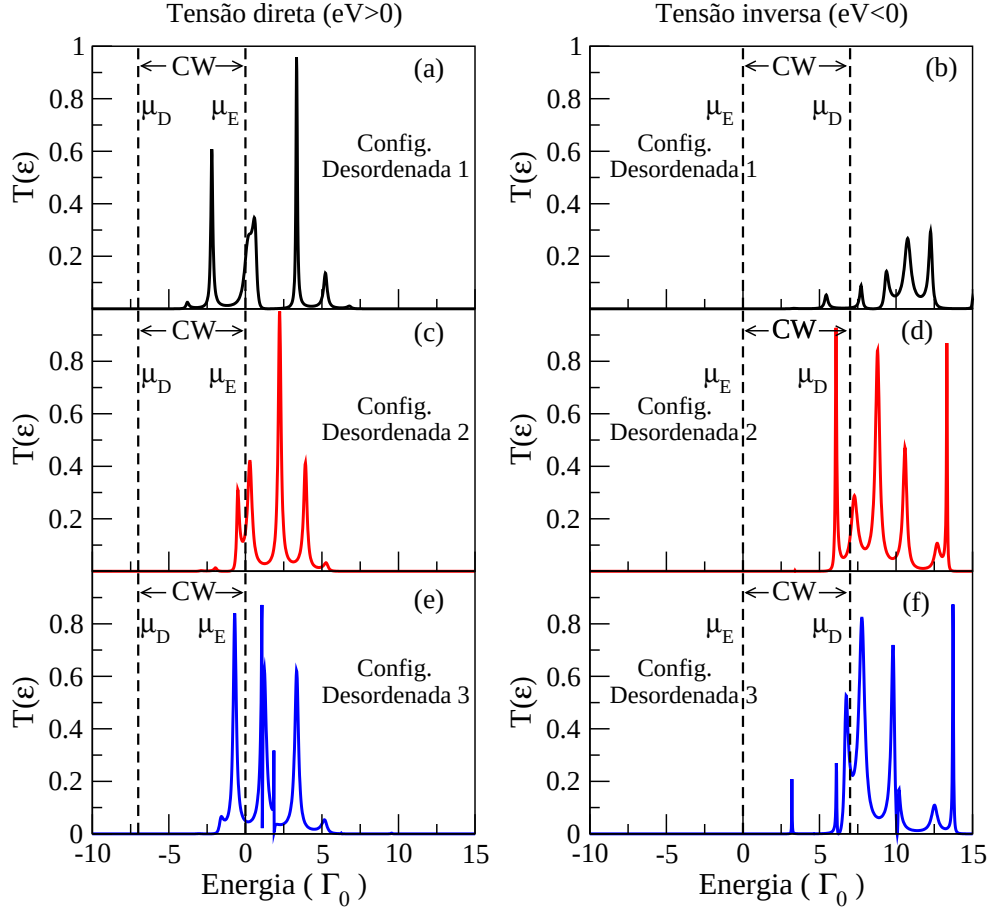


Figura 26: Coeficiente de Transmissão $T(\varepsilon)$ como função da energia para eV fixo. As duas linhas tracejadas verticas representam os potenciais químicos dos eletrodos da esquerda μ_E e da direita μ_D . A amplitude de transmissão apresenta um perfil assimétrico dos canais de transmissão dentro da janela de condução (CW). Essa assimetria no tunelamento oferece ao transporte eletrônico uma característica de retificação elétrica. Parâmetros: $\varepsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $eV = \pm 7\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$.

Observamos nas Figs. 26(a)-(f) que as configurações desordenadas introduzem assimetrias no coeficiente de transmissão $T(\varepsilon)$. Este efeito provoca distintos comportamentos dos canais de condução dentro da janela de condução. Nos painéis (a)-(b) notamos que para $eV > 0$ o canal que está imerso na CW possui significativa probabilidade de contribuir para o transporte eletrônico. No entanto para $eV < 0$, no intervalo $[\mu_E, \mu_D]$ está inserido um canal com baixa amplitude de tunelamento. Este efeito provoca retificações no transporte eletrônico, haja visto que o sistema possui mais canais participando para tensão direta $eV > 0$ do que para tensão reversa $eV < 0$. Efeitos similares são observados nas Figs. 26(c)-(f), resultando numa maior contribuição dos canais de transmissão para voltagem positiva ou negativa. Podemos observar que a transmissão preferencial para um determinado sinal de tensão resulta numa maior contribuição para o transporte eletrônico. Em seguida trataremos a corrente túnel para essas configurações desordenadas e mostramos que o perfil do fluxo de carga é similar ao obtido num dispositivo eletrônico utilizado em microeletrônica, o diodo.

Nas Figs. 27(a)-(c) estudamos o perfil da corrente elétrica e *shot noise* no dispositivo como função da tensão externa. O inset na figura mostra o número de sítios por unidade de comprimento. Este perfil da densidade linear de sítios é apresentada afim de quantificar a mudança no número de sítios por unidade de comprimento nas configurações estudadas. A análise do fluxo eletrônico para as três configurações desordenadas apresenta retificação elétrica para $eV > 0$. Notamos que a intensidade na retificação é maior para o caso desordenado apresentado na Fig. 24(c). O inset da Fig. 27(c) apresenta um pico mais acentuado próximo ao reservatório da esquerda. Isto indica que mais canais de transmissão vão contribuir para o transporte, explicando o fato da intensidade de corrente ser maior para essa estrutura molecular, comportando-se como um diodo. Já o *shot noise* apresenta uma assimetria com o relação ao sinal da tensão, com $S(V) \neq S(-V)$. Na literatura, o perfil de retificação era alcançado a partir da aplicação de uma assimetria nas taxas de tunelamento, com $\Gamma_E > \Gamma_D$ na molécula (26). O presente diodo apresentado nessa seção, é obtido somente através da mudança na geometria interna da molécula.

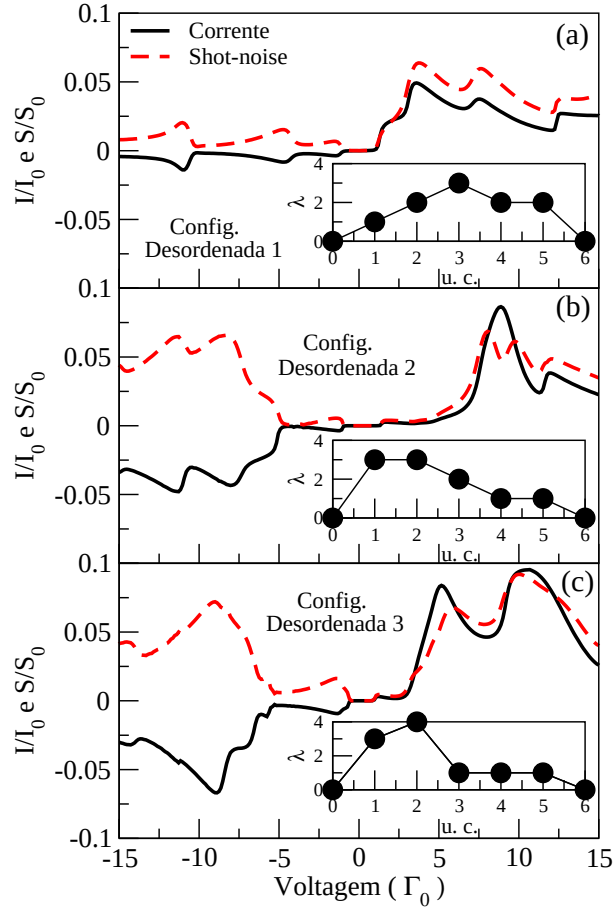


Figura 27: (a)-(c) Corrente e *shot noise* como função da tensão externa para as configurações desordenadas. Tanto a corrente quanto o *shot noise* apresentam picos quando os canais de transmissão cruzam os potenciais químicos dos reservatórios. No entanto, após cada pico a corrente decresce mesmo com o aumento da tensão, revelando uma resistência diferencial negativa (NDR). O transporte eletrônico para as geometrias desordenadas é altamente retificado, com a corrente apresentando valores mais altos para $eV > 0$. Parâmetros: $\epsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = -eV$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$.

Para finalizar o estudo a respeito das configurações desordenadas, apresentamos o gráfico do fator de Fano (γ) como função da tensão [Figs. 28(c)-(d)]. Verificamos que para as três configurações desordenadas, a correlação de spin na molécula é assimétrica com relação ao sinal de eV . Notamos que a supressão no fator de Fano atinge valores em torno de 0.3 para o caso onde existe uma maior aglomeração de sítios próximos do terminal da esquerda. Este efeito se deve ao cruzamento preferencial dos canais de transmissão para $eV > 0$. Novamente podemos simplificar o entendimento do fator de Fano lembrando que $\gamma \propto 1 - T(\epsilon)$. Como estes cruzamentos amplificam a transmissão para tensões positivas, o valor do fator de Fano é suprimido. Podemos adicionar o fato de que as estruturas desordenadas também oferecem um comportamento similar ao de um diodo, contudo com características de bloquear o acesso de carga no dispositivo para $eV > 0$. Notamos que este efeito pode ser entendido com um diodo de

correlação.

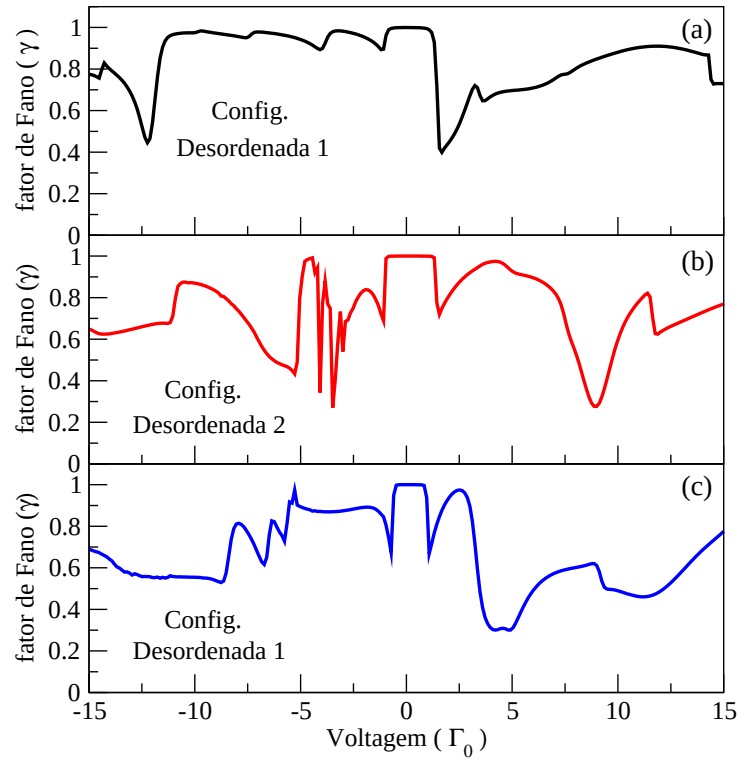


Figura 28: Fator de Fano como função da tensão externa para as configurações desordenadas [(a)-(c)]. A correlação de spin para essas geometrias é bastante assimétrica, com o fator de Fano sendo muito mais suprimido para tensão positiva. Parâmetros: $\varepsilon_0 = 5\Gamma_0$, $V = 2\Gamma_0$, $\Gamma = 1\Gamma_0$, $\mu_E = 0$, $\mu_D = -eV$, $k_B T = 0.01\Gamma_0$.

5 Conclusões

Sistema de dois sítios Analisamos o transporte de carga e spin num sistema composto por dois sítios acoplados via o parâmetro de *hopping* V . Os sítios possuem somente um único nível que contribui para o transporte. Estudamos o comportamento deste sistema para dois regimes: (i) estacionário e (ii) transiente. Observamos tanto no regime estacionário quanto no regime transiente efeitos de polarização provenientes de reservatórios ferromagnéticos.

Regime estacionário - Reservatórios não-magnéticos. Através da formulação desenvolvida em nosso estudo analisamos a ocupação eletrônica, corrente elétrica e o fator de Fano para o sistema de dois sítios. Observamos que para $eV = -30\Gamma_0$ os sítios ε_1 e ε_2 possuem a mesma energia, favorecendo *hoppings* sucessivos entre os níveis. Com isso a ocupação eletrônica de ambos os níveis 1 e 2 são praticamente iguais. A corrente elétrica apresenta um pico pronunciado na ressonância devido ao alinhamento entre os sítios vizinhos que amplifica o fluxo de carga no dispositivo. Já o fator de Fano é altamente suprimido na ressonância, indicando um aumento na correlação no transporte.

Regime estacionário - Reservatórios ferromagnéticos. Consideramos também reservatórios nas configurações paralela e antiparalela afim de observar o efeito de magnetização na molécula. Para a configuração paralela, as curvas de ocupação dos níveis ε_1 e ε_2 para spin $\uparrow$ se distanciam, pois o aumento na polarização intensifica o acoplamento $\Gamma_{\uparrow}^{E(D)}$ com os sítios. Para spin $\downarrow$ ocorre o efeito oposto, o aumento de p diminui a taxa dependente de spin $\Gamma_{\downarrow}^{E(D)}$ dos reservatórios com a molécula. Na configuração antiparalela, a ocupação dos níveis para a componente de spin $\uparrow$ é altamente suprimida com o aumento da polarização dos terminais. Este efeito suprime a probabilidade de um elétron com spin up ser encontrado na molécula. Já para a componente $\downarrow$ observamos o contrário, o aumento de p eleva os valores da ocupação de ambos os níveis resultando num aumentando dos valores médios de ocupação.

Regime transiente - Reservatórios não-magnéticos. Através da solução numérica da Eq. (2.71) obtivemos resultados importantes para o sistema com dois sítios observados no tempo. Observamos que o aumento de Γ está relacionado diretamente com a perda de coerência das

oscilações de Rabi. Para $\Gamma/V > 1$ ocorre um amortecimento mais significativo das oscilações entre os sítios, diminuindo a probabilidade de um elétron ser encontrado na molécula. Adicionalmente, observamos que a amplitude de probabilidade de um elétron sofrer sucessivas transmissões entre os níveis ε_1 e ε_2 decresce a medida que os níveis se desalinham.

Regime transiente - Reservatórios ferromagnéticos. No regime transiente também observamos os efeitos da magnetização dos terminais. Para o alinhamento paralelo, as oscilações de Rabi da componente de spin $\uparrow$ são amortecidas no tempo com o aumento de p . Para spin $\downarrow$ ocorre o efeito contrário, o aumento de p diminui o acoplamento dos reservatórios com os níveis, permitindo que as oscilações de spin sejam desenvolvidas por mais tempo na molécula. Este resultado nos permite observar claramente que a coerência das oscilações de spin entre os sítios estão diretamente relacionadas à influência dos eletrodos. Observamos no alinhamento antiparalelo que a molécula adquire uma magnetização, com $n_{2\downarrow} > n_{1\uparrow}$.

Shot noise em frequências finitas. A análise do *shot noise* via frequências finitas nos permitiu constatar que as oscilações de Rabi de um elétron entre os níveis causam um bloqueio de Pauli em um elétron proveniente do reservatório emissor (D). Este efeito é o responsável por suprimir o *shot noise*. Adicionalmente, notamos que a taxa de tunelamento Γ está diretamente relacionada à largura no espectro do *shot noise*, que aumenta com o valor de Γ . Concluimos que este estudo fornece um controle adicional das propriedades de transporte tal como o *shot noise* em frequências finitas.

Sistema de 10 sítios. Na seção 4.2 estudamos o transporte eletrônico em um sistema físico composto de 10 sítios acoplados entre si via hopping V , simulando uma molécula artificial. Analisamos quatro configurações distintas, afim de obter informações sobre a corrente de tunelamento e o *shot noise*. Para a configuração linear dos sítios, o perfil da corrente elétrica e do fator de Fano apresenta uma simetria com relação ao sinal da voltagem. Assim podemos concluir que o comportamento da corrente túnel para esta configuração não apresenta retificação elétrica. No entanto, para as configurações desordenadas observamos uma forte retificação nas propriedades do transporte eletrônico. A corrente túnel e o *shot noise* atingem valores mais altos para tensão positiva $eV > 0$ do que para tensão negativa $eV < 0$, comportando-se como um diodo. Já o fator de Fano é fortemente suprimido para tensão positiva, nos indicando que a correlação de spin no sistema é assimétrica com relação ao sinal da voltagem. Por fim, destacamos que o presente diodo apresentado neste trabalho é alcançado modificando a geometria interna da molécula. Isso constrata com resultados prévios na literatura onde se observa efeito de diodo devido uma assimetria nas taxas de tunelamento Γ_E e Γ_D . Este resultado possibilita futuros estudos em diodos baseados na geometria molecular.

Perspectivas futuras Um sequência natural deste estudo é analisar a correlação de carga no sistema via a implementação da interação de Coulomb, possibilitando observar efeitos como a amplificação do ruído (67). Outro seguimento no trabalho pode ser dado inserindo a dependência temporal nos sítios, permitindo estudar o surgimento de níveis virtuais para o transporte de carga e spin (68).

Referências Bibliográficas

- 1 A. J. Chiquito e F. Lanciotti Jr., *Rev. Bras. de Ens. Fís.* **20**, 309(1998).
- 2 S. M. Sze, **Physics of Semiconductor Devices**, Willey, New York (1981).
- 3 G. Jan, **Cavity quantum electrodynamics with quantum dots in microcavities**, Universiteit Leiden, 19, (2012).
- 4 G. Schmid (Ed.), **Nanoparticles from Theory to Application**, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, (2004).
- 5 L. Kouwenhoven e C. Marcus, *Phys. World*, 35, June (1998).
- 6 L. Kouwenhoven. Coupled quantum dots as artificial molecules. *Science*, **268**, 1440 (1995).
- 7 C. Weissbuc and B. Vinter, *Quantum Semiconductor Structures*, Academic, New York (1991).
- 8 S. Datta, **Quantum Transport, Atom to Transistor**, Cambridge University Press (2007).
- 9 T. Bryllert, M. Borgstrom, L-E. Wernersson, W. Seifert, and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2655 (2003).
- 10 M. Grundmann, O. Stier and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **52**, 11969 (1995).
- 11 J. Tersoff, C. Teichert, and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1675 (1996).
- 12 S. Bednarek, *et. al.* Artificial molecules in coupled and single quantum dots. *Phys. Rev. B*, **67**, 205316, (2003).
- 13 M. Elbing. R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hänisch, F. Weigend, F. Evers, H. B. Weber, and M. Mayor, *PNAS* **102**, 8815 (2005).
- 14 J. C. Cuevas and E. Scheer, **Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment**, *World Scientific* (2010).
- 15 R. M. Metzger, *Chem. Rev.* **103**, 3803 (2003).
- 16 A. Aviram and M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- 17 M. Kamenetska, M. Koentopp, A. C. Whalley, Y. S. Park, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, e L. Venkataraman, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 126803 (2009).
- 18 J. Del Nero, F. M. Souza, e R. B. Capaz, *Molecular Electronics Devices: A Short Review. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **7**, 503 (2010).

- 19 E. Lörtscher, B. Gotsmann, Y. Lee, L. Yu, C. Rettner, and H. Riel, *ACS NANO* **6**, 4931 (2012).
- 20 M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J.M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
- 21 L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, and L. Grill, *Science* **323**, 1193 (2009).
- 22 A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta, and D. M. Eigler, *Science* **298**, 1381 (2002).
- 23 H.-M. Muller and S. E. Koonin, *Phys. Rev. B* **54**, 14532 (1996).
- 24 S. Bednarek, B. Szafran, and J. Adamowski, *Phys. Rev. B* **64**, 195303 (2001).
- 25 M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro, *Phys. Rev. B* **65**, 165401 (2002).
- 26 S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2530 (1997).
- 27 E. Delamarche, B. Michel, H. A. Biebuyck, and C. Gerber, *Adv. Mater* **8**, 718 (1996).
- 28 J. Martinek, J. Barnas, S. Maekawa, H. Schoeller, and Schon, *Phys. Rev. B* **66**, 014402 (2002).
- 29 W. Rudzinski and J. Barnas, *Phys. Rev. B* **64**, 085318 (2001).
- 30 I. Weymann, J. König, J. Martinek, J. Barnas, and G. Schon, *Phys. Rev. B* **72**, 115334 (2005).
- 31 K. Hamaya, M. Jung, T. Taniyama, S. Ishida, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 053108 (2007).
- 32 F. M. Souza, A. P. Jauho, and J.C. Egues, *Phys. Rev. B* **78**, 155303 (2008).
- 33 G. Liu, S. Rumyantsev, M. S. Shur, and A. A. Balandin, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 093111 (2013).
- 34 Sh. Kogan, **Electronic Noise and Fluctuations in Solids**, Cambridge University Press, Cambridge (1996).
- 35 R. de-Picciotto et al., *Nature* **389**, 162 (1997).
- 36 E. V. Anda and A. Latgé, *Phys. Rev. B* **50**, 8559 (1994).
- 37 H. Birk, M. J. M. de Jong, and C. Schonenberger, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1610 (1995).
- 38 R. López and D. Sánchez, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 116602 (2003).
- 39 Ya. M. Blanter and M. Büttiker, *Phys. Rep.* **336**, 1 (2000).
- 40 M. Kumar, R. Avriller, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 146602 (2012).
- 41 R. Landauer, *Nature* **392**, 658 (1998).

- 42 S. K. Maiti, *NANO: Brief Reports and Reviews* **2**, 103 (2007).
- 43 Massimiliano di Ventra, **Electrical transport in Nanoscale Systems**, First Edition.
- 44 Y. P. Li *et. al.*, *Phys. Rev. B* **41**, 8388 (1990).
- 45 A. Nauen *et. al.*, *Phys. Rev. B* **66**, 161303 (2002).
- 46 N. Gabdanck, E. A. Rothstein, O. Entin-Wohlman, and A. Aharanoy, *Phys. Rev. B* **84**, 235435 (2011).
- 47 Y. Cao, P. Wang, G. Xiong, M. Gong, and X. Li, *Phys. Rev. B* **86**, 115311 (2012).
- 48 I. Djuric, B. Dong, and H. L. Cui, *Appl. Phys. Lett* **87**, 032105 (2005).
- 49 I. Djuric, B. Dong, and H. L. Cui, *J. Appl. Phys. Lett*, **99**, 063710 (2006).
- 50 B. Doing, X. L. Lei, and N. J. Horing, *J. Appl. Phys.* **104**, 033532 (2008).
- 51 L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1018 (1965).
- 52 H. Haug and A. P. Jauho, **Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors**, Second Edition, Springer Solit-State Sciences **123** (2008).
- 53 G. D. Mahan, **Many-Particle Physics**, Second Edition.
- 54 H. Bruss and K. Flensberg, **Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics - An Introduction**, OXFORD University Press.
- 55 C. Jacoboni e L. Reggiani, *Rev. Mod. Phys.* **55**, 645 (1983).
- 56 M. O. Assunção, Efeitos Térmicos em fotodiodos de pontos quânticos semicondutores. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia. Instituto de Física. Programa de Pós-graduação em Física (2012).
- 57 M. O. Assunção, J. M. Villas-Bôas, and F. M. Souza, *J. Phys. Cond. Matt.* **25**, 135301 (2013).
- 58 I. Cunha, **Manual Prático de funções de Green em física da matéria condensada**, Rio de Janeiro: Ed. UERJ, 2011.
- 59 M. Chung, and D. P. Landau, *Phys. Rev. B* **83**, 113104 (2011).
- 60 F. M. Souza, Transporte Quântico em Spintrônica: corrente e shot noise via funções de Green de não-equilíbrio. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física de São Carlos. Programa de Pós-graduação em Física.
- 61 S. Ramo, *Proc. IRE* **27**, 584 (1939).
- 62 W. Shockley, *J. Appl. Phys.* **9**, 639 (1938).
- 63 G. Mattioli, F. Filippone, P. Giannozzi, R. Caminiti, and A. A. Bonapasta, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 126805 (2008).
- 64 T. Takagahara, *Phys. Stat. Sol. (b)* **234**, 115 (2002).

- 65 F. M. Souza, J. C. Egues, and A. P. Jauho, *Brazilian Journal of Physics* **34**, 565, (2004).
- 66 Gualter, Newton, Helou. **Tópicos de Física**, Vol. 3. São Paulo. Ed. Saraiva. 2001.
- 67 S. S. Safanov *et. al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 136801 (2003).
- 68 F. M. Souza, T. L. Carrara, and E. Vernek, *Phys. Rev. B* **84**, 115322 (2011).

6 *Apêndice*

6.1 Detalhes do cálculo da função de green menor e retardada

6.1.1 Evolução temporal do operador $c_{\mathbf{k}\sigma\eta}$.

Nesta subseção iremos realizar a passagem da Eq. (2.21) para a Eq. (2.22). Para isso devemos calcular a evolução temporal do operador $c_{\mathbf{k}\sigma\eta}$ via equação de Heisenberg. Seja,

$$\dot{c}_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t) = i[H_{\eta\sigma} + H_{M\sigma} + H_{T\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}](t). \quad (6.1)$$

Calculando os termos separadamente,

$$\begin{aligned} [H_{\eta\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}](t) &= [\sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}](t), \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} [c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}](t). \end{aligned} \quad (6.2)$$

Para efeitos de cálculo, vamos fazer uma mudança de variável no operador de aniquilação a direita do comutador $c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t) = c_{\mathbf{k}'\sigma\eta}(t)$, assim:

$$\begin{aligned} [H_{\eta\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta}](t) &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} [c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta}](t), \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} (c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta} - c_{\mathbf{k}'\sigma\eta} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta})(t), \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} (c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta} - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\sigma\eta} + c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma\eta} c_{\mathbf{k}\sigma\eta})(t), \end{aligned} \quad (6.3)$$

onde utilizamos na última passagem que $\{c_{\mathbf{k}'\sigma\eta}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger\} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$. Dando prosseguimento no cálculo,

$$\begin{aligned} [H_{\eta\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta}](t) &= \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} (c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta} - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}\sigma\eta} - c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta})(t), \\ &= - \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \end{aligned} \quad (6.4)$$

A função $\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ filtra a soma em $\mathbf{k}$, logo

$$[H_{\eta\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta}](t) = -\varepsilon_{\mathbf{k}'\sigma\eta} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta}(t). \quad (6.5)$$

Retornando para a variável $\mathbf{k}$,

$$[H_{\eta\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}](t) = -\varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t). \quad (6.6)$$

A segundo comutador $[H_{M\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}]$ é nulo (comutam) pois os operadores atuam em subespaços diferentes. Agora partimos para o comutador $[H_{T\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}]$.

$$[H_{T\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}](t) = \sum_{\mathbf{k}\eta i} (t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} d_{i\sigma} + t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} d_{i\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}), c_{\mathbf{k}\sigma\eta}](t). \quad (6.7)$$

Vamos fazer a seguinte mudança de variável $[H_{T\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}](t) = [H_{T\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}](t)$.

$$\begin{aligned} [H_{T\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}](t) &= \sum_{\mathbf{k}\eta i} (t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} d_{i\sigma} + t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} d_{i\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}), c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}](t), \\ &= \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} [c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} d_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}](t) + \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} [d_{i\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}](t). \end{aligned} \quad (6.8)$$

Enumerando os comutadores e calculando-os separadamente em (1) $\mapsto \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} [c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} d_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}](t)$ e (2) $\mapsto \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} [d_{i\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}](t)$:

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} [c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} d_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}](t) &= \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} (c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} d_{i\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'} - c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} d_{i\sigma})(t), \\ &= \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} (c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} d_{i\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'} - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\eta\eta'} d_{i\sigma} + c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'} d_{i\sigma})(t), \\ &= \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} (c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} d_{i\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'} - \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\eta\eta'} d_{i\sigma} - c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} d_{i\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'})(t), \\ &= - \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} d_{i\sigma}(t) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\eta\eta'}, \\ &= - \sum_i t_{\mathbf{k}'\sigma i}^{\eta'} d_{i\sigma}(t). \end{aligned} \quad (6.9)$$

Retornando para as variáveis originais,

$$\sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} [c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\dagger} d_{i\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}](t) = - \sum_i t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta} d_{i\sigma}(t). \quad (6.10)$$

Partindo para o cálculo da segunda parte (2) $\mapsto \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} [d_{i\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}](t)$.

$$t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} [d_{i\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}](t) = \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} (d_{i\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'} - c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'} d_{i\sigma}^{\dagger} c_{\mathbf{k}\sigma\eta})(t). \quad (6.11)$$

Como o anticomutador de $\{c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}, d_{i\sigma}^\dagger\} = 0$ e $\{c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}\} = 0$ ficamos com,

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} [d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'}](t) &= \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} (d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'} + d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'} c_{\mathbf{k}\sigma\eta})(t), \\ &= \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} (d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'} - d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}'\sigma\eta'})(t), \\ &= 0. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Assim,

$$\begin{aligned} \dot{c}_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t) &= i[H_{\eta\sigma} + H_{M\sigma} + H_{T\sigma}, c_{\mathbf{k}\sigma\eta}](t), \\ &= i[-\epsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t) - \sum_i t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta d_{i\sigma}(t)], \\ &= -i\epsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t) - i \sum_i t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta d_{i\sigma}(t). \end{aligned} \quad (6.13)$$

chegamos na Eq. (2.22) mostrada na seção Modelo e Formalismo.

6.1.2 Evolução temporal do operador d_i .

Na seção Modelo e Formalismo tivemos que realizar o cálculo da evolução temporal o operador d_i . Vamos agora mostrar em detalhes esta operação.

$$\begin{aligned} \dot{d}_i(t) &= i[H, d_i](t), \\ &= i[H_{\eta\sigma} + H_{M\sigma} + H_{T\sigma}, d_i](t). \end{aligned} \quad (6.14)$$

Temos que $[H_{\eta\sigma}, d_i](t) = 0$ pois os operadores atuam em subespaços diferentes. Agora,

$$[H_{M\sigma}, d_m](t) = [\sum_i \epsilon_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{ij} (V_{ij} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + V_{ji} d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma}), d_m](t). \quad (6.15)$$

Aqui foi feita uma alteração no índice do operador d_i para d_m , apenas para o efeito de cálculo.

$$[H_{M\sigma}, d_m](t) = \sum_i \epsilon_{i\sigma} [d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} [d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma}, d_m](t) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ji} [d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t). \quad (6.16)$$

Vamos enumerar os comutadores acima (1) $\mapsto \sum_i \epsilon_{i\sigma} [d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t)$, (2) $\mapsto \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} [d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma}, d_m](t)$,

(3) $\mapsto \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ji} [d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t)$ e calculá-los separadamente. Logo,

$$\begin{aligned} 1 \mapsto \sum_i \epsilon_{i\sigma} [d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t) \\ \sum_i \epsilon_{i\sigma} [d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t) = \sum_i \epsilon_{i\sigma} (d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} d_m - d_m d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma})(t). \end{aligned} \quad (6.17)$$

Sabendo que $\{d_m, d_{i\sigma}^\dagger\} = \delta_{im}$,

$$\begin{aligned} \sum_i \varepsilon_{i\sigma} [d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t) &= \sum_i \varepsilon_{i\sigma} (d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} d_m - \delta_{mi} d_{i\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger d_m d_i)(t), \\ &= \sum_i \varepsilon_{i\sigma} (d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} d_m - \delta_{mi} d_{i\sigma} - d_{i\sigma}^\dagger d_i d_m)(t), \\ &= - \sum_i \varepsilon_{i\sigma} d_{i\sigma}(t) \delta_{mi}. \end{aligned} \quad (6.18)$$

A função δ_{mi} filtra a soma em i resultando em

$$\sum_i \varepsilon_{i\sigma} [d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t) = -\varepsilon_{m\sigma} d_{m\sigma}(t). \quad (6.19)$$

Retornando para o índice i ,

$$\sum_i \varepsilon_{i\sigma} [d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_i](t) = -\varepsilon_{i\sigma} d_{i\sigma}(t). \quad (6.20)$$

Partindo para o comutador (2),

$$\begin{aligned} 2 \mapsto \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} [d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma}, d_m](t) \\ \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} [d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma}, d_m](t) &= \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} (d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} d_m - d_m d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma})(t), \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} (d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} d_m - \delta_{mi} d_{j\sigma} + d_{i\sigma}^\dagger d_m d_{j\sigma})(t) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} (d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} d_m - \delta_{mi} d_{j\sigma} - d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} d_m)(t) \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} d_{j\sigma}(t) \delta_{mi} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_j V_{mj} d_{j\sigma}(t). \end{aligned} \quad (6.21)$$

Retornando para o índice i ,

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} [d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma}, d_i](t) = -\frac{1}{2} \sum_j V_{ij} d_{j\sigma}(t) \quad (6.22)$$

Agora vamos fazer o cálculo do comutador (3),

$$3 \mapsto \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ji} [d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t)$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ji} [d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t) &= \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ji} (d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma} d_m - d_m d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma})(t), \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ji} (d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma} d_m - \delta_{mj} d_{i\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger d_m d_{i\sigma})(t), \\
&= \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ji} (d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma} d_m - \delta_{mj} d_{i\sigma} - d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma} d_m)(t), \\
&= -\frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ji} d_{i\sigma}(t) \delta_{mj}, \\
&= -\frac{1}{2} \sum_i V_{mi} d_{i\sigma}(t). \tag{6.23}
\end{aligned}$$

Retornando para o índice j ,

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ji} [d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_i](t) = -\frac{1}{2} \sum_i V_{ji} d_{i\sigma}(t) \tag{6.24}$$

Voltando para a Eq. (B3) e substituindo os resultados obtidos acima.

$$\begin{aligned}
[H_{M\sigma}, d_i](t) &= \sum_i \varepsilon_{i\sigma} [d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_i](t) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ij} [d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma}, d_i](t) + \frac{1}{2} \sum_{ij} V_{ji} [d_{j\sigma}^\dagger d_{i\sigma}, d_i](t), \\
&= -\varepsilon_{i\sigma} d_{i\sigma}(t) - \frac{1}{2} \sum_j V_{ij} d_{j\sigma}(t) - \frac{1}{2} \sum_i V_{ji} d_{i\sigma}(t). \tag{6.25}
\end{aligned}$$

Para uma molécula contendo dois sítios, ou seja, $\sum_{i=1}^2$ e $\sum_{j=1}^2$ com $i \neq j$, podemos escrever a equação acima da seguinte forma,

$$[H_{M\sigma}, d_i](t) = -\varepsilon_{i\sigma} d_{i\sigma}(t) - \sum_j V_{ij} d_{j\sigma}(t) \tag{6.26}$$

Por fim, vamos calcular o comutador do operador d_i com o hamiltoniano de tunelamento dos $H_{T\sigma}$.

$$[H_{T\sigma}, d_i](t) = [\sum_{\mathbf{k}\eta i} (t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger d_{i\sigma} + t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta}), d_i](t) \tag{6.27}$$

Façamos novamente uma troca no índice do operador d_i para d_m :

$$\begin{aligned}
[H_{T\sigma}, d_m](t) &= [\sum_{\mathbf{k}\eta i} (t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger d_{i\sigma} + t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta}), d_m](t), \\
&= \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta [c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t) + \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} [d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, d_m](t). \tag{6.28}
\end{aligned}$$

Novamente vamos utilizar o recurso de enumerar os comutadores com $(1) \mapsto \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta [c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t)$

e $2 \mapsto \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} [d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, d_m](t)$ para tornar a dedução mais didática. Dando seguimento,

$$(1) \mapsto \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta [c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t)$$

$$\sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^\eta [c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger d_{i\sigma}, d_m](t) = 0, \quad (6.29)$$

pois os operadores d_i e d_m comutam ($\{d_i, d_m\} = 0$). Agora

$$(2) \mapsto \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} [d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, d_m](t)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} [d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, d_m](t) &= \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} (d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta} d_m - d_m d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta})(t), \\ &= \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} (d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta} d_m - \delta_{mi} c_{\mathbf{k}\sigma\eta} + d_{i\sigma}^\dagger d_m c_{\mathbf{k}\sigma\eta})(t), \\ &= \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} (d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta} d_m - \delta_{mi} c_{\mathbf{k}\sigma\eta} - d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta} d_m)(t), \\ &= - \sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} c_{\mathbf{k}\sigma\eta} \delta_{mi}(t), \\ &= - \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma m}^{\eta*} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t). \end{aligned} \quad (6.30)$$

Retornando para o índice i ,

$$\sum_{\mathbf{k}\eta i} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} [d_{i\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma\eta}, d_i](t) = - \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} c_{\mathbf{k}\sigma\eta}(t), \quad (6.31)$$

provamos a passagem da Eq. (2.9) para a Eq. (2.11) feita na seção Modelo e Formalismo.

6.1.3 Cálculo da função de Green $G_{ij}^{<}(t, t')$ utilizando o método de iteração

Nesta subseção vamos realizar o cálculo da função de Green $G_{ij}^{<}(t, t')$ apresentada na seção Modelo e Formalismo [2] utilizando o método de iteração. Inicialmente vamos partir da forma integral de $G_{ij}^{<}(t, t')$. Assim,

$$\begin{aligned} G_{ij}^{<}(t, t') &= g_{ij}^{0<}(t, t') + \sum_m \sum_l \int dt''' \int dt'' g_{il}^{0r}(t, t''') \Sigma_{lm}^{\eta(1)r}(t''', t'') G_{mj}^{<}(t'', t') + \\ &+ \sum_m \sum_l \int dt''' \int dt'' g_{il}^{0r}(t, t''') \Sigma_{lm}^{\eta(1)<}(t''', t'') G_{mj}^a(t'', t') + \\ &+ \sum_m \sum_l \int dt''' \int dt'' g_{il}^{0<}(t, t''') \Sigma_{lm}^{\eta(1)a}(t''', t'') G_{mj}^a(t'', t'). \end{aligned} \quad (6.32)$$

Para fins didáticos vamos compactar a notação da seguinte forma

$$G^< = g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}G^< + g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a. \quad (6.33)$$

O passo seguinte é efetuar a primeira iteração, ou seja, vamos inserir a Eq. (6.33) no segundo termo da própria Eq. (6.33), onde aparece a função $G^<$. Com isso temos que,

$$\begin{aligned} G^< &= g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}[g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}G^< + g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a] + \\ &\quad + g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a \\ G^< &= g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}G^< + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + \\ &\quad + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a + g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a. \end{aligned} \quad (6.34)$$

Prosseguindo da mesma forma, vamos realizar a segunda iteração,

$$\begin{aligned} G^< &= g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}[g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<} + \\ &\quad + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}G^< + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a + \\ &\quad + g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a] + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + \\ &\quad + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a + g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a, \end{aligned} \quad (6.35)$$

$$\begin{aligned} G^< &= g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<} + \\ &\quad + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}G^< + \\ &\quad + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + \\ &\quad + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a + \\ &\quad + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a + \\ &\quad + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a + \\ &\quad + g^{0r\Sigma\eta(1)<}G^a + g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a. \end{aligned} \quad (6.36)$$

Para melhor visualizarmos as parcelas que possuem fatores comuns, vamos destacá-las por cores:

$$\begin{aligned}
G^< = & g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<} + \\
& + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}G^< + \\
& + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}G^a + \\
& + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a + \\
& + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}G^a + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a + \\
& + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}G^a + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a + \\
& + g^{0r\Sigma\eta(1)r}G^a + g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a, \quad (6.37)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G^< = & g^{0<} + [g^{0r} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r}] \Sigma\eta(1)r g^{0<} + \\
& + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}G^< + \\
& + [g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r} + g^{0r}] \Sigma\eta(1)r g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a + \\
& + [g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r} + g^{0r\Sigma\eta(1)r}g^{0r} + \\
& + g^{0r}] \Sigma\eta(1)r G^a + g^{0<\Sigma\eta(1)a}G^a. \quad (6.38)
\end{aligned}$$

Notamos que os termos entre colchetes são as próprias funções G^r , porém em ordem maiores ou menores de iteração da função $G^r = g^{0r} + g^{0r\Sigma^r}G^r$ (54), logo:

$$G^< = g^{0<} + G^r\Sigma^{(1)r}g^{0<} + G^r\Sigma^{(1)r}g^{0<\Sigma^{(1)a}}G^a + G^r\Sigma^{(1)r}G^a + g^{0<\Sigma^{(1)a}}G^a. \quad (6.39)$$

Retornado para a notação inicial, conseguimos encontrar o resultado [Eq. (2.59)] apresentado na seção Modelo e Formalismo [2].

$$G^< = g^{0<} + G^r\Sigma^{(1)r}g^{0<} + G^r\Sigma^{(1)r}g^{0<\Sigma^{(1)a}}G^a + G^r\Sigma^{(1)r}G^a + g^{0<\Sigma^{(1)a}}G^a. \quad (6.40)$$

6.1.4 Transformada de Fourier

Nesta subseção apresentamos o cálculo da Transformada de Fourier da Eq. (2.27) na seção Modelo e Formalismo.

$$(i\frac{\partial}{\partial t} - \epsilon_{i\sigma})G_{ij}^r(t, t') = \sum_m V_{im}G_{mj}^r(t, t') + \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(t, t') + < \delta_{ij} > \delta(t - t'). \quad (6.41)$$

Assim,

$$\begin{aligned} (i\frac{\partial}{\partial t} - \varepsilon_{i\sigma}) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{ij}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} &= \sum_m V_{im} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{mj}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} + \\ &\sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} + \delta_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')}, \end{aligned} \quad (6.42)$$

$$\begin{aligned} i\frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{ij}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} - \varepsilon_{i\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{ij}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} &= \sum_m V_{im} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{mj}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} \\ &\sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} + \delta_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')}, \end{aligned} \quad (6.43)$$

deslocando o operador diferencial $\frac{\partial}{\partial t}$ para dentro do integrando da primeira integral temos,

$$\begin{aligned} i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{ij}^r(\omega) \frac{\partial}{\partial t} e^{-i\omega(t-t')} - \varepsilon_{i\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{ij}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} &= \sum_m V_{im} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{mj}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} \\ &\sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} + \delta_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')}, \end{aligned} \quad (6.44)$$

$$\begin{aligned} i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{ij}^r(\omega) (-i\omega) e^{-i\omega(t-t')} - \varepsilon_{i\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{ij}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} &= \sum_m V_{im} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{mj}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} \\ &\sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} + \delta_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')}, \end{aligned} \quad (6.45)$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} (\omega - \varepsilon_{i\sigma}) G_{ij}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} &= \sum_m V_{im} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{mj}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} + \\ &\sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(\omega) e^{-i\omega(t-t')} + \delta_{ij} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')}. \end{aligned} \quad (6.46)$$

Colocando o fator $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')}$ em evidência temos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')} [(\omega - \varepsilon_{i\sigma}) G_{ij}^r(\omega) - \sum_m V_{im} G_{mj}^r(\omega) - \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(\omega) - \delta_{ij}] = 0. \quad (6.47)$$

Como $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')} = 2\pi\delta(t-t')$, diferente de zero. Assim,

$$(\omega - \varepsilon_{i\sigma}) G_{ij}^r(\omega) = \delta_{ij} + \sum_m V_{im} G_{mj}^r(\omega) + \sum_{\mathbf{k}\eta} t_{\mathbf{k}\sigma i}^{\eta*} G_{\mathbf{k}\sigma\eta j}^r(\omega), \quad (6.48)$$

encontramos a Eq. (2.28) mostrada na seção de Modelo e Formalismo.

6.1.5 Cálculo da função de Green $G_{i,\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau, \tau')$

Defindo a função de Green ordenada no cortorno,

$$G_{i,\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau, \tau') = -i < T_c d_i(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger(\tau') >, \quad (6.49)$$

vamos derivá-la com relação a τ' . Esta derivação em τ' tem por objetivo nos afastar das interações provenientes do operador d_i .

$$\frac{\partial G_{i,\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau, \tau')}{\partial \tau'} = i\delta\tau - \tau' < \{d_i(\tau), c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger(\tau')\} > -i < T_c d_i(\tau) \dot{c}_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger(\tau') >. \quad (6.50)$$

Como a evolução temporal do operador $c_{\mathbf{k}\sigma\eta}$ já foi calculada, podemos substituí-la na equação acima. Portanto,

$$\frac{-i\partial G_{i,\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau, \tau')}{\partial \tau'} = \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta}(-i) < T_c d_i(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger(\tau') > + \sum_j t_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\eta*}(-i) < T_c d_i(\tau) d_j^\dagger(\tau') >. \quad (6.51)$$

Definindo as funções de Green $G_{i,\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau, \tau') = -i < T_c d_i(\tau) c_{\mathbf{k}\sigma\eta}^\dagger(\tau') >$ e $G_{i,j}(\tau, \tau') = -i < T_c d_i(\tau) d_j^\dagger(\tau') >$ podemos escrever a equação acima da seguinte forma:

$$\frac{-i\partial G_{i,\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau, \tau')}{\partial \tau'} = \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} G_{i,\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau, \tau') + \sum_j t_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\eta*} G_{i,j}(\tau, \tau'), \quad (6.52)$$

$$\left[\frac{i\partial}{\partial \tau'} + \varepsilon_{\mathbf{k}\sigma\eta} \right] G_{i,\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau, \tau') = - \sum_j t_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\eta*} G_{i,j}(\tau, \tau'). \quad (6.53)$$

Integrando a equação acima ficamos com,

$$G_{i,\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau, \tau') = \sum_j t_{\mathbf{k}\sigma\eta}^{\eta*} \int G_{i,j}(\tau, \tau'') g_{\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau'', \tau') d\tau'', \quad (6.54)$$

onde $g_{\mathbf{k}\sigma\eta}$ é uma função de green para elétron livres. Agora vamos aplicar as regras de continuação analítica (Teorema de Langreth) (60) na função de Green $G_{i,\mathbf{k}\sigma\eta}(\tau, \tau')$ para obter $G_{i,\mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t')$. Assim obtemos,

$$G_{i\sigma,\mathbf{k}\sigma\eta}^<(t, t) = \sum_j t_{\mathbf{k}\sigma j}^{\eta*} \int dt_1 [G_{ij\sigma}^r(t, t_1) g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^<(t_1, t) + G_{ij\sigma}^<(t, t_1) g_{\mathbf{k}\sigma\eta}^a(t_1, t)], \quad (6.55)$$

que é a Eq. (3.10) mostrada na seção Corrente e *shot noise*.