



Guillermo Antonio Maximiliano Gómez Silva

**Transporte eletrônico e propriedades
termoelétricas de sistemas nanoscópicos
fortemente correlacionados**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Física da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Enrique Victoriano Anda

Rio de Janeiro
Julho de 2018



Guillermo Antonio Maximiliano Gómez Silva

**Transporte eletrônico e propriedades
termoelétricas de sistemas nanoscópicos
fortemente correlacionados**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Física da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Enrique Victoriano Anda

Orientador

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Miguel Angelo Cavalheiro Gusmão

UFRGS

Prof. Marcos Sergio Figueira da Silva

UFF

Profa. Andrea Brito Latge

UFF

Prof. Rodrigo Prioli Menezes

Departamento de Física – PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 13 de julho de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Guillermo Antonio Maximiliano Gómez Silva

Possui graduação - bacharelado - em Física pela Universidad Católica del Norte (Antofagasta, Chile, 2010), mestrado em Física pela Universidad Católica del Norte (Antofagasta, Chile, 2012). Tem experiência na área de Física, com ênfase em Física da Matéria Condensada, atuando principalmente em transporte termoelétrico em sistemas nanoscópicos.

Ficha Catalográfica

Gómez Silva, Guillermo Antonio Maximiliano

Transporte eletrônico e propriedades termoelétricas de sistemas nanoscópicos fortemente correlacionados / Guillermo Antonio Maximiliano Gómez Silva; orientador: Enrique Victoriano Anda. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Física, 2018.

v., 100 f: il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Física.

Inclui bibliografia

1. Física – Teses. 2. Pontos quânticos;. 3. Efeito Kondo;. 4. Nuvem Kondo;. 5. Porta quântica;. 6. Transporte termoelétrico;. 7. Bloqueio de Coulomb.. I. Anda, Enrique Victoriano. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Física. III. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar ao meu orientador Enrique por todo o tempo e a boa disposição para trabalhar comigo. Por sempre ter a paciência para conseguir tudo o que nos propomos como objetivo. Dentro deste contexto, quero agradecer também aos professores Pedro Orellana, George Martins e Laercio Costa Ribeiro já que sem eles grande parte desta tese não teria sido possível.

Logo quero agradecer à minha família: pai, mãe, irmãos e sobrinhos. Sem o seu apoio, a vida seria muito mais difícil. Também agradecer à Camila por ser o meu suporte nestes últimos anos.

Aos meus amigos e colegas: Juan Pablo, Oscar, Ana Maria, Arthur, Max, Marco, Jackes e Flávio por criar um ambiente agradável para trabalhar.

Aos professores e funcionários da PUC-Rio especialmente: Julinho, Márcia, Giza, Eduardo e Juliana.

E, finalmente, agradecer às agências de financiamento CAPES, CNPq e FAPERJ pelas bolsas de estudo, e à PUC-Rio pela bolsa de isenção concedida no último ano.

Resumo

Gómez Silva, Guillermo Antonio Maximiliano; Anda, Enrique Victoriano. **Transporte eletrônico e propriedades termoelétricas de sistemas nanoscópicos fortemente correlacionados.** Rio de Janeiro, 2018. 100p. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Nesta tese foram estudados três sistemas nanoscópicos compostos de pontos quânticos (PQs). No primeiro deles foi analisada a denominada nuvem Kondo, ou a extensão da blindagem que os spins da banda de condução fazem do spin de uma impureza magnética embebida em uma matriz metálica e representada, no nosso caso, por um PQ. As propriedades da nuvem Kondo foram obtidas através da manifestação da ressonância Kondo na densidade de estados local nos sítios da matriz metálica e também através das correlações de spin entre o spin do elétron no PQ e os spins da banda de condução. Foi possível encontrar uma concordância entre as extensões da nuvem Kondo obtidas com ambos métodos. O segundo sistema estudado consiste em uma estrutura de três PQs alinhados e com o PQ central acoplado a dois contatos metálicos. Foi analisada a operação deste sistema como uma porta lógica quântica cujo funcionamento depende do estado de carga do PQ central. Foi feito um estudo dependente do tempo das propriedades do sistema e, em particular, da correlação dos spins dos PQs laterais. Mostramos que o efeito Kondo, refletido na condutância do sistema, pode ser uma ferramenta fundamental para conhecer o estado da porta quântica. Os primeiros dois sistemas foram tratados usando o método dos Bósons Escravos na aproximação de campo médio. Finalmente, foi estudado o transporte termoelétrico em um sistema de dois PQs quando um deles está acoplado a contatos metálicos unidimensionais. O sistema foi analisado no regime de resposta linear e não linear a um potencial externo no regime de bloqueio de Coulomb. Mostramos que a presença de ressonâncias Fano e de uma singularidade de Van-Hove na densidade de estados dos contatos unidimensionais perto do nível de Fermi são ingredientes fundamentais para o aumento da eficiência termoelétrica do dispositivo. O problema de muitos corpos foi resolvido na aproximação de Hubbard III que permite um estudo correto das propriedades de transporte deste sistema para $T > T_K$, onde T_K é a temperatura Kondo.

Palavras-chave

Pontos quânticos; Efeito Kondo; Nuvem Kondo; Porta quântica; Transporte termoelétrico; Bloqueio de Coulomb.

Abstract

Gómez Silva, Guillermo Antonio Maximiliano; Anda, Enrique Victoriano (Advisor). **Electronic transport and thermoelectric properties of strongly correlated nanoscopic systems**. Rio de Janeiro, 2018. 100p. Tese de doutorado – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this thesis, we studied three nanoscopic quantum dot (QD) systems. First, the so-called Kondo cloud was analyzed, the extension of the conduction band spin screening of a magnetic impurity embedded in a metallic matrix and represented, in our case, by a QD. The Kondo cloud properties were obtained studying the way in which the local density of states of the metallic matrix sites reflects the Kondo resonance and also through the spin-spin correlations between the QD and the conduction band spins. It was possible to find a good agreement between the Kondo cloud extensions obtained using both methods. The second system consists of three aligned QDs with the central QD connected to two metallic leads. The operation of this system as a quantum gate was studied, which depends on the central QD charge. A time dependent study of the system properties and, in particular, of the lateral QDs spin correlation was developed. We showed that the Kondo effect, reflected in the conductance, could be a fundamental tool to measure the information contained in the quantum gate state. The first two systems were treated using the Slave Bosons Mean Field Approximation method. Finally, we studied the thermoelectric transport of a two QD system when one of them is connected to two one-dimensional leads. The system was analyzed in the linear and nonlinear response to an external applied potential, always in the Coulomb blockade regime. It was found that the presence of Fano resonances and a Van-Hove singularity in the one-dimensional lead density of states near the Fermi level are fundamental ingredients to enhance thermoelectric efficiency. The many-body problem was treated in the Hubbard III approximation, which is a correct approach to study the transport properties for $T > T_K$, where T_K is the Kondo temperature.

Keywords

Quantum dots; Kondo effect; Kondo cloud; Quantum gate; Thermoelectric transport; Coulomb blockade.

Sumário

1	Introdução	13
1.1	Efeito Kondo	13
1.2	Transporte termoelétrico	16
2	Extensão da nuvem Kondo	19
2.1	Modelo e método	20
2.1.1	Extensão da nuvem Kondo obtida através da DOS	22
2.1.2	Extensão da nuvem Kondo obtida através das correlações de spin	25
2.2	Resultados	27
2.3	Conclusões	33
3	Sistema de três PQs como uma porta lógica	34
3.1	Modelo e método	36
3.2	Resultados	38
3.2.1	PQs laterais idênticos	38
3.2.2	Porta SWAP e $\sqrt{\text{SWAP}}$	46
3.3	Conclusões	53
4	Transporte termoelétrico em um sistema de dois PQs	54
4.1	Modelo e método	56
4.1.1	Regime de resposta linear	58
4.1.2	Regime não linear	59
4.2	Resultados	60
4.2.1	Resposta linear	60
4.2.2	Regime não linear	65
4.2.3	Eficiência	68
4.3	Conclusões	72
5	Conclusões e perspectivas	74
5.1	Nuvem Kondo	74
5.2	Porta quântica	75
5.3	Transporte termoelétrico	76
	Referências bibliográficas	77
A	Método dos Bósons Escravos na aproximação de campo médio	86
A.1	Sistema de três PQs	89
B	Evolução temporal da porta quântica	93
C	Funções de Green na aproximação Hubbard III	97
C.1	Função de Green para duas impurezas na aproximação Hubbard III	98

Lista de figuras

- Figura 1.1 (a) Comportamento da resistência em função da temperatura para três tipos de materiais diferentes. A curva azul mostra o comportamento de um metal, a curva verde o comportamento de um metal supercondutor e a curva vermelha o comportamento de um metal dopado com impurezas magnéticas. (b) À esquerda mostra-se a condutância em função da temperatura para um dispositivo de um PQ com um número par (curva azul) e ímpar (curva vermelha) de elétrons, à direita mostra-se uma representação deste sistema, onde a seta azul representa o spin de um elétron desemparelhado. 14
- Figura 1.2 (a) Representação de um sistema de um PQs conectado a dois contatos, mostra-se o processo no qual um elétron pode tunelar de um contato a outro através de um estado virtual. (b) DOS de este sistema quando a temperatura é $T < T_K$ onde se pode ver a ressonância no nível de Fermi denominada ressonância Kondo. 15
- Figura 1.3 (À esquerda) DOS de uma impureza magnética calculada através do modelo de Anderson em função da energia para diferentes valores da repulsão Coulombiana U . (À direita) DOS do mesmo sistema do painel esquerdo em função da energia para diferentes valores da temperatura T . 16
- Figura 1.4 Esquema de uma impureza conectada a dois contatos elétricos que são levados a diferentes temperaturas θ_L e θ_R . 17
- Figura 1.5 Figura de mérito em diferentes compostos ao longo dos anos. 17
- Figura 2.1 Sistema de um PQ interagente conectado a uma semicadeia infinita com energia de acoplamento t' . As partes superior e inferior mostram a situação quando o PQ está desconectado e conectado (formação do pico Kondo), respectivamente. Também são mostradas as DOS no PQ (em azul) e no sítio 4 da semicadeia (em preto). É possível notar as diferenças ao redor do nível de Fermi quando comparadas as duas situações. 21
- Figura 2.2 Sistema de um PQ interagente (sítio 0) conectado por t' a um contato metálico, representado como uma semicadeia infinita com acoplamento t . O sítio n da semicadeia é colocado em evidência para mostrar que os sítios à esquerda continuam sendo uma semicadeia infinita, cuja função de Green é denotada por \tilde{g} . A função de Green dos sítios à direita do sítio n até o PQ (sítio 0) é chamada de \tilde{g}_{n-1} . 22
- Figura 2.3 DOS local no sítio $n = 4$ da semicadeia no painel (a) e $n = 52$ no painel (b) para $U = 1.25$. As linhas pretas contínuas correspondem a $\Gamma = 0.125t$ e as linhas vermelhas segmentadas a $\Gamma = 0$. No inset de cada painel é mostrado um zoom do painel principal na região ao redor do nível de Fermi $\varepsilon_F = 0$. 24

- Figura 2.4 As linhas vermelhas contínuas mostram a função $|\rho_n^K(\varepsilon) - \rho_n^{NK}(\varepsilon)|$ no sítio $n = 12$ (painéis da esquerda) e no sítio $n = 52$ (painéis da direita) para $U/\Gamma = 10.0$ (painéis superiores) e $U/\Gamma = 5.0$ (painéis inferiores). As linhas pretas segmentadas mostram a DOS local no PQ que equivale a uma Lorentziana $L_\Delta(\varepsilon)$ com uma largura proporcional à temperatura Kondo T_K . 26
- Figura 2.5 (a) Função $L(n)$ para diferentes valores de U/Γ , indicados no painel (b). As estrelas pretas representam ξ_K^L , que corresponde ao valor de n para o qual a curva $L(n)/L_{\max}$ vs n/ξ_K^L colapsa em uma curva universal. Os valores adicionados, mostrados à direita do painel, foram usados para melhorar a visualização. (b) Função normalizada $L(n)/L_{\max}$ em função de n/ξ_K^L para os mesmo valores de U/Γ do painel (a). 28
- Figura 2.6 (a) Correlações de spin $\langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle$ para diferentes valores de U/Γ e $U = 1.25$. O inset mostra um zoom na região para $n < 30$. (b) Mostra-se a quantidade $1 - \Sigma(N)/\Sigma(0)$ em função de N/ξ_K^Σ para o painel principal e de N para o inset, para os mesmos valores de U/Γ e de U do painel (a). As estrelas pretas no inset marcam os valores de N para os quais as curvas atingem o valor 0.05 marcado com uma linha preta segmentada (exceto para $U/\Gamma = 16.7$) que definem os valores de ξ_K^Σ usados no painel principal para fazer as curvas colapsarem. 29
- Figura 2.7 Painéis (a) e (b) mostram um zoom das curvas apresentadas nas Figuras 2.5 (b) e 2.6 (b), respectivamente, para a região mais próxima do PQ até o ponto onde elas começam ser universais. As setas no painel (b) indicam de uma maneira aproximada onde as curvas começam se afastar umas das outras. 30
- Figura 2.8 Valor absoluto das correlações de spin $|\langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle|$ (linhas pretas segmentadas) em função de n/ξ_K^Σ para $U = 1.25t$ e para valores de $U/\Gamma = 4.17, 10.0$ e 16.7 nos painéis (a), (b) e (c), respectivamente. Os painéis também contêm a função $1/r_n^2$ (linha vermelha contínua) multiplicada por uma constante de proporcionalidade para fazer as curvas coincidirem na região de $n/\xi_K^\Sigma > 1$. 31
- Figura 2.9 Extensão da nuvem Kondo ξ_K em função de U/Γ obtida através da inversa da temperatura Kondo $\xi_K^{v_F/T_K}$ (linha azul contínua), através das correlações de spin ξ_K^Σ (sinais de adição vermelhos) e através da DOS local ξ_K^L (triângulos verdes). Para facilitar a comparação, os dados obtidos através do primeiro e terceiro método foram multiplicados por fatores de escala. 32

- Figura 3.1 (a) Vista esquemática de uma molécula de polyoxometalato depositada sobre uma superfície metálica, separada por uma camada isolante e conectada através de um acoplamento Γ a um potencial V_{tip} . Podemos observar a região central (azul) e as regiões laterais (vermelho) da molécula onde estão localizados os spins S_L , S_c e S_R . (b) Modelo da molécula de polyoxometalato $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}(\text{VO})_2]^{q-}$ com: O (cinza), Mo (azul), V (vermelho) e P (amarelo). 34
- Figura 3.2 Sistema de três PQs com o PQ central conectado a contatos metálicos. 36
- Figura 3.3 DOS do PQ central (linha preta contínua) e dos PQs laterais (linha vermelha segmentada) para $t' = 0.2t$ e $t'' = 0.25t$. O potencial de porta do PQ central é (a) $\varepsilon_0 = -U/2$ e (b) $\varepsilon_0 = 1.0t$. 39
- Figura 3.4 Esquema do processo de quarta ordem no qual um elétron consegue passar de um contato a outro através de um PQ (representado como um poço de potencial). Aqui estão representados os estados virtuais onde o PQ nunca está duplamente ocupado. 40
- Figura 3.5 Esquema da compatibilidade do efeito Kondo com a correlação antiferromagnética entre os spins dos PQs laterais [painel (a)] e da incompatibilidade do efeito Kondo com a correlação ferromagnética [painel (b)]. 41
- Figura 3.6 Evolução temporal da carga no PQ central (linha preta contínua), nos PQs laterais (linha vermelha segmentada) e da condutância (linha azul segmentada-pontilhada) quando o potencial de porta do PQ central é $\varepsilon_0 = 1.0t$ em $\tau = 0$ e $\varepsilon_0 = -U/2$ para $\tau > 0$. Os valores dos acoplamentos são $t' = 0.2t$ e, (a) $t'' = 0.25t$ e (b) $t'' = 0.4t$. 42
- Figura 3.7 Evolução temporal da carga no PQ central (linha preta contínua), nos PQs laterais (linha vermelha segmentada) e da condutância (linha azul segmentada-pontilhada) quando o potencial de porta do PQ central é $\varepsilon_0 = 1.0t$ em $\tau = 0$ e $\varepsilon_0 = -U/2$ para $\tau > 0$. Os valores dos acoplamentos são $t' = 0.15t$ e, (a) $t'' = 0.25t$ e (b) $t'' = 0.4t$. 44
- Figura 3.8 Evolução temporal da carga no PQ central (linha preta contínua), nos PQs laterais (linha vermelha segmentada) e da condutância (linha azul segmentada-pontilhada) quando o potencial de porta do PQ central é $\varepsilon_0 = -U/2$ em $\tau = 0$ e $\varepsilon_0 = 1.0t$ para $\tau > 0$. Os valores dos acoplamentos são $t'' = 0.25t$ e, (a) $t' = 0.15t$ e (b) $t' = 0.2t$. 45

- Figura 3.9 Carga no PQ central (linha preta contínua), carga por spin up (linha vermelha segmentada) e down (linha azul segmentada-pontilhada) no $PQ\alpha$ em função do tempo para $t' = 0.1t$, $U = 0.8t$ e $\varepsilon_0 = \varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta = -U/2$. O acoplamento entre os PQs é $t'' = 0.4t$ no painel (a) e $t' = 0.3t$ no painel (b). É colocado um campo magnético nos PQs laterais de igual módulo e sentido contrário de forma que em $\tau = 0$ o $PQ\alpha$ esteja carregado com um elétron com spin down e o $PQ\beta$ com um elétron com spin up, logo o campo é desligado. 49
- Figura 3.10 Carga no PQ central (linha preta contínua), carga por spin up (linha vermelha segmentada) e down (linha azul segmentada-pontilhada) no $PQ\alpha$ em função do tempo para $t' = 0.05t$, $U = 0.8t$ e $\varepsilon_0 = \varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta = -U/2$. O acoplamento entre os PQs é $t'' = 0.4t$ no painel (a) e $t' = 0.3t$ no painel (b). É colocado um campo magnético nos PQs laterais de igual módulo e sentido contrário de forma que em $\tau = 0$ o $PQ\alpha$ esteja carregado com um elétron com spin down e o $PQ\beta$ com um elétron com spin up, logo o campo é desligado. 50
- Figura 3.11 Valores médios dos operadores bosônicos em função do tempo para o processo de SWAP para $t' = 0.1t$, $t'' = 0.4t$ e $U = 0.8t$. No painel (a) aparecem os valores médios dos bósons do PQ central $\langle e_0 \rangle^2$ (linha preta contínua), $2\langle p_{0\sigma} \rangle^2$ (linha vermelha segmentada) e $\langle d_0 \rangle^2$ (linha verde pontilhada), e no painel (b) os operadores dos PQs laterais $\langle e_\alpha \rangle^2$ (linha preta contínua), $\langle p_{\alpha\uparrow} \rangle^2$ (linha vermelha segmentada), $\langle p_{\alpha\downarrow} \rangle^2$ (linha azul segmentada-pontilhada) e $\langle d_\alpha \rangle^2$ (linha verde pontilhada). 51
- Figura 4.1 Vista esquemática do sistema composto por dois PQs, um deles embebido e o outro acoplado lateralmente, conectado a dois contatos metálicos com o acoplamento entre os PQs denotado por t_c . 56
- Figura 4.2 (a) e (e) Condutância elétrica, (b) e (f) condutividade térmica, (c) e (g) coeficiente Seebeck; e, (d) e (h) figura de mérito em função do potencial de porta ε_0 para $t_c = 2\Gamma_0$, $k_B T = 0.1\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e dois valores diferentes do potencial de porta ε_1 . Os painéis esquerdo e direito correspondem a contatos normais e unidimensionais, respectivamente, e no último caso $\varepsilon_{VH} = 0.2\Gamma_0$. 62
- Figura 4.3 O gráfico de contorno exibe a figura de mérito ZT em escala logarítmica em função dos potenciais de porta ε_0 e ε_1 para contatos (a) normais e (b) unidimensionais, $t_c = 2\Gamma_0$, $k_B T = 0.1\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e $\varepsilon_{VH} = 0.2\Gamma_0$. 64
- Figura 4.4 Número de Lorenz em função do potencial de porta ε_0 para $t_c = 2\Gamma_0$, $k_B T = 0.1\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e dois valores diferentes do potencial de porta ε_1 . Painéis (a) e (b) correspondem a contatos normais e unidimensionais, respectivamente. 65

Figura 4.5 Corrente elétrica em função da diferença de potencial $e\Delta V$ para valores diferentes das energias dos PQs ε_d e gradiente de temperatura zero, $\Delta T = 0$. Outros parâmetros são $k_B T = 0.1\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e, $t_c = 0.5\Gamma_0$ e $t_c = 3\Gamma_0$ para os painéis (a) e (b), respectivamente. Os valores das energias locais são $\varepsilon_d = 0$ (linha preta contínua), $\varepsilon_d = -3U/10$ (linha vermelha segmentada), $\varepsilon_d = -U/2$ (linha azul segmentada-pontilhada) e $\varepsilon_d = -U$ (linha verde pontilhada). 66

Figura 4.6 Corrente elétrica em função do gradiente de temperatura $k_B \Delta T$ para diferentes valores das energias dos PQs ε_d e uma diferença de potencial zero. Outros parâmetros são $k_B T = 0.1\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e, $t_c = 0.5\Gamma_0$ e $t_c = 3\Gamma_0$ para os painéis (a) e (b), respectivamente. Os valores das energias locais são $\varepsilon_d = 0$ (linha preta contínua), $\varepsilon_d = -3U/10$ (linha vermelha segmentada), $\varepsilon_d = -U/2$ (linha azul segmentada-pontilhada) e $\varepsilon_d = -U$ (linha verde pontilhada). Painel (c) mostra a densidade de estados do PQ embebido em função da energia para $k_B T = 0.1\Gamma_0$ e $t_c = 3\Gamma_0$. 67

Figura 4.7 Corrente de calor em função da diferença de potencial $e\Delta V$ para diferentes valores das energias locais ε_d e um gradiente de temperatura zero. Outros parâmetros são $k_B T = 0.1\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e, $t_c = 0.5\Gamma_0$ e $t_c = 3\Gamma_0$ para os painéis (a) e (b), respectivamente. Os valores das energias locais são $\varepsilon_d = 0$ (linha preta contínua), $\varepsilon_d = -3U/10$ (linha vermelha segmentada), $\varepsilon_d = -U/2$ (linha azul segmentada-pontilhada) e $\varepsilon_d = -U$ (linha verde pontilhada). 68

Figura 4.8 Os gráficos de contorno exibem a eficiência (painéis esquerdos) e a potência de saída (painéis direitos) em função do potencial de porta ε_d e da voltagem eV para $k_B T_R = 0.0862\Gamma_0$, $k_B \Delta T = 0.2\Gamma_0$, $t_c = 4\Gamma_0$ e $U = 10\Gamma_0$. Os painéis superiores e inferiores correspondem a contatos normais e unidimensionais, respectivamente. 69

Figura 4.9 (a) $F(\varepsilon) \equiv f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)$ e (b) função de transmissão para contatos normais (linha preta contínua) e unidimensionais (linha vermelha segmentada) em função da energia para $\varepsilon_d = 4.6\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$, $t_c = 4\Gamma_0$, $k_B T_R = 0.0862\Gamma_0$, $k_B \Delta T = 0.2\Gamma_0$ e $eV = 0.3\Gamma_0$. 70

Figura 4.10 Eficiência em função da potência de saída mudando a voltagem para contatos normais (linha preta contínua) e unidimensionais (linha vermelha segmentada) para $k_B T_R = 0.0862\Gamma_0$ e $U = 10\Gamma_0$. Os níveis locais de energia dos PQs são $\varepsilon_d = 4.6\Gamma_0$ para os painéis (a) e (c), e $\varepsilon_d = \Gamma_0$ para o painel (b). 71

Figura 4.11 Eficiência máxima (quadrados pretos) e potência de saída máxima (círculos vermelhos) em função do gradiente de temperatura para contatos normais, $k_B T_R = 0.0862\Gamma_0$, $t_c = 4\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e $\varepsilon_d = 4.6\Gamma_0$. 72

1 Introdução

Nas últimas duas décadas, o estudo das propriedades eletrônicas em nanoestruturas tem ganhado um crescente interesse, devido principalmente ao desenvolvimento da fabricação de nanoestruturas tais como fios quânticos, anéis nanoscópicos e especialmente pontos quânticos (PQs)[1]. O confinamento dos portadores de carga em regiões pequenas do espaço amplifica a interação elétron-elétron, que se converte assim em um ingrediente fundamental para poder explicar as propriedades destes dispositivos. Os sistemas de um PQ ou de um aglomerado de dois ou mais PQs têm sido o foco de pesquisas recentes, incentivadas pela facilidade com que é possível mudar as propriedades destes sistemas manipulando seus parâmetros aplicando, por exemplo, potenciais de porta. Isto permite reproduzir as mesmas propriedades de transporte presentes em átomos reais e por isto é que os PQs são chamados de átomos artificiais[2]. A posição dos níveis discretos de energia de um PQ pode ser mudada aplicando um potencial de porta no PQ. Esta posição em relação ao nível de Fermi dos contatos permite controlar o número de elétrons dentro dele. Dependendo de parâmetros como os níveis de energia, valor dos acoplamentos com os contatos e da temperatura, entre outros, um sistema pode apresentar propriedades próprias do bloqueio de Coulomb ou do efeito Kondo.

1.1 Efeito Kondo

No ano 1964 Jun Kondo[3] explicou o mínimo na resistividade de ligas metálicas dopadas com impurezas magnéticas quando são levadas a baixas temperaturas. Como se mostra na Figura 1.1 (a)[4], quando se reduz a temperatura, a resistividade começa a cair. Entretanto, quando o sistema atinge certa temperatura, chamada de temperatura Kondo T_K , a resistividade começa a aumentar novamente (curva vermelha). Este fenômeno não se observa em condutores metálicos sem dopar (curva azul) em cujo caso, a resistividade estabiliza-se em um valor residual que aparece produto das imperfeições do material ou em metais supercondutores (curva verde) onde a resistividade cai a zero. Este comportamento em metais dopados com impurezas magnéticas surge do acoplamento entre o momento magnético da impureza e o spin dos

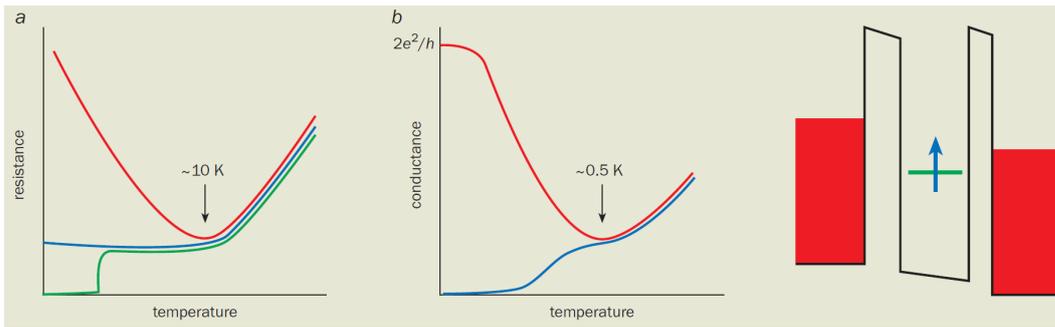


Figura 1.1: (a) Comportamento da resistência em função da temperatura para três tipos de materiais diferentes. A curva azul mostra o comportamento de um metal, a curva verde o comportamento de um metal supercondutor e a curva vermelha o comportamento de um metal dopado com impurezas magnéticas. (b) À esquerda mostra-se a condutância em função da temperatura para um dispositivo de um PQ com um número par (curva azul) e ímpar (curva vermelha) de elétrons, à direita mostra-se uma representação deste sistema, onde a seta azul representa o spin de um elétron desemparelhado.

elétrons da banda de condução. Os elétrons responsáveis pelo transporte agora estão correlacionados com a impureza magnética quando a temperatura do sistema é $T < T_K$, o que explica o aumento na resistividade.

Como explicado antes, em um PQ pode-se controlar a quantidade de elétrons através de um potencial de porta. Quando o número de elétrons dentro do PQ é ímpar, este se comporta como uma impureza magnética cujo momento magnético se acopla com os spins dos elétrons da banda de condução criando um singleto. Isto permite a aparição de um canal de condução no nível de Fermi e, como vemos na Figura 1.1 (b) (curva vermelha), se produz um aumento na condutância quando o sistema é levado por baixo da T_K . Quando o número de elétrons dentro do PQ é par, seu spin total é zero, o efeito Kondo não ocorre e a condutância vai para zero (curva azul) conforme a temperatura vai diminuindo. Como mostrado na Figura 1.2 (a)[4], quando o potencial de porta do PQ ε_0 está por debaixo do nível de Fermi dos contatos, o PQ é ocupado por um único elétron, já que um elétron adicional requereria uma energia adicional U correspondente à repulsão Coulombiana e, portanto, os elétrons não podem passar de um contato ao outro. Este regime se conhece como bloqueio de Coulomb. Porém, quando a temperatura do sistema é $T < T_K$, o spin do elétron dentro do PQ pode se acoplar com os spins dos elétrons da banda de condução dos contatos e permite a criação de um estado virtual no nível de Fermi pelo qual um elétron pode tunelar através do PQ. Isto se vê refletido na densidade de estados (DOS do inglês *Density Of States*) local do PQ com a aparição de uma ressonância no nível de Fermi dos contatos conhecida como ressonância Abrikosov-Shul ou pico Kondo [ver Figura 1.2 (b)].

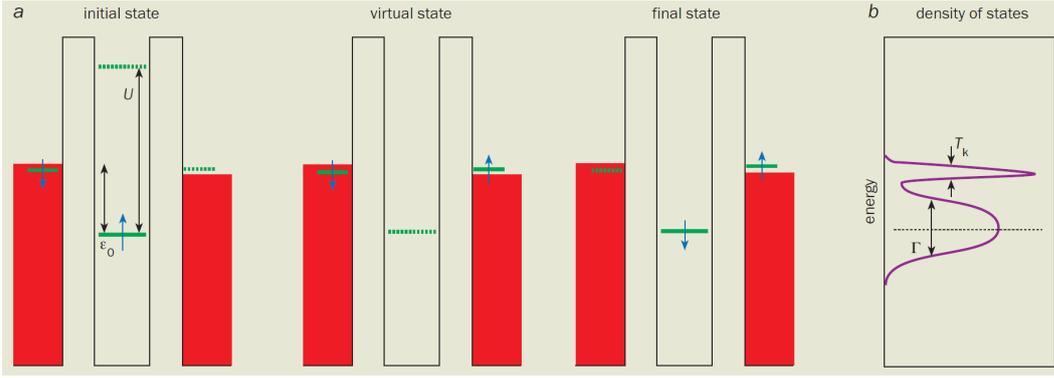


Figura 1.2: (a) Representação de um sistema de um PQs conectado a dois contatos, mostra-se o processo no qual um elétrons pode tunelar de um contato a outro através de um estado virtual. (b) DOS de este sistema quando a temperatura é $T < T_K$ onde se pode ver a ressonância no nível de Fermi denominada ressonância Kondo.

Em 1973, Haldane[5] mostrou que a temperatura Kondo estava relacionada com os parâmetros do modelo de Anderson[6] para uma impureza magnética em uma matriz metálica através da seguinte relação,

$$T_K = \sqrt{\Gamma U} \exp \left[-\frac{\pi |\varepsilon_0| |\varepsilon_0 + U|}{\Gamma U} \right], \quad (1-1)$$

onde $\Gamma = t'^2/t$ é o alargamento dos níveis discretos da impureza [ver Figura 1.2 (b)], sendo t' a energia de acoplamento com os contatos e $2t$ a semi-largura de banda, U é a repulsão Coulombiana dentro da impureza e ε_0 é a posição dos níveis da impureza, controlados por um potencial de porta. Como descrevemos no início, a possibilidade de controlar os parâmetros em sistemas de PQs possibilita o estudo dos fenômenos associados ao efeito Kondo de uma maneira antes impensada. O modelo de Anderson permite estudar teoricamente as propriedades de impurezas conectadas a contatos elétricos, e toda a física que isso envolve, como à associada ao efeito Kondo. A Figura 1.3 mostra a DOS de uma impureza conectada a um mar de Fermi e a sua dependência com o valor da repulsão Coulombiana U (painel esquerdo)[7] e com a temperatura do sistema T (painel direito)[8]. Aqui supomos que o sistema tem simetria elétron-buraco, tal que $\varepsilon_0 = -U/2$ supondo o nível de Fermi como $\varepsilon_F = 0$. Vemos que para $U = 0$ tem um único estado em zero e conforme vai aumentando o valor de U vai aparecendo o pico Kondo, evidenciando que a repulsão Coulombiana é um ingrediente fundamental para o estudo destes sistemas. No painel (b) podemos ver que a medida que a temperatura vai aumentando o pico Kondo, claramente visível quando $T = 0$, vai desaparecendo. Desta maneira, os sistemas de PQs nos permitem reproduzir situações em sistemas com átomos é moléculas reais de uma forma altamente controlável.

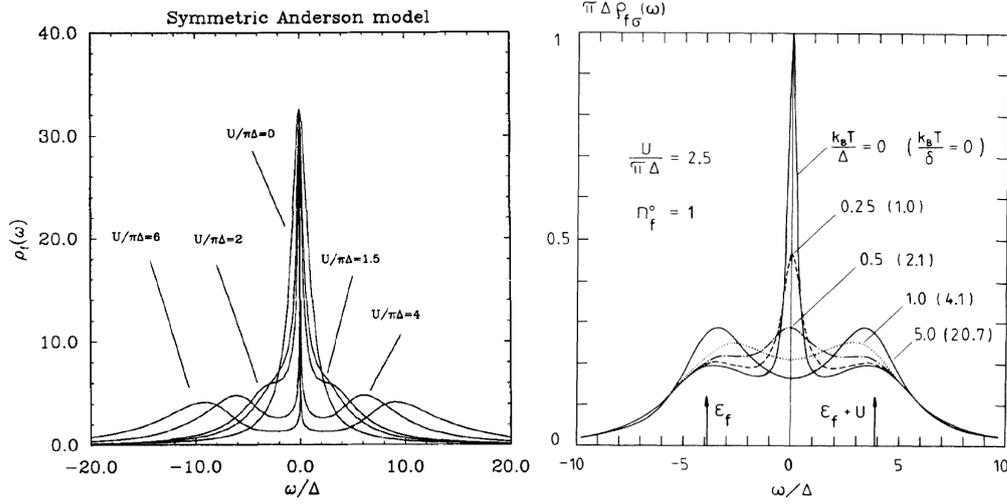


Figura 1.3: (À esquerda) DOS de uma impureza magnética calculada através do modelo de Anderson em função da energia para diferentes valores da repulsão Coulombiana U . (À direita) DOS do mesmo sistema do painel esquerdo em função da energia para diferentes valores da temperatura T .

1.2 Transporte termoelétrico

Além de mostrarem propriedades de transporte de carga interessantes, as nanoestruturas também possuem propriedades termoelétricas muito interessantes. Macroscopicamente, sabemos que os elétrons podem fluir de um contato a outro através de uma amostra metálica ou semicondutora como resposta a uma diferença de potencial entre eles ou devido a um campo elétrico externo. Porém, se os contatos possuem diferentes temperaturas, como mostrado na Figura 1.4[9], espontaneamente fluirá uma corrente elétrica entre os contatos, levando elétrons do contato a maior temperatura até o contato de menor temperatura. Devido a esta corrente, os elétrons se acumulam em um dos contatos e, quando a corrente deixa de fluir, haverá uma diferença de potencial entre os contatos que chamaremos de voltagem termoelétrica. Esta resposta do sistema ao gradiente de temperatura aplicado se conhece como efeito Seebeck.

Este efeito tem uma grande importância tecnológica devido à transformação de energia térmica em energia elétrica. O efeito Seebeck pode se medir através do coeficiente Seebeck, ou potência termoelétrica S , e pode ser calculado como[10],

$$S = - \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta V_{th}}{\Delta T} \right)_{I=0}, \quad (1-2)$$

onde V_{th} é a termovoltagem gerada através de um gradiente de temperatura ΔT quando a corrente elétrica I é zero. A eficiência deste processo pode ser medida através da figura de mérito $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, onde σ é a condutividade elétrica, T a temperatura e κ a condutividade térmica. Em materiais macroscópicos, a

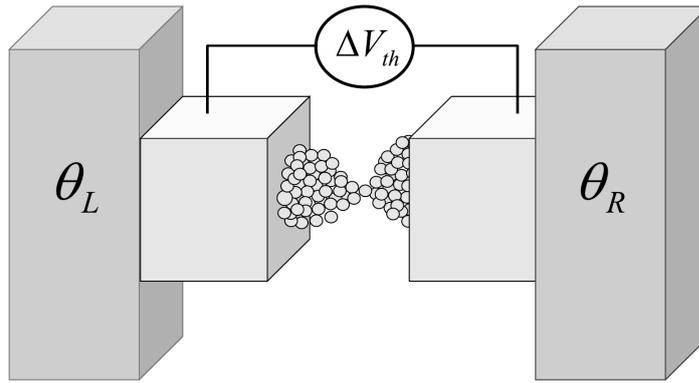


Figura 1.4: Esquema de uma impureza conectada a dois contatos elétricos que são levados a diferentes temperaturas θ_L e θ_R .

condutividade elétrica e a condutividade térmica estão restringidas pela lei de Wiedemann-Franz $L = \kappa/\sigma T = \pi^2 k_B^2/3e^2$ pelo que é difícil encontrar materiais com uma grande eficiência. Valores típicos da figura de mérito em materiais macroscópicos são $ZT < 1$ [11]. Porém, resultados experimentais recentes[12] em sistemas nanoscópicos como sistemas de PQs quânticos, mostram que esta lei é violada e que, portanto, eficiências maiores podem ser encontradas[13, 14], principalmente devido a efeitos de confinamento, de coerência e de interferência quântica, entre outros, que sempre estão presentes nesta escala de distâncias. A Figura 1.5 mostra a evolução da figura de mérito ao longo dos anos, principalmente em ligas de telureto de bismuto[11]. É possível ver claramente que há uma grande melhora desde o final da década de noventa, devido ao desenvolvimento da fabricação de nanoestruturas.

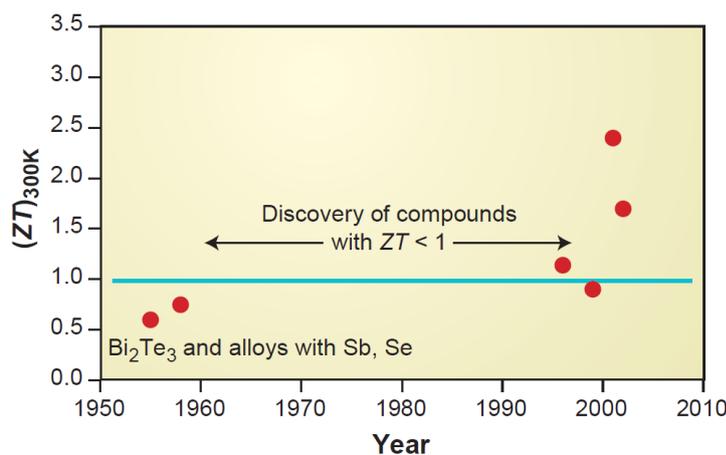


Figura 1.5: Figura de mérito em diferentes compostos ao longo dos anos.

Neste tipo de sistema é possível alcançar grandes diferenças de temperaturas e potencial que, somados à efeitos de confinamento, levam à observação de

comportamentos anômalos como a presença de termocorrentes negativas[15]. O regime não linear requer uma nova definição para a medida da eficiência e leva a pensar em sistemas mais realistas para a geração de potência elétrica.

Nesta tese estudaremos três sistemas diferentes. No Capítulo 2 será analisada como a influência dos efeitos do regime Kondo se propaga através dos elétrons da banda de condução na vizinhança de um PQ conectado a um mar de Fermi, a assim chamada nuvem Kondo. No Capítulo 3 descreveremos o funcionamento, dependente do tempo, de uma porta quântica constituída por um sistema de três PQs conectado a contatos metálicos. Mostraremos que o efeito Kondo sobre a condutância tem um papel central para ler o estado da porta quântica. Finalmente no Capítulo 4 analisaremos o transporte termoelétrico através de um sistema de dois PQs em forma de “T” acoplado a contatos metálicos e unidimensionais. O Capítulo 5 finaliza a tese apresentando as conclusões que podem ser obtidas dos trabalhos desenvolvidos e as perspectivas de novas pesquisas que foram sugeridas por estes trabalhos.

Extensão da nuvem Kondo

O efeito Kondo[3, 16] em PQs foi medido pela primeira vez em 1998[17] e desde então, tem se renovado o interesse na observação experimental da chamada nuvem Kondo, termo usado para descrever a região de blindagem do spin de uma impureza magnética pelos spins dos elétrons de condução do mar de Fermi. Assim como o regime Kondo apresenta uma escala universal de energia dada pela temperatura Kondo T_K , os observáveis físicos dependem também de uma escala universal de distância associada à extensão da nuvem Kondo, que definiremos como ξ_K . A física associada à escala de distância ξ_K é ainda motivo de muita discussão[18]. Esta escala de distância pode ser estimada através da relação $\xi_K = \hbar v_F / k_B T_K$, onde \hbar , v_F e k_B são a constante de Planck reduzida, a velocidade de Fermi dos elétrons de condução e a constante de Boltzmann, respectivamente. Esta relação pode ser obtida pensando que os elétrons que viajam com a velocidade de Fermi v_F , são dispersados na ressonância Kondo, cuja largura é de $k_B T_K$, durante um tempo de vida médio $\hbar / k_B T_K$.

O propósito deste capítulo consiste no estudo da nuvem Kondo desde dois pontos de vista. O primeiro, a partir dos efeitos que o estado fundamental Kondo tem sobre a DOS do sistema. Essencialmente avaliar como a ressonância Kondo é propagada no mar de Fermi. O segundo, a partir das correlações de spin, ou seja, como o spin localizado é blindado pelos spins do mar de Fermi. Para realizar isto, propomos um sistema de o PQ acoplado a uma cadeia semi-infinita. Resultados experimentais recentes em diversas áreas, como superfícies metálicas[19], ou átomos frios[20, 21], apenas para citar alguns deles, tem possibilitado a construção de este tipo de sistemas com alto controle dos parâmetros que os definem. Experimentalmente, a nuvem Kondo tem se tentado medir desde os anos sessenta, quando o efeito Kondo foi explicado teoricamente. Como o fenômeno é originado pela correlação de uma impureza magnética com o spin dos elétrons de condução, foi usada a ressonância magnética nuclear (NMR do inglês *Nuclear Magnetic Resonance*) para provar a existência da nuvem. Numerosas tentativas[22–25] não deram os resultados esperados, principalmente devido ao grande tamanho da nuvem originada por uma única impureza e à flutuações quânticas que demandariam uma frequência

nas medidas da ordem de algumas dezenas de GHz[26]. Outra forma de poder medir a nuvem Kondo é através a DOS local. A ressonância Kondo na impureza no nível de Fermi é espelhada na DOS local dos elétrons de condução com uma dependência da distancia à impureza que permitiria caracterizar a nuvem Kondo. Esta ideia está representada na Figura 2.1. A observação do efeito Kondo em PQs[17] foi feita medindo a condutância diferencial dI/dV que é proporcional à DOS, usando microscopia de tunelamento (STM do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*) que bem poderia ser usada para medir a nuvem Kondo. Experimentos tem usado STM para medir o efeito Kondo e a sua extensão espacial em impurezas magnéticas sobre superfícies metálicas[27] e tem havido discrepâncias com as previsões teóricas, já que o sinal medido decai com a distância à impureza muito antes do esperado. Porém, foi detectado um sinal de longo alcance em um sistema de átomos de Fe e Co depositados sobre uma superfície de Cu. Por esta razão, é razoável pensar em medir a nuvem Kondo em sistemas mais simples, como um sistema unidimensional por exemplo.

Neste capítulo, apresentamos dois métodos para medir a extensão da nuvem Kondo em um sistema composto por um PQ (impureza magnética) interagente, conectado a um contato metálico, representado por uma cadeia semi-infinita não interagente. O primeiro método usa a distorção na DOS local no sítios dentro da semi-cadeia, como mostrado na Figura 2.1, enquanto o segundo método utiliza as correlações de spin entre o PQ e os sítios da semi-cadeia. O cálculo da DOS local e das correlações de spin é feito com o método dos Bósons Escravos na aproximação de campo médio (SBMFA do inglês *Slave Bosons Mean Field Approximation*). Os resultados são comparados também com a relação antes mencionada que estima a extensão da nuvem Kondo,

$$\xi_K^{v_F/T_K} = \frac{\hbar v_F}{k_B T_K}, \quad (2-1)$$

sendo v_F a velocidade de Fermi dos elétrons dentro da semi-cadeia e onde a temperatura Kondo T_K é associada à largura do pico Kondo obtida usando o método dos SBMFA.

2.1

Modelo e método

O sistema a ser estudado corresponde a um único PQ que pode ser representado por um Hamiltoniano de Anderson para uma impureza, que está conectado a um contato metálico e que se escreve como,

$$H = H_{\text{imp}} + H_{\text{con}} + H_{\text{ac}}. \quad (2-2)$$

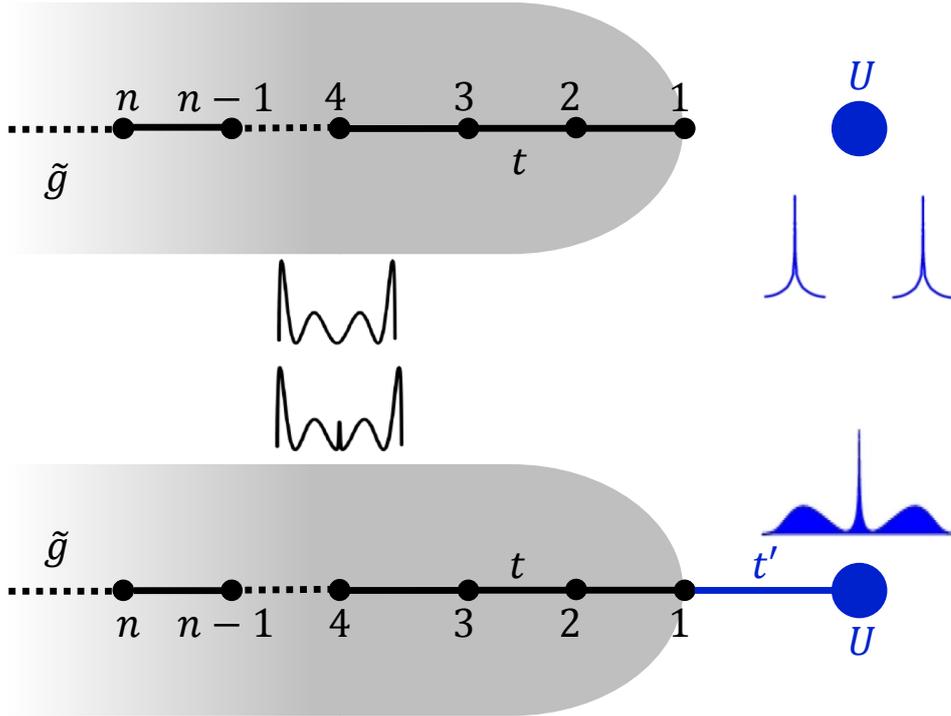


Figura 2.1: Sistema de um PQ interagente conectado a uma semi-cadeia infinita com energia de acoplamento t' . As partes superior e inferior mostram a situação quando o PQ está desconectado e conectado (formação do pico Kondo), respectivamente. Também são mostradas as DOS no PQ (em azul) e no sítio 4 da semi-cadeia (em preto). É possível notar as diferenças ao redor do nível de Fermi quando comparadas as duas situações.

O primeiro termo, H_{imp} , descreve os elétrons no PQ e está dado por,

$$H_{\text{imp}} = \sum_{\sigma} \varepsilon_0 c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + U n_{\uparrow} n_{\downarrow}, \quad (2-3)$$

onde ε_0 é a energia do estado localizado do PQ, $c_{0\sigma}^{\dagger}$ ($c_{0\sigma}$) cria (destrói) um elétron dentro do PQ com índice de spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$, U é a energia de repulsão Coulombiana dentro do PQ e $n_{\sigma} = c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma}$ é o operador de número de elétrons. O segundo termo, H_{con} , corresponde ao Hamiltoniano do contato, que é representado por uma cadeia linear semi-infinita não interagente, e está dado por,

$$H_{\text{con}} = \sum_{j=1, \sigma}^{\infty} t (c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j+1\sigma} + \text{h.c.}), \quad (2-4)$$

onde t é a energia de tunelamento entre os sítios da semi-cadeia, considerada como a unidade de energia, e $c_{j\sigma}^{\dagger}$ ($c_{j\sigma}$) é o operador de criação (destruição) de elétrons no sítio j com índice de spin σ . Finalmente, o último termo, H_{ac} , é o Hamiltoniano que acopla o PQ com o contato, dado por,

$$H_{\text{ac}} = \sum_{\sigma} t' (c_{0\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma} + \text{h.c.}), \quad (2-5)$$

onde t' é a energia de tunelamento entre o PQ e o primeiro sítio da semi-cadeia. O alargamento dos níveis do PQ, produzido pelo acoplamento com o contato, sem a interação Coulombiana, está dado por $\Gamma = 2\pi t'^2 \rho_{\text{contato}}(\varepsilon_F)$, onde $\rho_{\text{contato}}(\varepsilon_F)$ é a densidade de estados local do contato no nível de Fermi $\varepsilon_F = 0$, dada por,

$$\rho_{\text{contato}}(\varepsilon) = \frac{1}{2\pi t^2} \sqrt{4t^2 - \varepsilon^2}, \quad (2-6)$$

com o que, o alargamento finalmente é $\Gamma = 2t'^2/t$. Para analisar o comprimento da nuvem Kondo, vamos considerar o potencial de porta do PQ sempre na posição de simetria elétron-buraco $\varepsilon_0 = -U/2$, com $U = 1.25t$.

Para incorporar a física subjacente ao efeito Kondo utilizaremos o método dos SBMFA[28, 29]. Este método transforma o Hamiltoniano em um sistema equivalente a um problema de um corpo, através das renormalizações da conexão com a semi-cadeia $\tilde{t}'_\sigma = \bar{Z}_\sigma t'$, sendo \bar{Z}_σ o valor médio do operador de hibridização, e do elemento diagonal do PQ $\tilde{\varepsilon}_{0\sigma} = \varepsilon_0 + \lambda_{2\sigma}$, sendo $\lambda_{2\sigma}$ o multiplicador de Lagrange que incorpora a relação entre férmions e bósons. Os detalhes do método estão explicitados no Apêndice A.

2.1.1

Extensão da nuvem Kondo obtida através da DOS

O cálculo da extensão da nuvem Kondo ξ_K está baseado em um método descrito nas Referências 30–32, onde é medida a distorção na DOS local dentro do contato (sítios interiores da semi-cadeia infinita) provocada pela ressonância Kondo no PQ. A DOS local no n -ésimo sítio dentro da semi-cadeia está dada por,

$$\rho_n(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_{nn}(\varepsilon), \quad (2-7)$$

onde $G_{nn}(\varepsilon)$ é a função de Green no sítio n . Esta pode ser calculada usando

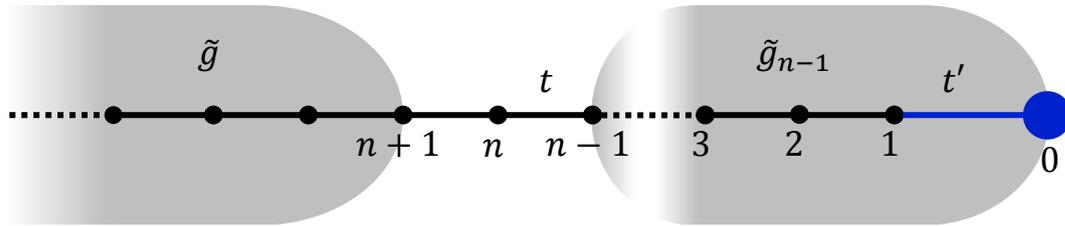


Figura 2.2: Sistema de um PQ interagente (sítio 0) conectado por t' a um contato metálico, representado como uma semi-cadeia infinita com acoplamento t . O sítio n da semi-cadeia é colocado em evidência para mostrar que os sítios à esquerda continuam sendo uma semi-cadeia infinita, cuja função de Green é denotada por \tilde{g} . A função de Green dos sítios à direita do sítio n até o PQ (sítio 0) é chamada de \tilde{g}_{n-1} .

a equação de Dyson[33], $G(\varepsilon) = g(\varepsilon) + g(\varepsilon)\Sigma(\varepsilon)G(\varepsilon)$, sendo $G(\varepsilon)$ a função de Green retardada, $g(\varepsilon)$ a função de Green de um sítio sem perturbar e $\Sigma(\varepsilon)$ a

autoenergia, a qual incorpora as perturbações do resto do sistema

$$G_{nn} = g_n + g_n t G_{n-1n} + g_n t G_{n+1n}, \quad (2-8)$$

$$G_{n-1n} = \tilde{g}_{n-1} t G_{nn}, \quad (2-9)$$

$$G_{n+1n} = \tilde{g} t G_{nn}. \quad (2-10)$$

Aqui, \tilde{g}_{n-1} representa a função de Green no sítio $n-1$ incluindo a contribuição de todos os sítios à direita do sítio n , \tilde{g} a de uma semi-cadeia infinita na origem dela, como mostrado na Figura 2.2 e $g_n = 1/(\varepsilon - \varepsilon_n)$ é a função de Green do sítio n sem perturbar, sendo $\varepsilon_n = 0 \forall n \neq 0$. Resolvendo o sistema de equações (2-8), (2-9) e (2-10) obtemos a seguinte expressão para G_{nn} ,

$$G_{nn} = \frac{g_n}{1 - g_n t^2 \tilde{g}_{n-1} - g_n t^2 \tilde{g}}. \quad (2-11)$$

A função de Green da semi-cadeia infinita tem a forma,

$$\tilde{g} = \frac{\varepsilon - i\sqrt{4t^2 - \varepsilon^2}}{2t^2}, \quad (2-12)$$

e a função dos sítios à direita do n -ésimo sítio, \tilde{g}_{n-1} , é calculada através de um processo de renormalização dos sítios, começando pela função de Green do PQ acoplado ao primeiro sítio da semi-cadeia,

$$\begin{aligned} G_{11} &= g_1 + g_1 \tilde{t}' G_{01}, \\ G_{01} &= g_0 \tilde{t}' G_{11}. \end{aligned} \quad (2-13)$$

O que permite,

$$G_{11} = \frac{g_1}{1 - g_1 \tilde{t}'^2 g_0}, \quad (2-14)$$

que é renomeada como $G_{11} \equiv \tilde{g}_1$. Logo, acoplamos esta função ao segundo sítio da mesma forma,

$$G_{22} = \frac{g_2}{1 - g_2 t^2 \tilde{g}_1} \equiv \tilde{g}_2. \quad (2-15)$$

Finalmente, podemos generalizar uma expressão para o sítio $n-1$,

$$\tilde{g}_{n-1} = \frac{g_{n-1}}{1 - g_{n-1} t^2 \tilde{g}_{n-2}}. \quad (2-16)$$

Para mostrar como é calculada a extensão da nuvem Kondo, que agora chamaremos de ξ_K^L , vamos olhar a parte superior da Figura 2.1, que mostra a situação onde o PQ está desconectado da semi-cadeia ($t' = 0$). Como podemos ver na DOS local do PQ (curva azul debaixo do PQ), o pico Kondo não se forma, também é mostrada a DOS local no sítio quatro da semi-cadeia em ausência do pico Kondo a qual é escrita como $\rho_4^{\text{NK}}(\varepsilon)$, sendo NK o que identifica a situação quando o estado Kondo não se forma. Ao contrário, quando o PQ

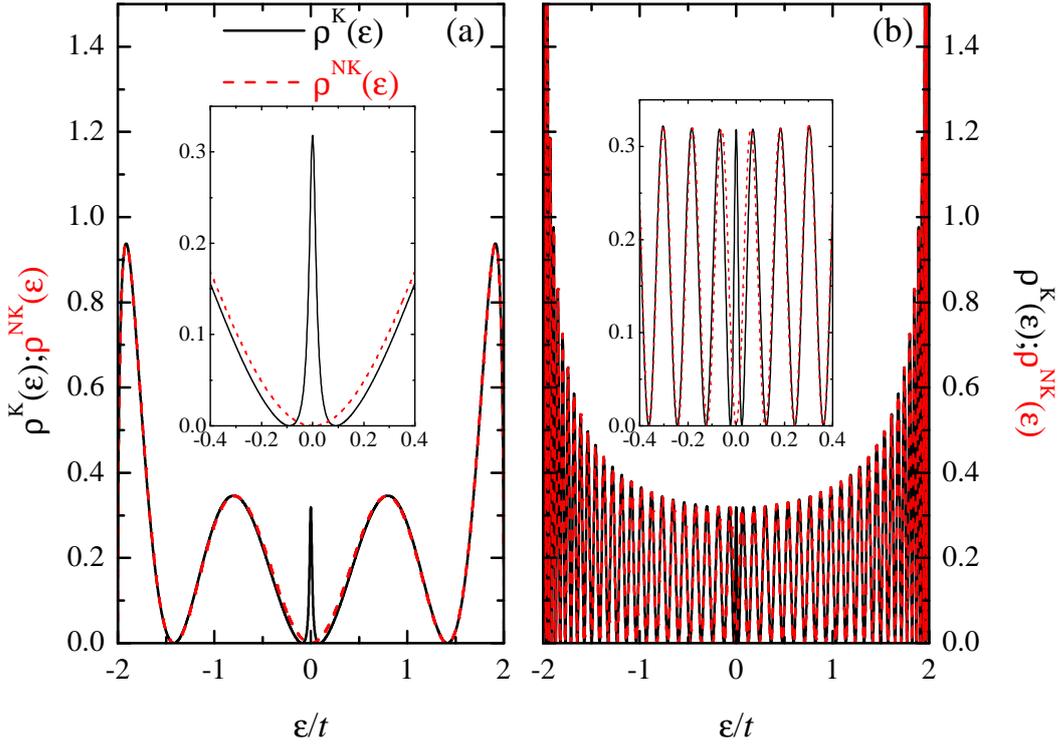


Figura 2.3: DOS local no sítio $n = 4$ da semi-cadeia no painel (a) e $n = 52$ no painel (b) para $U = 1.25$. As linhas pretas contínuas correspondem a $\Gamma = 0.125t$ e as linhas vermelhas segmentadas a $\Gamma = 0$. No inset de cada painel é mostrado um zoom do painel principal na região ao redor do nível de Fermi $\varepsilon_F = 0$.

é conectado ($t' > 0$), vemos a formação do pico Kondo alinhado com o nível de Fermi da semi-cadeia ($\varepsilon_F = 0$), situação que é ilustrada na parte inferior da Figura 2.1, na DOS local do PQ (curva azul sobre o PQ). Nesta situação, vemos que o pico Kondo do PQ induz uma ressonância na DOS do sítio quatro da semi-cadeia, que é escrita como $\rho_4^K(\varepsilon)$, sendo K o que identifica a situação onde o pico Kondo é formado no PQ. A DOS local do sítio quatro pode ser vista em detalhe na Figura 2.3 (a), a curva preta contínua representa a situação quando o PQ está conectado com $t' = 0.25t$ ($\Gamma = 0.125t$) e a curva vermelha segmentada quando $t' = 0$. No inset desta Figura podemos ver a diferença entre as duas DOS ao redor do nível de Fermi. Na Figura 2.3 (b), que mostra as mesmas grandezas para o sítio $n = 52$, vemos que o número de oscilações aumenta de maneira proporcional com n e que o pico Kondo projetado dentro da semi-cadeia continua existindo embora agora seja mais estreito. Esta diferença entre as duas DOS no n -ésimo sítio da semi-cadeia, $\rho_n^K(\varepsilon)$ e $\rho_n^{NK}(\varepsilon)$, integrada na energia, poderia proporcionar informação de como é a nuvem Kondo no sítio n . Uma integral direta na energia de tal quantidade $[\rho_n^K(\varepsilon) - \rho_n^{NK}(\varepsilon)]$ entre $-\infty \leq \varepsilon \leq \infty$ vai para zero, por isto o método proposto anteriormente[30–32] define uma forma de quantificar a distorção na DOS local

através da função $F(n)$, dada por,

$$F(n) = \int_{-\infty}^{\infty} [\rho_n^K(\varepsilon) - \rho_n^{\text{NK}}(\varepsilon)] L_{\Delta}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2-17)$$

onde $L_{\Delta}(\varepsilon)$ é uma distribuição Lorentziana de largura Δ , a qual depende da temperatura Kondo. Este método entrega resultados para ξ_K que concordam com outros métodos[31].

Nesta tese, vamos a quantificar a distorção da DOS local de uma forma ligeiramente diferente. A diferença das DOS já não está mais pesada pela Lorentziana L_{Δ} e é tomado o valor absoluto desta diferença. A função é renomeada como $L(n)$ e é escrita como,

$$L(n) = \int_{-\infty}^{\infty} |\rho_n^K(\varepsilon) - \rho_n^{\text{NK}}(\varepsilon)| d\varepsilon. \quad (2-18)$$

A razão desta modificação é que todas as escalas de energia contribuem com o mesmo peso ao estado Kondo, até uma energia de corte dada pela semi-largura de banda[34] que no caso de uma semi-cadeia infinita é $D = 2t$. Esta mudança na definição da função que quantifica a distorção na DOS pode ser entendida melhor na Figura 2.4, onde é mostrada $|\rho_n^K(\varepsilon) - \rho_n^{\text{NK}}(\varepsilon)|$ para $n = 12$ (painéis da esquerda) e $n = 52$ (painéis da direita), para $U/\Gamma = 10.0$ (painéis superiores) e $U/\Gamma = 5.0$ (painéis inferiores), sendo $U = 1.25t$. É possível observar que a Lorentziana que aparece nos quatro painéis centrada na energia de Fermi, cuja largura está associada à temperatura Kondo correspondente ao estado Kondo do PQ, embora conserve a forma da DOS em torno do nível de Fermi, anula as contribuições de energias maiores, introduzindo assim, de forma artificial uma escala de energia associada à temperatura Kondo nos cálculos de ξ_K . É importante mencionar que a comparação entre os painéis da esquerda ($n = 12$) e os da direita ($n = 52$) da Figura 2.4 revela que existe uma função, que vamos chamar de função envelope, formada pela união dos picos de cada uma das oscilações de $|\rho_n^K(\varepsilon) - \rho_n^{\text{NK}}(\varepsilon)|$ que não depende de n .

2.1.2

Extensão da nuvem Kondo obtida através das correlações de spin

Para calcular a extensão da nuvem Kondo através das correlações de spin, usaremos um método mais tradicional descrito nas Referências 35–37. Deste modo, é necessário calcular as correlações entre o spin do PQ \mathbf{S}_0 e o spin do n -ésimo sítio dentro da semi-cadeia \mathbf{S}_n . Vamos definir uma função que se obtém da soma do valor médio das correlações $\langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle$, e que chamaremos $\Sigma(N)$. Ela se escreve como,

$$\Sigma(N) = \sum_{n=1}^N \langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle. \quad (2-19)$$

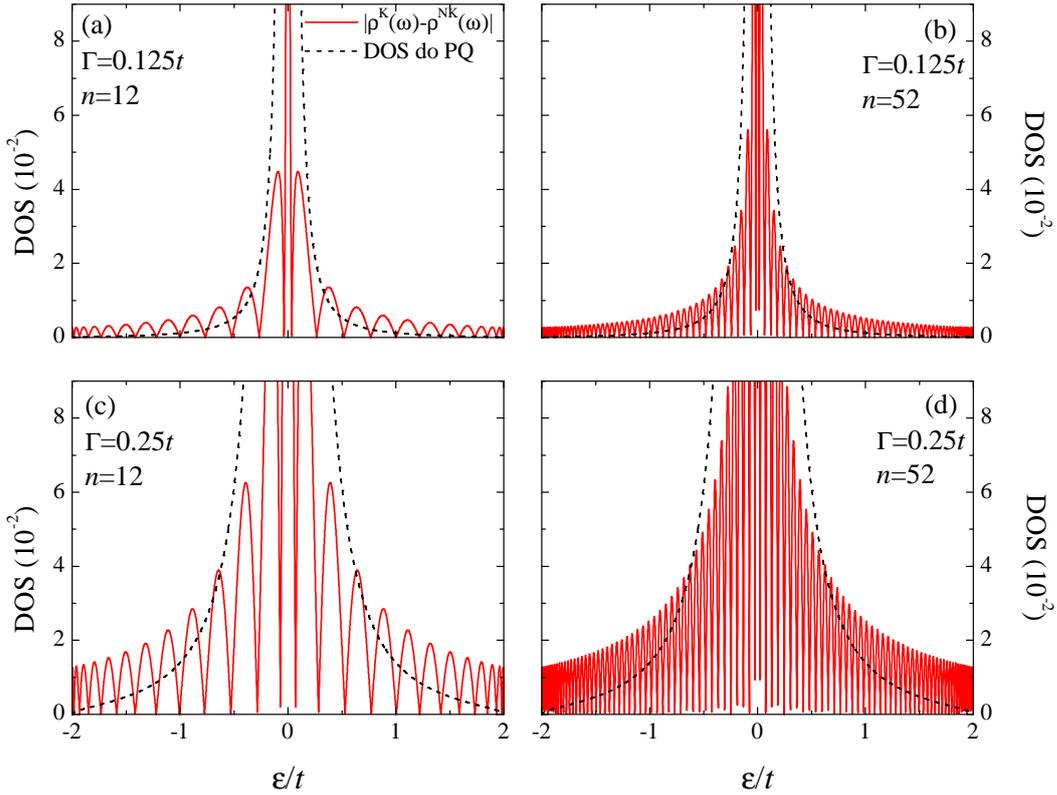


Figura 2.4: As linhas vermelhas contínuas mostram a função $|\rho_n^K(\varepsilon) - \rho_n^{NK}(\varepsilon)|$ no sítio $n = 12$ (painéis da esquerda) e no sítio $n = 52$ (painéis da direita) para $U/\Gamma = 10.0$ (painéis superiores) e $U/\Gamma = 5.0$ (painéis inferiores). As linhas pretas segmentadas mostram a DOS local no PQ que equivale a uma Lorentziana $L_\Delta(\varepsilon)$ com uma largura proporcional à temperatura Kondo T_K .

A soma inclui os sítios da semi-cadeia até um valor N , que define a extensão da nuvem Kondo $\xi_K = N$, e que será explicado em breve. Este método depende de como é calculada a expressão $\langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle$ e já que o método SBMFA é equivalente a um problema de um elétron com a conexão e a energia renormalizada, podemos usar a expressão da correlação de spin correspondente a um problema de um corpo dada por[37]

$$\langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle = \frac{3}{2} \langle c_0^\dagger c_n \rangle (\delta_{0n} - \langle c_n^\dagger c_0 \rangle). \quad (2-20)$$

Assim, a extensão da nuvem Kondo obtida através das correlações de spin, que será denotada como ξ_K^Σ , está associada ao valor de N para o qual a função $\Sigma(N)$ atinge um valor percentual do quadrado do spin do PQ, que escreveremos como $\Sigma(0) = -\langle \mathbf{S}_0^2 \rangle$. A porcentagem para determinar a extensão da nuvem é chamada de fator de blindagem f_s e é escolhida de tal forma que ξ_K^Σ é o valor de N quando $\Sigma(N)$ tem atingido $f_s = 95\%$ do valor de $-\langle \mathbf{S}_0^2 \rangle$, isto é, quando a quantidade $1 - \Sigma(N)/\Sigma(0)$ é igual a 0.05. Este critério se traduz em que ξ_K^Σ é a distância desde o PQ que contém o 95% da nuvem Kondo, ou, dito de outro

modo, é a distância onde o spin do PQ está 95% blindado. Portanto, para este valor de f_s pode-se dizer que o que é medido é a beirada da nuvem Kondo.

Para calcular o valor médio $\langle c_0^\dagger c_n \rangle$ e o seu adjunto hermitiano usaremos a integral da parte imaginária da função de Green entre o PQ e o sítio n , da seguinte forma,

$$\langle c_0^\dagger c_n \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-2t}^{\varepsilon_F} \text{Im} G_{0n}, \quad (2-21)$$

onde G_{0n} é calculada através de um método de renormalização similar ao método usado para obter \tilde{g}_{n-1} . Primeiro, calculamos a função $G_{01} = G_{10}$,

$$G_{10} = \tilde{g}t'G_{00}, \quad (2-22)$$

logo, escrevemos as funções G_{20} e G_{30} em função da G_{00} , onde

$$G_{20} = \tilde{g}tG_{10} = \tilde{g}^2t\tilde{t}'G_{00}, \quad (2-23)$$

$$G_{30} = \tilde{g}tG_{20} = \tilde{g}^3t^2\tilde{t}'G_{00}. \quad (2-24)$$

Finalmente podemos generalizar uma expressão para $G_{0n} = G_{n0}$, onde

$$G_{n0} = \tilde{g}^n t^{n-1} \tilde{t}' G_{00}. \quad (2-25)$$

Esta expressão, junto com as Eqs. (2-20) e (2-21), nos permite calcular cada uma das correlações de spin entre o PQ e qualquer um sítio da semi-cadeia.

2.2

Resultados

Nesta seção, vamos mostrar os resultados da extensão da nuvem Kondo obtida, através da DOS local, ξ_K^L , e das correlações de spin do PQ com os sítios da semi-cadeia, ξ_K^Σ . Finalmente, faremos uma comparação entre os dois métodos.

A Figura 2.5 (a) mostra a função $L(n)$, calculada a partir da Eq. (2-18), para cinco valores diferentes de $U/\Gamma=16.7, 13.9, 10.0, 6.25$ e 4.17 , com $U = 1.25t$ e lembrando que $\Gamma = 2t^2/t$. Os valores (com as mesmas cores que as curvas) que aparecem na parte direita do painel foram adicionados a todos os pontos da curva para melhorar a visualização do painel. Para cada uma das curvas é possível observar um platô a medida que n vai aumentando. Este comportamento pode-se explicar devido a que, conforme n cresce, o integrando de $L(n)$, a função $|\rho_n^K(\varepsilon) - \rho_n^{\text{NK}}(\varepsilon)|$, aumenta o número de oscilações (ver Figura 2.4), e com isso o valor a integrar tende a uma constante. A Figura 2.5 (b) mostra a função normalizada $L(n)/L_{\text{max}}$ em função de n/ξ_K^L , onde L_{max} corresponde ao valor máximo de $L(n)$ para cada um dos valores de U/Γ e ξ_K^L é valor de n escolhido para cada uma das curvas de forma que se obtenha

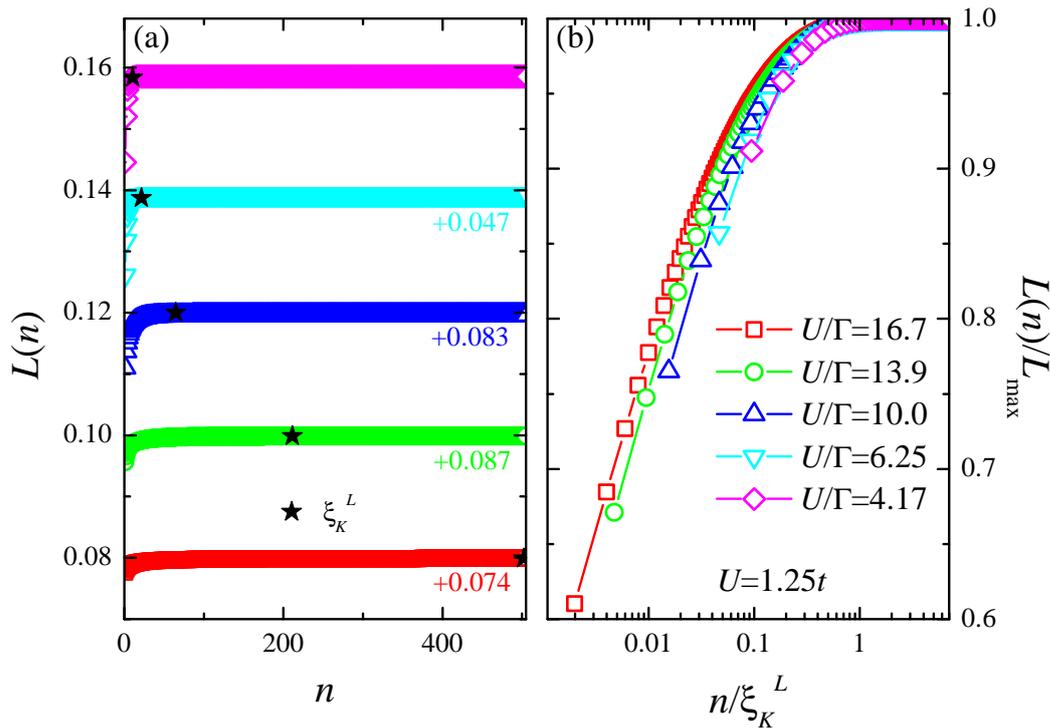


Figura 2.5: (a) Função $L(n)$ para diferentes valores de U/Γ , indicados no painel (b). As estrelas pretas representam ξ_K^L , que corresponde ao valor de n para o qual a curva $L(n)/L_{\max}$ vs n/ξ_K^L colapsa em uma curva universal. Os valores adicionados, mostrados à direita do painel, foram usados para melhorar a visualização. (b) Função normalizada $L(n)/L_{\max}$ em função de n/ξ_K^L para os mesmo valores de U/Γ do painel (a).

o melhor colapso de $L(n)/L_{\max}$. Neste caso, o melhor colapso das curvas é conseguido como o valor de n quando $L(n)/L_{\max} = 0.999$. Assim, é possível observar o colapso das curvas em uma única curva universal, que chamaremos $f(n/\xi_K^L)$. Os valores obtidos para ξ_K^L estão marcados com estrelas pretas em cada uma das curvas do painel (a), lembrando que índice superior L sinaliza que essa extensão da nuvem Kondo foi obtida através da DOS local.

A Figura 2.6 (a) mostra os resultados para as correlações de spin $\langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle$ em função de n para os mesmos valores de U/Γ apresentados na Figura 2.5, sendo $U = 1.25t$. A primeira coisa a ser destacada é que as correlações com os sítios pares são zero. Isto se deve a que o modelo que está sendo usado é um modelo renormalizado de um corpo. Só as correlações com os sítios ímpares são mostradas. Podemos observar no inset do painel (a) que as correlações perto do PQ são maiores quanto menor é o valor de U/Γ (ou quanto maior é o valor de Γ) e logo diminuem rapidamente conforme n cresce. Porém, para valores de n maiores, as correlações vão para zero mais rápido conforme Γ cresce. Dito de outra maneira, quanto maior o valor de Γ , o que implica uma temperatura Kondo T_K maior, menor é a nuvem Kondo, resultado coerente com a relação

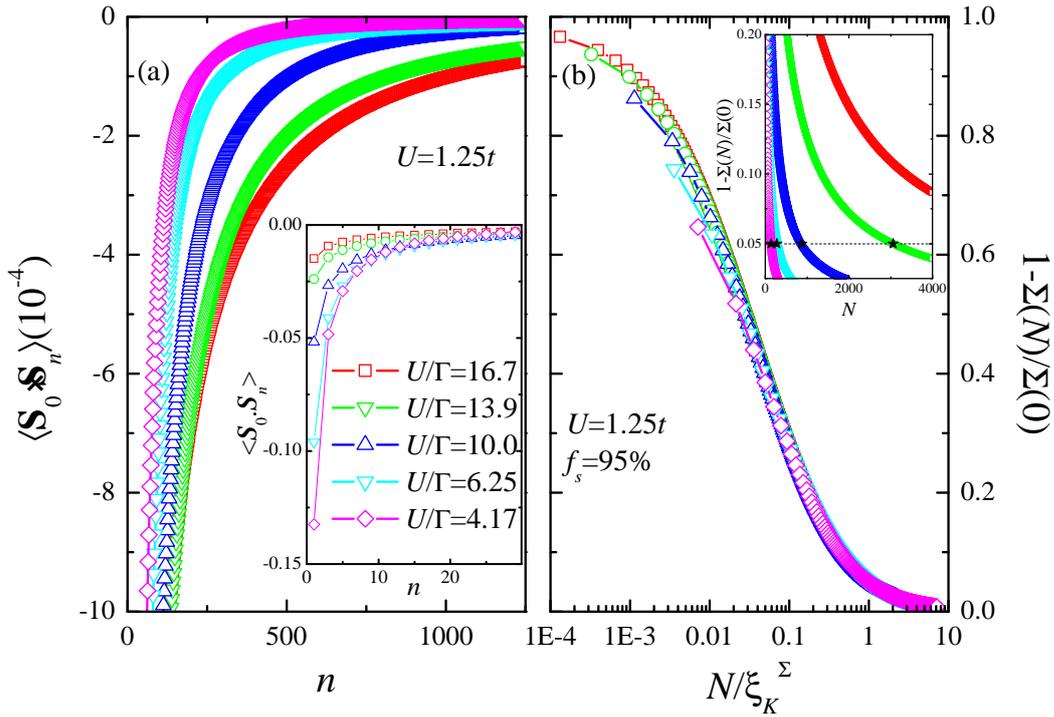


Figura 2.6: (a) Correlações de spin $\langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle$ para diferentes valores de U/Γ e $U = 1.25t$. O inset mostra um zoom na região para $n < 30$. (b) Mostra-se a quantidade $1 - \Sigma(N)/\Sigma(0)$ em função de N/ξ_K^Σ para o painel principal e de N para o inset, para os mesmos valores de U/Γ e de U do painel (a). As estrelas pretas no inset marcam os valores de N para os quais as curvas atingem o valor 0.05 marcado com uma linha preta segmentada (exceto para $U/\Gamma = 16.7$) que definem os valores de ξ_K^Σ usados no painel principal para fazer as curvas colapsarem.

apresentada anteriormente $\xi_K^{TK} = \hbar v_F/k_B T_K$ [ver Eq. (2-1)]. A Figura 2.6 (b) mostra a quantidade $1 - \Sigma(N)/\Sigma(0)$ para os mesmos valores de U/Γ do painel (a) e para $U = 1.25t$. No inset é mostrada uma linha preta segmentada no valor 0.05. A interseção das curvas com esta linha indica o valor de N para o qual a soma $\Sigma(N) = \sum_{n=1}^N \langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle$ atinge o $f_s = 95\%$ de $\Sigma(0) = -\langle \mathbf{S}_0^2 \rangle$. Estes valores de N representam uma estimativa da extensão da nuvem Kondo ξ_K^Σ para cada valor de Γ e são colocados no gráfico como estrelas pretas. O painel principal da Figura 2.6 (b) mostra a quantidade $1 - \Sigma(N)/\Sigma(0)$ em função N/ξ_K^Σ , usando os valores ξ_K^Σ obtidos no inset. Claramente as curvas colapsam em uma curva universal que chamaremos $g(N/\xi_K^\Sigma)$. É importante mencionar que ainda para valores menores da porcentagem da formação do singlete $f_s < 95\%$ as curvas continuam apresentando um comportamento universal na escala de ξ_K^Σ . Isto quer dizer que a universalidade se mantém até uma região bem no interior da nuvem Kondo. Em particular, os valores obtidos de ξ_K^Σ para $f_s \approx 65\%$ são bastante similares aos valores obtidos de ξ_K^L . Isto quer dizer que através

do método da DOS local obtemos valores para o tamanho da nuvem Kondo correspondentes a uma blindagem de 65% do spin do PQ. Como as curvas continuam sendo universais na escala de ξ_K nesta região da nuvem, eles são compatíveis.

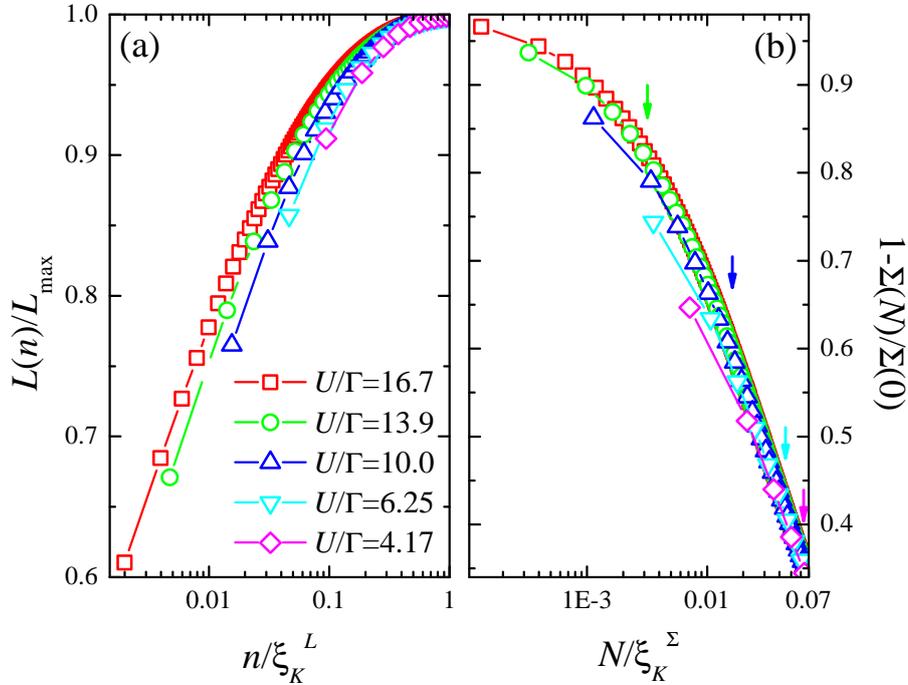


Figura 2.7: Painéis (a) e (b) mostram um zoom das curvas apresentadas nas Figuras 2.5 (b) e 2.6 (b), respectivamente, para a região mais próxima do PQ até o ponto onde elas começam ser universais. As setas no painel (b) indicam de uma maneira aproximada onde as curvas começam se afastar umas das outras.

É importante mencionar que a qualidade do colapso das curvas nas Figuras 2.5 (b) e 2.6 (b) piora a medida que vamos nos aproximando do PQ. Esta perda da universalidade das curvas pode refletir a existência de uma região descrita na Referência 38 (associada ao ponto fixo do orbital livre) onde as quantidades não são dominadas pela escala da extensão da nuvem Kondo. Nesta região, $L(n)$ e $\Sigma(N)$ já não seguem as funções de escala $f(n/\xi_K^L)$ e $g(N/\xi_K^\Sigma)$. A Figura 2.7 mostra em detalhe a região mais próxima ao PQ, onde as curvas perdem a universalidade. Podemos ver que ambos os painéis (a) e (b) mostram as curvas colapsando em uma única curva universal, quando $n/\xi_K^L = 1$ para $L(n)/L_{\max}$ e $N/\xi_K^\Sigma = 0.7$ para $1 - \Sigma(N)/\Sigma(0)$. Um fato interessante é que o afastamento das curvas parece ocorrer à mesma distância do PQ para ambos os métodos. Isto pode ser verificado contando-se os pontos desde o primeiro à esquerda e lembrando que no painel (b) só foram considerados os sítios ímpares enquanto que no painel (a) todos os sítios. Podemos concluir *a priori* que os

resultados são similares e que a informação obtida através dos dois métodos é a mesma, o que será analisado de uma forma mais aprofundada na Figura 2.9. Apesar de que a Figura 2.7 não permite extrair mais informação da região do orbital livre próxima ao PQ, a *grosso modo* podemos dizer que o ponto onde essa região começa, decresce a medida que U/Γ cresce. Para explicitar isto, foram colocadas setas de cores no painel (b) no ponto onde as curvas começam a se afastar do comportamento universal o que está em concordância com os resultados que propõem a existência desta região do orbital livre[38].

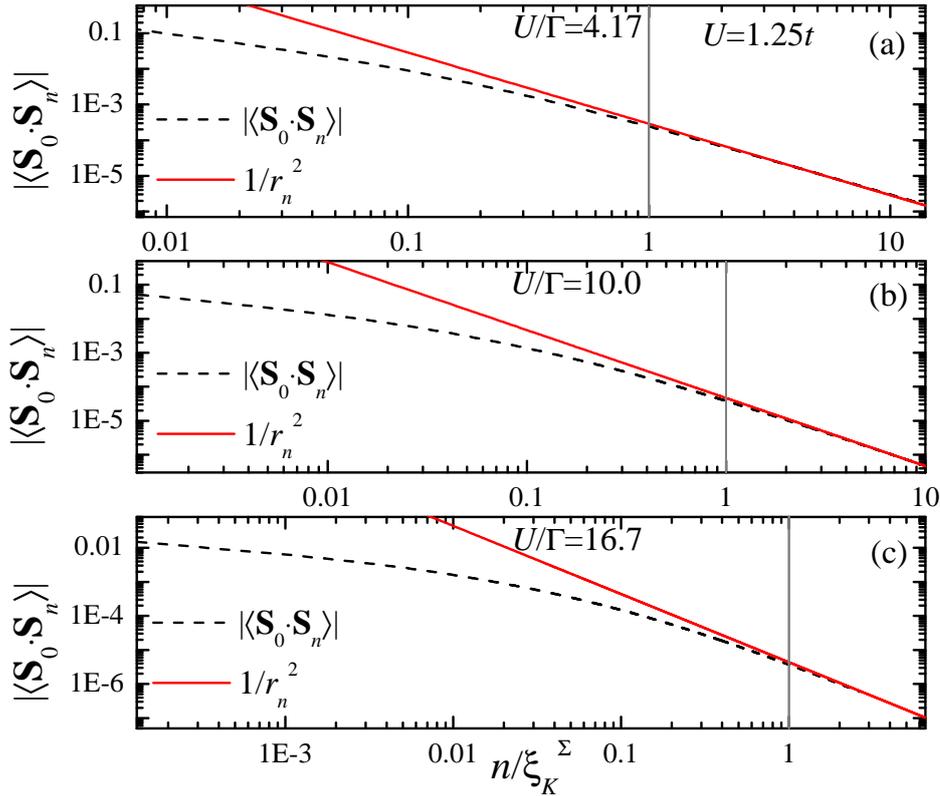


Figura 2.8: Valor absoluto das correlações de spin $|\langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle|$ (linhas pretas segmentadas) em função de n/ξ_K^Σ para $U = 1.25t$ e para valores de $U/\Gamma=4.17$, 10.0 e 16.7 nos painéis (a), (b) e (c), respectivamente. Os painéis também contêm a função $1/r_n^2$ (linha vermelha contínua) multiplicada por uma constante de proporcionalidade para fazer as curvas coincidirem na região de $n/\xi_K^\Sigma > 1$.

Um assunto em questão é o fato de que a Eq. (2-20) é uma equação válida para $U = 0$. Porém, isso não quer dizer que os resultados obtidos sejam equivalentes a tomar um problema de um corpo. A razão do uso desta expressão é que o método dos SBMFA leva o sistema a um modelo efetivo de um corpo (em uma aproximação de campo médio) renormalizando a conexão com o contato t' através do Z e a posição do estado localizado do PQ ε_0 através do $\lambda_{2\sigma}$. Por conseguinte, a expressão que está sendo usada é a correta. Como prova disto, vemos que na Figura 2.6 (b) as curvas efetivamente colapsam

em uma única curva universal e que a informação que está sendo obtida pelo método é suficiente para calcular o estado Kondo. A Figura 2.8 dá um maior suporte a esta ideia. Nela podemos ver o valor absoluto das correlações de spin entre o PQ e os sítios da semi-cadeia $|\langle \mathbf{S}_0 \cdot \mathbf{S}_n \rangle|$ (linhas pretas segmentadas) em função de n/ξ_K^Σ para três valores de $U/\Gamma=4.17, 10.0$ e 16.7 . As linhas vermelhas contínuas mostram as curvas $1/r_n^2$ multiplicadas por um fator de escala sendo r_n^2 a distância ao PQ. Vemos que as correlações de spin se comportam como $1/r_n^2$ para $n/\xi_K^\Sigma > 1$, isto é, para a região fora da nuvem Kondo, resultado esperado de acordo com a teoria do líquido de Fermi[26, 39].

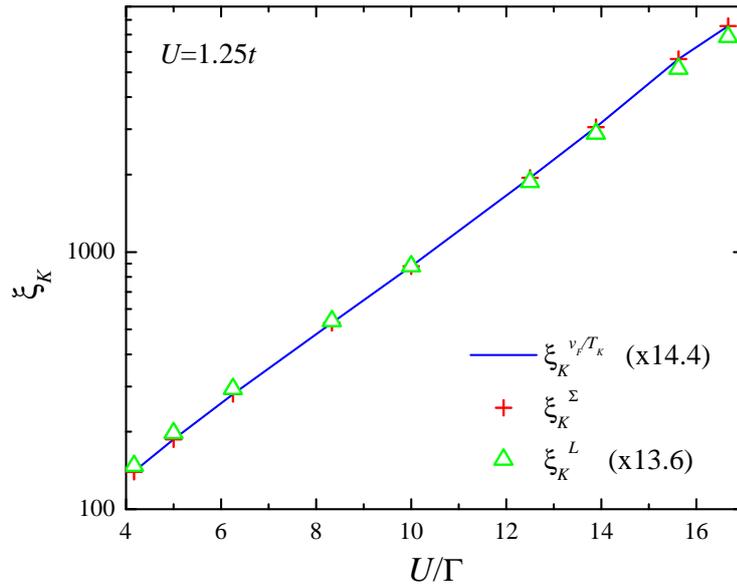


Figura 2.9: Extensão da nuvem Kondo ξ_K em função de U/Γ obtida através da inversa da temperatura Kondo $\xi_K^{v_F/T_K}$ (linha azul contínua), através das correlações de spin ξ_K^Σ (sinais de adição vermelhos) e através da DOS local ξ_K^L (triângulos verdes). Para facilitar a comparação, os dados obtidos através do primeiro e terceiro método foram multiplicados por fatores de escala.

A Figura 2.9 mostra os resultados para extensão da nuvem Kondo ξ_K em função de U/Γ . Os sinais de adição vermelhos correspondem aos resultados obtidos através das correlações de spin ξ_K^Σ e os triângulos verdes correspondem aos resultados obtidos através da DOS local ξ_K^L . A linha azul contínua mostra a extensão da nuvem Kondo $\xi_K^{v_F/T_K}$ obtida através do inverso da temperatura Kondo T_K usando a Eq. (2-1), onde T_K é a largura do pico Kondo obtida da DOS local do PQ ($\tilde{\Gamma} = 2\tilde{t}^2$) e $v_F = 2t$ é a velocidade de Fermi. Os resultados para ξ_K^L e $\xi_K^{v_F/T_K}$ estão multiplicados por fatores de escala para facilitar a comparação. Podemos ver que os resultados para ξ_K^Σ e $\xi_K^{v_F/T_K}$ são quantitativamente equivalentes, enquanto os resultados para ξ_K^L têm diferenças muito pequenas para os outros dois métodos. As diferenças estão na inclinação quando nos aproximamos na região de flutuação de carga (U/Γ pequeno) e

quando entramos bem no regime Kondo (U/Γ grande). Porém, podemos dizer que os resultados com os dois métodos, ξ_K^L e ξ_K^Σ , concordam. Isto, além de validar a proposta de um método usando a DOS local, mostra a informação de que perto do PQ a universalidade é perdida, como mostrado na Referência 38.

2.3

Conclusões

Neste capítulo estudamos a extensão da nuvem Kondo de um único PQ acoplado a um contato, representado por uma semi-cadeia infinita não interagente. As propriedades subjacentes ao efeito Kondo foram incorporadas através do método dos SBMFA. A extensão da nuvem Kondo foi obtida usando dois métodos diferentes. O método das correlações de spin ξ_K^Σ mostrou ter uma dependência com U/Γ que, quantitativamente, concorda com o resultado das extensões da nuvem Kondo obtidas com o inverso da temperatura Kondo $\xi_K^{v_F/T_K}$. As extensões ξ_K^L obtidas usando a função $L(n)$ mostram uma concordância com os métodos anteriores, e tal vez ainda mais importante é que ambos métodos, $\Sigma(N)$ e $L(n)$, revelam uma perda da universalidade na região perto do PQ. Esta perda pode estar associada à existência de uma estrutura interna da nuvem Kondo, observada primeiramente com NRG[38]. O fato que através da propagação dos efeitos do regime Kondo na DOS local, que é estudado com a função $L(N)$, consiga medir a extensão e propriedades da nuvem Kondo, sugere que a medição da condutância elétrica possa ser utilizada para determinar experimentalmente estas propriedades. O estudo da condutância apresenta-se como um desdobramento natural da teoria desenvolvida neste capítulo.

3 Sistema de três PQs como uma porta lógica

Ultimamente tem sido estudado o transporte eletrônico através de um PQ, principalmente no que se refere aos fenômenos associados à correlação eletrônica. Como o tamanho característico dos PQs é menor que o livre caminho médio dos portadores de carga, a fase da função de onda é conservada ao longo da maior parte da trajetória eletrônica[40]. A aplicação de potenciais de porta para controlar as barreiras de potencial que separam os PQs dos contatos e os níveis quantizados dentro dele mudam as condições do sistema, sendo possível levá-lo a diferentes regimes. Esta possibilidade de mudança nos parâmetros faz com que PQs tenham uma grande vantagem em relação a átomos reais. O fato de o portador de carga conservar sua fase, ao circular pelo sistema, pode ser aproveitado para a transmissão de informação[41], o que é uma das aplicações mais promissoras.

Em particular, um sistema de três PQs tem sido estudado nos últimos

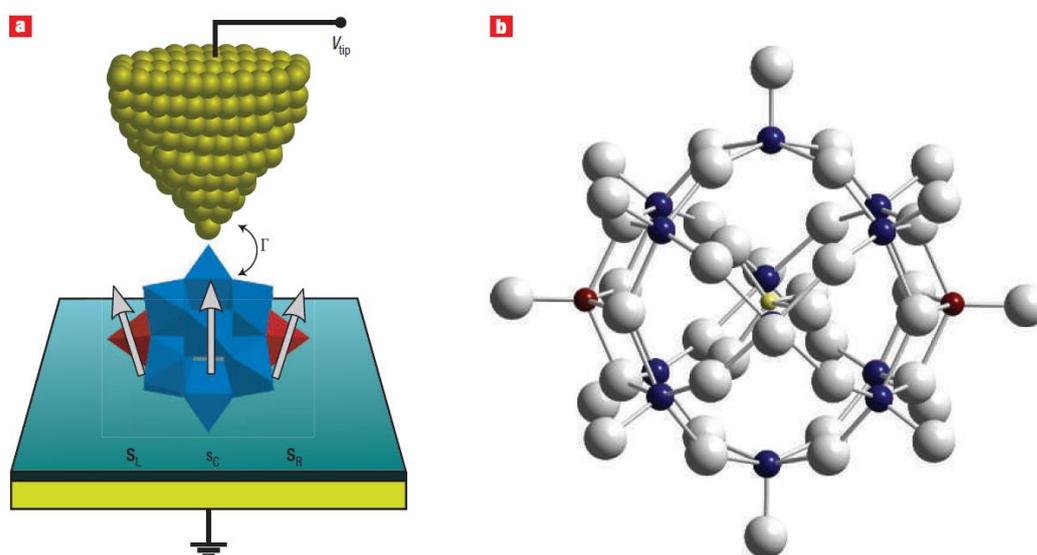


Figura 3.1: (a) Vista esquemática de uma molécula de polyoxometalato depositada sobre uma superfície metálica, separada por uma camada isolante e conectada através de um acoplamento Γ a um potencial V_{tip} . Podemos observar a região central (azul) e as regiões laterais (vermelho) da molécula onde estão localizados os spins S_L , S_C e S_R . (b) Modelo da molécula de polyoxometalato $[PMo_{12}O_{40}(VO)_2]^{q-}$ com: O (cinza), Mo (azul), V (vermelho) e P (amarelo).

anos[42–47]. Este sistema é de grande interesse devido a sua geometria, sendo um candidato ideal para ser usado como uma porta lógica quântica. Isto está baseado no fato de que a correlação de spin entre os PQs laterais depende do estado de carga do PQ central que pode ser mudado através de um potencial de porta. Lehmann *et al.*[48] propuseram usar uma molécula de polyoxometalato como um sistema equivalente ao sistema de três PQs, já que ela possui uma região central (redox center), onde o número de elétrons pode ser controlado eletricamente, e dois grupos laterais que contém spins localizados, como mostrado na Figura 3.1. Essa proposta melhoraria a escalabilidade na hora de colocar uma série de portas quânticas conectadas, devido à maior facilidade de se depositar moléculas sobre uma superfície metálica em comparação à fabricação de PQs. Porém, para poder ler a informação armazenada na porta, os autores propuseram usar um terceiro contato para medir a condutância diferencial. Esta depende se os spins dos PQs laterais estão correlacionados ferro ou antiferromagneticamente. Uma nova sugestão para a leitura da configuração da porta quântica foi proposta sem a necessidade de usar um terceiro contato[49]. Foi mostrado que dependendo do estado de carga do PQ central, a correlação entre os spins dos PQs laterais pode ser antiferro ou ferromagnética. O sistema possui um regime Kondo de dois estágios, o qual é destruído aumentando a interação entre os spins laterais. Por outro lado, a correlação antiferromagnética é compatível como o efeito Kondo, o que sugere que a medição da condutância pode ser usada como leitura da informação da porta quântica, já que ela depende em forma importante da existência ou não do regime Kondo.

Faz-se necessário um estudo da evolução temporal deste sistema devido ao fato que dentro do processo de leitura da porta estão envolvidos três tempos característicos que dependem dos parâmetros que definem o sistema. O tempo que demora para entrar a carga no PQ central ou tempo de tunelamento, que denotamos como $\mathcal{T}_{\text{tunel}} \sim |\varepsilon_0|/t^2$, proporcional ao potencial de porta e ao acoplamento do PQ com os contatos (ver Figura 3.2). Este tempo pode ser pensado como o tempo que demora um elétron em tunelar através de uma barreira de potencial. O tempo de interação entre os spins dos PQs laterais, denotado por $\mathcal{T}_{\text{porta}} \sim U/t'^2$, que é proporcional à interação Coulombiana dentro dos PQs, U , e ao acoplamento entre eles e cujo estudo será aprofundado na seção 3.2.2. E, finalmente, o tempo que demora em se estabelecer o efeito Kondo no sistema, denotado por $\mathcal{T}_{\text{Kondo}} \sim 1/10T_K$, que é da ordem da décima parte da inversa da temperatura Kondo T_K [50].

Neste capítulo, estudaremos a evolução temporal de um sistema de três PQs, com o PQ central conectado a dois reservatórios de elétrons, quando

opera como uma porta quântica. Vamos estudar a dependência dos três tempos envolvidos no processo de leitura com os parâmetros do sistema e estabelecer uma relação entre eles para o correto funcionamento da porta. Mostraremos que a medição da condutância é uma forma eficiente de ler o estado quântico da porta.

3.1

Modelo e método

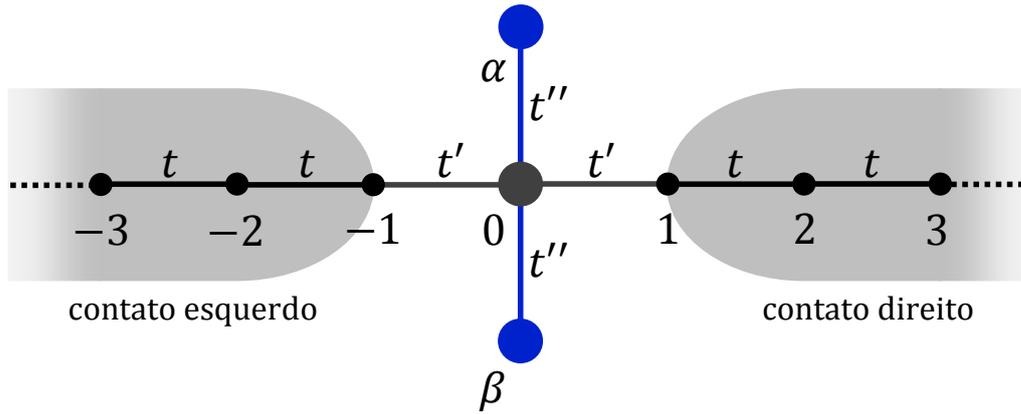


Figura 3.2: Sistema de três PQs com o PQ central conectado a contatos metálicos.

O sistema está composto por três PQs como representado na Figura 3.2 e pode ser descrito por um Hamiltoniano de Anderson para três impurezas dado por,

$$H = H_{\text{con}} + H_{\text{porta}} + H_{\text{acop}}. \quad (3-1)$$

O primeiro termo descreve os elétrons dentro dos contatos, os quais podem ser representados como semi-cadeias infinitas, e está dado por,

$$H_{\text{con}} = \sum_{j \neq 0, \alpha, \beta} \sum_{\sigma} \varepsilon_{c\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} - \sum_{\langle i, j \rangle \neq 0, \alpha, \beta} \sum_{\sigma} t c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma}, \quad (3-2)$$

onde $c_{j\sigma}^{\dagger}$ ($c_{j\sigma}$) é o operador de criação (aniquilação) de elétrons no sítio j ($j \neq 0, \alpha, \beta$) dos contatos com energia diagonal $\varepsilon_{c\sigma}$ (considerada igual a zero) e índice de spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$), e t é o acoplamento entre os sítios dos contatos. O segundo termo se refere à dinâmica dos elétrons dentro dos PQs e está dado por,

$$H_{\text{porta}} = \sum_{j=0, \alpha, \beta} \sum_{\sigma} \varepsilon_{j\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_{j=0, \alpha, \beta} U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} - \sum_{j=\alpha, \beta} \sum_{\sigma} t'' (c_{0\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma}), \quad (3-3)$$

onde o operador $c_{j\sigma}^\dagger$ ($c_{j\sigma}$) também cria (aniquila) um elétron no PQ j ($j = 0, \alpha, \beta$) com energia $\varepsilon_{j\sigma}$ e índice de spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$), U_j é a energia de interação Coulombiana dentro do PQ j , $n_{j\sigma} = c_{j\sigma}^\dagger c_{j\sigma}$ é o operador de número de elétrons e t'' é o acoplamento entre o PQ central e os laterais. O último termo da Eq. (3-1) corresponde ao Hamiltoniano de acoplamento entre a porta e os contatos e está dado por,

$$H_{\text{acop}} = - \sum_{j=-1,1} \sum_{\sigma} t' (c_{0\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{0\sigma}), \quad (3-4)$$

onde t' é o acoplamento do PQ central com os contatos.

Da mesma maneira que no Capítulo 2, a física subjacente ao efeito Kondo é incorporada através do método dos SBMFA[28, 29]. Neste caso, as conexões do PQ central com os contatos e com os PQ laterais são renormalizadas como $\tilde{t}'_{\sigma} = \bar{Z}_{0\sigma} t'$ e $\tilde{t}''_{\sigma} = \bar{Z}_{0\sigma} \bar{Z}_{j\sigma} t''$, respectivamente, com $j = \alpha, \beta$, onde $\bar{Z}_{j\sigma}$ são valores médios dos operadores que transformam os férmions em quase-férmions. Os elementos diagonais dos PQs também são renormalizados como $\tilde{\varepsilon}_{j\sigma} = \varepsilon_j + \lambda_{2\sigma}^j$, onde $\lambda_{2\sigma}^j$ é o multiplicador de Lagrange que incorpora a relação entre férmions e bósons. No Apêndice A é descrito como é aplicado o método neste sistema e se propõe uma solução onde o regime estacionário pode ser representado pela função de onda,

$$|\psi_{k\sigma}\rangle = \sum_j a_{j\sigma}^k |\phi_{j\sigma}^k\rangle, \quad (3-5)$$

sendo $|\phi_{j\sigma}^k\rangle$ funções de Wannier e $a_{j\sigma}^k$ as amplitudes de probabilidade de encontrar um elétron com spin σ e número de onda k no sítio j do sistema. O número de onda k e a energia ε estão relacionados através da relação de dispersão $\varepsilon_k = -2t \cos(ka)$, onde a é o parâmetro de rede da semi-cadeia e é tomado como unidade.

Uma vez que as amplitudes são calculadas, podemos escrever a DOS do PQ j correspondente à energia ε_k

$$\rho_{j\sigma}^k = \frac{1}{\pi} |a_{j\sigma}^k|^2. \quad (3-6)$$

O valor médio da carga eletrônica dentro do PQ j também pode ser calculada da seguinte maneira,

$$\langle n_{\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \sum_{k \leq k_F} |a_{j\sigma}^k|^2, \quad (3-7)$$

onde $k_F = \arccos(-\varepsilon_F/2t)$. Finalmente, a condutância do sistema está dada por,

$$G_{\sigma} = \frac{e}{h} T_{\sigma}^{k_F}, \quad (3-8)$$

onde $T_{\sigma}^{k_F}$ é a probabilidade de transmissão do sistema no nível de Fermi, a qual é obtida através das amplitudes e cujo cálculo está explicitado no Apêndice A.1.

A evolução temporal do sistema é feita através de um método numérico[51] que mantém a norma das funções de onda. Este método resolve diretamente a equação de Schrödinger dependente do tempo, discretizando os intervalos de tempo de duração $\delta\tau$. Fazendo a aproximação $\delta\tau/\hbar \ll 1$ podemos escrever as funções de onda em um tempo $\tau + \delta\tau$ a partir das funções de onda em τ da seguinte forma,

$$\left(1 + \frac{iH_{\text{eff}}\delta\tau}{2\hbar}\right) |\psi_{k\sigma}(\tau + \delta\tau)\rangle = \left(1 - \frac{iH_{\text{eff}}\delta\tau}{2\hbar}\right) |\psi_{k\sigma}(\tau)\rangle. \quad (3-9)$$

O método está descrito de uma maneira aprofundada no Apêndice B.

As grandezas físicas, como a DOS, o valor médio da carga e a condutância, são obtidas da mesma maneira que para o estado estacionário, mas usando amplitudes $a_{j\sigma}^k(\tau)$ para $\tau > 0$,

$$\rho_{j\sigma}^k(\tau) = \frac{1}{\pi} |a_{j\sigma}^k(\tau)|^2, \quad (3-10)$$

$$\langle n_{\sigma}(\tau) \rangle = \frac{1}{\pi} \sum_{k \leq k_F} |a_{j\sigma}^k(\tau)|^2, \quad (3-11)$$

$$G_{\sigma}(\tau) = \frac{e}{h} T_{\sigma}^{k_F}(\tau). \quad (3-12)$$

3.2

Resultados

3.2.1

PQs laterais idênticos

Para os cálculos desta seção consideraremos os valores dos potenciais de porta dos PQs laterais na posição de simetria elétron-buraco, $\varepsilon_{\alpha} = \varepsilon_{\beta} = -U/2$, de forma que a carga dentro deles é essencialmente um elétron, a energia de interação Coulombiana $U = 0.8t$ adotando como unidade de energia o acoplamento t entre os sítios dos contatos. Devido ao fato que o valor da conexão t'' com o PQ central, e os potenciais de porta serem os mesmos para os dois PQ laterais, eles podem ser considerados idênticos (PQ $_{\alpha}$ =PQ $_{\beta}$).

A Figura 3.3 (a) mostra a DOS do PQ central e dos PQs laterais em função da energia ε_k para $t' = 0.2t$ e $t'' = 0.25t$ quando estes estão na posição de simetria elétron-buraco. Podemos ver na DOS do PQ central (linha preta contínua) dois estados centrados em $\pm\sqrt{2}t''$ enquanto que a DOS dos PQs laterais (linha vermelha segmentada) mostra um estado adicional de largura muito menor centrado em zero. Estes estados aparecem como resultado da interação entre os PQs, e a posição deles no espaço de energia pode ser calculada a partir das energias renormalizadas dos PQs. O estado de menor largura na DOS

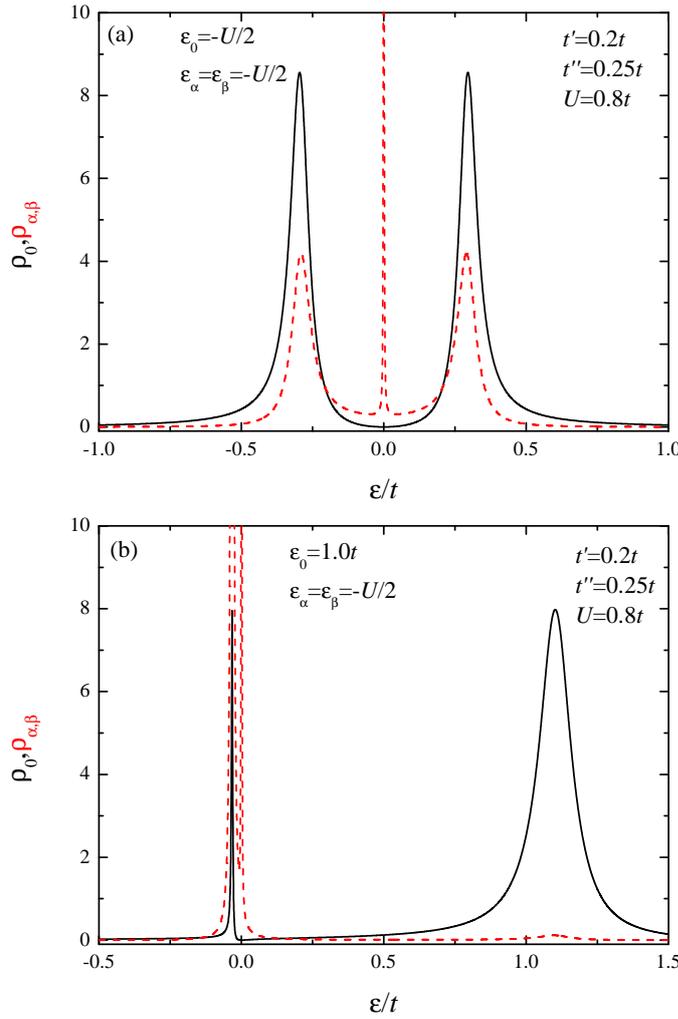


Figura 3.3: DOS do PQ central (linha preta contínua) e dos PQs laterais (linha vermelha segmentada) para $t' = 0.2t$ e $t'' = 0.25t$. O potencial de porta do PQ central é (a) $\varepsilon_0 = -U/2$ e (b) $\varepsilon_0 = 1.0t$.

dos PQs laterais é um estado que fica desconectado do PQ central devido ao fato dos PQs laterais serem idênticos. Para esclarecer isto, podemos fazer uma mudança de bases no Hamiltoniano da porta renormalizado, trocando as autofunções dos PQs laterais (ϕ_α, ϕ_β) pela combinação simétrica e antissimétrica delas, $\phi_+ = (\phi_\alpha + \phi_\beta)/\sqrt{2}$ e $\phi_- = (\phi_\alpha - \phi_\beta)/\sqrt{2}$, respectivamente, obtendo o seguinte Hamiltoniano,

$$\begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_1 & \tilde{t}'' & 0 \\ \tilde{t}'' & \tilde{\varepsilon}_0 & \tilde{t}'' \\ 0 & \tilde{t}'' & \tilde{\varepsilon}_1 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_+ & \sqrt{2}\tilde{t}'' & 0 \\ \sqrt{2}\tilde{t}'' & \tilde{\varepsilon}_0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_- \end{pmatrix}, \quad (3-13)$$

onde $\tilde{\varepsilon}_0$ e $\tilde{\varepsilon}_\alpha = \tilde{\varepsilon}_\beta = \tilde{\varepsilon}_1$ estão renormalizadas ao nível de Fermi e são iguais a zero, já que estão no regime Kondo. As energias diagonais dos estados da combinação simétrica e antissimétrica são $\varepsilon_+ = \varepsilon_- = (\tilde{\varepsilon}_\alpha + \tilde{\varepsilon}_\beta)/2 = 0$. Da segunda matriz da Eq. (3-13) fica claro que as energias dos estados da porta

são $\pm\sqrt{2\tilde{t}''}$ e zero, e que este último estado desconecta-se do PQ central. O estado desconectado aparece na DOS estritamente como uma delta de Dirac (largura zero e altura infinita), porém, por questões numéricas foi suposta uma largura finita. A Figura 3.3 (b) mostra as DOS dos PQs quando o potencial de porta do PQ central é $\varepsilon_0 = 1.0t$. Podemos ver que o estado desconectado continua em zero, já que ele não depende do valor do potencial de porta do PQ central. Os outros dois estados estão localizados em $\varepsilon \approx \tilde{\varepsilon}_0/2 \pm \sqrt{\tilde{\varepsilon}_0^2 + 8\tilde{t}''^2}/2$, lembrando que para este caso $\tilde{\varepsilon}_0$ já não está mais renormalizado a zero pois não está em Kondo.

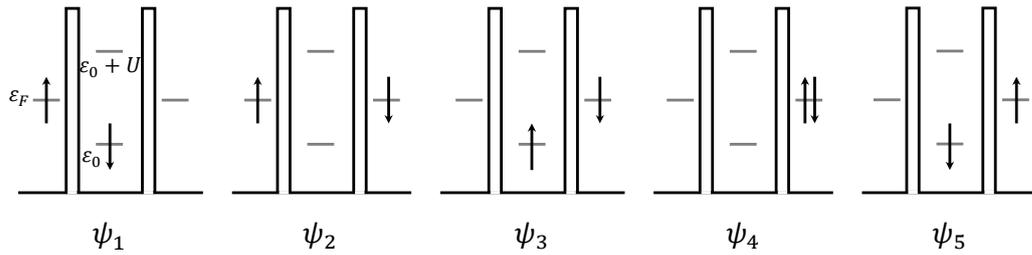


Figura 3.4: Esquema do processo de quarta ordem no qual um elétron consegue passar de um contato a outro através de um PQ (representado como um poço de potencial). Aqui estão representados os estados virtuais onde o PQ nunca está duplamente ocupado.

Antes de entrar no estudo da evolução temporal, é importante entender como o efeito Kondo pode ser usado para medir a correlação entre os spins dos PQs laterais. Para isto, primeiro vamos observar a Figura 3.4 onde se mostra um esquema do processo pelo qual um elétron consegue passar de um contato a outro sem que o PQ (representado como um poço de potencial) esteja duplamente ocupado. Este é um processo de quarta ordem em teoria de perturbações onde a criação dos estados virtuais ψ_2 , ψ_3 e ψ_4 permite a transição entre os estados ψ_1 e ψ_5 . Observamos que nenhum destes estados intermediários possui dupla ocupação. Para que esta contribuição perturbativa seja significativa, as energias do estado ψ_1 , ε_1 e ψ_3 , ε_3 devem ser as mesmas. O estado localizado deve estar degenerado no spin dando lugar ao efeito Kondo. Entendido isto, agora vamos a descrever este processo no sistema de três PQs. Na Figura 3.5 é mostrado um esquema de como um elétron pode tunelar entre um contato e outro na presença das duas possíveis correlações entre os spins laterais. No painel (a) a correlação é antiferromagnética e vemos que a troca na orientação do spin do PQ central conserva a energia ($\varepsilon_1 = \varepsilon_3$) permitindo o estabelecimento do regime Kondo e, portanto, a aparição de um pico na condutância. No painel (b) a correlação é ferromagnética. Neste caso, vemos que a troca na orientação do spin do PQ central resulta em uma

maior energia do estado intermediário ψ_3 ($\varepsilon_3 \gg \varepsilon_1$) que dificulta a passagem de um elétron de um contato a outro. Com isto, o regime Kondo não se estabelece já que as energias $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_3$ e isto não permite a aparição de um estado fundamental Kondo, pelo qual a condutância é essencialmente zero. Estes dois comportamentos do sistema indicam que a condutância pode ser usada como uma medida da informação contida na porta quântica.

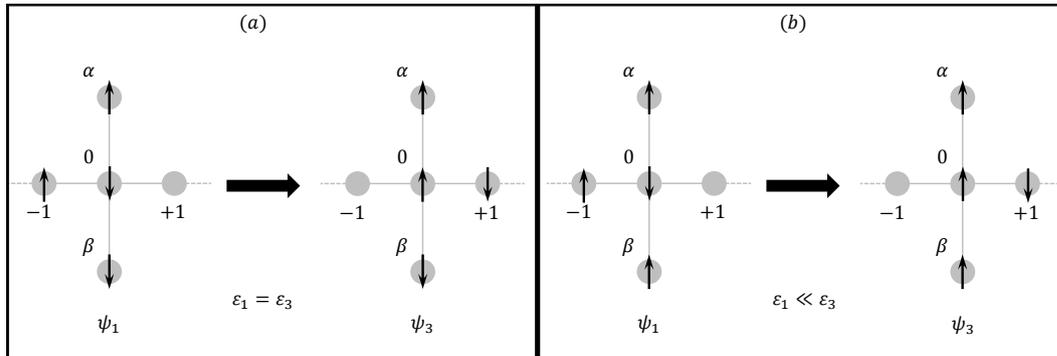


Figura 3.5: Esquema da compatibilidade do efeito Kondo com a correlação antiferromagnética entre os spins dos PQs laterais [painel (a)] e da incompatibilidade do efeito Kondo com a correlação ferromagnética [painel (b)].

A Figura 3.6 (a) mostra a evolução temporal da carga nos PQs e da condutância para $t' = 0.2t$ e $t'' = 0.25t$ quando o PQ central está essencialmente vazio [potencial de porta $\varepsilon_0(\tau = 0) = 1.0t$] e, em $\tau = 0$, o potencial de porta é levado para $\varepsilon_0(\tau > 0) = -U/2$. Nesta configuração inicial, com o PQ central sem carga, o acoplamento entre os spins dos PQs laterais é antiferromagnético[30, 49]. Como foi discutido previamente, o fato do acoplamento ser antiferromagnético permite que o regime Kondo apareça no PQ central criando um canal de condução no nível de Fermi dos contatos. Isto leva à aparição de vários picos na condutância, os quais começam a desaparecer assim que a carga no PQ central chega ao regime estacionário. Uma vez que a carga se estabelece no PQ central, o acoplamento entre os spins dos PQs laterais passa a ser ferromagnético, o qual destrói o regime Kondo e a condutância cai. Porém, a aparição destes picos na condutância depende do valor de t'' já que como vemos na Figura 3.6 (b), que mostra a evolução temporal para $t'' = 0.4t$ das mesmas grandezas que as do painel (a), a condutância é essencialmente zero para todo τ . Isto pode ser explicado da seguinte maneira: ao aumentarmos o valor de t'' , a correlação ferromagnética se estabelece mais rápido que o efeito Kondo, pelo qual não se abre o canal de condução no nível de Fermi e os elétrons não podem circular através do sistema. É importante mencionar que o tempo que demora o sistema em chegar ao regime estacionário depende dos valores de t'' e t' . A dependência com t'' se

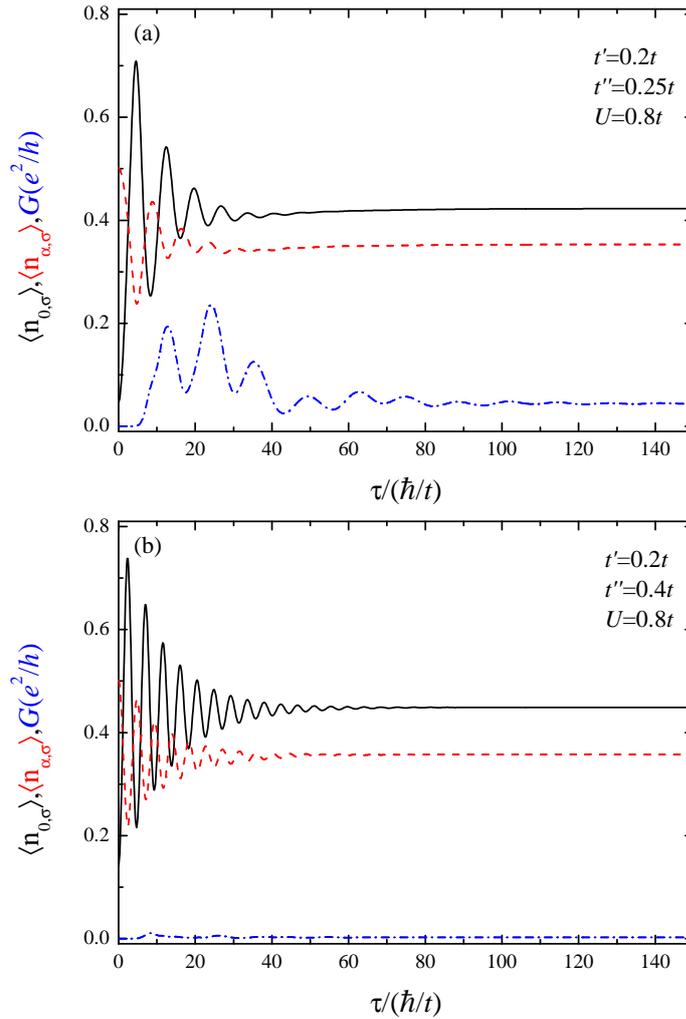


Figura 3.6: Evolução temporal da carga no PQ central (linha preta contínua), nos PQs laterais (linha vermelha segmentada) e da condutância (linha azul segmentada-pontilhada) quando o potencial de porta do PQ central é $\varepsilon_0 = 1.0t$ em $\tau = 0$ e $\varepsilon_0 = -U/2$ para $\tau > 0$. Os valores dos acoplamentos são $t' = 0.2t$ e, (a) $t'' = 0.25t$ e (b) $t'' = 0.4t$.

deve ao aumento da frequência das oscilações da carga dos PQs e, por tanto, o tempo no qual a carga se estabiliza nos PQs é maior. A razão da dependência da frequência de oscilação com t'' pode ser mostrada escrevendo a função de onda dos PQs explicitamente em função do tempo τ . Como já sabemos que o PQ central está conectado unicamente com a combinação simétrica dos PQs laterais através de $\sqrt{2\tilde{t}''}$, escrevemos o Hamiltoniano desse subsistema,

$$\begin{pmatrix} \tilde{\varepsilon}_0 & \sqrt{2\tilde{t}''} \\ \sqrt{2\tilde{t}''} & \varepsilon_+ \end{pmatrix}, \quad (3-14)$$

onde sabemos que $\tilde{\varepsilon}_0 = \varepsilon_+$. Diagonalizando o sistema, obtemos as autoenergias

$\lambda_{I/II} = \tilde{\varepsilon}_0 \pm \sqrt{2t''}$ e os autoestados associados a elas,

$$\phi_I = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_0 + \phi_+), \quad (3-15)$$

$$\phi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_0 - \phi_+). \quad (3-16)$$

Com isto, o estado do sistema em $\tau = 0$ pode ser escrito como $\psi(0) = a_I\phi_I + a_{II}\phi_{II}$. Ao aplicar o operador de evolução temporal, encontramos

$$\psi(\tau) = a_I e^{-i\lambda_I\tau/\hbar}\phi_I + a_{II} e^{-i\lambda_{II}\tau/\hbar}\phi_{II}, \quad (3-17)$$

o qual pode ser reorganizado da seguinte forma,

$$\begin{aligned} \psi(\tau) &= \left(1/\sqrt{2}\right) \left(a_I e^{-i\lambda_I\tau/\hbar} + a_{II} e^{-i\lambda_{II}\tau/\hbar}\right) \phi_0 \\ &+ \left(1/\sqrt{2}\right) \left(a_I e^{-i\lambda_I\tau/\hbar} - a_{II} e^{-i\lambda_{II}\tau/\hbar}\right) \phi_+. \end{aligned} \quad (3-18)$$

A carga do PQ central em função do tempo pode ser calculada como,

$$\langle n_0(\tau) \rangle = \left(a_I e^{-i\lambda_I\tau/\hbar} + a_{II} e^{-i\lambda_{II}\tau/\hbar}\right)^* \left(a_I e^{-i\lambda_I\tau/\hbar} + a_{II} e^{-i\lambda_{II}\tau/\hbar}\right), \quad (3-19)$$

obtendo a seguinte expressão,

$$\langle n_0(\tau) \rangle = a_I^2 + a_{II}^2 + 2a_I a_{II} \cos \omega\tau, \quad (3-20)$$

onde $\omega = (\lambda_I - \lambda_{II})/\hbar = 2\sqrt{2t''}/\hbar$. Assim, fica claro que a medida que o valor de t'' é aumentado, a frequência de oscilação da carga no PQ central e nos PQs laterais aumenta também.

Para mostrar a dependência com t' , vamos observar a Figura 3.7 (a). Aqui se mostra também a evolução temporal da carga nos PQs e da condutância com o potencial de porta do PQ central inicialmente em $\varepsilon_0(\tau = 0) = 1.0t$ e em $\varepsilon_0(\tau > 0) = -U/2$ para tempos posteriores e para $t' = 0.15t$ e $t'' = 0.25t$. Podemos observar que o tempo que demora a carga em se estabelecer no PQ central é maior que para $t' = 0.2t$. Isto está em concordância com o fato de que o tempo de tunelamento é proporcional a $\mathcal{T}_{\text{tunel}} \sim |\varepsilon_0|/t^2$. Assim, reduzindo o valor de t' , aumenta $\mathcal{T}_{\text{tunel}}$. Na Figura 3.7 (b) aumentamos o valor do acoplamento entre os PQs, $t'' = 0.4t$, e novamente vemos que o pico de condutância desaparece, evidenciando o fato de que agora a correlação ferro entre os spins externos se estabelece mais rápido que o efeito Kondo e a condutância do sistema é zero em todo instante de tempo. Também se observa um aumento na frequência das oscilações de carga com o aumento de t'' , como já foi explicado para o caso anterior, devido a que $\omega \sim t''$. Uma última coisa a ser observada na Figura 3.7 (a) é que o pico de condutância é um

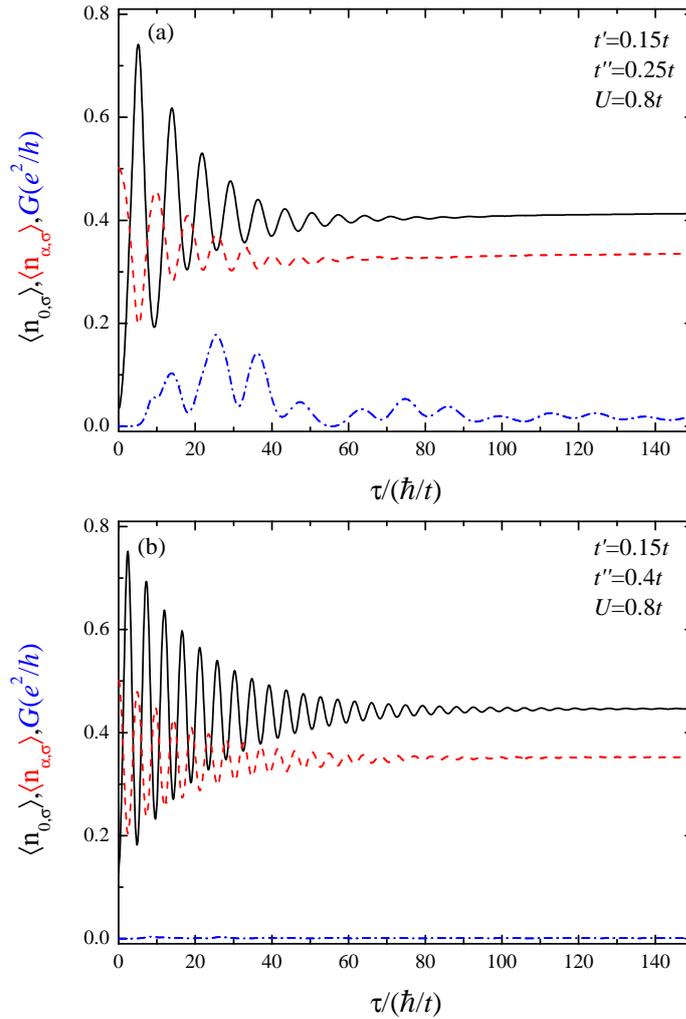


Figura 3.7: Evolução temporal da carga no PQ central (linha preta contínua), nos PQs laterais (linha vermelha segmentada) e da condutância (linha azul segmentada-pontilhada) quando o potencial de porta do PQ central é $\varepsilon_0 = 1.0t$ em $\tau = 0$ e $\varepsilon_0 = -U/2$ para $\tau > 0$. Os valores dos acoplamentos são $t' = 0.15t$ e, (a) $t'' = 0.25t$ e (b) $t'' = 0.4t$.

pouco menor do que o apresentado na Figura 3.6 (a). Isto pode se explicado pelo fato de que ao reduzirmos o valor de t' , o valor da temperatura Kondo [$T_K = \sqrt{\Gamma U} \exp(-\pi|\varepsilon_0||\varepsilon_0 + U|/2\Gamma)$, com $\Gamma = 2t'^2/t$] diminui e o tempo que demora em se estabelecer o regime Kondo aumenta (tempo que é proporcional à inversa da temperatura Kondo $\mathcal{T}_{\text{Kondo}} \sim 1/T_K$). Por isto, o primeiro pico da condutância que aparece quando $t' = 0.2t$ é menor ao pico quando $t' = 0.15t$.

Finalmente, mostramos na Figura 3.8 (a) a evolução temporal das cargas nos PQs e da condutância quando o PQ central está inicialmente carregado ($\varepsilon_0 = -U/2$). Em $\tau = 0$ o potencial de porta é alterado para $\varepsilon_0 = 1.0t$ para $t' = 0.15t$ e $t'' = 0.25t$. Ao contrário da situação anterior, devido à presença de um elétron no PQ central, a correlação inicial entre os spins dos PQs laterais é ferromagnética. Esta correlação é incompatível com o efeito Kondo. Por

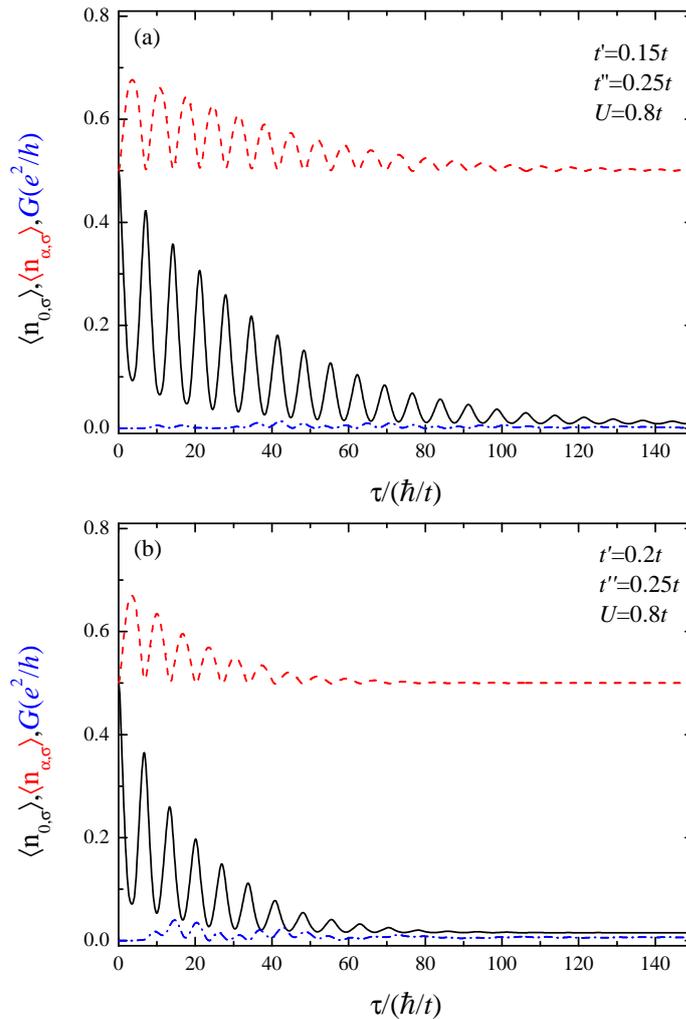


Figura 3.8: Evolução temporal da carga no PQ central (linha preta contínua), nos PQs laterais (linha vermelha segmentada) e da condutância (linha azul segmentada-pontilhada) quando o potencial de porta do PQ central é $\varepsilon_0 = -U/2$ em $\tau = 0$ e $\varepsilon_0 = 1.0t$ para $\tau > 0$. Os valores dos acoplamentos são $t'' = 0.25t$ e, (a) $t' = 0.15t$ e (b) $t' = 0.2t$.

isto, quando a carga começa a sair do PQ central, o valor da condutância é essencialmente zero. Os elétrons não tem um canal de condução no nível de Fermi para passar de um contato ao outro. Quando o elétron do PQ finalmente sai, a correlação entre os spins dos PQs laterais passa a ser antiferro, situação que é compatível com o efeito Kondo, porém, como o potencial de porta do PQ central está acima do nível de Fermi, a condutância continua sendo nula. Na Figura 3.8 (b) aumentamos o acoplamento com os contatos para $t' = 0.2$. Observa-se claramente que ao aumentar o valor de t' , o tempo de tunelamento diminui e a carga do PQ central sai mais rápido. A frequência das oscilações da carga se mantém e a condutância continua sendo nula.

Podemos concluir que a medida da condutância do sistema permite determinar o estado da porta quântica, aquele com correlação ferro ou antiferro

entre os spins laterais.

3.2.2

Porta SWAP e $\sqrt{\text{SWAP}}$

Uma porta SWAP é um tipo de porta lógica de dois *qubits* que trocam a informação entre eles. No sistema estudado neste capítulo, os dois *qubits* correspondem à informação armazenada nos spins dos QDs laterais. Cada um deles pode ter um elétron com spin up \uparrow ou com spin down \downarrow . Assim, nesta base $\{|\uparrow, \uparrow\rangle; |\uparrow, \downarrow\rangle; |\downarrow, \uparrow\rangle; |\downarrow, \downarrow\rangle\}$, o operador SWAP pode ser representado através da seguinte matriz

$$\text{SWAP} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3-21)$$

Desta maneira, ao termos um estado inicial $|\uparrow, \downarrow\rangle$, depois de um tempo, que denotamos como $\mathcal{T}_{\text{SWAP}}$, o estado dos spins laterais será $|\downarrow, \uparrow\rangle$. Este tempo pode ser calculado em função dos parâmetros do sistema. Estudamos a porta SWAP com o PQ central ocupado com um elétron. Assim, as autofunções de spin para 3 elétrons (ver Ref. 52) podem ser escritas na seguinte base,

$$\phi_1^{\text{F}} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2|\uparrow, \downarrow, \uparrow\rangle - |\uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow, \uparrow\rangle), \quad (3-22)$$

$$\phi_2^{\text{F}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0, \uparrow\downarrow, \uparrow\rangle - |\uparrow, \uparrow\downarrow, 0\rangle), \quad (3-23)$$

$$\phi_3^{\text{F}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, 0, \uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow, 0, \uparrow\rangle), \quad (3-24)$$

$$\phi_4^{\text{F}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0, \uparrow, \uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow, \uparrow, 0\rangle). \quad (3-25)$$

Esta base define um subespaço de spin total $S_T = 1/2$ e projeção $S_z = 1/2$ invariante que não se conecta com o resto do espaço de Hilbert e é denotada como F, já que o estado de menor energia ϕ_1^{F} corresponde a uma interação ferromagnética entre os spins laterais. Desta forma, supondo $\varepsilon_0 = \varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta$, escrevemos o Hamiltoniano nesta base,

$$H^{\text{F}} = \begin{pmatrix} 3\varepsilon_0 & \sqrt{3}t'' & -\sqrt{3}t'' & 0 \\ \sqrt{3}t'' & 3\varepsilon_0 + U & 0 & -t'' \\ -\sqrt{3}t'' & 0 & 3\varepsilon_0 + U & t'' \\ 0 & -t'' & t'' & 3\varepsilon_0 + U \end{pmatrix}. \quad (3-26)$$

Da mesma forma, podem se escrever as autofunções de spin na base,

$$\phi_1^{\text{AF}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle - |\downarrow, \uparrow, \uparrow\rangle), \quad (3-27)$$

$$\phi_2^{\text{AF}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, 0, \uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow, 0, \uparrow\rangle), \quad (3-28)$$

$$\phi_3^{\text{AF}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow, \uparrow\downarrow, 0\rangle + |0, \uparrow\downarrow, \uparrow\rangle), \quad (3-29)$$

$$\phi_4^{\text{AF}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|0, \uparrow, \uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow, \uparrow, 0\rangle). \quad (3-30)$$

Estas funções formam um subespaço de spin total $S_T = 1/2$ e projeção $S_z = 1/2$ e é denotada como AF devido a que o estado de menor energia ϕ_1^{AF} corresponde a uma interação antiferromagnética entre os spins laterais.

Ao escrever esta base em forma matricial, obtemos

$$H^{\text{AF}} = \begin{pmatrix} 3\varepsilon_0 & t'' & t'' & 0 \\ t'' & 3\varepsilon_0 + U & 0 & t'' \\ t'' & 0 & 3\varepsilon_0 + U & -t'' \\ 0 & t'' & -t'' & 3\varepsilon_0 + U \end{pmatrix}. \quad (3-31)$$

A energia do estado ferro e antiferro pode ser calculada de forma exata, diagonalizando cada uma destas matrizes. Porém, usando teoria de perturbações podemos encontrar uma aproximação delas para $t''^2 \ll U$. Nesta aproximação as energias dos estados de menor energia ferro e antiferro são, respectivamente,

$$\varepsilon^{\text{F}} = 3\varepsilon_0 - \frac{6t''^2}{U}, \quad (3-32)$$

$$\varepsilon^{\text{AF}} = 3\varepsilon_0 - \frac{2t''^2}{U}, \quad (3-33)$$

onde fica claro que o estado fundamental, quando o sistema está com 3 elétrons, é ferro. O estado no qual a porta SWAP vai ser aplicada, isto é, um elétron com spin up em um QD lateral e um elétron com spin down no outro, é um estado não emaranhado já que podemos escrevê-lo da seguinte forma $|\uparrow, \downarrow\rangle = |\uparrow\rangle \otimes |\downarrow\rangle$. Este estado é uma combinação linear dos estados ϕ_1^{F} , ϕ_1^{AF} e de um estado que também tem projeção de spin $S_z = 1/2$ mas spin total $S_T = 3/2$, e que está denotado por,

$$\phi^0 = \frac{1}{\sqrt{3}} (|\uparrow, \downarrow, \uparrow\rangle + |\uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle + |\downarrow, \uparrow, \uparrow\rangle), \quad (3-34)$$

cuja energia é $\varepsilon^0 = 3\varepsilon_0$. Desta forma, o estado inicial pode se escrever como,

$$\psi^{\text{in}} = |\uparrow, \uparrow, \downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (\sqrt{3}\phi_1^{\text{AF}} - \phi_1^{\text{F}} + \sqrt{2}\phi^0). \quad (3-35)$$

Com a ideia de calcular $\mathcal{T}_{\text{SWAP}}$, escrevemos o estado inicial como uma combinação linear de estados de spin,

$$\psi^{\text{in}} = \sum_i b_i \phi^i, \quad (3-36)$$

onde ϕ_i correspondem a estes três estados ($\phi_1^{\text{F}}, \phi_1^{\text{AF}}, \phi^0$) e a outros estados cujo peso b_i é muito menor ao peso destes três estados. A evolução temporal do sistema está dada pelo operador evolução, pelo qual o estado no tempo τ é

$$\psi(\tau) = \sum_i b_i e^{-i\varepsilon_i \tau / \hbar} \phi^i, \quad (3-37)$$

onde ε_i corresponde à energia associada ao estado ϕ_i . Dentro da aproximação $t''^2 \ll U$ podemos escrever explicitamente $\psi(\tau)$ considerando que é uma combinação linear de três estados,

$$\psi(\tau) = e^{-i\varepsilon^0 \tau / \hbar} \{b_0 \phi^0 + b_1 e^{-i(\varepsilon^{\text{AF}} - \varepsilon^0) \tau / \hbar} \phi^{\text{AF}} + b_2 e^{-i(\varepsilon^{\text{F}} - \varepsilon^0) \tau / \hbar} \phi^{\text{F}}\}. \quad (3-38)$$

Desta relação podemos dizer que para que o estado inicial volte a ser o mesmo, além de uma fase, duas condições devem ser cumpridas,

$$e^{-i(\varepsilon^{\text{AF}} - \varepsilon^0) 2\mathcal{T}_{\text{SWAP}} / \hbar} = 1, \quad (3-39)$$

$$e^{-i(\varepsilon^{\text{F}} - \varepsilon^0) 2\mathcal{T}_{\text{SWAP}} / \hbar} = 1, \quad (3-40)$$

onde se escolhe o menor $\mathcal{T}_{\text{SWAP}}$ possível. Logo, o tempo SWAP é

$$\mathcal{T}_{\text{SWAP}} = \frac{\pi \hbar U}{2t''^2}. \quad (3-41)$$

Como uma forma de ilustrar $\mathcal{T}_{\text{SWAP}}$, a Figura 3.9 mostra a evolução temporal do sistema para $t' = 0.1$, $U = 0.8$ e para dois valores de $t'' = 0.4$ [painel (a)] e $t'' = 0.3$ [painel (b)]. O potencial de porta dos QDs é $\varepsilon_0 = \varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta = -U/2$ e é colocado um campo magnético externo nos PQs laterais de igual intensidade, mas com sentido contrário, de forma que o estado inicial das cargas por spin dos PQs laterais sejam $\langle n_{\alpha\uparrow} \rangle = \langle n_{\beta\downarrow} \rangle \approx 0$ e $\langle n_{\alpha\downarrow} \rangle = \langle n_{\beta\uparrow} \rangle \approx 1$. Logo, em $\tau = 0$, o campo magnético é desligado deixando o sistema evoluir no tempo. Para $t'' = 0.4t$ e $U = 0.8t$, o tempo de SWAP é $\mathcal{T}_{\text{SWAP}} \approx 7.8\hbar/t$ e podemos ver na Figura 3.9 (a) que esse tempo coincide aproximadamente com o tempo no qual o PQ α inverte sua carga de spin, isto é, passa do estado $|\downarrow, \uparrow\rangle$ a $|\uparrow, \downarrow\rangle$. Ao diminuirmos $t'' = 0.3t$ o tempo de SWAP aumenta a $\mathcal{T}_{\text{SWAP}} \approx 14.0\hbar/t$ o que é um pouco maior ao tempo mostrado na Figura 3.9 (b). Porém, o comportamento em relação aos parâmetros do sistema qualitativamente é correto, isto levando em consideração que a expressão para o tempo de SWAP foi obtida através de uma aproximação sob a consideração que $t''^2 \ll U$ e supondo que o sistema de três PQs está isolado, enquanto que no modelo no qual é feita a evolução temporal, está conectado a dois contatos metálicos.

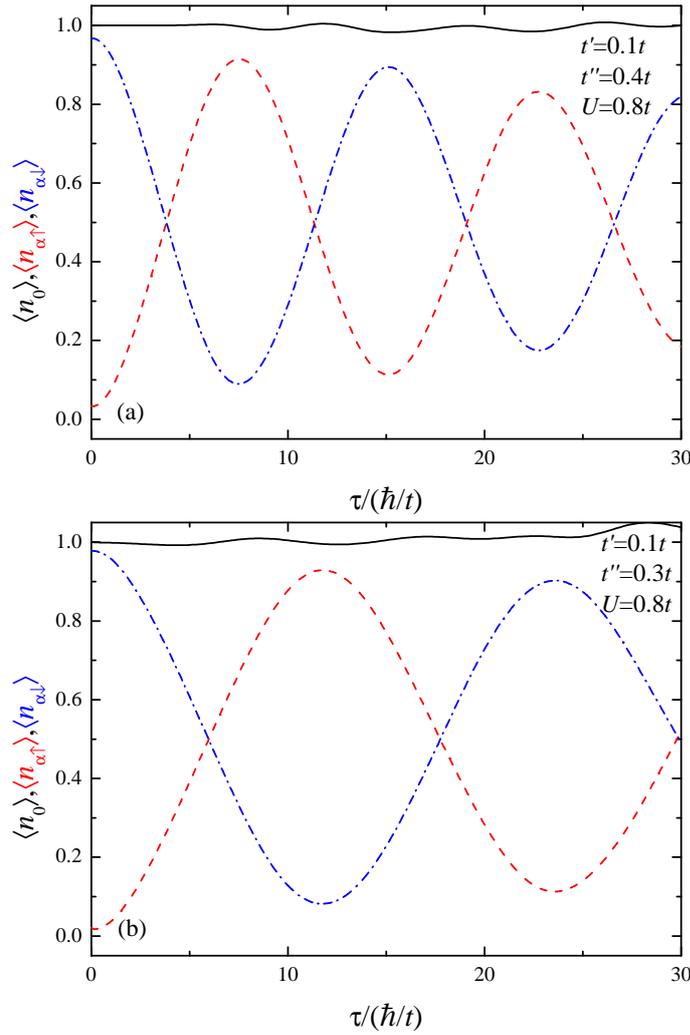


Figura 3.9: Carga no PQ central (linha preta contínua), carga por spin up (linha vermelha segmentada) e down (linha azul segmentada-pontilhada) no $PQ\alpha$ em função do tempo para $t' = 0.1t$, $U = 0.8t$ e $\varepsilon_0 = \varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta = -U/2$. O acoplamento entre os PQs é $t'' = 0.4t$ no painel (a) e $t'' = 0.3t$ no painel (b). É colocado um campo magnético nos PQs laterais de igual módulo e sentido contrário de forma que em $\tau = 0$ o $PQ\alpha$ esteja carregado com um elétron com spin down e o $PQ\beta$ com um elétron com spin up, logo o campo é desligado.

Como uma expressão da conexão do sistema com os reservatórios de elétrons, podemos ver em ambos os painéis (a) e (b) que a polarização de spin nos PQs laterais vai diminuindo com cada oscilação e podemos inferir que para um tempo suficientemente grande a polarização se perde totalmente. Apesar desta perda da polarização de spin, podemos observar que a carga total nos PQs laterais, isto é, $\langle n_{\alpha\uparrow} \rangle + \langle n_{\alpha\downarrow} \rangle = \langle n_{\beta\uparrow} \rangle + \langle n_{\beta\downarrow} \rangle \approx 1$, é matida ao longo da evolução temporal do sistema.

A Figura 3.10 mostra a evolução temporal das cargas em cada um dos PQs na mesma situação da Figura 3.9, isto é, com um campo magnético nos PQs laterais o qual é desligado em $\tau = 0$, para $t'' = 0.4t$ [painel (a)] e $t'' = 0.3t$

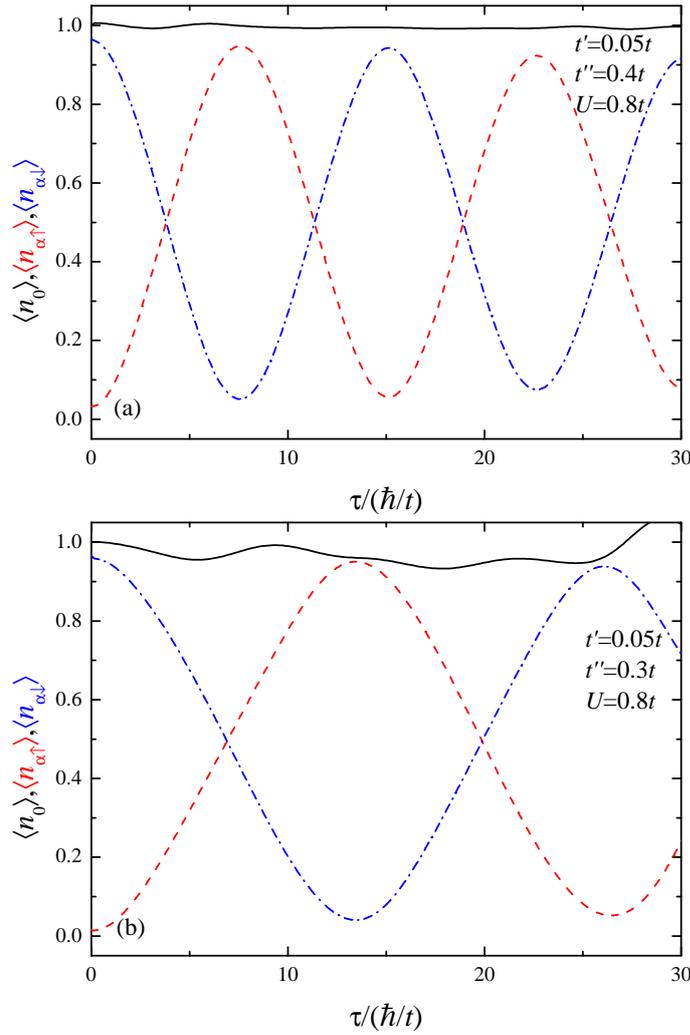


Figura 3.10: Carga no PQ central (linha preta contínua), carga por spin up (linha vermelha segmentada) e down (linha azul segmentada-pontilhada) no $PQ\alpha$ em função do tempo para $t' = 0.05t$, $U = 0.8t$ e $\varepsilon_0 = \varepsilon_\alpha = \varepsilon_\beta = -U/2$. O acoplamento entre os PQs é $t'' = 0.4t$ no painel (a) e $t'' = 0.3t$ no painel (b). É colocado um campo magnético nos PQs laterais de igual módulo e sentido contrário de forma que em $\tau = 0$ o $PQ\alpha$ esteja carregado com um elétron com spin down e o $PQ\beta$ com um elétron com spin up, logo o campo é desligado.

[painel (b)] mas com um acoplamento com os contatos menor $t' = 0.05t$. A primeira coisa que notamos é que a polarização de spin nos PQs laterais se mantém por um tempo maior comparado com o caso anterior, evidenciando o fato de que o sistema de três PQs agora está um pouco mais isolado dos reservatórios. Consequência disto, podemos observar no painel (a) que o tempo no qual a carga de spin no $PQ\alpha$ se inverte agora coincide com o tempo calculado a partir da Eq. (3-41) ($\mathcal{T}_{\text{SWAP}} \approx 7.8\hbar/t$). O tempo de SWAP no painel (b) agora está muito mais próximo do tempo calculado anteriormente ($\mathcal{T}_{\text{SWAP}} \approx 14.0\hbar/t$). Contudo, independentemente do valor de t' , o tempo de SWAP observado nas Figuras 3.9 e 3.10 mostra um comportamento em relação aos parâmetros do

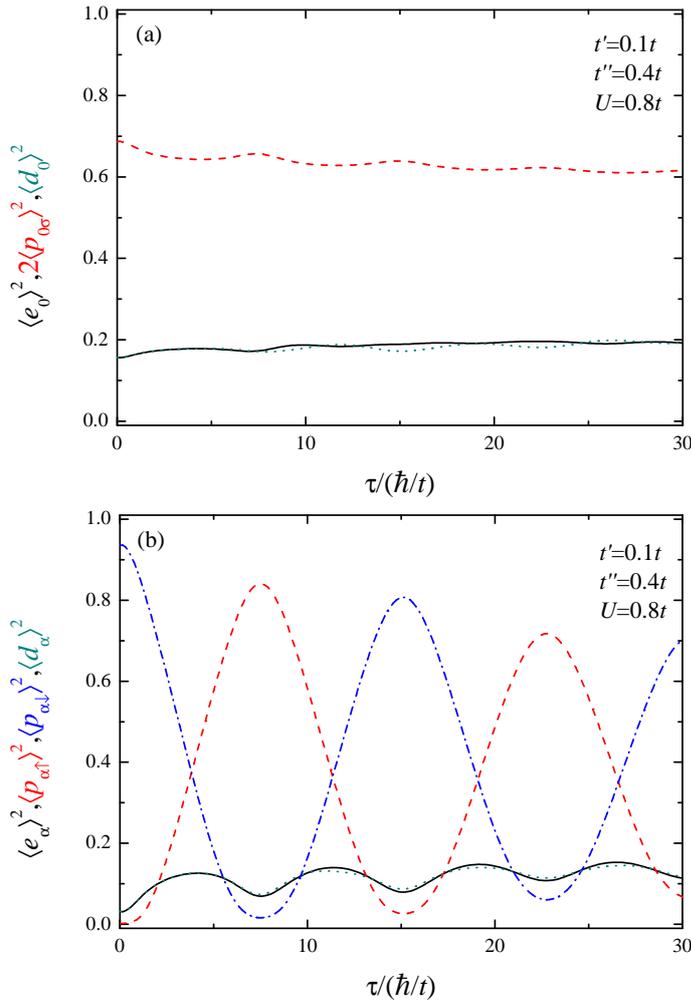


Figura 3.11: Valores médios dos operadores bosônicos em função do tempo para o processo de SWAP para $t' = 0.1t$, $t'' = 0.4t$ e $U = 0.8t$. No painel (a) aparecem os valores médios dos bósons do PQ central $\langle e_0 \rangle^2$ (linha preta contínua), $2\langle p_{0\sigma} \rangle^2$ (linha vermelha segmentada) e $\langle d_0 \rangle^2$ (linha verde pontilhada), e no painel (b) os operadores dos PQs laterais $\langle e_\alpha \rangle^2$ (linha preta contínua), $\langle p_{\alpha\uparrow} \rangle^2$ (linha vermelha segmentada), $\langle p_{\alpha\downarrow} \rangle^2$ (linha azul segmentada-pontilhada) e $\langle d_\alpha \rangle^2$ (linha verde pontilhada).

sistema que concorda qualitativamente com a expressão da Eq. (3-41).

Informação importante está contida na evolução temporal dos valores médios dos operadores bosônicos. Na Figura 3.11 (a) vemos a evolução temporal dos valores médios dos operadores de vazio $\langle e_0 \rangle^2$, simples ocupação $\langle p_{0\sigma} \rangle^2$ e dupla ocupação $\langle d_0 \rangle^2$ para o PQ central na evolução da porta SWAP para $t' = 0.1t$ e $t'' = 0.4t$. Observa-se que, embora a carga seja essencialmente igual a 1 e constante ao longo do processo de evolução [ver Figura 3.9 (a)], o valor médio do operador correspondente a ocupação simples vai diminuindo e os valores dos operadores de vazio e dupla ocupação aumentam. Este comportamento é uma expressão da conexão do PQ central com os contatos. No painel (b) se mostra a evolução temporal dos valores médios dos operadores bosônicos para

os PQs laterais. Podemos observar também os efeitos da evolução da porta SWAP nos valores médios dos operadores de ocupação simples para spin up e down, $\langle p_{\alpha\uparrow} \rangle^2$ e $\langle p_{\alpha\downarrow} \rangle^2$, respectivamente. Ao igual que no painel (a), a conexão com os contatos, mediada pelo PQ central, produz um aumento no estado de vazio e de dupla ocupação que, à sua vez, reduz a amplitude da oscilação de $\langle p_{\alpha\uparrow} \rangle^2$ e $\langle p_{\alpha\downarrow} \rangle^2$ na evolução da porta, apesar de que a carga dentro dos PQs é conservada no tempo.

Com a ideia de que, independente do estado inicial, a porta proveja emaranhamento dos estados de spin dos PQs laterais, vamos a descrever a operação chamada de raiz quadrada do SWAP, a qual pode ser escrita como[41],

$$\sqrt{\text{SWAP}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(1+i) & \frac{1}{2}(1-i) & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}(1-i) & \frac{1}{2}(1+i) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (3-42)$$

O tempo durante o qual a porta atua e faz esta operação é chamado tempo da porta $\mathcal{T}_{\text{porta}}$ e equivale à metade de $\mathcal{T}_{\text{SWAP}}$. Isto quer dizer que dois processos de $\sqrt{\text{SWAP}}$ equivalem a um processo de SWAP, o que se vê diretamente ao multiplicar as matrizes das Eqs. (3-21) e (3-42), $\sqrt{\text{SWAP}} \cdot \sqrt{\text{SWAP}} = \text{SWAP}$. Nas Figuras 3.9, 3.10 e 3.11 é possível observar o tempo da porta $\mathcal{T}_{\text{porta}}$, no qual a porta provê emaranhamento dos estados, e como explicado anteriormente, corresponde à metade do tempo de SWAP. Neste tempo, sabendo que o estado inicial era $|\uparrow, \downarrow\rangle$, o estado emaranhado pode ser escrito como $(|\downarrow, \uparrow\rangle + i|\uparrow, \downarrow\rangle)/(1-i)$, resultado de aplicar a matriz $\sqrt{\text{SWAP}}$ no estado inicial (sem considerar o elétron do PQ central). É interessante que as cargas nos PQs laterais estão bem representadas para este estado emaranhado. Ao calcularmos as cargas para spin up e down no PQ α obtemos

$$\langle n_{\alpha\uparrow} \rangle = \frac{(\langle \downarrow, \uparrow | -i \langle \uparrow, \downarrow |) c_{\alpha\uparrow}^\dagger c_{\alpha\uparrow} (|\downarrow, \uparrow\rangle + i|\uparrow, \downarrow\rangle)}{1+i} = \frac{1}{2}, \quad (3-43)$$

$$\langle n_{\alpha\downarrow} \rangle = \frac{(\langle \downarrow, \uparrow | -i \langle \uparrow, \downarrow |) c_{\alpha\downarrow}^\dagger c_{\alpha\downarrow} (|\downarrow, \uparrow\rangle + i|\uparrow, \downarrow\rangle)}{1+i} = \frac{1}{2}, \quad (3-44)$$

respectivamente, o que se corresponde com os valores apresentados nas Figuras, da mesma forma que as cargas calculadas para o PQ β $\langle n_{\beta\uparrow} \rangle = \langle n_{\beta\downarrow} \rangle = 1/2$.

Para finalizar, mencionamos que é necessário um processo real de atuação da porta $\sqrt{\text{SWAP}}$ sobre um estado inicial arbitrário. Neste processo, o PQ central está inicialmente sem carga e em $\tau = 0$ entra uma carga nele, de forma de conectar a correlação entre eles e que, depois que o sistema evolua durante um tempo igual a $\mathcal{T}_{\text{porta}}$, possamos medir o estados dos spins externos. A forma proposta de medir os estados dos spins externos é através da condutância e,

como mostramos na seção anterior, o tempo Kondo $\mathcal{T}_{\text{Kondo}}$ deve ser menor ao tempo da interação magnética entre os spins dos PQs laterais (que é proporcional ao tempo da porta $\mathcal{T}_{\text{porta}}$) e à sua vez menor ao tempo de entrada da carga $\mathcal{T}_{\text{tunnel}}$.

3.3

Conclusões

Neste capítulo estudamos a evolução temporal das propriedades de transporte de um sistema composto por três PQs, como o PQ central embebido entre dois contatos metálicos. O sistema foi estudado no regime Kondo usando o método dos SBMFA dependente do tempo. Este sistema é um candidato ideal para ser usado como uma porta lógica quântica de dois *qubits* usando a informação sobre o emaranhamento da função de onda que descreve o sistema de spins laterais. Mostrou-se que quando o PQ central está descarregado, a interação entre os spins laterais é antiferromagnética e é compatível com o efeito Kondo, permitindo que a condutância do sistema seja finita nos primeiros instantes da evolução temporal. Além disto, mostrou-se que para que apareça um pico na condutância o valor de t'' não pode ser muito maior ao valor de t' e que a altura do pico depende diretamente da temperatura Kondo T_K . Por outro lado, quando o PQ central está inicialmente carregado com um elétron, a interação entre os spins laterais é ferromagnética, configuração que não é compatível com o efeito Kondo, pelo fato de que a condutância é zero durante a evolução temporal. Também foi estudado o funcionamento da porta SWAP, no qual a informação armazenada nos spins dos PQs laterais é trocada após de um tempo conhecido como $\mathcal{T}_{\text{SWAP}}$. Conseguiu-se chegar a uma expressão para este tempo em função dos parâmetros do sistema e caracterizá-lo durante o processo de evolução temporal obtendo resultados que qualitativamente concordam. Finalmente, pôde-se comprovar a relação que devem manter os três tempos envolvidos para o correto funcionamento da porta quântica, isto é, $\mathcal{T}_{\text{Kondo}} < \mathcal{T}_{\text{tunnel}} < \mathcal{T}_{\text{porta}}$.

Transporte termoelétrico em um sistema de dois PQs

Efeitos termoelétricos em sistemas de baixas dimensões têm atraído a atenção de uma maneira significativa na última década. Materiais com propriedades termoelétricas podem converter calor em eletricidade (efeito Seebeck) ou eletricidade em um gradiente de temperatura (efeito Peltier). O desempenho de um dispositivo termoelétrico, no regime linear, isto é quando a diferença de potencial e o gradiente de temperatura é infinitesimal, pode-se estimar através da figura de mérito $ZT = \mathcal{G}S^2T/\kappa$, onde \mathcal{G} é a condutância eletrônica, S é a potência termoelétrica ou coeficiente Seebeck, T é a temperatura, e κ é a condutividade térmica, a qual inclui as contribuições de elétrons e fônons. Para aplicações práticas, ZT deve ser tão grande quanto possível, portanto procuramos materiais que possuam uma excelente condutância eletrônica e, ao mesmo tempo, uma condutividade térmica baixa. Em materiais macroscópicos, estas propriedades estão restringidas pela lei de Wiedemann-Franz (WF) $L = \kappa/\mathcal{G}T = L_0$, onde $L_0 = \pi^2k_B^2/3e^2$ é o número de Lorenz, k_B a constante de Boltzmann e e a carga eletrônica. Esta relação expressa o fato de que o transporte de carga e o transporte de calor estão sustentados pelo mesmo processo de espalhamento com uma dependência fraca da energia, como consequência da teoria do líquido de Fermi. Os melhores materiais termoelétricos macroscópicos apresentam $ZT < 1$, porém, para serem competitivos quando comparados com geradores e geladeiras convencionais, deveria ser $ZT > 3$ [11]. Entretanto, sistemas nanoscópicos exibem eficiências maiores que os materiais macroscópicos segundo predições teóricas[53–55] e alguns experimentos[56, 57], o qual implica também uma violação da lei de WF[12, 58]. Um dos fenômenos que explica o aumento da eficiência é a redução da condutividade térmica devida ao aumento do espalhamento de fônons em sistemas de baixas dimensões[59]. Além disso, Mahan e Sofo[60] mostraram que a eficiência pode ser melhorada aumentando a DOS no nível de Fermi. Eles sugeriram uma maximização de ZT em sistemas cuja DOS apresente um comportamento muito localizado em energia. Por esta razão, sistemas de PQs são candidatos ideais para ter um bom desempenho termoelétrico.

A figura de mérito ZT é uma quantidade que é calculada no regime de resposta linear[61]. Isto pode ser válido para materiais macroscópicos

onde o gradiente de temperatura é pequeno dentro deles, mesmo quando o gradiente for grande através da amostra. Contudo, em nanoestruturas, especialmente em sistemas de PQs, grandes gradientes de temperaturas e diferenças de potencial podem ser aplicados. Para considerar estes sistemas como geradores de potência ou dispositivos de refrigeração, é necessário estudar as propriedades termoelétricas no regime de resposta não linear. Devido ao confinamento dos elétrons, o transporte em sistemas mesoscópicos é governado pela interação elétron-elétron e a coerência de fase da função de onda, a qual dá origem a efeitos de interferência eletrônica. Estes são alguns dos ingredientes fundamentais para entender as propriedades termoelétricas, como é o caso das ressonâncias Fano e o bloqueio de Coulomb.

As propriedades termoelétricas em sistemas de um, dois, ou mais PQs tem sido largamente estudados[62–69] em regimes diferentes, a maioria no regime linear. Neste regime, foi encontrado que os efeitos de interferência podem melhorar significativamente a figura de mérito. Por outro lado, no regime não linear, vários autores[15, 70] reportaram uma termocondutância diferencial negativa, o qual gera uma termocorrente nula para um gradiente de temperatura finito. Em particular, um sistema de dois PQs em forma de “T” foi estudado no regime linear em presença de efeitos de interação Coulombiana[71–74] usando métodos como Hartree-Fock irrestrito e Hubbard I (H_I). Este sistema tem dois canais de condução possíveis, o qual permite a observação de efeitos de interferência. É importante mencionar que os mesmos mecanismos que aumentam a figura de mérito poderiam, em princípio, melhorar a eficiência quando o sistema é submetido a uma diferença de potencial finita.

Neste capítulo estudaremos o transporte eletrônico e as propriedades termoelétricas de um sistema de dois pontos quânticos em forma de “T”, um deles embebido e o outro acoplado lateralmente, conectado a dois reservatórios de elétrons, como mostrado na Figura 4.1. Para uma visão mais realista do problema, consideraremos a interação Coulombiana dentro dos PQs. Vamos estudar o sistema no regime linear e não linear. Para incorporar as correlações eletrônicas usaremos a aproximação Hubbard III (H_{III})[75], a qual faz possível uma descrição confiável do regime de bloqueio de Coulomb. Esta é a aproximação correta a ser usada quando o sistema está por cima da temperatura Kondo T_K .

O sistema será estudado usando dois tipos de contatos: (i) contatos metálicos normais e (ii) contatos cuja DOS apresente uma singularidade de Van-Hove na vizinhança do nível de Fermi, como é o caso de alguns sistemas unidimensionais[76–78].

4.1

Modelo e método

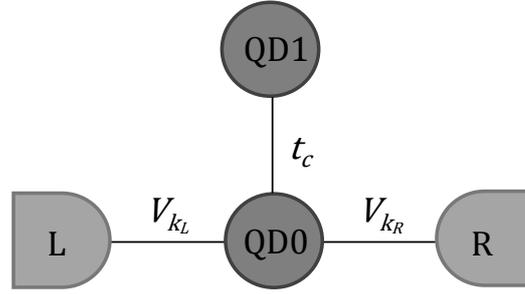


Figura 4.1: Vista esquemática do sistema composto por dois PQs, um deles embebido e o outro acoplado lateralmente, conectado a dois contatos metálicos com o acoplamento entre os PQs denotado por t_c .

Consideraremos dois PQs de um nível conectados a contatos metálicos, como mostrado na Figura 4.1. O sistema está descrito por Hamiltoniano de Anderson para duas impurezas e pode ser escrito como,

$$H = H_{\text{PQs}} + H_{\text{contatos}} + H_{\text{acoplamento}}. \quad (4-1)$$

O primeiro termo, H_{PQs} , descreve a dinâmica dos elétrons nos PQs e está dado por,

$$H_{\text{PQs}} = \sum_{i=0,1;\sigma} \varepsilon_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \sum_{i=0,1} U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\sigma} t_c (d_{0\sigma}^\dagger d_{1\sigma} + \text{h.c.}), \quad (4-2)$$

onde $\varepsilon_{i\sigma}$ é o nível de energia do PQ ($i = 0, 1$), $d_{i\sigma}$ ($d_{i\sigma}^\dagger$) é o operador de aniquilação (criação) de um elétron no PQ com índice de spin σ ($\sigma = \uparrow, \downarrow$), U_i é a energia de repulsão Coulombiana local no PQ, $n_i = d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma}$ é o operador de número de elétrons e t_c é o elemento de matriz de tunelamento entre os PQs. O segundo termo da Eq. (4-1) descreve os elétrons nos contatos metálicos e está dado por,

$$H_{\text{contatos}} = \sum_{k_\alpha;\sigma} (\varepsilon_{k_\alpha\sigma} c_{k_\alpha\sigma}^\dagger c_{k_\alpha\sigma} + \text{h.c.}), \quad (4-3)$$

onde $\varepsilon_{k_\alpha\sigma}$ é a energia de o elétron descrito pelo estado de número quântico k_α e índice de spin σ no contato α ($\alpha = L, R$) e $c_{k_\alpha\sigma}$ ($c_{k_\alpha\sigma}^\dagger$) é o operador que o aniquila (cria). Finalmente, o terceiro termo da Eq. (4-1) é o Hamiltoniano de acoplamento entre os contatos e o PQ embebido, e está dado por,

$$H_{\text{acoplamento}} = \sum_{k_\alpha;\sigma} (V_{k_\alpha} d_{0\sigma}^\dagger c_{k_\alpha\sigma} + \text{h.c.}), \quad (4-4)$$

onde V_{k_L} (V_{k_R}) é o acoplamento entre o PQ0 e o contato esquerdo (direito).

O modelo proposto não inclui a repulsão Coulombiana entre PQs, a qual para os parâmetros considerados é pelo menos uma ordem de grandeza menor

que a repulsão dentro dos PQs. O tratamento também despreza a separação entre as configurações singleto e tripleto, que é da ordem de t_c^2/U , uma energia muito menor que a repulsão dentro dos PQs, interação dominante no espaço de parâmetros em que é estudado o sistema. Além disso, devido a que não há campo magnético aplicado no sistema, a simetria de inversão temporal é conservada.

Com o objetivo de estudar a física e, em particular, as propriedades do transporte termoelétrico do sistema, usaremos o formalismo das funções de Green. A repulsão Coulombiana local nos PQs é tratada dentro da aproximação H_{III} estendida para o caso de duas impurezas[75]. Esta aproximação descreve corretamente o transporte eletrônico e termoelétrico no regime de bloqueio de Coulomb. É importante mencionar que a aproximação H_I [79], bastante utilizada para estudar os efeitos da interação Coulombiana nestes sistemas, não é adequada para o estudo dos efeitos do bloqueio de Coulomb, particularmente nas ressonâncias, como explicado no Apêndice C.

Para calcular as funções de Green usaremos a equação de Dyson[33]

$$G(\varepsilon) = g(\varepsilon) + g(\varepsilon)\Sigma(\varepsilon)G(\varepsilon), \quad (4-5)$$

onde G é a função de Green retardada, g é a função de Green de um sítio sem perturbar e $\Sigma(\varepsilon)$ é a autoenergia, a qual incorpora as perturbações do resto do sistema no sítio onde é calculada a função. Logo, a função de Green retardada no PQ0 está dada por (ver Apêndice C),

$$G_{00}^r = \sum_{i,j=1}^2 \frac{p_{0,i}p_{1,j}(\varepsilon - \varepsilon_{1,j})}{(\varepsilon - \varepsilon_{0,i})(\varepsilon - \varepsilon_{1,j}) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_{1,j})/2}, \quad (4-6)$$

onde $p_{0,1} = 1 - \langle n_0 \rangle$, $p_{0,2} = \langle n_0 \rangle$, $p_{1,1} = 1 - \langle n_1 \rangle$ e $p_{1,2} = \langle n_1 \rangle$, sendo $\langle n_i \rangle$ o número de ocupação no PQ. Dentro da aproximação H_{III} , estas quantidades podem ser pensadas como as probabilidades de que o PQ0 ou o PQ1 estejam simples ou duplamente ocupados com estados eletrônicos de energia $\varepsilon_{0,1} = \varepsilon_0$, $\varepsilon_{0,2} = \varepsilon_0 + U_0$, $\varepsilon_{1,1} = \varepsilon_1$ e $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_1 + U_1$, respectivamente. $\Gamma(\varepsilon) = \Gamma_L(\varepsilon) + \Gamma_R(\varepsilon)$ é o alargamento dos níveis de energia dos PQs produto da conexão com o contínuo, o qual pode ser aproximado como $\Gamma_{L(R)}(\varepsilon) = \pi \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{kL(R)}) V_{kL(R)}^2$. Da mesma maneira, podemos calcular a função de Green retardada no PQ1, a qual pode ser escrita em função das mesmas probabilidades e energias da seguinte maneira,

$$G_{11}^r = \sum_{i,j=1}^2 \frac{p_{0,i}p_{1,j} [(\varepsilon - \varepsilon_{0,j}) + i\Gamma(\varepsilon)/2]}{(\varepsilon - \varepsilon_{0,i})(\varepsilon - \varepsilon_{1,j}) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_{1,j})/2}. \quad (4-7)$$

Estas funções de Green demandam um cálculo autoconsistente para obter o número de ocupação, dado por,

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_{ii}^< d\varepsilon, \quad (4-8)$$

onde

$$G_{00}^< = [\Gamma_L f_L + \Gamma_R f_R] |G_{00}^r|^2, \quad (4-9)$$

$$G_{11}^< = [\Gamma_L f_L + \Gamma_R f_R] |G_{01}^r|^2, \quad (4-10)$$

são as funções de Green *lesser*, as quais são calculadas usando o formalismo de Keldysh, para sistemas fora do equilíbrio[80, 81]. O subíndice i corresponde ao PQ i ($i = 0, 1$), $f_{L(R)} = [1 + \exp(\varepsilon - \mu_{L(R)})/(k_B T_{L(R)})]^{-1}$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac sendo k_B a constante de Boltzmann, $T_{L(R)}$ a temperatura e $\mu_{L(R)}$ os níveis de Fermi correspondente ao contato $L(R)$. Notamos que para calcular $G_{11}^<$ na Eq. (4-10)(b) precisamos obter a função de Green G_{01}^r , que pode ser escrita como,

$$G_{01}^r = \sum_{i,j=1}^2 \frac{p_{0,i} p_{1,j} t_c}{(\varepsilon - \varepsilon_{0,i})(\varepsilon - \varepsilon_{1,j}) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_{1,j})/2}. \quad (4-11)$$

4.1.1

Regime de resposta linear

No regime de resposta linear, isto é, quando o gradiente de temperatura e a diferença de potencial tendem a zero, as correntes elétrica e de calor, I e J , respectivamente, estão dadas por,

$$I = -e^2 \mathcal{L}_0 \Delta V + \frac{e}{T} \mathcal{L}_1 \Delta T, \quad (4-12)$$

$$J = e \mathcal{L}_1 \Delta V - \frac{1}{T} \mathcal{L}_2 \Delta T, \quad (4-13)$$

onde e é a carga do elétron, ΔT e ΔV são, respectivamente, o gradiente de temperatura e a diferença de potencial aplicada entre os contatos, ambos infinitesimais. Finalmente, \mathcal{L}_n são os coeficientes cinéticos de transporte, os quais podem ser calculados integrando a função de transmissão do sistema $\tau(\varepsilon)$ da seguinte forma[10],

$$\mathcal{L}_n = \frac{2}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu)^n \tau(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4-14)$$

onde h é a constante de Planck. A função de transmissão do sistema é obtida usando a relação de Fisher-Lee[82] $\tau(\varepsilon) = \text{Tr} [\Gamma_L G_{00}^r \Gamma_R G_{00}^a]$, sendo $G_{00}^a = (G_{00}^r)^*$ a função de Green avançada. Logo, a transmissão pode ser expressa como,

$$\tau(\varepsilon) = -\frac{2\Gamma_L \Gamma_R}{\Gamma_L + \Gamma_R} \text{Im} G_{00}^r. \quad (4-15)$$

Os observáveis que descrevem as propriedades termoelétricas do sistema podem ser escritos em função dos coeficientes cinéticos \mathcal{L}_n a partir das Eqs. (4-12) e (4-13). Assim, a condutância elétrica, que é proporcional a corrente elétrica gerada por uma diferença de potencial quando o gradiente de temperatura é zero, se escreve como,

$$\mathcal{G} = \left(-\frac{I}{\Delta V} \right)_{\Delta T=0} = e^2 \mathcal{L}_0. \quad (4-16)$$

A potência termoelétrica está definida como a diferença de potencial induzida por um gradiente de temperatura quando a corrente elétrica é zero, e está dada por,

$$S = \left(-\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_{I=0} = -\frac{1}{eT} \frac{\mathcal{L}_1}{\mathcal{L}_0}. \quad (4-17)$$

A condutância térmica eletrônica é a razão entre a corrente de calor e o gradiente de temperatura quando a corrente elétrica é zero,

$$\kappa_e = \left(-\frac{J}{\Delta T} \right)_{I=0} = \frac{1}{T} \left(\mathcal{L}_2 - \frac{\mathcal{L}_1^2}{\mathcal{L}_0} \right). \quad (4-18)$$

Finalmente, a eficiência termoelétrica em equilíbrio pode ser descrita pela figura de mérito adimensional ZT dada por,

$$ZT = \frac{\mathcal{G}S^2T}{\kappa_e + \kappa_f}, \quad (4-19)$$

onde κ_f é a condutância térmica fonônica, a qual será desprezada neste modelo. A baixas temperaturas, a potência termoelétrica pode ser obtida através da formula de Mott[83], a qual é expressada em termos da condutância eletrônica, $S = (\pi^2/3)(k_B^2T/e)(d\ln\mathcal{G}/d\varepsilon)_{\varepsilon=\mu}$. Porém, esta fórmula não é válida em presença de antirressonâncias Fano[84] devido a que a condutância vai para zero, o que implica uma divergência da potência termoelétrica.

4.1.2

Regime não linear

No regime não linear, quando aplicamos uma diferença de potencial finito, a corrente elétrica pode ser escrita da seguinte maneira,

$$I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \tau(\varepsilon) [f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)] d\varepsilon. \quad (4-20)$$

Podemos também derivar uma expressão para a corrente de calor usando a primeira lei da termodinâmica,

$$dU_\alpha = dQ_\alpha + dW_\alpha, \quad (4-21)$$

onde $\alpha = L, R$; $dW_\alpha = \mu_\alpha dN_\alpha$ é o trabalho feito pelo reservatório de elétrons α e dQ_α é o calor transmitido entre os reservatórios. Logo, escrevemos a taxa

de câmbio das quantidades envolvidas na Eq. (4-21) como,

$$\frac{dU_\alpha}{dt} = \frac{dQ_\alpha}{dt} + \mu_\alpha \frac{dN_\alpha}{dt} \quad \Rightarrow \quad J_E = J_\alpha + \mu_\alpha J_N. \quad (4-22)$$

Podemos escrever a corrente elétrica em função do fluxo de elétrons como $I = eJ_N$. Finalmente, a expressão para a corrente de calor é [85],

$$J_\alpha = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_\alpha) \tau(\varepsilon) [f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)] d\varepsilon. \quad (4-23)$$

Neste regime, podemos considerar este sistema como uma máquina térmica. Com essa ideia, colocamos um gradiente de temperatura tal que $T_L > T_R$, a corrente elétrica gera uma diferença de potencial com $\mu_L < \mu_R$. O trabalho feito pelo reservatório por unidade de tempo é equivalente à potência de saída,

$$\frac{dW}{dt} = P = IV, \quad (4-24)$$

sendo $V = (\mu_R - \mu_L)/e$. A eficiência do sistema está definida como a razão entre o trabalho realizado e a corrente de calor extraída do reservatório de maior temperatura $\eta = P/J_L$, por unidade de tempo. Logo, a eficiência pode ser escrita como,

$$\eta = \frac{(\mu_R - \mu_L) \int_{-\infty}^{\infty} \tau(\varepsilon) [f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)] d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_L) \tau(\varepsilon) [f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)] d\varepsilon}. \quad (4-25)$$

4.2 Resultados

4.2.1 Resposta linear

Nesta seção, vamos discutir as propriedades termoelétricas a temperatura finita ($T \neq 0$). Consideraremos dois tipos de contatos. Primeiro, consideramos contatos metálicos normais onde o limite de banda ancha poder ser usado. Nesta aproximação, o alargamento $\Gamma_L(R)$ ($\Gamma_0 = \Gamma_L + \Gamma_R$) é considerado constante, onde Γ_0 é a unidade de energia. Por outro lado, é conhecido que sistemas com geometria quase unidimensional, como é o caso dos nanotubos de carbono (CNTs) ou das nanofitas de grafeno (GNRs), exibem singularidades de Van-Hove na sua densidade de estados. Estas singularidades podem se encontrar na vizinhança do nível de Fermi. Neste segundo caso, assumiremos que a conexão com o contínuo já não é uma constante e, por tanto, depende da energia da forma $\Gamma_L(R) = \pi V_{k_L(R)}^2 \rho(\varepsilon)$ e que, além disso, exibe uma singularidade de Van-Hove. A densidade de estados deste contato unidimensional, $\rho(\varepsilon)$, pode ser representada na vizinhança do nível de Fermi como,

$$\rho(\varepsilon) = \begin{cases} A/\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_{\text{VH}}}, & \text{if } \varepsilon > \varepsilon_{\text{VH}}, \\ B, & \text{if } \varepsilon \leq \varepsilon_{\text{VH}}, \end{cases} \quad (4-26)$$

onde A e B são duas constantes que dependem da geometria do contato e ε_{VH} é a energia onde a singularidade está localizada. Para nanotubos de carbono metálicos e semicondutores, A e B tem sido explicitamente calculadas[86]. Por uma questão de simplicidade, vamos tomar os valores de essas constantes correspondentes a uma fita semi infinita, $A = 1/\pi\sqrt{2D}$ e $B = 1/\pi D'$, sendo D e D' as larguras de duas bandas diferentes. Neste último caso, a unidade de energia é $\Gamma_0 = \Gamma_{L(R)}(\varepsilon_F)$. Além disso, o nível de Fermi de um contato unidimensional pode ser ajustado dopando o material[87, 88].

Outros parâmetros a ser considerados nesta seção são o acoplamento entre os PQs $t_c = 2\Gamma_0$, a temperatura dos contatos $k_B T_L = k_B T_R = 0.1\Gamma_0$ e a diferença de potencial $\Delta V = (\mu_L - \mu_R)/e \rightarrow 0$. Aliás, consideraremos a repulsão local de Coulomb satisfazendo $U_0 = U_1 = U$, acoplamentos simétricos com os contatos, $\Gamma_L = \Gamma_R = \Gamma_0$ e a energia de Fermi $\varepsilon_F = 0$. A escolha de parâmetros (T , t_c e U) é feita de maneira que o sistema está sobre a temperatura Kondo ($T_K = \sqrt{\Gamma U} \exp[-\pi|\varepsilon_0||\varepsilon_0 + U|]$), para um potencial de porta $-U/2 < \varepsilon_0 < -2\Gamma_0$ onde o sistema estaria no regime Kondo.

A Figura 4.2 mostra a condutância elétrica \mathcal{G} , a condutividade térmica κ , a potência termoelétrica S e a figura de mérito ZT em função do potencial de porta do PQ embebido ε_0 , para contatos normais (painel esquerdo) e unidimensionais (painel direito). Ajustamos o potencial de porta do PQ lateral em dois valores diferentes, $\varepsilon_1 = -U$ (linha preta contínua) e $\varepsilon_1 = 0$ (linha vermelha segmentada), desta forma as ressonâncias que correspondem ao PQ estarão alinhadas como o nível de Fermi dos contatos. Observamos, nas Figuras 4.2 (a) e (b), dois picos na condutância elétrica e na condutividade térmica, respectivamente, quando ε_0 está também em ressonância como o nível de Fermi. Os mesmos picos são observados nos painéis (e) e (f), quando o sistema está conectado com contatos unidimensionais. Notamos que neste último caso, na região onde as energias dos PQs estão fora de ressonância, os valores da condutância elétrica e da condutividade térmica são maiores que no caso do sistema conectado com contatos normais. Este comportamento pode ser atribuído á singularidade de Van-Hove presente na densidade de estados dos contatos. Vemos, na Figura 4.2 (c) e (g), que os valores máximos da potência termoelétrica são essencialmente os mesmos para os dois tipos de contatos. Porém, a potência termoelétrica para contatos unidimensionais alcança valores altos para a região entre as ressonâncias. Como será discutido abaixo, este resultado é relevante para o regime não linear. A figura de mérito para contatos

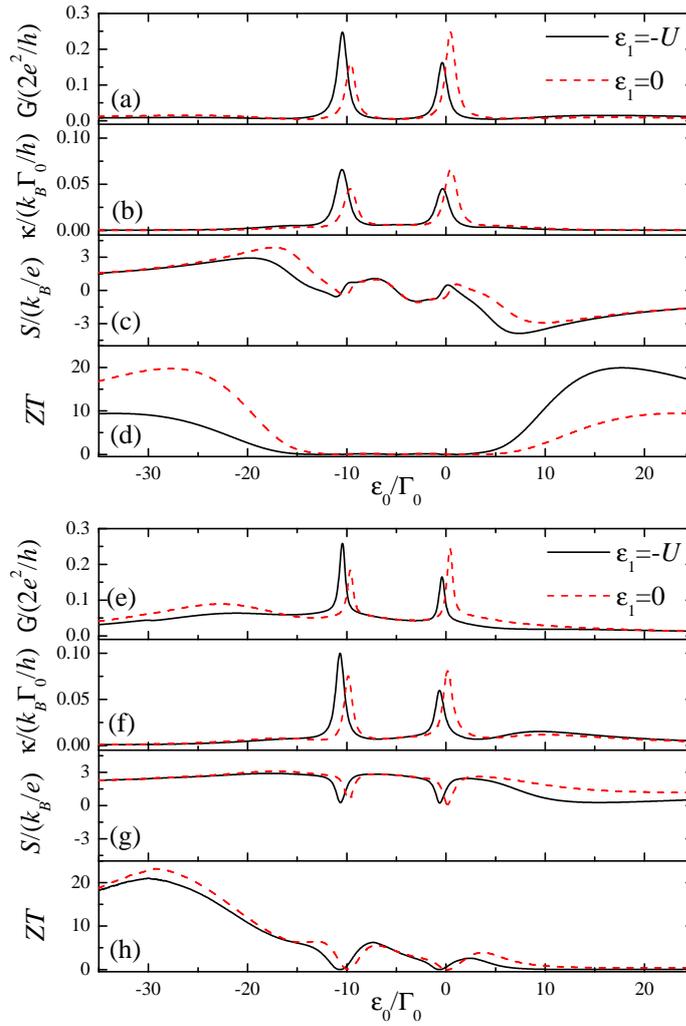


Figura 4.2: (a) e (e) Condutância elétrica, (b) e (f) condutividade térmica, (c) e (g) coeficiente Seebeck; e, (d) e (h) figura de mérito em função do potencial de porta ε_0 para $t_c = 2\Gamma_0$, $k_B T = 0.1\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e dois valores diferentes do potencial de porta ε_1 . Os painéis esquerdo e direito correspondem a contatos normais e unidimensionais, respectivamente, e no último caso $\varepsilon_{\text{VH}} = 0.2\Gamma_0$.

normais possui valores pequenos na região perto das ressonâncias do PQ embebido, como mostrado na Figura 4.2 (d). Quando ε_0 assume valores longe das ressonâncias, há um incremento significativo da figura de mérito. Notamos que no caso de $\varepsilon_1 = -U$ (linha preta contínua), o maior valor da figura de mérito acontece para valores positivos da energia. Entretanto, quando $\varepsilon_1 = 0$ o máximo aparece para valores negativos da energia. Estas duas situações opostas podem ser explicadas da seguinte maneira. É conhecido que a figura de mérito aumenta devido a mudanças abruptas na função de transmissão, a qual é proporcional à densidade de estados, como mostrado na Eq. (4-15). Para este sistema, temos sempre uma projeção dos níveis locais do PQ lateral sobre a densidade de estados do PQ embebido. Esta projeção gera uma ressonância na função de transmissão com um alargamento que é inversamente proporcional à

diferença entre os potenciais de porta ε_0 e ε_1 . Assim, quanto maior é a diferença entre os potenciais de porta, mais estreita é a ressonância do PQ lateral. Esta ressonância estreita implica uma mudança abrupta na função de transmissão e conseqüentemente um incremento na figura de mérito. Quando a diferença entre ε_0 e ε_1 é suficientemente grande, este efeito sobre a transmissão se reduz e a figura de mérito começa a decrescer. O painel (h) da Figura 4.2 mostra a figura de mérito para contatos unidimensionais. Observamos um incremento de ZT inclusive nas regiões perto das ressonâncias do PQ embebido. Neste caso, é a projeção da singularidade de Van-Hove sobre a densidade de estados do PQ embebido a que produz o incremento na figura de mérito. Além do mais, para contatos normais, observamos que as curvas para $\varepsilon_1 = -U$ e $\varepsilon_1 = 0$ são simétricas ao redor de $\varepsilon_0 = -U/2$. Para contatos unidimensionais, essa simetria é quebrada.

Na análise prévia estudamos as propriedades termoelétricas do sistema em equilíbrio assumindo que o PQ lateral está em ressonância, $\varepsilon_1 = -U$ e $\varepsilon_1 = 0$. Agora vamos estudar a figura de mérito ZT no espaço dos parâmetros. A Figura 4.3 exibe a figura de mérito (em escala logarítmica) para todos os valores dos potenciais de porta ε_0 e ε_1 , no caso de contatos normais (painel esquerdo) e unidimensionais (painel direito). Para contatos normais [Figura 4.3 (a)], identificamos duas regiões de valores altos da figura de mérito: a região central com ambos os PQs em ressonância e uma outra região com o PQ lateral em ressonância e o PQ embebido fora de ressonância. Neste último caso, ZT alcança seus máximos valores, mas em uma região estreita de valores de ε_1 . Quando ambos os PQs estão fora de ressonância, ZT é essencialmente zero e é possível observar uma divisão dos picos na região central. É importante mencionar que, mesmo quando estes valores de ZT sejam pequenos, eles estão localizados em uma região onde a condutância é diferente de zero. Vamos discutir a importância da relação entre a condutância e a eficiência na seção 4.2.3.

Diferente é o caso do sistema conectado com contatos unidimensionais [Figura 4.3 (b)], o incremento da figura de mérito aparece agora em todo o espaço dos parâmetros ε_0 , ε_1 , exceto quando o PQ embebido está em ressonância. Aqui, a singularidade de Van-Hove do contato, que se encontra cerca do nível de Fermi, produz uma melhora significativa da figura de mérito. Este resultado notável implica que a presença da singularidade de Van-Hove por si só é muito eficaz para incrementar a eficiência. Aliás, como foi também o caso do sistema conectado com contatos normais, a estreita região onde o PQ embebido está fora de ressonância e o PQ lateral está em ressonância mostra os maiores valores da figura de mérito. Mesmo que a singularidade de Van-

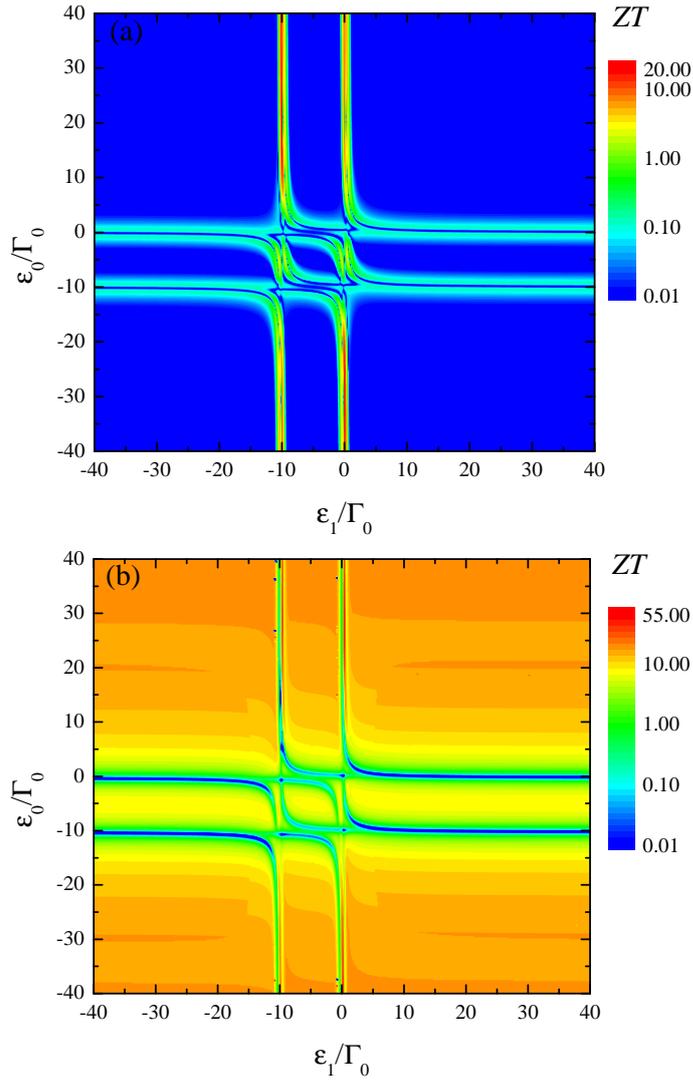


Figura 4.3: O gráfico de contorno exibe a figura de mérito ZT em escala logarítmica em função dos potenciais de porta ε_0 e ε_1 para contatos (a) normais e (b) unidimensionais, $t_c = 2\Gamma_0$, $k_B T = 0.1\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e $\varepsilon_{\text{VH}} = 0.2\Gamma_0$.

Houve por si só aumente a eficiência, o efeito de conectar um PQ lateral em ressonância faz aumentar ainda mais a eficiência.

A Figura 4.4 exibe o número de Lorenz para contatos normais e unidimensionais, para dois valores do potencial de porta ε_1 . No painel (a) podemos ver que para $\varepsilon_1 = -U$ (linha preta contínua, PQ lateral em ressonância), a lei de Wiedemann-Franz é violada para quase todos os valores de ε_0 , porém, não é o caso para $\varepsilon_1 = -U/2$ (linha vermelha segmentada, PQ lateral fora de ressonância) onde a lei de Wiedemann-Franz é conservada para quase todos os valores de ε_0 . O caso do painel (b) é diferente. Aqui observamos que a lei de Wiedemann-Franz é violada para todos os valores de ε_0 para o PQ lateral estando em ou fora de ressonância. Para contatos normais, vemos que é a condição de ressonância do PQ lateral a que controla o cumprimento ou não da

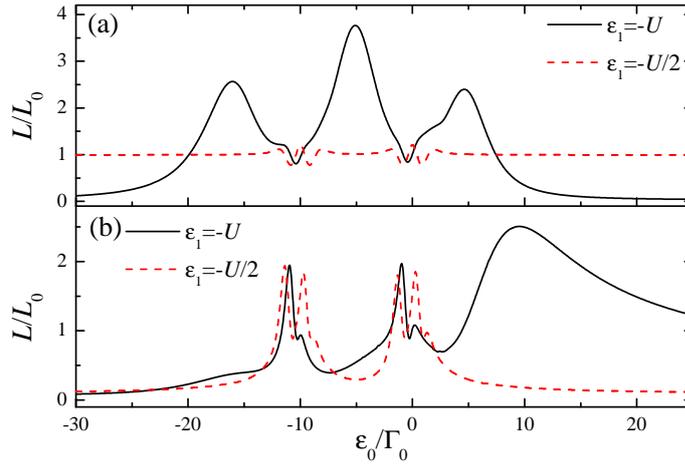


Figura 4.4: Número de Lorenz em função do potencial de porta ε_0 para $t_c = 2\Gamma_0$, $k_B T = 0.1\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e dois valores diferentes do potencial de porta ε_1 . Painéis (a) e (b) correspondem a contatos normais e unidimensionais, respectivamente.

lei (observe que é violada também quando $\varepsilon_0 = -U$ e $\varepsilon_0 = 0$). Assim como foi o caso da melhora da figura de mérito, é a projeção dos estados do PQ lateral sobre o PQ embebido a que produz uma ressonância estreita e viola a lei. Para contatos unidimensionais, uma ressonância estreita está sempre presente ao redor do nível de Fermi devido á singularidade de Van-Hove na densidade de estados dos contatos, e por tanto a lei é violada independentemente dos valores dos potenciais de porta ε_0 e ε_1 . Como esperado, a forte dependência que tem a condutância elétrica e a condutividade térmica com a energia ocasiona uma forte violação da lei de Wiedemann-Franz.

4.2.2 Regime não linear

Nesta seção, vamos explorar as propriedades termoelétricas no regime não linear, isto é, quando o sistema está sob o efeito de uma diferença de potencial finita δV e um gradiente de temperatura ΔT . Vamos considerar T como a temperatura do contato de menor temperatura tal que $T_R = T$ e $T_L = T + \Delta T$. Da mesma forma, colocamos o nível de Fermi dos contatos como $\mu_L = e\Delta V/2$ e $\mu_R = -e\Delta V/2$, repulsão Coulombiana $U = 10\Gamma_0$ e consideramos quatro valores diferentes das energias dos PQs, que nesta seção serão consideradas iguais $\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = \varepsilon_d$.

A Figura 4.5 (a) mostra a corrente elétrica em função da diferença de potencial para $t_c = 0.5\Gamma_0$. Neste caso, o estado local do PQ embebido predomina devido a que o acoplamento entre os PQs é fraco e vemos, para todos os valores de ε_d , o platô característico do regime de bloqueio de Coulomb, onde

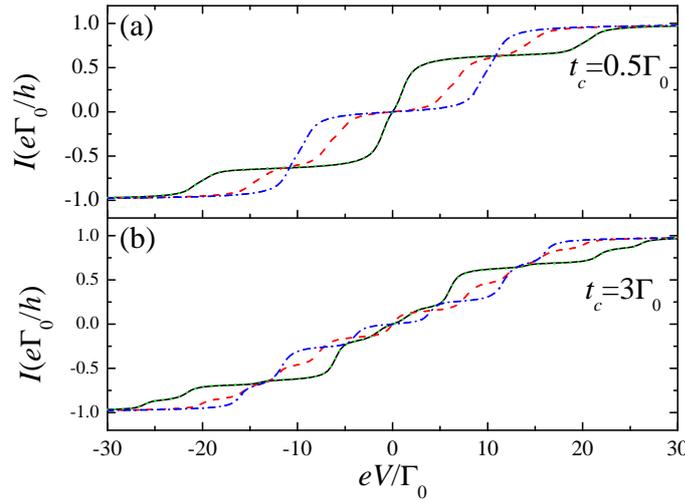


Figura 4.5: Corrente elétrica em função da diferença de potencial $e\Delta V$ para valores diferentes das energias dos PQs ε_d e gradiente de temperatura zero, $\Delta T = 0$. Outros parâmetros são $k_B T = 0.1\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e, $t_c = 0.5\Gamma_0$ e $t_c = 3\Gamma_0$ para os painéis (a) e (b), respectivamente. Os valores das energias locais são $\varepsilon_d = 0$ (linha preta contínua), $\varepsilon_d = -3U/10$ (linha vermelha segmentada), $\varepsilon_d = -U/2$ (linha azul segmentada-pontilhada) e $\varepsilon_d = -U$ (linha verde pontilhada).

há um incremento da corrente quando os níveis locais se alinham com o nível de Fermi dos contatos. As mesmas curvas estão representadas na Figura 4.5 (b) para $t_c = 3\Gamma_0$. Aqui, observamos vários incrementos na corrente produzidos pelo acoplamento maior com o PQ lateral. A conexão com o PQ lateral dá ao sistema uma maior quantidade de canais pelos quais a corrente pode passar de um contato ao outro. Neste caso, observamos um comportamento tipo lei de Ohm. A figura mostra que a corrente que flui entre os contatos é zero quando não é aplicada uma diferença de potencial. Em ambos os painéis, as curvas para $\varepsilon_d = 0$ e $\varepsilon_d = -U$ são equivalentes devido a que os PQs estão em ressonância com o nível de Fermi, $\varepsilon_F = 0$.

Na Figura 4.6, exploramos a corrente elétrica em função do gradiente de temperatura quando a diferença de potencial é zero para os mesmos valores das energias locais dos PQs que na figura anterior. Como esperado, para um acoplamento fraco entre os PQs, $t_c = 0.5\Gamma_0$ [ver Figura 4.6 (a)], vemos um comportamento não linear da corrente. Para $\varepsilon_d = -U/2$ (linha azul segmentada-pontilhada), a corrente é sempre zero devido a que a densidade de estado é simétrica ao redor do nível de Fermi $\varepsilon_F = 0$. Para $\varepsilon_d = -U$ (linha verde pontilhada), observamos um pequeno incremento na corrente com ΔT . Porém, quando continuamos esquentando o contato esquerdo, a corrente alcança um máximo, começa a decrescer e muda de sinal. Esta situação já foi estudada e explicada por Sierra *et al.*[70]. Para $t_c = 3\Gamma_0$ [ver Figura 4.6 (b)], a curva

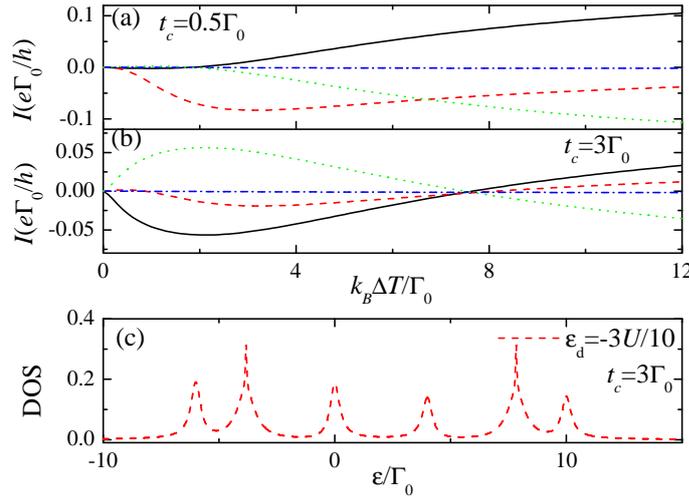


Figura 4.6: Corrente elétrica em função do gradiente de temperatura $k_B\Delta T$ para diferentes valores das energias dos PQs ε_d e uma diferença de potencial zero. Outros parâmetros são $k_B T = 0.1\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e, $t_c = 0.5\Gamma_0$ e $t_c = 3\Gamma_0$ para os painéis (a) e (b), respectivamente. Os valores das energias locais são $\varepsilon_d = 0$ (linha preta contínua), $\varepsilon_d = -3U/10$ (linha vermelha segmentada), $\varepsilon_d = -U/2$ (linha azul segmentada-pontilhada) e $\varepsilon_d = -U$ (linha verde pontilhada). Painel (c) mostra a densidade de estados do PQ embebido em função da energia para $k_B T = 0.1\Gamma_0$ e $t_c = 3\Gamma_0$.

para $\varepsilon_d = -3U/2$ (linha vermelha segmentada) mostra que a termocorrente é positiva, logo ela muda para valores negativos e finalmente, torna-se positiva novamente, a medida que vamos incrementando ΔT . Este comportamento pode ser explicado observando a densidade de estados do PQ embebido na Figura 4.6 (c). O gradiente de temperatura é aplicado tomando $\varepsilon_F = 0$, então os estados com energia positiva contribuem à corrente com portadores eletrônicos enquanto que os estados de energia negativa contribuem com buracos. Como a densidade de estados não é simétrica em relação ao nível de Fermi devido ao PQ lateral e à interação de Coulomb, a corrente muda de sinal duas vezes à medida que incrementamos ΔT . Resultados similares foram encontrados em um sistema de dois PQs em paralelo[89].

Na Figura 4.7 mostramos a corrente de calor ($J \equiv J_L$) para diferentes valores de ε_d e dois valores de t_c . Observamos que a corrente de calor é simétrica em relação à $\Delta V = 0$ só para $\varepsilon = -U/2$. Além disso, vemos uma invariância entre $J(eV)$ para $\varepsilon_d = 0$ e $J(-eV)$ para $\varepsilon_d = -U$, isto é, quando invertemos ε_d ao redor do ponto de simetria elétron-buraco e trocamos eV por $-eV$. A mesma invariância que é observada para um único PQ[90]. Também é clara a não linearidade do processo para ambos os valores do acoplamento entre os PQs, $t_c = 0.5\Gamma_0$ e $t_c = 3\Gamma_0$; contudo, a corrente de calor depende linearmente de eV quando ε_d está longe da energia de Fermi dos contatos, o qual se observa

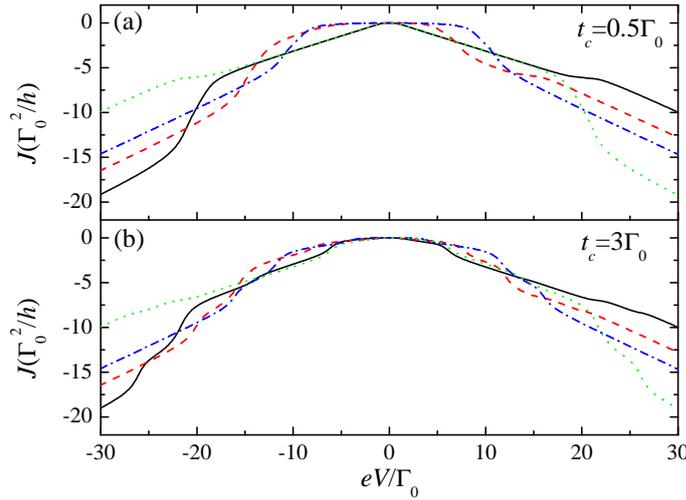


Figura 4.7: Corrente de calor em função da diferença de potencial $e\Delta V$ para diferentes valores das energias locais ε_d e um gradiente de temperatura zero. Outros parâmetros são $k_B T = 0.1\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e $t_c = 0.5\Gamma_0$ e $t_c = 3\Gamma_0$ para os painéis (a) e (b), respectivamente. Os valores das energias locais são $\varepsilon_d = 0$ (linha preta contínua), $\varepsilon_d = -3U/10$ (linha vermelha segmentada), $\varepsilon_d = -U/2$ (linha azul segmentada-pontilhada) e $\varepsilon_d = -U$ (linha verde pontilhada).

melhor quando $t_c = 0.5\Gamma_0$.

4.2.3 Eficiência

Para usar este sistema como uma máquina térmica, consideramos a temperatura do contato esquerdo $T_L = T + \Delta T$, enquanto a temperatura do contato direito fica $T_R = T$. Isto gera uma voltagem $eV = \mu_r - \mu_L$ e uma potência de saída $P = IV$. Candidatos ideais para máquinas térmicas eficientes são sistemas nos quais a função de transmissão é representada por uma função tipo δ . Neste caso, o sistema alcança a eficiência de Carnot $\eta = \eta_C$. Infelizmente, a potência de saída é zero para este tipo de transmissão. O problema tem sido amplamente estudado por Hershfield *et al.*[61] para um modelo não interagente. Whitney[91] propõe um sistema com uma transmissão com forma tipo *boxcar* como um candidato que permitiria alcançar uma alta eficiência e uma grande potência de saída.

Nos seguintes cálculos, vamos considerar $k_B T_R = 0.0862\Gamma_0$, $k_B \Delta T = 0.2\Gamma_0$ (eficiência de Carnot $\eta_C \approx 0.7$), $\varepsilon_F = 0$, $U = 10\Gamma_0$, $\varepsilon_0 = \varepsilon_1 = \varepsilon_d$ e acoplamentos simétricos com os contatos, $\Gamma_L = \Gamma_R = \Gamma_0/4$.

A Figura 4.8 exibe os gráficos de contorno para a eficiência (painéis esquerdos) e a potência de saída (painéis direitos) em função do potencial de porta ε_d e da voltagem eV , para o caso de contatos normais (painéis superiores) e unidimensionais (painéis inferiores). Como observado na figura, para ambos

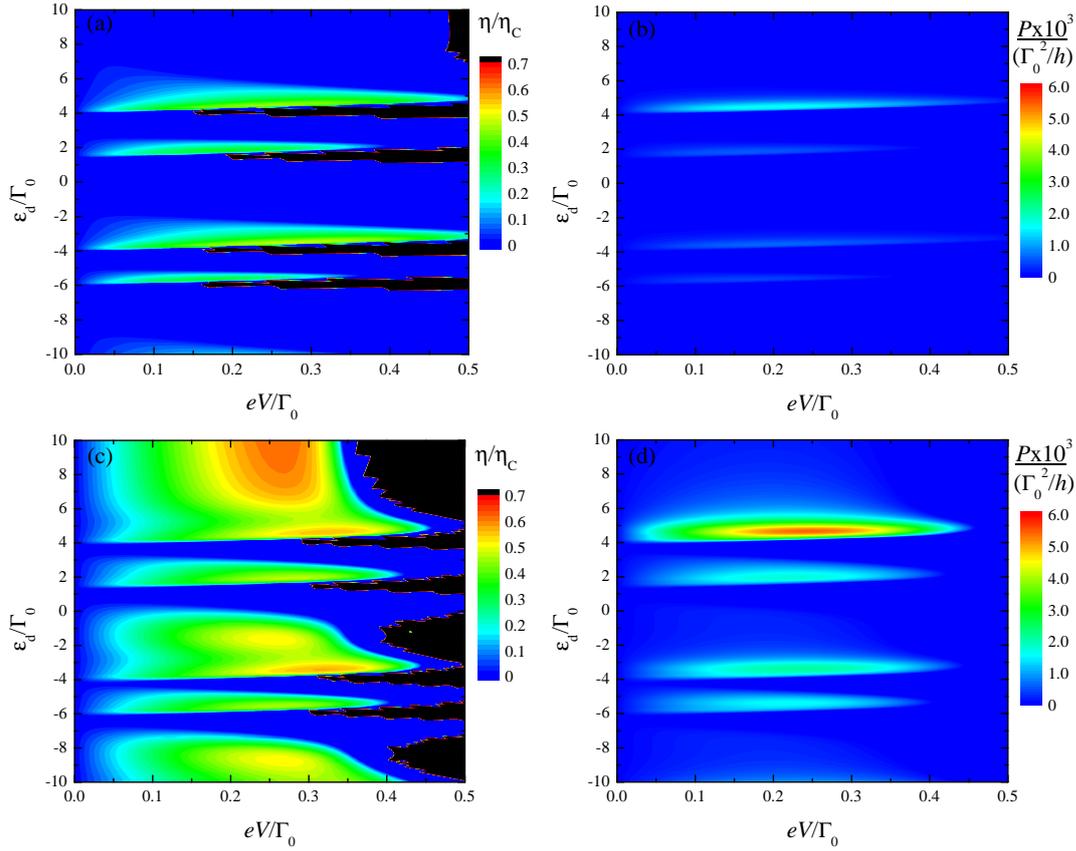


Figura 4.8: Os gráficos de contorno exibem a eficiência (painéis esquerdos) e a potência de saída (painéis direitos) em função do potencial de porta ε_d e da voltagem eV para $k_B T_R = 0.0862\Gamma_0$, $k_B \Delta T = 0.2\Gamma_0$, $t_c = 4\Gamma_0$ e $U = 10\Gamma_0$. Os painéis superiores e inferiores correspondem a contatos normais e unidimensionais, respectivamente.

os tipos de contatos, o sistema mostra altos valores da eficiência e de potência de saída, em diferentes regiões do espaço dos parâmetros (ε_d, eV) . No caso de contatos unidimensionais, nestas regiões, a eficiência e a potência de saída alcançam valores maiores em comparação com o caso de contatos normais. Em ambos os casos, a eficiência e a potência de saída são otimizadas quando $\varepsilon_d \approx t_c$. Como foi discutido na seção 4.2.1, a melhora da eficiência é produzida pelas mudanças abruptas de algumas quantidades ao redor do nível de Fermi. No caso de contatos normais, as antirressonâncias Fano produzem mudanças repentinas na função de transmissão, e no caso de contatos unidimensionais a presença de singularidades de Van-Hove na densidade de estados é responsável pelo incremento da eficiência termoelétrica. Regiões pretas nos painéis (a) e (c) correspondem a situações onde o sistema recebe trabalho de fora e deste modo a eficiência é maior à eficiência de Carnot. Por outro lado, o incremento da potência de saída é caracterizado pela área integrável da função de transmissão na região positiva da função $F(\varepsilon) \equiv f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)$, descrita na

Figura 4.9 (a), a qual depende da voltagem eV e do gradiente de temperatura ΔT . Quanto maior a área integrável nesta região ($F(\varepsilon) > 0$), maior será a

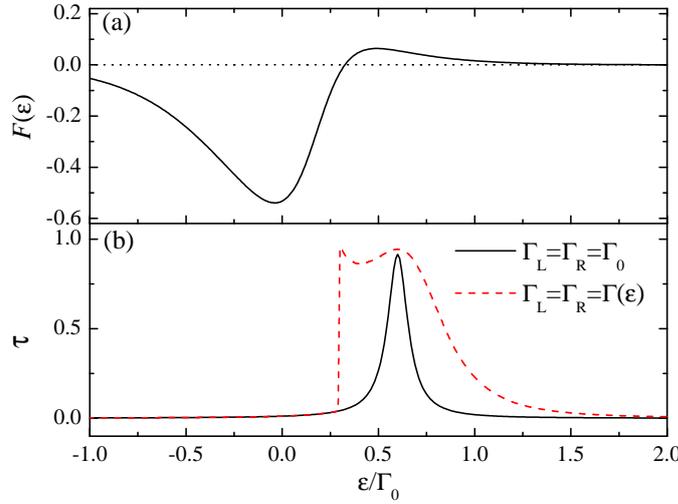


Figura 4.9: (a) $F(\varepsilon) \equiv f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)$ e (b) função de transmissão para contatos normais (linha preta contínua) e unidimensionais (linha vermelha segmentada) em função da energia para $\varepsilon_d = 4.6\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$, $t_c = 4\Gamma_0$, $k_B T_R = 0.0862\Gamma_0$, $k_B \Delta T = 0.2\Gamma_0$ e $eV = 0.3\Gamma_0$.

potência de saída. A aparição de um máximo na potência de saída quando $\varepsilon_d \approx t_c$, é uma consequência do fato que não há contribuição da função de transmissão no espaço dos parâmetros onde $F(\varepsilon)$ toma valores negativos, isto é, os estados locais dos PQs estão todos na região positiva de $F(\varepsilon)$. A Figura 4.9 (b) mostra a função de transmissão para contatos normais (linha preta contínua) e unidimensionais (linha vermelha segmentada) ao redor da condição $\varepsilon_d \approx t_c$ onde ambas, a eficiência e a potência de saída, são melhoradas. Vemos, para contatos normais, que para $F(\varepsilon) < 0$, a função de transmissão é essencialmente zero, existindo outros picos na região positiva que correspondem às ressonâncias dos PQs em $\varepsilon_d + U$. Para o caso de contatos unidimensionais, observamos que a ressonância torna-se mais larga incrementando a potência de saída, e torna-se mais abrupta, o qual melhora a eficiência. É necessário que a singularidade de Van-Hove esteja localizada na vizinhança da energia onde a função $F(\varepsilon)$ muda de sinal. Neste caso essa energia é $\varepsilon \approx 0.28\Gamma_0$ mas de forma geral está definida por,

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{\mu_R T_L - \mu_L T_R}{T_L - T_R}. \quad (4-27)$$

A Figura 4.10 (a) mostra a eficiência em função da potência de saída mudando a voltagem aplicada para contatos normais e unidimensionais. O valor do potencial de porta [$(\varepsilon_d = 4.6\Gamma_0$ para o painel (a))] otimiza ambas, a eficiência e a potência de saída, quase simultaneamente, como é possível ver na

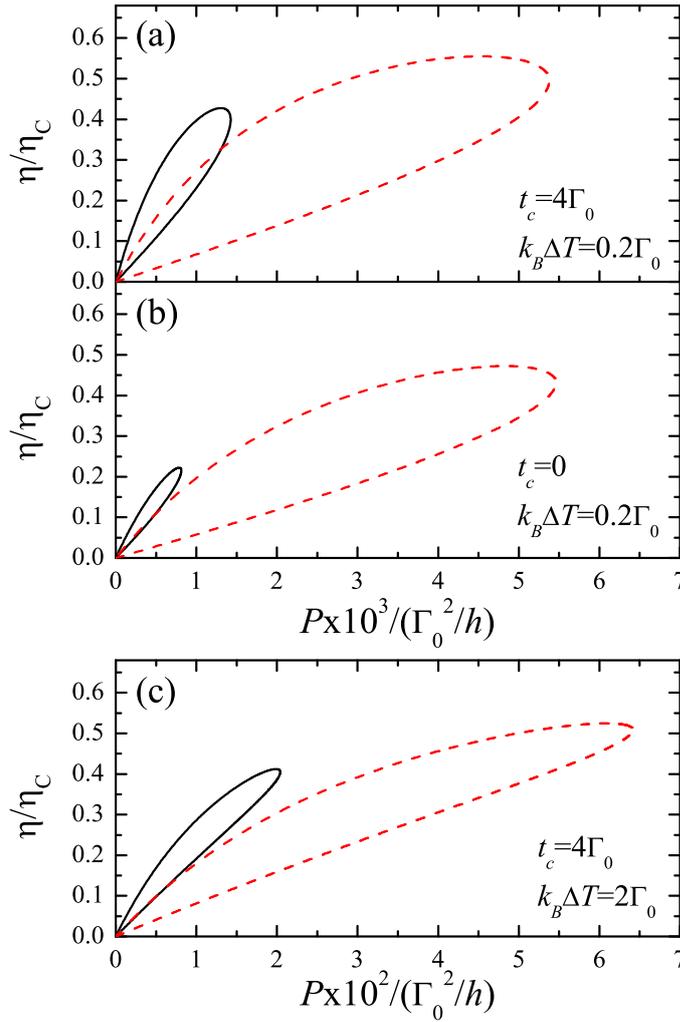


Figura 4.10: Eficiência em função da potência de saída mudando a voltagem para contatos normais (linha preta contínua) e unidimensionais (linha vermelha segmentada) para $k_B T_R = 0.0862\Gamma_0$ e $U = 10\Gamma_0$. Os níveis locais de energia dos PQs são $\varepsilon_d = 4.6\Gamma_0$ para os painéis (a) e (c), e $\varepsilon_d = \Gamma_0$ para o painel (b).

Figura 4.8. Por comparação incluímos, na Figura 4.10 (b), o resultado de um único PQ (isto é $t_c = 0$). Para contatos normais, é claro que há um incremento considerável na eficiência quando conectamos o PQ lateral. Entretanto, para contatos unidimensionais, o incremento da eficiência e da potência de saída ocorre para ambos, para um e para dois PQs. Isto nos permite pensar que um sistema com um único PQ, cuja escalabilidade é mais simples que a do sistema com dois PQs, possui um grande desempenho quando conectado a contatos unidimensionais com uma singularidade de Van-Hove na vizinhança do nível e Fermi. A singularidade de Van-Hove transforma a função de transmissão, introduzindo uma ressonância muito abrupta, mas no caso do sistema de dois PQs, esta mudança abrupta na transmissão é incrementada pela presença da antirressonância Fano própria deste sistema. A Figura 4.10 (c) mostra também a eficiência em função da potência de saída, modificando a voltagem aplicada,

para $t_c = \Gamma_0$ e para um gradiente de temperatura maior $\Delta T = 2\Gamma_0$ (eficiência de Carnot $\eta_C \approx 0.96$). A eficiência mostra uma pequena diminuição de seu valor máximo em comparação com o painel (a) para os dois tipos de contatos, contudo, a potência de saída é aumentada por uma ordem de grandeza.

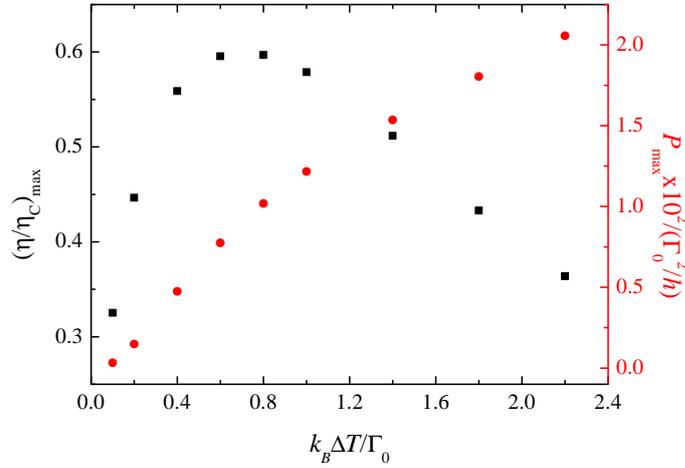


Figura 4.11: Eficiência máxima (quadrados pretos) e potência de saída máxima (círculos vermelhos) em função do gradiente de temperatura para contatos normais, $k_B T_R = 0.0862\Gamma_0$, $t_c = 4\Gamma_0$, $U = 10\Gamma_0$ e $\varepsilon_d = 4.6\Gamma_0$.

A Figura 4.11 mostra os valores máximos da eficiência e da potência de saída em função do gradiente de temperatura. Observamos que a potência de saída máxima cresce quase linearmente com o gradiente de temperatura enquanto a eficiência apresenta seu maior valor para $k_B \Delta T \approx 0.6\Gamma_0$. Embora a região positiva da função $F(\varepsilon)$ é maior quanto aumentamos ΔT , o qual produz o incremento da potência de saída, a função de transmissão vai perdendo o comportamento abrupto ao redor das ressonâncias e conseqüentemente a eficiência começa a cair.

4.3 Conclusões

Neste capítulo estudamos as propriedades termoelétricas de um sistema de dois PQs, um deles embebido e o outro acoplado lateralmente, o qual mostrou possuir uma alta eficiência termoelétrica nos regimes linear e não linear. Para realizar uma descrição realista deste sistema, temos incorporado a repulsão Coulombiana dentro dos PQs, a qual está sempre presente neste tipo de estruturas. Para isto, usamos o formalismo de funções de Green dentro da aproximação H_{III} , a qual descreve apropriadamente o regime de bloqueio de Coulomb. O efeito da repulsão de Coulomb reduz a eficiência termoelétrica tanto em condições de equilíbrio como fora de equilíbrio. Isto porque são abertos outros canais para que os elétrons passem de um contato a outro.

No regime não linear, fizemos um detalhado análise da eficiência termoelétrica do sistema, e o otimizamos em função da voltagem aplicada e do gradiente de temperatura entre os contatos. Obtivemos uma melhora significativa da eficiência em comparação com o caso de um único PQ com contatos normais. Também, temos analisado em detalhe o caso no qual a energia de Fermi está na vizinhança de uma singularidade de Van-Hove, presente na densidade de estados dos contatos. Mostramos que nesse caso, manipulando adequadamente os parâmetros que definem o sistema, é possível obter um notável desempenho a respeito de sua eficiência termoelétrica. Concluimos que o efeito Fano (surgido da interação com o PQ lateral) e ainda mais, as singularidades de Van-Hove na vizinhança do nível de Fermi dos contatos com propriedades unidimensionais são ingredientes fundamentais para desenhar um dispositivo termoelétrico eficiente.

5

Conclusões e perspectivas

Nesta tese estudamos três sistemas nanoscópicos compostos por PQs em presença de efeitos de correlação eletrônica. As propriedades de transporte, tanto de carga como de calor, foram estudadas em diferentes regimes usando distintos métodos para tratar a interação Coulombiana, sempre presente neste tipo de estruturas.

5.1

Nuvem Kondo

O primeiro destes sistemas consiste em um único PQ acoplado a um contato metálico representado por uma cadeia semi-infinita não interagente. Foi estudada a extensão da nuvem Kondo produto da correlação do spin do PQ com os spins dos elétrons da banda de condução. A física Kondo foi considerada através do método dos SBMFA para U finito. Para calcular a extensão da nuvem Kondo foram usados dois métodos. O primeiro baseado em um estudo da DOS localizada nos sítios do contato para analisar a propagação da ressonância Kondo no interior do metal. Este enfoque permitiu definir uma extensão da nuvem Kondo que foi chamada de ξ_K^L . Na segunda proposta foram estudadas as correlações de spin entre o PQ e os sítios da semi-cadeia metálica e foi definida uma extensão da nuvem chamada de ξ_K^Σ . Estas grandezas foram comparados com a extensão obtida a partir da inversa da temperatura Kondo $\xi_K^{v_F/T_K}$. O método das correlações de spin mostrou ter uma dependência com U/Γ que concorda perfeitamente com $\xi_K^{v_F/T_K}$, enquanto que as extensões obtidas a partir do estudo da DOS mostraram uma concordância qualitativa e quantitativa muito boa com ξ_K^Σ e $\xi_K^{v_F/T_K}$. Um fato interessante, é que as funções universais aqui obtidas revelaram uma perda da universalidade na região perto da impureza. Isto pode estar associado à existência de uma estrutura interna da nuvem Kondo, como foi primeiramente descrito em resultados obtidos com NRG. A concordância da extensão da nuvem Kondo obtida usando a DOS sugere que o estudo da condutância poderia ser uma forma de medir experimentalmente estas propriedades. Como extensão natural deste trabalho, pode-se estudar as propriedades da nuvem Kondo em um sistema de dois PQs. Este sistema se caracteriza por apresentar um regime Kondo de dois estágios,

com duas temperaturas Kondo, o que poderia ser caracterizadas usando os métodos aqui desenvolvidos. A nuvem Kondo deste sistema deveria ter uma estrutura que reflita a existência de duas temperaturas Kondo.

5.2

Porta quântica

O segundo sistema que foi estudado consiste em uma estrutura de três PQs com o ponto quântico central conectado a dois contatos metálicos, representados por cadeias semi-infinitas não interagentes. Mostramos que o sistema funciona como uma porta quântica de dois *qubits*. Foi estudada a evolução temporal das propriedades do sistema, em particular, da carga e da condutância. A física subjacente ao efeito Kondo foi introduzida usando o método dos SBMFA dependente do tempo para U finito. Mostrou-se que quando o PQ central está inicialmente descarregado, o sistema consegue entrar no regime Kondo por um curto período de tempo que se manifesta com a aparição de um pico na condutância. Isto é possível devido à interação antiferromagnética inicial entre os spins dos PQs laterais. Quando o PQ central está inicialmente carregado, a correlação entre os spins dos PQs laterais é ferro, a qual não é compatível com o efeito Kondo e, portanto, a condutância é nula em todo instante de tempo. Esta diferença de comportamento permite concluir que a medição da condutância do sistema permitiria estabelecer o estado quântico da porta. Encontrou-se também que o pico na condutância que aparece quando a correlação inicial é antiferro, depende da relação entre os valores de t' e t'' . Quando t'' é grande o tempo da interação magnética diminui e o regime Kondo não aparece. O sistema também foi estudado quando é colocado um campo magnético nos PQs laterais que é desligado no começo da evolução temporal. Conseguiu-se medir o tempo de SWAP da porta e obter uma concordância com a expressão deste tempo obtido teoricamente em função dos parâmetros do sistema. Com isto, pudemos estabelecer uma relação entre os três tempos envolvidos ($\mathcal{T}_{\text{Kondo}}$, $\mathcal{T}_{\text{tunel}}$, $\mathcal{T}_{\text{porta}}$) e caracterizá-los em função dos parâmetros do sistema. Para o correto funcionamento da porta deve-se cumprir a seguinte relação $\mathcal{T}_{\text{Kondo}} < \mathcal{T}_{\text{tunel}} < \mathcal{T}_{\text{porta}}$. Por questões numéricas, foi difícil propor um conjunto de parâmetros onde estas condições sejam claramente satisfeitas. Um estudo numérico mais cuidadoso poderia ampliar os resultados obtidos a todo o espaço dos parâmetros. Este esforço se apresenta como uma extensão natural deste estudo para o futuro.

5.3

Transporte termoelétrico

Finalmente, o terceiro sistema estudado consiste em uma estrutura de dois PQs, um deles acoplado lateralmente e outro conectado a dois contatos, sendo contatos metálicos unidimensionais a singularidade de Van-Hove na sua DOS eventualmente na vizinhança do nível de Fermi. Foram estudadas as propriedades de transporte termoelétrico no regime linear e não linear quando o sistema encontra-se por cima da temperatura Kondo. A interação Coulombiana foi tratada usando a aproximação Hubbard III estendida para duas impurezas, a qual descreve corretamente as propriedades de transporte no regime de bloqueio de Coulomb. Encontrou-se que a eficiência termoelétrica, tanto no regime linear como não linear, mostra uma melhora significativa em relação ao sistema de um único PQ devido aos efeitos de interferência presentes neste tipo de configuração, principalmente devido à proximidade de uma ressonância Fano com o nível de Fermi dos contatos. A incorporação de contatos unidimensionais com uma singularidade de Van-Hove, presente na sua DOS, resultou ser fundamental para obter uma melhora notável da eficiência termoelétrica dos sistema. Enfatizamos assim que manipulando adequadamente os parâmetros que definem o sistema, é possível que a combinação do PQ lateral com a singularidade de Van-Hove na vizinhança do nível de Fermi resulte na formulação de um dispositivo termoelétrico muito eficiente.

Referências bibliográficas

- [1] REED, M. A.; RANDALL, J. N.; AGGARWAL, R. J.; MATYI, R. J.; MOORE, T. M.; WETSEL, A. E. **Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure.** *Physical Review Letters*, 60 (6): 535–537, 1988.
- [2] KOUWENHOVEN, L. **Coupled Quantum Dots as artificial molecules.** *Science*, 268 (5216): 1440–1441, 1995.
- [3] KONDO, J. **Resistance minimum in dilute magnetic alloys.** *Progress of Theoretical Physics*, 32 (1): 37–49, 1964.
- [4] KOUWENHOVEN, L.; GLAZMAN, L. **Revival of the Kondo effect.** *Physics World*, 14 (1): 33–38, 2001.
- [5] HALDANE, F. D. M. **Theory of the atomic limit of the Anderson model. I. Perturbation expansions re-examined.** *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 11 (24): 5015–5034, 1978.
- [6] ANDERSON, P. W. **Localized magnetic states in metals.** *Physical Review*, 124: 41–53, 1961.
- [7] COSTI, T. A.; HEWSON, A. C. **Resistivity cross-over for the non-degenerate Anderson model.** *Philosophical Magazine B*, 65 (6): 1165–1170, 1992.
- [8] HORVATIĆ, B.; SOKCEVIĆ, D.; ZLATIĆ, V. **Finite-temperature spectral density for the Anderson model.** *Physical Review B*, 36 (1): 675–683, 1987.
- [9] DI VENTRA, M. **Electrical Transport in Nanoscale Systems.** Cambridge University Press, New York, NY (USA), 1th edition, 2008.
- [10] SIVAN, U.; IMRY, Y. **Multichannel Landauer formula for thermoelectric transport with application to thermopower near the mobility edge.** *Physical Review B*, 33 (1): 551–558, 1986.
- [11] MAJUMDAR, A. **Thermoelectricity in semiconductor nanostructures.** *Science*, 303 (5659): 777–778, 2004.

- [12] KUBALA, B; KÖNIG, J. P. J.. **Violation of the Wiedemann-Franz law in a single-electron transistor**. *Physical Review Letters*, 100 (6): 066801, 2008.
- [13] VINEIS, C. J.; SHAKOURI, A.; MAJUMDAR, A.; KANATZIDIS, M. G. **Nanostructured thermoelectrics: Big efficiency gains from small features**. *Advanced Materials*, 22 (36): 3970–3980, 2010.
- [14] BELL, L. E. **Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems**. *Science*, 321 (5895): 1457–1461, 2008.
- [15] SVENSSON, S. F.; HOFFMANN, E. A.; NAKPATHOMKUN, N.; WU, P. M.; XU, H. Q.; NILSSON, H. A.; SÁNCHEZ, D.; KASHCHEYEV, V.; LINKE, H. **Nonlinear thermovoltage and thermocurrent in quantum dots**. *New Journal of Physics*, 15 (10): 105011, 2013.
- [16] HEWSON, A. C. **The Kondo Problem to Heavy Fermions**. Cambridge University Press, Cambridge (UK), 1th edition, 1993.
- [17] GOLDHABER-GORDON, D.; SHTRIKMAN, H.; MAHALU, D.; ABUSCH-MAGDER, D.; MEIRAV, U.; KASTNER, M. A. **Kondo effect in a single-electron transistor**. *Nature*, 391 (6663): 156–159, 1998.
- [18] AFFLECK, I. **Perspectives of Mesoscopic Physics**, chapter 1. **The Kondo Screening Cloud: What It Is and How to Observe It**, p. 1–44. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1th edition, 2010.
- [19] NÉEL, N.; BERNDT, R.; KRÖGER, J.; WEHLING, T. O.; LICHTENSTEIN, A. I.; KATSNELSON, M. I. **Two-site Kondo effect in atomic chains**. *Physical Review Letters*, 107 (10): 106804, 2011.
- [20] NISHIDA, Y. **SU(3) orbital Kondo effect with ultracold atoms**. *Physical Review Letters*, 111 (13): 135301, 2013.
- [21] BAUER, J.; SALOMON, C.; DEMLER, E. **Realizing a Kondo-correlated state with ultracold atoms**. *Physical Review Letters*, 111 (21): 215304, 2013.
- [22] BOYCE, J. B.; SLICHTER, C. P. **Conduction-electron spin density around Fe impurities in Cu above and below T_k** . *Physical Review Letters*, 32 (2): 61–64, 1974.

- [23] BOYCE, J. B.; SLICHTER, C. P. **Conduction-electron spin density around Fe impurities in Cu above and below the Kondo temperature.** *Physical Review B*, 13 (1): 379–396, 1976.
- [24] HEEGER, A. J.; WELSH, L. B.; JENSEN, M. A.; GLADSTONE, G. **Ground state of the magnetic impurity problem; Nuclear-Magnetic-Resonance studies of dilute copper alloys.** *Physical Review*, 172 (2): 302–319, 1968.
- [25] GOLIBERSUCH, D. C.; HEEGER, A. J. **Experimental study of the low-temperature spin correlations in the magnetic-impurity problem.** *Physical Review*, 182 (2): 584–596, 1969.
- [26] BORDA, L. **Kondo screening cloud in a one-dimensional wire: Numerical renormalization group study.** *Physical Review B*, 75 (4): 041307, 2007.
- [27] TERNES, M.; HEINRICH, A. J.; SCHNEIDER, W.-D. **Spectroscopic manifestations of the Kondo effect on single adatoms.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21 (5): 053001, 2009.
- [28] NEWNS, D. M.; READ, N. **Mean-field theory of intermediate valence/heavy fermion systems.** *Advances in Physics*, 36 (6): 799–849, 1987.
- [29] DONG, B.; LEI, X. L. **Kondo-type transport through a quantum dot: a new finite-U slave-boson mean-field approach.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13 (41): 9245–9258, 2001.
- [30] RIBEIRO, L. C. **Efeitos de muitos corpos nas propriedades de transporte em sistemas nanoscópicos. Efeito Kondo e magnetismo em estruturas de pontos quânticos.** Tese de doutorado, Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- [31] BÜSSER, C. A.; MARTINS, G. B.; COSTA RIBEIRO, L.; VERNEK, E.; ANDA, E. V.; DAGOTTO, E. **Numerical analysis of the spatial range of the Kondo effect.** *Physical Review B*, 81 (4): 045111, 2010.
- [32] RIBEIRO, L. C.; VERNEK, E.; MARTINS, G. B.; ANDA, E. V. **Kondo temperature and screening extension in a double quantum dot system.** *Physical Review B*, 85 (16): 165401, 2012.

- [33] DONIACH, S.; SONDEHEIMER, E. H. **Green's Functions For Solid State Physicists**. Imperial College Press, London (UK), 1th edition, 1998.
- [34] ANDERSON, P. W. **A poor man's derivation of scaling laws for the Kondo problem**. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3 (12): 2436–2441, 1970.
- [35] GUBERNATIS, J. E.; HIRSCH, J. E.; SCALAPINO, D. J. **Spin and charge correlations around an Anderson magnetic impurity**. *Physical Review B*, 35 (16): 8478–8485, 1987.
- [36] HOLZNER, A.; MCCULLOCH, I. P.; SCHOLLWÖCK, U.; VON DELFT, J.; HEIDRICH-MEISNER, F. **Kondo screening cloud in the single-impurity Anderson model: A density matrix renormalization group study**. *Physical Review B*, 80 (20): 205114, 2009.
- [37] NUSS, M.; GANAHL, M.; ARRIGONI, E.; VON DER LINDEN, W.; EVERTZ, H. G. **Nonequilibrium spatiotemporal formation of the Kondo screening cloud on a lattice**. *Physical Review B*, 91 (8): 085127, 2015.
- [38] MITCHELL, A. K.; BECKER, M.; BULLA, R. **Real-space renormalization group flow in quantum impurity systems: Local moment formation and the Kondo screening cloud**. *Physical Review B*, 84 (11): 115120, 2011.
- [39] ISHII, H. **Spin correlation in dilute magnetic alloys**. *Journal of Low Temperature Physics*, 32 (3): 457–467, 1978.
- [40] DATTA, S. **Electronic Transport in Mesoscopic Systems**. Cambridge University Press, Cambridge (UK), 1th edition, 1997.
- [41] LOSS, D.; DIVINCENZO, D. P. **Quantum computation with quantum dots**. *Physical Review A*, 57 (1): 120–126, 1998.
- [42] SCHIRMER, S. G.; OI, D. K. L.; GREENTREE, A. D. **Controlled phase gate for solid-state charge-qubit architectures**. *Physical Review A*, 71 (1): 012325, 2005.
- [43] GAUDREAU, L.; STUDENIKIN, S. A.; SACHRAJDA, A. S.; ZAWADZKI, P.; KAM, A.; LAPOINTE, J.; KORKUSINSKI, M.; HAWRYLAK, P. **Stability diagram of a few-electron triple dot**. *Physical Review Letters*, 97 (3): 036807, 2006.

- [44] HENTSCHEL, M.; VALENTE, D. C. B.; MUCCIOLO, E. R.; BARANGER, H. U. **Improving intrinsic decoherence in multiple-quantum-dot charge qubits.** *Physical Review B*, 76 (23): 235309, 2007.
- [45] ROGGE, M. C.; HAUG, R. J. **Two-path transport measurements on a triple quantum dot.** *Physical Review B*, 77 (19): 193306, 2008.
- [46] VERNEK, E.; ORELLANA, P. A.; ULLOA, S. E. **Suppression of kondo screening by the Dicke effect in multiple quantum dots.** *Physical Review B*, 82 (16): 165304, 2010.
- [47] REILLY, D. J.. **And then thre three.** *Nature Nanotechnology*, 8 (6): 395–396, 2013.
- [48] LEHMAN, J.; GAITA-ARIÑO, A.; CORONADO, E.; LOSS, D. **Spin qubits with electrically gated polyoxometalate molecules.** *Nature Nanotechnology*, 2 (5): 312–317, 2007.
- [49] CHIAPPE, G.; ANDA, E. V.; COSTA RIBEIRO, L; LOUIS, E. **Kondo regimes in a three-dots quantum gate.** *Physical Review B*, 81 (4): 041310, 2010.
- [50] NORDLANDER, P.; PUSTILNIK, M.; MEIR, Y.; WINGREEN, N. S.; LANGRETH, D. C. **How long does it take for the Kondo effect to develop?** *Physical Review Letters*, 83 (4): 808–811, 1999.
- [51] MAINS, R. K.; HADDAD, G. I. **Time-dependent modeling of resonant-tunneling diodes from direct solution of the Schrödinger equation.** *Journal of Applied Physics*, 64 (7): 3564–3569, 1988.
- [52] SCHIFF, L. I. **Quantum Mechanics.** McGraw-Hill, New York, NY (US), 1th edition, 1949.
- [53] HICKS, L. D.; DRESSELHAUS, M. S. **Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit.** *Physical Review B*, 47 (19): 12727–12731, 1993.
- [54] HICKS, L. D.; DRESSELHAUS, M. S. **Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor.** *Physical Review B*, 47 (24): 16631–16634, 1993.
- [55] DUBI, Y, . D. V. M.. **Colloquium: Heat flow and thermoelectricity in atomic and molecular junctions.** *Review Modern Physics*, 83 (1): 131–155, 2011.

- [56] VENKATASUBRAMANIAN, R.; SIIVOLA, E.; COLPITTS, T.; O'QUINN, B. **Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit.** *Nature*, 413 (6856): 597–602, 2001.
- [57] HARMAN, T. C.; TAYLOR, P. J.; WALSH, M. P.; LAFORGE, B. E. **Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices.** *Science*, 297 (5590): 2229–2232, 2002.
- [58] DUTTA, B.; PELTONEN, J. T.; ANTONENKO, D. S.; MESCHKE, M.; SKVORTSOV, M. A.; KUBALA, B.; KÖNIG, J.; WINKELMANN, C. B.; COURTOIS, H.; PEKOLA, J. P. **Thermal conductance of a single-electron transistor.** *Physical Review Letters*, 119 (7): 077701, 2017.
- [59] KHITUN, A.; BALANDIN, A.; LIU, J. L.; WANG, K. L. **In-plane lattice thermal conductivity of a quantum-dot superlattice.** *Journal of Applied Physics*, 88 (2): 696–699, 2000.
- [60] MAHAN, G. D.; SOFO, J. O. **The best thermoelectric.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 93 (15): 7436–7439, 1996.
- [61] HERSHFIELD, S.; MUTTALIB, K. A.; NARTOWT, B. J. **Nonlinear thermoelectric transport: A class of nanodevices for high efficiency and large power output.** *Physical Review B*, 88 (8): 085426, 2013.
- [62] BOESE, D.; FAZIO, R. **Thermoelectric effects in Kondo-correlated quantum dots.** *Europhysics Letters*, 56 (4): 576–582, 2001.
- [63] ZIANNI, X. **Coulomb oscillations in the electron thermal conductance of a dot in the linear regime.** *Physical Review B*, 75 (4): 045344, 2007.
- [64] WIERZBICKI, M.; ŚWIRKOWICZ, R. **Enhancement of thermoelectric efficiency in a two-level molecule.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22 (18): 185302, 2010.
- [65] WIERZBICKI, M.; ŚWIRKOWICZ, R. **Influence of interference effects on thermoelectric properties of double quantum dots.** *Physical Review B*, 84 (7): 075410, 2011.
- [66] FU, H.-H.; YAO, K.-L. **Spin-polarized transport through a parallel triple-quantum-dot device: Blockade effects of Rashba spin-orbit interaction and Coulomb interaction.** *Journal of Applied Physics*, 110 (9): 094502, 2011.

- [67] KENNES, D. M.; SCHURICHT, D.; MEDEN, V. **Efficiency and power of a thermoelectric quantum dot device.** *Europhysics Letters*, 102 (5): 57003, 2013.
- [68] YAN, Y.; WU, H.; JIANG, F.; ZHAO, H. **Electron interaction effects on the thermoelectric power of a quantum dot at $T > T_K$.** *The European Physical Journal B*, 87 (10): 244, 2014.
- [69] THIERSCHMANN, H.; SÁNCHEZ, R.; SOTHMANN, B.; BUHMANN, H.; MOLENKAMP, L. W. **Thermoelectrics with Coulomb-coupled quantum dots.** *Comptes Rendus Physique*, 17 (10): 1109–1122, 2016.
- [70] SIERRA, M. A.; SÁNCHEZ, D. **Strongly nonlinear thermovoltage and heat dissipation in interacting quantum dots.** *Physical Review B*, 90 (11): 115313, 2014.
- [71] MONTEROS, A. L.; UPPAL, G. S.; MCMILLAN, S. R.; CRISAN, M.; ȚIFREA, I. **Thermoelectric transport properties of a T-shaped double quantum dot system in the Coulomb blockade regime.** *The European Physical Journal B*, 87 (12): 302, 2014.
- [72] WÓJCIK, K. P.; WEYMANN, I. **Thermopower of strongly correlated T-shaped double quantum dots.** *Physical Review B*, 93 (8): 085428, 2016.
- [73] XU, L.; LI, Z.-L.; WANG, Q.; NIE, Y.-H. **Thermoelectric transport through a T-shaped DQD connected to ferromagnetic and superconducting electrodes.** *AIP Advances*, 6 (12): 125012, 2016.
- [74] WÓJCIK, K. P.; WEYMANN, I. **Strong spin seebeck effect in kondo t-shaped double quantum dots.** *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29 (5): 055303, 2017.
- [75] ANDA, E. V. **Green function solution for two hybridised electronic bands.** *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 14 (33): L1037–L1041, 1981.
- [76] CHARLIER, J.-C.; ISSI, J.-P. **Electronic structure and quantum transport in carbon nanotubes.** *Applied Physics A*, 67 (1): 79–87, 1998.
- [77] HU, J.; ODOM, T. W.; LIEBER, C. M. **Chemistry and physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes.** *Accounts of Chemical Research*, 32 (5): 435–445, 1999.

- [78] NAKADA, K.; FUJITA, M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. **Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence.** *Physical Review B*, 54 (24): 17954–17961, 1996.
- [79] HUBBARD, J. **Electron correlations in narrow energy bands.** *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 276 (1365): 238–257, 1963.
- [80] KELDYSH, L. V. **Diagram technique for nonequilibrium processes.** *Soviet Physics JETP*, 20 (4): 1018–1026, 1965.
- [81] MAHAN, G. D. **Many-Particles Physics.** Plenum Press, New York, NY (USA), 2th edition, 1990.
- [82] FISHER, D. S.; LEE, P. A. **Relation between conductivity and transmission matrix.** *Physical Review B*, 23 (12): 6851–6854, 1981.
- [83] JONSON, M.; MAHAN, G. D. **Mott's formula for the thermopower and the Wiedemann-Franz law.** *Physical Review B*, 21 (10): 4223–4229, 1980.
- [84] GÓMEZ-SILVA, G.; ÁVALOS-OVANDO, O.; LADRÓN DE GUEVARA, M. L.; ORELLANA, P. A. **Enhancement of thermoelectric efficiency and violation of the Wiedemann-Franz law due to Fano effect.** *Journal of Applied Physics*, 111 (5): 053704, 2012.
- [85] YAMAMOTO, K.; HATANO, N. **Thermodynamics of the mesoscopic thermoelectric heat engine beyond the linear-response regime.** *Physical Review E*, 92 (4): 042165, 2015.
- [86] MINTMIRE, J. W.; WHITE, C. T. **Universal density of states for carbon nanotubes.** *Physical Review Letters*, 81 (12): 2506–2509, 1998.
- [87] KIM, K. K.; BAE, J. J.; PARK, H. K.; KIM, S. M.; GENG, H.-Z.; PARK, K. A.; SHIN, H.-J.; YOON, S.-M.; BENAYAD, A.; CHOI, J.-Y.; LEE, Y. H. **Fermi level engineering of single-walled carbon nanotubes by AuCl₃ doping.** *Journal of the American Chemical Society*, 130 (38): 12757–12761, 2008.
- [88] KONGKANAND, A.; KAMAT, P. V. **Electron storage in single wall carbon nanotubes. fermi level equilibration in semiconductor-SWCNT suspensions.** *ACS Nano*, 1 (1): 13–21, 2007.

- [89] SIERRA, M. A.; SAIZ-BRETÍN, M.; DOMÍNGUEZ-ADAME, F.; SÁNCHEZ, D. **Interactions and thermoelectric effects in a parallel-coupled double quantum dot.** *Physical Review B*, 93 (23): 235452, 2016.
- [90] SIERRA, M. A.; SÁNCHEZ, D. **Nonlinear heat conduction in Coulomb-blockaded quantum dots.** *Materials Today: Proceedings*, 2 (2): 483–490, 2015.
- [91] WHITNEY, R. S. **Most efficient quantum thermoelectric at finite power output.** *Physical Review Letters*, 112 (13): 130601, 2014.
- [92] KOTLIAR, G.; RUCKENSTEIN, A. E. **New functional integral approach to strongly correlated Fermi systems: The Gutzwiller approximation as a saddle point.** *Physical Review Letters*, 57 (11): 1362–1365, 1986.

A

Método dos Bósons Escravos na aproximação de campo médio

Neste apêndice descrevemos o método dos Bósons Escravos na aproximação de campo médio (SBMFA). Para isto, vamos considerar o sistema do Capítulo 2, isto é, um PQ conectado a uma semi-cadeia infinita, representado pelo Hamiltoniano da Eq. (2-2),

$$H = \sum_{j=1,\sigma}^{\infty} t (c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j+1\sigma} + \text{h.c.}) + \sum_{\sigma} \varepsilon_0 c_{0\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma} + U n_{\uparrow} n_{\downarrow} + \sum_{\sigma} t' (c_{0\sigma}^{\dagger} c_{1\sigma} + \text{h.c.}). \quad (\text{A-1})$$

Este método introduz no Hamiltoniano os operadores bosônicos e (e^{\dagger}), p_{σ} (p_{σ}^{\dagger}) e d (d^{\dagger}) que projetam o PQ no estado de vácuo, simples e dupla ocupação, respectivamente. Os operadores, originalmente fermiônicos c_{σ} e c_{σ}^{\dagger} , se hibridizam com os operadores bosônicos passando a representar operadores de criação e destruição de quase férmions. Estes operadores quase fermiônicos estão representados da seguinte forma

$$c_{\sigma}^{\dagger} \rightarrow c_{\sigma}^{\dagger} Z_{\sigma}^{\dagger}, \quad (\text{A-2})$$

$$c_{\sigma} \rightarrow c_{\sigma} Z_{\sigma}, \quad (\text{A-3})$$

onde Z_{σ} é o operador que transforma os operadores fermiônicos em operadores quase fermiônicos e que, para reproduzir o limite não interagente $U = 0$, tem que ser escrito da seguinte forma[92],

$$Z_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{1 - d^{\dagger}d - p_{\sigma}^{\dagger}p_{\sigma}}} (e^{\dagger}p_{\sigma} + p_{\sigma}^{\dagger}d) \frac{1}{\sqrt{1 - e^{\dagger}e - p_{\sigma}^{\dagger}p_{\sigma}}}. \quad (\text{A-4})$$

Este espaço aumentado contém estados não físicos que devem ser eliminados impondo as seguintes condições,

$$P \equiv e^{\dagger}e + \sum_{\sigma} p_{\sigma}^{\dagger}p_{\sigma} + d^{\dagger}d - 1 = 0, \quad (\text{A-5})$$

$$Q \equiv c_{\sigma}^{\dagger}c_{\sigma} - p_{\sigma}^{\dagger}p_{\sigma} - d^{\dagger}d = 0, \quad (\text{A-6})$$

onde a primeira das equações pode ser interpretada como uma relação de completude que indica que o PQ deve estar em algum dos possíveis estados de ocupação, vazio, com um elétron σ ou $\bar{\sigma}$, ou com dupla ocupação. A segunda estabelece uma relação de correspondência entre operadores bosônicos e fermiônicos a qual permite contar de duas maneiras diferentes a ocupação fermiônica. Estas condições são introduzidas no Hamiltoniano a través dos multiplicadores de Lagrange λ_1 e $\lambda_{2\sigma}$. Logo, é feita a aproximação de campo médio, na qual é desprezada a dinâmica dos operadores bosônicos e é substituída pelos seus respectivos valores médios. Isto leva ao seguinte Hamiltoniano efetivo de um corpo,

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}} = & \sum_{j=1,\sigma}^{\infty} t \left(c_{j\sigma}^\dagger c_{j+1\sigma} + \text{h.c.} \right) + \sum_{\sigma} \tilde{\varepsilon}_{0\sigma} c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} + U \langle d \rangle^2 \\
 & + \sum_{\sigma} \tilde{t}'_{\sigma} \left(c_{0\sigma}^\dagger c_{1\sigma} + \text{h.c.} \right) + \lambda_1 \left(\langle e \rangle^2 + \sum_{\sigma} \langle p_{\sigma} \rangle^2 + \langle d \rangle^2 - 1 \right) \\
 & - \sum_{\sigma} \lambda_{2\sigma} \left(\langle p_{\sigma} \rangle^2 + \langle d \rangle^2 \right), \quad (\text{A-7})
 \end{aligned}$$

onde a energia do estado localizado do PQ está agora renormalizada através do multiplicador de Lagrange $\tilde{\varepsilon}_{0\sigma} = \varepsilon_0 + \lambda_{2\sigma}$ e também está renormalizado o acoplamento entre o PQ e o contato $\tilde{t}'_{\sigma} = \bar{Z}_{\sigma} t'$, sendo $\bar{Z}_{\sigma} = \langle Z_{\sigma} \rangle$ o valor médio do operador de hibridização,

$$\bar{Z}_{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{1 - \langle d \rangle^2 - \langle p_{\sigma} \rangle^2}} \left(\langle e \rangle \langle p_{\sigma} \rangle + \langle p_{\bar{\sigma}} \rangle \langle d \rangle \right) \frac{1}{\sqrt{1 - \langle e \rangle^2 - \langle p_{\bar{\sigma}} \rangle^2}}. \quad (\text{A-8})$$

Para determinar os valores médios dos operadores bosônicos e dos multiplicadores de Lagrange, que são usados para calcular a renormalização da conexão com o contato e do nível local do PQ, respectivamente, minimizamos a energia total do sistema,

$$\left\langle \frac{\partial H_{\text{eff}}}{\partial \Lambda} \right\rangle = 0, \quad (\text{A-9})$$

onde Λ representa os parâmetros antes mencionados. Utilizando o teorema de Hellmann-Feynman, o valor médio da derivada do Hamiltoniano $\langle \partial H_{\text{eff}} / \partial \Lambda \rangle$ equivale a calcular $\partial \langle H_{\text{eff}} \rangle / \partial \Lambda$ considerando a temperatura do sistema $T = 0$. Assim, teremos as seguintes equações,

$$\frac{\partial \langle H_{\text{eff}} \rangle}{\partial \langle e \rangle} = \sum_{\sigma} \frac{\partial \bar{Z}_{\sigma}}{\partial \langle e \rangle} t' \left(\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{1\sigma} \rangle + \langle c_{1\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle \right) + 2\lambda_1 \langle e \rangle = 0, \quad (\text{A-10})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle H_{\text{eff}} \rangle}{\partial \langle p_\sigma \rangle} &= \frac{\partial \bar{Z}_\sigma}{\partial \langle p_\sigma \rangle} t' (\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{1\sigma} \rangle + \langle c_{1\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle) + \frac{\partial \bar{Z}_{\bar{\sigma}}}{\partial \langle p_\sigma \rangle} t' (\langle c_{0\bar{\sigma}}^\dagger c_{1\bar{\sigma}} \rangle + \langle c_{1\bar{\sigma}}^\dagger c_{0\bar{\sigma}} \rangle) \\ &+ 2(\lambda_1 - \lambda_{2\sigma}) \langle p_\sigma \rangle = 0, \end{aligned} \quad (\text{A-11})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle H_{\text{eff}} \rangle}{\partial \langle d \rangle} &= \sum_\sigma \frac{\partial \bar{Z}_\sigma}{\partial \langle d \rangle} t' (\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{1\sigma} \rangle + \langle c_{1\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle) \\ &+ 2 \left(U + \lambda_1 - \sum_\sigma \lambda_{2\sigma} \right) \langle d \rangle = 0, \end{aligned} \quad (\text{A-12})$$

$$\frac{\partial \langle H_{\text{eff}} \rangle}{\partial \lambda_1} = \langle e \rangle^2 + \sum_\sigma \langle p_\sigma \rangle^2 + \langle d \rangle^2 - 1 = 0, \quad (\text{A-13})$$

$$\frac{\partial \langle H_{\text{eff}} \rangle}{\partial \lambda_{2\sigma}} = \langle c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle - \langle p_\sigma \rangle^2 - \langle d \rangle^2 = 0. \quad (\text{A-14})$$

Este conjunto de sete equações [considerando σ e $\bar{\sigma}$ nas Eqs. (A-11) e (A-14)] pode ser reduzido a cinco equações ao considerar que não há campo magnético externo aplicado, $\sigma = \bar{\sigma}$. Os valores médios $\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle$ são calculados usando o formalismo de funções de Green, da seguinte forma

$$\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-2t}^{\varepsilon_F} \text{Im} G_{ij,\sigma}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{A-15})$$

onde $G_{ij,\sigma} \equiv G_{ij}$ não depende do spin já que não há campo magnético externo, o que preserva a simetria de inversão temporal. Para calcular as funções de Green, utilizaremos a equação de Dyson[33], $G(\varepsilon) = g(\varepsilon) + g(\varepsilon)\Sigma(\varepsilon)G(\varepsilon)$, sendo $G(\varepsilon)$ a função de Green retardada, $g(\varepsilon)$ a função de Green de um sítio sem perturbar e $\Sigma(\varepsilon)$ a autoenergia, a qual incorpora as perturbações do resto do sistema. Assim, a função de Green no PQ se calcula como

$$G_{00} = g_0 + g_0 \tilde{t}' G_{10}, \quad (\text{A-16})$$

$$G_{10} = \tilde{g} \tilde{t}' G_{00}, \quad (\text{A-17})$$

sendo $g_0 = 1/(\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_0)$ e $\tilde{g} = (\varepsilon - i\sqrt{4t^2 - \varepsilon^2})/2t^2$ a função de Green do PQ sem perturbar e da semi-cadeia infinita, respectivamente. Resolvendo o sistema de Eqs. (A-16) e (A-17), encontramos a função de Green do PQ,

$$G_{00} = \frac{g_0}{1 - g_0 \tilde{t}'^2 \tilde{g}}. \quad (\text{A-18})$$

Este conjunto de equações tem que ser resolvidas autoconsistentemente, já que o sistema de Eqs. (A-10), (A-11), (A-12), (A-13) e (A-14), depende dos valores médios $\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle$ e $\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{1\sigma} \rangle$ e o cálculo destes depende, à sua vez, dos parâmetros de renormalização \bar{Z}_σ e $\lambda_{2\sigma}$.

A.1
Sistema de três PQs

Como complemento, vamos aplicar o método dos SBMFA ao sistema do Capítulo 3, que consiste em três PQs (denotados por PQ0 para o PQ central e, PQ α e PQ β , para os PQs laterais) acoplados por um elemento de matriz t'' e onde o PQ central está conectado a dois contatos metálicos, representados por duas semi-cadeias infinitas, com t' . Este sistema está representado pelo Hamiltoniano da Eq. (3-1)

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{j \neq 0, \alpha, \beta} \sum_{\sigma} \varepsilon_c c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} - \sum_{\langle i, j \rangle \neq 0, \alpha, \beta} \sum_{\sigma} t c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_{j=0, \alpha, \beta} \sum_{\sigma} \varepsilon_{j\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \\
 & + \sum_{j=0, \alpha, \beta} U_j n_{j\uparrow} n_{j\downarrow} - \sum_{j=\alpha, \beta} \sum_{\sigma} t'' (c_{0\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma}) \\
 & - \sum_{j=-1, 1} \sum_{\sigma} t' (c_{0\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma}). \tag{A-19}
 \end{aligned}$$

Uma vez feita a mudança dos operadores fermiônicos para os operadores quase fermiônicos através dos operadores $Z_{j\sigma}$,

$$Z_{j\sigma} = \frac{1}{\sqrt{1 - d_j^{\dagger} d_j - p_{j\sigma}^{\dagger} p_{j\sigma}}} (e_j^{\dagger} p_{j\sigma} + p_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} d_j) \frac{1}{\sqrt{1 - e_j^{\dagger} e_j - p_{j\bar{\sigma}}^{\dagger} p_{j\bar{\sigma}}}}, \tag{A-20}$$

sendo $j = 0, \alpha, \beta$; e de impor as condições para eliminar os estados não físicos através dos multiplicadores de Lagrange λ_1^j e $\lambda_{2\sigma}^j$, fazemos a aproximação de campo médio. Isto nos permite escrever um Hamiltoniano efetivo correspondente a um problema de um corpo,

$$\begin{aligned}
 H_{\text{eff}} = & \sum_{j \neq 0, \alpha, \beta} \sum_{\sigma} \varepsilon_j c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} - \sum_{\langle i, j \rangle \neq 0, \alpha, \beta} \sum_{\sigma} t c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_{j=0, \alpha, \beta} \sum_{\sigma} \tilde{\varepsilon}_{j\sigma} c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \\
 & + \sum_{j=0, \alpha, \beta} U_j \langle d_j \rangle^2 - \sum_{j=\alpha, \beta} \sum_{\sigma} \tilde{t}_{j\sigma}'' (c_{0\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma}) \\
 & - \sum_{j=-1, 1} \sum_{\sigma} \tilde{t}_{\sigma}' (c_{0\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^{\dagger} c_{0\sigma}) \tag{A-21} \\
 & + \sum_{j=0, \alpha, \beta} \lambda_1^j \left(\langle e_j \rangle^2 + \sum_{\sigma} \langle p_{j\sigma} \rangle^2 + \langle d_j \rangle^2 - 1 \right) \\
 & - \sum_{j=0, \alpha, \beta} \sum_{\sigma} \lambda_{2\sigma}^j \left(\langle p_{j\sigma} \rangle^2 + \langle d_j \rangle^2 \right),
 \end{aligned}$$

onde as energias dos estados locais dos PQs estão agora renormalizadas pelo multiplicador de Lagrange $\lambda_{2\sigma}^j$ ($\tilde{\varepsilon}_{j\sigma} = \varepsilon_j + \lambda_{2\sigma}^j$). Também estão renormalizadas as conexões do PQ central com os contatos ($\tilde{t}_{\sigma}' = \bar{Z}_{0\sigma} t'$) e com os PQs laterais ($\tilde{t}_{j\sigma}'' = \bar{Z}_{j\sigma} \bar{Z}_{0\sigma} t''$) através dos valores médios dos operadores de hibridização $\bar{Z}_{j\sigma}$.

Logo, fazemos a minimização da energia total em relação aos parâmetros

do espaço aumentado $\partial\langle H_{\text{eff}}\rangle/\partial\Lambda = 0$. Isto nos leva a um sistema de equações que explicitamos a continuação,

$$\begin{aligned} \frac{\partial\langle H_{\text{eff}}\rangle}{\partial\langle e_0\rangle} &= - \sum_{j=-1,1;\sigma} \frac{\partial\bar{Z}_{0\sigma}}{\partial\langle e_0\rangle} t' \left(\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle + \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle \right) \\ &\quad - \sum_{j=\alpha,\beta;\sigma} \bar{Z}_{j\sigma} \frac{\partial\bar{Z}_{0\sigma}}{\partial\langle e_0\rangle} t'' \left(\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle + \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle \right) + 2\lambda_1^0 \langle e_0 \rangle = 0, \end{aligned} \quad (\text{A-22})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\langle H_{\text{eff}}\rangle}{\partial\langle p_{0\sigma}\rangle} &= - \sum_{j=-1,1} \frac{\partial\bar{Z}_{0\sigma}}{\partial\langle p_{0\sigma}\rangle} t' \left(\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle + \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle \right) \\ &\quad - \sum_{j=-1,1} \frac{\partial\bar{Z}_{0\bar{\sigma}}}{\partial\langle p_{0\sigma}\rangle} t' \left(\langle c_{0\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\bar{\sigma}} \rangle + \langle c_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{0\bar{\sigma}} \rangle \right) \\ &\quad - \sum_{j=\alpha,\beta} \bar{Z}_{j\sigma} \frac{\partial\bar{Z}_{0\sigma}}{\partial\langle p_{0\sigma}\rangle} t'' \left(\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle + \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle \right) \\ &\quad - \sum_{j=\alpha,\beta} \bar{Z}_{j\bar{\sigma}} \frac{\partial\bar{Z}_{0\bar{\sigma}}}{\partial\langle p_{0\sigma}\rangle} t'' \left(\langle c_{0\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\bar{\sigma}} \rangle + \langle c_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{0\bar{\sigma}} \rangle \right) \\ &\quad + 2 \left(\lambda_1^0 - \lambda_{2\sigma}^0 \right) \langle p_{0\sigma} \rangle = 0, \end{aligned} \quad (\text{A-23})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\langle H_{\text{eff}}\rangle}{\partial\langle d_0\rangle} &= - \sum_{j=-1,1;\sigma} \frac{\partial\bar{Z}_{0\sigma}}{\partial\langle d_0\rangle} t' \left(\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle + \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle \right) \\ &\quad - \sum_{j=\alpha,\beta;\sigma} \bar{Z}_{j\sigma} \frac{\partial\bar{Z}_{0\sigma}}{\partial\langle d_0\rangle} t'' \left(\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle + \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle \right) \\ &\quad + 2 \left(U_0 + \lambda_1^0 - \sum_{\sigma} \lambda_{2\sigma}^0 \right) \langle d_0 \rangle = 0, \end{aligned} \quad (\text{A-24})$$

$$\frac{\partial\langle H_{\text{eff}}\rangle}{\partial\lambda_1^0} = \langle e_0 \rangle^2 + \sum_{\sigma} \langle p_{0\sigma} \rangle^2 + \langle d_0 \rangle^2 - 1 = 0, \quad (\text{A-25})$$

$$\frac{\partial\langle H_{\text{eff}}\rangle}{\partial\lambda_{2\sigma}^0} = \langle c_{0\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle - \langle p_{0\sigma} \rangle^2 - \langle d_0 \rangle^2 = 0, \quad (\text{A-26})$$

$$\frac{\partial\langle H_{\text{eff}}\rangle}{\partial\langle e_j \rangle} = - \sum_{\sigma} \frac{\partial\bar{Z}_{j\sigma}}{\partial\langle e_j \rangle} \bar{Z}_{0\sigma} t'' \left(\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle + \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle \right) + 2\lambda_1^j \langle e_j \rangle = 0, \quad (\text{A-27})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\langle H_{\text{eff}}\rangle}{\partial\langle p_{j\sigma} \rangle} &= - \frac{\partial\bar{Z}_{j\sigma}}{\partial\langle p_{j\sigma} \rangle} \bar{Z}_{0\sigma} t'' \left(\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle + \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle \right) \\ &\quad - \frac{\partial\bar{Z}_{j\bar{\sigma}}}{\partial\langle p_{j\sigma} \rangle} \bar{Z}_{0\bar{\sigma}} t'' \left(\langle c_{0\bar{\sigma}}^\dagger c_{j\bar{\sigma}} \rangle + \langle c_{j\bar{\sigma}}^\dagger c_{0\bar{\sigma}} \rangle \right) \\ &\quad + 2 \left(\lambda_1^j - \lambda_{2\sigma}^j \right) \langle p_{j\sigma} \rangle = 0, \end{aligned} \quad (\text{A-28})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\langle H_{\text{eff}}\rangle}{\partial\langle d_j \rangle} &= - \sum_{\sigma} \frac{\partial\bar{Z}_{j\sigma}}{\partial\langle d_j \rangle} \bar{Z}_{0\sigma} t'' \left(\langle c_{0\sigma}^\dagger c_{j\sigma} \rangle + \langle c_{j\sigma}^\dagger c_{0\sigma} \rangle \right) \\ &\quad + 2 \left(U_j + \lambda_1^j - \sum_{\sigma} \lambda_{2\sigma}^j \right) \langle d_j \rangle = 0, \end{aligned} \quad (\text{A-29})$$

$$\frac{\partial \langle H_{\text{eff}} \rangle}{\partial \lambda_1^j} = \langle e_j \rangle^2 + \sum_{\sigma} \langle p_{j\sigma} \rangle^2 + \langle d_j \rangle^2 - 1 = 0, \quad (\text{A-30})$$

$$\frac{\partial \langle H_{\text{eff}} \rangle}{\partial \lambda_{2\sigma}^j} = \langle c_{j\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \rangle - \langle p_{j\sigma} \rangle^2 - \langle d_j \rangle^2 = 0. \quad (\text{A-31})$$

Considerando $j = \alpha, \beta$ e os índices de spin σ e $\bar{\sigma}$ nas Eqs. (A-23), (A-26), (A-28) e (A-31), teremos um total de vinte e uma equações altamente não lineares. Porém, se considerarmos que os PQs laterais são iguais, isto é $\varepsilon_{\alpha} = \varepsilon_{\beta}$ e que não temos um campo magnético aplicado ($\sigma = \bar{\sigma}$), teremos um conjunto de dez equações que devem ser resolvidas autoconsistentemente.

A diferença do sistema do Capítulo 2, para calcular os valores médios $\langle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \rangle$ vamos supor que o estado estacionário do sistema pode ser descrito como uma combinação linear de funções,

$$|\psi_{k\sigma}\rangle = \sum_j a_{j\sigma}^k |\phi_{j\sigma}^k\rangle, \quad (\text{A-32})$$

onde $|\phi_{j\sigma}^k\rangle$ representam às funções de Wannier, as quais são estados localizados no sítio j e $a_{j\sigma}^k$ é a amplitude de probabilidade de encontrar um elétron no sítio j com número de onda k e índice de spin σ . Esta reformulação do método dos SBMFA nos permite, como descrito no apêndice B, estudar os fenômenos dependentes do tempo para o caso da porta quântica. Da aplicação da equação de Schrödinger $H_{\text{eff}}|\psi_{k\sigma}\rangle = \varepsilon_k|\psi_{k\sigma}\rangle$, obtemos as seguintes equações de movimento para as amplitudes,

$$\begin{aligned} \varepsilon_k a_{j\sigma}^k &= \varepsilon_j a_{j\sigma}^k - t (a_{j-1\sigma}^k + a_{j+1\sigma}^k) & (|j| > 1), \\ \varepsilon_k a_{-1\sigma}^k &= \varepsilon_{-1} a_{-1\sigma}^k - t a_{-2\sigma}^k - \tilde{t}'_{\sigma} a_{0\sigma}^k, \\ \varepsilon_k a_{0\sigma}^k &= \tilde{\varepsilon}_{0\sigma} a_{0\sigma}^k - \tilde{t}'_{\sigma} (a_{-1\sigma}^k + a_{1\sigma}^k) - \tilde{t}''_{\alpha\sigma} a_{\alpha\sigma}^k - \tilde{t}''_{\beta\sigma} a_{\beta\sigma}^k, & (\text{A-33}) \\ \varepsilon_k a_{1\sigma}^k &= \varepsilon_1 a_{1\sigma}^k - t a_{2\sigma}^k - \tilde{t}'_{\sigma} a_{0\sigma}^k, \\ \varepsilon_k a_{\alpha\sigma}^k &= \tilde{\varepsilon}_{\alpha\sigma} a_{\alpha\sigma}^k - \tilde{t}''_{\alpha\sigma} a_{0\sigma}^k, \\ \varepsilon_k a_{\beta\sigma}^k &= \tilde{\varepsilon}_{\beta\sigma} a_{\beta\sigma}^k - \tilde{t}''_{\beta\sigma} a_{0\sigma}^k. \end{aligned}$$

Para estudarmos as soluções das Eqs. (A-33), assumimos que os elétrons estão descritos por ondas planas vindas do infinito ($j \rightarrow -\infty$), acercando-se desde a esquerda com amplitude incidente I_{σ}^k , amplitude de reflexão no PQ R_{σ}^k , e amplitude de transmissão T_{σ}^k . Estas condições de contorno estão dadas por,

$$\begin{aligned} a_{j\sigma}^k &= I_{\sigma}^k e^{ikr_j} + R_{\sigma}^k e^{-ikr_j}, & j \leq -j_{\text{max}}, \\ a_{j\sigma}^k &= T_{\sigma}^k e^{ikr_j}, & j \geq j_{\text{max}}, \end{aligned} \quad (\text{A-34})$$

onde j_{max} corresponde ao menor valor de j para o qual I_{σ}^k , R_{σ}^k e T_{σ}^k não variam

ao calcular estas mesmas grandezas para $j + 1$. Neste problema foi considerado $j_{\max} = 5$. Desta maneira, podemos determinar todas as amplitudes dos sítios do sistema $a_{j\sigma}^k$ e as amplitudes de transmissão T_{σ}^k , de reflexão R_{σ}^k e incidente I_{σ}^k . A energia ε_k e o número de onda k estão relacionados através da relação de dispersão, dada por,

$$\varepsilon_k = -2t \cos(ka), \quad (\text{A-35})$$

onde a é o parâmetro de rede da semi-cadeia que é usado como unidade.

O cálculo das amplitudes depende dos parâmetros que renormalizam a energias dos PQs $\tilde{\varepsilon}_{j\sigma}$ e as conexões \tilde{t} e \tilde{t}' e, o cálculo destes parâmetros de renormalização depende dos valores médios $\langle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \rangle$, que são obtidos a partir das amplitudes da seguinte forma,

$$\langle c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} \rangle = \frac{1}{\pi} \sum_{k \leq k_F} (a_{i\sigma}^k)^* a_{j\sigma}^k, \quad (\text{A-36})$$

onde $k_F = \arccos(-\varepsilon_F/2t)/a$.

B Evolução temporal da porta quântica

Neste apêndice desenvolvemos o formalismo e o algoritmo numérico que nos permite estudar os fenômenos temporais da porta quântica, descrita no Capítulo 3. A evolução temporal do sistema de três PQs conectado a duas semi-cadeias infinitas é feita através de um método numérico[51] que mantém a norma das funções de onda. Este método resolve diretamente a equação de Schrödinger discretizando os intervalos de tempo de duração $\delta\tau$.

$$|\psi_{k\sigma}(\tau + \delta\tau)\rangle = \exp\left(-\frac{iH_{\text{eff}}(\tau)\delta\tau}{\hbar}\right) |\psi_{k\sigma}(\tau)\rangle. \quad (\text{B-1})$$

Fazendo a aproximação $\delta\tau/\hbar \ll 1$,

$$|\psi_{k\sigma}(\tau + \delta\tau)\rangle = \frac{1 - iH_{\text{eff}}(\tau)\delta\tau/2\hbar}{1 + iH_{\text{eff}}(\tau)\delta\tau/2\hbar} |\psi_{k\sigma}(\tau)\rangle, \quad (\text{B-2})$$

podemos escrever as funções de onda em um tempo $\tau + \delta\tau$ a partir das funções de onda em τ da seguinte forma,

$$\left(1 + \frac{iH_{\text{eff}}(\tau)\delta\tau}{2\hbar}\right) |\psi_{k\sigma}(\tau + \delta\tau)\rangle = \left(1 - \frac{iH_{\text{eff}}(\tau)\delta\tau}{2\hbar}\right) |\psi_{k\sigma}(\tau)\rangle. \quad (\text{B-3})$$

Para manter a estabilidade numérica do processo é necessário usar valores de $\delta\tau \leq 10^{-3}\hbar/t$, com o que é possível evoluir temporalmente o sistema, sem perder estabilidade numérica, até tempos de algumas dezenas de milhares de \hbar/t . Da aplicação do Hamiltoniano efetivo na Eq. (B-3) obtemos as seguintes equações de movimento no tempo para as amplitudes

$$a_{j\sigma}^k(\tau + \delta\tau) + \frac{i\delta\tau}{2\hbar} \left\{ \varepsilon_j a_{j\sigma}^k(\tau + \delta\tau) - t \left[a_{j-1\sigma}^k(\tau + \delta\tau) + a_{j+1\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \right] \right\} = a_{j\sigma}^k(\tau) - \frac{i\delta\tau}{2\hbar} \left\{ \varepsilon_j a_{j\sigma}^k(\tau) - t \left[a_{j-1\sigma}^k(\tau) + a_{j+1\sigma}^k(\tau) \right] \right\} \quad (|j| > 1), \quad (\text{B-4})$$

$$a_{-1\sigma}^k(\tau + \delta\tau) + \frac{i\delta\tau}{2\hbar} \left\{ \varepsilon_{-1} a_{-1\sigma}^k(\tau + \delta\tau) - t a_{-2\sigma}^k(\tau + \delta\tau) - \tilde{t}'_{\sigma}(\tau) a_{0\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \right\} = a_{-1\sigma}^k(\tau) - \frac{i\delta\tau}{2\hbar} \left\{ \varepsilon_{-1} a_{-1\sigma}^k(\tau) - t a_{-2\sigma}^k(\tau) - \tilde{t}'_{\sigma}(\tau) a_{0\sigma}^k(\tau) \right\}, \quad (\text{B-5})$$

$$\begin{aligned}
 & a_{0\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \\
 & + \frac{i\delta\tau}{2\hbar} \left\{ \tilde{\varepsilon}_{0\sigma}(\tau) a_{j\sigma}^k(\tau + \delta\tau) - \tilde{t}'_{\sigma}(\tau) [a_{-1\sigma}^k(\tau + \delta\tau) + a_{1\sigma}^k(\tau + \delta\tau)] \right. \\
 & \quad \left. - \tilde{t}''_{\alpha\sigma}(\tau) a_{\alpha\sigma}^k(\tau + \delta\tau) - \tilde{t}''_{\beta\sigma}(\tau) a_{\beta\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \right\} = \\
 & a_{0\sigma}^k(\tau) - \frac{i\delta\tau}{2\hbar} \left\{ \tilde{\varepsilon}_{0\sigma}(\tau) a_{0\sigma}^k(\tau) - \tilde{t}'_{\sigma}(\tau) [a_{-1\sigma}^k(\tau) + a_{1\sigma}^k(\tau)] \right. \\
 & \quad \left. - \tilde{t}''_{\alpha\sigma}(\tau) a_{\alpha\sigma}^k(\tau) - \tilde{t}''_{\beta\sigma}(\tau) a_{\beta\sigma}^k(\tau) \right\} \tag{B-6}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & a_{1\sigma}^k(\tau + \delta\tau) + \frac{i\delta\tau}{2\hbar} \left\{ \varepsilon_1 a_{1\sigma}^k(\tau + \delta\tau) - t a_{2\sigma}^k(\tau + \delta\tau) - \tilde{t}'_{\sigma}(\tau) a_{0\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \right\} = \\
 & a_{1\sigma}^k(\tau) - \frac{i\delta\tau}{2\hbar} \left\{ \varepsilon_1 a_{j\sigma}^k(\tau) - t a_{2\sigma}^k(\tau) - \tilde{t}'_{\sigma}(\tau) a_{0\sigma}^k(\tau) \right\}, \tag{B-7}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & a_{\alpha\sigma}^k(\tau + \delta\tau) + \frac{i\delta\tau}{2\hbar} \left\{ \tilde{\varepsilon}_{\alpha\sigma}(\tau) a_{\alpha\sigma}^k(\tau + \delta\tau) - \tilde{t}''_{\alpha\sigma}(\tau) a_{0\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \right\} = \\
 & a_{\alpha\sigma}^k(\tau) - \frac{i\delta\tau}{2\hbar} \left\{ \tilde{\varepsilon}_{\alpha\sigma}(\tau) a_{\alpha\sigma}^k(\tau) - \tilde{t}''_{\alpha\sigma}(\tau) a_{0\sigma}^k(\tau) \right\}, \tag{B-8}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & a_{\beta\sigma}^k(\tau + \delta\tau) + \frac{i\delta\tau}{2\hbar} \left\{ \tilde{\varepsilon}_{\beta\sigma}(\tau) a_{\beta\sigma}^k(\tau + \delta\tau) - \tilde{t}''_{\beta\sigma}(\tau) a_{0\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \right\} = \\
 & a_{\beta\sigma}^k(\tau) - \frac{i\delta\tau}{2\hbar} \left\{ \tilde{\varepsilon}_{\beta\sigma}(\tau) a_{\beta\sigma}^k(\tau) - \tilde{t}''_{\beta\sigma}(\tau) a_{0\sigma}^k(\tau) \right\}. \tag{B-9}
 \end{aligned}$$

Vemos que a parte esquerda de todas as equações só contém termos das amplitudes em tempo $\tau + \delta\tau$, enquanto que a parte direita contém termos das amplitudes em tempo τ . Logo, este sistema de equações pode ser mais bem representado em forma matricial como

$$\mathcal{M}_{j \times j}(\tau) \cdot \mathcal{A}_{j \times 1}(\tau + \delta\tau) = \mathcal{W}_{j \times j}(\tau) \cdot \mathcal{B}_{j \times 1}(\tau). \tag{B-10}$$

A parte esquerda da Eq. (B-10), $\mathcal{M}_{j \times j}(\tau) \cdot \mathcal{A}_{j \times 1}(\tau + \delta\tau)$, corresponde a

$$\begin{pmatrix}
 \ddots & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 t & m_{-2} & t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & t & m_{-1} & 0 & \tilde{t}'_{\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & m_{\alpha} & \tilde{t}''_{\alpha\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & \tilde{t}'_{\sigma} & \tilde{t}''_{\alpha\sigma} & m_0 & \tilde{t}''_{\beta\sigma} & \tilde{t}'_{\sigma} & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \tilde{t}''_{\beta\sigma} & m_{\beta} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \tilde{t}'_{\sigma} & 0 & m_1 & t & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & m_2 & t \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & t & \ddots
 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix}
 \vdots \\
 a_{-2\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \\
 a_{-1\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \\
 a_{\alpha\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \\
 a_{0\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \\
 a_{\beta\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \\
 a_{1\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \\
 a_{2\sigma}^k(\tau + \delta\tau) \\
 \vdots
 \end{pmatrix}, \tag{B-11}$$

onde

$$m_j = \begin{cases} 2i\hbar/\delta\tau - \varepsilon_j, & \text{para } j \geq 1; \\ 2i\hbar/\delta\tau - \tilde{\varepsilon}_{j\sigma}(\tau), & \text{para } j = 0, \alpha \text{ e } \beta. \end{cases} \tag{B-12}$$

Por outro lado, a parte direita da Eq. (B-10), $\mathcal{W}_{j \times j}(\tau) \cdot \mathcal{B}_{j \times 1}(\tau)$, tem uma forma similar

$$\begin{pmatrix} \ddots & -t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & w_{-2} & -t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -t & w_{-1} & 0 & -\tilde{t}'_{\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & w_{\alpha} & -\tilde{t}''_{\alpha\sigma} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\tilde{t}'_{\sigma} & -\tilde{t}''_{\alpha\sigma} & w_0 & -\tilde{t}''_{\beta\sigma} & -\tilde{t}'_{\sigma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\tilde{t}''_{\beta\sigma} & w_{\beta} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\tilde{t}'_{\sigma} & 0 & w_1 & -t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & w_2 & -t \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & \ddots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vdots \\ a_{-2\sigma}^k(\tau) \\ a_{-1\sigma}^k(\tau) \\ a_{\alpha\sigma}^k(\tau) \\ a_{0\sigma}^k(\tau) \\ a_{\beta\sigma}^k(\tau) \\ a_{1\sigma}^k(\tau) \\ a_{2\sigma}^k(\tau) \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (\text{B-13})$$

onde

$$w_j = \begin{cases} 2i\hbar/\delta\tau + \varepsilon_j, & \text{para } j \geq 1; \\ 2i\hbar/\delta\tau + \tilde{\varepsilon}_{j\sigma}(\tau), & \text{para } j = 0, \alpha \text{ e } \beta. \end{cases} \quad (\text{B-14})$$

É importante mencionar que a dependência temporal das matrizes $\mathcal{M}_{j \times j}(\tau)$ e $\mathcal{W}_{j \times j}(\tau)$ vem da renormalização das energias $\tilde{\varepsilon}_{0\sigma}(\tau)$, $\tilde{\varepsilon}_{\alpha\sigma}(\tau)$ e $\tilde{\varepsilon}_{\beta\sigma}(\tau)$, e da renormalização das conexões $\tilde{t}'_{\sigma}(\tau)$, $\tilde{t}''_{\alpha\sigma}(\tau)$ e $\tilde{t}''_{\beta\sigma}(\tau)$. Com a ideia de calcular as amplitudes em $\tau + \delta\tau$, resolvemos a Eq. (B-10)

$$\mathcal{A}_{j \times 1}(\tau + \delta\tau) = \mathcal{M}_{j \times j}^{-1}(\tau) \cdot \mathcal{W}_{j \times j}(\tau) \cdot \mathcal{B}_{j \times 1}(\tau), \quad (\text{B-15})$$

onde a resolução do problema se reduz a calcular a inversa da matriz $\mathcal{M}_{j \times j}(\tau)$. Porém, o tamanho do sistema é infinito ($j \rightarrow \infty$), pelo que é necessário impor as seguintes condições de contorno

$$\begin{aligned} a_{j\sigma}^k(\tau + \delta\tau) &= I_{\sigma}^k(\tau + \delta\tau) e^{ikr_j} e^{-i\varepsilon_k(\tau + \delta\tau)/\hbar} \\ &\quad + R_{j\sigma}^k(\tau + \delta\tau) e^{-ikr_j} e^{-i\varepsilon_k(\tau + \delta\tau)/\hbar}, & j \leq -j_{\max}, \\ a_{j\sigma}^k(\tau + \delta\tau) &= T_{j\sigma}^k(\tau + \delta\tau) e^{ikr_j} e^{-i\varepsilon_k(\tau + \delta\tau)/\hbar}, & j \geq j_{\max}. \end{aligned} \quad (\text{B-16})$$

Lembramos que a escolha de j_{\max} é feita de maneira que, escolhido um valor para j , as grandezas $I_{\sigma}^k(\tau + \delta\tau)$, $R_{\sigma}^k(\tau + \delta\tau)$ e $T_{\sigma}^k(\tau + \delta\tau)$ não variam ao considerar $j + 1$. Neste problema foi considerado $j_{\max} = 5$.

A dificuldade agora se encontra em que as amplitudes de probabilidade de reflexão $R_{j\sigma}^k(\tau + \delta\tau)$ e de transmissão $T_{j\sigma}^k(\tau + \delta\tau)$ não podem ser consideradas constantes no espaço [como no caso da solução estacionária, ver Eq. (A-34)]. Porém, longe da região de espalhamento, podemos supor que elas variam linearmente com a distância, de tal forma que as amplitudes $a_{j\sigma}^k(\tau + \delta\tau)$ na

borda do sistema podem ser calculadas através das seguintes relações[51]

$$a_{-j_{\max}\sigma}^k(\tau + \delta\tau) = a_{-j_{\max}\sigma}^k(\tau)e^{-i\varepsilon_k(\tau+\delta\tau)/\hbar} + \frac{2 \sin(k)\delta\tau}{\hbar} \Delta R_{\sigma}^k(\tau)e^{ikj_{\max}}, \quad (\text{B-17})$$

$$a_{j_{\max}\sigma}^k(\tau + \delta\tau) = a_{-j_{\max}\sigma}^k(\tau)e^{-i\varepsilon_k(\tau+\delta\tau)/\hbar} - \frac{2 \sin(k)\delta\tau}{\hbar} \Delta T_{\sigma}^k(\tau)e^{ikj_{\max}}, \quad (\text{B-18})$$

onde $\Delta R_{\sigma}^k(\tau) = R_{-j_{\max}+1\sigma}^k(\tau) - R_{-j_{\max}\sigma}^k(\tau)$ e $\Delta T_{\sigma}^k(\tau) = T_{j_{\max}\sigma}^k(\tau) - T_{j_{\max}-1\sigma}^k(\tau)$.

Com isto, conseguimos expressar as amplitudes em $\tau + \delta\tau$ em função das amplitudes em τ . Usando a solução obtida no Apêndice A como solução para $\tau = 0$, podemos evoluir temporalmente o sistema. É importante mencionar que em cada intervalo de tempo $\delta\tau$ devem ser calculados os parâmetros que renormalizam o sistema, isto é, os $\lambda_{2\sigma}^j$ que renormalizam as energias dos PQs e os valores médios dos operadores $\bar{Z}_{j\sigma}$ que renormalizam os acoplamentos entre os PQs e com os contatos, usando o sistema de Equações (A-22)–(A-31).

C

Funções de Green na aproximação Hubbard III

Neste apêndice estudamos a condutância linear de um sistema com uma região fortemente correlacionada conectada a um mar de Fermi usando a aproximação H_I e H_{III} . Enfatizamos as deficiências que aparecem no tratamento com a aproximação H_I , aspecto importante a ser discutido já que tem sido largamente utilizada no estudo da condutância neste tipo de sistemas para temperaturas acima da temperatura Kondo. Por uma questão de simplicidade, consideramos um único PQ conectado a dois contatos metálicos no limite de banda ancha. Para estudar a condutância, calculamos a função de Green retardada no PQ na aproximação H_I [79], dada por,

$$G_{00,\sigma}^I(\varepsilon) = g_{\sigma}^I(\varepsilon)/(1 + ig_{\sigma}^I(\varepsilon)\Gamma), \quad (C-1)$$

onde

$$g_{\sigma}^I(\varepsilon) = \frac{1 - \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_0} + \frac{\langle n_{\bar{\sigma}} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_0 - U}, \quad (C-2)$$

e Γ representa a auto-energia que resulta da conexão do PQ com os contatos e que supomos independente da energia, no limite de banda ancha.

A condutância linear a temperatura zero, $\mathcal{G}_{\sigma}(\varepsilon_F)$, é proporcional a $-\text{Im}\{G_{00,\bar{\sigma}}(\varepsilon_F)\}$ e, dentro desta aproximação pode se escrever como

$$\mathcal{G}_{\sigma}^I(\varepsilon_F) = \frac{\gamma[\varepsilon_F - \varepsilon_0 - U(1 - \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle)]^2}{[(\varepsilon_F - \varepsilon_0)(\varepsilon_F - \varepsilon_0 - U)]^2 + [\varepsilon_F - \varepsilon_0 - U(1 - \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle)]^2\Gamma^2}, \quad (C-3)$$

onde $\gamma = (2e^2/h)\Gamma^2$. Para estudar esta aproximação, calculamos a condutância na ressonância, $\varepsilon = 0$ e $\varepsilon = -U$, onde supomos o nível de Fermi em $\varepsilon_F = 0$. O valor da ressonância é o mesmo para estas duas condições de ressonância

$$\mathcal{G}_{\sigma}^I(\varepsilon_0 = 0, \varepsilon_F = 0) = \mathcal{G}_{\sigma}^I(\varepsilon_0 = -U, \varepsilon_F = 0) = \frac{\gamma}{\Gamma^2}. \quad (C-4)$$

Surpreendentemente, a condutância não depende do número de ocupação $\langle n_{\bar{\sigma}} \rangle$. Isto é um indício que, dentro desta aproximação, a corrente eletrônica de spin σ não depende se o PQ está ou não carregado com um elétron de spin oposto. De acordo com este resultado, os efeitos do bloqueio de Coulomb são eliminados nas ressonâncias. A condutância toma o mesmo valor obtido no limite de um corpo na ressonância $\varepsilon_0 = \varepsilon_F$, sem repulsão Coulombiana $U = 0$. Este resultado é claramente incorreto. Por uma questão de comparação, calculamos a condutância usando a aproximação H_{III} . A função de Green

retardada $G_{00,\sigma}^{III}(\varepsilon)$ está dada por

$$G_{00,\sigma}^{III}(\varepsilon) = \frac{1 - \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_0 + i\Gamma} + \frac{\langle n_{\bar{\sigma}} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_0 - U + i\Gamma}. \quad (\text{C-5})$$

Logo, escrevemos a condutância como

$$\mathcal{G}_{\sigma}^{III}(\varepsilon_F) = \frac{\gamma(1 - \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle)}{(\varepsilon_F - \varepsilon_0)^2 + \Gamma^2} + \frac{\gamma \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle}{(\varepsilon_F - \varepsilon_0 - U)^2 + \Gamma^2}. \quad (\text{C-6})$$

Agora, supondo o sistema em ressonância $\varepsilon_0 = \varepsilon_F = 0$, alinhado com o nível de Fermi, calculamos a condutância,

$$\mathcal{G}_{\sigma}^{III}(\varepsilon_0 = 0, \varepsilon_F = 0) = \frac{\gamma(1 - \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle)}{\Gamma^2} + \frac{\gamma \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle}{U^2 + \Gamma^2}. \quad (\text{C-7})$$

Continuando, para a outra condição de ressonância $\varepsilon_0 = -U$, a condutância é

$$\mathcal{G}_{\sigma}^{III}(\varepsilon_0 = -U, \varepsilon_F = 0) = \frac{\gamma \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle}{\Gamma^2} + \frac{\gamma(1 - \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle)}{U^2 + \Gamma^2}. \quad (\text{C-8})$$

Notamos que a expressão para a condutância nas duas condições de ressonância não é formalmente igual. Porém, por uma questão de simetria, os números de ocupação do PQ $\langle n_{\bar{\sigma}}^1 \rangle$, quando $\varepsilon_0 = 0$, e $\langle n_{\bar{\sigma}}^2 \rangle$, quando $\varepsilon_0 = -U$, satisfazem a condição $\langle n_{\bar{\sigma}}^1 \rangle + \langle n_{\bar{\sigma}}^2 \rangle = 1$, em cujo caso as Eqs. (C-7) e (C-8) são equivalentes. O resultado para a condutância, usando a aproximação H_{III} , reflete o efeito da interação Coulombiana. Isto é uma diferença fundamental comparada com a aproximação H_I .

Finalmente, colocamos o potencial de porta na posição de simetria elétron-buraco $\varepsilon_0 = -U/2$. A condutância usando H_I está dada por

$$\mathcal{G}_{\sigma}^I(\varepsilon_0 = -U/2, \varepsilon_F = 0) = \frac{\gamma(\langle n_{\bar{\sigma}} \rangle - 1/2)^2}{U^2/16 + (\langle n_{\bar{\sigma}} \rangle - 1/2)^2\Gamma^2}. \quad (\text{C-9})$$

Notamos que para a condição de simetria elétron-buraco, $\langle n_{\bar{\sigma}} \rangle = 0.5$, a condutância, dentro desta aproximação, é uma função descontínua. Toma o valor γ/Γ^2 para $U = 0$ e zero para qualquer outro valor de $U > 0$. Isto é um resultado incorreto. Por outro lado, a condutância para H_{III} está dada por

$$\mathcal{G}_{\sigma}^{III}(\varepsilon_0 = -U/2, \varepsilon_F = 0) = \frac{\gamma}{U^2/4 + \Gamma^2}. \quad (\text{C-10})$$

Podemos ver que a expressão é diferente de zero e, assintoticamente, vai para zero quando $U \rightarrow \infty$, o qual é um resultado correto.

C.1

Função de Green para duas impurezas na aproximação Hubbard III

Com o objetivo de estudar as propriedades termoelétricas do sistema do Capítulo 4, nesta seção calculamos a função de Green do sistema na aproximação Hubbard III, ou a assim chamada aproximação da liga, cujo

Hamiltoniano está dado pela Eq. (4-1)

$$\begin{aligned}
 H = & \sum_{i=0,1;\sigma} \varepsilon_{i\sigma} d_{i\sigma}^\dagger d_{i\sigma} + \sum_{i=0,1} U_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_{\sigma} t_c \left(d_{0\sigma}^\dagger d_{1\sigma} + \text{h.c.} \right) \\
 & \sum_{k_\alpha;\sigma} \left(\varepsilon_{k_\alpha\sigma} c_{k_\alpha\sigma}^\dagger c_{k_\alpha\sigma} + \text{h.c.} \right) + \sum_{k_\alpha;\sigma} \left(V_{k_\alpha} d_{0\sigma}^\dagger c_{k_\alpha\sigma} + \text{h.c.} \right). \quad (\text{C-11})
 \end{aligned}$$

Para calcular a função de Green retardada no PQ0, usamos a aproximação H_{III} . Esta aproximação permite calcular a função de Green considerando que os estados dos PQs, localizados em ε_0 e $\varepsilon_0 + U$, se conectam de maneira independente com os contatos com diferentes probabilidades, que dependem do número de ocupação do PQ, $\langle n_i \rangle$. Logo, um elétron entrando no sistema pode encontrá-lo em quatro possíveis estados: (i) QD0 e QD1 vazios, (ii) QD0 vazio e QD1 com simples ocupação, (iii) QD0 com simples ocupação e QD1 vazio e, (iv) QD0 e QD1 com simples ocupação. Desta maneira, podemos calcular a função de Green de uma partícula livre usando a já mencionada equação de Dyson[33], $G(\varepsilon) = g(\varepsilon) + g(\varepsilon)\Sigma(\varepsilon)G(\varepsilon)$,

$$G_{00} = g_0 + g_0 t_c G_{10} + \sum_k g_0 V_{k_L} G_{L0} + \sum_k g_0 V_{k_R} G_{R0}, \quad (\text{C-12})$$

$$G_{10} = g_1 t_c G_{00}, \quad (\text{C-13})$$

$$G_{L0} = g_L V_{k_L} G_{00}, \quad (\text{C-14})$$

$$G_{R0} = g_R V_{k_R} G_{00}. \quad (\text{C-15})$$

Resolvendo este sistema de equações, obtemos

$$G_{00} = \frac{g_0}{1 - t_c^2 g_0 g_1 + i\Gamma(\varepsilon)g_0/2}, \quad (\text{C-16})$$

onde $\Gamma(\varepsilon)/2 = \Gamma_L(\varepsilon) + \Gamma_R(\varepsilon)$ é o alargamento dos níveis locais dos PQs, que pode ser expressado como $\Gamma_{L(R)}(\varepsilon) = \pi \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_{k_{L(R)}}) V_{k_{L(R)}}^2$. Da mesma forma é calculada a função de Green retardada do PQ1, a qual tem a forma

$$G_{11} = \frac{g_1 (1 + i\Gamma(\varepsilon)g_0)}{1 - t_c^2 g_0 g_1 + i\Gamma(\varepsilon)g_0/2}, \quad (\text{C-17})$$

considerando para ambas as funções que não está sendo aplicado um campo magnético externo, pelo qual a simetria de reversão temporal é preservada.

Assim, a função de Green sem perturbar de cada PQ é $g_i = 1/(\varepsilon - \varepsilon_i)$, com $i = 0, 1$, onde ε_i corresponde à energia local dentro do PQ e que, devido à repulsão Coulombiana, pode ser ε_i e $\varepsilon_i + U_i$. Com isto, a função de Green no

PQ0 fica

$$\begin{aligned}
 G_{00} &= \frac{(1 - \langle n_0 \rangle)(1 - \langle n_1 \rangle)(\varepsilon - \varepsilon_1)}{(\varepsilon - \varepsilon_0)(\varepsilon - \varepsilon_1) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_1)/2} \\
 &+ \frac{\langle n_0 \rangle(1 - \langle n_1 \rangle)(\varepsilon - \varepsilon_1)}{(\varepsilon - \varepsilon_0 - U_0)(\varepsilon - \varepsilon_1) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_1)/2} \\
 &+ \frac{(1 - \langle n_0 \rangle)\langle n_1 \rangle(\varepsilon - \varepsilon_1 - U_1)}{(\varepsilon - \varepsilon_0)(\varepsilon - \varepsilon_1 - U_1) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_1 - U_1)/2} \\
 &+ \frac{\langle n_0 \rangle\langle n_1 \rangle(\varepsilon - \varepsilon_1 - U_1)}{(\varepsilon - \varepsilon_0 - U_0)(\varepsilon - \varepsilon_1 - U_1) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_1 - U_1)/2}.
 \end{aligned} \tag{C-18}$$

Da mesma forma pode-se escrever a função de Green no PQ1

$$\begin{aligned}
 G_{11} &= \frac{(1 - \langle n_0 \rangle)(1 - \langle n_1 \rangle) [(\varepsilon - \varepsilon_0) + i\Gamma(\varepsilon)/2]}{(\varepsilon - \varepsilon_0)(\varepsilon - \varepsilon_1) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_1)/2} \\
 &+ \frac{\langle n_0 \rangle(1 - \langle n_1 \rangle) [(\varepsilon - \varepsilon_0 - U_0) + i\Gamma(\varepsilon)/2]}{(\varepsilon - \varepsilon_0 - U_0)(\varepsilon - \varepsilon_1) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_1)/2} \\
 &+ \frac{(1 - \langle n_0 \rangle)\langle n_1 \rangle [(\varepsilon - \varepsilon_0) + i\Gamma(\varepsilon)/2]}{(\varepsilon - \varepsilon_0)(\varepsilon - \varepsilon_1 - U_1) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_1 - U_1)/2} \\
 &+ \frac{\langle n_0 \rangle\langle n_1 \rangle [(\varepsilon - \varepsilon_0 - U_0) + i\Gamma(\varepsilon)/2]}{(\varepsilon - \varepsilon_0 - U_0)(\varepsilon - \varepsilon_1 - U_1) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_1 - U_1)/2}.
 \end{aligned} \tag{C-19}$$

Usando a seguinte notação para as probabilidades e a as energias,

$$p_0^I = (1 - \langle n_0 \rangle) \quad \text{para} \quad \varepsilon_0^I = \varepsilon_0, \tag{C-20}$$

$$p_0^{II} = \langle n_0 \rangle \quad \text{para} \quad \varepsilon_0^{II} = \varepsilon_0 + U_0, \tag{C-21}$$

$$p_1^I = (1 - \langle n_1 \rangle) \quad \text{para} \quad \varepsilon_1^I = \varepsilon_1, \tag{C-22}$$

$$p_1^{II} = \langle n_1 \rangle \quad \text{para} \quad \varepsilon_1^{II} = \varepsilon_1 + U_1, \tag{C-23}$$

podemos escrever as funções de Green, G_{00} e G_{11} , de forma compacta como,

$$G_{00} = \sum_{i,j=I}^{II} \frac{p_0^i p_1^j (\varepsilon - \varepsilon_1^j)}{(\varepsilon - \varepsilon_0^i)(\varepsilon - \varepsilon_1^j) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_1^j)/2}, \tag{C-24}$$

$$G_{11} = \sum_{i,j=I}^{II} \frac{p_0^i p_1^j [(\varepsilon - \varepsilon_0^j) + i\Gamma(\varepsilon)/2]}{(\varepsilon - \varepsilon_0^i)(\varepsilon - \varepsilon_1^j) - t_c^2 + i\Gamma(\varepsilon)(\varepsilon - \varepsilon_1^j)/2}. \tag{C-25}$$