

### 3

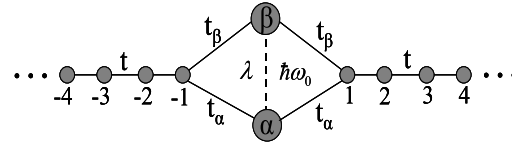
## Transporte através de uma molécula diatômica com interação elétron-fônon: Regime Fônon Rabi-assistido

Nesse capítulo vamos nos dedicar ao estudo do transporte eletrônico através de uma molécula diatômica na presença de interações coulombiana e elétron-fônon. O sistema é constituído por dois sítios atômicos conectados a reservatórios através de contatos metálicos. Como exemplo de um sistema real que se assemelha a esse podemos citar o experimento de ruptura de um fio de platina numa atmosfera de hidrogênio[73], mencionado no capítulo 1, onde foi medido o efeito dos modos de vibração no transporte eletrônico[74, 61]. Embora nesse trabalho não temos por objetivo nos restringir a estudar esse sistema em particular senão um caso mais geral de possibilidades de interações e controle do sistema, podemos tomá-lo como motivação. O pequeno tamanho desse sistema resulta em uma física dominada por processos coerentes e forte interação coulombiana entre os elétrons devido ao confinamento dos mesmos na região da molécula. Além da interação coulombiana, sabe-se que os elétrons interagem com fônons presentes no sistema. Embora existam fônons acústicos e óticos no sistema, a interação entre elétrons e fônons se dá de maneira muito mais eficiente com os fônons óticos. Um estudo bastante cuidadoso que compara esses dois modos de vibração do sistema pode ser encontrado na Ref. [59]. Os efeitos dessas interações separadamente nas propriedades mensuráveis de PQ e estruturas moleculares têm sido estudadas extensivamente nos últimos anos. No entanto, o efeito combinado delas tem recebido muito menos atenção devido a dificuldades do tratamento teórico. Nosso objetivo é estudar um modelo que leva em conta ambas as interações e os efeitos das mesmas sobre as propriedades de transporte do sistemas. Mostraremos que, em certas condições de ressonância, a interação elétron-fônon tem um efeito muito importante na condutância do sistema.

### 3.1

#### Modelo e método

Existem na literatura diversos modelos para estudar a interação elétron-fônon. Em pontos quânticos, a interação de elétrons com fônons óticos



**Figura 3.1:** Representação esquemática do modelo. A interação elétron-fônon conecta os sítios locais ( $\epsilon_\alpha < \epsilon_\beta$ ) via fônons de frequências  $\omega_0$  com constante de acoplamento  $\lambda$ .

acontece por meio do mecanismo de Fröhlich[75, 76], onde vibrações mecânicas produzem deslocamentos e/ou deformações, fazendo com que as funções de onda dos orbitais localizados se sobreponham, produzindo, assim, um aumento na probabilidade de elétrons saltar de um nível para outro em um ponto quântico ou de um ponto quântico a outro. O elemento de matriz do Hamiltoniano de interação EF entre um estado  $i$  e  $j$  é dado por[59]:

$$\lambda_{i,j}^\nu = e \int \Psi_i^*(\vec{r}_e, \vec{r}_b) [\phi_\nu(\vec{r}_b) - \phi_\nu(\vec{r}_e)] \Psi_j(\vec{r}_e, \vec{r}_b) d\vec{r}_e d\vec{r}_b, \quad (3.1)$$

Onde  $\phi_\nu$  é o potencial eletrostático criado pelo  $\nu$ -ésimo modo fonônico e  $\Psi_i$  é a função de onda do éxciton no estado  $i$ .  $\vec{r}_e$  e  $\vec{r}_b$  é o vetor posição do elétron e do buraco, respectivamente.

Em segunda quantização um Hamiltoniano que descreve a interação EF para um sistema de 2 níveis pode ser escrito como:

$$H_{EF} = \sum_{i,j=1}^2 \sum_{\nu=1}^N \sum_{\sigma} \lambda_{ij}^\nu c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} [b_\nu^\dagger + b_\nu], \quad (3.2)$$

onde  $c_{i\sigma}^\dagger$  e  $c_{i\sigma}$  são operadores fermiônicos de criação e aniquilação de elétrons no nível  $i$  e  $b_\nu^\dagger$  e  $b_\nu$  são operadores bosônicos de criação de fônons de modo  $\nu$ . Se  $\lambda_{ij}^\nu = \lambda^\nu \delta_{ij}$  o Hamiltoniano acima seria similar ao termo de interação EF do modelo de bosons independentes[77], que tem solução analítica com espectro (no caso de um único modo de vibração) consistindo de picos equidistantes, separados pela energia de um fônon  $\hbar\omega_0$ , denominados réplicas de fônons.

Nesse trabalho vamos considerar  $\lambda_{ij} = \lambda(1 - \delta_{ij})$  na aproximação RWA (rotating wave approximation)[78], onde despreza-se os termos  $c_{2\sigma}^\dagger c_{1\sigma} b^\dagger$  e  $c_{1\sigma}^\dagger c_{2\sigma} b$ . Para sermos mais precisos, consideremos um sistema constituído de dois sítios atômicos  $\alpha$  e  $\beta$  conectados em paralelo entre dois reservatórios metálicos  $R$  e  $L$ . O sistema está esquematicamente representado na figura (3.1).

Além de levar em conta a interação EF vamos considerar

simultaneamente a interação EE, entre elétrons que ocupam o mesmo sítio, que é introduzida através de um termo do tipo Anderson[27]. O sistema é então descrito pelo Hamiltoniano

$$H = H_{mol} + H_{lead} + H_{mol-lead}, \quad (3.3)$$

onde

$$H_{mol} = \sum_{\substack{i=\alpha,\beta \\ \sigma}} \epsilon_i c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{\substack{i=\alpha,\beta \\ \sigma}} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} + \left( b^\dagger b + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_0 \\ + \lambda \sum_{\sigma} \left( b^\dagger c_{\alpha\sigma}^\dagger c_{\beta\sigma} + b c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma} \right) \quad (3.4)$$

descreve os elétrons e fônons na molécula como se eles não enxergassem os reservatórios,

$$H_{lead} = \sum_{\substack{k\sigma \\ \gamma=R,L}} \epsilon_k c_{\gamma k\sigma}^\dagger c_{\gamma k\sigma} \quad (3.5)$$

descreve os elétrons livres no reservatórios, e, finalmente

$$H_{mol-lead} = V \sum_{\substack{i=\alpha,\beta \\ k\sigma}} \left[ \left( c_{Rk\sigma}^\dagger + c_{Lk\sigma}^\dagger \right) c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger \left( c_{Rk\sigma} + c_{Lk\sigma} \right) \right] \quad (3.6)$$

restabelece o acoplamento entre a molécula e os reservatórios. Nas expressões acima os operadores  $c_{i\sigma}^\dagger$  ( $c_{i\sigma}$ ), com  $(i = \alpha, \beta)$  criam (aniquilam) um elétron no  $i$ -ésimo sítio atômico com energia  $\epsilon_i$ ,  $c_{\gamma\sigma}^\dagger$  ( $c_{\gamma\sigma}$ ), com  $\gamma = R, L$ , criam (aniquilam) um elétron no reservatório  $\gamma$ , com momento linear  $k$ , energia  $\epsilon_k$  e spin  $\sigma$ . O operador  $b^\dagger$  ( $b$ ) cria (aniquila) um fônon com energia  $\hbar\omega_0$ .  $U$  é a intensidade da interação coulombiana para elétrons residindo no mesmo sítio e  $\lambda$  é a intensidade da interação elétron-fônon. O operador  $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$  é o operador número de elétrons no sítio  $i$ . Nesse modelo os processos envolvendo a interação EF consiste em um elétron que absorve (emite) um fônon e “salta” do sítio  $\alpha$  para  $\beta$  ( $\beta$  para  $\alpha$ ). Esses processos quando são ressonantes afetam de uma maneira muito importante a condutância do sistema.

A fim de estudar as propriedades do sistema vamos utilizar o método das funções de Green, descritas no apêndice A. O cálculo da condutância do sistema por meio do método das funções de Green requer a função de Green denotada por  $G_{LR}$  que descreve a propagação dos elétrons do reservatório  $L$  para o reservatório  $R$ , passando pela região de confinamento, onde se encontra a molécula. Como veremos mais adiante, essa função de Green pode ser escrita com a ajuda das funções de Green locais. Devido aos termos de muitos corpos

do Hamiltoniano, essas funções de Green dependem da carga eletrônica no sistema, e são determinadas por expressões auto-consistentes, que só podem ser resolvidas numericamente. A fim de determinar uma expressão para as funções de Green, vamos utilizar as técnicas das equações de movimento descritas na seção A.1.

Supondo que a molécula interaja igualmente com os reservatórios da esquerda e da direita, é conveniente definir novos operadores fermiônicos através de combinações simétrica e antissimétrica dos operadores  $c_{R\sigma}$  e  $c_{L\sigma}$ . Os novos operadores são escritos como:

$$c_{Sk\sigma} = \frac{c_{Rk\sigma} + c_{Lk\sigma}}{\sqrt{2}}, \quad (3.7a)$$

$$c_{Ak\sigma} = \frac{c_{Rk\sigma} - c_{Lk\sigma}}{\sqrt{2}}, \quad (3.7b)$$

juntamente com os hermitianos conjugados

$$c_{Sk\sigma}^\dagger = \frac{c_{Rk\sigma}^\dagger + c_{Lk\sigma}^\dagger}{\sqrt{2}}, \quad (3.8a)$$

$$c_{Ak\sigma}^\dagger = \frac{c_{Rk\sigma}^\dagger - c_{Lk\sigma}^\dagger}{\sqrt{2}}. \quad (3.8b)$$

Nessa nova base os Hamiltonianos  $H_{lead}$  e  $H_{mol-leads}$  podem ser escritos como

$$H_{leads} = \sum_{\substack{k\sigma \\ \eta=S,A}} \epsilon_k c_{\eta k\sigma}^\dagger c_{\eta k\sigma} \quad (3.9)$$

e

$$H_{mol-leads} = V' \sum_{\substack{i=\alpha\beta \\ k\sigma}} \left[ c_{Sk\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + c_{i\sigma}^\dagger c_{Sk\sigma} \right], \quad (3.10)$$

onde  $V' = \sqrt{2}V$ . Observemos agora que a molécula está completamente desacoplada do reservatório assimétrico  $A$ , enquanto que a mesma está acoplada mais fortemente com o reservatório simétrico  $S$ , com acoplamento  $V'$ . O fato de a molécula estar agora acoplada a apenas um reservatório resulta vantajoso no cálculo das equações de movimento, uma vez que não haverá elementos de matriz do Hamiltoniano entre estados da molécula e do reservatório antissimétrico. Agora, para proceder com os cálculos das funções de Green, começamos por calcular a função de Green local definida por:

$$G_{ii}^\sigma(\omega) \equiv \langle\langle c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega, \quad \text{com } i = \alpha, \beta. \quad (3.11)$$

De acordo com a Eq. A.11 podemos escrever a equação de movimento

$$\omega \langle \langle c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega = \langle \langle c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle_+ + \langle \langle [c_{i\sigma}, H]_-; c_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega. \quad (3.12)$$

Devido à assimetria do Hamiltoniano com relação à troca de  $\alpha$  e  $\beta$ , suas funções de Green serão ligeiramente diferentes no que diz respeito à interação elétron fônon, portanto vamos calculá-las separadamente<sup>1</sup>. Para o sítio  $\alpha$  temos

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\alpha) \langle \langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega &= 1 + U \langle \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \lambda \langle \langle b^\dagger c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ &+ V' \sum_k \langle \langle c_{Sk\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega. \end{aligned} \quad (3.13)$$

As equações de movimento para as três novas funções de Green geradas acima são:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\alpha - U) \langle \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega &= \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle + \lambda \langle \langle b^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{\beta\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ &- \lambda \langle \langle b c_{\beta\bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \lambda \langle \langle b^\dagger n_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + V' \sum_k \langle \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} c_{Sk\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ &+ V' \sum_k \langle \langle c_{\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{Sk\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega - V' \sum_k \langle \langle c_{Sk\bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega, \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0) \langle \langle b^\dagger c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega &= U \langle \langle b^\dagger n_{\beta\bar{\sigma}} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + \lambda \langle \langle b^\dagger b c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \\ &- \lambda \langle \langle c_{\beta\sigma}^\dagger c_{\alpha\sigma} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega - \lambda \langle \langle c_{\beta\bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + V' \sum_k \langle \langle b^\dagger c_{Sk\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \end{aligned} \quad (3.15)$$

e

$$(\omega - \epsilon_k) \langle \langle c_{Sk\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega = V' \langle \langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega + V' \langle \langle c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega. \quad (3.16)$$

Devido aos termos de muitos corpos do Hamiltoniano, as equações de movimento geram uma hierarquia infinita de funções de Green que não podem ser resolvidas. A fim de truncar essa hierarquia, vamos desacoplar as funções de Green em certo estágio fazendo aproximações. As aproximações que vamos fazer são essencialmente de três tipos: a primeira consiste em contrair pares de operadores e extraí-los para fora das funções de Green. No que diz respeito à interação EE essa aproximação feita nesse estágio é chamada de aproximação Hubbard I (ver seção 2.2.1). Com relação às funções de Green envolvendo operadores fonônicos essas aproximações são similares àquelas apresentadas

<sup>1</sup>Essa assimetria é fruto da aproximação RWA adotada no Hamiltoniano de interação EF.

por Zubarev na Ref. [79]. Podemos resumir essas aproximações nas expressões.

$$\langle\langle b^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{\beta\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle b^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{\beta\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.17a)$$

$$\langle\langle b c_{\beta\bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle b c_{\beta\bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.17b)$$

$$\langle\langle c_{\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{S k \bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle c_{\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{S k \bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.17c)$$

$$\langle\langle c_{S k \bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle c_{S k \bar{\sigma}}^\dagger c_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.17d)$$

$$\langle\langle b^\dagger b c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle n_b \rangle \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.17e)$$

$$\langle\langle n_{\beta\sigma} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \approx \langle n_{\beta\sigma} \rangle \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega, \quad (3.17f)$$

Onde  $\langle n_b \rangle \equiv \langle b^\dagger b \rangle$ . Nessas aproximações estamos perdendo algumas correlações, como por exemplo a correlação anti-ferromagnética entre elétrons localizados na molécula e elétrons livres no reservatório, conhecida como correlação Kondo<sup>2</sup>. No entanto essas aproximações produzem bons resultados para temperaturas acima da temperatura Kondo,  $T_K$ . O segundo tipo de aproximação consiste em preservar termos até segunda ordem em  $\lambda$  ou até ordem de  $\lambda V$  na auto-energia. Com essas aproximações as Eqs. (3.14), (3.15) e (3.16) podem ser escritas como:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\alpha - U) \langle\langle n_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle + \lambda \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle b^\dagger c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \\ &+ V' \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle \sum_k \langle\langle c_{S k \sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0) \langle\langle b^\dagger c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= U \langle\langle b^\dagger n_{\beta\bar{\sigma}} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + V' \sum_k \langle\langle b^\dagger c_{S k \sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \\ &+ \lambda [\langle n_b \rangle + \langle n_{\beta\sigma} \rangle] \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \end{aligned} \quad (3.19)$$

e

$$(\omega - \epsilon_k) \langle\langle c_{S k \sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = V' \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + V' \langle\langle c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \quad (3.20)$$

Calculando a equação de movimento para a primeira e segunda funções de Green do lado direito da Eq. (3.19) e fazendo aproximações análogas obtemos

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\beta - U + \hbar\omega_0) \langle\langle b^\dagger n_{\beta\bar{\sigma}} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \lambda n_{\beta\bar{\sigma}} [\langle n_b \rangle + \langle n_{\beta\sigma} \rangle] \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \\ &+ V' \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle \sum_k \langle\langle b^\dagger c_{k\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \end{aligned} \quad (3.21)$$

<sup>2</sup>Para incluir alguma informação sobre o efeito Kondo deveríamos calcular mais uma ordem na hierarquia das equações de movimento, veja Cap. 2.

e

$$(\omega - \epsilon_k + \hbar\omega_0) \langle\langle b^\dagger c_{S k \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = V' \langle\langle b^\dagger c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \quad (3.22)$$

Substituindo a expressão (3.22) na Eq. (3.21) obtemos:

$$\begin{aligned} (\omega - \epsilon_\beta - U + \hbar\omega_0) \langle\langle b^\dagger n_{\beta \bar{\sigma}} c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \lambda \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle [\langle b^\dagger b \rangle + \langle n_{\beta \sigma} \rangle] \langle\langle c_\alpha; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \\ &+ V'^2 \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k + \hbar\omega_0} \langle\langle b^\dagger c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Agora, substituindo as Eqs. (3.22) e (3.23) na (3.19) podemos escrever:

$$\begin{aligned} \langle\langle b^\dagger c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \lambda [\langle b^\dagger b \rangle + \langle n_{\beta \sigma} \rangle] [\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0 - U(1 - \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle)] \\ &\times \left\{ (\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0) (\omega - \epsilon_\beta - U + \hbar\omega_0) \right. \\ &\left. - [\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0 - U(1 - \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle)] V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k + \hbar\omega_0} \right\}^{-1} \\ &\times \langle\langle c_{\alpha \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Na Eq. (3.20) é necessário determinar a função de Green não diagonal  $\langle\langle c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega$ . Para esta temos:

$$(\omega - \epsilon_\beta) \langle\langle c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = U \langle\langle n_{\beta \bar{\sigma}} c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + V' \sum_k \langle\langle c_{S k \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \quad (3.25)$$

onde, novamente, desprezamos termos de ordem superiores. A equação de movimento para a primeira função de Green do lado direito da Eq. (3.25) pode ser escrita como:

$$\langle\langle n_{\beta \bar{\sigma}} c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{V'^2 \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_\beta - U} \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} (\langle\langle c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + \langle\langle c_{\alpha \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega) \quad (3.26)$$

Substituindo as expressões (3.26), (3.20) na (3.25) obtemos:

$$\langle\langle c_{\beta \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{[\omega - \epsilon_\beta - U(1 - \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle)] V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} \langle\langle c_{\alpha \sigma}; c_{\alpha \sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega}{\left[ (\omega - \epsilon_\beta) (\omega - \epsilon_\beta - U) - [\omega - \epsilon_\beta - U(1 - \langle n_{\beta \bar{\sigma}} \rangle)] V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} \right]}. \quad (3.27)$$

Com essa expressão podemos escrever a Eq. (3.20) como:

$$\begin{aligned} \langle\langle c_{Sk\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \frac{V'}{\omega - \epsilon_k} \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \\ &\times \left\{ 1 + \frac{[\omega - \epsilon_\beta - U(1 - \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle)] V'^2 \sum \frac{1}{\omega - \epsilon_k}}{(\omega - \epsilon_\beta)(\omega - \epsilon_\beta - U) - [\omega - \epsilon_\beta - U(1 - \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle)] V'^2 \sum \frac{1}{\omega - \epsilon_k}} \right\}. \end{aligned} \quad (3.28)$$

Com as expressões (3.28) e (3.24) podemos reescrever a Eq. (3.18) como:

$$\langle\langle n_{\alpha\bar{\sigma}} c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{\langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle \Sigma_{\alpha\sigma}^{(el)}(\omega) \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega}{(\omega - \epsilon_\alpha - U)} + \frac{\langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle \Sigma_{\alpha\sigma}^{(ph)}(\omega) \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega}{(\omega - \epsilon_\alpha - U)}, \quad (3.29)$$

onde

$$\Sigma_{\alpha\sigma}^{(el)}(\omega) = V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} \left\{ 1 + \frac{V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k}}{\frac{(\omega - \epsilon_\beta)(\omega - \epsilon_\beta - U)}{[\omega - \epsilon_\beta - U(1 - \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle)]} - V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k}} \right\} \quad (3.30)$$

e

$$\Sigma_{\alpha\sigma}^{(ph)}(\omega) = \frac{\lambda^2 [\langle n_b \rangle + \langle n_{\beta\sigma} \rangle]}{\frac{(\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0)(\omega - \epsilon_\beta - U + \hbar\omega_0)}{[\omega - \epsilon_\beta + \hbar\omega_0 - U(1 - \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle)]} - V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k + \hbar\omega_0}}. \quad (3.31)$$

As expressões (3.30) e (3.31) correspondem às auto-energias devido às interações EE e EF, respectivamente, para o sítio  $\alpha$ . O primeiro termo na equação (3.30) é proveniente da interação direta entre o sítio  $\alpha$  e os reservatórios, enquanto que o segundo é devido à interação indireta entre os sítios  $\alpha$  e  $\beta$  por intermédio dos reservatórios. Utilizando as Eq. (3.24), (3.28) e (3.29) depois de algumas manipulações algébricas, podemos escrever finalmente:

$$\langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{\frac{(\omega - \epsilon_\alpha)(\omega - \epsilon_\alpha - U)}{[\omega - \epsilon_\alpha - U(1 - \langle n_{\alpha\bar{\sigma}} \rangle)]} - \left[ \Sigma_{\alpha\sigma}^{(el)}(\omega) + \Sigma_{\alpha\sigma}^{(ph)}(\omega) \right]}. \quad (3.32)$$

Procedendo de maneira análoga, obtemos uma expressão similar para a função de Green local para o sítio  $\beta$ , similar à função de Green para o sítio  $\alpha$ . Portanto podemos escrever de forma genérica,

$$\langle\langle c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{\frac{(\omega - \epsilon_i)(\omega - \epsilon_i - U)}{[\omega - \epsilon_i - U(1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle)]} - \left[ \Sigma_{i\sigma}^{(el)}(\omega) + \Sigma_{i\sigma}^{(ph)}(\omega) \right]}. \quad (3.33)$$



onde

$$\Sigma_{i\sigma}^{(el)}(\omega) = V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} \left\{ 1 + \frac{V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k}}{\frac{(\omega - \epsilon_j)(\omega - \epsilon_j - U)}{[\omega - \epsilon_\beta - U(1 - \langle n_{j\bar{\sigma}} \rangle)]} - V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k}} \right\}, \quad (3.34)$$

e  $\Sigma_{\alpha\sigma}^{(ph)}(\omega)$  está dada pela Eq. (3.31) e

$$\Sigma_{\beta\sigma}^{(ph)}(\omega) = \frac{\lambda^2 [\langle n_b \rangle + 1 - \langle n_{\alpha\sigma} \rangle]}{\frac{(\omega - \epsilon_\beta - \hbar\omega_0)(\omega - \epsilon_\alpha - U - \hbar\omega_0)}{[\omega - \epsilon_\alpha - \hbar\omega_0 - U(1 - \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle)]} - V'^2 \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k - \hbar\omega_0}}. \quad (3.35)$$

Na Eq. (3.34)  $i$  e  $j$  devem ser tais que se  $i = \alpha$  então  $j = \beta$  e vice-versa. Notemos que as auto-energias fonônicas (3.31) e (3.35) são ligeiramente assimétricas. Isto reflete o fato de o Hamiltoniano ser assimétrico com relação à permuta de  $\alpha$  por  $\beta$ . Notemos que na ausência da interação entre os elétrons localizados e os livres nos reservatórios e na ausência da interação EF, isto é, para  $\lambda = V = 0$ , a expressão acima fornece

$$\begin{aligned} \langle \langle c_{i\sigma}; c_{i\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega &= \frac{[\omega - \epsilon_i - U(1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle)]}{(\omega - \epsilon_i)(\omega - \epsilon_i - U)} \\ &= \frac{1 - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_i} + \frac{\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle}{\omega - \epsilon_i - U}, \end{aligned} \quad (3.36)$$

que é o resultado exato da aproximação atômica. Por outro lado, se fizermos apenas  $\lambda = 0$  obtemos a aproximação Hubbard I, que é equivalente a vestir com os reservatórios a função de Green obtida na aproximação atômica.

Observemos que as expressões para as funções de Green dependem das ocupações eletrônicas e fonônica. A carga  $\langle n_{i\sigma} \rangle$  é calculada por

$$\langle n_{i\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{i\sigma}(\omega) f(\omega) d\omega, \quad (3.37)$$

onde

$$\rho_{i\sigma}(\omega) = \frac{-1}{\pi} \text{Im}\{G_{ii}^\sigma(\omega)\}. \quad (3.38)$$

Note que a densidade de estados depende da carga e portanto a Eq. (3.37) é uma equação auto-consistente, que precisa ser calculada numericamente. Para sermos rigorosos, no que diz respeito à ocupação dos fônons, precisaríamos de calculá-la também via função de Green, fazendo o mesmo procedimento que fizemos com relação aos elétrons. No entanto, a fim de simplificar os cálculos auto-consistentes, já que estamos interessados no transporte eletrônico, consideraremos que os fônons são livres, isto é, eles não “enchergam” os elétrons,

de modo que a ocupação dos mesmos pode ser calculada pela expressão (A.15).

### 3.1.1

#### Cálculo da condutância

Uma expressão para a condutância  $G$  pode ser derivada do formalismo de Keldysh[80, 81, 82] e pode ser escrita como:

$$G = 4\pi^2 t^4 \rho_L(\omega) \rho_R(\omega) |\langle\langle c_{L\sigma}; c_{R\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega|^2 \Big|_{\omega=\epsilon_F}, \quad (3.39)$$

onde  $\rho_i(\omega)$  é a densidade de estados no sítio da extremidade da  $i$ -ésima cadeia linear semi-infinita (o  $i$ -ésimo reservatório). Aqui,  $\rho_i(\omega)$  é calculada como se a molécula estivesse desacoplada dos reservatórios. Finalmente,  $\langle\langle c_{L\sigma}; c_{R\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega$  é a função de Green que promove um elétron do reservatório  $L$  para o reservatório  $R$ . Ela pode ser escrita como

$$\langle\langle c_{L\sigma}; c_{R\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \sum_{kk'} \langle\langle c_{Lk\sigma}; c_{Rk'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega. \quad (3.40)$$

Em termos da base simétrica e anti-simétrica temos:

$$\begin{aligned} \langle\langle c_{L\sigma}; c_{R\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= \frac{1}{2} \sum_{kk'} \left[ \langle\langle c_{Sk\sigma}; c_{S'k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + \langle\langle c_{Sk\sigma}; c_{A'k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega - \langle\langle c_{Ak\sigma}; c_{S'k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right. \\ &\quad \left. - \langle\langle c_{Ak\sigma}; c_{A'k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right]. \end{aligned} \quad (3.41)$$

Como vimos, o reservatório antissimétrico está completamente desacoplado do resto do sistema, portanto as funções de Green que conectam os reservatórios simétrico e anti-simétrico devem ser nulas,  $\langle\langle c_{Sk\sigma}; c_{A'k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \langle\langle c_{Ak\sigma}; c_{S'k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = 0$ . Uma vez que elétrons no reservatório anti-simétrico não experimentam espalhamento devido às impurezas, o último termo da expressão acima deve ser não nulo apenas se  $k = k'$ . Entretanto, esse elemento diagonal se cancela com o outro elemento diagonal do primeiro termo, uma vez que nenhum deles é espalhado pela impureza. Portanto a função de Green acima pode ser escrita como:

$$\langle\langle c_{L\sigma}; c_{R\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{2} \sum_{kk'} \langle\langle c_{Sk\sigma}; c_{S'k'\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega; \quad (k \neq k'). \quad (3.42)$$

Novamente, usando as equações de movimento obtemos:

$$\begin{aligned} \langle\langle c_{L\sigma}; c_{R\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega &= V \sum_k \frac{1}{\omega - \epsilon_k} \left[ \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + \langle\langle c_{\alpha\sigma}; c_{\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega + \langle\langle c_{\beta\sigma}; c_{\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right. \\ &\quad \left. + \langle\langle c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle\rangle_\omega \right] V \sum_{k'} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}}. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Observemos que  $\sum_{k'} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}}$  é a função de Green dos reservatórios despidos com relação à molécula. Consideremos como reservatórios uma cadeia de átomos conectados entre si por acoplamentos  $t$ . Pode-se mostrar que para esse sistema a função de Green pode ser escrita como (o cálculo das funções de Green para a semi-cadeia está mostrado no apêndice.)

$$\sum_{k'} \frac{1}{\omega - \epsilon_{k'}} \equiv \tilde{g}(\omega) = \frac{\omega - \sqrt{\omega^2 - 4t^2}}{2t^2} \quad (3.44)$$

No que segue vamos estudar numericamente o efeito da interação EF na densidade de estados e na condutância do sistema.

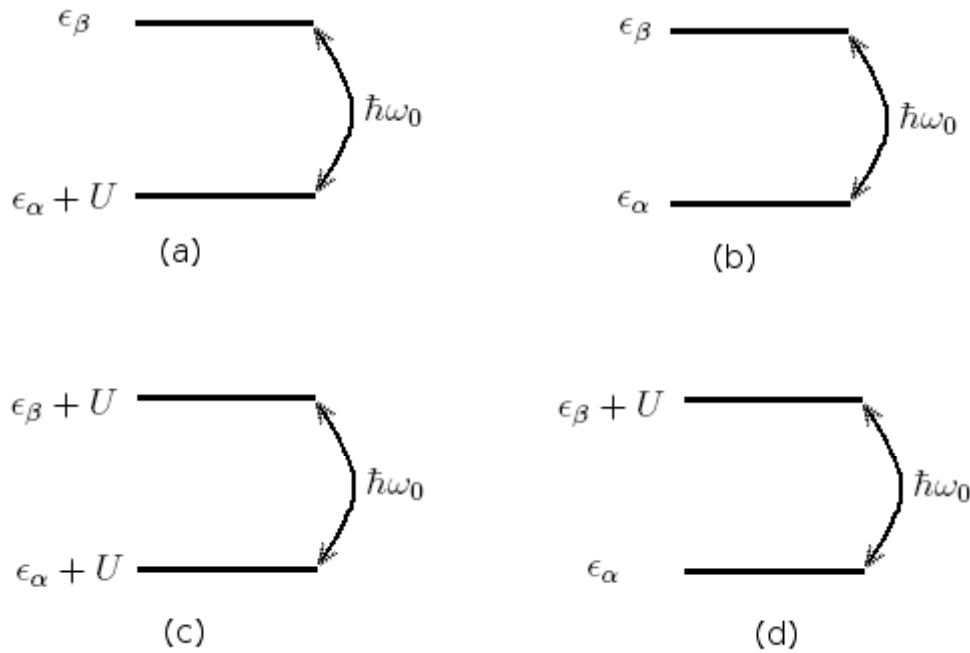
### 3.1.2 Ressonâncias

Uma maneira de analisar o efeito dos fônons no sistema é olhar o que acontece com os picos da DOS da molécula que é dado pela soma das DOS dos dois sítios atômicos.

$$\rho_{mol} = \rho_\alpha + \rho_\beta. \quad (3.45)$$

Pode-se notar que a DOS tem 4 picos principais, chamados picos de bloqueamento de Coulomb, localizados próximos a  $\epsilon_\alpha$ ,  $\epsilon_\alpha + U$ ,  $\epsilon_\beta$  e  $\epsilon_\beta + U$ . A interação EF dá origem a outros 4 picos localizados próximos a  $\epsilon_\alpha + \hbar\omega_0$ ,  $\epsilon_\alpha + U + \hbar\omega_0$ ,  $\epsilon_\beta - \hbar\omega_0$  e  $\epsilon_\beta + U - \hbar\omega_0$ . Os picos não se localizam exatamente nos pontos acima devido a um deslocamento produzido pela parte real das auto-energias. Existem também outros picos devidos à interação indireta entre os sítios. No entanto, esses picos são de quarta ordem em  $V$  e, portanto, muito menos importantes do que os anteriores. Esses picos podem ser mais pronunciados no caso dos sítios serem degenerados ( $\epsilon_\alpha = \epsilon_\beta$ ). Ainda assim, eles são menos importantes, como vamos mostrar nos cálculos numéricos.

O efeito da interação EF é essencialmente produzir um pico adicional nos sítios atômicos. Esses picos se tornam maiores quando dois estados se encontram em ressonância por intermédio dos fônons. Isso acontece quando o processo de absorção ou de emissão de um fônon ressonante, isto é, quando a



**Figura 3.2:** Esquemas representando as diversas ressonâncias e os níveis envolvidos. As figuras (a), (b,c) e (d) se referem às condições 3.46a, 3.46b e 3.46c respectivamente.

energia de um fônon coincide com a diferença de energia entre dois estados na molécula. Devido ao fato de a interação coulombiana ser igual nos dois sítios, as condições de ressonância se reduzem a três. Elas são:

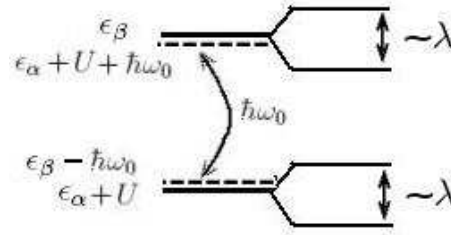
$$\hbar\omega_0 + U = \Delta\epsilon \quad (3.46a)$$

$$\hbar\omega_0 = \Delta\epsilon \quad (3.46b)$$

$$\hbar\omega_0 - U = \Delta\epsilon, \quad (3.46c)$$

onde  $\Delta\epsilon = \epsilon_\beta - \epsilon_\alpha$ . Na Fig.3.2 representamos esquematicamente as condições de ressonância.

Observemos que essas condições são independentes da carga no sistema. No nosso primeiro trabalho Ref. [4] havíamos feito uma aproximação tipo Hartree-Fock nas funções de Green com relação aos termos envolvendo a interação EF. Naquele trabalho as condições de ressonância dependiam da ocupação eletrônica em cada nível, o que é típico de uma aproximação Hartree-Fock. No presente cálculo, tratamos os termos na função de Green envolvendo a interação EF de maneira semelhante ao que se refere à interação EE, o que eliminou a dependência com a carga nas condições de ressonância. De fato, o tratamento que fizemos naquele trabalho fornece resultados bastante satisfatórios quando o sistema se encontra fora do regime de flutuação de



**Figura 3.3:** Esquema do desdobramento de Rabi referente à condição de ressonância 3.46a.

valência, isto é, quando os níveis estão bem abaixo ou bem acima do nível de Fermi e, portanto, a carga no sistema está bem definida<sup>3</sup>. Este foi justamente o regime no qual concentramos nosso estudo naquele trabalho.

Observemos que se  $U = 0$  as condições de ressonância se reduzem a apenas uma,  $\hbar\omega_0 = \Delta\epsilon$ , o que está em pleno acordo com as condições obtidas por Tasai e Eto na Ref. [63], onde eles estudaram um sistema formalmente similar ao nosso de 2 níveis mas não levaram em conta a interação Coulombiana. Nesse caso, um elétron pode ir de um nível para o outro desde que após a emissão ou absorção de fônons o mesmo tenha a energia necessária independente do estado de ocupação do nível final. No nosso caso, o elétron precisa de uma energia adicional  $U$  caso o nível final esteja ocupado por um elétron.

Quando o sistema está em ressonância os níveis desdobrados produzem dois picos na DOS que distam entre si de  $2\delta_\alpha$  e  $2\delta_\beta$ , onde

$$\delta_\alpha \approx \lambda\sqrt{\langle n_b \rangle + \langle n_\beta \rangle} \quad (3.47)$$

e

$$\delta_\beta \approx \lambda\sqrt{\langle n_b \rangle + 1 - \langle n_\alpha \rangle}. \quad (3.48)$$

Esses desdobramentos produzidos pela interação com outros campos chamamos de desdobramentos de Rabi, similares aos desdobramentos encontrados em sistemas ópticos[83]. A Fig. 3.3 mostra um esquema do desdobramento de Rabi referente à condição de ressonância da Eq. 3.46a. As demais ressonâncias podem ser esquematizadas de maneira semelhante. Notemos que essas distâncias dependem da carga eletrônica dos sítios. Vamos analisar isso com mais detalhe: Suponhamos que estamos à temperatura  $T = 0$ . Nesse caso  $\langle n_b \rangle = 0$ , logo  $\delta_\alpha \propto \sqrt{\langle n_\beta \rangle}$  e  $\delta_\beta \propto \sqrt{1 - \langle n_\alpha \rangle}$ . Note que mesmo que não haja fônons no sistema ( $\langle n_b \rangle = 0$ ) ainda existe uma contribuição da interação EF. Esta se

<sup>3</sup>O termo quer dizer que a carga é um número inteiro ou muito próximo de um inteiro.

deve a elétrons que inicialmente estando no nível  $\beta$  podem emitir um fônon e “saltar” para o nível  $\alpha$ , o que resultará num desdobramento do nível  $\epsilon_\alpha$  e  $\epsilon_\alpha + U$ . Note que, devido ao acoplamento com os reservatórios, o nível  $\epsilon_\beta$  tem um largura de modo que, mesmo estando um pouco acima do nível de Fermi ainda pode haver elétrons povoando esse nível. No entanto se  $\epsilon_\beta \gg \epsilon_F$  então  $\langle n_\beta \rangle \approx 0$  e a interação EF não pode se manifestar. Por outro lado, quando  $\epsilon_\alpha + U \ll \epsilon_F$ ,  $n_\alpha \rightarrow 1$ , e  $\delta_\beta \rightarrow 0$ , aniquilando o defeito da interação EF. Isto reflete o fato de que um elétron residindo no nível  $\beta$  não pode emitir fônons já que de acordo com o princípio de Pauli ele requer um nível final disponível.

Como estamos trabalhando com dois sítios atômicos com um nível cada, a diferença de energia  $\Delta\epsilon$  dos dois níveis pode ser controlada independentemente através de potenciais de porta independentes. Com isso podemos estudar com detalhe todas as ressonâncias.

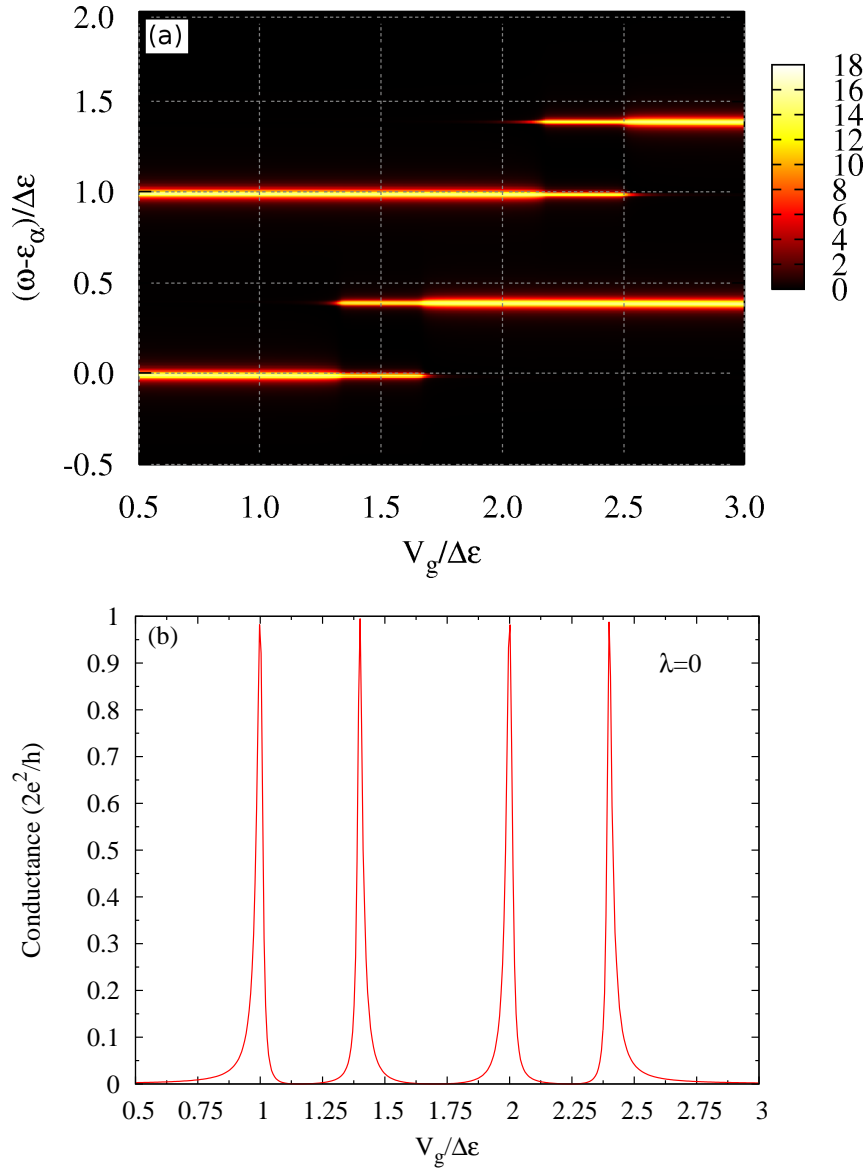
### 3.2

#### Resultados numéricos

A função de Green autoconsistente (Eq. 3.36) é necessária para determinar a DOS, (Eq.3.38), e a condutância é calculada numericamente usando a Eq. 3.39. Por conveniência, a energia de Fermi será colocada em zero ( $\epsilon_F = 0$ ). No que segue, todas as quantidades físicas serão dadas em unidades de  $\Delta\epsilon$ . Os níveis  $\epsilon_\alpha^0$  e  $\epsilon_\beta^0$  são colocados em 1.0 e 2.0 respectivamente (por cima de  $\epsilon_F$ ). O efeito do aumento no potencial de porta  $V_g$  é deslocar esses níveis em direção ao nível de Fermi. Os valores dos parâmetros utilizados aqui estão normalizados e foram escolhidos de modo que o desdobramento de Rabi esteja amplificado. Entretanto, a física do problema não depende crucialmente desses valores, o importante é o sistema estar em ressonância.

Consideremos primeiramente os resultados para o sistema na ausência da interação elétron-fônon ( $U \neq 0$ ;  $\lambda = 0$ ). A figura 3.4 mostra os resultados para a DOS (a) e a condutância (b). para valores de  $U = 0.4$  e  $T = 0.0025$ . Note que a condutância apresenta um série de picos localizados nos valores de energia próximos a  $\epsilon_\alpha$ ,  $\epsilon_\alpha + U$ ,  $\epsilon_\beta$  e  $\epsilon_\beta + U$ . Os pequenos afastamentos desses picos se devem à pequena parte real das auto-energias eletrônicas, como discutido acima. Esses são os bem conhecidos picos de bloqueamento de Coulomb que aparecem sempre que um dos níveis encontra-se em ressonância com o nível de Fermi, produzindo um canal por onde elétrons podem atravessar o sistema. Os respectivos níveis estão mostrados no gráfico 3.4a. Nesse gráfico o eixo vertical foi reescalado de modo que os níveis apareçam sempre localizados nas suas posições originais, o que equivale a fixar os níveis e variar o nível de Fermi.

A figura 3.5 mostra a DOS como função do potencial de porta  $V_g$  e



**Figura 3.4:** a) Demonstração colorida da densidade de estados como função da energia (eixo vertical) e da posição do potencial de porta  $V_g$  (eixo horizontal). b) Condutância como função de  $\epsilon_\beta$ . Em unidades de  $\Delta\epsilon$  os parâmetros são  $\hbar\omega_0 = 1.0$ ,  $U = 0.40$  e  $\lambda = 0$  (sem interação elétron-fônon).

da energia  $\omega$  na presença da interação elétron-fônon. Os diferentes gráficos correspondem a diferentes valores da energia dos fônons  $\hbar\omega_0$ . Em todos os casos as interações elétron-elétron e elétron-fônon são  $U = 0.4$  e  $\lambda = 0.2$ , respectivamente, e a temperatura  $T = 0.0025$ . Os valores da energia (eixo vertical) em todos os gráficos estão deslocados de  $\epsilon_\alpha$  de modo a facilitar a comparação entre os diferentes regimes. Os valores das energias dos fônons ( $\hbar\omega_0 = 0.6; 1.0; 1.6$ ) foram escolhidos a fim de coincidir com as condições de ressonâncias dadas pelas Eqs. (3.46a), (3.46b) e (3.46c), respectivamente.

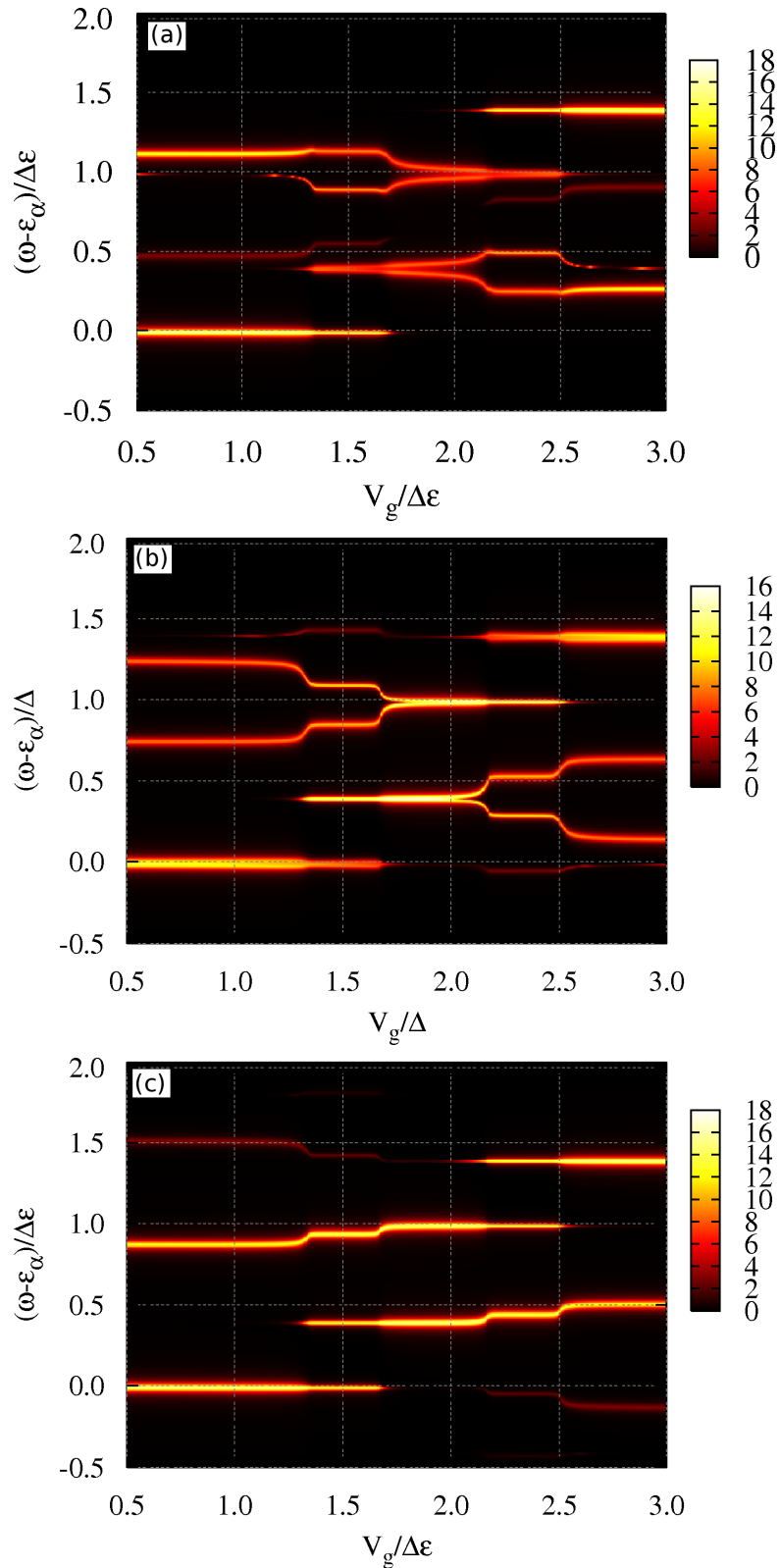
Dessa figura podemos observar que na primeira condição de ressonância ( $\hbar\omega_0 = 0.6$ ) os picos correspondentes a  $\epsilon_\alpha + U$  e  $\epsilon_\beta$  estão desdobrados. Os desdobramentos para o nível  $\epsilon_\alpha + U$  é  $\approx 2\delta_\alpha$  para um potencial de porta  $V_g \approx 1.4$ , enquanto que o desdobramento do nível  $\epsilon_\beta$  é  $\approx 2\delta_\beta$  para  $V_g \approx 2.0$ . Para esses valores de potencial de porta os níveis em  $\epsilon_\alpha + U$  e  $\epsilon_\beta$  estão localizados sobre o nível de Fermi,  $\epsilon_F$ . Os desdobramentos são claramente manifestados na condutância como função do potencial de porta  $V_g$  (veja Fig. 3.6a).

No caso da segunda condição de ressonância,  $\hbar\omega_0 = 1.0$ , existem dois pares de níveis envolvidos  $\epsilon_\alpha$ ,  $\epsilon_\beta$ ,  $\epsilon_\alpha + U$  e  $\epsilon_\beta + U$ . Uma análise das Eqs. (3.30), (3.34) e (3.35) mostra que quando o nível  $\epsilon_\alpha$  coincide com  $\epsilon_F$  o desdobramento  $\approx 2\delta_\alpha$  se torna pequeno. Isso pode ser entendido em termos da ocupação eletrônica do nível  $\epsilon_\beta$ , que nessas condições permanece aproximadamente zero (fica claro quando verificamos que a  $\text{Re}\Sigma_\alpha$  se aproxima de zero). Uma análise similar revela que quando o nível  $\epsilon_\beta$  cruza  $\epsilon_F$  o desdobramento  $2\delta_\beta$  também é pequeno, uma vez que  $\text{Re}\Sigma_\beta \approx 0$ . Isto é uma consequência do nível  $\epsilon_\alpha$  e  $\epsilon_\alpha + U$  estarem muito abaixo de  $\epsilon_F$ , ( $n_\alpha \approx 1$ ). O efeito dessas condições sobre a condutância é menos importante do que no caso anterior. Finalmente, para a última condição de ressonância,  $\hbar\omega_0 = 1.4$ , os níveis envolvidos são  $\epsilon_\alpha$  e  $\epsilon_\beta + U$ . Esses níveis estão consideravelmente afastados um do outro, uma vez que a separação mútua entre eles é da ordem de  $\Delta\epsilon + U$ . Como consequência o desdobramento na DOS é praticamente nulo. Note que para as duas últimas condições de ressonância o desdobramento de Rabi é menos importante. A razão é que para grandes valores de  $\hbar\omega_0$  os níveis originais participantes nos processos fonônicos ficam distantes entre si, diminuindo  $\delta_\alpha$  e  $\delta_\beta$ . Isso pode visto nas respectivas figuras para a condutância, onde o desdobramento remanescente é minúsculo.

Na Ref. [4] estudamos o caso de interação coulombiana fraca,  $U < \Delta\epsilon$ , como é o caso da primeira condição de ressonância. As funções de Green que utilizamos naquele trabalho foram obtidas por uma aproximação

$$U \langle \langle b^\dagger n_{\beta\bar{\sigma}} c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \approx U \langle n_{\beta\bar{\sigma}} \rangle \langle \langle b^\dagger c_{\beta\sigma}; c_{\alpha\sigma}^\dagger \rangle \rangle_\omega \quad (3.49)$$





**Figura 3.5:** Demonstração colorida da densidade de estados como função da energia (eixo vertical) e do potencial de porta  $V_g$  (eixo horizontal). Em unidades de  $\Delta\epsilon$  os parâmetros são:  $\hbar\omega_0 = 0.60$  (a),  $\hbar\omega_0 = 1.00$  (b) e  $\hbar\omega_0 = 1.40$  (c).  $U = 0.40$ ,  $\lambda = 0.2$  e  $T = 0.0025$  para todas as figuras. No eixo vertical os valores estão deslocados por  $\epsilon_\alpha$  de modo que o nível  $\epsilon_\alpha$  apareça sempre em zero.

na Eq. 3.19, obtendo as funções de Green

$$G_{ii}(\omega) = \frac{1}{\frac{(\omega - \epsilon_i)(\epsilon - \epsilon_i - U)}{\omega - \epsilon_i - U(1 - \langle n_i \rangle)} - \frac{\Sigma_i(\omega)(\omega - \epsilon_\alpha - U)}{\epsilon - \epsilon_i - U(1 - \langle n_i \rangle)} - i\Gamma(\omega)}, \quad (3.50)$$

com as auto-energia definidas por

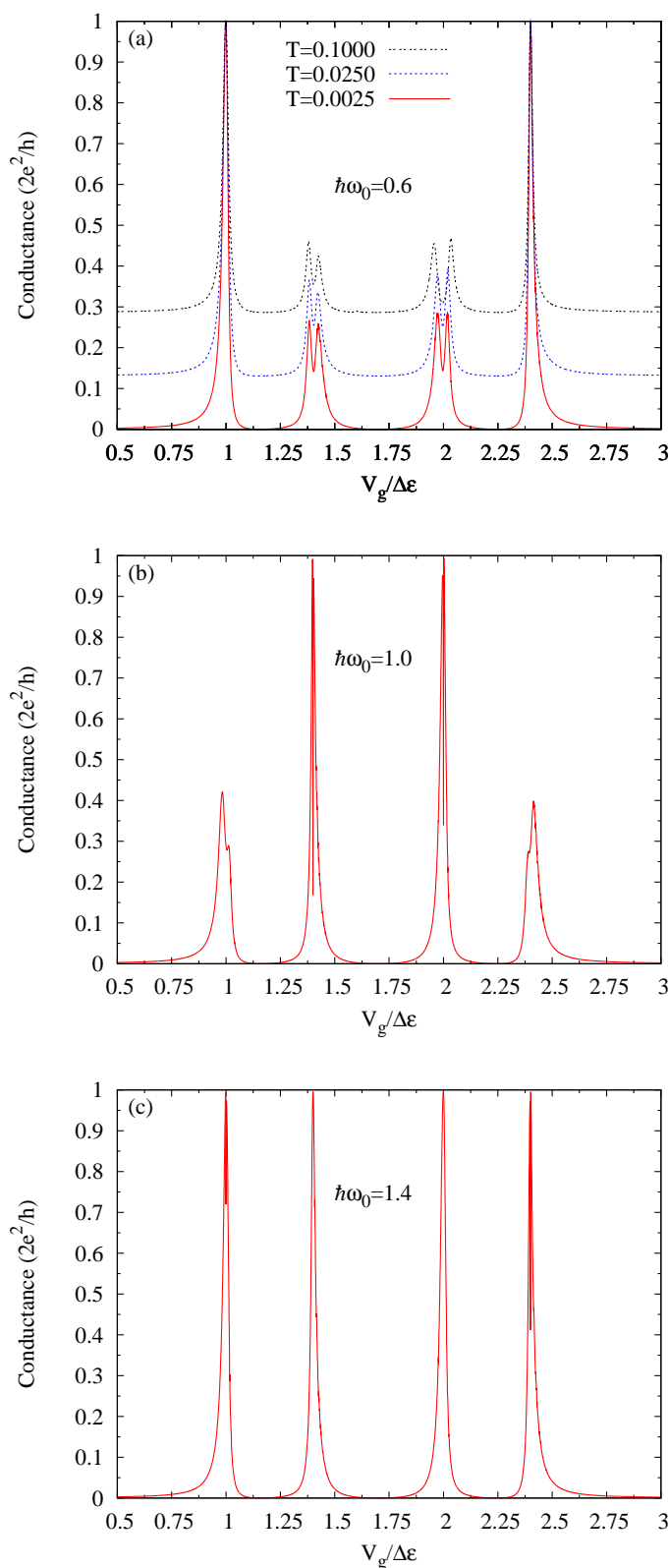
$$\Sigma_\alpha(\omega) = \frac{\lambda^2 [\langle b^\dagger b \rangle + \langle n_\beta \rangle]}{\omega - \epsilon_\beta - U\langle n_\beta \rangle + \hbar\omega_0 + i\Gamma(\omega + \hbar\omega_0)} \quad (3.51)$$

$$\Sigma_\beta(\omega) = \frac{\lambda^2 [\langle b^\dagger b \rangle + 1 - \langle n_\alpha \rangle]}{\omega - \epsilon_\alpha - U\langle n_\alpha \rangle - \hbar\omega_0 + i\Gamma(\omega - \hbar\omega_0)}. \quad (3.52)$$

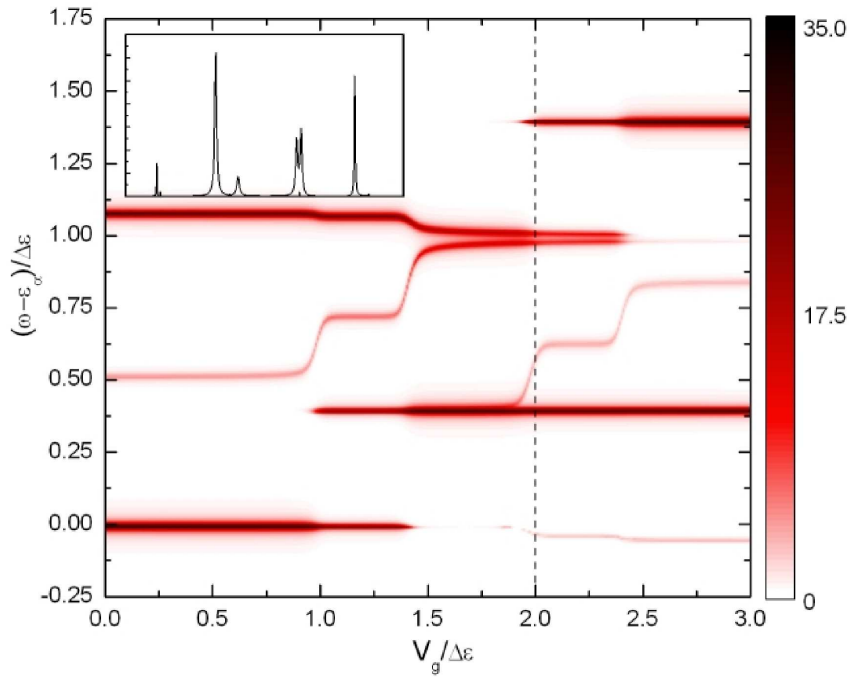
Essa aproximação pode ser aplicada ao caso de  $U \sim \lambda$  de modo que  $\lambda U \sim \lambda^2$ , que foi o regime estudado naquele trabalho. No entanto podemos observar que o denominador das auto-energias dependem das ocupações eletrônicas, o que implica que as posições dos picos na DOS devem depender fortemente dessas ocupações. A densidade de estados nessa aproximação está mostrada na figura 3.7 para os mesmos valores dos parâmetros da figura 3.5. Note que a figura apresenta uma forte dependência na posição dos picos da densidade de estados com a ocupação eletrônica (controlada pelo potencial de porta), veja as estruturas de degraus na densidade de estados na figura 3.7. Cada degrau na posição dos picos corresponde à entrada de um elétron na molécula. Do mesmo modo, as condições de ressonância também dependem da ocupação, o que está refletido no fato de haver apenas um desdobramento de Rabi na Fig.3.7 (compare com a figura 3.5).

No presente cálculo, estudamos também a dependência desses resultados com a temperatura. A figura 3.6a mostra a condutância em função do potencial de porta para três diferentes temperaturas  $T = 0.0025$ ,  $T = 0.025$  e  $T = 0.1$ . Observa-se uma dependência fraca com a temperatura, refletindo o fato de que as condições de ressonância encontradas são independentes das ocupações eletrônicas. A fraca dependência se deve à dependência de  $\delta_\alpha$  e  $\delta_\beta$  com as ocupações eletrônicas, provocando o deslocamento de nível dependente das ocupações através da parte real das auto-energias. A carga dos níveis são mostradas para os três valores da temperatura acima na figura 3.8.

A fim de que o sistema passe por todas as condições de ressonância podemos fixar  $\hbar\omega_0$  e  $U$  e controlar o espaçamento energético  $\Delta\epsilon$ , aplicando um potencial de porta a apenas um dos níveis localizados. Na figura 3.9 mostramos uma representação colorida da densidade de estados em função da energia.

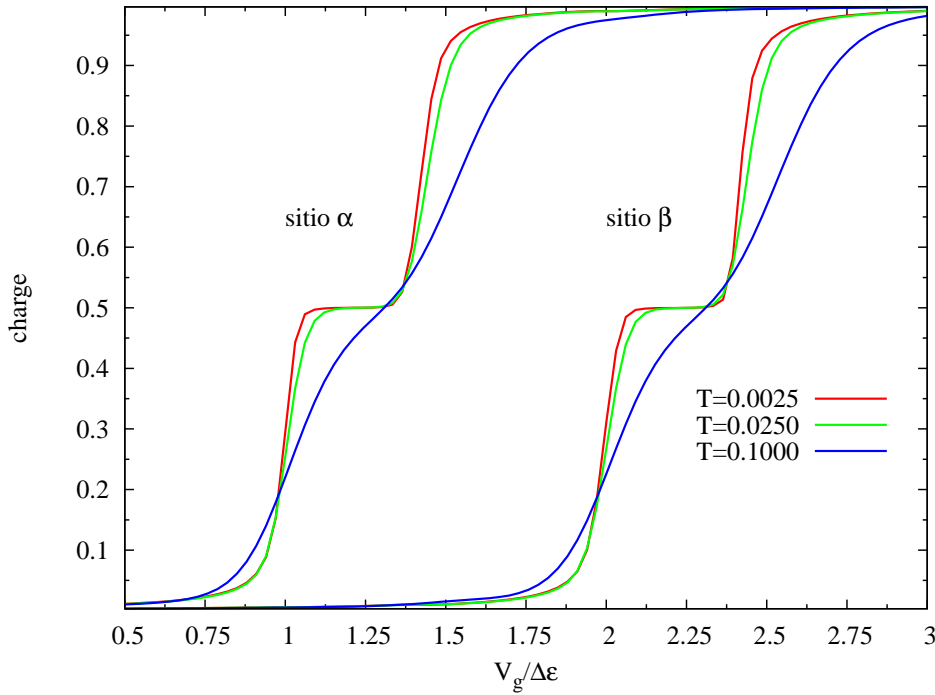


**Figura 3.6:** Condutância em função do potencial de porta  $V_g$ . Em unidades de  $\Delta\epsilon$  os parâmetros são:  $\hbar\omega_0 = 0.60$  (a),  $\hbar\omega_0 = 1.00$  (b) e  $\hbar\omega_0 = 1.40$  (c).  $U = 0.40$  e  $T = 0.0025$  para as figuras b e c. Na fig. (a) as curvas para as diversas temperaturas se encontram deslocadas no eixo vertical, por questão de clareza no gráfico..



**Figura 3.7:** Densidade de estados em função da energia do potencial de porta  $V_g$ . Resultado obtido na aproximação feita na ref. [4]. Em unidades de  $\Delta\epsilon$  os parâmetros são:  $\hbar\omega_0 = 0.60$ ,  $U = 0.40$  e  $T = 0.0025$ . No eixo vertical os valores estão deslocados por  $\epsilon_\alpha$  de modo que o nível  $\alpha$  apareça sempre em zero (mesmos parâmetros da figura 3.5a).

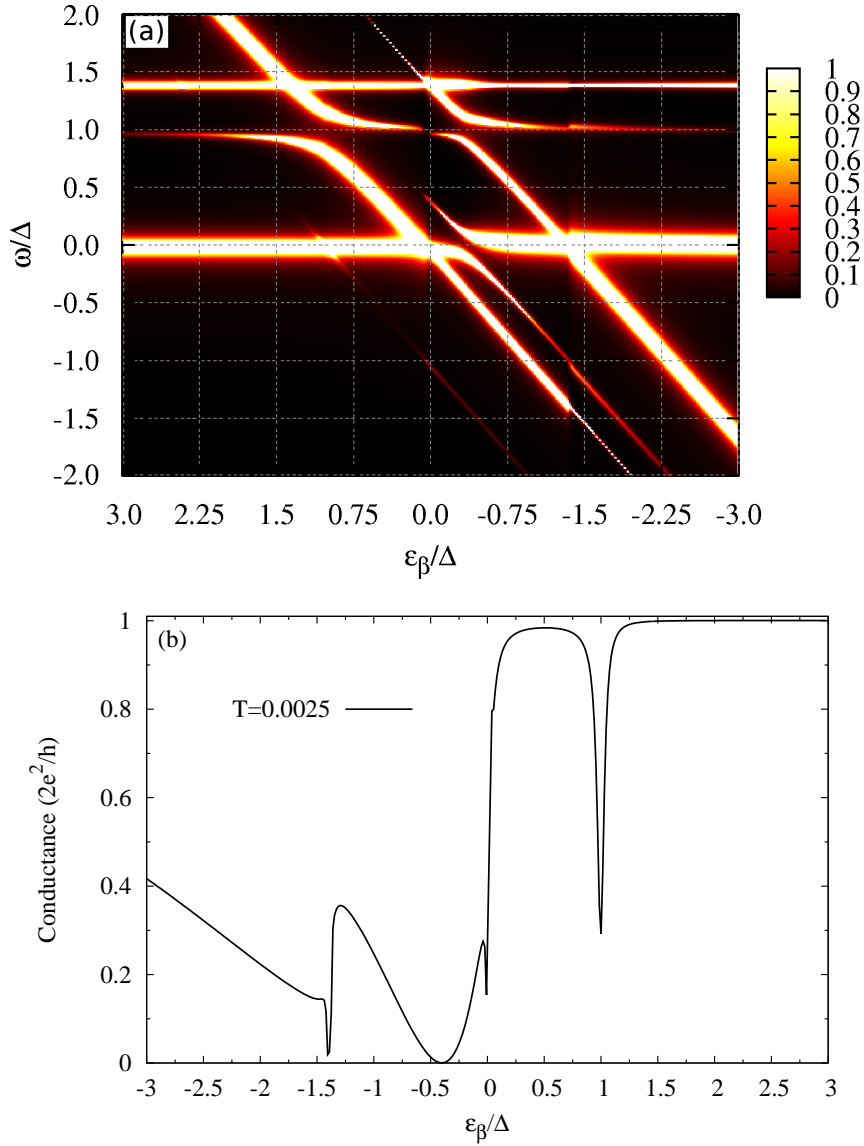
Nesse gráfico  $\epsilon_\alpha$  é fixo no nível de Fermi  $\epsilon_F$  e  $\epsilon_\beta$  é deslocado de cima para baixo de  $\epsilon_F$  à medida em que aumenta  $V_g$ . Uma vez que aqui o espaçamento energético  $\Delta\epsilon$  não permanece constante tomamos  $\Delta = D/8$  como unidade de energia, onde  $D$  é a largura da banda de condução. Analizemos em detalhe a figura. Seguindo uma linha vertical, digamos  $\epsilon_\beta = 2.25\Delta$ , os picos são  $\epsilon_\alpha$ ,  $\epsilon_\alpha + \hbar\omega_0$  e  $\epsilon_\alpha + U$ , respectivamente. Existe mais um pico  $\epsilon_\alpha + U + \hbar\omega_0$  que está fora do limite do eixo vertical. Note que tanto  $\epsilon_\alpha$  quanto  $\epsilon_\alpha + U$  aparecem uma vez que o sítio  $\alpha$  está no regime de valência intermediária. Agora, seguindo uma linha horizontal, digamos  $\omega = -\Delta$ , encontramos os picos correspondentes aos níveis  $\epsilon_\beta - \hbar\omega_0$ ,  $\epsilon_\beta$ ,  $\epsilon_\beta + U - \hbar\omega_0$  e  $\epsilon_\beta + U$ , respectivamente. Pode-se notar anti-cruzamentos de níveis sempre que um dos níveis envolve a energia de um fônon (réplicas de fônon), e cruzamentos quando os níveis são puramente eletrônicos. Os anti-cruzamentos refletem uma interação direta entre os níveis eletrônicos mediada por fônons. Os cruzamentos aparecem porque os níveis interagem indiretamente através dos reservatórios, uma interação que depende da energia. Na figura 3.9b mostramos a condutância do sistema. Note o surgimento de anti-ressonâncias na condutância sempre que um cruzamento ou um anti-cruzamento coincide com o nível de Fermi. As anti-ressonâncias localizadas



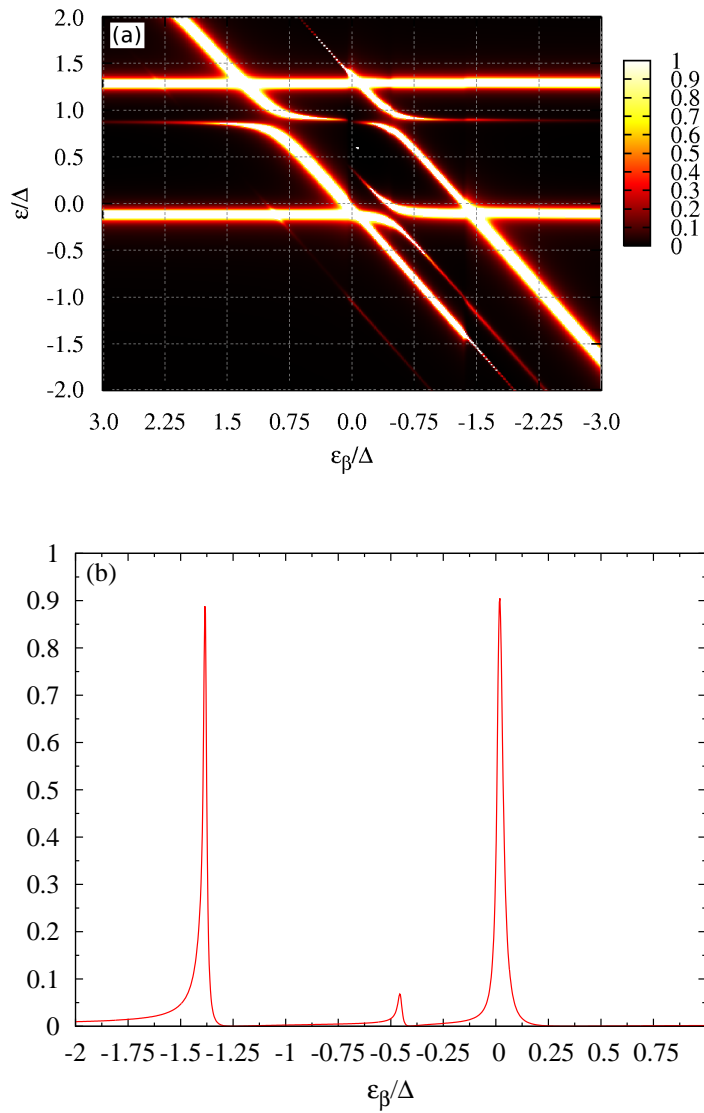
**Figura 3.8:** Carga em função do potencial de porta  $V_g$  para diversas temperaturas. Em unidades de  $\Delta\epsilon$  os parâmetros são:  $\hbar\omega_0 = 0.60$ ,  $U = 0.40$ .

próximas a 1 e  $-0.4$  são devidas aos anti-cruzamentos na DOS discutidos acima. Elas resultam da ausência de estados no nível de Fermi. Por outro lado os valores próximos a  $-1.4$  e  $0$  são devidos aos cruzamentos. Nesse caso embora haja estados no nível de Fermi a condutância diminui, como consequência dos efeitos de interferência de elétrons que viajam através de ambos os ramos do circuito. A figura 3.10 mostra um gráfico similar ao anterior. Nesse caso o nível  $\epsilon_\alpha$  se encontra ligeiramente deslocado para baixo do nível de Fermi (veja Fig. 3.10a) de modo que não contribui para a condutância. À medida que aplicamos o potencial de porta para variar  $\epsilon_\beta$  observamos uma estrutura constituída de três picos. Dois deles, localizados próximo a  $\epsilon_\beta = 0$  e  $\epsilon_\beta = -1.4\Delta$  são os picos de bloqueamento de Coulomb e não são afetados pela interação EF. O efeito dessa interação no entanto se manifesta no pico adicional próximo a  $\epsilon_\beta = -0.5\Delta$ , que é o pico assistido por fônons. Esse pico é devido ao anti-cruzamento dos níveis  $\epsilon_\alpha$  e  $\epsilon_\beta + U - \hbar\omega_0$  e abre um canal para o transporte de elétrons.

Em resumo, estudamos com detalhe um modelo de molécula diatômica na presença de interação EE e EF. Através do estudo das funções de Green do sistema no regime de bloqueamento de Coulomb, apresentamos uma descrição detalhada do fenômeno de tunelamento assistido por Rabi. Obtivemos com isso condições de ressonância bem definidas para o sistema. A análise detalhada das



**Figura 3.9:** a) Demonstração colorida da densidade de estados em função da energia (eixo vertical) e da posição do nível  $\beta$  (eixo horizontal). b) Condutância em função de  $\epsilon_\beta$ . Em unidades de  $\Delta = D/8$  os parâmetros são  $\hbar\omega_0 = 1.0$ ,  $U = 0.40$  e  $U = 1.4$ .



**Figura 3.10:** a) Representação colorida da densidade de estados em função da energia (eixo vertical) e da posição do nível  $\beta$  (eixo horizontal). b) Condutância como função de  $\epsilon_\beta$ . Os parâmetros são os mesmos da figura anterior. Neste caso o nível  $\epsilon_\alpha$  está um pouco abaixo do nível de Fermi.

diversas condições de ressonância e regimes de interação mostra que o regime de interação mais importante para o sistema é o de interação EE fraca ( $U < \Delta\epsilon$ ), uma vez que a interação EF se manifesta com mais importância quando os níveis eletrônicos envolvidos na emissão e absorção de fônons estão próximos. Esses resultados reforçam ainda mais a riqueza da física envolvida no fenômeno assistido por Rabi, que acreditamos ser acessível em experimentos. O fato de as condições de ressonância serem independentes da temperatura é uma boa notícia, uma vez que as características de um sistema real permanece por uma larga faixa de temperatura, no que diz respeito ao tunelamento assistido por Rabi.