



Facultad de Matemática,  
Astronomía, Física y  
Computación



Universidad  
Nacional  
de Córdoba

# Nanodispositivos basados en efectos cuánticos: Esquemas inspirados en bombeo y motores cuánticos

por

**Federico Daniel Ribetto**

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación  
como parte de los requerimientos para la obtención del grado de

**Doctor en Física**

de la

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA

Julio 2023

**Director:** Dr. Raúl A. Bustos Marún  
**Codirector:** Dr. Hernán L. Calvo

**Tribunal Especial:**

**Titulares:** Dra. Ana P. Majtey (FaMAF-UNC)  
Dr. Federico M. Pont (FaMAF-UNC)  
Dr. Alejandro M. Lobos (FCEN-UNCuyo)

**Suplentes:** Dr. Lisandro Buljubasich (FaMAF-UNC)  
Dr. Gonzalo A. Álvarez (CAB-CNEA)



Nanodispositivos basados en efectos cuánticos: Esquemas inspirados en bombeo y motores cuánticos © 2023 por  
Federico Daniel Ribetto se distribuye bajo una licencia [Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 4.0  
International](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).



# Resumen

*“[...] What are the possibilities of small but movable machines? They may or may not be useful, but they surely would be fun to make.”*

– Richard P. Feynman (1959)

La ciencia y la tecnología en la nanoescala han capturado la atención de la comunidad científica, destacándose un creciente interés en nanomáquinas como bombas y motores cuánticos. En esta tesis, realizamos un estudio exhaustivo de estos nanodispositivos teniendo en cuenta dos regímenes de transporte electrónico antagónicos y diferentes tipos de sistemas base.

A pesar de la gran variedad de resultados motivadores encontrados en lo que respecta a estos dispositivos, el régimen de interacciones Coulombianas fuertes no ha sido del todo explorado para el diseño de motores cuánticos. Tomando esto como motivación, en el Capítulo 2 de esta tesis investigamos el desarrollo de nanomotores basados en puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés) débilmente acoplados a reservorios de electrones y dentro del régimen de bloqueo de Coulomb. Utilizando teoría diagramática en tiempo real calculamos la corriente electrónica, las fuerzas inducidas por corriente (FICs) y los coeficientes de fricción, entre otros observables. Los resultados obtenidos fueron ilustrados en un nanomotor basado en un punto cuántico doble (DQD, por sus siglas en inglés) acoplado capacitivamente a un rotor de cargas giratorias. También analizamos la dinámica y el rendimiento del motor en función del voltaje aplicado y de la fuerza externa aplicada sobre el mismo, para diferentes trayectorias en el diagrama de estabilidad de carga.

Posteriormente, estudiamos el rol de las coherencias cuánticas en bombas y motores cuánticos. En esta segunda etapa, tema central del Capítulo 3, tomamos nuevamente como sistema de estudio al DQD antes descrito, pero ahora teniendo en cuenta un régimen de parámetros donde el transporte genera coherencias que sobreviven en escalas comparables al tiempo de permanencia de las partículas en el DQD. Con esta idea en mente, investigamos el funcionamiento de estos motores en función de diferencias de voltaje y/o gradientes de temperatura, y su conexión con el bombeo cuántico de carga y calor. Además, describimos situaciones donde el funcionamiento del motor es directamente inducido por las coherencias, evaluando su eficiencia en términos de modelos simplificados de decoherencia.

Hasta aquí, solo tuvimos en cuenta el régimen de electrones fuertemente interactuantes. Con el objetivo de extender el estudio de nanodispositivos al caso de sistemas abiertos donde las interacciones entre electrones pueden ser despreciadas, en las siguientes etapas de trabajo se abordó el régimen de electrones no interactuantes (también conocido como régimen balístico) mediante el formalismo de funciones de Green de no-equilibrio (NEGFs, por sus siglas en inglés). Como primer caso de estudio, en el Capítulo 4, investigamos el rol de las FICs en motores moleculares Brownianos (MMBs). Estos sistemas pueden consistir de moléculas asimétricas individuales adsorbidas a un sustrato, las cuales requieren de un acople con una fuente externa de energía para poder girar sobre un dado eje. Esta energía puede ser provista por el paso de un flujo de electrones proveniente de la punta de un microscopio de efecto túnel, dispositivo que puede ser utilizado en simultáneo para observar las rotaciones. Dado que hay corrientes eléctricas involucradas y, teniendo en cuenta que estas pueden inducir fuerzas no conservativas en sistemas nanométricos, las FICs pueden tener un papel fundamental en el funcionamiento de un MMB. Para estimar el rol de las FICs, estudiamos un modelo Hamiltoniano mínimo cuyos parámetros fueron ajustados para reproducir la variación de

la corriente eléctrica en función de la posición del motor. Con este modelo calculamos las corrientes eléctricas, las fuerzas y el trabajo mecánico mediante el formalismo de NEGFs en la aproximación adiabática. Los resultados obtenidos indican que, si bien la contribución no conservativa de las FICs es pequeña, estas producen una distorsión importante tanto en la direccionalidad del motor como en la distribución de sus rotaciones. Así, la inclusión de FICs en el modelado de MMBs impulsados por corrientes resulta fundamental para una completa descripción del fenómeno.

Finalmente, en el Capítulo 5, estudiamos corrientes de bombeo cuántico inducidas por vibraciones en nanocintas de grafeno (NCGs) dentro del régimen balístico. Las NCGs suspendidas tienen diversas aplicaciones como sensores ultrasensibles de masa, fuerza y carga. Sin embargo, diversos fenómenos pueden inducir corrientes alternas que resultan adversas para este fin. Por ejemplo, a temperatura ambiente, las NCGs están en constante movimiento dando lugar a oscilaciones medibles de la corriente eléctrica. Para investigar la generación de corrientes eléctricas inducidas por vibraciones, adoptamos un enfoque cuántico con el fin de analizar las contribuciones a la corriente debidas al bombeo cuántico adiabático surgido de la variación de parámetros de las NCGs. Si bien el valor promedio de esta corriente inducida es nulo, la misma puede contribuir de manera instantánea a la corriente total y, por ende, al ruido en la misma. Más específicamente, estudiamos las contribuciones de los modos vibracionales de más baja frecuencia de una NCG suspendida. Para ello, adaptamos la teoría del bombeo cuántico adiabático al caso genérico de oscilaciones de modos normales vibracionales. Esto requiere del conocimiento de la matriz de dispersión del sistema, la cual fue obtenida a partir de un modelo tight-binding resuelto numéricamente mediante el paquete Kwant. Los resultados obtenidos indican que el modelo teórico-numérico propuesto se pudo implementar correctamente para estudiar el bombeo cuántico adiabático en NCGs. Nuestras estimaciones revelan que, aunque las corrientes inducidas por excitaciones térmicas vibracionales son pequeñas, en ciertos experimentos podrían generar interferencias en las mediciones de corriente eléctrica.

**Palabras claves:** Transporte electrónico. Motores cuánticos. Bombas cuánticas. Fuerzas inducidas por corriente. Puntos cuánticos. Motores moleculares. Nanocintas de grafeno. Bloqueo de Coulomb. Régimen balístico. Dinámica de Langevin.

# Abstract

Science and technology at the nanoscale have garnered significant attention within the scientific community, particularly in the realm of nanomachines like quantum pumps and motors. In this thesis, we carry out a comprehensive study of these nanodevices taking into account two antagonistic electronic transport regimes and different types of base systems.

Despite the broad variety of stimulating results found, the regime of strong Coulomb interactions has not been fully explored for this application. With this in mind, Chapter 2 of this thesis focuses on investigating nanomotors constructed from quantum dots (QDs) weakly coupled to electronic reservoirs, operating within the Coulomb blockade regime. Employing real-time diagrammatic theory, we compute various observables such as electronic current, current-induced forces (CIFs), and friction coefficients. The obtained results are illustrated with a nanomotor consisting of a double quantum dot capacitively coupled to rotating charges. We analyze the dynamics and performance of the motor as a function of the applied voltage and loading force for trajectories encircling different triple points in the charge stability diagram.

Following this, we study the role of quantum coherences in quantum pumps and motors. This constitutes the central focus of Chapter 3. In this second stage, we once again take the DQD described above as our study system. However, we now consider a parameter regime wherein transport induces coherences that survive on scales comparable to the residence time of the particles in the DQD. With this concept in mind, we explore the operation of these motors as a function of voltage biases and/or temperature gradients, and their connection with quantum pumping of charge and heat. Furthermore, we describe situations where motor operation is directly induced by coherences, evaluating their efficiency in terms of simplified decoherence models.

Up to this point far, our focus has been primarily on the regime of strongly interacting electrons. With the aim of extending the study of nanodevices to the case of open systems where interactions between electrons can be neglected, in the following stages of work the regime of non-interacting electrons (also known as the ballistic regime) was addressed through the formalism of non-equilibrium Green functions (NEGFs). As an initial case study in Chapter 4, we investigate the role CIFs in Brownian molecular motors (BMMs). These systems typically involve individual asymmetric molecules adsorbed to a substrate, which require coupling with an external energy source in order to rotate about a given axis. This energy is often supplied by the flow of electrons from the tip of a scanning tunneling microscope, a device capable of simultaneously observing these rotations. Given the involvement of electrical currents and, taking into account that these can induce non-conservative forces in nanometric systems, CIFs are crucial in the operation of BMMs. To assess the impact of CIFs, we studied a minimal Hamiltonian model whose parameters were adjusted to replicate the variation of electric current as a function of motor position. Using this model, we computed electric currents, forces, and mechanical work employing the NEGFs formalism within the adiabatic approximation. The results obtained reveal that although the non-conservative contribution of CIFs is minor, they notably distort both the directionality of the motor and the distribution of its rotations. Consequently, incorporating CIFs into the modeling of current-driven BMMs is essential for a comprehensive understanding of the phenomenon.

Finally, in Chapter 5, we investigate vibration-induced quantum pump currents in graphene nanoribbons (GNRs) operating within the ballistic regime. Suspended GNRs find utility in various applications such as highly sensitive mass, force, and charge sensors. However, several phenomena may give rise to alternating

currents that are adverse for this purposes. For instance, GNRs exhibit constant motion at room temperature, leading to observable oscillations in the electric current. To explore the generation of vibration-induced electric currents, we employ a quantum approach to analyze the contributions resulting from adiabatic quantum pumping, which emerges from variations in GNR parameters. Despite the average value of this induced current being zero, it can instantaneously affect the total current and consequently introduce noise. Specifically, we examine the contributions of lower frequency vibrational modes of suspended GNRs. To achieve this, we adapt the theory of adiabatic quantum pumping to encompass oscillations of vibrational normal modes. This adaptation requires knowledge of the system's dispersion matrix, obtained from a numerically solved tight-binding model using the Kwant package. The results suggest that the proposed theoretical-numerical model can effectively study adiabatic quantum pumping in GNRs. Our estimations indicate that although currents induced by thermal vibrational excitations are minimal, they could potentially interfere with electrical current measurements in certain experiments.

**Keywords:** Electronic transport. Quantum motors. Quantum pumps. Current induced forces. Quantum dots. Molecular motors. Graphene nanoribbons. Coulomb blockade. Ballistic regime. Langevin dynamics.

# Agradecimientos

A la Universidad Pública y Gratuita, en particular a la Universidad Nacional de Río Cuarto y a la Universidad Nacional de Córdoba, instituciones que me brindaron una excelente formación.

A CONICET, por la beca doctoral que permitió que esta tesis exista.

A mis directores, Raúl y Hernán, por haberme guiado en este trabajo, por todas las cosas aprendidas, por estar siempre disponibles y por la motivación compartida.

A todas las personas que conforman el Departamento de Física de la Universidad Nacional de Río Cuarto, uno de los hogares que cultivé durante estos años.

A mis amigos de Río Cuarto: Juli C., Juli O., Ana, Malco, Darío y Vicko. Gracias por todos los bellos momentos compartidos en esta etapa a pesar de la distancia.

A toda la comunidad de FaMAF, otro de mis hogares. Agradezco a todos los nuevos profesores que tuve, a mis colegas de grupo (los nanomotoristas), a mis compañeros de la oficina 418 (en particular a mi amiga Mari), a los grupos de meriendas y almuerzos, a los pibes del barrio, etc. Tuve la fortuna de conocer a muchas personas y quedarme con innumerables recuerdos.

Por último, a las personas más importantes sin las cuales nada de esto hubiera sido posible: Mi papá Haroldo, mi mamá Juana, mi hermano Raúl y mi tío Luppo. Gracias por su cariño, por su apoyo incondicional y por su infinito esfuerzo para que pueda cumplir mis sueños.



# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>3</b>
<b>Abstract</b>	<b>5</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>7</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>13</b>
1.1. Dispositivos en la nanoescala	13
1.1.1. MEMS y NEMS	13
1.1.2. Bombas y motores cuánticos	15
1.2. Transporte cuántico	17
1.2.1. Régimen de bloqueo de Coulomb	18
1.2.1.a. Ejemplos de bombas cuánticas	22
1.2.1.b. Ejemplos de motores cuánticos	23
1.2.2. Régimen balístico	24
1.2.2.a. Formalismo de Landauer	24
1.2.2.b. Matrices de scattering y funciones de Green	26
1.2.2.c. Fórmula de Brouwer	28
1.2.2.d. Ejemplos de bombas cuánticas	29
1.2.2.e. Ejemplos de motores cuánticos	30
1.3. Sobre esta tesis	31
<b>2. Nanomotores basados en puntos cuánticos dentro del régimen de bloqueo de Coulomb</b>	<b>33</b>
2.1. Introducción	33
2.2. Modelo y formalismo	35
2.2.1. Hamiltoniano	35
2.2.2. Dinámica de Langevin	36
2.2.3. Observables	37
2.3. Enfoque diagramático en tiempo real	37
2.3.1. Fuerzas inducidas por corriente en sistemas interactuantes	39
2.3.2. Relaciones de reciprocidad de Onsager	40
2.3.3. Teorema de fluctuación-disipación	44
2.4. Motor cuántico adiabático basado en un punto cuántico doble	45
2.4.1. Modelo mecánico y trayectoria de parámetros	45
2.4.2. Ecuación de Langevin angular	46
2.4.3. Régimen operacional del motor	47
2.4.4. Dinámica del motor	50
2.5. Conclusiones parciales	53

<b>3. Rol de la coherencia en máquinas basadas en puntos cuánticos fuertemente interactuantes</b>	<b>55</b>
3.1. Introducción	55
3.2. Marco teórico	57
3.2.1. Ecuación maestra generalizada	58
3.2.2. Observables	59
3.2.3. Eficiencia	61
3.2.4. Modelo de decoherencia	63
3.3. DQD en el régimen de acoplamiento débil entre puntos cuánticos	63
3.3.1. Hamiltoniano y modelo físico	63
3.3.2. Régimen de parámetros	65
3.3.3. Rol de las coherencias y la configuración paralela desacoplada	66
3.4. Máquinas cuánticas basadas en la configuración paralela desacoplada	68
3.5. Conclusiones parciales	72
<b>4. Modelo dinámico para motores moleculares impulsados por tunelamiento inelástico de electrones</b>	<b>75</b>
4.1. Introducción	75
4.2. Marco teórico y simulaciones	78
4.2.1. Modelo de golpe energético repentino y ecuación de Langevin	78
4.2.2. Análisis de parámetros	79
4.2.3. Simulaciones de dinámicas de Langevin	80
4.2.4. Direccionalidad	81
4.3. Aplicación del modelo SEK	83
4.4. Rol de las fuerzas inducidas por corriente	86
4.4.1. Trabajo debido a las fuerzas inducidas por corriente	86
4.4.2. Modelo para el cálculo de FICs	86
4.4.3. Formalismo de funciones de Green de no equilibrio	88
4.4.4. Análisis de los parámetros y resultados	89
4.5. Conclusiones parciales	93
<b>5. Corrientes de bombeo cuántico inducidas por vibraciones en nanocintas de grafeno</b>	<b>95</b>
5.1. Introducción	95
5.2. Marco teórico	97
5.2.1. Modelo tight-binding	97
5.2.1.a. Grafeno	97
5.2.1.b. Nanocintas de grafeno	99
5.2.2. Corriente de bombeo	101
5.2.3. Modelo de membrana rectangular	102
5.2.4. Modelo de placas paralelas	103
5.2.5. Cálculos numéricos: paquete Kwant	105
5.3. Resultados	106
5.3.1. Dependencia con los modos de vibración	107
5.3.2. Dependencia con el tamaño	109
5.3.3. Dependencia con la energía de Fermi	109
5.3.4. Estimación realista del valor máximo de la corriente de bombeo	111
5.4. Conclusiones parciales	112
<b>6. Conclusiones</b>	<b>115</b>
<b>A. Dependencia de los autoestados con las coordenadas</b>	<b>117</b>

---

<b>B. Ecuación maestra generalizada</b>	<b>119</b>
<b>C. Fórmulas auxiliares para las relaciones de reciprocidad</b>	<b>123</b>
C.1. Relación de simetría . . . . .	123
C.2. Derivadas de las ocupaciones . . . . .	124
<b>D. Relación recursiva para la velocidad angular</b>	<b>127</b>
<b>E. Trayectoria en el espacio de parámetros</b>	<b>129</b>
<b>F. Kernel de evolución efectivo</b>	<b>131</b>
<b>G. Análisis de direccionalidades y distribuciones de ángulos de salto</b>	<b>133</b>
<b>H. Modelo tight-binding para un DQD desacoplado</b>	<b>135</b>
<b>I. Modos normales transversales de una membrana elástica rectangular</b>	<b>137</b>
<b>J. Modelo de placas paralelas</b>	<b>139</b>
<b>K. Corrientes de bombeo debidas a la variación de acoples entre átomos vecinos</b>	<b>141</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>143</b>



# Capítulo 1

## Introducción

La ciencia y la tecnología en la nanoescala constituyen un campo joven que abarca casi todas las disciplinas de la ciencia y la ingeniería. Con los rápidos avances en áreas tales como la electrónica molecular y la manipulación de átomos individuales mediante microscopía de efecto túnel, la nanotecnología se ha convertido en el principal foco de atención de un gran número de científicos. Este campo queda definido principalmente por una unidad de longitud: el nanómetro; el cual define una escala donde resultan fundamentales las leyes de la física cuántica y donde es posible la combinación de diferentes números y tipos de átomos para fabricar nuevas formas de la materia. Este es el objetivo de la nanotecnología: construir nuevos materiales y dispositivos con control hasta el nivel de átomos individuales y moléculas. Tales capacidades dan como resultado propiedades y rendimientos muy superiores a los de la tecnología convencional, a veces abriendo el paso a fenómenos completamente nuevos disponibles solo a tales escalas. De esta manera, la ciencia y la tecnología en la nanoescala tienen un tremendo potencial para impulsar la innovación, mejorar nuestra calidad de vida y abordar desafíos apremiantes en varios sectores, lo que las convierte en campos verdaderamente indispensables de exploración y desarrollo científico.

En este capítulo presentamos los conceptos fundamentales en los que se motiva esta tesis. En el contexto de los nanodispositivos, surgen dos tipos de sistemas nanométricos interrelacionados que, en los últimos años, han ganado interés en la comunidad científica tanto desde el punto de vista teórico como experimental: las bombas y los motores cuánticos. Debido a su pequeño tamaño, estos dispositivos tienen que ser abordados desde enfoques basados en la mecánica cuántica para poder entender sus propiedades y así poder idear otros sistemas con nuevas y mejores características.

### 1.1. Dispositivos en la nanoescala

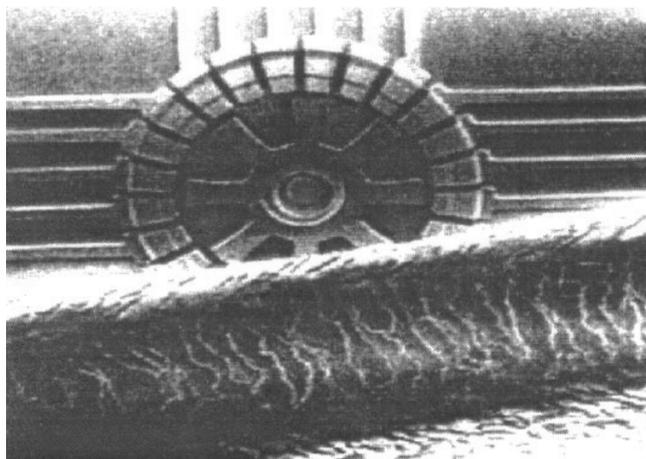
#### 1.1.1. MEMS y NEMS

En 1959, durante una reunión de la American Physical Society, el físico Richard P. Feynman brindó una charla llamada "There's plenty of room at the bottom" [1], considerada como una importante fuente de inspiración para el posterior desarrollo de la nanotecnología. En tal charla, Feynman consideró la posibilidad de manipular directamente átomos individuales y moléculas, lo cual daría lugar a un gran abanico de aplicaciones. Él estaba particularmente interesado en la posibilidad de desarrollar circuitos para computadoras más compactos y microscopios que pudieran ver cosas más pequeñas que aquellas que pueden verse con un microscopio electrónico de barrido (SEM). Además sugirió que debería ser posible, en principio, crear máquinas nanoscópicas que pudieran acomodar átomos como se deseara y poder construir, por ejemplo, pequeños robots con fines medicinales.

En la reunión, Feynman concluyó su discurso presentando dos desafíos y ofreciendo una suma de dinero para aquellas personas que fueran capaces de resolverlos. Uno de estos desafíos consistía en desarrollar un motor eléctrico muy pequeño (su volumen no debía superar los  $0.25 \text{ cm}^3$ ) y que pudiera ser controlado exter-

namente. Si bien este desafío fue rápidamente resuelto de forma “artesanal” [2], es interesante preguntarse si es posible desarrollar dispositivos aún más pequeños, tal vez en la nanoescala. Como motivación, uno puede esperar que la investigación de este tipo de sistemas traiga consigo beneficios tales como mayores eficiencias, menores consumos de energía y costos de producción más bajos para estos dispositivos.

En este contexto, durante la década de los 80, la tecnología de micromecanizado estuvo disponible para fabricar piezas mecánicas de tamaños del orden de la micra. Estas piezas dieron lugar a micromáquinas que han tenido un gran impacto en muchas disciplinas: biología, medicina, aeroespacial, ingeniería mecánica y eléctrica, etc. Por ejemplo, en la Fig. 1.1 se muestra una imagen SEM de un motor accionado electrostáticamente, dispositivo que dio comienzo al campo de las micromáquinas [3, 4]. La tecnología de fabricación de estos sistemas se deriva de la fabricación de circuitos integrados y, si se integran microelectrónica y micromáquinas, se obtienen los llamados sistemas microelectromecánicos (MEMS, por sus siglas en inglés) [3]. Estos diminutos dispositivos integrados tienen una longitud característica de menos de 1 mm pero de más de  $1\ \mu\text{m}$ , y combinan componentes tanto eléctricos como mecánicos. Los MEMS han encontrado una gran variedad de aplicaciones en diferentes campos, con un potencial mercado mundial de miles de millones de dólares. Ejemplos específicos de sus aplicaciones son: Acelerómetros para *airbags* de automóviles, microespejos para pantallas ópticas de alta definición, puntas de microscopio electrónico de barrido para obtener imágenes de átomos individuales, microintercambiadores de calor para enfriar circuitos electrónicos, etc. [5].

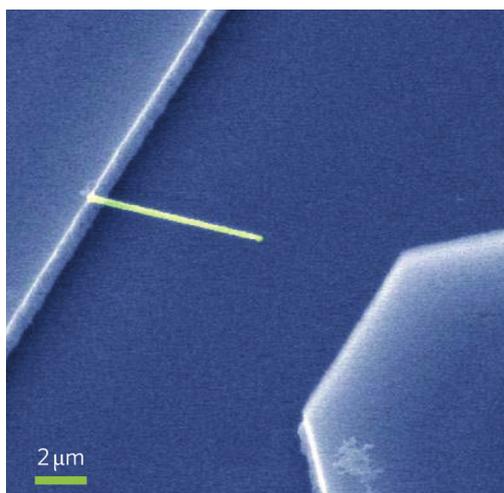


**Figura 1.1:** Micromotor conducido por fuerzas electrostáticas junto a un trozo de cabello humano para ilustrar su diminuto tamaño. Figura adaptada de Ref. [3].

Los grandes y rápidos avances en micro y nanoelectrónica (así como en micro y nanofabricación) potenciados por importantes desarrollos teóricos y resultados experimentales (ambos asistidos por tecnología computacional de alto desempeño), permitieron dar un nuevo paso en el proceso de miniaturización con el surgimiento de los sistemas *nanoelectromecánicos* (NEMS) [6, 7]. Los NEMS constituyen un tipo de dispositivos que integran funcionalidad eléctrica y mecánica en la nanoescala, presentando características únicas e interesantes que se desvían en gran medida de las de los MEMS, sus predecesores. La dimensión de los NEMS y de sus componentes nanométricos está en el rango de  $10^{-10}\ \text{m}$  (del orden del tamaño de un átomo) a  $10^{-7}\ \text{m}$  (del orden del tamaño de moléculas complejas); es decir, de 0.1 a 100 nanómetros. De esta manera, estudiar NEMS (así como sus subsistemas) implica estudiar dispositivos y estructuras que pueden estar hechos de átomos y moléculas, y en donde el electrón juega un rol fundamental [6].

Las propiedades características y fundamentales de los NEMS como, por ejemplo, alta razón de superficie a volumen, masas extremadamente pequeñas y comportamiento no lineal, los convierten en una excelente herramienta científica para estudiar diferentes fenómenos físicos que de otro modo no serían accesibles. En particular, a lo largo de los años, los NEMS se han utilizado ampliamente como herramientas para testear la física cuántica en la búsqueda de, por ejemplo, detectar cuantos individuales de conductancia

eléctrica y térmica [8]. Las demostraciones y aplicaciones recientes de la sensibilidad sin precedentes disponible en los NEMS incluyen hitos como resonancia paramagnética de espín electrónico individual, detección de masas del orden del zeptogramo, medición de fuerzas del orden del zeptonewton, detección de desplazamiento en escalas menores al femtómetro, etc. De hecho, con estos continuos avances, los sensores NEMS están convergiendo rápidamente hacia los límites cuánticos de detección de fuerzas y desplazamientos [9]. A modo de ejemplo, en la Fig. 1.2 se muestra un NEMS resonador utilizado como sensor de masa y que consiste de un nanocable de silicio de 100 nm de diámetro. Más recientemente, los NEMS están entrando en una etapa más madura, abordando aplicaciones más específicas en áreas de detección, telecomunicaciones, procesamiento de información y aprovechamiento de energías residuales [8].



**Figura 1.2:** Resonador NEMS hecho de un solo nanocable de silicio cristalino. Este sistema ofrece buenas propiedades mecánicas y altas frecuencias de resonancia, que pueden aprovecharse para construir sensores de masa de ultra alta sensibilidad. Figura adaptada de Ref. [10].

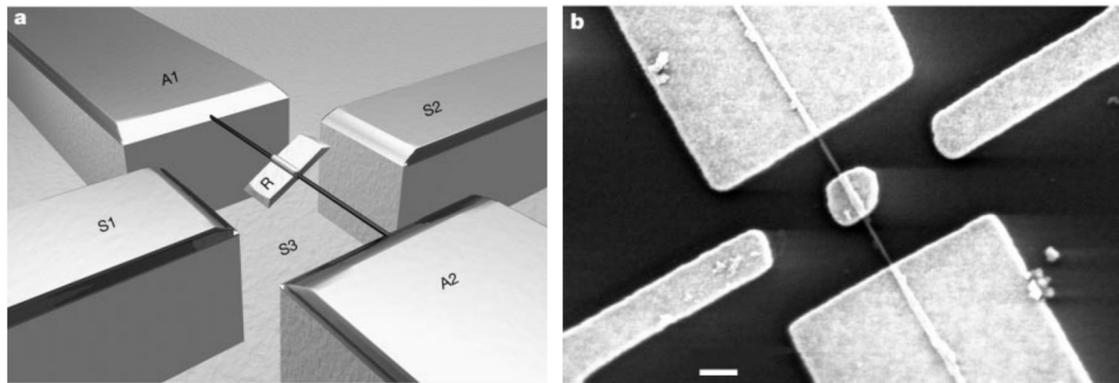
### 1.1.2. Bombas y motores cuánticos

Los estudios sobre transporte cuántico en este tipo de dispositivos han dado lugar a un amplio campo de nuevos fenómenos físicos basados en la transferencia de carga y calor a través de nanoestructuras. Como tema central de esta tesis, nos interesa estudiar dos tipos de nanodispositivos basados en estos procesos: las bombas cuánticas y los motores cuánticos (o nanomotores).

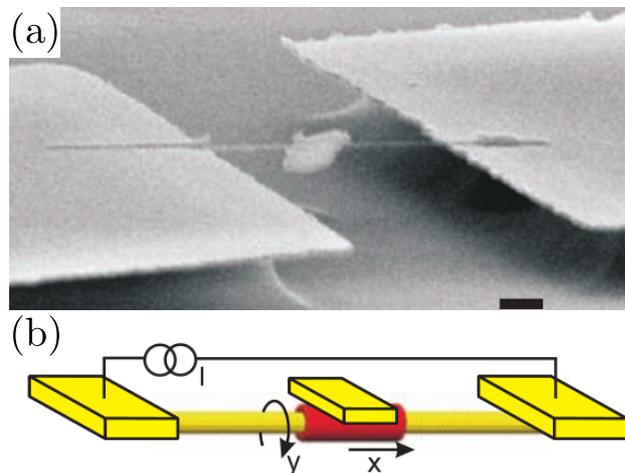
Las bombas cuánticas de carga (o bombas eléctricas) son nanodispositivos capaces de generar una corriente DC entre dos electrodos que son mantenidos al mismo potencial. Este “bombeo de electrones” a través del sistema ocurre como consecuencia de una modulación cíclica de algún parámetro externo como un potencial de compuerta o algún grado de libertad mecánico [11–13]. De manera análoga, las bombas cuánticas de calor (o refrigeradores cuánticos) son capaces de generar corrientes de calor entre reservorios mantenidos a la misma temperatura [14, 15].

Por otra parte, los nanomotores son un tipo de dispositivo nanométrico que pueden convertir diferentes tipos de energía (eléctrica, térmica, química, magnética, etc.) en trabajo mecánico, el cual puede manifestarse como, por ejemplo, una rotación sostenida [16–20]. La creación de un motor eléctrico en la nanoescala fue lograda en 2003 por el grupo de A. M. Fennimore [17]. Ellos lograron desarrollar un motor prototípico mediante nanotubos de carbono de paredes múltiples, las cuales giraban entre sí debido a la circulación de una corriente AC (ver Fig. 1.3). Un nanomotor también puede funcionar si es alimentado con una corriente DC [21–23], hecho que puede lograrse utilizando una bomba cuántica eléctrica en sentido inverso [24]. Invirtiendo el proceso de bombeo mediante la aplicación de un voltaje entre los terminales del sistema, se obtiene una corriente a través de lo que constituía la bomba eléctrica. Esta corriente ejerce una fuerza,

conocida como *fuerza inducida por corriente*<sup>1</sup> (FIC) [27], sobre los grados de libertad mecánicos que eran controlados externamente en el proceso de bombeo dando lugar a un trabajo mecánico efectivo. Es decir, lo que en un principio era una bomba cuántica eléctrica, ahora es un motor cuántico eléctrico. Al igual que con las bombas cuánticas, existen los análogos térmicos de los motores eléctricos, los cuales son activados por gradientes de temperatura. Como ejemplo de estos motores cuánticos térmicos, en la Fig. 1.4 mostramos el nanomotor creado por Barreiro y cols. [18]. Este consiste de un nanotubo de carbono corto que se mueve en relación con otro nanotubo coaxial, y sobre el que se adjunta un “cargamento” a ser transportado. El movimiento se activa imponiendo un gradiente térmico que genera una corriente fonónica a lo largo de un nanotubo, que golpea y arrastra al segundo nanotubo, lo que permite desplazamientos subnanométricos.



**Figura 1.3:** (a) Esquema del nanomotor donde puede verse un rotor metálico (R) unido a un nanotubo de carbono de paredes múltiples que actúa como soporte y fuente de libertad rotacional. (b) Imagen del nanomotor tomada por un microscopio electrónico de barrido. Figuras adaptadas de Ref. [17].



**Figura 1.4:** (a) Imagen SEM de la configuración experimental del nanomotor reportado en la Ref. [18]. En ella se aprecia un objeto central (cargamento) unido a un nanotubo de carbono. La barra de escala equivale a 300 nm. (b) Esquema del motor de nanotubos y sus grados de libertad. El nanotubo exterior (rojo) se mueve con respecto al nanotubo interior (amarillo). Figuras adaptadas de Ref. [18].

En resumen, los motores cuánticos constituyen el mecanismo inverso al bombeo de carga o calor, donde una corriente eléctrica (que puede ser tanto AC como DC) o un gradiente térmico genera movimientos cíclicos en el nanodispositivo dando lugar a un trabajo mecánico efectivo. La diferencia crucial con respecto al

<sup>1</sup>Las fuerzas ejercidas por los electrones sobre los grados de libertad clásicos son denominadas por algunos autores como fuerzas inducidas por corriente, donde las expresiones generales se pueden aplicar tanto a situaciones de equilibrio como de no equilibrio [25]. Otros autores utilizan términos como fuerzas *directa* y fuerzas de vientos de electrones (*electron wind forces*, en inglés) para distinguir las fuerzas electrónicas de equilibrio y de no equilibrio, respectivamente [26]. En esta tesis, reservamos el término “FIC” solo para fuerzas de electrones causadas por condiciones de no equilibrio entre los contactos electrónicos.

bombeo es que los parámetros ya no son modulados en el tiempo por algún agente externo (sin importar la cantidad de trabajo que uno entrega para generar el flujo de cargas o calor). En el motor cuántico, en cambio, lo que se fija es la corriente de carga o calor que atraviesa al sistema mediante un voltaje de polarización (voltaje *bías*, o simplemente *bías*) o gradiente de temperatura. Dicha corriente induce entonces un movimiento mecánico de los parámetros internos del dispositivo que, a su vez, dan lugar al bombeo. Como veremos más adelante, la relación entre las corrientes inducidas (por el voltaje *bías* o por el gradiente de temperatura) y las corrientes de bombeo es crucial a la hora de establecer la eficiencia de estos dispositivos [28].

Es importante destacar que la descripción teórica de estos mecanismos depende fuertemente de las características del nanodispositivo como, por ejemplo, su acoplamiento a reservorios macroscópicos de electrones (llamados también contactos o terminales) o la velocidad con la que cambian sus parámetros. Como veremos, estas características determinan el régimen de transporte cuántico en el que el sistema funciona y, por ende, la metodología a utilizar. En particular, en esta tesis nos centraremos en dos regímenes de transporte: el régimen de bloqueo de Coulomb y el régimen balístico. Tal como discutiremos a continuación, el elemento distintivo que distingue a estos regímenes es la posibilidad o no de despreciar la interacción Coulombiana entre los portadores de carga.

## 1.2. Transporte cuántico

El transporte cuántico se concentra en las propiedades y regímenes de comportamiento (o de transporte) de las nanoestructuras, e implica un significativo esfuerzo en tecnología e investigación para el control y fabricación de dispositivos a escalas espaciales pequeñas. Estas propiedades y regímenes no dependen directamente de la composición material y atómica de dichas estructuras, y no pueden ser explicados a partir de la física clásica. De hecho, se ha demostrado experimentalmente que estas características ni siquiera tienen que depender del tamaño de la nanoestructura. Por ejemplo, las propiedades de transporte de los puntos cuánticos (nanoestructuras que discutiremos en la sección siguiente) formados por un puñado de átomos pueden ser casi idénticas a las de los dispositivos semiconductores del tamaño de un micrómetro que abarcan miles de millones de átomos [29].

Las dos escalas más importantes del transporte cuántico son las de conductancia y la de energía. La medida de la conductancia,  $\mathcal{G}$ , es el cuanto de conductancia  $\mathcal{G}_Q \equiv 2e^2/h$ . Si  $\mathcal{G} \gg \mathcal{G}_Q$ , la conductancia electrónica no sufre dificultades: muchos electrones atraviesan la nanoestructura simultáneamente y pueden hacerlo por muchos caminos, conocidos como canales de transporte. Para  $\mathcal{G} \ll \mathcal{G}_Q$ , el transporte ocurre en raros eventos discretos: los electrones tunelean uno por uno. Con respecto a la escala de energía, esta queda determinada por condiciones experimentales flexibles como la temperatura  $k_B T$ , y/o el voltaje *bías* aplicado a la nanoestructura,  $eV$ . El régimen de transporte queda determinado por la relación de esta escala con las escalas de energía interna de la nanoestructura. Mientras que los principios físicos, como ya se mencionó, no dependen del tamaño de la nanoestructura, las escalas internas sí lo hacen [29, 30].

Hay varias escalas de energía interna que caracterizan la nanoestructura. Pensemos, por ejemplo, en una nanoestructura que tiene el mismo tamaño (en orden de magnitud) en las tres dimensiones y que está conectada a dos contactos que son mucho más grandes que ella. Si aislamos a la nanoestructura de los contactos, las energías de los electrones se vuelven discretas, tal como predice la mecánica cuántica. La medida de energía asociada es el *nivel medio de separación*,  $\delta_S$ , una distancia de energía típica entre niveles adyacentes. Otra escala de energía es la que surge del hecho de que los electrones portan una carga elemental  $e$  y que cuesta una energía finita, la *energía de carga*  $E_C$ , agregar un electrón adicional a la nanoestructura. Esta energía de carga caracteriza las interacciones entre los electrones [29, 31].

Como mencionamos anteriormente, a lo largo de esta tesis nos centraremos en dos regímenes de transporte. Por un lado, consideraremos el *régimen de bloqueo de Coulomb* (o de electrones fuertemente interactuantes), que surge a conductancias mucho más bajas que  $\mathcal{G}_Q$  y donde la nanoestructura está débilmente acoplada a los contactos. Allí cobra relevancia la escala de energía de carga  $E_C$  (pudiéndose ignorar el es-

paciamiento  $\delta_S$ ), manifestándose una fuerte interacción entre los electrones: el *bloqueo de Coulomb* [31, 32]. Esta interacción electrón-electrón proporciona una fuerte relajación energética de la distribución de electrones en la nanoestructura y/o limita la *coherencia cuántica*. Generalmente, el transporte en este régimen está dominado por eventos de *tunelamiento secuencial de electrones*, que se manifiestan a través de transferencias incoherentes de electrones individuales [29]<sup>2</sup>. Para este régimen de transporte, utilizaremos el enfoque de la *teoría diagramática en tiempo real* [33] (RTDT, por sus siglas en inglés), adaptado a sistemas conducidos en el tiempo [34], para describir el comportamiento de puntos cuánticos dominados por fuertes interacciones entre los portadores de carga (ver Caps. 2 y 3).

Por otra parte, nos interesa el *régimen balístico* (o de electrones no interactuantes). En este escenario, la nanoestructura está fuertemente acoplada a los contactos, y las interacciones entre electrones pueden ser descritas mediante un enfoque de *funciones de Green de no equilibrio* [35] (NEGFs, por sus siglas en inglés) para partículas no interactuantes, típicamente tratado bajo el formalismo de Keldysh, o por un enfoque equivalente conocido por el nombre de *matrices de scattering* [36] (o de dispersión). En ambos casos típicamente se asume que las interacciones son tenidas en cuenta de manera efectiva por los parámetros de un Hamiltoniano de una sola partícula, aunque las mismas también pueden ser incluidas perturbativamente [37]. Estos formalismos serán esenciales para el estudio de transporte cuántico para los sistemas descritos en los Caps. 4 y 5.

### 1.2.1. Régimen de bloqueo de Coulomb

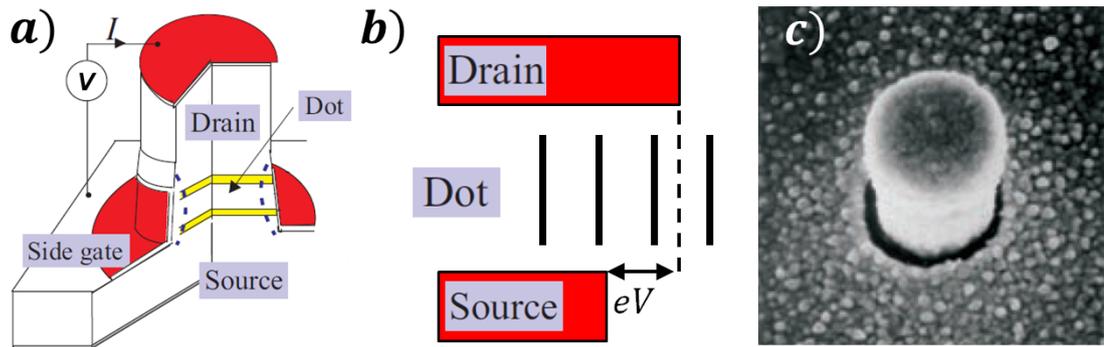
Los puntos cuánticos o *quantum dots* (QDs) son sistemas nanoestructurados cuasi-cero-dimensionales cuyos estados electrónicos están completamente cuantizados. El confinamiento de los portadores de carga en estas estructuras es impuesto en las tres direcciones espaciales, dando lugar a un espectro discreto de niveles de energía similar al caso de un átomo o molécula. Por lo tanto, podemos ver a los QDs como átomos artificiales que, en principio, pueden ser creados para tener un espectro de niveles de energía particular [38]. Su pequeño tamaño les confiere propiedades ópticas y electrónicas que son intermedias entre aquellas de semiconductores macroscópicos y aquellas de moléculas discretas. Estas propiedades cambian en función del tamaño y forma del punto cuántico [39] y, debido a que son relativamente fáciles de controlar, los QDs son sistemas de amplio interés en nanotecnología. Dentro de sus potenciales aplicaciones se pueden mencionar transistores, celdas solares, LEDs, computación cuántica, etc. [40–43]. Tal como sucede en los sistemas atómicos, los estados electrónicos en los QDs son sensibles a la presencia de múltiples electrones debido a las interacciones Coulombianas entre ellos. Estas interacciones juegan un rol importante en comparación a otras escalas de energía y dan lugar al efecto de bloqueo de Coulomb, que es considerado un fenómeno de transporte fundamental en estos sistemas [44].

Para entender este efecto, supongamos que los QDs están conectados a dos reservorios de carga que llamaremos fuente y sumidero, simbolizados por  $L$  y  $R$ , respectivamente. Estos reservorios actúan, por lo general, como un mar de electrones no interactuantes y sus potenciales electroquímicos ( $\mu_L$  y  $\mu_R$ ) pueden ser controlados mediante la aplicación de un voltaje bias,  $eV = \mu_L - \mu_R$ , entre los terminales del sistema. Este voltaje induce procesos de tunelamiento entre los reservorios a través del QD dando origen a una corriente capaz de atravesar al sistema. De aquí en adelante, este voltaje se considerará simétrico, es decir  $\mu_r = \mu \pm eV/2$  para  $r = \{L, R\}$ , respectivamente. En el régimen de bloqueo de Coulomb, el tunelamiento de electrones desde la fuente al QD y desde el QD hacia el sumidero es dominado por un efecto esencialmente clásico que surge de la naturaleza discreta de la carga. Cuando el QD está separado de los contactos por barreras de potencial relativamente altas, este tunelamiento es débil y el número de electrones en el QD, denotado por  $n$ , está bien definido [31]. Una corriente que fluye a través del punto cuántico mediante una secuencia de eventos de tunelamiento requiere que este número cambie en uno. Sin embargo, la repulsión Coulombiana entre los electrones en el QD impone un costo energético considerable a la hora de añadir

<sup>2</sup>En este mismo régimen también puede ser importante, en ciertos casos, la coherencia cuántica entre estados de un electrón de diferentes puntos cuánticos, como veremos en el Cap. 3.

una carga eléctrica extra, lo cual implica que no habrá corrientes fluyendo hasta que se provea esta energía adicional necesaria (esto puede lograrse, por ejemplo, aplicando un voltaje bias). Este fenómeno donde el tunelamiento de electrones es inhibido hasta que la energía de carga sea superada a través de la aplicación de un voltaje es conocido como “bloqueo de Coulomb” [31, 32].

Con el objetivo de entender cómo se manifiesta en la práctica este efecto, consideremos la estructura mostrada en la Fig. 1.5(a). El punto cuántico está localizado en el centro del pilar, teniendo un diámetro de unas pocas centenas de nanómetros y un espesor de alrededor de 10 nanómetros. Además, el QD está envuelto en dos capas aislantes que se comportan como barreras y que crean efectivamente una división que lo separan de los materiales conductores situados por encima y debajo de él: los contactos fuente y sumidero. Al aplicar un voltaje negativo a la compuerta metálica que rodea el pilar, se comprime el diámetro del potencial lateral del QD reduciendo el número de electrones en los niveles que posibilitan la conducción, uno por uno, hasta que el QD queda completamente “vacío”. Debido al bloqueo de Coulomb, la corriente solo puede fluir cuando los electrones en los electrodos tienen la energía suficiente para ocupar el estado energético más bajo con  $n + 1$  electrones en el QD [Fig. 1.5(b)]. A través de la manipulación del potencial de compuerta, la escalera de estados del QD es desplazada a través de las energías de Fermi de los electrodos, dando lugar a una serie de picos agudos en la corriente medida (Fig. 1.6). El primero denota la energía para la cual el primer electrón entra al QD, el segundo denota la entrada del segundo electrón y así sucesivamente. Para cualquier pico dado, el número de electrones cambia entre  $n$  y  $n + 1$  y, entre picos, el bloqueo de Coulomb mantiene  $n$  fijo y ninguna corriente puede fluir. La distancia entre picos consecutivos es proporcional a la llamada energía de adición  $E_{\text{add}}$ , que es la diferencia de energía entre los puntos de transición de  $(n \rightarrow n + 1)$  y  $(n + 1 \rightarrow n + 2)$  electrones [31].



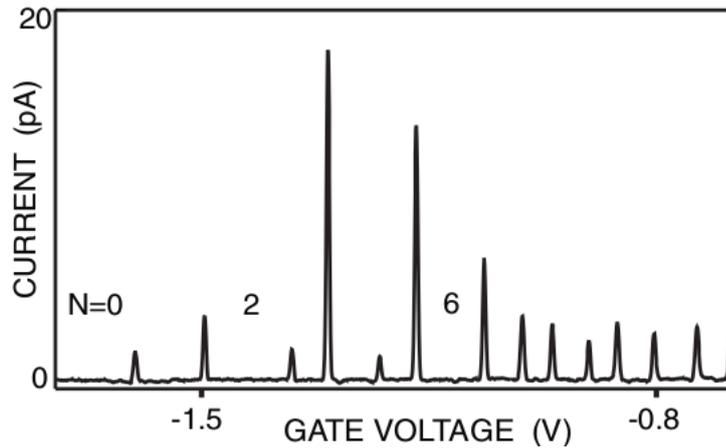
**Figura 1.5:** (a) Diagrama esquemático de una heteroestructura semiconductor. El punto cuántico está localizado entre las dos barreras túnel de AlGaAs. Un voltaje negativo aplicado a la compuerta lateral aprieta al QD reduciendo su diámetro efectivo (línea de trazos). (b) Diagrama de energía correspondiente. En este caso los electrones pueden tunelar a través del QD desde estados ocupados en el sumidero hacia estados desocupados en la fuente. El voltaje bias  $V$  determina la diferencia en las energías de Fermi entre los electrodos. (c) Micrografía SEM de un QD. El pilar tiene un ancho de alrededor de  $0.5 \mu\text{m}$ . Figura adaptada de Ref. [31].

El modelo más simple para describir los aspectos energéticos de esta situación es el modelo de interacción constante [31, 45], el cual asume que la interacción Coulombiana entre los electrones es independiente de  $n$ . En este modelo, la energía de adición está dada por

$$E_{\text{add}} = E_C + \Delta E, \quad (1.1)$$

donde  $E_C = e^2/2C$  es la energía de carga y  $\Delta E$  es la diferencia de energía entre estados cuánticos consecutivos. Esta expresión surge de considerar al QD como una isla metálica con una carga  $Q = ne$ , siendo  $n$  el número de electrones en exceso en la isla. Esta carga  $Q$  produce un campo eléctrico alrededor del QD que comienza a acumular energía electrostática, la cual puede expresarse a través de la capacitancia  $C$  de la isla

$$E = \frac{Q^2}{2C} = \frac{e^2}{2C} n^2 \equiv E_C n^2. \quad (1.2)$$



**Figura 1.6:** Corriente fluyendo a través de un QD circular en función del voltaje de compuerta. El primer pico indica el voltaje donde el primer electrón entra al QD y el número de electrones, el cual incrementa en uno para cada pico posterior. Figura adaptada de Ref. [31].

Si se desea añadir un electrón a la isla proveniente de un conductor con la misma energía de Fermi, se debe suministrar una cantidad de energía igual a  $E_C$ . Esta energía es un concepto clásico ya que está expresada en términos de una capacitancia clásica sin tener en cuenta aspectos cuánticos y constituye la parte electrostática de la energía de adición. Como se mencionó anteriormente, los niveles energéticos de la isla son discretos, los cuales pueden considerarse como separados energéticamente por un espaciamento medio  $\Delta E$ . Esta energía también contribuye a la energía de adición ya que un electrón añadido va a ir a parar al primer nivel desocupado separado por una distancia  $\Delta E$  del último nivel ocupado. No obstante, esta cantidad energética puede despreciarse en sistemas compuestos por muchos átomos [29].

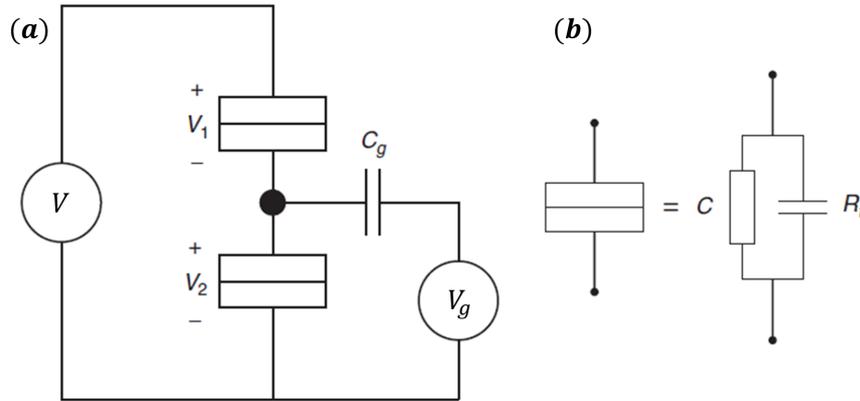
A continuación mostraremos un par de ejemplos de sistemas basados en el efecto de bloqueo de Coulomb: El transistor de electrón individual y un sistema de puntos cuántico acoplados.

- **Transistor de electrón individual:**

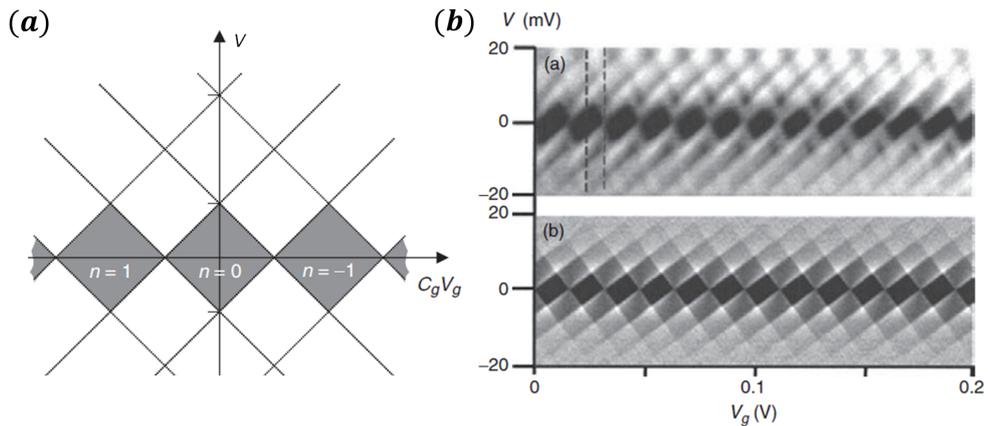
Como cualquier otro transistor, el transistor de electrón individual (SET, por sus siglas en inglés) posee tres electrodos. Dos de ellos, la fuente y el sumidero, son los dedicados al transporte, mientras que el tercer electrodo es la compuerta, el cual no tiene un contacto eléctrico directo con el QD ni con los otros electrodos. A su vez, el QD está débilmente acoplado a una fuente de voltaje,  $V$ , a través de junturas túnel, y a una fuente de voltaje separada,  $V_g$ , a través de un capacitor ideal. Es posible construir un circuito capacitivo equivalente como el que se muestra en la Fig. 1.7 y, a partir de él, calcular la energía electrostática del sistema. Conociendo esta energía es posible crear un gráfico de estabilidad en el plano  $V_g - V$  que muestre las regiones estables de carga en las que no puede ocurrir tunelamiento debido al bloqueo de Coulomb [Fig. 1.8(a)]. Para lograr esto se analizan las condiciones en las que hay bloqueo, las cuales pueden ser descritas viendo cómo cambia la energía electrostática con el tunelamiento de un único electrón. Además se considera temperatura cero, de manera que el electrón involucrado no absorba energía en forma de calor. Este último requerimiento implica que la transferencia de un electrón solo puede ocurrir si el sistema evoluciona a un estado de menor energía. A temperaturas mayores, las fluctuaciones térmicas en energía del orden de  $k_B T$  debilitan esta condición [29].

En la Fig. 1.8(a), las líneas representan los bordes donde comienza el tunelamiento para diferentes valores de carga mientras que las áreas sombreadas corresponden a regiones dominadas por el bloqueo de Coulomb. Cada una de las regiones, conocidas como “diamantes de Coulomb”, corresponde a un número entero diferente de electrones en el QD, el cual es “estable” en el sentido de que el estado de carga no puede cambiar, por lo menos para bajas temperaturas donde las fluctuaciones térmicas son despreciables. El voltaje de compuerta entonces nos permite movernos entre los regímenes de estabilidad, añadiendo o sustrayendo del QD un electrón por vez. Los diamantes de Coulomb han sido observados en una gran

variedad de experimentos con SETs hechos de diferentes formas. Como ejemplo de este comportamiento, en la Fig. 1.8(b) se muestran los diamantes de Coulomb de un transistor de electrón individual basado en un nanocable de InAs.



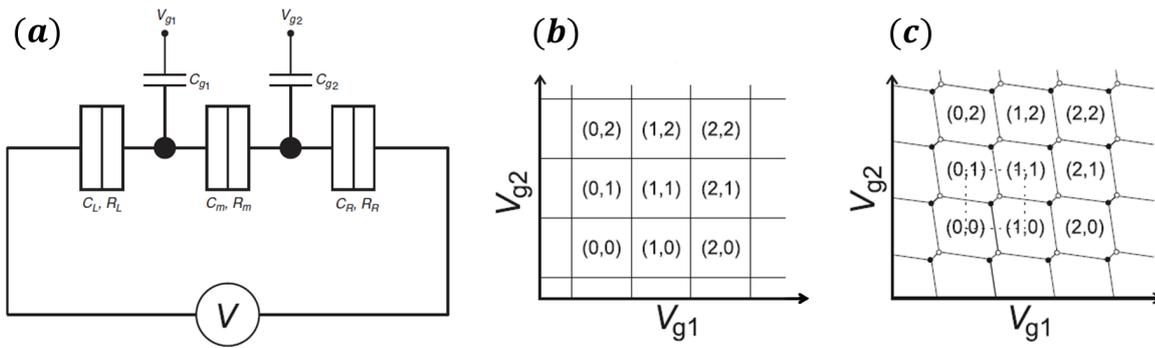
**Figura 1.7:** (a) Circuito equivalente para un SET. El QD queda débilmente acoplado a una fuente de voltaje a través de junturas túnel. Una fuente de voltaje separada,  $V_g$ , está acoplada a la isla a través de un capacitor ideal (esto es, con resistencia túnel infinita),  $C_g$ . (b) Estas junturas son representadas mediante una combinación paralela de una resistencia túnel  $R_t$  y una capacitancia  $C$ . Figura adaptada de Ref. [46].



**Figura 1.8:** (a) Diagrama de estabilidad de un SET. Se observan las regiones de energía donde el tunelamiento es prohibido para diferentes números de electrones en el QD. Las áreas sombreadas corresponden a regiones donde no puede haber tunelamiento a través de cualquier juntura y, por lo tanto, representan regiones con un número fijo de electrones. (b) Diamantes de Coulomb de un SET basado en un nanocable de InAs. Arriba, resultado experimental de la variación de la corriente en el SET a  $T = 4.2$  K; abajo, resultado teórico para  $T = 0$  K. Figuras adaptadas de Ref. [46].

• **Sistemas de QDs dobles:**

En el tratamiento del SET se determinaron las condiciones bajo las cuales ocurre bloqueo de Coulomb mediante la determinación de la energía total del circuito y requiriendo que esta energía disminuya como resultado del tunelamiento de un electrón. Esto puede extenderse al problema de tunelamiento a través de un par de QDs acoplados en serie, tal como se ilustra en la Fig. 1.9(a). En esta configuración, el número de electrones almacenados en el QD 1 (2) es  $n_1$  ( $n_2$ ) y se cuenta con tres barreras túnel. Dos de estas ( $L$  y  $R$ ) proveen una conexión única entre uno de los QDs y alguno de los reservorios, mientras que la tercera controla el acople electrostático (a través de la capacitancia  $C_m$ ) entre los dos QDs. Como en el caso del SET, la energía electrostática de cada punto cuántico es regulada a través de voltajes de compuerta independientes ( $V_{g1}$  y  $V_{g2}$ ) que se acoplan al QD mediante una capacitancia asociada ( $C_{g1}$  y  $C_{g2}$ ).

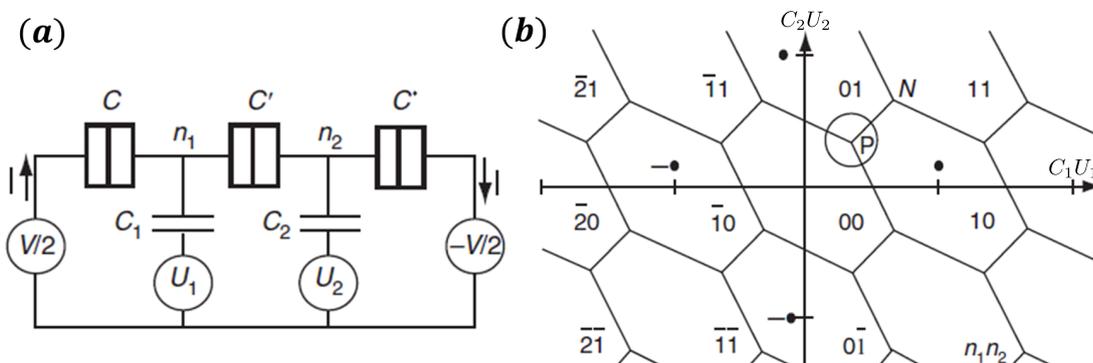


**Figura 1.9:** (a) Circuito clásico equivalente para describir la carga de dos QDs conectados en serie. (b) y (c): Diagramas de estabilidad de un punto cuántico doble para un acople entre QDs pequeño e intermedio, respectivamente. La carga en condiciones de equilibrio en cada QD es denotada por  $(n_1, n_2)$  para cada dominio. Figuras adaptadas de Ref. [47].

Siguiendo el planteo de van der Wiel y cols. [47], se determina la energía electrostática total del sistema en el régimen de transporte lineal donde  $V \approx 0$ . Con esta energía se calculan los potenciales electroquímicos de los QDs,  $\mu_{1(2)}(n_1, n_2)$  y con ellos se construye un diagrama de estabilidad de carga análogo al diagrama visto para el SET. En este contexto, este potencial corresponde a la energía necesaria para añadir el  $n_{1(2)}$ -ésimo electrón al QD 1 (2) cuando el QD 2 (1) está ocupado por  $n_{2(1)}$  electrones. Para este diagrama se dan los números de electrones  $n_1$  y  $n_2$  como funciones de  $V_{g1}$  y  $V_{g2}$  y se define a los potenciales electroquímicos en los reservorios como cero si no hay un voltaje bias aplicado ( $\mu_L = \mu_R = 0$ ). Por lo tanto, los valores de equilibrio para las cargas en los QDs son los valores de  $n_1$  y  $n_2$  más grandes para los que  $\mu_1(n_1, n_2)$  y  $\mu_2(n_1, n_2)$  son menores que cero. Si alguno es mayor que cero, los electrones pueden escapar a los reservorios. Esta restricción junto al hecho de que  $n_1$  y  $n_2$  deben ser enteros, dan lugar a los diagramas mostrados en la Fig. 1.9. Para QDs completamente desacoplados el diagrama luce como en la Fig. 1.9(b). El voltaje de compuerta  $V_{g1(2)}$  cambia la carga en el QD 1(2) sin afectar la carga del otro QD. Si el acople se incrementa, los dominios se vuelven hexagonales [Fig. 1.9(c)] en donde los vértices de los dominios cuadrados dan lugar a “puntos triples”, donde tres estados de carga diferentes coexisten.

### 1.2.1.a. Ejemplos de bombas cuánticas

En el caso del régimen de bloqueo de Coulomb y a modo de ejemplo, presentamos la bomba cuántica eléctrica diseñada y operada por Pothier y cols. [48]. La Fig. 1.10 muestra un circuito esquemático y un diagrama de estabilidad para la estructura de bombeo. Esta consiste de tres junturas túnel, con voltajes bias separados, que están acopladas capacitivamente a dos puntos cuánticos.



**Figura 1.10:** (a) Circuito esquemático para la bomba de electrones;  $n_1$  y  $n_2$  son los números de electrones extra en los dos QDs. (b) Diagrama de estabilidad en el dominio  $(U_1, U_2)$  para voltaje bias nulo a través de las junturas. Una vuelta alrededor del punto  $P$  transfiere un electrón a través del circuito quedando la dirección de la transferencia determinada por el sentido de rotación. Figuras adaptadas de Ref. [48].

Tomando pequeños voltajes bias a través de las junturas ( $V \approx 0$ ), existen configuraciones estables para el número de electrones en exceso en cada QD,  $n_1$  y  $n_2$ , para diferentes valores de voltajes de compuerta  $U_1$  y  $U_2$ . Esto puede ser apreciado en el diagrama de estabilidad mostrado en la Fig. 1.10(b). Llevando el voltaje bias DC cerca de un punto triple tipo  $P$  (vinculados a la transferencia de electrones), uno puede recorrer la región alrededor de este punto en cualquier sentido usando también voltajes bias AC con fases diferentes,  $u_1$  y  $u_2$ . Si  $u_2$  se retrasa respecto a  $u_1$  en un factor de  $\pi/2$ , el sistema se mueve desde el estado 00 al estado 10 a medida que  $u_1$  crece. En el camino cruza el borde del dominio, lo cual significa que un electrón se mueve desde el electrodo izquierdo hacia el QD 1. Luego, cuando  $u_2$  crece, un segundo dominio es atravesado, llevando al sistema desde el estado 10 al estado 01 (el electrón se mueve desde el QD 1 al QD 2). Finalmente, durante la parte negativa del ciclo de  $u_1$ , se regresa al dominio original 00 habiéndose tuneado un electrón de izquierda a derecha a través de todo el sistema. El efecto neto es una corriente negativa de magnitud  $ef$ , siendo  $f$  la frecuencia AC utilizada.

Si la fase de los voltajes AC se invierten de manera que  $u_1$  quede detrás de  $u_2$ , el camino alrededor del punto triple pasa a ser recorrido en sentido horario, dando lugar a una corriente positiva. Si en lugar de tomar un punto triple tipo  $P$  se toma uno tipo  $N$  (la carga a ser transferida es un hueco), una rotación antihoraria produciría una corriente opuesta ya que un electrón tunelearía primero hacia el QD 2 y luego hacia el QD 1.

Es importante destacar que la carga transferida es siempre cuantizada y, en este límite, no depende de la forma que tiene el ciclo. Además, notar que para poder bombear carga la trayectoria debe rodear a un único punto triple, de lo contrario no habría carga neta bombeada. Por lo tanto, la distancia entre puntos triples tiene que ser lo suficientemente grande o el radio de la trayectoria ser lo suficientemente chico.

El fenómeno de cuantización de carga bombeada también es encontrado en otros sistemas, como en la conocida bomba de Thouless. Sin embargo, el motivo de la cuantización de carga es diferente en ambos casos. En su trabajo original, D. J. Thouless evaluó la corriente de partículas integrada producida por una variación periódica lenta del potencial de una ecuación de Schrödinger, sin considerar interacciones entre portadores de carga [11]. En particular, él consideró una bomba (que hoy lleva su nombre) que consiste en un potencial espacialmente periódico que es trasladado a lo largo del tiempo, tal como se ilustra más adelante en las Figs. 1.11(b) y 1.14(b). En una bomba de Thouless, concepto actualmente extendido a sistemas interactuantes, la carga bombeada está cuantizada y determinada puramente por la topología del ciclo de la bomba [49]. Por otra parte, en las bombas antes mencionadas, la cuantización se da simplemente porque el número de electrones en los QDs está bien definido en el régimen de bloqueo de Coulomb y la trayectoria elegida involucra el pasaje de un solo electrón entre los QDs.

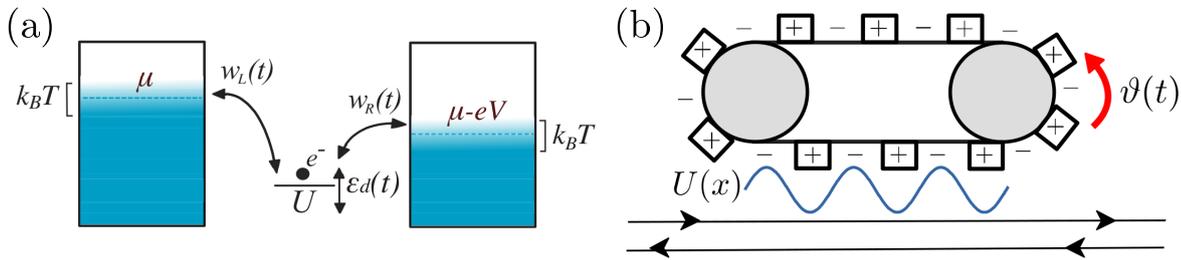
### 1.2.1.b. Ejemplos de motores cuánticos

En esta sección discutiremos casos de motores cuánticos en escenarios donde la interacción entre electrones juega un rol importante. Por ejemplo, en la Ref. [50], los autores investigaron los efectos de las interacciones electrón-electrón en nanomotores basados en puntos cuánticos fuertemente interactuantes impulsados por voltajes AC. Un esquema del sistema es mostrado en la Fig. 1.11(a). El rol de estos voltajes AC es controlar la intensidad de las barreras túnel y variar el nivel de energía del QD. Además, el transporte de carga y energía a través del sistema es impulsado por un voltaje bias DC entre los contactos. Para estudiar estos sistemas consideraron que los potenciales AC evolucionan lentamente en el tiempo (aproximación adiabática) junto con un tratamiento teórico basado en la aproximación de bosón esclavo (*slave boson*, en inglés) dependiente del tiempo. De esta manera, los autores pudieron demostrar que las fuertes interacciones entre electrones aumentan el bombeo de partículas, mejorando la eficiencia del dispositivo en comparación a un QD sin interacciones.

Otro ejemplo es el reportado en la Ref. [51], donde los autores presentaron un tratamiento teórico para un “motor de Thouless”, el cual consiste en una bomba de Thouless funcionando en sentido inverso [ver Fig. 1.11(b)], pero modelado como un líquido de Luttinger. El tipo de tratamiento usado, en término de excitaciones bosónicas colectivas, provee una descripción exacta del sistema interactuante para las excita-

ciones de baja energía del mismo. Al considerar al potencial periódico trasladable como el grado de libertad del motor, la aplicación de un voltaje bias pone al motor en movimiento. Los autores encontraron que las interacciones repulsivas (de particular importancia debido a la reducida dimensionalidad del sistema) incrementan la robustez del sistema frente a cambios en el potencial químico y aumentan el rango de velocidad en el que el sistema evoluciona adiabáticamente. Por lo tanto, las interacciones electrón-electrón apoyan al principio de funcionamiento del motor propuesto. En adición, los autores mostraron cómo su modelo puede ser aplicado al caso de un nanoimán acoplado al borde helicoidal de un sistema de espín Hall cuántico. Este sistema se puede mapear fácilmente al motor de Thouless, lo que puede dar lugar a una realización experimental del motor.

Resaltamos que los ejemplos discutidos no tratan particularmente con el régimen de bloqueo de Coulomb, ni con la aplicación de RTDT (herramienta que mencionamos previamente). La elección de estos ejemplos se basó en la bibliografía científica disponible durante el período de realización de esta tesis (sin tener en cuenta los trabajos derivados de la misma). El hecho de no encontrar ejemplos de motores cuánticos en el régimen de bloqueo de Coulomb en la literatura científica motivó en gran medida a los estudios realizados en esta tesis sobre motores basados en puntos cuánticos fuertemente interactuantes (Caps. 2 y 3).



**Figura 1.11:** (a) Esquema del dispositivo propuesto en la Ref. [50]. Este consiste en un QD (con un único nivel) conectado a reservorios electrónicos mantenidos a la misma temperatura y sobre los que se aplica un voltaje bias  $V$ . Los acoples entre el QD y los reservorios,  $w_L(t)$  y  $w_R(t)$ , y el nivel de energía del QD,  $\varepsilon_d(t)$ , son funciones periódicas del tiempo que dependen de la aplicación de voltajes AC. Figura adaptada de Ref. [50]. (b) Modelo para un motor de Thouless basado en un cable cuántico con un único canal de conducción, en las proximidades de una cadena de cargas alternas. El potencial periódico trasladable  $U(x)$  está asociado con el grado de libertad de rotación  $\vartheta(t)$  del motor cuántico. Figura adaptada de Ref. [51].

## 1.2.2. Régimen balístico

### 1.2.2.a. Formalismo de Landauer

Saliendo del régimen de bloqueo de Coulomb, en esta sección nos interesa describir el paso de una corriente eléctrica a través de una nanoestructura usando un enfoque que ha demostrado ser muy útil para el estudio de transporte en sistemas nanoscópicos débilmente interactuantes: el enfoque de Landauer [30, 52, 53]. En este enfoque, que tiene en cuenta el rol fundamental que juegan los terminales que se conectan a la muestra, la corriente se expresa en términos de la probabilidad de que un electrón pueda transmitirse a través de dicha muestra. Este formalismo fue luego ampliado por M. Büttiker para describir mediciones con múltiples terminales en campos magnéticos, dando lugar a una formulación (generalmente denominada formalismo de Landauer-Büttiker) que se ha utilizado ampliamente en la interpretación de experimentos meso y nanoscópicos [54, 55].

El tipo de sistema en el que estamos interesados en describir consiste de una muestra nanoscópica conectada mediante “cables” unidimensionales a dos reservorios de electrones macroscópicos (terminales o contactos), uno a su izquierda ( $L$ ) y el otro a su derecha ( $R$ ). Estos reservorios están caracterizados por una temperatura y energía de Fermi  $\varepsilon_F$ , y poseen una cantidad de partículas del orden del número de Avogadro, por lo que supondremos que se encuentran en equilibrio térmico [29, 35].

Los electrones dentro de los cables se encuentran en un estado termalizado, constituido por una superposición de estados incoherentes. Por lo tanto, las excitaciones electrónicas en el conductor se pueden representar por ondas planas, mientras que la probabilidad de ocupación está determinada por la distribución de Fermi-Dirac. Además, debido al reducido número de partículas en la muestra, solo se producen procesos de termalización débiles internamente. En consecuencia, la muestra solo intercambia carga y energía con los reservorios. En los siguientes capítulos también consideraremos dependencias con grados de libertad clásicos como, por ejemplo, aquellos asociados al movimiento rotacional de nanoestructuras que también forman parte del sistema de estudio.

Veamos ahora cómo llegar a una expresión para la corriente eléctrica entre los terminales del sistema. Esta corriente que circula por la muestra va a depender del número de estados disponibles con energía  $\varepsilon$  para el transporte entre ambos cables. Dicho número se encuentra determinado por las densidades de estados  $N_r(\varepsilon)$  (con  $r = L, R$ ) en los respectivos cables. Luego, como las ocupaciones de los reservorios están determinadas por las distribuciones de Fermi-Dirac  $f_L$  y  $f_R$ , el número de electrones por unidad de tiempo proveniente del canal  $r$  en el intervalo de energías  $\varepsilon$  y  $\varepsilon + d\varepsilon$  es  $[N_r(\varepsilon)f_r(\varepsilon)d\varepsilon/2]v_r(\varepsilon)$  [56, 57]. Aquí, el factor entre corchetes corresponde al número de electrones por unidad de longitud que se mueven hacia la muestra, mientras que  $v_r(\varepsilon)$  es la velocidad de las cargas que salen del reservorio  $r$ . El factor  $1/2$  proviene de contar solo los electrones que viajan en una de las dos direcciones posibles.

La corriente que sale por el canal  $L$ ,  $I_{L,\text{out}}$ , y la que entra a este canal,  $I_{L,\text{in}}$ , dependen de las cantidades anteriores como

$$I_{L,\text{out}} = -2e \int T_{RL}(\varepsilon)v_L(\varepsilon) \left[ \frac{1}{2}N_L(\varepsilon)f_L(\varepsilon) \right] d\varepsilon \quad (1.3)$$

$$I_{L,\text{in}} = -2e \int T_{LR}(\varepsilon)v_R(\varepsilon) \left[ \frac{1}{2}N_R(\varepsilon)f_R(\varepsilon) \right] d\varepsilon \quad (1.4)$$

siendo  $T_{ij}$  ( $i, j \in \{L, R\}$ ) la probabilidad de que los electrones que se mueven del reservorio  $j$  lleguen al reservorio  $i$ . Notar que se ha agregado un factor 2 para tener en cuenta la multiplicidad de espín. Haciendo uso del hecho de que la densidad de estados en los cables se relaciona con la velocidad de grupo de los electrones de la forma [56, 57]

$$N_r(\varepsilon) = \frac{2}{\hbar v_r(\varepsilon)}, \quad (1.5)$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck, podemos expresar a la corriente total que atraviesa al contacto  $L$  como

$$I_L = I_{L,\text{out}} - I_{L,\text{in}} = -\frac{2e}{\hbar} \int [T_{RL}(\varepsilon)f_L(\varepsilon) - T_{LR}(\varepsilon)f_R(\varepsilon)] d\varepsilon. \quad (1.6)$$

En esta última expresión se puede observar cómo la corriente es resultado de la diferencia entre las ocupaciones de los cables, es decir, la diferencia de potencial fijado externamente. El primer término corresponde a la fracción  $T_{RL}$  de electrones que son inyectados a la muestra por el cable  $L$  y que llegan a  $R$ , mientras que el segundo término está asociado a aquellos electrones que llevan a cabo el proceso inverso.

Dado que en ausencia de campos magnéticos no existe una dirección privilegiada para el movimiento de los portadores de carga, se cumple que  $T_{RL}(\varepsilon) = T_{LR}(\varepsilon)$  (simetría de reversión temporal) [30] y, en consecuencia, podemos simplificar la ecuación anterior obteniendo la *fórmula de Landauer*

$$I_L = -\frac{2e}{\hbar} \int T_{RL}(\varepsilon) [f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)] d\varepsilon. \quad (1.7)$$

Asumiendo bajas temperaturas (lo que nos permite reemplazar la función de distribución de Fermi por una función escalón de Heaviside), simetría de reversión temporal y régimen de respuesta lineal en el voltaje ( $eV \ll \varepsilon_F$ , para aproximar la integral usando la transmitancia evaluada  $\varepsilon_F$ ), podemos escribir a la corriente simplemente como [30, 56]

$$I = \frac{2e}{\hbar} T_{RL}(\varepsilon_F) eV, \quad (1.8)$$

lo que da lugar a la fórmula

$$\mathcal{G} \equiv \frac{I}{V} = 2 \frac{e^2}{h} T_{RL}(\varepsilon_F). \quad (1.9)$$

Esta ecuación es fundamental en el sentido de que vincula la conductancia macroscópica con la probabilidad cuántica de transmisión.

### 1.2.2.b. Matrices de scattering y funciones de Green

Anteriormente vimos que existe una cantidad útil llamada transmitancia en términos de la cual se puede describir el flujo de corriente a través de un conductor nanoscópico. Una forma de calcular esta cantidad es a través de las llamadas matrices de scattering [30, 36]. Dado un cierto conductor coherente, este puede ser caracterizado a una dada energía  $\varepsilon$  por la matriz de scattering  $\mathcal{S}(\varepsilon)$ , que relaciona las amplitudes de onda salientes ( $\vec{\Psi}^{(\text{out})}$ ) con las amplitudes de onda entrantes ( $\vec{\Psi}^{(\text{in})}$ ), normalizadas con sus respectivas velocidades de grupo. Por ejemplo, si tenemos un sistema conectado a dos cables  $L$  y  $R$  (uno por cada terminal), podemos escribir

$$\vec{\Psi}^{(\text{out})} = \mathcal{S} \vec{\Psi}^{(\text{in})}$$

$$\begin{pmatrix} \sqrt{v_L} b_L \\ \sqrt{v_R} b_R \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} s_{LL} & s_{LR} \\ s_{RL} & s_{RR} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{v_L} a_L \\ \sqrt{v_R} a_R \end{pmatrix}.$$

La normalización de las amplitudes de onda asegura la conservación de la corriente haciendo que las matrices  $\mathcal{S}$  sean unitarias [30].

La probabilidad de transmisión entre los cables,  $T_{LR}$ , es la suma de las probabilidades de transmisión entre los distintos canales de conducción de los mismos, es decir

$$T_{LR} = \sum_{\alpha \in L, \beta \in R} |S_{\alpha\beta}|^2 \quad (1.10)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son índices sobre canales de los cables y  $|S_{\alpha\beta}|^2$  es la probabilidad de transmisión entre dos canales de diferentes cables.

Un concepto más fuerte, que permite el cálculo de  $\mathcal{S}$  a partir de propiedades microscópicas de los sistemas, es el de funciones de Green [35, 37]. Estas funciones proporcionan un marco alternativo para discutir las soluciones de la ecuación de Schrödinger y brindan una conexión clara con las propiedades de transporte cuántico. En esencia, una función de Green  $G(r, r')$  puede ser vista como una matriz de scattering generalizada que nos permite describir una respuesta en cualquier punto  $r$  debida a una excitación en un punto  $r'$ . Básicamente, siempre que se tenga una respuesta  $R$  relacionada a una excitación  $\mathcal{S}$  mediante un operador diferencial  $\hat{D}$

$$\hat{D}R = \mathcal{S}, \quad (1.11)$$

podemos definir una función de Green y expresar la respuesta en la forma

$$R = \hat{D}^{-1} \mathcal{S} \equiv G \mathcal{S}. \quad (1.12)$$

Por ejemplo, pensemos ahora en el problema de un cable unidimensional simple con una energía potencial constante  $U_0$  y vector potencial nulo. Si  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano asociado, el problema puede ser expresado en la forma

$$[E - \hat{H}] \Psi = \mathcal{S}, \quad (1.13)$$

siendo  $\Psi$  la función de onda y  $\mathcal{S}$  un término de excitación equivalente debido a una onda incidente desde uno de los cables. Luego, la función de Green queda como

$$G = \left[ E - U_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right]^{-1}. \quad (1.14)$$

La función de Green  $G(x, x')$  también puede ser definida mediante la ecuación

$$\left( E - U_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) G(x, x') = \delta(x - x'), \quad (1.15)$$

la cual luce como una ecuación de Schrödinger excepto por el término fuente en el lado derecho. Podríamos entonces ver a  $G(x, x')$  como la función de onda en  $x$  resultante de una excitación aplicada en  $x'$ . Físicamente, esperamos que tal excitación dé lugar a dos ondas que viajen hacia afuera desde el punto de excitación, con amplitudes  $A^+$  y  $A^-$ , lo cual nos permite escribir

$$G(x, x') = A^+ \exp [ik(x - x')], \quad x > x' \quad (1.16)$$

$$G(x, x') = A^- \exp [-ik(x - x')], \quad x < x' \quad (1.17)$$

con  $k = \sqrt{2m(E - U_0)}/\hbar$ . Para que  $G(x, x')$  sea solución de la Ec. (1.15) para cualquier valor de  $x$ , se debe cumplir la condición

$$A_p^+ = A_p^- = \frac{-i}{\hbar v}, \quad v \equiv \frac{\hbar k}{m}, \quad (1.18)$$

por lo que la función de Green queda como

$$G(x, x') = -\frac{i}{\hbar v} \exp [ik|x - x'|]. \quad (1.19)$$

Es importante notar que existe otra solución dada por

$$G(x, x') = +\frac{i}{\hbar v} \exp [-ik|x - x'|], \quad (1.20)$$

la cual también satisface la Ec. (1.15). Esta segunda solución consiste en ondas entrantes que desaparecen en el punto de excitación en lugar de ondas salientes que se originan en dicho punto. La primera, Ec. (1.19), se denomina función de Green *avanzada*  $G^A$ ; mientras que la segunda, Ec. (1.20), es llamada función de Green *retardada*  $G^R$  [30].

Tras esta breve discusión sobre funciones de Green, podemos ahora introducir la *fórmula de Fisher-Lee* [58], ecuación que expresa a los elementos de la matriz de scattering  $S$  en términos de funciones de Green. Para ello, vamos a considerar un conductor conectado a un conjunto de cables unidimensionales. Sean  $p$  y  $q$  dos puntos situados en cables diferentes, estos van a estar conectados por la función de Green  $G_{qp}^R$ , cantidad que puede ser escrita en términos del elemento de matriz de scattering que conecta los dos cables. Una excitación en  $p$  da lugar a una onda de amplitud  $A_p^-$  que se aleja del conductor y una onda de amplitud  $A_p^+$  que se dirige hacia el conductor, la cual es dispersada por el mismo conductor hacia diferentes cables. Por lo tanto, podemos escribir

$$G_{qp}^R = \delta_{qp} A_p^- + s_{qp} \sqrt{v_p/v_q} A_p^+. \quad (1.21)$$

Usando ahora la Ec. (1.18), llegamos a la fórmula de Fisher-Lee

$$s_{qp} = \delta_{qp} + i\sqrt{\hbar v_q} G_{qp}^R \sqrt{\hbar v_p}. \quad (1.22)$$

En esta relación notar que hay una fase arbitraria en la relación entre  $G^R$  y  $S$  debido a la posición dentro de los cables donde se desee calcular a la función de Green. Independientemente de dicha fase arbitraria, la Ec. (1.22) nos permite expresar a la transmitancia entre los canales  $q$  y  $p$  como

$$T_{qp} = |s_{qp}|^2 = (\hbar v_q) |G_{qp}^R|^2 (\hbar v_p). \quad (1.23)$$

### 1.2.2.c. Fórmula de Brouwer

Hasta aquí, hemos construido una descripción de las corrientes suponiendo que existe un desbalance entre los reservorios. No obstante, como ya hemos mencionado, es posible transportar cargas desde un reservorio hacia a otro incluso cuando no hay diferencia de ocupaciones entre ambos. Este mecanismo de bombeo (que también puede ser descrito mediante el formalismo de NEGFs), se puede lograr mediante la modulación de parámetros externos como, por ejemplo, algún grado de libertad mecánico del sistema.

La forma en la que la variación de parámetros se relaciona con la corriente bombeada fue estudiada por P. W. Brouwer [59] en este tipo de sistemas utilizando el formalismo de matrices de scattering [36] y tomando como punto de partida el trabajo de Büttiker y cols. [60]. En este trabajo se generaliza la teoría de matrices de scattering para sistemas modulados periódicamente en el tiempo y se presenta la siguiente expresión para la carga bombeada al sistema a través de un contacto  $m$  suponiendo una variación armónica, pequeña y lenta del parámetro  $X$

$$\delta Q(m, \omega) = e \frac{dn(m)}{dX} \delta X_\omega, \quad \frac{dn(m)}{dX} = \frac{1}{2\pi} \sum_{\beta} \sum_{\alpha \in m} \text{Im} \left[ S_{\alpha\beta}^* \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial X} \right]. \quad (1.24)$$

Aquí,  $\delta X_\omega$  representa la amplitud de la variación armónica,  $S_{\alpha\beta}$  simboliza a los elementos de la matriz de scattering y el índice  $\alpha$  corresponde a los distintos modos presentes en el contacto  $m$ . La cantidad  $dn(m)/dX$  se conoce como la *emisividad* hacia el contacto  $m$  y mide la cantidad de carga que ingresa al contacto  $m$  debido a la variación infinitesimal  $\delta X$  del parámetro  $X$ .

Brouwer consideró un sistema compuesto de un QD acoplado a dos reservorios, ambos al mismo potencial, mediante puntos de contacto balísticos (sistema abierto). Además, dos parámetros externos del QD,  $X_1(t)$  y  $X_2(t)$ , eran variados periódicamente (ver Fig. 1.12) con el fin de cambiar la forma del QD. Si la variación de estos parámetros es finita, la carga neta bombeada a través del contacto  $m$  puede ser expresada como

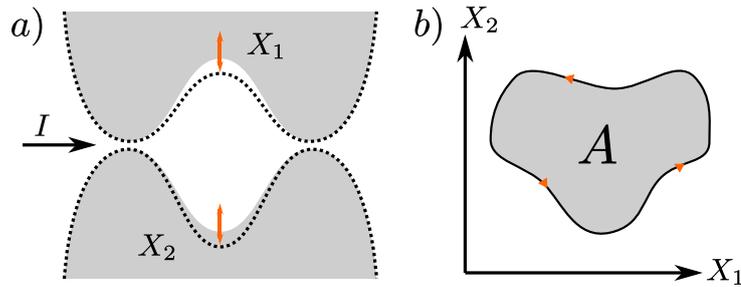
$$Q(m) = e \int_0^\tau \left[ \frac{dn(m)}{dX_1} \dot{X}_1 + \frac{dn(m)}{dX_2} \dot{X}_2 \right] dt. \quad (1.25)$$

En un período  $\tau$ , los parámetros  $X_1$  y  $X_2$  determinan un camino cerrado  $C$  en el espacio de parámetros [Fig. 1.12(b)], por lo que es posible reescribir la ecuación anterior como una integral de superficie a lo largo del área encerrada por  $C$

$$Q(m) = e \iint \left[ \frac{\partial}{\partial X_1} \left( \frac{dn(m)}{dX_2} \right) - \frac{\partial}{\partial X_2} \left( \frac{dn(m)}{dX_1} \right) \right] dX_1 dX_2. \quad (1.26)$$

A partir de esta expresión es posible llegar a las siguientes conclusiones:

- Si se modula un único parámetro, la integral de superficie se anula y, luego, la carga bombeada es cero.
- El área  $A$  y, consecuentemente, la carga bombeada se anulan si los parámetros  $X_1$  y  $X_2$  varían en fase o con diferencia de fase igual a  $\pi$ . En estos casos, si bien puede haber una corriente durante el período  $\tau$ , esta se compensa, y por lo tanto la cantidad total de carga transferida es nula. Para otros valores de esta diferencia de fase, el bombeo es finito maximizándose cuando las fases difieren en  $\pi/2$  [ver Fig. 1.12(b)]. A partir de esto se concluye que la cantidad de carga bombeada a lo largo de un ciclo es proporcional al área encerrada en el espacio de parámetros, sin importar la rapidez con la que se lleve a cabo la modulación. Es por este motivo que muchas veces se llama al efecto como bombeo *geométrico*.
- Para este tipo de sistemas, la variación fuera de fase de cualquier par de parámetros independientes da lugar a una corriente de orden  $\omega = 2\pi/\tau$ . Esta corriente no está necesariamente cuantizada, a diferencia de las corrientes obtenidas mediante bombas que operan en el régimen de bloqueo de Coulomb.



**Figura 1.12:** (a) Un QD con dos parámetros  $X_1$  y  $X_2$  que describen su deformación. A medida que  $X_1$  y  $X_2$  son variados periódicamente, una corriente DC es generada. (b) En un período, los parámetros  $X_1(t)$  y  $X_2(t)$  describen un camino cerrado en el espacio de parámetros. La corriente bombeada es proporcional al área  $A$  encerrada en este espacio. Figura adaptada de Ref. [59].

En resumen, sólo se necesita variar al menos dos parámetros del sistema para poder bombear carga de forma adiabática. Por bombeo adiabático nos referimos a que la escala temporal de la modulación externa de parámetros está bien diferenciada de la escala temporal para los grados de libertad electrónicos. En otras palabras, si  $\tau_{\text{dwell}}$  es el tiempo de permanencia del electrón en el QD, entonces la condición de adiabaticidad implica  $\tau_{\text{dwell}} \ll \tau$ .

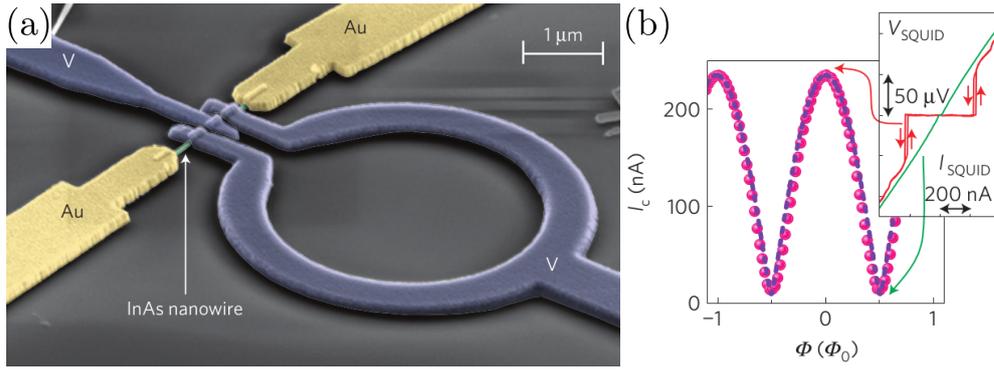
#### 1.2.2.d. Ejemplos de bombas cuánticas

En este régimen, Switkes y cols. [61] propusieron un mecanismo de bombeo que produce una corriente o voltaje DC en respuesta a una deformación cíclica del potencial confinante en un QD abierto. Los autores lograron obtener, para corriente bias nula, un voltaje sinusoidal en la diferencia de fase entre los dos voltajes de compuerta AC que deforman al potencial. Además de estudiar cómo el bombeo depende de ciertos parámetros como la intensidad de las deformaciones, diferencia de fase y la temperatura, pudieron demostrar que la amplitud de la respuesta del bombeo incrementa linealmente con la frecuencia de deformación. No obstante, P. W. Brouwer demostró que las observaciones experimentales pueden ser explicadas de otra manera. Él argumentó que el dispositivo es capaz de actuar como un rectificador para una corriente AC generada por el acoplamiento capacitivo parásito de los voltajes de compuerta con los reservorios [62]. Esto no descarta la posibilidad de que el dispositivo de Switkes y cols. también funcione como una bomba cuántica de electrones, donde el mecanismo de rectificación estaría presente en simultáneo oscureciendo los resultados. Sin embargo, los resultados reportados pueden ser explicados solamente en base a este último efecto.

Estos inconvenientes a la hora de medir corrientes de bombeo pudieron ser evitados por Giazotto y cols. en la Ref. [63]. En este trabajo, los autores desarrollaron una bomba de electrones en un nanocable de InAs embebido en un dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID, por sus siglas en inglés) (ver Fig. 1.13). Este sistema es capaz de eludir las dificultades de modular en el tiempo las propiedades de un conductor mesoscópico abierto a temperaturas criogénicas, como los voltajes bias que se generan debido a capacitancias parásitas. En este sistema, el bombeo cuántico puede ocurrir a través de la modulación cíclica de la fase del parámetro de orden de diferentes electrodos superconductores. Los autores fueron capaces de medir corrientes de bombeo cuántico superiores a 20 pA a una temperatura de 250 mK.

Otro ejemplo, en este caso teórico, es la bomba de electrones propuesta por Spivak y cols [64], la cual consiste de un único QD. En este caso se genera una corriente DC mediante la variación adiabática de dos voltajes de compuerta que determinan la forma del QD, o de cualquier otro par de parámetros  $X_1$  y  $X_2$  (como el campo magnético o la energía de Fermi) que modifiquen las propiedades cuánticas del sistema. Los autores encontraron que la magnitud de la corriente de bombeo es proporcional a la frecuencia  $\omega$  con la que  $X_1$  y  $X_2$  son variados y, para variaciones pequeñas, al producto de las amplitudes  $\delta X_1$  y  $\delta X_2$ . Además, la dirección de la corriente depende de las propiedades microscópicas del sistema y puede

invertirse cambiando la fase relativa entre los parámetros  $X_1$  y  $X_2$ .



**Figura 1.13:** (a) Micrografía SEM en pseudocolor del dispositivo desarrollado por Giazotto y cols. Un nanocable de InAs está conectado a tres contactos superconductores de V/Ti formando dos uniones Josephson, dando lugar a un SQUID. (b) Recuadro: Voltaje SQUID vs corriente SQUID para  $\Phi = 0$  y  $\Phi = \Phi_0/2$ , siendo  $\Phi$  el flujo magnético aplicado y  $\Phi_0$  el cuanto de flujo. Se observa una corriente crítica máxima de aprox. 235 nA. Panel principal: modulación dependiente de  $\Phi$  de la corriente SQUID para temperaturas de 250 mK. Figuras adaptadas de Ref. [63].

### 1.2.2.e. Ejemplos de motores cuánticos

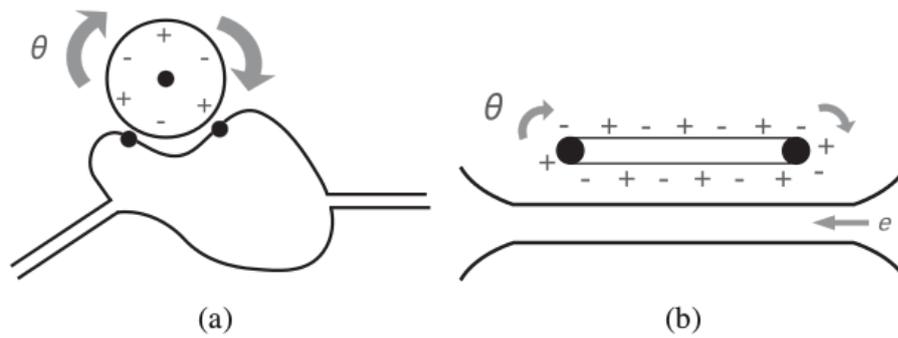
En este régimen, Bustos-Marún y cols. [24] estudiaron la utilización de una bomba de electrones en sentido inverso para lograr un motor cuántico adiabático (en la Fig. 1.14 se muestran sus ejemplos propuestos). Su teoría se basa en el entendimiento de las fuerzas de reacción adiabáticas (las ya mencionadas fuerzas inducidas por corriente) cuando los grados de libertad mecánicos son lentos en comparación a las escalas temporales electrónicas, por lo que pueden ser tratados de forma clásica mediante la aproximación de Born-Oppenheimer [25]. Despreciando efectos de rozamiento, estas FICs dan lugar al trabajo neto ( $\mathcal{W}_F$ ) que genera el movimiento mecánico del motor. Se ha demostrado que esta fuerza no es necesariamente conservativa en situaciones fuera del equilibrio [22, 65–67], por lo que es posible transferir energía entre los grados de libertad cuánticos y clásicos. Esto implica que  $\mathcal{W}_F$  sea distinto de cero cuando se saca al sistema de equilibrio mediante, por ejemplo, la aplicación de un voltaje bias.

Utilizando los resultados reportados en la Ref. [59] para la carga bombeada en un ciclo, Bustos-Marún y cols. llegaron a la siguiente relación para el trabajo de las FICs en el régimen de respuesta lineal (es decir, aplicando un voltaje bias pequeño en comparación con cualquier otra escala de energía propia del sistema)

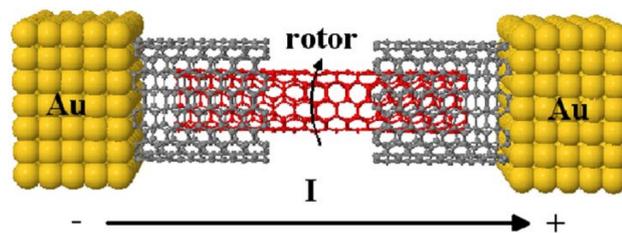
$$\mathcal{W}_F = QV. \quad (1.27)$$

Esta relación demuestra que la energía de salida del sistema en condiciones de no equilibrio está descrita por  $Q$ , que es la carga bombeada por la bomba en equilibrio.

Aprovechando el torque que genera un flujo de electrones atravesando un nanotubo quiral, Bailey y cols. [21] propusieron un mecanismo de accionamiento para nanomotores basados en nanotubos de carbono. El sistema consiste de un nanotubo de pared doble, con un tubo exterior siendo aquiral y conteniendo un tubo interior quiral (ver Fig. 1.15). A través de un análisis detallado de los electrones que pasan a través de esta estructura, los autores encontraron que la corriente debida a una diferencia de potencial DC aplicada al tubo externo, genera suficiente torque como para vencer las fuerzas de fricción estáticas y dinámicas que existen entre las paredes interior y exterior, lo que hace que el tubo interior gire. Más específicamente, esta fuerza surge cuando el voltaje DC aplicado entre los electrodos externos produce un flujo de electrones en una dirección dada. Este flujo incidente (desde el nanotubo aquiral) posee momento angular cero, mientras que después de interactuar con el nanotubo quiral, la corriente saliente lleva un momento angular finito. Según la tercera ley de Newton, este flujo de momento angular produce una fuerza tangencial (y un torque asociado) en el nanotubo interior, haciendo que gire.



**Figura 1.14:** Ejemplos conceptuales propuestos por Bustos-Marún y cols. sobre motores cuánticos adiabáticos: (a) Motor basado en un QD caótico, (b) bomba de Thouless. La aplicación de un voltaje sobre la bomba hace que el ángulo de fase  $\theta$  gire. Figuras adaptadas de Ref. [24].



**Figura 1.15:** Esquema del nanomotor propuesto por Bailey y cols., formado por un nanotubo de carbono interno quiral y otro externo aquiral. El nanomotor está unido a electrodos de oro, que actúan como depósitos de electrones. Figura adaptada de Ref. [21].

En la literatura también se pueden encontrar otros ejemplos de motores cuánticos adiabáticos, como el formado por un nanomagnetito acoplado a un estado de borde quiral de tipo Hall cuántico de espín [68], el formado por un átomo libre depositado en el ángulo que forman dos conductores unidimensionales [22], o el formado por un nanohilo helicoidal capaz de rotar [23]. A pesar de la gran variedad de ejemplos teóricos, es importante destacar que no existen ejemplos experimentales de motores cuánticos en estos regímenes. Sin embargo, el efecto de las FICs sobre grados de libertad mecánicos sí ha sido observado, por ejemplo, en el contexto de electro-migración y formación de defectos en conductores nanométricos [69]. Esta falta de ejemplos experimentales es parte de la motivación del Cap. 4, donde se discute el rol de las fuerzas inducidas por corrientes en sistemas experimentales muy similares a los descritos previamente.

### 1.3. Sobre esta tesis

El objetivo de esta tesis es explorar y estudiar exhaustivamente diferentes modelos de bombas y motores cuánticos activados por voltajes bias y/o gradientes de temperatura en dos regímenes de transporte cuántico con características opuestas. La distinción clave entre estos regímenes radica en la consideración, o no, de la interacción Coulombiana entre los portadores de carga. En base a esto es que podemos dividir a esta tesis en dos partes: la primera (Caps. 2 y 3) se enfoca en el estudio de nanodispositivos en el régimen de bloqueo de Coulomb, mientras que la segunda (Caps. 4 y 5) se centra en el régimen balístico. Además, en el Cap. 6 presentamos un resumen de las principales contribuciones de esta tesis y describimos nuevas direcciones en las que estas investigaciones pueden ser dirigidas.

En la primera parte, nos enfocaremos en el estudio de bombas y motores cuánticos basados en otro tipo de estructura nanométrica: los puntos cuánticos. Dado que el funcionamiento de estos dispositivos ha sido muy estudiado en el régimen balístico, nos preguntamos qué sucede con ellos en el régimen opuesto. Responder esta pregunta constituye el objetivo principal de esta primera parte. Con esto en mente, en el Cap. 2 estudiamos el funcionamiento de bombas y motores cuánticos constituidos por un punto cuántico doble (con

conexión en serie) que es capaz de hacer girar un sistema mecánico (por ejemplo, una molécula diatómica) situada en su proximidad. Trabajando en el límite adiabático y utilizando RTDT, derivamos expresiones para diferentes observables que luego son utilizadas para estudiar la dinámica y el rendimiento del nanodispositivo. Posteriormente, en el Cap. 3, utilizamos los mismos dispositivos y herramientas teóricas pero ahora considerando como sistema base a un punto cuántico doble conectado en paralelo, configuración que les da a las coherencias cuánticas un rol importante. La motivación detrás de esta elección se basó en querer desarrollar dispositivos “más cuánticos” en el sentido de que solo funcionen si se garantiza la existencia de estados de superposición en el sistema. Tras demostrar que es posible desarrollar nanomáquinas con estas características, estudiamos cómo un mecanismo de inyección de decoherencia afecta el rendimiento de estos dispositivos.

En la segunda parte de esta tesis, nuestro enfoque fue movido a sistemas cuánticos más cercanos a realizaciones experimentales. Por ejemplo, motivados por recientes experimentos con motores moleculares Brownianos, en el Cap. 4 investigamos el rol de las FICs en estos sistemas. Utilizando un modelo Hamiltoniano mínimo junto con el formalismo de NEGFs y datos experimentales, calculamos diferentes observables que nos permitieron concluir que la inclusión de estas fuerzas es necesaria para una descripción completa de la dinámica de estos motores. Luego, en el Cap. 5, inspirados por la utilización de nanocintas de grafeno suspendidas como sensores ultrasensibles, estudiamos la inducción de corrientes de bombeo cuántico en estos sistemas debida a vibraciones térmicas. Tras elaborar un modelo teórico/numérico para estudiar este fenómeno, encontramos que en algunos escenarios estas corrientes pueden ser lo suficientemente grandes como para interferir en mediciones experimentales. Así, nuestro modelo provee una nueva perspectiva para la comprensión de corrientes eléctricas en NEMS que utilizan nanocintas de grafeno como sistema base.

## Capítulo 2

# Nanomotores basados en puntos cuánticos dentro del régimen de bloqueo de Coulomb

Durante los últimos años ha habido un creciente entusiasmo por los nanomotores y, en particular, por los nanomotores alimentados por corriente. A pesar de la amplia variedad de resultados motivantes encontrados, el régimen de interacciones Coulombianas fuertes no ha sido explorado completamente para esta aplicación. En este capítulo consideramos dispositivos nanoelectromecánicos compuestos por puntos cuánticos acoplados entre sí y débilmente acoplados a reservorios electrónicos, y que interactúan con grados de libertad mecánicos tomados en el límite adiabático. Para ello utilizamos el enfoque de la teoría diagramática en tiempo real para derivar, en el régimen de bloqueo de Coulomb, expresiones generales para las fuerzas inducidas por corriente, los coeficientes de fricción y el ruido de frecuencia cero de la fuerza. Además demostramos que las expresiones halladas satisfacen las relaciones de reciprocidad de Onsager y el teorema de fluctuación-disipación para la disipación de energía de los modos mecánicos. Los resultados obtenidos son ilustrados en un nanomotor que consiste en un punto cuántico doble acoplado capacitivamente a algunas cargas giratorias. En particular, analizamos la dinámica y el rendimiento de este motor en función del voltaje aplicado y de una fuerza externa para trayectorias que rodean diferentes puntos triples en el diagrama de estabilidad de carga del sistema.

### 2.1. Introducción

Hasta no hace mucho tiempo, la comunidad científica se preguntaba si las fuerzas inducidas por corrientes en dispositivos nanométricos podrían ser utilizadas para algo más que calentar y dañar los conductores [22, 70]. Pocos años después, el interés evolucionó rápidamente hacia el diseño y control de nanomotores eficientes alimentados por corriente continua [21, 22, 24, 25, 68, 71–75]. Esto último también estuvo motivado por experimentos seminales relativamente recientes como aquellos de las Refs. [17, 18, 20, 76–78]. El rápido desarrollo del tema es seguramente una consecuencia del gran interés que despierta, lo cual es entendible teniendo en cuenta que los motores macroscópicos han jugado un papel importante en el desarrollo de la civilización moderna y que los nanomotores biológicos hacen posible la vida compleja tal como la conocemos [79, 80]. Estos hechos naturalmente despiertan la imaginación hacia las innumerables aplicaciones donde la investigación podría llevarnos algún día. Sin embargo, el desarrollo de nanomotores inducidos por corriente que sean eficientes y confiables sigue siendo un reto abierto en la nanociencia y la nanotecnología actuales.

Trabajos teóricos recientes sobre el tema han provisto información sobre los mecanismos intrínsecos de las FICs y su aplicación al desarrollo de nanomotores impulsados por corriente. Por ejemplo, el origen de la parte no conservativa de las FICs [81] y su fuerte activación con voltajes [82]. En condiciones generales de no equilibrio, se demostró que las FICs no solo contienen un término de fricción, sino también un término tipo Lorentz asociado [25]. En uniones moleculares, la FIC puede inducir una renormalización de

los modos vibracionales acoplados a la molécula, afectando así la estructura y estabilidad del dispositivo electrónico [83]. La aplicación de FICs en nanomotores permitió establecer una relación fundamental con el concepto de bombeo cuántico adiabático [24]. De hecho, esta relación conduce al término “motor cuántico adiabático”, y se aplica cuando los grados de libertad mecánicos son lentos en comparación con las escalas de tiempo electrónicas (y pueden ser tratados como clásicos), y la coherencia cuántica de los electrones cumple algún rol importante. En dichos dispositivos se hizo un esfuerzo por comprender el papel de la decoherencia [72], junto con la interacción entre fuerzas conservativas, no conservativas y disipación en la dinámica del motor [75]. Además, se predijo que para la dinámica estocástica no lineal, las fluctuaciones de la fuerza tienden a mejorar el mecanismo de bombeo en condiciones resonantes [84]. En el contexto de los sistemas cuánticos accionados por corriente alterna, se derivó un marco termoeléctrico generalizado para conectar diferentes coeficientes de respuesta a través de las relaciones de reciprocidad de Onsager [74]. Aplicado a motores cuánticos adiabáticos, por ejemplo, esto permite relacionar el trabajo realizado por la FIC con corrientes de bombeo de carga y calor. Relaciones de Onsager similares fueron utilizadas para derivar efectos mutuos de arrastre electrón-fonón a través de conductores moleculares coherentes y relacionarlos tanto con el bombeo cuántico como con las FICs [85].

La mayoría de los trabajos mencionados anteriormente se ocupan de sistemas en los que la interacción electrón-electrón puede despreciarse o tratarse en un nivel de campo medio. Sin embargo, la investigación sobre las FICs no se limita a este rango de parámetros. Algunos trabajos relacionados se basan en el régimen de transporte de bloqueo de Coulomb, caracterizado por una repulsión electrónica dominante y un acoplamiento débil a los electrodos. Algunos ejemplos son los motores giratorios moleculares impulsados por tunelamiento de electrones [71, 73, 86], donde la fuerza la ejerce un campo electrostático subtendido entre los conductores; y transbordadores cuánticos (o *quantum shuttles*) [87–89], donde una isla móvil transfiere las cargas electrónicas entre los contactos. Los métodos de funciones de Green de no equilibrio, por ejemplo, pueden ser utilizados para incluir interacciones electrón-electrón, aunque esto generalmente se hace de forma perturbativa y su aplicación puede ser engorrosa [35]. Otras técnicas generalmente se basan en la integración temporal autoconsistente de una ecuación cinética efectiva que incluye grados de libertad electrónicos y mecánicos. No obstante, la separación entre sus escalas de tiempo no se aprovecha o se tiene en cuenta a través de suposiciones *ad-hoc* [90–92].

En vista de esto, resulta deseable explorar motores cuánticos adiabáticos a través de formalismos apropiados para incluir exactamente la interacción fuerte de Coulomb y, al mismo tiempo, poder explotar la separación entre diferentes escalas de tiempo. Para dar una comprensión completa de la interacción entre estos grados de libertad, también sería importante incluir la disipación de la energía mecánica inducida por la corriente, así como el ruido inducido por la corriente en las fuerzas.

En este capítulo, usamos un enfoque de RTDT [34, 93–97] para derivar expresiones generales para las FICs, coeficientes de fricción y fluctuaciones aleatorias de fuerzas en sistemas de muchos cuerpos que consisten de puntos cuánticos acoplados que interactúan localmente con grados de libertad clásicos lentos (ver Fig. 2.1). Aprovechando las diferentes escalas de tiempo de los procesos involucrados, las expresiones derivadas aquí no requieren la integración total de la ecuación de Liouville–von Neumann dependiente del tiempo para la matriz densidad reducida del sistema local, ya que se pueden ignorar los efectos transientes. En cambio, se obtienen naturalmente de un tratamiento perturbativo en la frecuencia de oscilación de los modos mecánicos. La teoría diagramática empleada aquí proporciona una herramienta formal rigurosa, derivada de primeros principios, que permite controlar claramente el nivel de aproximación tanto en el acoplamiento túnel como en la frecuencia de modulación [34]. Aunque nos restringimos al orden principal en el acoplamiento débil a los contactos y asumimos una aproximación adiabática para los grados de libertad mecánicos clásicos, las expresiones encontradas pueden extenderse formalmente a órdenes superiores en la expansión adiabática y/o en el acoplamiento túnel [34, 98]. Cabe mencionar que existe un precedente de la aplicación del enfoque diagramático en tiempo real a las FICs, realizado en la Ref. [99]. Allí, los autores evaluaron numéricamente el trabajo por ciclo realizado por las FICs y su conexión con la carga bombeada dentro del régimen de voltaje bias lineal. Esto se hizo en un ejemplo teórico particular de un nanomotor

motivado por experimentos recientes en resonadores mecánicos basados en nanotubos de carbono [100]. Aquí, extendemos esas fórmulas a sistemas generales de QDs e incluimos disipación y ruido de las fuerzas. Además, demostramos formalmente las relaciones de reciprocidad de Onsager que conectan las FICs con las corrientes túnel, así como el teorema de fluctuación-disipación para la fuerza. También tratamos explícitamente el problema dinámico de los modos mecánicos, así como el rendimiento de los nanomotores en términos de eficiencia termodinámica y potencia de salida.

## 2.2. Modelo y formalismo

### 2.2.1. Hamiltoniano

Consideramos un sistema compuesto por puntos cuánticos en los que los grados de libertad mecánicos y electrónicos están presentes y acoplados entre sí. De ahora en adelante llamaremos a este sistema el *sistema local*, y lo modelaremos por el siguiente Hamiltoniano

$$\hat{H}_{\text{local}} = \hat{H}_{\text{el}}(\hat{\mathbf{X}}) + \frac{\hat{\mathbf{P}}^2}{2m} + U(\hat{\mathbf{X}}, t), \quad (2.1)$$

donde  $\hat{\mathbf{X}} = (\hat{X}_1, \dots, \hat{X}_N)$  es el vector (operador) de coordenadas mecánicas mientras que  $\hat{\mathbf{P}} = (\hat{P}_1, \dots, \hat{P}_N)$  representa sus momentos asociados,  $m$  es la masa efectiva relacionada con  $\hat{\mathbf{X}}$ , y  $U$  denota algún potencial mecánico externo que puede estar actuando sobre el sistema local. Usamos una dependencia temporal explícita en  $U$  para indicar que una fuerza externa y no conservativa podría estar actuando sobre el subsistema mecánico (más adelante se abordará esta cuestión). El Hamiltoniano  $\hat{H}_{\text{el}}$  incluye los grados de libertad electrónicos del sistema, que están participando en el transporte, así como su acoplamiento a los grados de libertad mecánicos a través de

$$\hat{H}_{\text{el}}(\hat{\mathbf{X}}) = \sum_{\alpha} E_{\alpha}(\hat{\mathbf{X}}) |\alpha\rangle\langle\alpha|, \quad (2.2)$$

donde la suma corre sobre todos los posibles autoestados *many-body* electrónicos  $\alpha$ . En el Ap. A, mostramos que cualquier dependencia explícita con  $\mathbf{X}$  en  $|\alpha\rangle$  puede ser ignorada en el nivel de aproximación que vamos a tomar a lo largo de este capítulo.

Como se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.1, el sistema local está débilmente acoplado a dos contactos, izquierdo ( $L$ ) y derecho ( $R$ ), y el Hamiltoniano completo es

$$\hat{H}_{\text{total}} = \hat{H}_{\text{local}} + \sum_r \hat{H}_r + \hat{H}_{\text{tun}}. \quad (2.3)$$

Los contactos se describen como reservorios de electrones no interactuantes a través del Hamiltoniano

$$\hat{H}_{\text{res}} = \sum_r \hat{H}_r = \sum_{rk\sigma} \epsilon_{rk} \hat{c}_{rk\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{rk\sigma}, \quad (2.4)$$

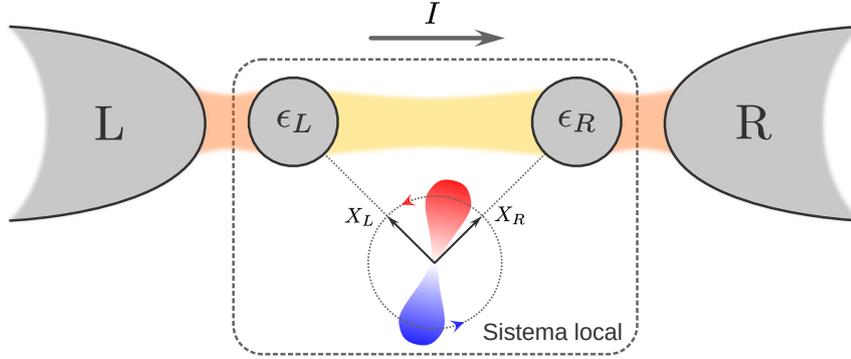
donde  $\hat{c}_{rk\sigma}^{\dagger}$  ( $\hat{c}_{rk\sigma}$ ) crea (aniquila) un electrón en el contacto  $r = \{L, R\}$  con espín  $\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$  e índice de estado  $k$ . Suponemos que los reservorios están en equilibrio térmico, caracterizado por una temperatura  $T$  y potenciales electroquímicos  $\mu_L = -\mu_R = V/2^1$ . El acoplamiento túnel entre el sistema local y los contactos está determinado por el Hamiltoniano de tunelamiento

$$\hat{H}_{\text{tun}} = \sum_{rk\sigma\ell} \left( t_{r\ell} \hat{d}_{\ell\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{rk\sigma} + t_{r\ell}^* \hat{d}_{\ell\sigma} \hat{c}_{rk\sigma}^{\dagger} \right). \quad (2.5)$$

Aquí  $t_{r\ell}$  son las amplitudes de tunelamiento que, por simplicidad, asumimos como independientes de  $k$  y  $\sigma$ . El operador de fermiones  $\hat{d}_{\ell\sigma}^{\dagger}$  ( $\hat{d}_{\ell\sigma}$ ) crea (aniquila) un electrón en el estado de partícula individual  $\ell$  del sistema local con espín  $\sigma$ . Las intensidades de acoplamiento túnel  $\Gamma_{r\ell} = 2\pi\nu_r |t_{r\ell}|^2$  (con  $\nu_r$  la densidad

<sup>1</sup>A lo largo de este capítulo y el siguiente utilizaremos  $e = 1$  para el valor absoluto de la carga del electrón y  $\hbar = 1$ .

de estados en el contacto  $r$ ) caracterizan la tasa a la que tienen lugar los procesos de tunelamiento, y se relacionan con la tasa de tunelamiento total  $\Gamma$  a través de:  $\Gamma = \sum_{r\ell} \Gamma_{r\ell}$ . Consideramos que los reservorios se encuentran en el límite de banda ancha, donde se supone que sus densidades de estados  $\nu_r$  son independientes de la energía. Hay que tener en cuenta que  $\hat{H}_{\text{el}}$  fue definido en la base de autoestados mientras que  $\hat{H}_{\text{tun}}$  se refiere a los niveles de energía de una sola partícula. Por lo tanto, los elementos de la matriz de tunelamiento que representan las transiciones entre diferentes autoestados se obtienen como superposiciones lineales de las amplitudes de tunelamiento anteriores [101].



**Figura 2.1:** Ejemplo del tipo de sistema considerado. Aquí mostramos un punto cuántico doble acoplado capacitivamente a un rotor ideal con cargas positivas y negativas fijas. La corriente inducida por un voltaje bias da lugar a una fuerza que puede producir un movimiento rotatorio del sistema mecánico (ver Sec. 2.4). Se supone que el sistema local (delimitado por líneas discontinuas) está débilmente acoplado a los contactos izquierdo ( $L$ ) y derecho ( $R$ ).

## 2.2.2. Dinámica de Langevin

Vamos a suponer que las dinámicas de los grados de libertad electrónicos y mecánicos están bien separadas entre sí, y por lo tanto podemos tratarlas mediante la aproximación de Born-Oppenheimer de no equilibrio [24, 25, 67, 68, 72, 74, 75, 99, 102] (o aproximación de Ehrenfest [22, 70, 103–105]). Bajo esta aproximación, las coordenadas mecánicas pueden ser pensadas como variables clásicas que obedecen a la siguiente ecuación tipo Langevin [28, 106, 107]

$$m\ddot{\mathbf{X}} + \mathbf{F}_{\text{ext}} = \mathbf{F} + \boldsymbol{\xi}, \quad (2.6)$$

donde  $\mathbf{F} = -\langle \nabla \hat{H}_{\text{el}} \rangle = i \langle [\hat{H}_{\text{el}}, \hat{\mathbf{P}}] \rangle$  es el valor medio de las FICs mientras que  $\boldsymbol{\xi}$  representa su fluctuación. Más adelante veremos que surge una componente de fricción al expandir  $\mathbf{F}$  en función de la velocidad de las coordenadas mecánicas [24, 25, 28, 83, 106–111]. El término  $\mathbf{F}_{\text{ext}}$  representa una fuerza externa aplicada a la parte mecánica del sistema local y está relacionado con el potencial  $U$  en la Ec. (2.1). Para una bomba cuántica, esta fuerza puede ser pensada como una fuerza “impulsora” mientras que para un motor cuántico esta fuerza juega el rol de una eventual fuerza de “carga” que se opone al movimiento mecánico (por esta razón usamos un signo menos en  $\mathbf{F}_{\text{ext}}$ ) [28]. Como veremos en el capítulo siguiente, en nuestro modelo dicha cantidad aparece como la herramienta clave para configurar los diferentes modos de funcionamiento del dispositivo electromecánico. A partir de la Ec. (2.6) vemos que la tarea principal a realizar consiste en calcular el valor esperado de la FIC, el cual se derivará en la Sec. 2.3. Una vez que se obtiene esta fuerza, podemos resolver la Ec. (2.6) y, con ello, derivar la dinámica efectiva del sistema local, incluidos los grados de libertad electrónicos y mecánicos. Finalmente, notar que estamos describiendo el movimiento de los grados de libertad mecánicos solo a través del valor medio de  $\mathbf{X}$ , lo cual es razonable para objetos grandes o masivos. Sin embargo, para sistemas mecánicos más pequeños, como moléculas o iones, puede ser necesaria alguna forma de aproximación semiclásica, ver por ejemplo la Ref. [104]. En sistemas realistas, las fuerzas de fricción y estocásticas pueden tener diferentes orígenes, como por ejemplo el acoplamiento a otros grados de libertad fonónicos. Aquí, sin embargo, solo estamos interesados en los efectos cuánticos de

las FICs. Así, sólo tendremos en cuenta las fuerzas de fricción y estocásticas que surgen del acoplamiento a los grados de libertad electrónicos.

### 2.2.3. Observables

La evolución temporal del valor esperado de un operador arbitrario  $\hat{R}$  se obtiene formalmente mediante

$$R(t) = \langle \hat{R}(t) \rangle = \text{Tr} \left[ \hat{R} \hat{\rho}(t) \right], \quad (2.7)$$

donde  $\hat{\rho}(t)$  es el operador densidad del sistema completo y la traza involucra todos los grados de libertad electrónicos. En este capítulo, nos enfocaremos en dos observables: La corriente túnel de carga  $I_r(t) = \langle \hat{I}_r(t) \rangle$  entrando en el contacto  $r$ , y la fuerza inducida por corriente  $\mathbf{F}(t) = \langle \hat{\mathbf{F}}(t) \rangle$  ejercida sobre los grados de libertad mecánicos. Dado que en el sistema desacoplado ( $\hat{H}_{\text{local}} + \hat{H}_{\text{res}}$ ) el número de partículas se conserva, el operador relacionado con la corriente de carga viene dado por

$$\hat{I}_r = i[\hat{H}_{\text{tun}}, \hat{N}_r], \quad (2.8)$$

donde  $\hat{N}_r$  es el operador número para los electrones en el reservorio  $r$  y usamos la convención de signos de que la corriente de partículas es positiva cuando fluye hacia el sistema local. Por el lado de las fuerzas, el acoplamiento local a los grados de libertad mecánicos entra a través de las autoenergías de  $\hat{H}_{\text{el}}$ . Por lo tanto, la FIC solo involucra operadores fermiónicos del sistema local, de modo que su observable relacionado se puede obtener trazando los grados de libertad del sistema

$$\mathbf{F}(t) = \text{Tr}_{\text{local}} \left[ \hat{\mathbf{F}} \hat{\rho}(t) \right] = - \text{Tr}_{\text{local}} \left[ \nabla \hat{H}_{\text{el}} \hat{\rho}(t) \right], \quad (2.9)$$

donde  $\hat{\rho}(t) = \text{Tr}_{\text{res}} \hat{\rho}(t)$  es el operador densidad reducido del sistema local, y el gradiente se toma con respecto a las coordenadas mecánicas  $\mathbf{X}$ . En la siguiente sección, utilizaremos el enfoque diagramático en tiempo real de la Ref. [34] para calcular  $\hat{\rho}(t)$  y derivar las expresiones explícitas tanto para los valores esperados de la fuerza (local) y de la corriente túnel.

## 2.3. Enfoque diagramático en tiempo real

En esta sección presentamos el formalismo que describe la dinámica de la parte electrónica del sistema. Esto nos permitirá calcular el valor esperado de la FIC, junto con otros observables relevantes como las corrientes de carga y calor (esta última será calculada en el próximo capítulo donde consideraremos la aplicación de gradientes térmicos), teniendo en cuenta de forma exacta la fuerte interacción de Coulomb en el sistema local. Suponemos que, antes de cierto tiempo de inicialización  $t_0$ , los contactos y el sistema local están desacoplados, de modo que la matriz densidad total puede ser factorizada como  $\hat{\rho} = \hat{\rho}_{\text{res}} \otimes \hat{\rho}$ . Aquí,  $\hat{\rho}_{\text{res}}$  describe la matriz densidad de los contactos, mientras que  $\hat{\rho}$  representa la matriz densidad *reducida* del sistema local. Cuando ambos subsistemas están acoplados, la información relevante de la dinámica del sistema local para tiempos  $t > t_0$  está contenida en  $\hat{\rho}(t) = \text{Tr}_{\text{res}}[\hat{\rho}(t)]$ , donde  $\text{Tr}_{\text{res}}$  es la traza sobre los grados de libertad de los reservorios. La evolución temporal de las probabilidades de ocupación, representada por el vector  $\mathbf{p}(t)$ , se rige por la ecuación maestra generalizada<sup>2</sup> [34]

$$\frac{d}{dt} \mathbf{p}(t) = \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{W}(t, t') \mathbf{p}(t'). \quad (2.10)$$

El cambio en las probabilidades de ocupación, debido a procesos de tunelamiento de electrones entre el sistema local y los contactos, se describe mediante el kernel de evolución  $\mathbf{W}(t, t')$ . Este kernel recopila

<sup>2</sup>En el Ap. B presentamos una derivación de la ecuación maestra generalizada en un caso más general donde también se tiene en cuenta la evolución de superposiciones coherentes de diferentes autoestados.

todos los diagramas irreducibles en el doble contorno de Keldysh [33] y sus elementos de matriz  $W_{\alpha\beta}(t, t')$  describen la transición desde un estado  $|\beta\rangle$  en el tiempo  $t'$  a un estado  $|\alpha\rangle$  en el tiempo  $t$ . En el nivel de aproximación que trabajamos aquí, las propiedades de transporte están completamente determinadas por los elementos diagonales [ver Ec. (2.2)] del operador densidad reducido. Los elementos extradiagonales, relacionados con superposiciones coherentes de diferentes autoestados, están desacoplados de los elementos diagonales debido a la conservación de la carga y el espín en el evento de tunelamiento y/o una marcada diferencia en sus escalas de tiempo dinámico. Por lo tanto, no afectan a los observables de interés (es decir, la corriente túnel de carga y las FICs) para el escenario considerado aquí. No obstante, en el capítulo siguiente, trabajaremos en un régimen de parámetros donde el rol de las coherencias se vuelve fundamental para el funcionamiento del nanodispositivo (ver Sec. 3.3).

Un flujo de corriente de carga, debido a un voltaje bias posiblemente fijo, induce un movimiento periódico del sistema mecánico. En particular, nos enfocaremos en sistemas donde el grado de libertad mecánico es capaz de alcanzar un régimen estacionario caracterizado por un movimiento cíclico con periodo  $\tau = 2\pi/\Omega$  (siendo  $\Omega$  proporcional a las velocidades mecánicas  $\dot{\mathbf{X}}$ ). Este movimiento mecánico, a su vez, produce una modulación en las energías del sistema que da lugar a una corriente de bombeo adicional. En este sentido, la expansión adiabática utilizada en las Refs. [34, 93, 97] para describir el mecanismo de bombeo se puede utilizar igualmente aquí. Para ello trabajaremos en el régimen adiabático donde el periodo  $\tau$  de la modulación mecánica es mayor que el tiempo típico de permanencia de los electrones dentro del sistema local. Estrictamente hablando, la frecuencia  $\Omega$  y la amplitud de energía  $\delta\epsilon$  asociadas con el movimiento mecánico (es decir, la amplitud de energía de los niveles de energía de los QDs) están limitadas por la *condición de adiabaticidad*

$$\Omega/\Gamma \ll k_{\text{B}}T/\delta\epsilon. \quad (2.11)$$

Es importante señalar que, a diferencia de los esquemas típicos de bombeo adiabático donde la frecuencia de modulación se puede controlar a gusto, la frecuencia del movimiento mecánico no está bien establecida de entrada y depende de los parámetros del sistema. Por lo tanto, se debe tener cuidado al definir regímenes apropiados donde se cumpla tal condición. Cuando este es el caso, las probabilidades de ocupación se pueden expandir en potencias de  $\Omega$  como  $\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}^{(0)} + \mathbf{p}^{(1)}$ . El primer término (de orden cero en  $\Omega$ ) describe la solución de estado estacionario cuando las coordenadas mecánicas se congelan en un tiempo  $t$ . En otras palabras, este orden corresponde a la respuesta electrónica adiabática al movimiento mecánico. Estas ocupaciones adiabáticas se obtienen de la ecuación cinética dependiente del tiempo en el límite de estado estacionario<sup>3</sup>, que a orden lineal en  $\Gamma$  queda

$$\mathbf{0} = \mathbf{W}\mathbf{p}^{(0)}. \quad (2.12)$$

En esta ecuación introdujimos la transformada de Laplace de frecuencia cero del kernel  $\mathbf{W}^{(0)}$ , la cual viene dada por  $\mathbf{W} = \int_{-\infty}^t dt' \mathbf{W}^{(0)}(t - t')$ . Dado que para la aproximación de menor orden en  $\Gamma$  que tomamos aquí todos los kernels son de orden cero en  $\Omega$ , de aquí en adelante omitiremos el superíndice (0) para simplificar la notación.

La respuesta retardada de los grados de libertad electrónicos frente al movimiento mecánico es recogida por los términos de mayor orden en la expansión en  $\Omega$ . La primera corrección no adiabática (lineal en  $\Omega$ ),  $\mathbf{p}^{(1)}$ , satisface la ecuación

$$\frac{d}{dt}\mathbf{p}^{(0)} = \mathbf{W}\mathbf{p}^{(1)}. \quad (2.13)$$

Las probabilidades de ocupación se obtienen entonces resolviendo las Ecs. (2.12) y (2.13) junto con las condiciones de normalización  $\mathbf{e}^T\mathbf{p}^{(0)} = 1$  y  $\mathbf{e}^T\mathbf{p}^{(1)} = 0$ . Aquí,  $\mathbf{e} = (1, \dots, 1)^T$  es una representación del operador traza del sistema local. De la Ec. (2.13), las correcciones no adiabáticas a las probabilidades de ocupación se pueden escribir en términos de las contribuciones adiabáticas mediante

$$\mathbf{p}^{(1)} = \tilde{\mathbf{W}}^{-1} \frac{d}{dt}\mathbf{p}^{(0)}, \quad (2.14)$$

<sup>3</sup>Este límite para la escala de tiempo electrónica no debe confundirse con el régimen estacionario mecánico discutido anteriormente, estando este último caracterizado por tiempos mucho más largos que los de los grados de libertad electrónicos.

donde la matriz (o pseudokernel) invertible  $\tilde{W}_{\alpha\beta} = W_{\alpha\beta} - W_{\alpha\alpha}$  incluye la condición de normalización  $e^T \mathbf{p}^{(1)} = 0$ . Dado que el kernel de evolución es lineal en  $\Gamma$  mientras que las ocupaciones adiabáticas son  $\mathcal{O}(\Gamma^0)$ , las ocupaciones adiabáticas de mayor orden son  $\mathcal{O}(\Gamma^{-1})$ . Esto, sin embargo, no da lugar a ninguna divergencia ya que siempre asumimos  $\Omega/\Gamma < 1$  [34].

Los observables en la Ec. (2.7) deben expandirse igualmente tanto en la frecuencia  $\Omega$  como en la intensidad de acoplamiento túnel  $\Gamma$ . Dado un observable de interés  $R$ , se tiene que

$$R(t) = \sum_{k \geq 0} R^{(k)}(t). \quad (2.15)$$

Al orden más bajo en  $\Gamma$ , los términos  $R^{(k)}$  se pueden escribir como

$$R^{(k)} = \langle \hat{R} \rangle^{(k)} = e^T \mathbf{W}^R \mathbf{p}^{(k)}, \quad (2.16)$$

donde  $\mathbf{W}^R$  es el kernel asociado al observable  $R$ . Para la corriente de carga este kernel es lineal en  $\Gamma$  y se escribe  $W_{\alpha\beta}^{I_r} = -(n_\alpha - n_\beta)W_{\alpha\beta}^r$ , con  $n_\alpha$  el número de partículas en el estado  $|\alpha\rangle$  y  $\mathbf{W}^r$  el kernel de evolución del contacto  $r$  tal que  $\mathbf{W} = \sum_r \mathbf{W}^r$ . Podemos describir a  $R^{(1)}$  mediante un producto escalar con la derivada temporal de las ocupaciones del sistema local

$$R^{(1)} = e^T \mathbf{W}^R \tilde{\mathbf{W}}^{-1} \frac{d}{dt} \mathbf{p}^{(0)} = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha}^R \frac{d}{dt} p_{\alpha}^{(0)}, \quad (2.17)$$

con la suma recorriendo los autoestados del sistema. Aplicada a la corriente de carga, esta ecuación expresa la respuesta a una variación en función del tiempo de las ocupaciones adiabáticas inducidas por la modulación mecánica. El coeficiente de respuesta  $\varphi_{\alpha}^{I_r}$  determina la proporción en la que la corriente  $I_r$  fluye hacia el contacto  $r$  debido a una variación en la ocupación del estado  $\alpha$ .

### 2.3.1. Fuerzas inducidas por corriente en sistemas interactuantes

Debido a la suposición de parámetro local que da lugar a la Ec. (2.9), la matriz “kernel” asociada con la componente  $\nu$  de la fuerza es de orden cero en  $\Gamma$  y su bloque diagonal simplemente se escribe como [106]

$$W_{\alpha\beta}^{F_{\nu}} = -\frac{\partial E_{\alpha}}{\partial X_{\nu}} \delta_{\alpha\beta} \equiv F_{\nu,\alpha} \delta_{\alpha\beta}. \quad (2.18)$$

Mientras que en otros formalismos la distinción entre observables locales y no locales puede ser algo arbitraria (ver, por ejemplo, la Ref. [25]), para la teoría perturbativa en el acople túnel que usamos aquí, esto se vuelve crucial. En particular, los kernels asociados con fuerzas no locales pueden ser bastante diferentes de los locales y, por ejemplo, la forma simple de la Ec. (2.9) deja de ser válida. Es importante destacar que estas formas simples para los términos de fuerza provienen de la suposición de una modulación de parámetro local, dado que los grados de libertad mecánicos solo están presentes en el sistema local. Otros esquemas de modulación que incluyen, por ejemplo, las barreras de tunelamiento ( $\hat{H}_{\text{tun}}$ ) o los potenciales electroquímicos ( $\hat{H}_{\text{res}}$ ), implicarían el cálculo de kernels relacionados con la fuerza más complicados y que están más allá del alcance de esta tesis.

Como mencionamos antes, consideramos un régimen de Born-Oppenheimer donde la coordenada mecánica entra como una variable clásica. La FIC ahora se puede expandir en términos de la velocidad de las coordenadas mecánicas ( $\dot{\mathbf{X}} \propto \Omega$ ) de la misma manera que en la Ec. (2.17), siempre que la velocidad mecánica cumpla la condición de adiabaticidad. Por lo tanto, para la componente  $\nu$  se obtiene

$$\langle \hat{F}_{\nu} \rangle = F_{\nu}^{(0)} + F_{\nu}^{(1)} = F_{\nu}^{(0)} - \sum_{\nu'} \gamma_{\nu\nu'} \dot{X}_{\nu'}, \quad (2.19)$$

donde

$$F_{\nu}^{(0)} = e^T \mathbf{W}^{F_{\nu}} \mathbf{p}^{(0)}, \quad \gamma_{\nu\nu'} = -e^T \mathbf{W}^{F_{\nu}} \frac{\partial \mathbf{p}^{(1)}}{\partial \dot{X}_{\nu'}}, \quad (2.20)$$

representan la contribución adiabática a la fuerza y los elementos escalares del tensor de fricción  $\gamma$ , respectivamente. Para caracterizar completamente a la FIC, más adelante daremos una expresión general para la fluctuación de la fuerza en términos de la función de correlación de fuerza. El término de orden más bajo puede ser dividido en (i) una contribución de equilibrio, que es conservativa y puede interpretarse como la energía libre de Helmholtz del sistema local, y (ii) un término de no equilibrio, que aparece como consecuencia de gradientes de temperatura o voltajes bias entre los contactos [106]. Por otro lado, la primera corrección no adiabática de la FIC, proporcional a  $\Omega$ , da la fuerza de fricción que disipa la energía de la parte mecánica del sistema local hacia los reservorios electrónicos [28]. Para sistemas con múltiples grados de libertad mecánicos, también contribuye al intercambio de energía entre modos y, para voltajes finitos, incluso puede permitir el flujo de energía desde los contactos hacia los grados de libertad mecánicos [25, 65].

Realizando una integral de línea en la Ec. (2.6) sobre una trayectoria cerrada en los parámetros mecánicos resulta en

$$\oint (m\ddot{\mathbf{X}} + \mathbf{F}_{\text{ext}}) \cdot d\mathbf{X} = \oint \langle \hat{\mathbf{F}} \rangle \cdot d\mathbf{X}, \quad (2.21)$$

donde asumimos un proceso de promediación sobre trayectorias tal que solo sobreviven los valores medios. Así, obtenemos la siguiente relación de límite estacionario

$$\mathcal{W}_{\text{ext}} = \sum_{\nu} \oint \left( F_{\nu}^{(0)} - \sum_{\nu'} \gamma_{\nu\nu'} \dot{X}_{\nu'} \right) dX_{\nu} = \mathcal{W}_F^{(0)} - \mathcal{E}_{\text{dis}} = \mathcal{W}, \quad (2.22)$$

donde  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$  es el trabajo asociado a la fuerza externa y  $\mathcal{W}$  es el trabajo que realiza el motor. Esta relación implica que, después de un ciclo, el trabajo de “carga” que el motor puede realizar consiste en la diferencia entre el trabajo adiabático inducido por la corriente ( $\mathcal{W}_F^{(0)}$ ) y la energía disipada por período ( $\mathcal{E}_{\text{dis}}$ ). Esta relación es de importancia ya que será utilizada tanto en el presente capítulo como en el siguiente para estimar las velocidades terminales de las nanomáquinas y evaluar sus eficiencias.

### 2.3.2. Relaciones de reciprocidad de Onsager

Además de la expansión adiabática tomada en los observables anteriores, también podríamos pensar en un régimen lineal para el voltaje bias o, más generalmente, los potenciales electroquímicos. En este caso, podemos expandir tanto la corriente como la fuerza hasta un orden lineal en  $\mu_r$  alrededor del equilibrio donde todas las temperaturas de los reservorios y los potenciales electroquímicos se establecen en el mismo nivel, es decir,  $T_r = T$  y  $\mu_r = \mu$ . Esto da lugar a

$$I_r = I_{r,\text{eq}}^{(0)} + \sum_{r'} \left. \frac{\partial I_r^{(0)}}{\partial \mu_{r'}} \right|_{\text{eq}} \delta \mu_{r'} + \sum_{\nu'} \frac{\partial I_{r,\text{eq}}^{(1)}}{\partial \dot{X}_{\nu'}} \dot{X}_{\nu'}, \quad (2.23)$$

$$F_{\nu} = F_{\nu,\text{eq}}^{(0)} + \sum_{r'} \left. \frac{\partial F_{\nu}^{(0)}}{\partial \mu_{r'}} \right|_{\text{eq}} \delta \mu_{r'} + \sum_{\nu'} \frac{\partial F_{\nu,\text{eq}}^{(1)}}{\partial \dot{X}_{\nu'}} \dot{X}_{\nu'}, \quad (2.24)$$

con  $\delta \mu_r = \mu_r - \mu$  la desviación del equilibrio. En esta expansión, las corrientes adiabáticas de equilibrio  $I_{r,\text{eq}}^{(0)}$  son siempre cero, mientras que la fuerza adiabática de equilibrio  $F_{\text{eq}}^{(0)}$  puede ser finita pero conservativa. Dado que la ocupación  $p_{\alpha,\text{eq}}^{(0)}$  viene dada por el factor de Boltzmann  $\exp(-E_{\alpha}/k_B T)/z$ , con  $z$  la función de partición del sistema local, es fácil ver que

$$\mathbf{F}_{\text{eq}}^{(0)} = -\nabla \psi, \quad \psi = -k_B T \ln(z), \quad (2.25)$$

donde  $\psi$  es la energía libre de Helmholtz del sistema local.

En términos generales, podemos pensar en  $-\mu_r$  y  $\dot{X}_{\nu}$  como fuerzas generalizadas ( $x_i$ ) mientras que  $I_r$  y  $F_{\nu}$  son sus flujos asociados ( $\phi_i$ )<sup>4</sup>. La expansión anterior queda

$$\phi_i = \phi_{i,\text{eq}} + \sum_j L_{ij} x_j, \quad L_{ij} = \left. \frac{\partial \phi_i}{\partial x_j} \right|_{\text{eq}}, \quad (2.26)$$

<sup>4</sup>El signo menos en  $\mu_r$  proviene de la convención de signos utilizada para la corriente de carga.

donde los coeficientes  $L_{ij}$  están conectados mediante las relaciones de reciprocidad de Onsager, de manera que en ausencia de campos magnéticos obedecen  $L_{ij} = \pm L_{ji}$ , y el signo depende de la convención adoptada para las fuerzas y flujos generalizados [24, 72, 74, 75, 112]. Aquí demostramos que todas estas relaciones se mantienen a orden más bajo en  $\Gamma$  en la medida en que los coeficientes  $L$  admitan la siguiente forma

$$L_{ij} = \text{constante} \times \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^{\phi_i} \left( \varphi_{\beta,\text{eq}}^{\phi_j} - \bar{\varphi}_{\text{eq}}^{\phi_j} \right) p_{\beta,\text{eq}}^{(0)}, \quad (2.27)$$

donde  $\bar{\varphi}_{\text{eq}}^R = e^T \mathbf{W}^R \tilde{\mathbf{W}}^{-1} \mathbf{p}_{\text{eq}}^{(0)}$  es el coeficiente de respuesta  $R$  promedio. Si este es el caso, como sucede con  $I_r$  y  $F_\nu$ , entonces podemos usar la siguiente relación de simetría

$$\sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^{\phi_i} (\varphi_{\beta,\text{eq}}^{\phi_j} - \bar{\varphi}_{\text{eq}}^{\phi_j}) p_{\beta,\text{eq}}^{(0)} = \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^{\phi_j} (\varphi_{\beta,\text{eq}}^{\phi_i} - \bar{\varphi}_{\text{eq}}^{\phi_i}) p_{\beta,\text{eq}}^{(0)}. \quad (2.28)$$

Como mostramos en el Ap. C, esta relación general se basa en la propiedad de *balance detallado* de las ocupaciones adiabáticas en equilibrio:  $W_{\alpha\beta} p_{\beta,\text{eq}}^{(0)} = W_{\beta\alpha} p_{\alpha,\text{eq}}^{(0)}$ . Además de la Ec. (2.28), notamos las siguientes dos identidades importantes para las derivadas de las ocupaciones en términos de los coeficientes de respuesta de fuerza y de corriente

$$\left. \frac{\partial p_\alpha^{(0)}}{\partial(-\mu_r)} \right|_{\text{eq}} = \frac{1}{k_B T} (\varphi_{\alpha,\text{eq}}^{I_r} - \bar{\varphi}_{\text{eq}}^{I_r}) p_{\alpha,\text{eq}}^{(0)}, \quad (2.29)$$

$$\left. \frac{\partial p_\alpha^{(1)}}{\partial \dot{X}_\nu} \right|_{\text{eq}} = \frac{1}{k_B T} (\varphi_{\alpha,\text{eq}}^{F_\nu} - \bar{\varphi}_{\text{eq}}^{F_\nu}) p_{\alpha,\text{eq}}^{(0)}. \quad (2.30)$$

Con estas relaciones disponibles, procedemos ahora con los términos cruzados en la corriente adiabática

$$\left. \frac{\partial I_r^{(0)}}{\partial(-\mu_{r'})} \right|_{\text{eq}} = \left. \frac{\partial I_{r'}^{(0)}}{\partial(-\mu_r)} \right|_{\text{eq}}, \quad (2.31)$$

donde obviamente  $r \neq r'$ , de lo contrario la identidad se vuelve trivial. Para un bias simétrico esta ecuación conduce a  $(\partial(I_L^{(0)} + I_R^{(0)})/\partial V)_{\text{eq}} = 0$ , en acuerdo con la ecuación de continuidad de carga adiabática [97]. Al reemplazar la Ec. (2.16) para la corriente adiabática y notando que  $\mathbf{W}^r$  es independiente de  $\mu_{r'}$ , el término de la izquierda de la ecuación anterior queda

$$\sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^{I_r} \left. \frac{\partial p_\beta^{(0)}}{\partial(-\mu_{r'})} \right|_{\text{eq}} = \frac{1}{k_B T} \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^{I_r} (\varphi_{\beta,\text{eq}}^{I_{r'}} - \bar{\varphi}_{\text{eq}}^{I_{r'}}) p_{\beta,\text{eq}}^{(0)}, \quad (2.32)$$

donde hemos usado la Ec. (2.29) para la derivada de la ocupación. Ahora bien, a partir de la relación general de la Ec. (2.28), podemos intercambiar los observables, es decir,  $I_r \leftrightarrow I_{r'}$  y llegar al lado derecho de la Ec. (2.31). Siguiendo con los términos cruzados, la primera corrección no adiabática a la corriente de carga se debe relacionar con las componentes adiabáticas de la fuerza mediante las siguientes relaciones de reciprocidad

$$\left. \frac{\partial F_\nu^{(0)}}{\partial(-\mu_r)} \right|_{\text{eq}} = \left. \frac{\partial I_{r,\text{eq}}^{(1)}}{\partial \dot{X}_\nu} \right|. \quad (2.33)$$

El término de fuerza en el lado izquierdo se puede escribir fácilmente a través de su definición dada en la Ec. (2.16)

$$\left. \frac{\partial F_\nu^{(0)}}{\partial(-\mu_r)} \right|_{\text{eq}} = \frac{1}{k_B T} \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^{F_\nu} (\varphi_{\beta,\text{eq}}^{I_r} - \bar{\varphi}_{\text{eq}}^{I_r}) p_{\beta,\text{eq}}^{(0)}, \quad (2.34)$$

donde usamos el hecho de que el kernel de fuerza es independiente de  $\mu_r$  por ser un operador de sistema local [ver Ec. (2.18)] y, como antes, la Ec. (2.29) para la derivada de la ocupación. Nuevamente, podemos

usar la Ec. (2.28) para intercambiar los observables, es decir,  $F_\nu \leftrightarrow I_r$ , y mediante la Ec. (2.30) llegamos al lado derecho de la Ec. (2.33). Curiosamente, hemos obtenido una relación de equilibrio entre términos que provienen de diferentes órdenes en la expansión de frecuencia. En el contexto del bombeo adiabático, a veces podría ser útil tener en cuenta dicha relación para calcular el flujo bombeado de orden 1 en  $\Omega$  en términos de un objeto adiabático. Realizando una integral de línea de la FIC adiabática sobre una trayectoria cerrada  $\partial\Sigma$ , se obtiene el trabajo útil entregado por la corriente bias, es decir

$$\mathcal{W}_F^{(0)} = \oint_{\partial\Sigma} \mathbf{F}^{(0)} \cdot d\mathbf{X} = \iint_{\Sigma} \nabla \times \mathbf{F}^{(0)} \cdot d\mathbf{S}, \quad (2.35)$$

donde en la última ecuación usamos el teorema de Stokes. El trabajo realizado por la corriente bias se puede representar como la integral de línea de un pseudovector potencial  $\mathcal{A}^F = \mathbf{F}^{(0)}$  o, alternativamente, como la integral de superficie de un campo pseudomagnético o vector de curvatura  $\mathcal{B}^F = \nabla \times \mathbf{F}^{(0)}$ , que es independiente de la frecuencia. Tal representación de cantidades integrales en términos de campos vectoriales auxiliares ha sido también usada en el contexto del bombeo adiabático y explota aquí el carácter geométrico de los motores cuánticos adiabáticos. En las Refs. [94–97, 113], estos campos vectoriales son construcciones matemáticas de la integral de línea sobre la trayectoria del parámetro que define las corrientes bombeadas como carga, espín, calor, etc. En particular, la carga bombeada después de un ciclo de se puede escribir como la integral de línea de  $\mathcal{A}^{I_r} = \partial I_r^{(1)} / \partial \dot{\mathbf{X}}$  o, alternativamente, como la integral de superficie de una curvatura de bombeo  $\mathcal{B}^I = \nabla \times \partial I_r^{(1)} / \partial \dot{\mathbf{X}}$ :

$$Q_{I_r}^{(1)} = \oint_{\partial\Sigma} \frac{\partial I_r^{(1)}}{\partial \dot{\mathbf{X}}} \cdot d\mathbf{X} = \iint_{\Sigma} \mathcal{B}^{I_r} \cdot d\mathbf{S}. \quad (2.36)$$

Estas relaciones (que solo son válidas a primer orden en  $\Omega$ ) resaltan la naturaleza geométrica de estos observables en el sentido de que solo dependen de la trayectoria elegida  $\partial\Sigma$  [94, 97, 114]. Así, ecuaciones como (2.35) y (2.36) proporcionan un enfoque geométrico para el estudio de dispositivos cuánticos adiabáticos, el cual ha sido discutido por varios autores [11, 59, 114, 115]. Una conclusión inmediata de estas ecuaciones es que la trayectoria seguida por los parámetros de modulación debe incluir un área finita. Esto implica que debe haber al menos dos parámetros fuera de fase modulando el dispositivo.

En el régimen de bias lineal, podemos relacionar los campos vectoriales de fuerza y de corriente de carga a través de la relación de reciprocidad de Onsager anterior. A partir de la expansión en  $\mu_r$  de la Ec. (2.24) en la fuerza adiabática, notamos que su pseudovector potencial asociado se puede escribir como

$$\mathcal{A}^F = -\nabla\psi - \sum_r \mathcal{A}_{\text{eq}}^{I_r} \delta\mu_r, \quad (2.37)$$

donde usamos la Ec. (2.33) y el hecho de que la fuerza de equilibrio es el gradiente de la energía libre de Helmholtz. Tener en cuenta que el pseudovector potencial  $\mathcal{A}_{\text{eq}}^{I_r}$  puede ser interpretado como la emisividad de la carga [75, 94]. Tomando el rotor en ambos lados podemos relacionar la parte no conservativa de la FIC con la curvatura asociada a la carga bombeada, es decir

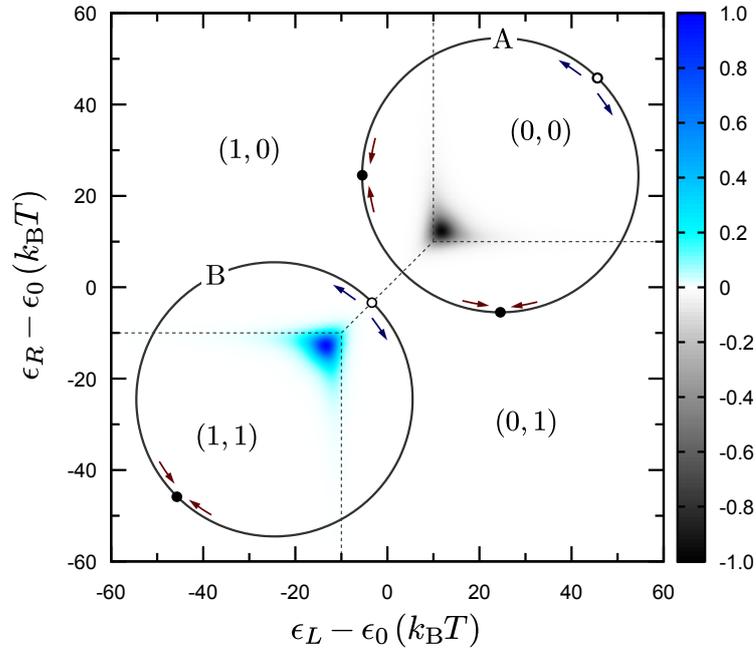
$$\mathcal{B}^F = -\sum_r \mathcal{B}_{\text{eq}}^{I_r} \delta\mu_r, \quad (2.38)$$

tal que al integrarse sobre la superficie  $\Sigma$  encerrada por la trayectoria definida por las coordenadas mecánicas se llega a

$$\mathcal{W}_F^{(0)} = -\sum_r Q_{I_r, \text{eq}}^{(1)} \delta\mu_r = -Q_{I, \text{eq}}^{(1)} V, \quad (2.39)$$

donde en el último término definimos  $I = (I_L - I_R)/2$  debido a la elección simétrica  $\mu_L = -\mu_R = V/2$  y a que no se acumula carga neta en el sistema después de un período, es decir  $\sum_r Q_{I_r, \text{eq}}^{(1)} = 0$ . Esta simple relación entre el trabajo realizado por el motor cuántico y la carga bombeada, que ya fue encontrada en sistemas no interactuantes descritos mediante el enfoque de matriz de dispersión [24, 72], también se

cumple en sistemas con fuerte interacción de Coulomb y débilmente acoplados a los contactos. Existe una razón obvia y es que estas dos cantidades están conectadas a través de la relación de reciprocidad de Onsager de la Ec. (2.33). En la Fig. 2.2 mostramos la curvatura de corriente de carga  $\mathcal{B}_{\text{eq}}^I$  para el sistema de punto cuántico doble que analizamos en la Sec. 2.4. Como se indica en las Ecs. (2.38) y (2.39), en el régimen de bias lineal, las trayectorias que producen un  $\mathcal{W}_F^{(0)}$  distinto de cero son aquellas que encierran valores finitos de  $\mathcal{B}_{\text{eq}}^I$ . En la figura, estas regiones están cerca de los *puntos triples* donde tres estados de carga son degenerados [97]. Esto motiva nuestra posterior elección de las trayectorias del dispositivo mecánico de manera que se maximice la cantidad de trabajo.



**Figura 2.2:** Curvatura normalizada  $\mathcal{B}^I / \mathcal{B}_{\text{max}}^I$  en el dominio de energía [relativo al punto de simetría  $\epsilon_0 = k_B T \ln(2) - U/2$ ]. En la Sec. 2.4 analizamos dos trayectorias simples (marcadas como A y B en la figura) que describen el movimiento de  $\epsilon_L(\theta)$  y  $\epsilon_R(\theta)$ , donde  $\theta$  es la coordenada del dispositivo mecánico [ver la Ec. (2.49)]. La cantidad de carga bombeada por ciclo se puede calcular mediante la integral de superficie de  $\mathcal{B}^I$  sobre el área encerrada por las trayectorias. Las regiones de carga  $(n_L, n_R)$  se muestran como referencia en el límite  $t_c = 0$  y están delimitadas por líneas a trazos. Los círculos completos (abiertos) a lo largo de las trayectorias indican el potencial mínimo (máximo) asociado con el rotor, ver la Ec. (2.55). Los parámetros utilizados son:  $V = 0$ ,  $U = 20 k_B T$ ,  $t_c = 5 k_B T$ ,  $\Gamma_L = \Gamma_R = \Gamma/2 = 0.25 k_B T$ , mientras que para las trayectorias usamos: A)  $\bar{\epsilon}_L = \bar{\epsilon}_R = -6 k_B T + \delta\epsilon/\sqrt{2}$ , B)  $\bar{\epsilon}_L = \bar{\epsilon}_R = 2\epsilon_0 + 6 k_B T - \delta\epsilon/\sqrt{2}$ , con  $\delta\epsilon = 30 k_B T$ .

Obviamente, las relaciones anteriores entre los campos vectoriales de fuerza y corriente de carga, junto con  $\mathcal{W}_F^{(0)}$  y  $Q_{I,\text{eq}}^{(1)}$ , se cumplen en el régimen lineal de bias ( $V \lesssim k_B T$ ). Para voltajes bias más grandes, aunque tales relaciones ya no son válidas, todavía se pueden calcular todas estas cantidades a partir de la definición general dada en la Ec. (2.16).

Las relaciones de reciprocidad restantes son

$$\frac{\partial F_{\nu,\text{eq}}^{(1)}}{\partial \dot{X}_{\nu'}} = \frac{\partial F_{\nu',\text{eq}}^{(1)}}{\partial \dot{X}_{\nu}}, \quad (2.40)$$

y para probarlas podemos usar las Ecs. (2.30) y (2.28) de la misma manera en que se procedió antes. Es importante destacar que estas relaciones implican la propiedad de simetría del tensor de fricción cuando se evalúa en equilibrio, es decir,  $\gamma_{\nu\nu'} = \gamma_{\nu'\nu}$ .

### 2.3.3. Teorema de fluctuación-disipación

Para completar el análisis de las propiedades de la fuerza en equilibrio, ahora derivaremos el teorema de fluctuación-disipación entre la función de correlación de fuerza y los coeficientes de disipación. Para evaluar la correlación de fuerzas se procede de la misma manera que se hizo en las Refs. [96, 116] para el ruido de corriente de frecuencia cero. La correlación de fuerza dependiente del tiempo  $D_{\nu\nu'}(t)$  (o ruido de fuerza de frecuencia cero), en nuestro caso, se define como la integral en el tiempo de la función de correlación de dos tiempos  $D_{\nu\nu'}(t, t')$  mediante

$$D_{\nu\nu'}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' D_{\nu\nu'}(t, t'), \quad (2.41)$$

donde  $D_{\nu\nu'}(t, t') = \langle \{ \hat{\xi}_{\nu}(t), \hat{\xi}_{\nu'}(t') \} \rangle$  y  $\{ \bullet, \bullet \}$  denota anticonmutación. Los operadores de fluctuación de fuerza  $\hat{\xi}_{\nu}(t) = \hat{F}_{\nu}(t) - \langle \hat{F}_{\nu}(t) \rangle$  están escritos en la representación de Heisenberg. En analogía con el ruido de corriente de frecuencia cero [96, 116], esta expresión puede ser expandida en términos de  $\Gamma$  y  $\Omega$ . Dado que en la Ec. (2.6) estamos considerando las fluctuaciones adiabáticas al orden más bajo en  $\Gamma$ , el término de correlación correspondiente se puede escribir como [106]

$$D_{\nu\nu'}^{(0)} = e^T \mathbf{W}^{F_{\nu}} \bar{\Pi} \mathbf{W}^{F_{\nu'}} \mathbf{p}^{(0)} + e^T \mathbf{W}^{F_{\nu'}} \bar{\Pi} \mathbf{W}^{F_{\nu}} \mathbf{p}^{(0)}, \quad (2.42)$$

$$\bar{\Pi} = \tilde{\mathbf{W}}^{-1} \left( \mathbf{p}^{(0)} \otimes e^T - \mathbf{1} \right).$$

En nuestro caso, donde la fuerza es un operador del sistema local, sus kernels asociados son de orden cero en  $\Gamma$ , mientras que  $\bar{\Pi}$  es de orden  $\Gamma^{-1}$  [116]. En el dominio temporal, esta dependencia inversa con la intensidad de acoplamiento túnel indica que las correlaciones locales persisten durante períodos más prolongados a medida que el acoplamiento a los contactos llega a cero. Dado que  $\Gamma$  es un parámetro perturbativo, se podría pensar que las fluctuaciones de fuerza  $\xi$ , relacionadas con estas correlaciones, divergirían en este límite. Sin embargo, como analizamos en torno a la Ec. (2.53), la dependencia  $\Gamma^{-1}$  se compensa con un término  $\Delta t$  que representa el paso de tiempo de la simulación numérica.

Como se discutió anteriormente, el tensor de fricción  $\gamma$  en la Ec. (2.20) está relacionado con la primera corrección no adiabática a la fuerza. Sus elementos también se pueden calcular como

$$\gamma_{\nu\nu'} = -e^T \mathbf{W}^{F_{\nu}} \tilde{\mathbf{W}}^{-1} \frac{\partial \mathbf{p}_{\text{eq}}^{(0)}}{\partial X_{\nu'}}, \quad (2.43)$$

donde usamos la Ec. (2.14) para las ocupaciones de orden 1 en  $\Omega$  y escribimos  $\dot{\mathbf{p}}^{(0)} = \sum_{\nu} (\partial \mathbf{p}^{(0)} / \partial X_{\nu}) \dot{X}_{\nu}$ . Para las derivadas de las ocupaciones usamos que en equilibrio estas son factores de Boltzmann y por lo tanto podemos escribir

$$\frac{\partial \mathbf{p}_{\text{eq}}^{(0)}}{\partial X_{\nu}} = -\frac{1}{k_B T} \left( \mathbf{p}_{\text{eq}}^{(0)} \otimes e^T - \mathbf{1} \right) \mathbf{W}^{F_{\nu}} \mathbf{p}_{\text{eq}}^{(0)}, \quad (2.44)$$

tal que

$$\gamma_{\nu\nu'} = \frac{1}{k_B T} e^T \mathbf{W}^{F_{\nu}} \bar{\Pi} \mathbf{W}^{F_{\nu'}} \mathbf{p}_{\text{eq}}^{(0)}. \quad (2.45)$$

De acuerdo con la Ec. (2.40), el tensor de fricción es simétrico en equilibrio, lo que significa que la expresión anterior es invariante ante el intercambio de componentes  $\nu$  y  $\nu'$ . Esto nos permite hacer una comparación con la Ec. (2.42) y obtener

$$\mathbf{D} = 2k_B T \gamma, \quad (2.46)$$

que de hecho corresponde al teorema de fluctuación-disipación para la fuerza en el orden más bajo en tunelamiento.

## 2.4. Motor cuántico adiabático basado en un punto cuántico doble

En esta sección aplicamos los resultados generales anteriores a un ejemplo concreto: un motor cuántico adiabático basado en un punto cuántico doble (DQD, por sus siglas en inglés) con una fuerte interacción de Coulomb. Tal dispositivo se describe a través del siguiente Hamiltoniano

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{\ell} \epsilon_{\ell} \hat{n}_{\ell} + U \hat{n}_L \hat{n}_R + \frac{U'}{2} \sum_{\ell} \hat{n}_{\ell} (\hat{n}_{\ell} - 1) - \frac{t_c}{2} \sum_{\sigma} (d_{L\sigma}^{\dagger} d_{R\sigma} + d_{L\sigma} d_{R\sigma}^{\dagger}), \quad (2.47)$$

donde  $\hat{n}_{\ell} = \sum_{\sigma} d_{\ell\sigma}^{\dagger} d_{\ell\sigma}$  es el operador número de partículas del QD  $\ell$  con  $\ell = L, R$ . Aquí, el acoplamiento con los grados de libertad mecánicos entra por las energías locales  $\epsilon_{\ell}$  de los puntos. Para simplificar asumimos una dependencia lineal  $\epsilon_{\ell} = \bar{\epsilon}_{\ell} + \lambda_{\ell} X_{\ell}$ , donde  $\lambda_{\ell}$  establece la intensidad del acoplamiento entre los grados de libertad mecánicos y electrónicos.  $U$  y  $U'$  representan las interacciones de Coulomb entre QDs y dentro de ellos, respectivamente. Para simplificar este análisis, tomamos el límite  $U' \rightarrow \infty$ , que prohíbe la doble ocupación en un solo QD. El último término describe el acoplamiento entre los dos puntos, y su intensidad viene dada por la amplitud de tunelamiento (o *hopping*)  $t_c$ . Los autoestados de este Hamiltoniano se pueden obtener después de la diagonalización del bloque de una sola partícula, lo que produce los estados enlazante  $|b\sigma\rangle = d_{b\sigma}^{\dagger} |0\rangle$  y antienlazante  $|a\sigma\rangle = d_{a\sigma}^{\dagger} |0\rangle$ , con autoenergías

$$E_{b/a} = \frac{\epsilon_L + \epsilon_R}{2} \mp \sqrt{\left(\frac{\epsilon_L - \epsilon_R}{2}\right)^2 + \left(\frac{t_c}{2}\right)^2}. \quad (2.48)$$

Para lo que sigue es necesario hacer dos observaciones importantes: Primero, la autobase del DQD en realidad *depende* de las coordenadas mecánicas  $X_{\ell}$ . En segundo lugar, las superposiciones coherentes de  $|b\sigma\rangle$  y  $|a\sigma\rangle$  que entran a través de elementos extradiagonales de  $\hat{p}(t)$  podrían, en principio, desempeñar un papel. Suponemos, sin embargo, un fuerte régimen de acoplamiento entre QDs [93, 97, 117] donde  $t_c \gg \Gamma$ , de modo que estos dos efectos relacionados pueden ser descartados a orden más bajo en el acoplamiento túnel. En el Ap. A discutimos esto con más detalle. Los autoestados *many-body* se pueden entonces construir agregando electrones en los estados enlazante o antienlazante, y la matriz densidad reducida DQD se puede escribir (en forma vectorial) como  $\mathbf{p} = (p_0, p_{b\uparrow}, p_{b\downarrow}, p_{a\uparrow}, p_{a\downarrow}, p_{\uparrow\uparrow}, p_{\uparrow\downarrow}, p_{\downarrow\uparrow}, p_{\downarrow\downarrow})^T$ . Las componentes del vector representan así las probabilidades para el DQD de estar vacío ( $p_0$ ), ocupado individualmente con un electrón con espín  $\sigma$  en el estado enlazante ( $p_{b\sigma}$ ) o antienlazante ( $p_{a\sigma}$ ) o doblemente ocupado ( $p_{\sigma\sigma'}$ ), donde  $\sigma$  y  $\sigma'$  denotan el espín de los electrones en el punto cuántico izquierdo y derecho, respectivamente.

### 2.4.1. Modelo mecánico y trayectoria de parámetros

Como se ilustra en la Fig. 2.1, un posible<sup>5</sup> ejemplo de dispositivo mecánico en este tipo de sistemas sería el de un rotor eléctrico ideal: una configuración dipolar de cargas eléctricas que puede realizar una rotación rígida alrededor de su centro. Dada la proximidad entre los subsistemas electrónico y mecánico, un electrón que fluye a través del DQD en respuesta a un voltaje bias cede parte de su impulso al rotor. Dicho impulso produce una rotación del sistema mecánico que, a su vez, modifica las energías de los QDs como lo harían compuertas locales. Para describir el movimiento del rotor, podemos tomar como coordenada mecánica el ángulo  $\theta$  que describe su orientación. La dependencia exacta de las autoenergías de los QDs con  $\theta$  vendrá dada por la posición precisa del rotor con respecto a los puntos. Para simplificar supongamos la siguiente dependencia

$$\begin{aligned} \epsilon_L(\theta) &= \bar{\epsilon}_L + \delta\epsilon \cos(\theta), \\ \epsilon_R(\theta) &= \bar{\epsilon}_R + \delta\epsilon \sin(\theta). \end{aligned} \quad (2.49)$$

<sup>5</sup>Otro ejemplo sería el de un punto cuántico basado en un nanotubo de carbono [100] donde el parámetro mecánico  $X_{\alpha}$  mide la distancia desde el QD  $\alpha$  hasta el contacto de compuerta. En este caso, el nanotubo necesita acoplarse a dos modos de vibración independientes para tener una carga bombeada adiabática distinta de cero por ciclo y trabajo útil.

En el dominio energético, las ecuaciones anteriores definen una trayectoria circular de radio  $\delta\epsilon$  centrada en el punto de trabajo  $(\bar{\epsilon}_L, \bar{\epsilon}_R)$  como se muestra en la Fig. 2.2. Las energías medias  $\bar{\epsilon}_\ell$  pueden considerarse independientes de la coordenada mecánica y, por lo tanto, controlables mediante voltajes de compuerta externos. Entonces, uno puede elegir convenientemente el punto de trabajo y  $\delta\epsilon$ . En nuestro caso, estamos interesados en maximizar la cantidad de trabajo útil entregado por la corriente bias. De la Ec. (2.39) sabemos que, en el régimen de bias lineal, esta cantidad aumenta con la cantidad de carga bombeada  $Q_{I,\text{eq}}^{(1)}$ . Por lo tanto, primero podemos calcular la curvatura  $\mathcal{B}^I$  asociada con la corriente de carga de orden 1 en  $\Omega$  para explotar su forma geométrica y, con ello, maximizar la cantidad de trabajo en un ciclo de la trayectoria de los parámetros.

En la Fig. 2.2 mostramos  $\mathcal{B}^I$  normalizada a bias cero junto con las trayectorias consideradas en el dominio de la energía. Esta curvatura coincide con la calculada en la Ref. [97] y solo es distinta de cero alrededor de los puntos de triple degeneración. Nos enfocaremos en la trayectoria A, que implica transiciones entre los estados vacío y de una sola partícula; y la trayectoria B, que involucra transiciones entre estados de una y dos partículas. En ambos casos, la cantidad de carga bombeada por ciclo está cerca de la carga de un electrón en magnitud [93], y su signo depende de la dirección de rotación del sistema mecánico. Curiosamente, la diferencia de signo en los picos de  $\mathcal{B}^I$  (también presente en  $\mathcal{B}^F$ ) implica que, para un bias fijo, el motor que trabaja en la trayectoria A gira en el sentido contrario a como lo haría en la trayectoria B.

### 2.4.2. Ecuación de Langevin angular

Para describir la dinámica del sistema empezamos por proyectar la ecuación de Langevin [Ec. (2.6)] sobre la trayectoria circular definida en el espacio de parámetros. En esta situación, la única dirección relevante es la tangencial, dada por el vector unitario  $\hat{\theta}$ , ya que suponemos que todas las fuerzas radiales se compensan entre sí. En otras palabras, se supone que el radio del rotor es independiente del tiempo. Trabajando en coordenadas polares, obtenemos una ecuación de Langevin efectiva para la coordenada angular del rotor en términos de fuerzas rotacionales [28, 106, 107], es decir

$$\ddot{\theta} = \frac{1}{\mathcal{I}}(\mathcal{F} - \mathcal{F}_{\text{ext}} + \xi_\theta). \quad (2.50)$$

Aquí,  $\mathcal{I}$  es el momento de inercia asociado con el sistema mecánico,  $\mathcal{F}_{\text{ext}} = \mathbf{F}_{\text{ext}} \cdot \hat{\theta}$  es el torque asociado a la fuerza externa, y  $\mathcal{F} = \mathcal{F}_\theta^{(0)} - \gamma_\theta \dot{\theta}$ , donde

$$\mathcal{F}_\theta^{(0)} = - \sum_{\alpha} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial \theta} p_{\alpha}^{(0)}, \quad \gamma_\theta = \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial \theta} \tilde{W}_{\alpha\beta}^{-1} \frac{\partial p_{\beta}^{(0)}}{\partial \theta}, \quad (2.51)$$

son el torque inducido por corriente y su término de fricción asociado, respectivamente. En general, los términos de fluctuación en la fuerza  $\xi_\nu$  se obtienen a partir de los elementos  $D_{\nu\nu'}$  de la matriz de correlación de fuerzas. Como en este caso proyectamos sobre la dirección tangencial, podemos deducir de la Ec. (2.42) la correlación en el torque en términos de la variable angular a través de

$$\mathcal{D}_\theta = - \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial E_{\alpha}}{\partial \theta} \left[ \mathcal{F}_\theta^{(0)} + \frac{\partial E_{\beta}}{\partial \theta} \right] \tilde{W}_{\alpha\beta}^{-1} p_{\beta}^{(0)}, \quad (2.52)$$

y con esta cantidad podemos obtener el término de fluctuación  $\xi_\theta$ . Dado que esta última se representará como una variable estocástica, utilizaremos a lo largo de este capítulo la siguiente expresión

$$\xi_\theta(s) = g(s) \sqrt{\frac{\mathcal{D}_\theta}{\Delta t}}, \quad (2.53)$$

donde  $g(s)$  representa un valor aleatorio extraído de una distribución normal estándar. El término  $\Delta t$  es el paso de tiempo discreto empleado en el algoritmo de evolución y da cuenta del proceso de promedio

de fluctuación en el tiempo. La idea detrás de este parámetro es la siguiente: si tomamos  $\Delta t$  pequeño, entonces los procesos estocásticos no se pueden promediar lo suficiente y la aleatoriedad en  $\xi_\theta$  se vuelve grande; si  $\Delta t$  es grande, entre dos pasos del algoritmo, estos procesos estocásticos se autopromedian, lo que genera una pequeña contribución de  $\xi_\theta$ . En cuanto a la integración numérica de la Ec. (2.50) asumimos correlaciones de fuerza que son locales en el tiempo, es decir,  $D_\theta(t, t') \simeq D_\theta \delta(t - t')$ , el paso de tiempo debe ser mayor que la relajación típica de la función de correlación local obtenida en la Ec. (2.42). Esto implica que  $\Delta t > 1/\Gamma$ . El hecho de que  $\Delta t$  entre en la raíz cuadrada asegura que la influencia de la fluctuación en  $\theta$  y  $\dot{\theta}$  se vuelve independiente del paso de tiempo.

Dado que queremos una expresión simple para  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$ , nos limitaremos al caso en el que esta cantidad es constante e independiente de  $\dot{\theta}$ . Esto se podría asociar a procesos como la formación de enlaces químicos, como en el caso de los nanomotores biológicos [79, 80]. Para simplificar, consideraremos solo una fuerza de carga constante a lo largo de la dirección tangencial, es decir,  $\mathbf{F}_{\text{ext}} = F_{\text{ext}} \hat{\theta}$ . De esta forma, el trabajo de carga asociado simplemente da como resultado  $\mathcal{W}_{\text{ext}} = 2\pi \mathcal{F}_{\text{ext}}$ , donde  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$  es de hecho un torque como el resto de las fuerzas en la Ec. (2.50). Otros modelos para  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$  que involucran, por ejemplo, una disipación mecánica, también son posibles dentro de este marco y, en tal caso, podrían entrar como una renormalización del coeficiente de fricción  $\gamma_\theta$ .

Ahora estamos en posición de derivar una relación entre el trabajo vinculado con los torques  $\mathcal{F}$  y  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$ . Esto se hace integrando la Ec. (2.50) durante todo un período del sistema en el estado estacionario, dando [28]

$$\mathcal{W} = \int_0^\tau \mathcal{F} \dot{\theta} dt = \int_0^\tau \mathcal{F}_{\text{ext}} \dot{\theta} dt = \mathcal{W}_{\text{ext}}. \quad (2.54)$$

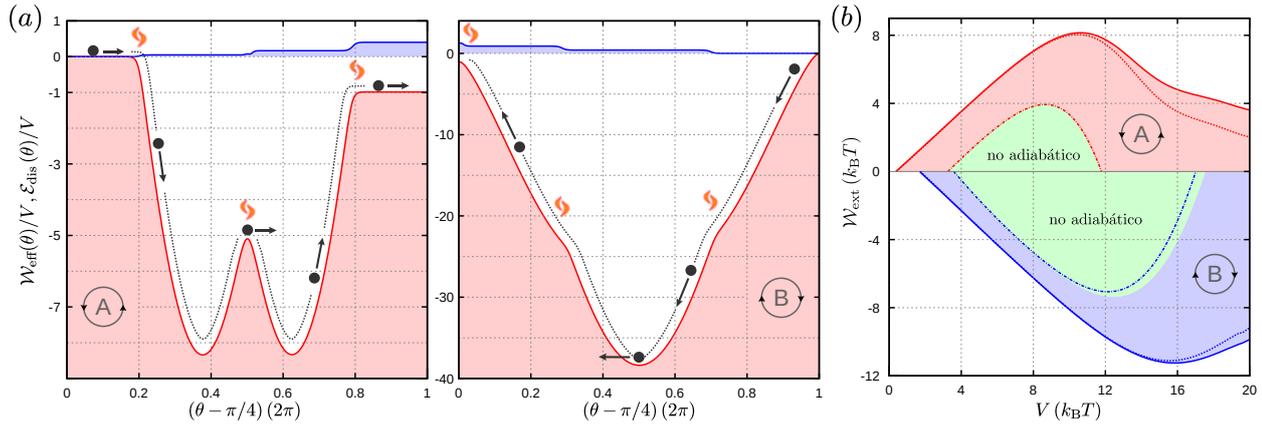
donde  $\tau = 2\pi/\Omega$  es el período del ciclo. La ecuación implica que, una vez que se completa el ciclo, el trabajo relacionado con la FIC se equilibra con el trabajo realizado por la fuerza mecánica externa. Esta igualdad es fundamental en el sentido de que define la condición de estado estacionario mencionada anteriormente y nos permite extraer el valor de  $\dot{\theta} = \Omega$ .

### 2.4.3. Régimen operacional del motor

Para ganar algo de intuición sobre el comportamiento dinámico del motor, en la Fig. 2.3(a) mostramos el trabajo efectivo

$$\mathcal{W}_{\text{eff}}(\theta) = \int_0^\theta \left( \mathcal{F}_{\text{ext}} - \mathcal{F}_{\theta'}^{(0)} \right) d\theta', \quad (2.55)$$

junto con una estimación de la cantidad de energía disipada a lo largo de un ciclo por las trayectorias A (izquierda) y B (derecha). Aquí despreciamos las fluctuaciones en la fuerza para simplificar el siguiente análisis cualitativo, aunque estas serán incluidas más adelante en la Sec. 2.4.4 al describir la dinámica del motor. Usamos un signo negativo en  $\mathcal{W}_{\text{eff}}(\theta)$  para pensar a la integral anterior como un término de energía potencial. Para la trayectoria A, esta función genera un potencial de pozo doble en  $\theta$ , con los pozos ubicados en  $\theta = \pi$  y  $3\pi/2$  [ver círculos completos en la Fig. 2.2(a)], respectivamente, y una barrera interna en  $\theta = 5\pi/4$ , cuya altura depende inversamente de  $t_c$ . La forma de  $\mathcal{W}_{\text{eff}}$  sugiere que si el rotor se ubica inicialmente alrededor de la primera meseta ( $\theta \simeq \pi/4$ ) y gira lentamente en sentido antihorario, entonces, eventualmente, llegará a una región donde su velocidad angular aumenta repentinamente. Esto ocurre cuando el DQD recoge un electrón del contacto izquierdo. La energía cinética ganada luego permite que el rotor cruce la barrera entre los dos pozos, lo que significa que el electrón ubicado en el QD izquierdo tunelea hacia el QD derecho. Si el voltaje bias es lo suficientemente fuerte, entonces el rotor llega a una segunda meseta ( $\theta \simeq \pi/4 + 2\pi$ ) donde el electrón sale del DQD hacia el contacto derecho. En este caso, la velocidad angular final del rotor es mayor que la inicial. De hecho, la diferencia de energía  $\Delta \mathcal{W}_{\text{eff}}$  entre dos mesetas consecutivas es proporcional al voltaje bias [ver la Ec. (2.39)] y produce el movimiento del motor (representado por un punto negro en la figura). Con este simple análisis, establecimos, al menos cualitativamente, la conexión entre el trabajo realizado por el motor y la cantidad de electrones bombeados por ciclo. En efecto, esto



**Figura 2.3:** (a) Trabajo efectivo (rojo) y energía disipada (azul) a lo largo de un ciclo sobre las trayectorias A (izquierda) y B (derecha) en unidades del voltaje bias usado  $V = 2 k_B T$  y para fuerza de carga nula. (b) Regímenes de operación del motor en función de  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$  y  $V$  para las trayectorias A ( $\mathcal{W}_{\text{ext}} \geq 0$ , rojo) y B ( $\mathcal{W}_{\text{ext}} \leq 0$ , azul). Las áreas sombreadas en rojo y azul indican las regiones donde el motor funciona correctamente en el régimen adiabático. El cruce entre estas regiones y las no adiabáticas (áreas verdes) se calcularon numéricamente en el dominio del tiempo, y las líneas discontinuas siguen la condición de adiabaticidad  $\Omega/\Gamma < k_B T/\delta\epsilon$ , con  $\Omega$  estimado a partir de la Ec. (2.58). Las líneas discontinuas corresponden a la estimación de primer orden realizada por la Ec. (2.57), mientras que las líneas continuas corresponden a una estimación de orden superior discutida en el Ap. D. Todos los demás parámetros coinciden con los de la Fig. 2.2 y usamos  $\mathcal{I} = 750 k_B T/\Gamma^2$ .

último sólo depende de la secuencia de ocupación realizada a lo largo del ciclo. En cuanto a la trayectoria A y  $V > 0$ , esta es  $(0, 0) \rightarrow (1, 0) \rightarrow (0, 1) \rightarrow (0, 0)$ , el número total de partículas bombeadas (sobre la corriente adiabática) es un electrón de izquierda a derecha. Para la trayectoria B y  $V > 0$ ,  $\mathcal{W}_{\text{eff}}$  muestra un solo pozo mucho más profundo que los de la trayectoria A. Esto se atribuye al hecho de que siempre hay uno o dos electrones ocupando el DQD durante el ciclo, y la FIC (en este modelo) es proporcional al número de ocupación en el sistema local. Como en este caso el motor gira en sentido horario, la secuencia de ocupación es  $(0, 1) \rightarrow (1, 1) \rightarrow (1, 0) \rightarrow (0, 1)$ , por lo que nuevamente obtenemos la misma cantidad (y signo) de partículas bombeadas por ciclo.

El rotor también disipa parte de su energía en diferentes puntos del ciclo, caracterizado por transiciones entre diferentes regiones de carga  $(n_L, n_R)$  (ver líneas discontinuas en la Fig. 2.2). Esto significa que el rotor puede moverse libremente dentro de estas regiones y cada vez que ocurre un evento de tunelamiento, una cierta cantidad de energía cinética se pierde a través de la disipación, como lo muestran las curvas azules<sup>6</sup> en la Fig. 2.3(a). En consecuencia, después de un cierto número de ciclos, el rotor llega a un régimen estacionario donde la diferencia en  $\dot{\theta}$  entre dos mesetas sucesivas se vuelve despreciable. Este régimen, sin embargo, no siempre está garantizado si la disipación es lo suficientemente fuerte como para impedir que el rotor alcance la segunda meseta. En este caso, el rotor se atasca en un pozo y ya no puede completar el ciclo. Cuando esto ocurre, la trayectoria final en el espacio de parámetros es solo un arco del círculo completo y no hay área encerrada, de modo que el motor ya no puede realizar un trabajo útil.

Para determinar en cuál de estos dos regímenes terminará el rotor, partimos de la Ec. (2.22) donde relacionamos el trabajo por ciclo realizado por la FIC con la cantidad de energía disipada y un posible trabajo de carga adicional. Por lo tanto, el trabajo total es  $\mathcal{W}_{\text{tot}} = \mathcal{W}_F^{(0)} - \mathcal{E}_{\text{dis}} - \mathcal{W}_{\text{ext}}$ . Teniendo en cuenta las fuerzas de rotación anteriores, esto se puede expresar como

$$\mathcal{W}_{\text{tot}} = \int_0^{2\pi} [\mathcal{F}_\theta^{(0)} - \mathcal{F}_{\text{ext}} - \gamma_\theta \dot{\theta}] d\theta. \quad (2.56)$$

Como ya mencionamos, una vez que se alcanza el régimen estacionario estas cantidades se igualan y dan como resultado  $\mathcal{W}_{\text{tot}} = 0$ . No obstante, para llegar a esta situación, esta cantidad debe ser siempre positiva.

<sup>6</sup>La energía disipada en la figura se obtuvo a través de una fórmula recursiva de primer orden para  $\dot{\theta}$ , consultar Ap. D.

Esto determina la condición de operación del motor, es decir,  $\mathcal{W}_F^{(0)} - \mathcal{W}_{\text{ext}} \geq \mathcal{E}_{\text{dis}}$ , cuando el motor llega al régimen estacionario. Notamos que el término de disipación depende de la velocidad angular  $\dot{\theta}$  que, en principio, es desconocida. En el Ap. D derivamos una fórmula recursiva para resolver  $\dot{\theta}$  como función de  $\theta$ . A primer orden en la recursión, esto da lugar a la siguiente condición

$$\mathcal{W}_F^{(0)} - \mathcal{W}_{\text{ext}}^* = \int_0^{2\pi} \gamma_\theta \sqrt{\frac{2}{\mathcal{I}} \int_0^\theta \left( \mathcal{F}_{\theta'}^{(0)} - \mathcal{F}_{\text{ext}}^* \right) d\theta'} d\theta, \quad (2.57)$$

donde  $\mathcal{W}_{\text{ext}}^* = 2\pi \mathcal{F}_{\text{ext}}^*$  es el trabajo de carga máximo permitido tal que el motor puede moverse indefinidamente hacia el régimen estacionario. Entonces, para un valor dado del voltaje bias, podemos calcular  $\mathcal{F}_\theta^{(0)}$  y  $\gamma_\theta$  a lo largo de un período y luego usar la ecuación anterior para obtener  $\mathcal{W}_{\text{ext}}^*$  numéricamente. En la Fig. 2.3(b) mostramos los valores permitidos de  $V$  y  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$  para los cuales el motor alcanza el régimen estacionario como regiones sombreadas en rojo y azul para las trayectorias A y B, respectivamente. Estas regiones se obtuvieron evaluando la condición de operación a través de la solución numérica de la Ec. (2.50) en el dominio temporal. Con línea roja (azul) discontinua mostramos la estimación dada por la Ec. (2.57) para la trayectoria A (B), la cual es precisa hasta  $V \simeq 9 k_B T$  ( $V \simeq 15 k_B T$ ). Para valores de bias más grandes, esta línea ya no se ajusta al cruce y es necesario considerar órdenes más altos en la solución recursiva, como la curva roja (azul) continua correspondiente a la solución de cuarto (quinto) orden (ver Ap. D).

Es importante destacar que la expansión adiabática discutida en la Sec. 2.3 debe ser consistente con el tipo de solución obtenida de la Ec. (2.50). Esto implica que la condición de adiabaticidad  $\Omega/\Gamma < k_B T/\delta\epsilon$  debe cumplirse una vez que se alcanza el régimen estacionario. En verde sombreado mostramos las regiones no adiabáticas obtenidas de la solución numérica de la Ec. (2.50). Este caso se puede interpretar de la siguiente manera: solo una pequeña fracción de la cantidad de energía entregada por la corriente bias se disipa por ciclo y no puede evitar que el rotor se mueva en una escala de tiempo comparable con la de los electrones que fluyen a través del DQD. Para tener una prueba simple sin recurrir a la evolución temporal numérica de  $\dot{\theta}$ , podemos considerar la Ec. (2.56) en el régimen estacionario donde  $\mathcal{W}_{\text{tot}} = 0$  y tomar  $\dot{\theta} = \Omega$  constante a lo largo de todo el período. Este es un enfoque aproximado ya que hay una variación obvia de  $\dot{\theta}$  que estamos ignorando a medida que el rotor completa un ciclo, tal como sugiere la Fig. 2.3(a). Sin embargo, este enfoque es lo suficientemente preciso para nuestros propósitos ya que solo queremos comparar la velocidad a la que se mueve el rotor con  $\Gamma$ . Bajo este enfoque, obtenemos así

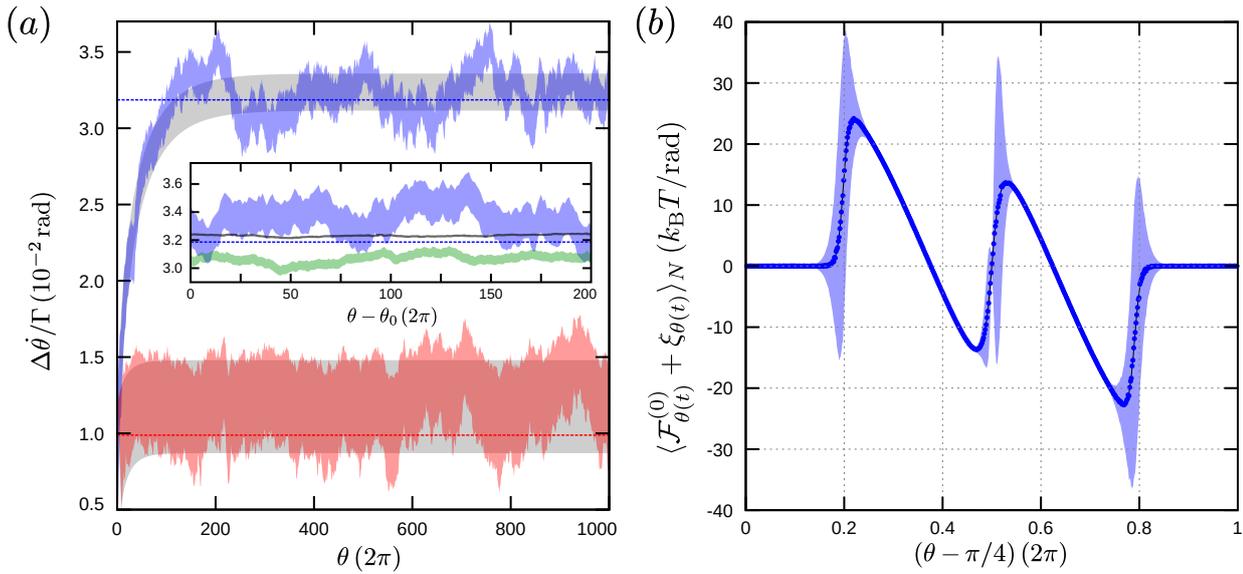
$$\Omega = \frac{\mathcal{W}_F^{(0)} - \mathcal{W}_{\text{ext}}}{2\pi\bar{\gamma}}, \quad \bar{\gamma} = \int_0^{2\pi} \gamma_\theta \frac{d\theta}{2\pi}. \quad (2.58)$$

En la Fig. 2.3(b) mostramos un cruce de este tipo donde  $\Omega/\Gamma < k_B T/\delta\epsilon$  ya no se cumple (líneas de puntos y trazos), y por lo tanto la expansión adiabática, hasta el primer orden en frecuencia, ya no puede describir correctamente el movimiento del rotor. Como puede verse, en la trayectoria A esta estimación se ajusta muy bien al cruce numérico entre las dos regiones sombreadas, mientras que en la trayectoria B aparece alguna desviación en el régimen de bias grande.

En definitiva, aumentando el voltaje bias aseguramos el funcionamiento del dispositivo en el sentido de que el rotor alcanza un régimen estacionario en el que se mueve indefinidamente. Sin embargo, para asegurar la validez de la aproximación adiabática, puede ser necesario “reducir la velocidad” del rotor incluyendo un término de fuerza de carga. Curiosamente, en el régimen de bias grande esto no siempre es necesario, como podemos ver en la Fig. 2.3(b), donde para  $V \gtrsim 12 k_B T$  (trayectoria A) y  $V \gtrsim 18 k_B T$  (trayectoria B) la condición adiabática se cumple incluso para  $\mathcal{W}_{\text{ext}} \simeq 0$ . También observamos en este régimen que el trabajo de carga máximo permitido (línea continua) decrece con  $V$ . Esto se debe a las desviaciones en la dependencia lineal del trabajo inducido por corriente con el bias. De hecho,  $\mathcal{W}_F^{(0)}$  disminuye con  $V$  debido a las fuertes deformaciones de  $\mathcal{B}^F$ . En cualquier caso, como se explica en la siguiente sección, la eficiencia y la potencia de salida del motor se suprimen considerablemente para bias grande ya que casi todo el trabajo se pierde por disipación.

### 2.4.4. Dinámica del motor

Para estudiar la dinámica del sistema necesitamos resolver la Ec. (2.50). Para ello, establecemos como punto de partida una posición inicial tal que  $\mathcal{W}_{\text{eff}}$  sea máxima (o, equivalentemente,  $\mathcal{F}_{\theta}^{(0)} = \mathcal{F}_{\text{ext}}$ ) y luego consideramos una pequeña velocidad inicial para mover ligeramente al motor desde la posición de equilibrio inestable. En cada paso de tiempo, los valores de  $\mathcal{F}_{\theta}^{(0)}$ ,  $\gamma_{\theta}$  y  $\mathcal{D}_{\theta}$  pueden ser obtenidos por interpolación para reducir el tiempo de cálculo. Una vez obtenidas las variables  $\theta(t)$  y  $\dot{\theta}(t)$ , se procede a la evaluación de otras cantidades como  $\mathcal{W}_F^{(0)}$ ,  $\mathcal{E}_{\text{dis}}$ , etc. En la Fig. 2.4(a) mostramos un ejemplo de la evolución temporal de la velocidad angular del rotor para dos voltajes bias diferentes en la trayectoria A. Para ser más claros solo mostramos, en cada ciclo, el valor mínimo y el valor máximo de  $\dot{\theta}$ , lo que nos permite visualizar el rango interno de velocidades a lo largo del tiempo. Estos rangos están representados por regiones sombreadas y tomamos como referencia (en gris) los casos donde se desprecian las fluctuaciones. Podemos observar cómo el sistema alcanza el régimen estacionario cuando estos rangos se vuelven constantes. El tiempo que tarda el rotor en llegar a este régimen (tiempo de estabilización) es proporcional al momento de inercia  $\mathcal{I}$ , como sugiere la Ec. (2.50). Valores mayores de  $\mathcal{I}$  implican una separación más pronunciada entre las escalas de tiempo electrónica y mecánica, lo que se traduce en una variación más lenta de  $\dot{\theta}$  entre dos ciclos sucesivos. En consecuencia, al aumentar  $\mathcal{I}$  le toma al rotor más tiempo o, equivalentemente, un mayor número de ciclos para alcanzar el régimen estacionario. Otro efecto de aumentar  $\mathcal{I}$  es que reduce las fluctuaciones de velocidad del rotor como se hace evidente a partir de la Ec. (2.50). Esto se muestra en el recuadro de la Fig. 2.4(a) para tres valores diferentes de  $\mathcal{I}$ .



**Figura 2.4:** (a) Rango de velocidad angular (tomado como los valores mínimo a máximo de  $\dot{\theta}$  durante un período) dividido por  $\Gamma$  para los voltajes bias y las fuerzas de carga:  $V = 2 k_B T$  y  $\mathcal{F}_{\text{ext}} = k_B T/2\pi$  (rojo) y  $V = 8 k_B T$  y  $\mathcal{F}_{\text{ext}} = 4 k_B T/2\pi$  (azul). Los rangos de referencia donde se desprecia la fluctuación se muestran en gris en ambos casos. Los valores estimados de  $\Omega$  se muestran en las líneas a trazos roja y azul, respectivamente. Recuadro: rangos de velocidad angular en el régimen estacionario para  $V = 8 k_B T$  y  $\mathcal{F}_{\text{ext}} = 4 k_B T/2\pi$  y tres momentos de inercia diferentes:  $\mathcal{I} = \mathcal{I}_0$  (azul),  $4\mathcal{I}_0$  (verde) y  $16\mathcal{I}_0$  (negro), donde  $\mathcal{I}_0 = 750 k_B T/\Gamma^2$  es el momento de inercia utilizado en el resto de las figuras. Para llegar al régimen estacionario en cada caso usamos  $\theta_0/2\pi = 1000 \mathcal{I}/\mathcal{I}_0$ . El valor estimado  $\Omega$  se muestra en la línea azul a trazos. (b) Torque adiabático inducido por corriente promediado (puntos azules) después de  $N = 4000$  realizaciones en el régimen estacionario. La línea continua muestra el caso de referencia donde se desprecian las fluctuaciones, mientras que la región sombreada (azul) muestra su desviación estándar debido a  $\xi_{\theta}$ . El voltaje bias y la fuerza de carga elegidos son  $V = 2 k_B T$  y  $\mathcal{F}_{\text{ext}} = 0$ , respectivamente, mientras que el resto de los parámetros coinciden con los de la Fig. 2.2 (trayectoria A).

Como se puede deducir de la Ec. (2.58), considerando  $\mathcal{W}_F^{(0)} \approx -Q_{\text{eq}}^{(1)}V$  y una pequeña dependencia de  $\bar{\gamma}$  en  $V$ , la velocidad final crece casi linealmente con respecto al voltaje bias. Es importante destacar que,

en los casos que se muestran en la Fig. 2.4(a), las velocidades angulares finales cumplen con la condición de adiabaticidad  $\Omega/\Gamma < k_B T/\delta\epsilon$ , tal que la expansión hasta primer orden en  $\Omega$  es adecuada en estos ejemplos.

La Fig. 2.4(b) muestra el valor promedio de la fuerza rotacional adiabática (incluidas las fluctuaciones) como función de  $\theta$  sobre  $N = 4000$  realizaciones de la evolución temporal. Para el proceso de promediación, primero esperamos hasta que el rotor llegue al régimen estacionario y registramos el torque dentro de un ciclo, es decir,  $2\pi n \leq \theta \leq 2\pi(n+1)$ . Obviamente, como en cada realización los valores de  $\theta(t)$  se ubican arbitrariamente dentro de este rango, para sumar los torques obtenidos de diferentes realizaciones los agrupamos en una grilla discreta de  $M = 600$  intervalos, es decir  $\theta(t) - 2\pi n \rightarrow \theta_k = 2\pi k/M$ . Si  $j$  etiqueta las diferentes realizaciones, entonces tenemos

$$\langle \mathcal{F}_{\theta(t)}^{(0)} + \xi_{\theta(t)} \rangle_N = \frac{1}{N_k} \sum_{j=1}^{N_k} \left( \mathcal{F}_{\theta_k, j}^{(0)} + \xi_{\theta_k, j} \right), \quad (2.59)$$

donde  $N_k$  cuenta el número de veces que  $\theta(t) - 2\pi n$  cayó en el intervalo  $k$ . La figura también muestra la desviación estándar de la FIC como función de  $\theta$ , marcada como una región sombreada en azul, que de hecho resulta ser proporcional a  $\sqrt{\mathcal{D}_\theta}$ . Es interesante notar el perfil abrupto de  $\mathcal{F}_\theta$  y la fuerte dependencia de  $\mathcal{D}_\theta$  en  $\theta$ . Si bien la fuerza adiabática se deriva claramente de la forma de pozo doble observada en la Fig. 2.3(a) para la trayectoria A, la correlación de la fuerza (y hasta cierto punto la disipación inducida por la corriente, debido al teorema de fluctuación-disipación) es cero excepto en ciertas regiones estrechas, asociadas con transiciones entre diferentes sectores de carga ( $n_L, n_R$ ).

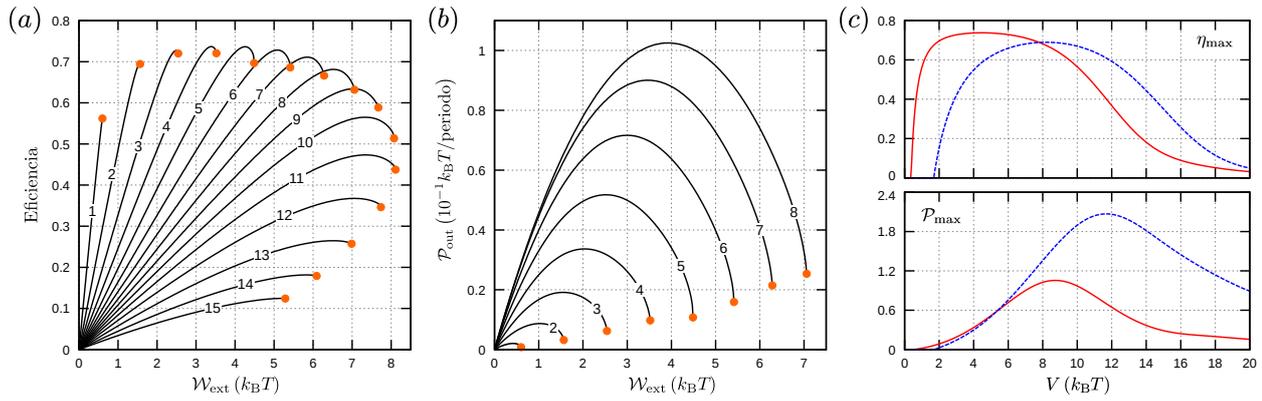
Un concepto fundamental cuando se investigan dispositivos que realizan algún trabajo mecánico efectivo es el de *eficiencia*. Dado que la ecuación de movimiento del motor es clásica, su significado será idéntico al concepto termodinámico utilizado en motores convencionales. En este sentido, definimos la eficiencia de este dispositivo como la relación  $\eta = \mathcal{P}_{\text{out}}/\mathcal{P}_{\text{in}}$  entre las potencias de salida y de entrada. La potencia de entrada viene dada por la cantidad de energía entregada por los electrones que fluyen a través del DQD por período, es decir,  $\mathcal{P}_{\text{in}} = V(Q^{(0)} + Q^{(1)})/\tau$ . Por otra parte, como mencionamos antes, la cantidad de energía útil entregada por el motor es  $\mathcal{W}_F^{(0)} - \mathcal{E}_{\text{dis}}$  que, en régimen estacionario, coincide con  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$ . Por lo tanto, la eficiencia del motor se puede escribir como

$$\eta = \frac{\mathcal{W}_F^{(0)} - \mathcal{E}_{\text{dis}}}{V(Q^{(0)} + Q^{(1)})}. \quad (2.60)$$

En el denominador, la contribución adiabática  $Q^{(0)}$  está relacionada con la corriente bias inducida que, para las trayectorias consideradas, depende de  $V$ . La primera corrección no adiabática  $Q^{(1)}$ , por otro lado, es una constante que solo depende de la forma de la trayectoria<sup>7</sup>. Notar que en esta definición no estamos incluyendo la fluctuación de la fuerza, que en general tiende a disminuir la eficiencia, ya que aumenta la energía disipada promedio. Sin embargo, bajo condiciones apropiadas, las fluctuaciones de fuerza también podrían mejorar  $\eta$ , como sucede en los motores Brownianos [118]. El papel de las fluctuaciones de fuerza en  $\eta$  en el régimen de transporte que estamos considerando aquí resulta un tema interesante para profundizar. No obstante, esto va más allá de este primer ejemplo ilustrativo.

En la Fig. 2.5(a) mostramos la eficiencia del motor como función de  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$  para diferentes voltajes bias en el rango 1–15 en unidades de  $k_B T$  para la trayectoria A. En todos los casos vemos que cuando la fuerza de carga es cero, la eficiencia del motor es simplemente cero ya que en el régimen estacionario todo el trabajo realizado por el motor se disipa, es decir,  $\mathcal{W}_F^{(0)} = \mathcal{E}_{\text{dis}}$ . Para fuerzas de carga lo suficientemente pequeñas,

<sup>7</sup>Un análisis detallado de conservación de energía orden por orden en expansiones adiabáticas [ver por ejemplo la Ref. [28] y la Ec. (3.16)], indica que para voltajes finitos la Ec. (2.60) debería incluir términos a segundo orden en la corriente. Sin embargo, se puede demostrar que en el límite de pequeños voltajes esta corrección es despreciable, ver Ref. [28]. Dado que se utilizaron voltajes relativamente pequeños, del orden de 10 veces  $k_B T$  como máximo, no son entonces esperables grandes desviaciones en las eficiencias calculadas.



**Figura 2.5:** (a) Eficiencia del motor como función de  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$  para varios voltajes bias:  $V = n k_B T$  con  $n = 1, 2, \dots, 15$  y la trayectoria A. Los puntos naranjas muestran el caso límite  $\eta(\mathcal{W}_{\text{ext}}^*)$  a partir del cual el motor ya no puede funcionar. (b) Potencia de salida en la trayectoria A como función de  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$  para los mismos valores de  $V$  usados en (a). Los casos  $V > 8 k_B T$  comienzan a cruzarse con las otras curvas y no se muestran aquí para mantener las líneas distinguibles. Los demás parámetros son los mismos que los de la Fig. 2.2. (c) Máxima eficiencia (arriba) y máxima potencia de salida (abajo) como función del bias para las trayectorias A (rojo continuo) y B (azul discontinuo) que se muestran en la Fig. 2.2.

$\eta$  crece linealmente con una pendiente que es inversamente proporcional a  $V$ , como sugiere la Ec. (2.60). Sin embargo, al aumentar  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$ , debemos tener cuidado de evitar cruzar la condición de funcionamiento del motor (puntos naranjas en la figura), ya que de lo contrario el motor se atasca. Esto se puede hacer aumentando el voltaje bias: como  $\mathcal{W}_F^{(0)}$  es proporcional a  $V$  y  $\mathcal{E}_{\text{dis}}$  depende poco de  $V$ , el máximo permitido  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$  depende linealmente de  $V$ , ver la Ec. (2.57) y la Fig. 2.3(b). En la trayectoria A esto es cierto para voltajes bias de hasta  $V \simeq 10 k_B T$ . A partir de este valor, la dependencia lineal de  $\mathcal{W}_F^{(0)}$  en  $V$ , tal como lo da la Ec. (2.39) para el régimen de respuesta lineal, ya no se cumple para la trayectoria elegida. De hecho, para  $V \simeq 16 k_B T$  el bias deforma la curvatura de fuerza tan fuertemente que  $\mathcal{W}_F^{(0)}$  cae incluso cuando aumenta  $V$ . Como consecuencia de esta salida del régimen lineal, para voltajes bias grandes, el trabajo de carga máximo permitido  $\mathcal{W}_{\text{ext}}^*$  disminuye, como se puede ver en la Fig. 2.3(b). Todo este comportamiento para  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$  se puede rastrear fácilmente a través de los puntos naranjas en la Fig. 2.5(a). Otro punto a tener en cuenta es que, para un bias fijo, la eficiencia crece con  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$  hasta cierto valor máximo. Este máximo está relacionado con que al aumentar  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$  el rotor se frena [ver Ec. (2.58)], aumentando así el tiempo empleado para completar un ciclo y, con ello, la cantidad de carga adiabática  $Q^{(0)}$  que fluye a través del DQD. Como la carga  $Q^{(1)}$  permanece independiente de  $\Omega$  (es decir, es una cantidad geométrica), el denominador en la Ec. (2.60) crece rápidamente a medida que uno se acerca al punto crítico  $\mathcal{W}_{\text{ext}}^*$ , lo que significa que  $\mathcal{P}_{\text{out}}$  es mucho más pequeño que  $\mathcal{P}_{\text{in}}$ , este último dominado por la corriente adiabática.

En la Fig. 2.5(b) mostramos la potencia de salida  $\mathcal{P}_{\text{out}} = \mathcal{W}_{\text{ext}}/\tau$  para los mismos casos mostrados en el panel (a), hasta el bias  $V = 8 k_B T$ , donde las curvas  $\mathcal{P}_{\text{out}}(\mathcal{W}_{\text{ext}})$  comienzan a decrecer. Todas las curvas presentan una forma parabólica cuyos máximos se ubican más o menos en la mitad de sus respectivos rangos permitidos para  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$ . Notar que estos máximos no necesariamente coinciden con los de  $\eta$ . Por lo tanto, para un valor de bias dado, se puede ajustar  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$  para maximizar la eficiencia o la potencia de salida del dispositivo, pero no ambas.

En la Fig. 2.5(c) trazamos en curvas roja sólida y azul discontinua las eficiencias máximas (panel superior) y las potencias de salida (panel inferior) en función del voltaje bias, para las trayectorias A y B, respectivamente. Podemos ver que las eficiencias son cero hasta un voltaje bias finito, el cual marca el punto de transición a partir del cual la energía entregada por la corriente se vuelve mayor que la cantidad de energía disipada por el dispositivo, asegurando así su condición de operación. A partir de este bias crítico,  $\eta_{\text{max}}$  crece repentinamente hasta una meseta, que se mantiene hasta  $V \simeq 6 k_B T$  (A) y  $V \simeq 10 k_B T$  (B). A partir de estos valores, la eficiencia máxima cae lentamente a cero. Por otro lado, la potencia máxima de salida (en ambas trayectorias) no parece mostrar estos regímenes marcados ya que crece lentamente

desde el bias crítico. En lugar de una meseta, muestra un pico alrededor de  $V \simeq 9 k_B T$  (A) y  $V \simeq 12 k_B T$  (B) cuyo valor es  $\sim 0.1 k_B T$  (A) y  $\sim 0.2 k_B T$  (B) por período. Comparando ambas trayectorias, notamos que incluso en este caso donde los puntos de trabajo se muestran simétricamente con respecto al punto de simetría  $\epsilon_0 = k_B T \ln(2) - U/2$  (ver Fig. 2.2), aparecen algunas diferencias tanto en  $\eta_{\max}$  como en  $\mathcal{P}_{\max}$ . Por ejemplo, la máxima eficiencia en B parte de un bias crítico mayor que el de la trayectoria A, mientras que la máxima potencia de salida en B duplica la obtenida en A. Como mencionamos antes al describir  $\mathcal{W}_{\text{eff}}$ , estas diferencias se pueden atribuir a una parte conservativa más fuerte de la FIC a lo largo de la trayectoria B, debido a un mayor número promedio de partículas en el DQD durante el ciclo. Si bien la eficiencia en todos los casos no supera el valor 0.75, no descartamos valores mayores en otros regímenes de los parámetros. En cualquier caso, esto requeriría algún análisis sistemático de todos los parámetros involucrados que va más allá de este primer ejemplo ilustrativo.

## 2.5. Conclusiones parciales

En este capítulo investigamos el papel de las FICs en el régimen de bloqueo de Coulomb dentro del marco de la RTDT. Sobre esta base, encontramos expresiones generales evaluando la ecuación de Langevin para la dinámica de los modos clásicos lentos. Estos nos permitieron identificar las diferentes contribuciones a las FICs: Un término conservativo relacionado con la energía libre de Helmholtz del sistema local; una contribución no conservativa que aparece en condiciones de no equilibrio; un término de fricción proveniente de la respuesta electrónica retardada al movimiento mecánico; y una contribución de fluctuación de fuerza relacionada con la función de correlación de fuerza a dos tiempos. Las expresiones se derivaron asumiendo condiciones bastante generales: modos mecánicos lentos tratados clásicamente, acoplamiento túnel perturbativo a los reservorios, y una interacción local entre los electrones y los grados de libertad mecánicos. Por lo tanto, estas expresiones se pueden aplicar a una amplia variedad de problemas físicos que incluyen, pero no exclusivamente, diferentes formas de dispositivos nanoelectromecánicos como los motores cuánticos adiabáticos.

En condiciones de equilibrio, mostramos cómo las relaciones de reciprocidad de Onsager y el teorema de fluctuación-disipación surgen de un tratamiento diagramático en tiempo real. Ambas pruebas enfatizan la consistencia interna de las expresiones obtenidas para las FICs y también sirvieron para conectarlas con ideas de balance detallado. Esto puede ser útil para encontrar nuevas formas de romper la reciprocidad o las relaciones de fluctuación-disipación, y para estudiar sus consecuencias [119]. Además, proporcionan una interpretación física para las FICs no conservativas (vinculados a la corriente bombeada) en términos de campos vectoriales auxiliares y emisividades, lo que abre nuevas perspectivas al estudio de las FICs en el contexto de las fases geométricas [113, 114]. También debemos mencionar que las relaciones de Onsager probadas se basan en un esquema general que podría usarse con otras cantidades (por ejemplo, calor y corrientes de espín) en la medida en que sus coeficientes de respuesta lineal admitan la forma dada por la Ec. (2.27).

Para ilustrar las expresiones generales obtenidas para las FICs, consideramos un motor basado en un punto cuántico doble. Para este sistema analizamos sus condiciones de operación en función de varios parámetros, incluido el voltaje bias, el momento de inercia, la fuerza de carga, así como el punto de trabajo mecánico (ver Fig. 2.2). Al hacerlo, derivamos una fórmula recursiva simple y eficiente (ver Ap. D) que permite predecir bajo qué condiciones operará el motor como tal. El método se puede utilizar en lugar de la integración temporal explícita de la ecuación de movimiento y, al mismo tiempo, proporciona la velocidad de estado estacionario (dependiente de la posición) del motor con alta precisión. Si bien no realizamos una exploración exhaustiva en el espacio de parámetros, pudimos obtener eficiencias máximas de hasta 0.75. Comparando estos valores con los obtenidos en el ejemplo de punto cuántico abierto de la Ref. [72], el régimen de bloqueo de Coulomb parece prometedor para el diseño de motores cuánticos adiabáticos de alta eficiencia.

Para explorar el papel de la interacción de Coulomb en las FICs, analizamos dos regiones de carga diferentes en el diagrama de estabilidad del DQD, caracterizadas por transiciones de carga de  $0 \leftrightarrow 1$  y  $1 \leftrightarrow 2$ . Esto se logró considerando dos trayectorias posibles, cada una centrada alrededor de un punto triple (ver Fig. 2.2). Encontramos fuertes diferencias en el rendimiento (eficiencia y potencia de salida) a medida que se cambia la región operativa del motor [ver Fig. 2.5(c)], debido al rol de la parte conservativa de la FIC en cada caso. Este resultado es sorprendente hasta cierto punto, ya que la única diferencia que ocurre en el bombeo cuántico es esencialmente un cambio de signo en la corriente bombeada [93, 97].

Creemos que los resultados obtenidos pueden facilitar las investigaciones sobre FICs en dispositivos cuánticos dominados por fuertes interacciones de Coulomb y débilmente acoplados a los reservorios. En particular, sería interesante extender las fórmulas obtenidas a fuerzas no locales así como a términos de orden superior tanto en el acoplamiento túnel como en la frecuencia de modulación.

Para finalizar, destacamos que los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en el siguiente trabajo: H. L. Calvo, F. D. Ribetto, y R. A. Bustos-Marún, “*Real-time diagrammatic approach to current-induced forces: Application to quantum-dot based nanomotors*”, [Physical Review B 96, 165309 \(2017\)](#).

## Capítulo 3

# Rol de la coherencia en máquinas basadas en puntos cuánticos fuertemente interactuantes

Los puntos cuánticos dentro del régimen de transporte de bloqueo de Coulomb han sido propuestos como bloques de construcción esenciales para una amplia variedad de nanomáquinas. Esto incluye dispositivos termoelectrónicos, transbordadores cuánticos, bombas cuánticas e incluso motores cuánticos. Sin embargo, en este régimen, el papel de la mecánica cuántica se limita comúnmente a la cuantificación de la energía, siendo el principio de funcionamiento de los dispositivos el mismo que el de sus contrapartes clásicas. En este capítulo estudiamos nanomáquinas basadas en puntos cuánticos en el régimen de bloqueo de Coulomb, pero en una configuración donde las superposiciones coherentes de los estados de los puntos cuánticos juegan un papel crucial. Mostramos que el sistema estudiado se puede utilizar como base para diferentes formas de “verdaderas” máquinas cuánticas que solo deberían funcionar en presencia de una superposición coherente de estados. Analizamos la eficiencia de estas máquinas frente a diferentes fuentes de desequilibrio (voltaje bias, gradiente de temperatura y conducción externa de parámetros del sistema) y los factores que la limitan, incluida la decoherencia y el rol de los diferentes órdenes que aparecen en la expansión adiabática de las corrientes de carga/calor.

### 3.1. Introducción

El alto grado de control y el espectro de energía discreto de los puntos cuánticos acoplados, los hacen especialmente adecuados para la manipulación de flujos de carga y energía en la nanoescala. Esto es crucial para el control nanoscópico de calor y carga, el desarrollo de nuevas tecnologías de información cuántica y el diseño de diferentes formas de máquinas cuánticas [15, 28, 120–123]. En este sentido, los estudios experimentales y teóricos han demostrado que los diseños basados en QDs pueden proporcionar rendimientos notables en dispositivos termoelectrónicos que intercambian energía eléctrica y térmica [95, 124–127]. El bombeo de carga y calor en sistemas forzados basados en puntos cuánticos se ha estudiado ampliamente. En los últimos años, el proceso inverso en el que se utilizan calor o corrientes de carga para impulsar un dispositivo mecánico también ha ganado considerable atención [22, 24, 50, 51, 57, 72, 73, 75, 106, 128–131].

En todos los sistemas anteriores, se supone que el tamaño típico del dispositivo es más pequeño que la longitud de coherencia característica de los electrones. Queda claro entonces que la mecánica cuántica se vuelve crucial para la descripción de estas formas de nanodispositivos, que pueden agruparse bajo el nombre genérico de máquinas cuánticas. Dependiendo del tipo de conversión de energía involucrada, generalmente se los denomina motores cuánticos (adiabáticos), bombas (o generadores) cuánticos (adiabáticos), máquinas cuánticas de calor o bombas de calor cuánticas [28, 74]. En un motor, una corriente eléctrica DC se transforma en trabajo mecánico mientras que, en una bomba cuántica, una conducción externa de los

parámetros del sistema (con voltajes AC, fuerzas mecánicas, etc.) es convertida en una corriente eléctrica DC. Los motores térmicos cuánticos y las bombas de calor son sistemas muy similares, con la diferencia de que la fuente de energía involucra gradientes de temperatura en lugar de voltajes bias, y de que se presta atención a las corrientes de calor en lugar de las corrientes de carga.

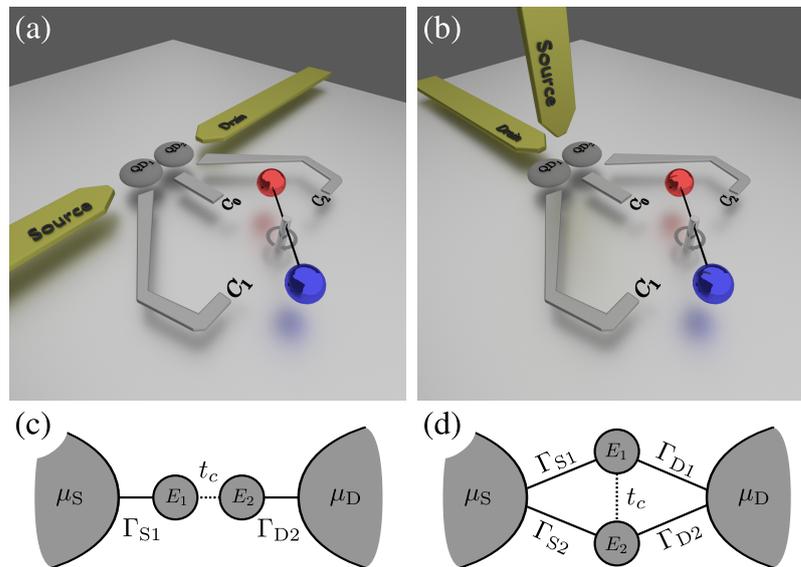
El papel de la mecánica cuántica en las máquinas basadas en puntos cuánticos depende en gran medida de las condiciones del sistema. Aquí, nos enfocamos en el régimen adiabático, donde la modulación de los parámetros del sistema es lenta en comparación con el tiempo típico que pasan los electrones dentro de él. Sin embargo, aún dentro de esta condición existen diferentes regímenes de transporte que conviene distinguir. Por ejemplo, en el régimen balístico, descrito por una aproximación de campo medio de la repulsión electrónica, el principio de funcionamiento de las bombas y motores cuánticos adiabáticos se puede atribuir a los efectos de interferencia de los electrones que pasan a través de la región de modulación [13, 24, 59, 132, 133]. Por otra parte, en el régimen de bloqueo de Coulomb, los efectos cuánticos suelen estar restringidos a la cuantificación de la energía, de modo que el mecanismo de bombeo interno, más allá de la cuantificación de la carga transportada, se parece al de una bomba clásica. En este caso, se suele usar alguna forma de ecuación cinética que relaciona las probabilidades de ocupación de los estados de puntos cuánticos para describir el sistema, mientras que las superposiciones coherentes entre ellos se pueden descartar en una primera aproximación (tal como se argumentó para el sistema tratado en el Cap. 2). El bombeo cuántico [34, 73, 94, 95, 97, 98, 100, 134–136], el transporte *shuttle* [131, 137], e incluso los motores cuánticos adiabáticos [106] han sido estudiados utilizando este enfoque. Otras estrategias, como el formalismo de las funciones de Green de no equilibrio, también han sido utilizadas en el pasado para estudiar el bombeo cuántico dentro del régimen de bloqueo de Coulomb [138, 139]. No obstante, el principio de funcionamiento del dispositivo también se puede explicar utilizando un análogo clásico.

En base a lo anterior, es justo preguntarse, dentro de los regímenes adiabático y de bloqueo de Coulomb, cuán “cuántica” puede ser una nanomáquina basada en QDs. En este contexto, el régimen de acoplamiento túnel débil entre QDs proporciona una plataforma útil para testear el rol de las superposiciones coherentes de los estados de estos puntos cuánticos. Esto es así porque la degeneración de los estados de los QDs pone a las ocupaciones y a las coherencias<sup>1</sup> en la misma escala de tiempo, las cuales se corresponden con los elementos diagonales y extradiagonales de la matriz densidad reducida de los puntos cuánticos, respectivamente, ver Sec. 3.2.1. Como consecuencia de esto, las coherencias sobreviven incluso en el estado estacionario del sistema. En particular, en la Ref. [93] se estudió el bombeo de carga para un punto cuántico doble (DQD) acoplado en serie. Los autores descubrieron que el acoplamiento entre coherencias y ocupaciones es responsable del bombeo de carga. Sin embargo, dado que tanto las coherencias como el transporte de electrones se basan completamente en el acoplamiento entre los QDs, llevar este acoplamiento a cero establece trivialmente la corriente en cero. Así, aunque la “cuantificación” del mecanismo de bombeo está claramente presente, el efecto de las coherencias está algo oculto. Por otro lado, en la Ref. [140] los autores analizaron el bombeo de carga en una configuración de interferómetro Aharonov-Bohm para los QDs. Como en este caso no hay un acoplamiento entre puntos explícito, el papel de la superposición cuántica se vuelve más claro. De manera similar, para sistemas cuánticos débilmente acoplados a reservorios térmicos, el rol de las coherencias en la termodinámica fue analizado en la Ref. [141] para puntos cuánticos degenerados, mientras que la relevancia de los efectos coherentes en la dinámica adiabática fue analizada en la Ref. [142].

En este capítulo, explotamos el régimen de acoplamiento débil entre QDs en un DQD para analizar el rol de la coherencia en una amplia clase de máquinas cuánticas, como bombas de carga/calor y nanomotores impulsados por voltajes bias o gradientes de temperatura. Nuevamente utilizaremos el enfoque de RTDT [33, 34] (ver Sec. 2.3), teniendo en cuenta tanto las ocupaciones como las coherencias a orden más bajo en el acoplamiento túnel con los contactos. Es importante destacar que la inclusión de los elementos extradiagonales de la matriz densidad reducida va más allá de lo que se entiende por “régimen de tunelamiento secuencial”.

<sup>1</sup>A lo largo de esta tesis nos referiremos a la superposición cuántica de los estados propios del DQD como *coherencias*, las cuales son descritas por los elementos extradiagonales de la matriz densidad reducida de los puntos cuánticos, ver Sec. 3.2.1.

Comenzamos nuestra descripción del conocido [93] mecanismo de bombeo de carga para el DQD en serie y luego nos enfocamos en la configuración en paralelo, que resalta el rol de la superposición cuántica en el estado estacionario del transporte cuántico. Estos dispositivos están acoplados a algún grado de libertad clásico que proporciona la modulación necesaria de los niveles de energía de los puntos cuánticos para que el dispositivo entre en funcionamiento. La Fig. 3.1 ilustra los modelos considerados para nuestra propuesta. Mostramos que el régimen dominado por coherencias mencionado anteriormente también es aplicable a motores cuánticos alimentados por un voltaje bias finito. En particular, demostramos que la existencia de coherencias (y su acoplamiento a las ocupaciones) es siempre necesaria para que estos dispositivos funcionen. Además, incluimos en nuestra descripción una fuerza externa que actúa sobre la componente mecánica (clásica) del sistema. Tal fuerza nos permite unir los dos modos de funcionamiento (bomba y motor) del dispositivo sobre una misma base. Estas ideas también se extienden al caso en que los contactos están sujetos a diferentes temperaturas, dando lugar así a motores térmicos y refrigeradores cuánticos habilitados por coherencia. Analizamos el rendimiento de estas máquinas y los factores que lo limitan. Esto incluye (1) un modelo de decoherencia que destruye las superposiciones coherentes de los estados del DQD mediante la reducción de la contribución a las propiedades de transporte de los elementos extradiagonales de la matriz de densidad reducida, y (2) el papel de los diferentes órdenes de la expansión adiabática de las corrientes involucradas, lo que da lugar a efectos de fuga.



**Figura 3.1:** Ejemplo del tipo de sistemas estudiados: un punto cuántico doble, ya sea en serie (a) o en paralelo (b), acoplado a algún grado de libertad mecánico. Aquí, los puntos están débilmente acoplados entre sí y con los contactos de fuente/drenaje (contactos dorados). Las energías de los puntos son moduladas por los voltajes de compuerta generados por el acoplamiento *capacitivo* con un rotor cargado (contactos plateados). En este modelo no se considera ningún acoplamiento túnel entre los puntos y el rotor. Los paneles (c) y (d) son esquemas simplificados para el sistema DQD en serie y en paralelo, respectivamente. El acoplamiento al grado de libertad mecánico entra por las energías de los puntos cuánticos  $E_1$  y  $E_2$ . Los eventos de tunelamiento entre contactos y puntos cuánticos están caracterizados por cuatro tasas de tunelamiento ( $\Gamma_{S1}$ ,  $\Gamma_{S2}$ ,  $\Gamma_{D1}$  y  $\Gamma_{D2}$ ) mientras que el acoplamiento túnel entre puntos es descrito mediante  $t_c$ . A lo largo de este capítulo, el DQD paralelo sin acoplamiento entre puntos se denominará configuración *paralela desacoplada*.

## 3.2. Marco teórico

Al igual que en el capítulo anterior, vamos a considerar sistemas compuestos por puntos cuánticos en los que los grados de libertad mecánicos y electrónicos están presentes y acoplados entre sí. Así, el modelo Hamiltoniano descrito en la Sec. 2.2.1, puede ser aplicado nuevamente más allá de que ahora tendremos

en cuenta una nueva configuración geométrica para los QDs: la configuración en paralelo.

Nuevamente nos centraremos en sistemas cuya parte mecánica es capaz de alcanzar un régimen estacionario caracterizado por un movimiento cíclico constante (con cierta frecuencia  $\Omega \propto \dot{\mathbf{X}}$ ). Si asumimos que la parte mecánica rotativa (rotor) sigue una trayectoria circular entonces solo se necesita un parámetro, el ángulo  $\theta$ , para el estudio de su dinámica. De esta manera, podemos describir esta dinámica mediante la ecuación de Langevin angular descrita en la Sec. 2.4.2 [ver Ec. (2.50)]. Además de la suposición de movimiento mecánico cíclico, consideraremos que la velocidad terminal que alcanza el sistema es constante, es decir,  $\dot{\theta} = \Omega$ , durante todo el ciclo. Esto también es justificable para valores grandes de  $\mathcal{I}$ , donde la variación de la velocidad angular (junto con sus fluctuaciones) a lo largo de un ciclo se vuelve despreciable [28, 72, 75, 106]. Resaltamos que tanto los procedimientos numéricos como los analíticos para el cálculo de  $\dot{\theta}$ , antes y después de alcanzar la estacionariedad, son idénticos a los usados en el capítulo anterior.

### 3.2.1. Ecuación maestra generalizada

A diferencia de lo discutido en la Sec. 2.3, si queremos tener en cuenta los efectos de las superposiciones coherentes de diferentes autoestados debemos añadir un término extra a la ecuación maestra generalizada [Ec. (2.10)] que describa la dinámica interna de los QDs. Así, la evolución temporal de los elementos de la matriz densidad reducida se rige por la ecuación [34, 107]

$$\frac{d}{dt} p_{\alpha\beta}(t) = -i \sum_{\alpha'\beta'} L_{\alpha\beta}^{\alpha'\beta'}(t) p_{\alpha'\beta'}(t) + \sum_{\alpha'\beta'} \int_{-\infty}^t dt' W_{\alpha\beta}^{\alpha'\beta'}(t, t') p_{\alpha'\beta'}(t'), \quad (3.1)$$

donde  $p_{\alpha\beta}(t) = \langle \alpha | \hat{\rho}(t) | \beta \rangle$ , y donde hemos tomado el límite  $t_0 \rightarrow -\infty$ , con el objetivo de despreciar cualquier efecto transiente. El primer término en el lado derecho de esta ecuación tiene en cuenta la dinámica interna de los QDs a través del superoperador Liouvilliano  $L \bullet \equiv [\hat{H}_{el}, \bullet]$ , mientras que el segundo término describe las transiciones de estado debidas a los procesos de tunelamiento de electrones entre los contactos y el sistema local. Tal como fue discutido en la Sec. 2.3, esto es cuantificado mediante el superoperador *kernel*  $W$ , cuyo elemento de matriz  $W_{\alpha\beta}^{\alpha'\beta'}$  describe la transición entre los estados  $\alpha'$  y  $\beta'$  a tiempo  $t'$ , y los estados  $\alpha$  y  $\beta$  a tiempo  $t$ , debido a procesos de tunelamiento.

Para simplificar la notación, reunimos los elementos diagonales y extradiagonales de la matriz densidad reducida en un vector,  $\hat{\rho} \rightarrow \mathbf{p} \equiv (\mathbf{p}_d, \mathbf{p}_n)^T$ , generando una representación matricial para los superoperadores  $W$  y  $L$ , es decir,  $W \rightarrow \mathbf{W}$  y  $L \rightarrow \mathbf{L}$ . Aquí, los elementos diagonales y extradiagonales de la matriz densidad reducida están contenidos en  $\mathbf{p}_d$  y  $\mathbf{p}_n$ , respectivamente. Por lo tanto, podemos pensar en  $\mathbf{W}$  y  $\mathbf{L}$  como compuestos por las siguientes matrices de bloques

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \mathbf{W}_{dd} & \mathbf{W}_{dn} \\ \mathbf{W}_{nd} & \mathbf{W}_{nn} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{L} = \begin{pmatrix} \mathbf{L}_{dd} & \mathbf{L}_{dn} \\ \mathbf{L}_{nd} & \mathbf{L}_{nn} \end{pmatrix}. \quad (3.2)$$

Como ya mencionamos, la Ec. (2.2) nos dice que los niveles de energía de los puntos cuánticos son afectados por el movimiento mecánico cíclico, caracterizado por una frecuencia  $\Omega$  proporcional a las velocidades mecánicas  $\dot{\mathbf{X}}$ . Asumiendo que la condición de adiabaticidad dada por la Ec. (2.11) sigue siendo válida, realizamos la expansión en frecuencia para  $\mathbf{p}(t)$  [28, 34, 93, 97, 106] descrita en el capítulo anterior. De esta manera expandimos la matriz densidad reducida como  $\mathbf{p}(t) = \sum_{k \geq 0} \mathbf{p}^{(k)}(t)$  con  $\mathbf{p}^{(k)} \sim (\Omega/\Gamma)^k$ . Recordamos que el primer término,  $\mathbf{p}^{(0)}(t)$ , representa la solución de estado estacionario a la que llega la parte electrónica del sistema cuando las coordenadas mecánicas están *congeladas* a tiempo  $t$ . Insistimos con que aquí nos referimos al estado estacionario de la parte electrónica del sistema, la cual no debe ser confundida con el régimen estacionario de los grados de libertad mecánicos. De aquí en adelante, cada vez que hablemos de estacionariedad, nos referiremos a aquella de la parte mecánica del sistema local. Los términos de orden superior ( $k > 0$ ) representan correcciones no adiabáticas debidas a efectos de retardo en la respuesta electrónica mencionada anteriormente.

Además de esta expansión adiabática para  $\Omega$  pequeño, realizamos una expansión perturbativa en las intensidades de acoplamiento túnel, tomando solo términos hasta primer orden en  $\Gamma$  (lo cual es razonable en el límite de acoplamiento túnel débil considerado). Por lo tanto, los procesos de orden superior, como el *cotunnelling*, son ignorados en esta tesis. Esta doble expansión da lugar a la siguiente jerarquía de ecuaciones [28, 34, 93, 97, 98, 106]

$$\begin{aligned} \mathbf{W}^{\text{eff}} \mathbf{p}^{(0)} &= \mathbf{0}, \\ \mathbf{W}^{\text{eff}} \mathbf{p}^{(k)} &= \frac{d}{dt} \mathbf{p}^{(k-1)}, \end{aligned} \quad (3.3)$$

donde hemos definido el kernel efectivo  $\mathbf{W}^{\text{eff}}$  como la transformada de Laplace de frecuencia cero de  $\mathbf{W} - i\mathbf{L}$ , con ambas matrices evaluadas hasta primer orden en  $\Gamma$ . Omitimos el superíndice de orden de frecuencia en el kernel efectivo ya que en este nivel de aproximación siempre es  $\mathcal{O}(\Omega^0)$ . Destacamos que la expansión orden por orden anterior se basa en (1) tomar términos de primer orden en  $\Gamma$ , y (2) que los elementos extradiagonales  $p_{\alpha\beta}$  de la matriz densidad reducida son del mismo orden que las diagonales. Esto último se debe a que en el régimen de acoplamiento débil entre puntos cuánticos considerado en este capítulo (ver Sec. 3.3) los parámetros internos del sistema DQD son del mismo orden que  $\Gamma$ , por lo que podemos tomar en este caso particular  $\mathbf{L} \propto \Gamma$ . Es decir, siempre trabajaremos con los elementos *seculares* de la matriz de densidad reducida, definidos como aquellos  $p_{\alpha\beta}$  donde  $|E_\alpha - E_\beta| \lesssim \Gamma$ . Los elementos no seculares de  $\hat{p}$  pueden ser ignorados en este orden más bajo en la aproximación  $\Gamma$  [143]. Cabe señalar que, incluso en este nivel de aproximación, el conjunto de ecuaciones anterior va más allá del enfoque de tunelamiento secuencial ya que, para el régimen considerado, la parte secular de  $\hat{p}$  también incluye aquellos elementos extradiagonales ( $\alpha \neq \beta$ ) que no se pueden ignorar. Estas ecuaciones, combinadas con la condición de normalización de la matriz densidad reducida,  $e^T \mathbf{p}^{(k)} = \delta_{k0}$ , nos permiten calcular iterativamente  $\mathbf{p}^{(0)}$  y cualquier corrección no adiabática  $\mathbf{p}^{(k)}$ . El vector  $e^T \equiv (1, \dots, 1, 0, \dots, 0)^T$  es una representación del operador traza del sistema local, donde el número de unos es igual a la dimensión del espacio de Hilbert reducido. Como consecuencia de esto, las correcciones no adiabáticas se pueden escribir como [98]

$$\mathbf{p}^{(k)} = \left( \tilde{\mathbf{W}}^{-1} \frac{d}{dt} \right)^k \mathbf{p}^{(0)}. \quad (3.4)$$

Aquí usamos nuevamente un pseudokernel (invertible)  $\tilde{\mathbf{W}}$ , definido como  $\tilde{W}_{ij} \equiv W_{ij}^{\text{eff}} - W_{ii}^{\text{eff}}$  para el bloque dd y  $\tilde{W}_{ij} \equiv W_{ij}^{\text{eff}}$  para los restantes, con el fin de excluir el autovalor cero a través de la condición de normalización. Consideramos importante resaltar que los desarrollos hechos en esta sección son análogos a los realizados en la Sec. 2.3 [recordar, en particular, las Ecs. (2.12), (2.13) y (2.14)], solo que ahora consideramos un nuevo kernel,  $\mathbf{W}^{\text{eff}}$ , que incluye la información sobre las coherencias.

Una vez que obtenemos  $\mathbf{p}^{(0)}$  (ver Ap. F) y cualquier corrección no adiabática requerida  $\mathbf{p}^{(k)}$ , podemos proceder con el cálculo de todos los observables relacionados con el rendimiento de las máquinas cuánticas adiabáticas. En la siguiente sección discutimos el procedimiento utilizado para lograr esta tarea.

### 3.2.2. Observables

Ahora vamos a hacer uso del formalismo descrito en la sección anterior para determinar los valores esperados de un conjunto de observables. Además de la corriente de carga asociada al contacto  $r$  (esto es,  $I_r(t) \equiv \langle \hat{I}_r(t) \rangle$ ) y de la FIC ( $\mathbf{F}(t)$ ), ambas tratadas en el capítulo anterior (ver Sec. 2.2.3), también consideraremos la corriente de calor  $J_r(t) \equiv \langle \hat{J}_r(t) \rangle$  asociada al contacto  $r$ . Para ambas corrientes tomamos la convención de signos de que en cada contacto las corrientes de partículas y calor son positivas cuando las partículas y el calor fluyen hacia el contacto, por lo que podemos escribir las corrientes en el contacto  $r$

como

$$I_r(t) = \frac{d}{dt} \text{Tr}[\hat{N}_r \hat{\rho}(t)], \quad (3.5)$$

$$J_r(t) = \frac{d}{dt} \text{Tr}[(\hat{H}_r - \hat{N}_r \mu_r) \hat{\rho}(t)], \quad (3.6)$$

donde  $\hat{N}_r$  es el operador número para los electrones en el contacto  $r$ . Al igual que antes, la FIC constituye una cantidad local ya que la parte mecánica del sistema solo interactúa con los parámetros locales de los QDs a través de sus autoenergías *many-body* [ver Ec. (2.2)]. Esto implica que la FIC solo consta de operadores fermiónicos de QD y, por lo tanto, podemos continuar utilizando la Ec. (2.9).

Las corrientes de carga y calor que fluyen desde el contacto  $r$  hacia el dispositivo están representadas por los siguientes kernels [28, 95, 97, 106]

$$[\mathbf{W}^{I_r}]_{ij} = -n_i [\mathbf{W}_r^{\text{eff}}]_{ij}, \quad (3.7)$$

$$[\mathbf{W}^{J_r}]_{ij} = -(E_i - \mu_r n_i) [\mathbf{W}_r^{\text{eff}}]_{ij}, \quad (3.8)$$

donde  $n_i$  y  $E_i$  son el número de partículas y la energía asociada con el autoestado del sistema local  $|i\rangle$ , respectivamente, y  $\mathbf{W}_r^{\text{eff}}$  es el kernel de evolución efectivo del contacto  $r$  tal que  $\mathbf{W}^{\text{eff}} = \sum_r \mathbf{W}_r^{\text{eff}}$ . Con respecto a la componente  $\nu$  de la FIC, podemos continuar utilizando la expresión

$$[\mathbf{W}^{F_\nu}]_{ij} = -\frac{\partial E_i}{\partial X_\nu} \delta_{ij}, \quad (3.9)$$

la cual fue obtenida previamente [ver Ec. (2.18)] haciendo uso de su condición de cantidad local, de manera que estos elementos no dependen del kernel efectivo [28, 106, 107].

Como en el caso de  $\mathbf{p}^{(0)}$ , los términos de orden cero  $I_r^{(0)}(t)$  y  $J_r^{(0)}(t)$  describen las corrientes de estado estacionario que fluyen a través del sistema en una situación estacionaria donde todos los parámetros dependientes del tiempo se mantienen constantes a tiempo  $t$ . La única forma de que estos términos sean distintos de cero es cuando el sistema está sujeto a un voltaje bias o a un gradiente de temperatura ya que, en estos casos, la variación temporal de los parámetros mecánicos no tiene un rol efectivo en los observables. Los términos de orden superior representan contribuciones adicionales a las corrientes de estado estacionario debido a la respuesta retardada del sistema al movimiento mecánico. A partir de las corrientes definidas anteriormente  $R = \{I_r, J_r\}$ , trabajaremos con sus cantidades integradas en un ciclo de modulación, es decir,  $Q_R^{(k)} = \int_0^\tau R^{(k)} dt$ . En particular, nos referiremos a  $Q_R^{(1)}$  como la carga/calor bombeado por ciclo debido a la corriente de carga/calor de primer orden  $R^{(1)}$ .

Con respecto a las FICs, se aplica un análisis similar y, al igual que antes, tomaremos contribuciones de hasta primer orden en la velocidad mecánica  $\Omega$ , es decir,  $\mathbf{F}(t) = \mathbf{F}^{(0)} + \mathbf{F}^{(1)}$ . Si ahora realizamos una expansión adiabática del torque  $\mathcal{F}$ , lo integramos en un ciclo y usamos la Ec. (2.54), obtenemos la relación

$$\mathcal{W}_F = s \sum_k \left( \int_0^{2\pi} \frac{d\theta}{k!} \left. \frac{\partial^k \mathcal{F}}{\partial \dot{\theta}^k} \right|_{\dot{\theta}=0} \right) \dot{\theta}^k = s \sum_k \mathcal{C}_F^{(k)} \dot{\theta}^k, \quad (3.10)$$

donde  $s$  es el signo de  $\dot{\theta}$  y da la dirección en la que se recorre la trayectoria. Aquí, definimos los coeficientes de fuerza  $\mathcal{C}_F^{(k)}$  que son independientes de la dirección de movimiento del sistema, lo cual no es obvio *a priori* [28]. Si tomamos términos hasta  $k = 1$ , la velocidad angular se puede obtener de las Ecs. (3.10) y (2.22) de la siguiente manera

$$\dot{\theta} = \Omega = \frac{\mathcal{C}_F^{(0)} - \mathcal{C}_{\text{ext}}}{-\mathcal{C}_F^{(1)}}, \quad (3.11)$$

donde definimos  $\mathcal{W}_{\text{ext}} = s\mathcal{C}_{\text{ext}}$  para realizar un seguimiento del signo de cada término. Tener en cuenta que, para que el subsistema mecánico logre un régimen estacionario en el presente modelo, también debe cumplirse la condición de estabilidad  $\mathcal{C}_F^{(1)} < 0$ , lo que implica un “coeficiente de fricción” positivo [28].

### 3.2.3. Eficiencia

Anteriormente dijimos que el subsistema mecánico realiza un movimiento cíclico a lo largo de una trayectoria circular modificando los niveles de energía de los QDs. Si definimos una trayectoria cerrada  $\delta\Sigma$  para los parámetros del sistema que se están modulando, entonces el trabajo  $\mathcal{W}_F^{(0)}$  realizado por la contribución de orden cero de la FIC puede calcularse a través de la Ec. (2.35).

Con la ayuda de las curvaturas geométricas  $\mathcal{B}^F$ ,  $\mathcal{B}^{I_r}$  y  $\mathcal{B}^{J_r}$  (esta última se define de manera análoga a  $\mathcal{B}^{I_r}$  y permite determinar el calor bombeado  $Q_{J_r}^{(1)}$ ), se puede establecer un punto de trabajo conveniente en el espacio de parámetros alrededor del cual se definirá una trayectoria  $\delta\Sigma$ . Por ejemplo, si el objetivo es diseñar un nanomotor, esta trayectoria debe incluir regiones de  $\mathcal{B}^F$  grandes. Por otro lado, si se desea una bomba de carga, debemos crear una trayectoria cerrada sobre las regiones donde  $\mathcal{B}^{I_r}$  es grande. Todas estas cantidades, junto con sus integrales, no son independientes sino que están relacionadas a través de la conservación de la energía orden por orden, las relaciones de reciprocidad de Onsager y la segunda ley de la termodinámica [15, 28, 74, 123, 128].

La conservación de energía orden por orden viene dada por [28, 97]

$$\sum_r \left( Q_{I_r}^{(k)} \delta V_r + Q_{J_r}^{(k)} \right) = -\mathcal{W}_F^{(k-1)}. \quad (3.12)$$

Aquí, el superíndice  $(k)$  indica el orden en la expansión de frecuencia de los observables integrados, y  $\delta V_r = \delta\mu_r/e$  donde  $\delta\mu_r = \mu_r - \mu_0$  ( $\mu_0$  es el potencial químico de referencia). La ecuación anterior puede ser útil para identificar pérdidas de energía. Por ejemplo, en un nanomotor impulsado por un voltaje bias, las pérdidas de energía en  $k = 1$  solo se deben al calor bombeado  $Q_{J_r}^{(1)}$  resultante de la modulación de los parámetros del sistema, ver por ejemplo la Ref. [28].

Las relaciones de reciprocidad de Onsager aparecen en el régimen lineal de transporte, caracterizado por bajos voltajes bias, pequeños gradientes de temperatura y bajas velocidades de los parámetros de modulación [24, 74]. Por ejemplo, en una configuración de dos contactos con  $r = \{S, D\}$  y cuando estos son mantenidos a la misma temperatura (es decir,  $\delta T_r = 0$ ), las relaciones de reciprocidad de Onsager implican

$$\tilde{Q}_I^{(1)} \Delta V = -\mathcal{W}_F^{(0)}, \quad (3.13)$$

donde  $\tilde{Q}_I^{(1)} \equiv (\tilde{Q}_{I_S}^{(1)} - \tilde{Q}_{I_D}^{(1)})/2$ ,  $\delta V_{S,D} = \pm\Delta V/2$ , y usamos una tilde en la carga bombeada para indicar que esta cantidad se evalúa en el límite de bias cero. De manera similar, cuando se aplica un gradiente de temperatura habiendo un voltaje bias nulo entre los contactos, tenemos

$$\sum_r \tilde{Q}_{J_r}^{(1)} \frac{\delta T_r}{T_r} = -\mathcal{W}_F^{(0)}, \quad (3.14)$$

donde, de nuevo, la tilde indica que el calor bombeado se evalúa en equilibrio. Las relaciones de Onsager como las que se muestran en las Ecs. (3.13) y (3.14) proporcionan una estrategia general para desarrollar nuevos dispositivos a partir del recíproco de máquinas conocidas. Por ejemplo, un motor cuántico adiabático es, en esencia, una bomba cuántica adiabática que funciona a la inversa, al menos con voltajes bias bajos [24, 106].

La segunda ley de la termodinámica se puede expresar de la siguiente forma para el tipo de sistemas tratados aquí [28]

$$\sum_k \left[ \mathcal{W}_F^{(k)} + \sum_r \left( Q_{I_r}^{(k)} \delta V_r + Q_{J_r}^{(k)} \frac{\delta T_r}{T_r} \right) \right] \leq 0, \quad (3.15)$$

donde  $\delta T_r = T_r - T_0$  ( $T_0$  es la temperatura de referencia). La Ec. (3.15) nos permite derivar expresiones de cotas para las eficiencias del dispositivo que, como siempre, se definen como la relación entre las potencias de salida y entrada por ciclo [28]. Antes de hacer esto, primero necesitamos saber cómo determinar el modo operativo del dispositivo, es decir, si el dispositivo actúa como un motor o una bomba. Usando la Ec. (3.11),

se puede determinar el signo  $s$  de la velocidad constante  $\dot{\theta}$  y, con él, el signo de  $\mathcal{W}_{\text{ext}}$ . Este último determina la dirección del flujo de energía entre el sistema local y el agente externo que actúa sobre él a través de  $U_{\text{ext}}$ , ver Ec. (2.1). Si  $\mathcal{W}_{\text{ext}} > 0$ , la corriente de energía fluye desde los contactos hasta los QDs y, allí, se transforma en trabajo mecánico, por lo que el dispositivo funciona como un motor eléctrico/térmico dependiendo de la fuente de no equilibrio. Por el contrario, si  $\mathcal{W}_{\text{ext}} < 0$  el agente externo está realizando trabajo mecánico que luego se disipa a través de los QDs hacia los contactos, por lo que el dispositivo funciona como una bomba.

Ahora, considerando que solo se aplica un voltaje bias, la corriente eléctrica generada entrega una energía de entrada  $Q_I \Delta V$  por ciclo<sup>2</sup>, mientras que la energía de salida es  $W_{\text{ext}} = \mathcal{W}_F^{(0)} + \mathcal{W}_F^{(1)}$ . Por lo tanto, la eficiencia de este *motor eléctrico* está dada por

$$\eta_{\text{em}} = -\frac{\mathcal{W}_F^{(0)} + \mathcal{W}_F^{(1)}}{\Delta V (Q_I^{(0)} + Q_I^{(1)} + Q_I^{(2)})} \leq 1, \quad (3.16)$$

en consistencia con las Ecs. (3.12) y (3.15) para un truncamiento en la expansión de frecuencia hasta primer orden en la FIG, lo que implica un término de segundo orden en las corrientes [28, 97]. En el caso opuesto donde  $\mathcal{W}_{\text{ext}} < 0$ , ahora las energías de entrada y salida intercambian roles, entonces la eficiencia de esta *bomba eléctrica* es

$$\eta_{\text{ep}} = -\frac{\Delta V (Q_I^{(0)} + Q_I^{(1)} + Q_I^{(2)})}{\mathcal{W}_{\text{ext}}} \leq 1. \quad (3.17)$$

Sin embargo, dicha cantidad sólo está bien definida en el caso de que la cantidad total de carga transportada por período  $Q_I$  sea opuesta a la dada por la dirección natural de la corriente bias. En la convención de signos utilizada para las corrientes de carga, esto significa que  $Q_I \Delta V > 0$ .

Se puede realizar un análisis similar en el caso de que se reemplace el voltaje bias por un gradiente de temperatura entre los contactos, de modo que el dispositivo pueda funcionar como un motor térmico o como un refrigerador. Al establecer diferentes temperaturas en los contactos, definidas como  $T_{\text{hot}} = T + \Delta T/2$  y  $T_{\text{cold}} = T - \Delta T/2$ , fluye una corriente de calor a través del DQD que, a su vez, puede activar su componente mecánica. En este escenario donde  $\mathcal{W}_{\text{ext}} > 0$ , el dispositivo es impulsado por la corriente de calor proveniente del contacto caliente (*hot*),  $-Q_{J_{\text{hot}}}$ . Esto significa que el dispositivo opera como un *motor térmico* con eficiencia

$$\eta_{\text{he}} = -\frac{\mathcal{W}_F^{(0)} + \mathcal{W}_F^{(1)}}{Q_{J_{\text{hot}}^{(0)}} + Q_{J_{\text{hot}}^{(1)}} + Q_{J_{\text{hot}}^{(2)}}} \leq \frac{\Delta T}{T_{\text{hot}}}, \quad (3.18)$$

donde  $Q_{J_{\text{hot}}}$  se define como la integral temporal de  $J_{\text{hot}}$  durante un período dado por  $\Omega$ , mientras que  $J_{\text{hot}}$  se toma hasta segundo orden en esta cantidad. Por otro lado, cuando  $\mathcal{W}_{\text{ext}} < 0$  la corriente de calor fluye contra el gradiente de temperatura. Suponiendo que la cantidad total de calor transportado al reservorio frío (*cold*) es negativa,  $Q_{J_{\text{cold}}} < 0$ , podemos definir la eficiencia (o coeficiente de rendimiento) de esta *bomba de calor o refrigerador* por la expresión

$$\eta_{\text{hp}} = \frac{Q_{J_{\text{cold}}^{(0)}} + Q_{J_{\text{cold}}^{(1)}} + Q_{J_{\text{cold}}^{(2)}}}{\mathcal{W}_{\text{ext}}} \leq \frac{T_{\text{cold}}}{\Delta T}, \quad (3.19)$$

donde nuevamente la corriente de calor  $J_{\text{cold}}$  se lleva a segundo orden en  $\Omega$  [28].

Finalmente, es conveniente definir eficiencias normalizadas con respecto al valor teórico máximo, dado por las Ecs. (3.18) y (3.19), es decir

$$\tilde{\eta}_{\text{he}} = \frac{T_{\text{hot}}}{\Delta T} \eta_{\text{he}}, \quad \tilde{\eta}_{\text{hp}} = \frac{\Delta T}{T_{\text{cold}}} \eta_{\text{hp}}. \quad (3.20)$$

<sup>2</sup>En una configuración de fuente/drenaje con bias simétrico ( $\delta V_{S,D} = \pm \Delta V$ ) definimos  $I = (I_S - I_D)/2$ .

### 3.2.4. Modelo de decoherencia

Una de las cuestiones clave que motivan este capítulo es si la coherencia cuántica juega un papel en el funcionamiento de nanodispositivos basados en QDs, como las bombas y los motores cuánticos adiabáticos. En este sentido, es fundamental estudiar el efecto de la decoherencia en el rendimiento de las máquinas.

Calcular los tiempos de relajación decoherentes a partir de una teoría microscópica requeriría identificar los mecanismos de desfase, lo cual está más allá del alcance de esta tesis. En lugar de esto, elegimos un enfoque fenomenológico [144, 145] que consiste en insertar los tiempos de relajación directamente en las ecuaciones maestras. En nuestro caso, esto implica agregar al kernel  $\mathbf{W}^{\text{eff}}$  una tasa de decoherencia<sup>3</sup>  $\Gamma_\phi$ . La inclusión de  $\Gamma_\phi$  solo es llevada a cabo en los elementos diagonales del bloque nn de  $\mathbf{W}^{\text{eff}}$ , es decir,  $[\mathbf{W}_{\text{nn}}^{\text{eff}}]_{ii} \rightarrow [\mathbf{W}_{\text{nn}}^{\text{eff}}]_{ii} - \Gamma_\phi$ . Esta tasa fenomenológica describe cualquier proceso decoherente que pueda ocurrir en los puntos cuánticos, y está presente incluso en ausencia de acoplamiento con los contactos. Este tipo de decoherencia destruye la información sobre la fase relativa en la superposición de estados  $\alpha$  y  $\beta$  ( $p_{\alpha\beta}$ ) sin cambiar las poblaciones de los estados ( $p_{\alpha\alpha}$  y  $p_{\beta\beta}$ ). Sin un acoplamiento a los reservorios, esto conduce formalmente a un decaimiento del elemento de matriz extradiagonal  $p_{\alpha\beta(t)}$ . En nuestro caso, sin embargo, también existe un mecanismo de reposición dado por el hecho de que cuando los electrones entran al sistema, lo hacen en un estado de superposición. Por lo tanto, se espera que las coherencias  $p_{\alpha\beta}$  alcancen un estado estacionario dependiente de  $\Gamma_\phi$  en tiempos prolongados. En las siguientes secciones, tomaremos  $\Gamma_\phi$  como una “perilla externa” que se puede usar para testear el efecto de la decoherencia en el rendimiento de las máquinas.

## 3.3. DQD en el régimen de acoplamiento débil entre puntos cuánticos

En esta sección aplicaremos el formalismo y las suposiciones descritas anteriormente al ejemplo particular de un DQD acoplado débilmente a dos contactos externos y acoplado capacitivamente a un rotor.

### 3.3.1. Hamiltoniano y modelo físico

El sistema local que estamos a punto de estudiar es un dispositivo DQD compuesto por dos QDs de un solo nivel con degeneración de espín y acoplados entre sí, junto con una pieza mecánica rotativa colocada en su proximidad y acoplada capacitivamente a ellos. Este será el único tipo de acoplamiento considerado entre los puntos y el rotor, es decir, no se tienen en cuenta eventos de tunelamiento entre estos subsistemas. Al mismo tiempo, todo el dispositivo está débilmente acoplado a los contactos fuente (S) y drenaje (D), tal como se muestra en la Fig. 3.1. Por acoplamiento débil queremos decir que el ensanchamiento debido a los eventos de tunelamiento es mucho menor que el ensanchamiento por temperatura, es decir,  $\Gamma \ll k_B T$ . Tener en cuenta que, dependiendo de la elección de las tasas de tunelamiento  $\Gamma_{r\ell}$ , es posible configurar el arreglo de DQD tanto en serie (idéntico al utilizado en el Cap. 2) como en paralelo [ver Figs. 3.1(c) y (d)]. La asimetría entre las tasas de fuente y drenaje es cuantificada mediante el factor

$$\lambda = (\Gamma_S - \Gamma_D)/\Gamma, \quad (3.21)$$

donde  $\Gamma_r = \Gamma_{r1} + \Gamma_{r2}$ . Además, para un contacto específico  $r = \{S, D\}$ , definimos el factor de asimetría entre el contacto y el QD como

$$\lambda_r = (\Gamma_{r1} - \Gamma_{r2})/\Gamma_r. \quad (3.22)$$

Estos factores serán útiles más adelante para establecer diferentes configuraciones del sistema y para la búsqueda de un punto de trabajo adecuado (ver Secs. 3.3.3 y 3.4). Como punto de partida, tomamos el

<sup>3</sup>Es sencillo incluir también en el modelo de decoherencia un mecanismo de termalización. Sin embargo, para el ejemplo particular utilizado aquí, este efecto no tiene ningún impacto en el sistema ya que estamos en el límite de niveles cuánticos degenerados.

mismo sistema local usado en el Cap. 2, es decir aquel dado por la Ec. (2.47)

$$\hat{H}_{\text{el}} = \sum_{\ell} E_{\ell} \hat{n}_{\ell} + U \hat{n}_1 \hat{n}_2 + \frac{U'}{2} \sum_{\ell} \hat{n}_{\ell} (\hat{n}_{\ell} - 1) - \frac{t_c}{2} \sum_{\sigma} (\hat{d}_{1\sigma}^{\dagger} \hat{d}_{2\sigma} + \hat{d}_{1\sigma} \hat{d}_{2\sigma}^{\dagger}), \quad (3.23)$$

donde  $\hat{n}_{\ell}$  es el operador número de partículas del QD  $\ell$ , definido como  $\hat{n}_{\ell} = \sum_{\sigma} \hat{d}_{\ell\sigma}^{\dagger} \hat{d}_{\ell\sigma}$ , mientras que  $E_{\ell} = E_{\ell}(\mathbf{X})$  representa la energía de sitio de cada QD  $\ell = \{1, 2\}$ , que es ajustada localmente por su acoplamiento a la parte mecánica del sistema. A diferencia de lo considerado en la Sec. 2.4, aquí simplificaremos nuestro análisis considerando que tanto  $U$  como  $U'$  son mucho más grandes que todas las demás escalas de energía en el sistema, es decir,  $U, U' \rightarrow \infty$ . Luego, el dispositivo DQD solo puede estar ocupado por una sola partícula o estar vacío. Debido a estas suposiciones, los únicos estados relevantes para nuestro sistema son  $|0\rangle$  y  $|\ell\sigma\rangle$ , donde el primero significa que ambos puntos cuánticos están vacíos y el último que hay un electrón con espín  $\sigma$  en el QD  $\ell$ .

La aplicación de un voltaje bias y/o un gradiente de temperatura entre los contactos hará que la carga y el calor fluyan a través de los QDs. Si la pieza mecánica está acoplada al DQD entonces es posible un intercambio de energía entre estos subsistemas. Como sugieren las Figs. 3.1(a) y (b), el movimiento cíclico del rotor (que puede ser considerado como un dipolo eléctrico) modifica los niveles de energía de los puntos cuánticos, de manera similar a la acción de voltajes de compuerta controlados externamente. De acuerdo con las Ecs. (3.12)-(3.14), una vez que se aplica un voltaje bias o un gradiente de temperatura, la corriente que fluye a través de los QDs libera parte de su energía al subsistema mecánico haciéndolo girar. El escenario opuesto se puede lograr aplicando una fuerza externa al sistema mecánico, de modo que su movimiento produzca una corriente finita a través del dispositivo electrónico. En el Ap. E discutimos con más detalle el ejemplo que se muestra en la Fig. 3.1 y cómo podría ser posible controlar el acoplamiento entre los puntos cuánticos y el rotor. Otra posibilidad podría ser una molécula dipolar en la proximidad de los puntos cuánticos de manera que exista un acoplamiento capacitivo entre los subsistemas. En cualquier caso, a los efectos de esta tesis, realmente no importan los detalles específicos del sistema mecánico, sino sus efectos sobre el Hamiltoniano electrónico. Lo que permite esta conversión de energía es la dependencia de los niveles de energía de los QDs con la posición del rotor mecánico, que en este caso se puede caracterizar por un ángulo  $\theta$ . Esta dependencia con  $\theta$  está relacionada con características físicas tales como la longitud del rotor y su posición con respecto al DQD, y la intensidad de acoplamiento entre el rotor y los QDs. Una derivación estricta de esta dependencia angular requiere de un conocimiento preciso de los detalles del rotor, lo que puede generar parametrizaciones complejas para las energías de sitio de los puntos. Como el objetivo de este capítulo es revelar el rol de las coherencias en las FICs y no centrarse en detalles específicos de un dispositivo en particular, asumimos una dependencia simple con  $\theta$  para las energías de los puntos. Esta viene dada por

$$\begin{aligned} E_1(\theta) &= \bar{E}_1 + \delta_E \cos(\theta) + \delta_{\epsilon} \sin(\theta), \\ E_2(\theta) &= \bar{E}_2 + \delta_E \cos(\theta) - \delta_{\epsilon} \sin(\theta), \end{aligned} \quad (3.24)$$

donde  $\delta_E$  y  $\delta_{\epsilon}$  describen el acoplamiento electromecánico. De acuerdo con el modelo que se muestra en la Fig. 3.1 y discutido en el Ap. E, están relacionados con las capacitancias que actúan sobre el DQD. En el espacio de energía, estas ecuaciones describen una trayectoria elíptica de radios  $\delta_E$  y  $\delta_{\epsilon}$  alrededor del punto de trabajo  $(\bar{E}_1, \bar{E}_2)$ . Esta trayectoria es conveniente dada la forma típica de las curvaturas para la configuración de interés del DQD, ver Fig. 3.3(a) por ejemplo. Suponemos que estas energías  $\bar{E}_{\ell}$  pueden ser ajustadas externamente (por ejemplo, mediante voltajes de compuerta externos) para que el punto de trabajo pueda ser elegido favorablemente. Si estamos pensando en el rendimiento de motores o bombas, entonces esta conveniencia radica en el hecho de que, para obtener trabajo útil o bombeo de carga/calor, necesitamos encontrar alguna región en el espacio de parámetros donde sus curvaturas asociadas sean distintas de cero (ver Sec. 3.2.3). Obviamente, el enfoque paramétrico anterior también se aplica a la diferencia de energía  $\epsilon = E_1 - E_2$  y al nivel medio de energía  $E = (E_1 + E_2)/2$ , de modo que estas cantidades también pueden

tratarse como parámetros ajustables a través de las siguientes ecuaciones

$$E(\theta) = \bar{E} + \delta_E \cos(\theta), \quad \epsilon(\theta) = \bar{\epsilon} + 2\delta_\epsilon \sin(\theta). \quad (3.25)$$

Es importante destacar que, en el nivel de aproximación utilizado en este capítulo, la diferencia de energía entre los QDs debe tomarse perturbativamente, es decir,  $\epsilon \sim \Gamma$ . Como veremos a continuación, las regiones en las que la curvatura asociada con la FIC no es cero se encuentran por debajo de esta restricción, de modo que podemos definir con seguridad una trayectoria que encierre la región relevante de  $\mathcal{B}^F$  con  $\delta_\epsilon$  del orden de  $\Gamma$ .

### 3.3.2. Régimen de parámetros

Con el propósito de estudiar el potencial rol de las coherencias cuánticas en estos dispositivos, ahora nos enfocaremos en el régimen de acoplamiento débil entre puntos donde  $t_c \sim \Gamma$ . En el capítulo anterior abordamos el caso de motores cuánticos adiabáticos eléctricos en el régimen de acoplamiento fuerte ( $t_c \gg \Gamma$ ), donde se demostró que las coherencias no tienen contribuciones importantes a ninguna de las cantidades de interés (por ejemplo, corrientes de carga y calor, FICs, etc.) y, por lo tanto, pueden descartarse al orden más bajo en  $\Gamma$ . En las Refs. [28, 93, 97, 106] se llega a la misma conclusión teniendo en cuenta motores térmicos y bombas de carga/calor, además de motores eléctricos. Por el contrario, en el régimen de acoplamiento débil, el papel de la superposición coherente entre los estados del DQD se vuelve crucial para el funcionamiento de las bombas de electrones. Esto fue estudiado en la Ref. [93]. Debido a la conexión entre motores cuánticos adiabáticos y bombas [ver Ec. (3.12)-(3.14)], se espera que los efectos coherentes también sean relevantes para el rendimiento de los motores cuánticos y los motores térmicos en el régimen de acoplamiento débil.

Que un sistema esté o no en el régimen de acoplamiento fuerte o débil depende de la comparación entre  $\Gamma$  y la diferencia de energía entre los autoestados del sistema. Cuando esta diferencia es mucho mayor que  $\Gamma$ , los efectos coherentes pueden ser descartados, al menos en el orden más bajo en  $\Gamma$  [101, 117]. Aquí estamos en el caso contrario, que ocurre cuando tanto  $\epsilon$  como  $t_c$  son del orden de  $\Gamma$ . Esta suposición implica que los estados de un solo electrón son casi degenerados y garantiza la supervivencia de las coherencias [93], sentando las bases para el estudio de su efecto potencial en máquinas cuánticas autónomas.

Con respecto al kernel  $\mathbf{W}^{\text{eff}}$  [ver Ecs. (3.2), (3.3) y Ap. F], todos sus bloques dependen de la energía de nivel media  $E$ . Sin embargo, la dependencia con  $\epsilon$  solo entra en el bloque  $\mathbf{W}_{\text{in}}^{\text{eff}}$ , que contiene información local del sistema a través del Liouvilliano  $\mathbf{L}$ . Como se discutió anteriormente en la Sec. 3.2.3, la naturaleza geométrica de la carga y el calor bombeados de primer orden, y el trabajo de orden cero de las FIC, implican que es necesaria una dependencia de dos parámetros para que estas cantidades sean distintas de cero. En nuestro sistema, esta condición solo se puede cumplir si existe un acoplamiento entre los bloques diagonales y no diagonales de  $\mathbf{W}^{\text{eff}}$ . El acoplamiento de los bloques del kernel conduce inevitablemente al acoplamiento entre ocupaciones y coherencias de la matriz densidad reducida. Por lo tanto, podemos afirmar que las ocupaciones y las coherencias deben estar acopladas para tener un bombeo/trabajo finito en nanodispositivos basados en un DQD dentro del régimen de acoplamiento débil.

Notar que dado que trabajamos en un régimen donde  $t_c \sim \epsilon \sim \Gamma$ , tomar los términos de hasta primer orden en estos parámetros implica que la base exacta enlazante/antienlazante se reduce a la base local de energía. Específicamente, los autoestados del sistema deben ser tenidos en cuenta en orden cero en estos parámetros, siendo así iguales a los estados de QDs totalmente desacoplados  $|1\sigma\rangle$  y  $|2\sigma\rangle$ , ver Refs. [117] y [93] para obtener más detalles al respecto. El vector  $\mathbf{p}$  entonces adopta la forma

$$\mathbf{p} = (p_{00}, p_{1\uparrow 1\uparrow}, p_{1\downarrow 1\downarrow}, p_{2\uparrow 2\uparrow}, p_{2\downarrow 2\downarrow}, p_{1\uparrow 2\uparrow}, p_{1\downarrow 2\downarrow}, p_{2\uparrow 1\uparrow}, p_{2\downarrow 1\downarrow})^T. \quad (3.26)$$

Sus componentes representan las probabilidades de ocupación para que el dispositivo esté en estado vacío  $|0\rangle$  ( $p_{00}$ ) o en estado ocupado individualmente  $|\ell\sigma\rangle$  ( $p_{\ell\sigma\ell\sigma}$ ), y superposiciones coherentes entre autoestados

de una sola partícula  $|\ell\sigma\rangle$  y  $|\ell'\sigma\rangle$  ( $p_{\ell\sigma\ell'\sigma}$ ). Como veremos más adelante, cuando el DQD se conecta en serie, dicho acoplamiento lo proporcionará  $t_c$ . Sin embargo, en la configuración en paralelo veremos que incluso en ausencia de  $t_c$ , el acoplamiento entre  $p_d$  y  $p_n$  se mantiene. Esto se debe a que, en esta condición, los electrones provenientes de los contactos ingresan al DQD en una superposición coherente de estados.

### 3.3.3. Rol de las coherencias y la configuración paralela desacoplada

En la Ref. [93] se consideró un DQD acoplado en serie en el régimen de acoplamiento débil entre QDs. Allí se demostró que el sistema es capaz de bombear carga sin un voltaje bias aplicado si el DQD está asimétricamente acoplado a los contactos ( $\lambda \neq 0$ ). Esto se puede ver en la Fig. 3.2(a) donde mostramos un mapa de la curvatura de la corriente de carga  $\mathcal{B}^I$  como función de  $\bar{E}$  y  $\bar{\epsilon}$ . Esta cantidad permite determinar aquellas regiones en el espacio de parámetros sobre las cuales se puede trazar una trayectoria cerrada para la producción de una corriente de carga bombeada neta después de un ciclo de modulación [94]. En la figura se puede observar un patrón de dos lóbulos con signos opuestos. El cambio de signo de la curvatura de corriente se debe a una renormalización de los niveles de energía atribuida a la interacción de Coulomb [93, 117]. Como se discutió en la Sec. 3.2.3, mover los parámetros  $\bar{E}$  y  $\bar{\epsilon}$  de manera que su trayectoria rodee cualquier región de la Fig. 3.2(a), sin un cambio de signo, asegura una carga bombeada finita. Esto por sí solo prueba que el sistema se puede utilizar como una bomba cuántica adiabática.

La configuración en serie del DQD, ver Figs. 3.1(a) y (c), permite acceder a diferentes modos operativos del dispositivo, es decir, motores cuánticos adiabáticos, bombas cuánticas adiabáticas, etc. Sin embargo, en este caso, las coherencias cuánticas provienen enteramente del acoplamiento entre los QDs. Esto es claro también cuando uno analiza la estructura del kernel efectivo  $\mathbf{W}^{\text{eff}}$ . Para la configuración en serie, los bloques  $n_d$  y  $d_n$  vienen dados solo por el Hamiltoniano local, de modo que

$$\mathbf{W}_{d_n/d_n}^{\text{eff}} = -i\mathbf{L}_{d_n/d_n}. \quad (3.27)$$

Estos bloques son responsables del surgimiento de coherencias y del acoplamiento con el bloque  $\mathbf{W}_{n_n}^{\text{eff}}$  (lo que finalmente conduce a un bombeo finito). En esta configuración, todos los elementos de matriz en  $\mathbf{W}_{d_n/d_n}^{\text{eff}}$  son proporcionales a  $t_c$ , es decir, no hay contribuciones del kernel de evolución  $\mathbf{W}$ . Así, por ejemplo, tomar  $t_c = 0$  no solo destruye cualquier superposición coherente sino que también anula trivialmente el transporte de carga/calor a través del sistema local. En este sentido, la configuración paralela del DQD, ver Fig. 3.1(b), ofrece un ejemplo más rico para estudiar el papel de las coherencias. Allí, las coherencias no provienen únicamente del acoplamiento entre QDs, sino también de las partículas que ingresan simultáneamente a ambos puntos cuánticos. Esto se debe al hecho de que se habilitan nuevos procesos de tunelamiento, ya que los elementos de matriz de  $\mathbf{W}_{n_d/d_n} \propto t_{r,1}t_{r,2}^*$  se vuelven diferentes de cero (ver Ap. F).

A diferencia de la configuración en serie, en la configuración en paralelo es posible bombear carga o calor incluso si los QDs están desacoplados ( $t_c = 0$ ), ver Fig. 3.3(a). Este caso particular no tiene un análogo clásico, ya que las partículas clásicas que entran en un QD no tienen forma de obtener información del otro. Entonces, un DQD “clásico” debería comportarse como dos sistemas independientes de un solo parámetro y, debido a eso, la carga total bombeada, por ejemplo, debería ser cero. Por lo tanto, la naturaleza cuántica de los electrones, que permite una superposición coherente de las funciones de onda, es la última responsable del bombeo de carga y calor, y de la producción de trabajo finito a partir de las FICs. Se puede interpretar que las coherencias cuánticas son las que permiten que una partícula obtenga información de ambos QDs haciendo que el bombeo dependa de dos parámetros,  $E_1$  y  $E_2$  (o  $E$  y  $\epsilon$ ). En este sentido, los dispositivos basados en esta configuración pueden considerarse como “verdaderas” máquinas cuánticas.

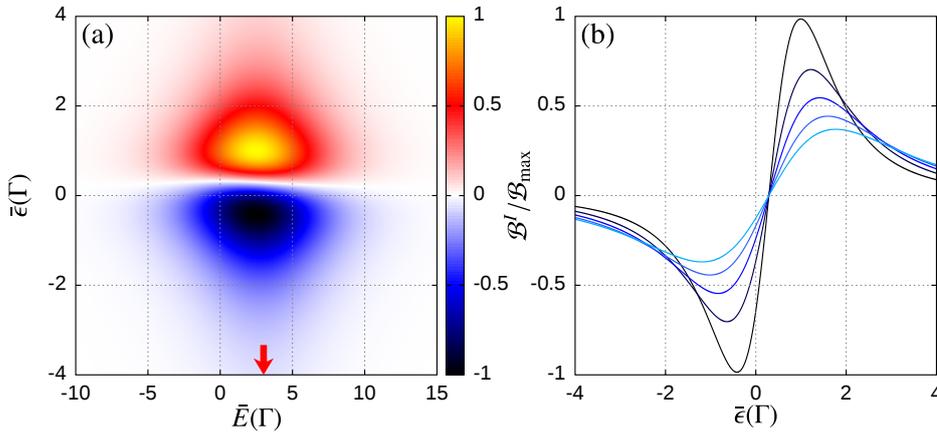
Debe mencionarse aquí un aspecto importante de la superposición coherente de los estados de los QDs. En cierta medida, la interacción entre las componentes mecánicas y electrónicas del sistema se lleva a cabo a través de una medición sobre los niveles de ocupación del DQD. Tal medición por la parte clásica del sistema destruiría cualquier estado de superposición existente en el DQD. Dado que argumentamos

que en este sistema la extracción de trabajo (o carga/calor bombeado) depende de las superposiciones coherentes, y estas son destruidas para conocer las ocupaciones de los puntos, podría parecer que aquí existe una contradicción. Sin embargo, uno debería notar a esta altura que las ocupaciones ya contienen información sobre las superposiciones. Las ocupaciones no están separadas de las coherencias, como sería en el caso del régimen de tunelamiento secuencial. En cambio, se pueden escribir como la suma de dos términos (ver Ap. F). Uno de ellos corresponde a la contribución *incoherente* a las ocupaciones: estas son las que se obtendrían en un régimen de tunelamiento secuencial. El segundo término corresponde a la contribución coherente que resulta de la superposición de los estados del DQD. Es precisamente este término el relacionado con la extracción de trabajo y el bombeo adiabático. Para dar una interpretación un tanto física, uno puede imaginar que el electrón entra en el DQD en un estado de superposición. Por supuesto, cuando el *lento* sistema mecánico interactúa con la componente electrónica, esta superposición se destruye, pero las probabilidades para los estados electrónicos finales  $|\ell\sigma\rangle$  todavía están definidas por las dos contribuciones anteriores. En resumen, dado que se supone que la componente clásica es mucho más lenta que las escalas de tiempo típicas de los electrones, el trabajo resultante realizado por la FIC (o carga/calor bombeado) proviene del promedio del ensamble estadístico de los varios electrones que pasan a través del dispositivo, un promedio que a su vez contiene información sobre la superposición coherente de los QDs.

Antes de analizar el efecto de la decoherencia en las configuraciones en serie y en paralelo desacoplado del sistema DQD, vamos a analizar un caso interesante de los parámetros del sistema que conduce a bombeo nulo. Como señalamos antes, el acoplamiento entre el bloque dependiente de  $E$  del kernel efectivo ( $\mathbf{W}_{\text{dd}}^{\text{eff}}$ ) y el bloque dependiente de  $\epsilon$  ( $\mathbf{W}_{\text{nn}}^{\text{eff}}$ ), es lo que proporciona los dos parámetros necesarios para el bombeo finito. Sin embargo, incluso en presencia de dicho acoplamiento, encontramos que establecer  $\lambda_S = \lambda_D$  conduce a bombeo cero, en ausencia de un voltaje bias o de un gradiente de temperatura, independientemente de la elección de  $\lambda$ . Esto ocurre a pesar del hecho de que no existe una simetría de inversión obvia [ver Ecs. (3.21) y (3.22)] e incluso cuando los parámetros  $E$  y  $\epsilon$  encierran un área finita en el espacio de los parámetros. Sin embargo, este caso particular se puede entender una vez que uno se da cuenta de que las corrientes de bombeo se vuelven proporcionales entre sí:  $I_r^{(1)} = (\Gamma_r/\Gamma_{r'})I_{r'}^{(1)}$ , donde  $r, r' = \{S, D\}$ . La proporcionalidad entre ambas corrientes implica que cada una puede escribirse como la derivada temporal total del número medio de ocupación de orden cero  $\langle \hat{n} \rangle$  y, por lo tanto, integran a cero para todo un ciclo. Detalles sobre este caso particular pueden ser consultados en la Ref. [107].

Como forma de testear el rol de las coherencias en máquinas cuánticas basadas en el sistema DQD configurado en serie, mostramos en la Fig. 3.2(b) la curvatura de corriente para una energía media fija,  $\bar{E} = 3\Gamma$ , y diferentes tasas de decoherencia  $\Gamma_\phi$ . En ella se puede ver que  $\Gamma_\phi$  produce un decaimiento de amplitud y un ensanchamiento de los picos de la curvatura, lo cual se puede atribuir a una atenuación gradual en el acoplamiento coherente entre los QDs. Curiosamente, para valores intermedios de  $\Gamma_\phi$  hay algunas regiones en el espacio de parámetros donde la decoherencia aumenta la magnitud de la curvatura debido a su efecto de ensanchamiento, ver por ejemplo el caso de  $\bar{\epsilon} \sim 3\Gamma$ .

En la Fig. 3.3(a) mostramos la curvatura de corriente  $\mathcal{B}^I$  pero para el caso de la configuración paralela desacoplada. Ahora, observamos un patrón de tres lóbulos pero dominado por un solo signo (aquí el valor absoluto del pico central es mucho mayor que el correspondiente a los picos laterales). El papel de  $\Gamma_\phi$  en la curvatura, ver Fig. 3.3(b), es el mismo que el de la configuración en serie, pero el hecho de que  $t_c = 0$  en este caso, nos permite dar una interpretación más directa de su efecto para valores suficientemente grandes. En esta situación límite, los dos puntos se desacoplan efectivamente ya que ahora el tiempo de supervivencia característico de la superposición va como  $1/\Gamma_\phi$ . Entonces, cada QD ignora la existencia del otro, ya que toda la información de fase se pierde mucho más rápido que el tiempo típico que pasa el electrón en el sistema DQD. Como ya fue mencionado, esto lleva a un esquema monoparamétrico (con  $E$  como el único parámetro modulado), tal que  $\mathcal{B}^I \rightarrow 0$  y, por lo tanto, no es posible crear ningún dispositivo que funcione.



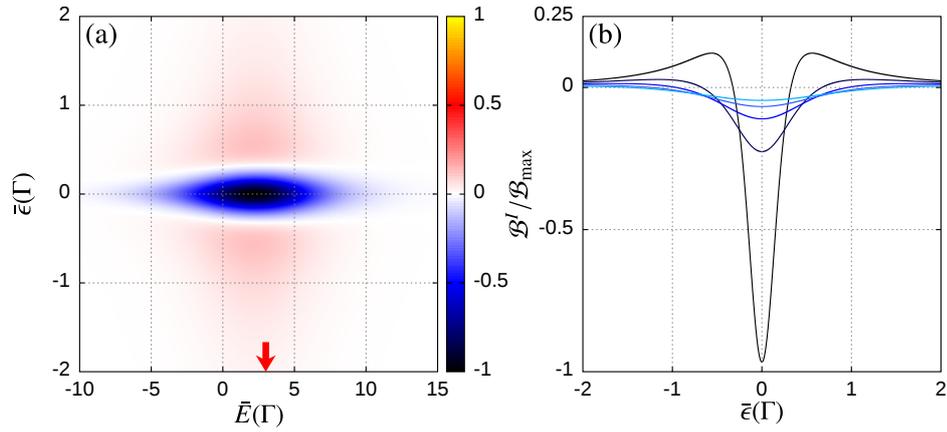
**Figura 3.2:** (a) Mapa de la curvatura de la corriente de carga  $\mathcal{B}^I$  en función de  $\bar{E}$  y  $\bar{e}$  para un DQD en serie y en ausencia de voltajes bias y gradientes de temperatura. La curvatura mostrada está normalizada con respecto a su valor absoluto máximo dentro del mapa mostrado,  $\mathcal{B}_{\max} \sim 0.06 e/(k_B T)^2$ . (b) Corte de la curvatura para  $\bar{E} = 3\Gamma$  [ver flecha roja en (a)] y para diferentes tasas de decoherencia:  $\Gamma_\phi = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ , y  $1$ , en unidades de  $\Gamma$ . La curva más oscura corresponde al caso donde no hay decoherencia ( $\Gamma_\phi = 0$ ) mientras que la más clara denota el caso con mayor tasa de decoherencia ( $\Gamma_\phi = \Gamma$ ). El resto de las curvas son para valores intermedios de  $\Gamma_\phi$ . Los demás parámetros usados son  $\Gamma = t_c = 0.5 k_B T$ ,  $\lambda = 0.5$ ,  $\lambda_S = 1.0$ , y  $\lambda_D = -1.0$ .

### 3.4. Máquinas cuánticas basadas en la configuración paralela desacoplada

En la sección anterior, discutimos el rol de las coherencias en el bombeo de carga, pero el dispositivo estudiado admite otros regímenes operativos. Aquí estudiamos los efectos de aplicar una fuerza conductora externa junto con un voltaje bias o un gradiente de temperatura en la configuración paralela desacoplada. Esto lleva al sistema a diferentes regímenes operativos, a saber: motor eléctrico, bomba de carga, motor térmico o bomba de calor. Comenzamos describiendo el efecto de un voltaje bias y una fuerza externa.

Las curvaturas de corriente de carga que se muestran en las Figs. 3.2 y 3.3 son indicaciones claras de que el dispositivo puede funcionar como una bomba de carga en una situación en la que no se aplica un voltaje bias. Aunque no se muestre, la curvatura de fuerza  $\mathcal{B}^F$  muestra un patrón similar, lo que implica que el dispositivo también podría funcionar como un motor eléctrico para los parámetros elegidos. Sin embargo, para comprender con más detalle el comportamiento operativo del dispositivo, debemos tener en cuenta el efecto de la fuerza externa  $\mathbf{F}_{\text{ext}}$ . Esta fuerza determinará finalmente si el sistema será operativo o no, junto con su modo de funcionamiento, es decir, motor o bomba. Tal como hicimos en la Sec. 2.4.2, para simplificar asumimos que la fuerza externa es constante y apunta a lo largo de la dirección tangencial  $\hat{\theta}$ , es decir,  $\mathbf{F}_{\text{ext}} = F_{\text{ext}} \hat{\theta}$ , por lo que su torque asociado  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$  es constante a lo largo de toda la trayectoria y podemos tomar  $\mathcal{W}_{\text{ext}} = 2\pi s \mathcal{F}_{\text{ext}}$ . Recordemos que  $s = \pm 1$  da la dirección de rotación determinada dinámicamente, ya que  $\dot{\theta} = s|\dot{\theta}|$ .

Uno de los aspectos interesantes del sistema analizado aquí es que uno puede controlar su modo operativo externamente, cambiando entre bomba y motor moviendo el voltaje bias o el torque aplicado externamente. Para el caso del motor, el sistema actuará como tal cuando el trabajo externo sea positivo, lo que significa que  $s$  y  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$  deben tener el mismo signo. Sin embargo, aunque  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$  puede controlarse, esto *a priori* no determina  $s$ . Como establece la Ec. (3.11), la dirección de rotación también depende del coeficiente de la FIC. Para el caso de la bomba de carga, en cambio, se requiere una condición adicional a  $\mathcal{W}_{\text{ext}} < 0$ : El sistema actuará correctamente como una bomba cuando la corriente de primer orden supere a las corrientes de fuga, típicamente dadas por las contribuciones de orden cero y segundo. Esto implica  $|Q_I^{(1)}| > |Q_I^{(0)} + Q_I^{(2)}|$ . Recordando que  $Q_I^{(k)} \propto \Omega^{k-1}$  y la Ec. (3.11), está claro que el torque externo finalmente controla la compensación entre las corrientes de fuga y de bombeo. También es posible tomar al voltaje como “perilla” de la bomba. Aquí, uno está principalmente controlando la corriente de orden cero, proporcional a  $\Delta V$ , cuando el bias es pequeño.

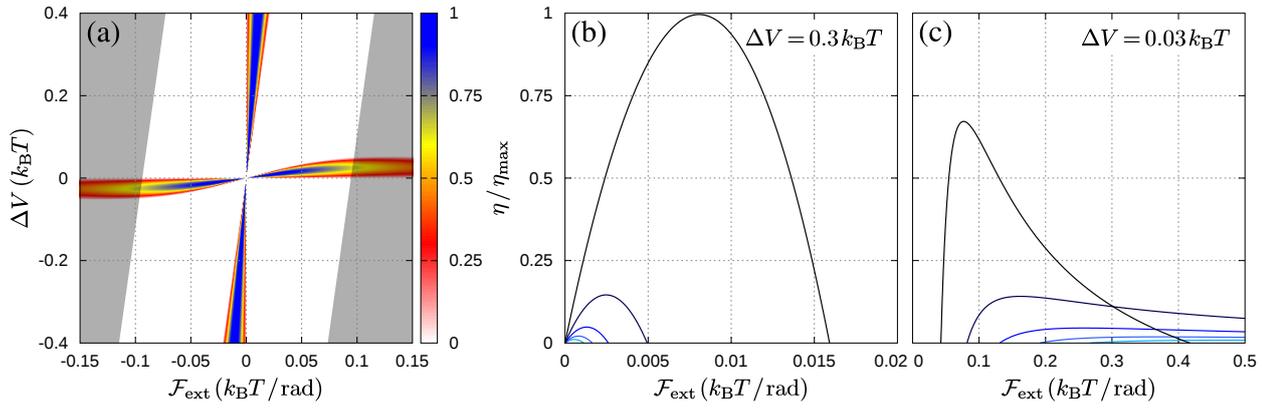


**Figura 3.3:** (a) Mapa de la curvatura de la corriente de carga  $\mathcal{B}^I$  en función de  $\bar{E}$  y  $\bar{\epsilon}$  para un DQD en paralelo desacoplado y en ausencia de voltajes bias y gradientes de temperatura. La curvatura mostrada está normalizada con respecto a su valor absoluto máximo  $\mathcal{B}_{\max} \sim 0.5 e / (k_B T)^2$  dentro del mapa mostrado. (b) Corte de la curvatura para  $\bar{E} = 3\Gamma$  [ver flecha roja en (a)] y para varias tasas de decoherencia:  $\Gamma_\phi = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ , y  $1$ , en unidades de  $\Gamma$ . La curva más oscura corresponde al caso donde no hay decoherencia ( $\Gamma_\phi = 0$ ) mientras que la más clara denota el caso de mayor tasa de decoherencia ( $\Gamma_\phi = \Gamma$ ). El resto de las curvas son para valores intermedios de  $\Gamma_\phi$ . Los parámetros utilizados son  $\Gamma = 0.5 k_B T$ ,  $t_c = 0$ ,  $\lambda = 0$ ,  $\lambda_S = 0.5$ ,  $\lambda_D = -0.5$ .

En la Fig. 3.4(a) mostramos un mapa de las eficiencias de la bomba/motor eléctrico  $\eta_{em}$  y  $\eta_{ep}$ , ver Ecs. (3.16) y (3.17), en función del torque externo  $\mathcal{F}_{ext}$  y el voltaje bias  $\Delta V$  para la configuración paralela desacoplada. El gráfico nos permite visualizar las regiones en las que el dispositivo entra en funcionamiento, a la vez que nos da una idea cuantitativa del rendimiento que puede alcanzar. Los brazos verticales de este mapa en forma de cruz corresponden a la eficiencia del motor [ver también el panel (b), que muestra  $\eta_{em}$  para  $\Delta V = 0.3 k_B T$ ], mientras que los brazos horizontales representan la eficiencia de la bomba de carga [ver también el panel (c), que muestra  $\eta_{ep}$  para  $\Delta V = 0.03 k_B T$ ]. La figura muestra que el dispositivo estudiado puede actuar como un motor o como una bomba. Sin embargo, las regiones operativas están muy limitadas en el espacio de parámetros, tal como se aprecia de las regiones coloreadas. Las regiones operativas del motor (brazos verticales) dependen de  $\Delta V$  (como regla general, cuanto mayor es el voltaje, mayores son las FICs) y de  $\mathcal{F}_{ext}$  (en algún punto esta cantidad llega a ser tan grande que no puede ser contrarrestada por las FICs). Como se mencionó anteriormente, las regiones operativas de la bomba (brazos horizontales) están sujetas al balance entre las diferentes componentes  $Q_I^{(k)}$  de la carga total transportada por período. Finalmente, debe mencionarse que no todas las regiones en el mapa mostrado son consistentes con la condición de adiabaticidad discutida en la Sec. 3.2.1 sobre la cual se justifica nuestra expansión. Como guía, las regiones no sombreadas en la figura corresponden a  $\Omega \delta \epsilon / \Gamma k_B T \leq 0.05$ , en las que nuestra expansión debería ser adecuada.

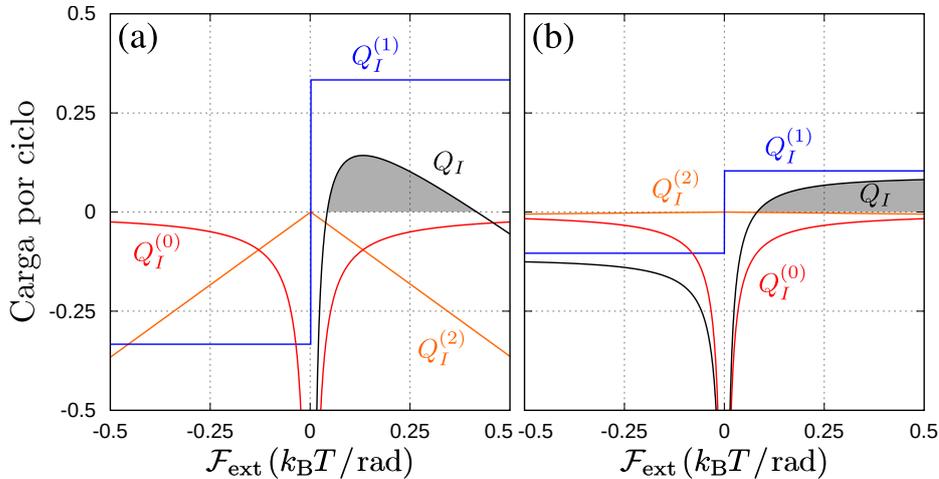
En las Figs. 3.4(b) y (c) mostramos el comportamiento típico de las eficiencias del motor y la bomba, respectivamente, en función de la fuerza externa para un voltaje bias fijo. Para el caso del motor, panel (b), la forma de la curva de eficiencia puede entenderse tomando dos situaciones límite. Cuando  $\mathcal{F}_{ext} \sim \mathcal{F}^{(0)}$ , la frecuencia del rotor llega a cero, ver Ec. (3.11). En esta situación hay un enorme desperdicio de energía dado por la corriente de fuga de orden cero, ya que  $Q_I^{(0)} \propto \Omega^{-1}$ . En consecuencia, el denominador de la Ec. (3.16) se vuelve tan grande que la eficiencia del motor se reduce fuertemente. Cuando  $\mathcal{F}_{ext} \sim 0$ , la condición de estado estacionario de la Ec. (2.54) implica que el numerador de la Ec. (3.16) tiende a cero, por lo que la eficiencia del motor también. Esto significa que la mayor parte del trabajo realizado por la FIC ( $\mathcal{W}_F^{(0)}$ ) se desperdicia como calor debido a la fricción electrónica ( $\mathcal{W}_F^{(1)}$ ).

Para el caso de la bomba, Fig. 3.4(c), también hay dos casos límite donde la eficiencia se anula debido a las corrientes de fuga y su dependencia con  $\Omega$ . Por un lado, para  $\mathcal{F}_{ext}$  pequeño tenemos velocidades relativamente bajas, por lo que  $\Omega$  es pequeño y  $Q_I^{(0)}$  se vuelve dominante. Por otro lado, un  $\mathcal{F}_{ext}$  grande produce una velocidad de rotor grande, de modo que en este caso  $Q_I^{(2)}$  es la principal fuente de fuga. En



**Figura 3.4:** (a) Mapa de las eficiencias  $\eta_{em}$  y  $\eta_{ep}$  como funciones del torque externo  $\mathcal{F}_{ext}$  y el voltaje bias  $\Delta V$ . Las eficiencias han sido normalizadas con respecto al valor máximo  $\eta_{max} = 1.05 \times 10^{-2}$  logrado en la región mostrada. Las áreas sombreadas indican las regiones donde no se cumple la condición de adiabaticidad (ver texto principal). (b) Eficiencias del motor eléctrico en función de  $\mathcal{F}_{ext}$  para  $\Delta V = 0.3 k_B T$  y diferentes tasas de decoherencia en unidades de  $\Gamma$ :  $\Gamma_\phi = 0$  (negro), 0.25, 0.5, 0.75 y 1 (cian). (c) Eficiencias de la bomba eléctrica en función de  $\mathcal{F}_{ext}$  para  $\Delta V = 0.03 k_B T$  y los mismos valores de  $\Gamma_\phi$  usados en (b). Los otros parámetros usados son  $\Gamma = 0.5 k_B T$ ,  $t_c = 0$ ,  $\lambda = 0$ ,  $\lambda_S = 0.5$ , y  $\lambda_D = -0.5$ . La trayectoria elegida viene dada por  $\bar{E} = 1.1 k_B T$ ,  $\bar{\epsilon} = 0$ ,  $\delta_E = 5 k_B T$ , y  $\delta_\epsilon = 0.15 k_B T$ .

estas situaciones, la corriente de bombeo, independiente de  $\mathcal{F}_{ext}$ , no es suficiente para contrarrestar las corrientes de fuga, por lo que la carga total transportada por ciclo sigue fluyendo en la dirección del bias dada por  $I^{(0)}$ . Esto se puede ver en la Fig. 3.5(a), donde las tres contribuciones a la carga total transportada se muestran como una función de la fuerza externa.



**Figura 3.5:** Contribuciones de diferente orden a la carga transportada en función del torque externo  $\mathcal{F}_{ext}$ . La suma de todas estas contribuciones, denotada por  $Q_I$ , se muestra en negro sólido. El área gris indica la región donde el dispositivo es capaz de bombear carga y, por lo tanto, se vuelve operativo. Consideramos los mismos parámetros que en la Fig. 3.4(c) con  $\Gamma_\phi = 0$  (a) y  $\Gamma_\phi = 0.25\Gamma$  (b).

Para evaluar el papel de la decoherencia, en las Figs. 3.4(b) y (c) también mostramos la eficiencia del dispositivo para diferentes valores de  $\Gamma_\phi$ . En general, podríamos decir que la tasa de decoherencia tiene un efecto adverso sobre el rendimiento en el sentido de que reduce la eficiencia máxima. Este resultado era esperado ya que, como se vio antes en la Sec. 3.3.3,  $\Gamma_\phi$  reduce los picos en la curvatura  $\mathcal{B}^I$  ( $\mathcal{B}^F$ ), que es proporcional a la carga bombeada (trabajo de la FIC). Para el motor eléctrico esto es bastante evidente ya que todas las curvas caen progresivamente por debajo del caso de decoherencia cero. Notar también que el rango en el que el dispositivo actúa como motor siempre disminuye con  $\Gamma_\phi$ . Este rango está determinado por el cruce de las curvas con la línea  $\eta = 0$ , ver Fig. 3.4(b). Para la bomba eléctrica, sin embargo, la situación

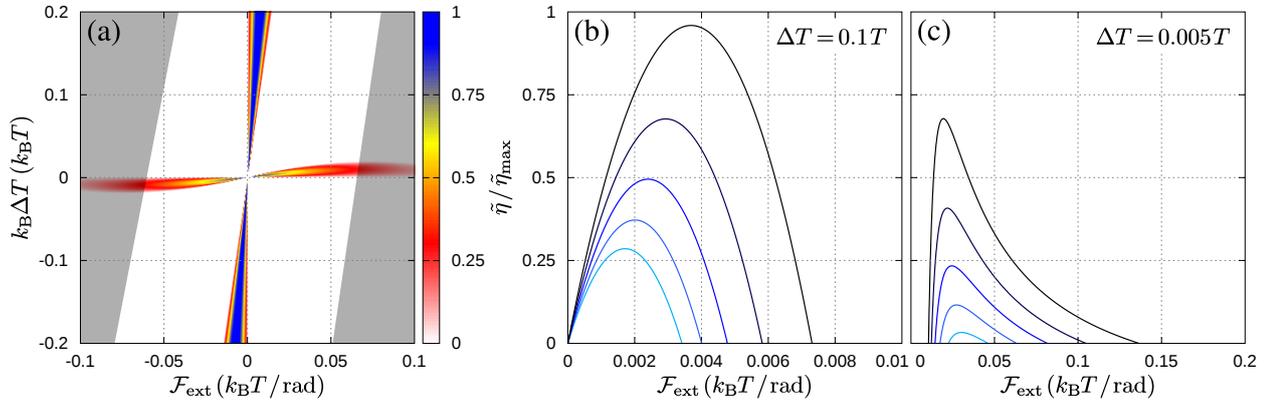
es diferente. Allí, aunque hay una disminución general de la eficiencia, la inyección de decoherencia hace que el sistema sea más resistente a los efectos de la fuerza externa. En la Fig. 3.4(c) podemos ver que para  $\Gamma_\phi = 0$ , el dispositivo solo puede soportar torques de hasta aproximadamente  $0.3 k_B T / \text{rad}$ , un valor pequeño comparado con los torques que puede soportar para  $\Gamma_\phi > 0$ . Curiosamente, esto permite que el sistema sea “activado” por decoherencia en regiones donde, en principio, no sería operativo. Tal efecto ya ha sido discutido en un sistema cuántico similar en la Ref. [72], donde, para ciertas condiciones de parámetros, se mejoró el rendimiento de un motor cuántico adiabático con la ayuda de la decoherencia. En la citada referencia se describía el dispositivo dentro del formalismo de Landauer-Büttiker, como es habitual en sistemas donde la interacción de Coulomb entre electrones puede tomarse como un campo medio. Aquí vemos que aparece una activación inducida por decoherencia similar en el régimen de bombeo pero bajo una fuerte interacción de Coulomb. La razón de esta activación inducida por decoherencia se vuelve más clara al comparar las Figs. 3.5(a) y (b). Allí, uno puede notar que, aunque todas las contribuciones a  $Q_I$  disminuyen con un aumento de la decoherencia, el término de segundo orden se ve afectado de manera muy drástica, volviéndose despreciable dentro del rango de parámetros mostrado. Como consecuencia de eso, el rango sobre el cual es posible el bombeo de carga se amplía considerablemente.

En el rango de energía que se muestra en la Fig. 3.4(a) y para el conjunto de parámetros considerado, la máxima eficiencia (de motor) lograda fue  $\eta_{\text{máx}} \approx 0.01$ , un valor pequeño si se lo compara con las eficiencias de hasta un 75 % obtenidas en la Sec. 2.4.4 dentro del régimen de acoplamiento fuerte entre QDs. Mientras que en el modo de operación de motor este valor se puede aumentar (ver más abajo), para la bomba eléctrica, el pequeño valor de  $\eta$  (de hasta  $\sim 0.7 \eta_{\text{máx}}$ ) parece no ser tan fácil de superar. La razón detrás de esto nuevamente radica en la interacción entre los diferentes órdenes de la carga transportada por ciclo que, como se discutió, obedecen diferentes leyes a medida que se mueve el torque externo. Como consecuencia, la contribución de primer orden, que es la cantidad relevante para el desempeño del dispositivo, solo supera la suma de las otras contribuciones en un pequeño rango de la fuerza externa, marcado por el área gris en la Fig. 3.5. En este caso, aumentar el voltaje solo empeora la situación. Como se puede ver en la Fig. 3.4(a), solo hay un rango limitado para  $\Delta V$  en el que se puede bombear carga. Fuera de esta región,  $Q_I^{(1)}$  no puede exceder a las demás contribuciones, independientemente del valor de  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$ . En otras palabras, para un  $\Delta V$  grande, hay un solapamiento de las regiones donde la contribución dominante es  $Q_I^{(0)}$  o  $Q_I^{(2)}$ . Resumiendo, esta limitación en el rango operativo de los parámetros reduce las posibilidades de aumentar la eficiencia de la bomba de carga. A pesar de ello, remarcamos que el objetivo del presente capítulo no es realizar una búsqueda exhaustiva de bombas altamente eficientes, sino estudiar hasta qué punto las coherencias juegan un papel en máquinas cuánticas basadas en QDs dentro del régimen de bloqueo de Coulomb.

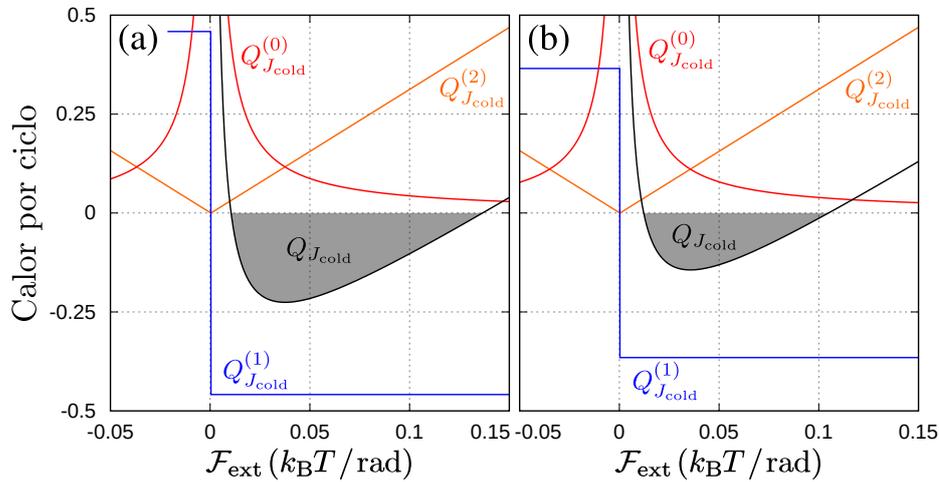
Como se mencionó, la situación es bastante diferente para el régimen de motor. Allí, aunque la región operativa todavía está limitada por  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$ , esto puede compensarse aumentando  $\Delta V$ . Por lo tanto, hay más libertad para explorar el espacio de parámetros en este modo operativo. Aunque no lo mostramos, esto nos permitió encontrar condiciones en las que los motores cuánticos adiabáticos pueden alcanzar eficiencias de hasta un 50 % (para  $\Delta V \sim 20 k_B T$ ).

Recientemente ha habido un creciente interés en estudiar diferentes formas de máquinas de calor, lo que nos llevó a abordar otros regímenes operativos de nuestro sistema. En particular, exploramos su papel como bomba de calor (refrigerador) y como motor térmico (motor impulsado por temperatura), ver Fig. 3.6. Los resultados son similares a los descritos anteriormente para los regímenes de bomba de carga y motor eléctrico. Las principales diferencias son: (1) la bomba de calor es más sensible a la decoherencia [ver la Fig. 3.6(c) y observar la diferencia en el valor de  $\Gamma_\phi$  con respecto a la Fig. 3.4(c)], y (2) por la forma en que las eficiencias son afectadas por  $\Gamma_\phi$ , podemos concluir que no hay activación por decoherencia al menos en este régimen de parámetros. Observamos que se obtienen eficiencias del orden del 4 % al tomar gradientes de temperatura cercanos al límite de temperatura cero en el reservorio frío [donde la eficiencia de Carnot es 1, estando fuera del rango de la Fig. 3.6(a)]. Por otro lado, el refrigerador cuántico alcanza una eficiencia que se encuentra aproximadamente al 2 % del límite de Carnot. Una vez más, estos valores son pequeños si se comparan con los reportados para el régimen de acoplamiento fuerte entre QDs, donde se obtuvieron

eficiencias superiores al 50 % del límite de Carnot tanto para el modo de operación de motor térmico como el de refrigerador [28, 97]. Como se discutió anteriormente, la razón detrás de estos valores bajos radica en el hecho de que las corrientes de fuga son dominantes en el régimen de parámetros considerado. En la Fig. 3.7 mostramos las contribuciones para el calor transportado por ciclo en función del torque externo para  $\Gamma_\phi = 0$  y  $0.05 \Gamma$ . Podemos ver que tanto el calor transportado de segundo orden como el orden cero (es decir, los que provienen de las corrientes de fuga) casi no se ven afectados por la decoherencia, mientras que la contribución de primer orden claramente decae con  $\Gamma_\phi$ .



**Figura 3.6:** (a) Mapa de las eficiencias *normalizadas*  $\tilde{\eta}_{\text{he}}$  y  $\tilde{\eta}_{\text{hp}}$  en función de  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$  y  $\Delta T$ . Estas funciones se han dividido con respecto al valor máximo  $\tilde{\eta}_{\text{max}} = 1.04 \times 10^{-2}$  alcanzado en el mapa mostrado. Tal como en la Fig. 3.4, las áreas sombreadas indican las regiones donde no se cumple la condición de adiabaticidad. (b) Gráficas de  $\tilde{\eta}_{\text{he}}$  vs  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$  para  $\Delta T = 0.1 T$  y para diferentes tasas de decoherencia (en unidades de  $\Gamma$ ):  $\Gamma_\phi = 0$  (negro), 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2 (cian). (c) Gráficas de  $\tilde{\eta}_{\text{hp}}$  vs  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$  para  $\Delta T = 0.005 T$  y para los mismos valores de  $\Gamma_\phi$  como en (b). Los otros parámetros usados son:  $\Gamma = 0.5 k_B T$ ,  $t_c = 0$ ,  $\lambda = 0$ ,  $\lambda_S = 0.5$ , y  $\lambda_D = -0.5$ . La trayectoria elegida viene dada por  $\bar{E} = 5 k_B T$ ,  $\bar{\epsilon} = 0$ ,  $\delta_E = 5 k_B T$ , y  $\delta_\epsilon = 0.2 k_B T$ .



**Figura 3.7:** Contribuciones de diferente orden al transporte de calor desde el reservorio frío en función del torque externo  $\mathcal{F}_{\text{ext}}$ . La suma de todas estas contribuciones, denotada por  $Q_{J_{\text{cold}}}$ , se muestra en color negro. El área gris indica la región donde el dispositivo es capaz de bombear calor y, por lo tanto, se vuelve operativo. Consideramos los mismos parámetros que en la Fig. 3.6(c) con  $\Gamma_\phi = 0$  (a) y  $\Gamma_\phi = 0.05\Gamma$  (b).

### 3.5. Conclusiones parciales

En este capítulo estudiamos nanomáquinas basadas en puntos cuánticos en el régimen de bloqueo de Coulomb en un escenario en donde las coherencias pueden dominar las propiedades de transporte del

dispositivo. Enfocamos nuestro análisis en lo que llamamos la configuración paralela desacoplada, donde las coherencias no provienen del acoplamiento entre QDs (que es cero), sino de las partículas que entran/salen de los dos puntos simultáneamente. Por lo tanto, la única forma en que las partículas que ingresan al sistema puedan obtener información de los dos QDs es a través de una superposición coherente de estados. Esto hace que la modulación sea efectivamente biparamétrica, tal como se requiere en el régimen adiabático. En este sentido, la configuración paralela desacoplada se puede utilizar como base para diferentes formas de “verdaderas” máquinas cuánticas, como motores cuánticos, bombas cuánticas, máquinas térmicas cuánticas y bombas térmicas cuánticas.

Por otra parte, también analizamos el impacto de la decoherencia en las máquinas anteriores. Como era de esperar, encontramos que el resultado general es una disminución de la eficiencia de los dispositivos. En el límite de decoherencia fuerte, esto se puede interpretar como la situación en la que se destruye la superposición cuántica. Así, los electrones en el dispositivo ya no pueden acceder a los dos parámetros y la cantidad de carga/calor bombeado o trabajo útil por ciclo se hace cero. Sin embargo, para valores intermedios de  $\Gamma_\phi$ , su efecto es más complejo debido a dos factores principales. El primero es que, si bien la decoherencia tiende a disminuir el máximo de las curvaturas geométricas (asociadas a corriente, calor y fuerza), también las ensancha. El segundo factor es que la decoherencia puede afectar a los distintos órdenes de la expansión adiabática de los observables de forma diferente. Estos dos factores son la razón de las diferencias encontradas entre las bombas de carga y de calor en cuanto al efecto de la decoherencia sobre las mismas. Es importante destacar que esto también provoca que, bajo ciertos parámetros específicos, algunas formas de máquinas cuánticas puedan ser activadas por decoherencia en el sentido de que requieren una cantidad mínima de ella para funcionar. De hecho, tal mecanismo de “activación por decoherencia” aparece siempre que las coherencias todavía estén presentes en el sistema local.

Los resultados expuestos en este capítulo fueron publicados en el siguiente trabajo: F. D. Ribetto, R. A. Bustos-Marún y H. L. Calvo, “*Role of coherence in quantum-dot-based nanomachines within the Coulomb blockade regime*”, [Physical Review B \*\*103\*\*, 155435 \(2021\)](#).



## Capítulo 4

# Modelo dinámico para motores moleculares impulsados por tunelamiento inelástico de electrones

Varios motores moleculares artificiales accionados y controlados por corrientes eléctricas han sido propuestos recientemente. De manera similar a las máquinas Brownianas, estos sistemas funcionan convirtiendo eventos aleatorios de tunelamiento inelástico en una rotación direccional de la molécula. A pesar de su importancia como componentes fundamentales de las futuras máquinas moleculares, su modelado no ha sido suficientemente estudiado. En este capítulo desarrollamos un modelo dinámico para describir estos sistemas y, para ilustrar su validez y utilidad, lo aplicamos a un motor molecular conocido mostrando que los resultados obtenidos son consistentes con los datos experimentales disponibles. Además, demostramos cómo usar este modelo para extraer algunos parámetros microscópicos de difícil acceso. Finalmente, incluimos un análisis de los efectos esperados de las fuerzas inducidas por corriente. Nuestro análisis sugiere que, aunque las contribuciones no conservativas de las fuerzas inducidas por corriente pueden ser importantes en algunos escenarios, no parecen ser relevantes en el caso analizado. Sin embargo, las contribuciones conservativas de estas fuerzas sí podrían ser lo suficientemente fuertes como para alterar significativamente la dinámica del sistema.

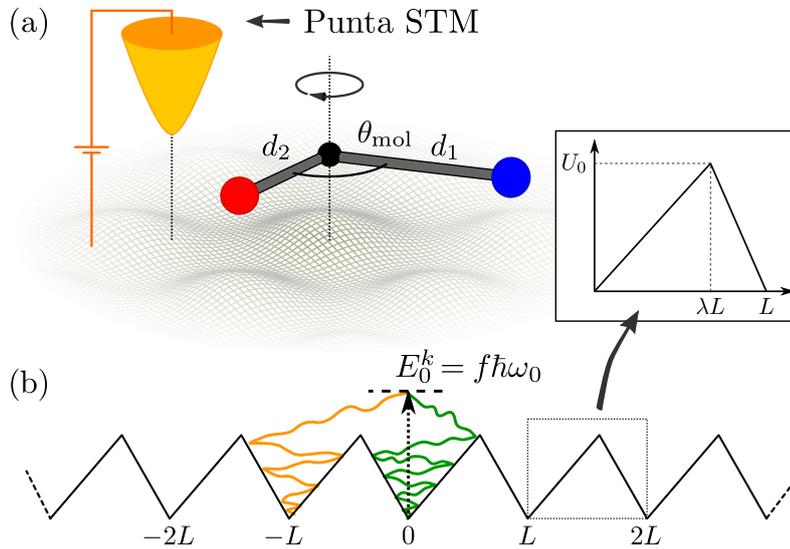
### 4.1. Introducción

Cualquier sistema molecular capaz de rotar contra una superficie o un sólido puede ser considerado un rotor molecular [146]. Sin embargo, para que este tipo de sistema pueda ser considerado un motor rotativo (o rotatorio), tiene que ser capaz de producir trabajo útil. Un elemento clave para cumplir con esta condición es tener los medios para impulsar al rotor molecular unidireccionalmente de manera controlada [76, 147], lo cual requiere de una fuente de energía externa de acuerdo con las leyes de la termodinámica.

Diversas fuentes de energía, incluidas la química [148–151], la lumínica [16, 152–157] y la eléctrica [20, 76, 158–168], han sido estudiadas teórica y experimentalmente. Sin embargo, la compatibilidad con la tecnología microelectrónica actual hace que las fuentes eléctricas de energía sean particularmente atractivas para controlar estos dispositivos.

Tierney y cols. lograron la primera demostración experimental de un motor molecular eléctrico (y rotativo), tal como se reporta en la Ref. [76]. En este experimento, se sesgó direccionalmente la rotación eléctricamente impulsada de una molécula asimétrica simple adsorbida en una superficie. En particular, los autores lograron sesgar la rotación de moléculas individuales del tioéter butil metil sulfuro (BuSMe) adsorbidas en una superficie de Cu(111) usando la corriente de electrones proveniente de la punta de un microscopio de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés), la cual jugó el papel de un electrodo. Para un esquema simplificado de la configuración experimental para este tipo de motores moleculares, ver Fig. 4.1(a). Estas

moléculas pueden saltar en sentido horario (CW, por su abreviatura en inglés) o antihorario (CCW, por su abreviatura en inglés) entre seis posiciones de equilibrio equidistantes establecidas por la simetría del sustrato. Las mismas se vuelven quirales cuando se adsorben debido a sus brazos asimétricos y existen en dos formas diferentes llamadas enantiómeros [76, 169]. Esta propiedad es reflejada en una superficie de energía potencial torsional asimétrica [como aquella ilustrada en la Fig. 4.1(b)] tal como lo demuestran los cálculos de teoría del funcional densidad (DFT, por sus siglas en inglés) realizados por el mismo grupo [170].



**Figura 4.1:** (a) Esquema de un motor molecular Browniano típico impulsado por eventos de tunelamiento inelástico de electrones. Una molécula, adsorbida en una superficie metálica, puede rotar cuando fluye una corriente eléctrica entre la punta (*tip*) de un microscopio STM y el sustrato. (b) Curva de potencial asimétrica asociada con la rotación de la molécula. Cada mínimo corresponde a una de las posiciones de equilibrio de la molécula, determinadas por su interacción con la superficie metálica. En nuestro modelo, la energía cinética de rotación inicial  $E_0^k$  se establece igual a una fracción  $f$  de la energía total transferida desde el evento de tunelamiento inelástico,  $\hbar\omega_0$ . Las líneas verde y naranja muestran dos trayectorias moleculares, cada una con una de las dos posibles direcciones de la velocidad de rotación inicial.

La rotación de la molécula ha sido atribuida a la excitación por tunelamiento inelástico de electrones (IET, por sus siglas en inglés) de un modo de estiramiento C-H y a la subsecuente redistribución de la energía vibratoria intramolecular [169, 171]. Estos eventos ocasionales excitan al motor a un estado de alta energía en comparación con la amplitud del potencial torsional de equilibrio, lo que inicialmente conduce a rotaciones en ambas direcciones. Sin embargo, debido a la asimetría del potencial torsional, existe una preferencia por una de las direcciones cuando el motor se relaja hacia una de sus posiciones de equilibrio. Esta preferencia es cuantificada por medio de la *direccionalidad* del sistema, que compara el número de rotaciones CW y CCW (discutiremos más sobre su definición en la Sec. 4.2.4). Esta cantidad está relacionada con la *distribución de ángulos de salto* de la molécula, es decir, el conteo de los saltos entre las diferentes configuraciones de energía mínima. Ambas cantidades fueron analizadas en la Ref. [76] donde también se reportaron sus valores.

Con esta idea en mente, la direccionalidad medida refleja la asimetría de la energía potencial torsional estática [76, 169], la cual puede ser modelada (en un modelo mínimo) como una función diente de sierra, tal como se muestra en la Fig. 4.1(b). Como sugieren los autores de la Ref. [76], este fenómeno puede ser considerado equivalente a un motor Browniano impulsado por oscilaciones de temperatura (también conocido como *ratchet* de temperatura [172–174]), donde la excitación eléctrica esporádica de un modo de estiramiento C-H es equivalente al aumento periódico de temperatura del sistema. La teoría de los ratchets Brownianos establece que estos sistemas requieren tanto de un potencial de rotación asimétrico como una fuente termodinámica de no equilibrio [166], condiciones que son cumplidas en este tipo de motores moleculares.

Un experimento similar fue llevado a cabo por Stolz y cols. [164] usando una molécula más simple. Los autores desarrollaron un motor accionado eléctricamente compuesto por una molécula de acetileno ( $C_2H_2$ ) anclada a una superficie quiral de PdGa(111). También se han utilizado moléculas más complejas. Por ejemplo, Perera y cols. desarrollaron un motor molecular adsorbido en una superficie de Au(111) que consiste en un rotor de cinco brazos y un trípode estator, ambos conectados por un átomo de rutenio [158]. Más ejemplos de motores moleculares accionados eléctricamente pueden ser encontrados en las Refs. [20, 160–163, 165–167].

Aunque los motores Brownianos se han estudiado extensamente desde un punto de vista teórico [172, 174–176], existen solo unos pocos ejemplos de modelado de motores moleculares para sistemas como los descritos anteriormente. Por ejemplo, Stolz y cols. utilizaron un modelo estadístico con varios parámetros libres para interpretar sus experimentos [164]. Ellos asumieron que la probabilidad de superar la barrera de potencial es una función error con diferentes energías características según la dirección en la que gira la molécula. Si bien este modelo mostró una buena concordancia con los resultados experimentales, requirió la inclusión de varios parámetros *ad hoc*, ocultando así los procesos dinámicos detrás de las cantidades calculadas. En contraste con esto, Echeverría y cols. [159] presentaron un modelo dinámico para estudiar motores moleculares. Los autores asumieron una dinámica sobreamortiguada sin ruido para el grado de libertad rotativo, donde el estado electrónico de la molécula se restablece periódicamente a su estado excitado con una frecuencia no muy lejos de la frecuencia rotativa. La excitación electrónica de la molécula cambia periódicamente la superficie de energía potencial asociada con el grado de libertad de rotación, que es la causa del movimiento. Aunque este modelo ofrece una visión más rica de la dinámica de los motores moleculares, presenta dos desventajas al modelar experimentos como el de la Ref. [76]. Primero, asume que el proceso IET excita directamente el grado de libertad de rotación, aunque en la mayoría de los casos un modo de vibración diferente absorbe primero la energía del evento IET, y luego esta es transferida al grado de libertad rotativo. En segundo lugar, según la Ref. [76], existe una gran diferencia en las escalas de tiempo de la dinámica rotativa y el tiempo de espera entre saltos por las posiciones de equilibrio de la molécula. Esto significa que la rotación de la molécula no es un proceso continuo sino que ocurre como una secuencia de saltos repentinos. Además, ignorar el rol del ruido térmico y considerar una dinámica sobreamortiguada son suposiciones no necesariamente válidas.

En este capítulo proponemos un modelo dinámico para describir motores moleculares que funcionan como máquinas Brownianas. Para ello suponemos que una fracción de la energía proveniente de un solo evento IET es responsable de la excitación rotativa. Al igual que con los ratchets de temperatura, la asimetría del potencial impulsa a la molécula en una dirección preferencial. Abordamos este comportamiento resolviendo explícitamente la dinámica de la molécula y realizando un análisis estadístico sobre la direccionalidad y cantidades relacionadas.

Debido a que hay una corriente eléctrica fluyendo a través del dispositivo molecular, es razonable preguntarse sobre el papel de las fuerzas inducidas por corriente [25, 26, 75, 111, 130, 177–181]. Estas fuerzas surgen del intercambio de energía que puede tener lugar entre los electrones que viajan y los núcleos moleculares. En general, para sistemas rotativos como el presente, se ha demostrado que las FICs pueden ser no conservativas y, por lo tanto, pueden contribuir a la rotación direccional [22, 24, 28, 57, 68, 74, 106, 107]. Además, en la escala de tamaño considerada, los efectos cuánticos pueden entrar tanto en las corrientes eléctricas como en las FICs, lo que exige un tratamiento adecuado. Para este propósito, estimamos los efectos de las FICs en la dinámica molecular utilizando un modelo Hamiltoniano simple a través del formalismo de funciones de Green de no equilibrio [25, 180]. Teniendo esto en cuenta, ilustramos la validez y utilidad de nuestro modelo aplicándolo al motor eléctrico de molécula individual de la Ref. [76], ya que contiene gran parte de la información relevante necesaria para la implementación del modelo. Además, mostramos cómo extraer parámetros dinámicos microscópicos del sistema y que los resultados obtenidos son consistentes con los datos experimentales disponibles. Destacamos que nuestro modelo es general, en el sentido de que podría aplicarse a otras configuraciones moleculares, si se dispusiera de suficientes datos experimentales.

## 4.2. Marco teórico y simulaciones

### 4.2.1. Modelo de golpe energético repentino y ecuación de Langevin

Como se mencionó anteriormente, es posible considerar a un motor molecular eléctrico como similar a un ratchet de temperatura, pero donde cada evento IET excita instantáneamente un modo vibracional específico de la molécula. Luego, una redistribución de energía entre los diferentes modos vibracionales lleva esta excitación al grado de libertad rotativo, dando lugar así a la rotación molecular.

Vamos a simplificar estos fenómenos introduciendo un modelo que ignora todos los pasos intermedios involucrados en los procesos de relajación de energía de los estados vibracionales. Esto implica que, en promedio, estos intrincados procesos no afectan la dinámica de rotación posterior. Por lo tanto, asumimos que después del evento IET, el movimiento de rotación es iniciado por un “golpe energético repentino” (SEK, por sus siglas en inglés) con una fracción de la energía total proveniente del evento de tunelamiento [ver Fig. 4.1(b)]. Para lograr un movimiento direccional, este golpe debe dejar a la molécula en un estado con energía rotacional superior a la amplitud del potencial torsional  $U_0$ . Como se espera de los procesos de redistribución de energía, la energía del golpe debe ser menor que la energía absorbida del evento IET, la cual denotamos como  $\hbar\omega_0$  (para la configuración de la Ref. [76] esta corresponde a la energía de excitación de estiramiento del grupo C-H). En nuestro modelo, esto es tenido en cuenta definiendo al golpe energético como  $E_0^k = f\hbar\omega_0$ , donde  $0 < f < 1$  representa la fracción promedio de la energía total que se transfiere al grado de libertad rotativo. Este parámetro se determinará comparando nuestras simulaciones con datos experimentales (ver Sec. 4.2.3).

Para reflejar la esporadicidad de las excitaciones IET, suponemos que el tiempo entre dos golpes consecutivos es mayor que el tiempo de relajación del motor hacia un estado de equilibrio. En consecuencia, cada uno de estos eventos (y su subsecuente dinámica) se toma independiente uno del otro, lo que nos permite trabajar con promedios de ensamble. Suponiendo que el golpe energético es puramente cinético, podemos calcular la velocidad de rotación inicial  $\dot{\theta}_0$  de la molécula y, junto con una posición angular inicial dada  $\theta_0$ , es posible resolver la dinámica de la molécula. Esto nos motiva a implementar un enfoque de ecuación de Langevin para estudiar el movimiento Browniano sesgado de la molécula en el potencial periódico y asimétrico discutido previamente [ver Sec. 4.1 y Fig. 4.1(b)]. Como siempre nos referiremos al grado de libertad rotativo, nuestra descripción de la dinámica puede ser obtenida de una ecuación de Langevin angular o rotativa de la forma

$$\mathcal{I}\ddot{\theta}(t) = \mathcal{F}^{\text{eq}}(\theta(t)) - \gamma\dot{\theta}(t) + \xi(t), \quad (4.1)$$

donde  $\mathcal{I}$  es el momento de inercia de la molécula,  $\mathcal{F}^{\text{eq}} = -\partial U^{\text{eq}}/\partial\theta$  es el torque determinístico aplicado a la molécula (siendo  $U^{\text{eq}}$  el potencial torsional de equilibrio),  $\gamma$  es el coeficiente de fricción y  $\xi(t)$  es un torque estocástico relacionado con fluctuaciones térmicas. Estas fluctuaciones son modeladas mediante un ruido Gaussiano estacionario de media nula,  $\langle \xi(t) \rangle = 0$ , que satisface la relación de fluctuación-disipación  $\langle \xi(t)\xi(0) \rangle = 2A\delta(t)$  con  $A = \mathcal{I}\gamma k_B T$  la intensidad de difusión del momento [174]. En este sentido,  $\xi(t)$  se puede expresar como  $\xi(t) = \sqrt{2\mathcal{I}\gamma k_B T}\eta(t)$ , donde  $\eta(t)$  es un ruido blanco.

Para resolver la Ec. (4.1) usamos el equivalente rotativo del integrador de segundo orden desarrollado en la Ref. [182] para determinar la evolución de un sistema de partículas que interactúan en presencia de un baño térmico. Esta versión rotativa se obtiene simplemente proyectando al integrador original en una dirección angular  $\hat{\theta}$ , lo que da como resultado

$$\begin{cases} \theta_{t+\Delta t} = \theta_t + \dot{\theta}_t\Delta t + C_t, \\ \dot{\theta}_{t+\Delta t} = \dot{\theta}_t + \frac{\Delta t}{2} \left[ \frac{\mathcal{F}_{t+\Delta t}}{\mathcal{I}} + \frac{\mathcal{F}_t}{\mathcal{I}} \right] - \Delta t\gamma\dot{\theta}_t + \sigma\sqrt{\Delta t}\chi_t - \gamma C_t, \end{cases} \quad (4.2)$$

con  $\sigma \equiv \sqrt{2k_B T\gamma/\mathcal{I}}$  y

$$C_t \equiv \frac{\Delta t^2}{2} \left[ \frac{\mathcal{F}_t}{\mathcal{I}} - \gamma\dot{\theta}_t \right] + \sigma\Delta t^{3/2} \left[ \frac{\chi_t}{2} + \frac{\zeta_t}{2\sqrt{3}} \right], \quad (4.3)$$

donde  $\chi_t$  y  $\zeta_t$  son dos números aleatorios Gaussianos no correlacionados. Los subíndices “ $t$ ” y “ $t + \Delta t$ ” debajo de cada cantidad indican el momento en que se está evaluando.

#### 4.2.2. Análisis de parámetros

El motor eléctrico de molécula individual desarrollado por el grupo de Sykes [76, 169] es una opción ideal para probar nuestro modelo SEK debido a la disponibilidad de muchos de los parámetros experimentales necesarios para los cálculos numéricos. Además, el análisis de FICs se simplifica considerablemente gracias a la simplicidad de la molécula de BuSMe utilizada en el experimento (este tema se tratará en la Sec. 4.4). Moléculas complejas como, por ejemplo, las utilizadas en la Ref. [158], aumentarían mucho la dificultad del análisis. En este caso, la dinámica unidimensional no sería suficiente [159], y se requerirían cálculos adicionales para estimar las corrientes de tunelamiento.

El experimento de Stolz y cols. [164] en principio también podría ser elegido como caso de prueba. Sin embargo, la información disponible da como resultado demasiadas variables desconocidas para nuestros propósitos. En particular, dado que la asimetría del potencial torsional se obtiene dentro de su modelo estadístico y no de cálculos independientes (como, por ejemplo, los cálculos DFT de la Ref. [170]), se convierte en otro parámetro desconocido para nuestro modelo (además del coeficiente de fricción y la energía cinética de la molécula posterior al golpe energético, como mostraremos a continuación).

Como primer paso para probar nuestro modelo, recopilamos toda la información experimental relevante proporcionada por los trabajos del grupo de Sykes (ver Tabla 4.1). La energía de excitación del modo de estiramiento del grupo C-H ha sido estudiada experimentalmente y se han reportado valores de aproximadamente  $\hbar\omega_0 = 0.38$  eV en las Refs. [76, 171]. Este valor de energía es mucho mayor que los 0.01 eV informados para la magnitud de la amplitud del potencial torsional de BuSMe en Cu(111) [76, 170], que denotamos como  $U_0$ . Este potencial en forma de diente de sierra tiene un período de  $L = \pi/3$  radianes (o  $60^\circ$ ) [76, 170] y lo describimos matemáticamente mediante la siguiente función por partes

$$U^{\text{eq}}(\theta) = \begin{cases} \frac{\theta}{\lambda L} U_0, & 0 \leq \theta < \lambda L \\ \frac{L - \theta}{L(1 - \lambda)} U_0, & \lambda L \leq \theta < L \end{cases}. \quad (4.4)$$

Aquí,  $\lambda$  es un factor que cuantifica la asimetría del potencial: Su valor representa la fracción de  $L$  donde se localiza el máximo del potencial, ver Fig. 4.1(b). Por lo tanto, toma valores entre 0 y 1, y tiene que ser diferente de  $1/2$  para que haya movimiento direccional. A partir de las Refs. [169, 170], estimamos que este parámetro es aproximadamente  $\lambda = 0.58$ . Finalmente, los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura  $T = 5$  K [76], y el momento de inercia de la molécula de BuSMe se obtuvo a partir de su geometría cuando se adsorbe en la superficie de Cu(111) [76] y se estimó que es aproximadamente  $\mathcal{I} = 1.40 \times 10^{-44}$  kg · m<sup>2</sup>.

Como no se proporciona información sobre el coeficiente de fricción, lo estimaremos a partir de valores representativos encontrados en la literatura [86, 159, 164, 183–185], los cuales se encuentran dentro del rango  $10^{10} \lesssim \gamma \lesssim 10^{12}$  s<sup>-1</sup>. Más precisamente, usaremos los valores  $\gamma = \{10^{10}, 10^{11}, 10^{12}\}$  s<sup>-1</sup> mientras buscamos la mejor aproximación a los resultados experimentales informados en la Ref. [76]. Es posible, por supuesto, realizar una búsqueda más precisa de  $\gamma$ , pero dado que nuestro objetivo es ilustrar cualitativamente cómo funciona el modelo SEK, una estimación del orden de magnitud es suficiente para nuestros propósitos.

Además, el golpe energético a la molécula,  $E_0^k = f\hbar\omega_0$ , también es una cantidad desconocida. Por lo tanto, el factor de energía  $f$  es otro parámetro (junto con  $\gamma$ ) que debe ser ajustado en nuestras simulaciones (ver Sec. 4.3 para los valores estimados de  $\gamma$  y  $f$ ).

Debido a que los parámetros que intervienen en este tipo de sistemas son diferentes en varios órdenes de magnitud (por ejemplo,  $\mathcal{I} \sim 10^{-44}$  kg · m<sup>2</sup> y  $\gamma \sim 10^{11}$  s<sup>-1</sup>, como veremos más adelante), desde un punto

Cantidad	Símbolo	Valor
Amplitud del potencial torsional [76, 170]	$U_0$	0.01 eV
Energía de excitación del modo de estiramiento de C-H [76, 171]	$\hbar\omega_0$	0.38 eV
Período del potencial torsional [170, 171]	$L$	$\pi/3$ (o $60^\circ$ )
Temperatura [76]	$T$	5 K
Factor de asimetría [169, 170]	$\lambda$	0.58
Momento de inercia de la molécula [76]	$\mathcal{I}$	$1.40 \times 10^{-44}$ Kg.m <sup>2</sup>
Longitud del brazo más largo [76]	$d_1$	559 pm
Longitud del brazo más corto [76]	$d_2$	157 pm
Ángulo entre brazos [76]	$\theta_{\text{mol}}$	2.29 (o $131^\circ$ )
Coordenada $x$ de la punta STM [76]	$x_{\text{tip}}$	-559 pm (o $-d_1$ )
Coordenada $y$ de la punta STM [76]	$y_{\text{tip}}$	118.82 pm
Coordenada $z$ de la punta STM [76]	$z_{\text{tip}}$	1000 pm
Diferencia de potencial químico [76]	$\mu_{\text{tip}} - \mu_S$	0.38 eV
Factor de periodicidad [76]	$k$	6

**Tabla 4.1:** Parámetros utilizados en nuestras aplicaciones del modelo SEK. Los parámetros desconocidos, como el coeficiente de fricción  $\gamma$  y el factor de energía  $f$ , se determinarán después de probar varias combinaciones de sus valores y comparar los datos de las simulaciones con los resultados experimentales.

de vista numérico es conveniente trabajar con parámetros adimensionales. Tomando esto en consideración, obtenemos la versión adimensional de la Ec. (4.1)

$$\ddot{\theta}_{t^*}^* = \frac{\mathcal{F}_{t^*}^*}{\mathcal{I}^*} - \gamma^* \dot{\theta}_{t^*}^* + \sqrt{\frac{2\gamma^* D^*}{\mathcal{I}^*}} \eta_{t^*}^*, \quad (4.5)$$

y de la Ec. (4.2)

$$\begin{cases} \theta_{t^*+\Delta t^*}^* = \theta_{t^*}^* + \dot{\theta}_{t^*}^* \Delta t^* + C_{t^*}^*, \\ \dot{\theta}_{t^*+\Delta t^*}^* = \dot{\theta}_{t^*}^* + \frac{\Delta t^*}{2\mathcal{I}^*} [\mathcal{F}_{t^*+\Delta t^*}^* + \mathcal{F}_{t^*}^*] - \Delta t^* \gamma^* \dot{\theta}_{t^*}^* + \sigma^* \sqrt{\Delta t^*} \chi_t - \gamma^* C_{t^*}^*, \end{cases} \quad (4.6)$$

donde el superíndice  $*$  indica que la cantidad correspondiente no tiene dimensiones. Con respecto al potencial diente de sierra descrito por la Ec. (4.4), su forma adimensional se puede expresar como

$$U^{\text{eq}*}(\theta^*) = \begin{cases} \frac{\theta^*}{\lambda}, & 0 \leq \theta^* < \lambda \\ \frac{1 - \theta^*}{1 - \lambda}, & \lambda \leq \theta^* < 1 \end{cases}. \quad (4.7)$$

Las definiciones de estas cantidades adimensionales se dan en la Tabla 4.2, y se obtuvieron después de elegir un conjunto de parámetros *característicos*: una distancia angular  $\theta_0 = L$  y una energía  $U_0$  correspondiente a la periodicidad y amplitud del potencial diente de sierra, respectivamente; y un tiempo  $t_0 = \mathcal{I}\gamma\theta_0/U_0$  correspondiente al tiempo que tarda el sistema en recorrer una distancia angular  $\theta_0$  en condiciones estacionarias (es decir, aceleración cero). Notar que el tiempo característico no solo está relacionado con el potencial diente de sierra, sino que también depende de las propiedades tanto de la molécula como del entorno de la misma.

### 4.2.3. Simulaciones de dinámicas de Langevin

Antes de tener en cuenta los parámetros recopilados anteriormente para la determinación de los mejores valores de  $\gamma$  y  $f$ , primero describimos el procedimiento utilizado para resolver este problema. Realizamos esta tarea siguiendo estos pasos: Primero, elegimos un valor específico para  $\gamma$  de las tres posibilidades

Cantidad adimensional	Fórmula
Tiempo	$t^* = \frac{U_0}{\mathcal{I}\gamma\theta_0}t$
Posición angular	$\theta^* = \frac{\theta}{\theta_0}$
Torque	$\mathcal{F}^* = \frac{\theta_0}{U_0}\mathcal{F}$
Momento de inercia	$\mathcal{I}^* = \frac{\theta_0^2}{t_0^2 U_0}\mathcal{I}$
Coefficiente de fricción	$\gamma^* = t_0\gamma$
Ruido blanco	$\eta^* = \sqrt{t_0}\eta$
Factor $D^*$	$D^* = \frac{k_B T}{U_0}$
Factor $\sigma^*$	$\sigma^* = \frac{t_0^{3/2}}{\theta_0}\sigma$
Factor $C^*$	$C^* = \frac{1}{\theta_0}C$

**Tabla 4.2:** Cantidades adimensionales y sus definiciones.

mencionadas anteriormente. Luego variamos sistemáticamente  $f$  en el rango  $0 < f < 1$  y, para cada valor de  $f$ , simulamos  $10^6$  experimentos SEK para calcular la direccionalidad del sistema. Cada uno de estos experimentos consiste en resolver la dinámica de la molécula mediante el integrador adimensional de segundo orden detallado en la Sec. 4.2.1. Esto se hace estableciendo las condiciones iniciales como  $\theta_0 = 0$ ,  $|\dot{\theta}_0| = \sqrt{2E_0^k/\mathcal{I}}$ , y eligiendo una dirección aleatoria para el movimiento de la molécula (es decir, CW o CCW). Después de eso, esperamos hasta que la molécula relaje hacia una de sus seis orientaciones posibles, es decir, hacia alguno de los mínimos del potencial diente de sierra. La relajación se considera completa (y la dinámica es detenida) una vez que la energía total de la molécula es inferior al 10% de  $U_0$ . Cuando esto sucede, la posición final de la molécula es registrada e identificada como un evento de rotación CW o CCW, a menos que la molécula no abandone su posición inicial en el pozo  $\theta = 0$  (en cuyo caso se ignora el experimento). Después de realizar todos los experimentos numéricos SEK, se construye la distribución de ángulos de salto y se determina la direccionalidad. Posteriormente, se repite la misma metodología para los valores restantes de  $\gamma$ .

Con la información numérica obtenida a través del procedimiento mencionado, buscamos los mejores valores de  $f$ , es decir, los valores que brindan la direccionalidad más cercana a la reportada en la Ref. [76]. Luego, con cada par de valores de  $f$  y  $\gamma$  a mano, aumentamos el número de experimentos numéricos SEK a  $10^7$  con el propósito de calcular la correspondiente distribución de ángulos de salto. Finalmente, comprobamos cuál se asemeja cualitativamente a los datos experimentales. De esta forma, estimamos el orden de magnitud de  $\gamma$  y finalizamos el análisis de los parámetros desconocidos.

#### 4.2.4. Direccionalidad

Además de proporcionar la energía necesaria como una fuente externa de no equilibrio para el movimiento dirigido, el STM también permite realizar un seguimiento de la orientación de la molécula en tiempo real a través de experimentos de corriente de efecto túnel vs tiempo ( $I$  vs  $t$ ) [76, 169, 171, 186, 187]. El hecho de que la distancia entre la punta del STM y los brazos de la molécula varíe con la rotación de esta

da lugar a cambios apreciables en la corriente de tunelamiento. Por lo tanto, al colocar estratégicamente la punta en la proximidad de la molécula y mantenerla a una altura constante, los autores de la Ref. [76] pudieron medir estos cambios en  $I$  y correlacionarlos con los cambios de posición de la molécula. Esto es factible porque cada una de las posibles orientaciones de la molécula está vinculada a un rango de corriente específico. En el caso especial de la molécula de BuSMe, se identificaron seis estados discretos en la corriente de efecto túnel, cada uno correspondiente a una de las seis orientaciones de equilibrio equiprobables de la molécula con respecto a la superficie hexagonal de Cu(111)<sup>1</sup>. Dado que las posiciones de equilibrio son equidistantes, la molécula puede rotar en sentido horario o antihorario en saltos que son múltiplos de  $L = 60^\circ$ .

En resumen, la obtención de varios espectros  $I$  vs  $t$  proporciona una forma de medir la dirección de rotación de una molécula individual siguiendo su progresión a través de sus diferentes orientaciones de equilibrio en la superficie. Con estos datos se puede cuantificar la direccionalidad de la molécula mediante la fórmula [162, 164]

$$\text{dir} = \frac{n_{\text{CCW}} - n_{\text{CW}}}{n_{\text{CCW}} + n_{\text{CW}}} 100 \%, \quad (4.8)$$

donde  $n_{\text{CCW}}$  ( $n_{\text{CW}}$ ) es el número de eventos de rotación en sentido antihorario (horario).

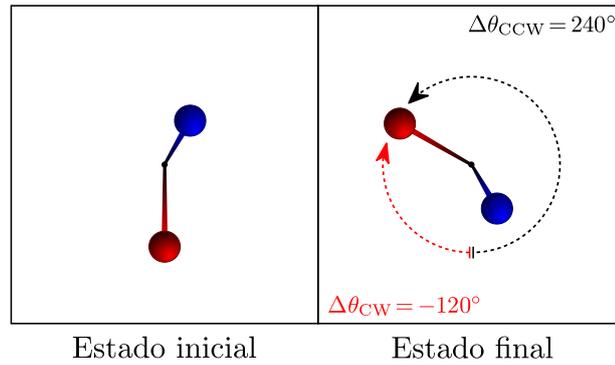
En la Ref. [76], los autores informaron direccionalidades de hasta  $-5\%$  para uno de los enantiómeros y ningún movimiento direccional para el otro. Además, al analizar las distribuciones de los ángulos de salto, encontraron que los motores con la direccionalidad más alta daban más saltos simples ( $\pm 60^\circ$ ) que saltos dobles ( $\pm 120^\circ$ ) o triples ( $\pm 180^\circ$ ), siendo este último caso el menos probable. Por otro lado, los motores sin rotación direccional mostraron casi la misma probabilidad de salto a través de todos los ángulos accesibles. Los autores también destacan que sus medidas no les permitieron distinguir entre rotaciones de  $180^\circ$  en sentido horario y antihorario, por lo que estos eventos fueron promediados.

El etiquetado de un evento de rotación como horario o antihorario es un tema sutil que merece atención especial. Dado que la dinámica de la molécula es mucho más rápida que la escala de tiempo de las mediciones de  $I$  vs  $t$  [188–190], no es posible saber con certeza en qué dirección gira el sistema. Por ejemplo, como se ilustra en la Fig. 4.2, una rotación de  $240^\circ$  podría estar mal etiquetada como una rotación de  $-120^\circ$ . Por esta razón, la asignación de un evento rotativo como CW o CCW puede conducir a resultados diferentes para la definición de direccionalidad anterior. En particular, los procesos moleculares como las rotaciones pueden ocurrir en la escala de tiempo de femtosegundos [190] mientras que los experimentos  $I$  vs  $t$  como los informados en las Refs. [76, 187] tienen resoluciones de tiempo en la escala de los milisegundos. Por lo tanto, hacer un seguimiento de los cambios de corriente eléctrica puede ser insuficiente para una asignación correcta de una rotación, ya que cualquier cambio en la corriente podría atribuirse tanto a un evento CW como a uno CCW.

Dado que resolver la dinámica de la molécula nos permite saber con certeza la dirección de cada rotación, el problema de etiquetado incorrecto mencionado anteriormente está ausente en nuestras simulaciones. Sin embargo, dado que queremos comparar nuestros resultados con los datos experimentales disponibles, debemos tener en cuenta este problema de etiquetado. Para facilitar las discusiones de las siguientes secciones, de la Ec. (4.8) identificamos dos direccionalidades:

- a. La *direccionalidad real*,  $\text{dir}_r$ , es la que se puede obtener directamente resolviendo la dinámica de la molécula o de un experimento ideal con suficiente resolución temporal para evitar errores de etiquetado en las rotaciones.
- b. La *direccionalidad aparente*,  $\text{dir}_p$ , es la direccionalidad que se observaría experimentalmente considerando la indistinguibilidad de las rotaciones CW y CCW que terminan en el mismo mínimo, como se muestra en la Fig. 4.2. Esta direccionalidad asume que la molécula siempre toma el camino más corto hacia su posición final de equilibrio. En nuestras simulaciones, calculamos  $\text{dir}_p$  asignando las posiciones

<sup>1</sup> Esto es así en el experimento ya que estas orientaciones son *no equivalentes* desde el punto de vista de la punta STM colocada asimétricamente.



**Figura 4.2:** Ejemplo de dos rotaciones, una en sentido horario ( $\Delta\theta_{CW}$ ) y otra en sentido antihorario ( $\Delta\theta_{CCW}$ ), que comienzan y terminan en las mismas posiciones de equilibrio. Para dinámicas mucho más rápidas que los tiempos de observación, las rotaciones como estas se vuelven indistinguibles, dando lugar a posibles errores de etiquetado de rotaciones.

finales en  $|\theta_f| > 3L$  al rango  $|\theta| \leq 3L$ . Por ejemplo, si la molécula cae en el pozo  $\theta = 5L$  (es decir, una rotación CCW de  $300^\circ$ ), entonces esta posición final se asigna al pozo  $\theta = -L$  (es decir, una rotación CW de  $60^\circ$ ). Para esta direccionalidad, también promediamos rotaciones CW y CCW de  $180^\circ$ , como se hizo en la Ref. [76] por las mismas razones de indistinguibilidad. Así, estas rotaciones se anulan en el numerador de la Ec. (4.8) y, por lo tanto, su único efecto es reducir el valor de  $\text{dir}_p$ . Finalmente, si la molécula da vueltas completas (es decir, relaja hacia cualquiera de los pozos  $\theta = 6nL$ , donde  $n$  es un número entero diferente de cero), el evento se ignora ya que no se puede distinguir del caso sin rotación.

Notar que ambas direccionalidades coincidirán en un experimento ideal con suficiente resolución de tiempo, o cuando es poco probable que ocurran rotaciones superiores a  $\pm 180^\circ$  (por ejemplo, debido a la disipación de energía asociada [167]). Sin embargo, a menos que se garantice una de estas condiciones, solo se puede utilizar la direccionalidad aparente para extraer parámetros microscópicos mediante la comparación entre experimentos y simulaciones. En particular, usaremos este enfoque para estimar el factor de energía  $f$ .

En la siguiente sección, ilustramos nuestro modelo SEK aplicándolo al trabajo experimental realizado por Tierney y cols. [76], ya que proporciona gran parte de la información necesaria para la aplicación del modelo. Más específicamente, mediante el uso de los datos experimentales disponibles junto con cálculos numéricos, calcularemos las distribuciones de ángulos de salto y direccionalidades, y mostraremos que nuestro modelo es consistente con los resultados experimentales.

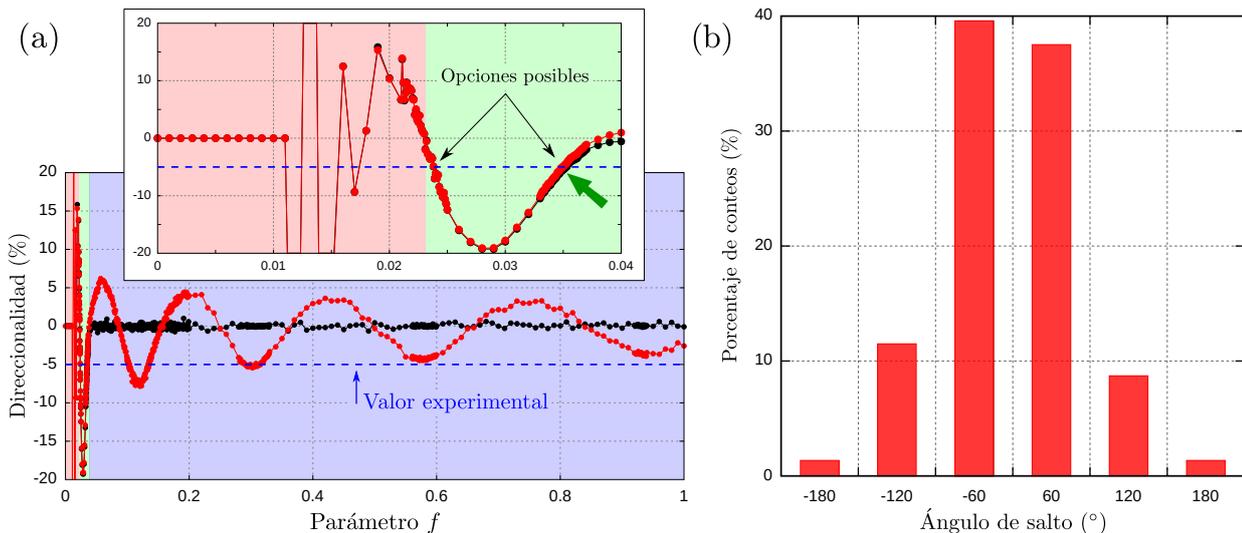
### 4.3. Aplicación del modelo SEK

Tras especificar el esquema numérico diseñado para estimar parámetros físicos desconocidos y discutir la direccionalidad del sistema, ahora vamos a analizar las direccionalidades real y aparente para el caso de  $\gamma = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Los otros valores del coeficiente de fricción mencionados anteriormente, es decir,  $\gamma = 10^{10} \text{ s}^{-1}$  y  $\gamma = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ , fueron descartados por no brindar resultados similares a los datos experimentales (esta cuestión es discutida en el Ap. G). La Fig. 4.3(a) muestra tanto la direccionalidad real como la aparente como funciones de  $f$  en el caso de  $\gamma = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Se puede apreciar un patrón general de tres comportamientos distintos asociados a rangos de valores bajos, intermedios y altos de energía inicial.

- Para el rango con los valores  $f$  más pequeños [región sombreada en rojo en la Fig. 4.3(a) y recuadro] se puede ver que ambas direccionalidades son casi idénticas. La razón detrás de esta similitud es que es muy poco probable que la molécula salte a pozos con  $\theta > 3L$  debido a la pequeña energía inicial. Las direccionalidades son muy fluctuantes, siendo estrictamente cero o tomando valores aleatorios en

todo el rango. El caso estrictamente cero se puede vincular la mayoría de las veces a que la molécula se atasca en el pozo  $\theta = 0$ . A medida que aumenta  $f$ , hay algunos casos raros en los que la baja energía inicial de la molécula es suficiente para que abandone su posición inicial. Esto implica que  $n_{CCW}$  y  $n_{CW}$  son muy pequeños (mucho menores que el 1 % del número total de simulaciones) y, debido a la ligera asimetría de del potencial torsional, su diferencia en la Ec. (4.8) se vuelve aleatoria entre cada conjunto de experimentos numéricos, dando lugar a una marcada fluctuación en las direccionalidades.

- b. En el rango de valores intermedios de  $f$  [región sombreada en verde en Fig. 4.3(a) y recuadro] las dos direccionalidades calculadas siguen siendo muy similares y tienen forma de campana negativa. Las ligeras diferencias que comienzan a aparecer donde esta región termina se deben a que es más probable que se registren posiciones finales en  $\theta > 3L$  ya que ahora la molécula tiene suficiente energía para realizar estos saltos. El valor de referencia  $\text{dir}_p = -5\%$  es intersecado dos veces por la curva de direccionalidad aparente, por lo que obtenemos dos valores de  $f$  para analizar sus distribuciones de ángulos de salto asociadas. Después de una exploración más detallada de estas intersecciones, encontramos que los mejores valores de  $f$  son  $f = 0.0238$  y  $f = 0.0350$ .
- c. Por último, tenemos el rango con los valores  $f$  más altos [región sombreada en azul en la Fig. 4.3(a)], donde  $\text{dir}_p$  adopta un comportamiento oscilatorio mientras que  $\text{dir}_r \approx 0$ . Por un lado, es esperable que la direccionalidad real sea nula ya que ahora la molécula parte con una energía inicial muy alta, de manera que los efectos del potencial torsional se vuelven despreciables perdiéndose la preferencia direccional debida a la asimetría del mismo. En consecuencia, el número de eventos CW es casi igual al de eventos CCW:  $n_{CW} \simeq n_{CCW}$ , y luego  $\text{dir}_r \approx 0$ . Por otro lado, las oscilaciones de  $\text{dir}_p$  son solo un *artefacto* numérico debido al hecho de que algunas rotaciones CW se registran como CCW (y viceversa) cuando la molécula tiene suficiente energía inicial para alcanzar pozos de potencial en  $|\theta| > 3L$ . Este efecto es claramente importante porque  $\text{dir}_p$  es la única direccionalidad accesible experimentalmente y puede dar lugar a malas interpretaciones de los resultados. Hay que tener en cuenta que, dentro de este rango de energía, hay varios valores de  $f$  con  $\text{dir}_p$  muy cerca de  $-5\%$ , lo que aumenta el número de distribuciones de ángulos de salto para analizar.



**Figura 4.3:** (a) Direccionalidades real (curva negra) y aparente (curva roja) como funciones del factor de energía  $f$  para  $\gamma = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . La línea discontinua azul indica la direccionalidad experimental obtenida en la Ref. [76]. El recuadro es una ampliación de la figura principal. La flecha verde apunta al par ( $f = 0.0350$ ,  $\text{dir}_p = -4.87\%$ ), valores que mejor reproducen los datos experimentales (ver texto para más detalles). (b) Histograma de la distribución de ángulos de salto para el valor  $f$  resaltado en el recuadro del panel (a).

Muchos de los valores de  $f$  encontrados anteriormente pueden ser descartados desde el punto de vista

de la distribución de energía. Si se inyecta algo de energía en un modo normal particular de la molécula, después de un tiempo, esta se redistribuirá al resto de los modos normales. De hecho, un conocimiento preciso de cómo se lleva a cabo esta redistribución de energía requeriría cálculos de dinámica molecular, que están más allá del alcance de esta tesis. Sin embargo, podemos tomar como guía el comportamiento a largo plazo del sistema y luego usar el teorema de equipartición. En este caso, cualquier modo particular (por ejemplo, un modo rotativo) recibirá una fracción  $1/3N$  de la energía inyectada, donde  $N$  es el número de átomos en la molécula. Dado que la molécula de BuSMe tiene 18 átomos, entonces hay 54 modos y, por lo tanto, aproximadamente una fracción  $1/54 \simeq 0.02$  de la energía inyectada va a ir a un modo de rotación individual. Esta imagen simplificada nos permite estimar un orden de magnitud para la fracción de energía  $f$  y así descartar valores mucho mayores que  $f = 0.02$ , ya que implican una gran transferencia de energía a un modo normal muy específico, sin ninguna razón en particular. Recordemos que la energía inicial se deposita en un modo C-H, que no se relaciona en nada con el modo rotativo y posee una frecuencia mucho mayor. Notar que el orden de magnitud del valor  $f$  estimado nos ubica en la región intermedia de este factor energético, donde las dos direccionalidades son muy similares. Esto significa que el problema de etiquetado de los eventos rotativos presentes en  $\text{dir}_p$  es relativamente bajo aquí. Así, nos quedan solo dos valores para la fracción de energía:  $f = 0.0238$  y  $f = 0.0350$ , es decir, los que se encuentran en la región intermedia. Ahora, estamos en condiciones de comprobar cuál proporciona la distribución de ángulos de salto que mejor se asemeja a los resultados experimentales.

Los histogramas correspondientes a la distribución de los ángulos de salto para estos valores de  $f$  se trazaron después de realizar  $10^7$  experimentos SEK y registrar la posición de la molécula después de la relajación. En principio, al igual que ocurre con la direccionalidad, tenemos dos tipos de distribuciones, real y aparente, según tengamos o no en cuenta las limitaciones experimentales comentadas anteriormente. No obstante, como se ha dicho previamente, las comparaciones con los datos experimentales son realizadas con la direccionalidad aparente. Además, dado que ambas direccionalidades son muy similares en este rango de  $E_0^k$ , también esperamos que las dos distribuciones sean similares.

Con respecto al valor  $f = 0.0238$ , se encontró que la direccionalidad aparente asociada toma el valor  $\text{dir}_p = -5.29\%$ . Sin embargo, en hasta el 98% de los experimentos SEK, se encontró que la molécula estaba atascada en el pozo inicial  $\theta = 0$ . En el resto de los experimentos la molécula fue hallada casi siempre en los pozos vecinos más cercanos, es decir, en  $\theta = \pm L$ , y muy raramente en el resto. Por esta razón, se descartó este valor de  $f$  ya que es incompatible con los datos experimentales. Por otro lado, para  $f = 0.0350$ , se obtuvo una direccionalidad aparente  $\text{dir}_p = -4.87\%$ , con aproximadamente 8% de los experimentos SEK finalizando en el pozo  $\theta = 0$ . Este valor proporcionó los datos más parecidos al experimento, y su histograma asociado correspondiente a la distribución aparente de ángulos de salto se muestra en la Fig. 4.3(b). En esta figura se puede observar que, como era de esperar de los experimentos físicos, predominan los saltos simples, seguidos de los saltos dobles y triples, siendo estos últimos los más escasos. Los saltos superiores a  $\pm 180^\circ$  solo representaron aproximadamente 0.3% del número total de experimentos SEK, por lo que la distribución aparente de los ángulos de salto es prácticamente indistinguible de la real. Hacemos hincapié en que las comparaciones anteriores entre datos numéricos y físicos son cualitativas y se pueden hacer tan precisas como se desee si se cuenta con suficiente información experimental.

En resumen, con la información obtenida del procedimiento anterior, se ha ilustrado el modelo SEK y se concluye la evaluación de los parámetros desconocidos. Estimamos que el coeficiente de fricción debe ser del orden de  $\gamma \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$  y que la energía inicial para la rotación debe ser aproximadamente  $E_0^k \approx 0.035\hbar\omega_0$ . Resaltamos que este valor del coeficiente de fricción está lejos de justificar la dinámica de un rotor sobreamortiguado, a diferencia de la suposición comúnmente hecha para el modelado de motores Brownianos [159, 172, 174]. Además, nuestras simulaciones mostraron que la inclusión de ruido térmico afecta en gran medida la direccionalidad del motor, incluso en la situación de baja temperatura considerada aquí.

En la siguiente sección incorporamos y analizamos el rol de la fuerza inducida por corriente a la hora de resolver la dinámica de la molécula, siguiendo estrategias numéricas similares a las utilizadas hasta ahora.

## 4.4. Rol de las fuerzas inducidas por corriente

### 4.4.1. Trabajo debido a las fuerzas inducidas por corriente

Como se mencionó anteriormente, la presencia de una corriente eléctrica fluyendo a través de la molécula nos motiva a preguntarnos si las FICs deben incluirse en nuestra descripción del experimento junto con la dinámica estocástica ya tratada. Así, en esta sección analizamos el rol de estas fuerzas en el sistema previamente descrito y estudiado: Un motor molecular rotativo tratado como un ratchet de temperatura Browniano. Antes de continuar, es importante resaltar que nuestro objetivo aquí no es la evaluación precisa de las FICs del sistema estudiado, lo cual requeriría cálculos mucho más complejos basados en la combinación de DFT con métodos de NEGFs o técnicas similares [110, 191]. El objetivo es obtener algo de conocimiento acerca del potencial rol de las FICs por medio de un modelo que proporcione una estimación aproximada pero razonable de las mismas.

Para comenzar, observamos que las fuerzas o torques totales que actúan en el sistema se pueden dividir en dos partes (ver Sec. 4.4.3): una contribución de equilibrio (o de voltaje cero) y una de no equilibrio. En nuestro modelo, la contribución de equilibrio ya se ha tomado como aquella que proviene del potencial de torsión de equilibrio, es decir,  $\mathcal{F}^{\text{eq}}(\theta)$  en la Ec. (4.1). Por otra parte, la proyección angular de la FIC, indicada como  $\mathcal{F}^{\text{neq}}(\theta)$  (el torque inducido por la corriente), debe ser agregada a la Ec. (4.1) como un término no necesariamente conservativo. Esto da como resultado la ecuación

$$\mathcal{I}\ddot{\theta}(t) = \mathcal{F}^{\text{eq}}(\theta(t)) + \mathcal{F}^{\text{neq}}(\theta(t)) - \gamma\dot{\theta}(t) + \xi(t). \quad (4.9)$$

Una consecuencia directa de esta incorporación es la distorsión de la curva de energía potencial. Estrictamente hablando, debido a la posibilidad de que fuerzas no conservativas actúen sobre el sistema, ya no deberíamos hablar de una función de energía potencial sino de una función de trabajo, que puede ser determinada mediante

$$\mathcal{W}(\theta) = \int_0^\theta [\mathcal{F}^{\text{eq}}(\theta') + \mathcal{F}^{\text{neq}}(\theta')] d\theta'. \quad (4.10)$$

Para mantener el enfoque de energía potencial para el ratchet de temperatura [como el que se muestra en la Fig. 4.1(b)], en realidad trabajaremos con  $-\mathcal{W}(\theta)$ <sup>2</sup>. Los cambios en la curva de energía inducidos por la FIC implican que la posición y amplitud de los máximos y mínimos de la función de trabajo pueden verse modificados. Por lo tanto, estos extremos deben primero ser ubicados y calculados antes de resolver la dinámica de la molécula para luego poder evaluar si esta está atrapada en un pozo de energía o no. Con el objetivo de resolver este problema, explotamos el comportamiento cíclico de período  $2\pi$  de  $\mathcal{W}(\theta)$ , que se puede escribir como

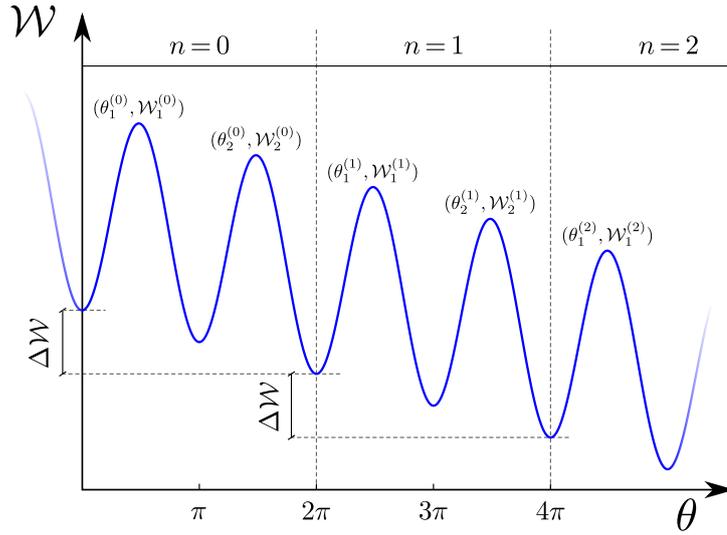
$$\mathcal{W}(\theta + 2n\pi) = \mathcal{W}(\theta) + n\Delta\mathcal{W}, \quad (4.11)$$

donde  $n$  es un número entero y  $\Delta\mathcal{W} = \int_0^{2\pi} \mathcal{F}^{\text{neq}} d\theta$  representa el cambio de energía después de un ciclo (ver Fig. 4.4 para un ejemplo representativo). Esta forma obviamente simplifica las simulaciones ya que solo necesitamos calcular  $\mathcal{W}(\theta)$  en el rango  $0 \leq \theta < 2\pi$ . Con esto en mente, podemos aplicar la misma metodología utilizada en la Sec. 4.2.3 para los cálculos de direccionalidad.

### 4.4.2. Modelo para el cálculo de FICs

Después de aclarar la idea detrás del cálculo de  $\mathcal{W}(\theta)$ , ahora es necesario desarrollar un modelo microscópico para el cálculo de las FICs. Proponemos un modelo *tight-binding* mínimo que consta de un sistema de dos sitios conectado a tres canales de conducción a través de los cuales puede fluir una corriente eléctrica. Cada sitio representa un orbital molecular a través del cual la corriente puede fluir entre la punta STM y la superficie metálica. Suponemos que estos orbitales están ubicados al final de cada uno de los brazos de la molécula y que están separados en un ángulo  $\theta_{\text{mol}}$ . Los canales de conducción se modelan

<sup>2</sup>De hecho, si desactivamos el término FIC, recuperamos el potencial torsional original, es decir,  $-\mathcal{W} = U^{\text{eq}}$ .



**Figura 4.4:** Ejemplo del perfil energético de un motor rotativo bajo la influencia de fuerzas de equilibrio y de no equilibrio. Después de  $n$  ciclos hay un cambio de energía  $n\Delta\mathcal{W}$  y cada máximo o mínimo es desplazado en una cantidad de  $2\pi n$ .

como cadenas tight-binding semi-infinitas dentro del límite de banda ancha. Un esquema de este modelo es ilustrado en la Fig. 4.5, donde los círculos azul y rojo representan los sitios del sistema. Detalles adicionales pueden ser encontrados en la Fig. 4.1(a).

Los sitios 1 y 2 están asociados con los brazos largo y corto, respectivamente. El primer sitio está ubicado a una distancia  $d_1$  del eje de rotación y a una distancia  $r_1$  de la punta STM. El segundo está localizado a una distancia  $d_2$  del eje de rotación y denotamos su distancia a la punta como  $r_2$ . Suponemos que las energías de sitio son de la forma

$$E_1 = \bar{E} + \delta\bar{E} \cos[k(\theta + \phi)] \quad (4.12)$$

$$E_2 = \bar{E} + \delta\bar{E} \cos(k\theta) \quad (4.13)$$

donde  $\bar{E}$  es una energía de referencia y  $\delta\bar{E}$  es el factor de amplitud relacionado con el cambio de energía debido a la rotación de la molécula con respecto a la posición de la punta. Dado que las energías de ambos sitios no tienen por qué ser iguales en todas las posiciones, agregamos la diferencia de fase  $\phi$  entre ellas. Finalmente,  $k = 2\pi/L = 6$  es el factor de periodicidad que está ligado al potencial torsional.

Estos sitios tight-binding están acoplados a un solo orbital en el borde de un canal de conducción denominado "tip", que representa a la punta STM ubicada en una dada posición  $\mathbf{r}_{\text{tip}} = (x_{\text{tip}}, y_{\text{tip}}, z_{\text{tip}})$  y con potencial químico  $\mu_{\text{tip}}$ . Teniendo en cuenta que la punta STM se coloca asimétricamente sobre la molécula, cada sitio tiene un acoplamiento distinto a la punta, que llamamos  $V_{\text{tip},1}$  y  $V_{\text{tip},2}$ . Estos acoplamientos dependen de la distancia a la punta, y modelamos sus amplitudes por la relación

$$V_{\text{tip},i} = t_{\text{tip}} \exp[a(1 - r_i/r_0)], \quad (4.14)$$

donde  $i = \{1, 2\}$ . Aquí,  $t_{\text{tip}}$  es una amplitud característica de tunelamiento (o hopping) correspondiente al caso en el que la punta STM está lo más cerca posible del sitio 1 (siendo esta distancia  $r_0$ ),  $a$  es una constante de decaimiento, y  $r_i$  es la distancia entre la punta STM y el sitio  $i$ .

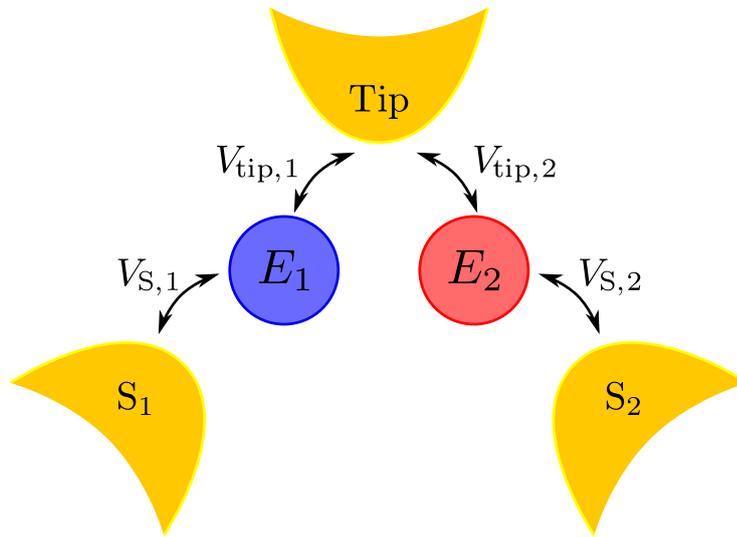
En adición, los sitios están unidos a dos canales de conducción,  $S_1$  y  $S_2$ , ambos con potencial químico  $\mu_S$  y representan al sustrato sobre el cual la molécula está adsorbida. Para este caso, consideramos un acoplamiento constante e idéntico a ambos sitios el cual denotamos como

$$V_{S,i} = t_S, \quad (4.15)$$

nuevamente con  $i = \{1, 2\}$ . Se pueden encontrar detalles adicionales relacionados con este modelo en el Ap. H.

Dado que la superficie metálica está modelada por dos canales de conducción independientes, los electrones que fluyen hacia el sustrato a través de diferentes sitios no interfieren. De esta forma, el presente modelo tight-binding elude efectos peculiares como las antirresonancias [192, 193], que no son de esperar en este tipo de experimentos.

Varios de los nuevos parámetros que aparecen en esta sección fueron estimados a partir de algunos de los trabajos ya discutidos en la Sec. 4.2.2 y también son mostrados en la Tabla 4.1. El modelo tiene, sin embargo, seis parámetros desconocidos:  $\bar{E}$ ,  $\delta\bar{E}$ ,  $\phi$ ,  $t_{\text{tip}}$ ,  $a$  y  $t_S$ . Estos serán estimados en la Sec. 4.4.4 después de calcular la corriente eléctrica fluyendo a través del sistema en función de la variable angular  $\theta$  y comparando los resultados obtenidos con los datos experimentales. Antes de llevar a cabo esta tarea, es necesario sentar las bases del marco teórico requerido para los cálculos de FICs y corrientes eléctricas. Este es el objetivo de la siguiente sección.



**Figura 4.5:** Esquema del modelo tight-binding propuesto, el cual consta de dos sitios desacoplados unidos a tres canales de conducción: “tip”, “S<sub>1</sub>” y “S<sub>2</sub>”. En la Fig. 4.1(a) se pueden encontrar más detalles geométricos sobre la posición relativa de los sitios y la punta STM.

#### 4.4.3. Formalismo de funciones de Green de no equilibrio

Teniendo en cuenta el modelo anterior, calcularemos las FICs mediante el método de NEGFs. En este formalismo, el valor medio de la fuerza adiabática (orden cero) viene dado por [25, 180]

$$F_\nu = \int \frac{d\epsilon}{2\pi i} \text{Tr}[\hat{\Lambda}_\nu \hat{G}^<], \quad (4.16)$$

donde  $\hat{\Lambda}_\nu \equiv -\partial\hat{H}_{\text{el}}/\partial X_\nu$  es el operador de fuerza relacionado con el Hamiltoniano tight-binding  $\hat{H}_{\text{el}}$  y la variable mecánica  $X_\nu$ , y  $\hat{G}^<$  es el operador de función de Green menor que representa la densidad electrónica. Dentro del formalismo de Keldysh,  $\hat{G}^<$  viene dado por la relación [35]

$$\hat{G}^< = \hat{G}^r \hat{\Sigma}^< \hat{G}^a. \quad (4.17)$$

Aquí,  $\hat{G}^r$  ( $\hat{G}^a$ ) es el operador función de Green retardada (avanzada) y  $\hat{\Sigma}^<$  es la *self-energy* menor,

$$\hat{\Sigma}^< = 2i \sum_{\alpha} f_{\alpha} \hat{\Gamma}_{\alpha}, \quad (4.18)$$

donde  $\alpha = \{\text{tip}, S_1, S_2\}$  es un índice de reservorio, y  $f_\alpha(\epsilon, \mu_\alpha, T_\alpha)$  es la función de distribución de Fermi-Dirac del reservorio  $\alpha$ , el cual se supone que está en equilibrio con un potencial químico  $\mu_\alpha$  y a una temperatura  $T_\alpha$ . Por último,  $\hat{\Gamma}_\alpha \equiv -\text{Im}(\hat{\Sigma}_\alpha^r)$ , donde  $\hat{\Sigma}_\alpha^r$  es el operador de self-energy retardado del reservorio  $\alpha$ .

Pensaremos en las distribuciones  $f_\alpha$  como desplazadas de una distribución de equilibrio  $f_0$ , a saber,  $f_\alpha = f_0 + \Delta f_\alpha$ . Por lo tanto, la fuerza adiabática en la Ec. (4.16) se puede descomponer linealmente en dos términos:

a. El primero es una fuerza de equilibrio, que para nuestros propósitos da lugar al primer término de la Ec. (4.1) vinculado al potencial diente de sierra de la Ec. (4.4), es decir,  $F_\nu^{\text{eq}} = -\partial U^{\text{eq}}/\partial X_\nu$ . Para simplificar nuestro análisis y sin pérdida de generalidad, asumimos que todos los efectos de equilibrio provenientes del Hamiltoniano electrónico  $\hat{H}_{\text{el}}$  ya están contenidos en esta fuerza.

b. El segundo es una fuerza inducida por corriente, definida dentro del formalismo de NEGFs como [25, 180]

$$F_\nu^{\text{neq}} = -\frac{1}{\pi} \sum_\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \text{Tr} \left[ \hat{\Lambda}_\nu \hat{G}^r \hat{\Gamma}_\alpha \hat{G}^a \right] \Delta f_\alpha d\epsilon, \quad (4.19)$$

que tiene en cuenta el voltaje bias entre el sustrato y la punta STM.

Obviamente, estamos interesados en los equivalentes angulares de estas cantidades (es decir, torques), que se pueden obtener fácilmente escribiendo  $X_\nu$  en términos de  $\theta$  y proyectando en la dirección angular  $\hat{\theta}$ . Por último, la corriente eléctrica a través del canal de conducción  $\alpha$  se puede determinar dentro del formalismo de Landauer-Büttiker [54] mediante la fórmula

$$I_\alpha = \frac{e}{h} \sum_\beta \int_{-\infty}^{\infty} T_{\alpha\leftarrow\beta} (f_\beta - f_\alpha) d\epsilon, \quad (4.20)$$

donde  $T_{\alpha\leftarrow\beta} = 4\text{Tr}[\hat{\Gamma}_\alpha \hat{G}^r \hat{\Gamma}_\beta \hat{G}^a]$  es el coeficiente de transmisión entre los canales de conducción  $\alpha$  y  $\beta$ . Al igual que antes, se puede consultar información adicional sobre las expresiones previas en el Ap. H. Con el modelo descrito en la Sec. 4.4.2 y las fórmulas presentadas anteriormente, ahora solo necesitamos determinar los parámetros desconocidos del modelo para realizar los cálculos necesarios para el estudio de los efectos de las FICs. Estas tareas serán realizadas en la siguiente sección.

#### 4.4.4. Análisis de los parámetros y resultados

Como primer paso para determinar los seis parámetros desconocidos del modelo ( $\bar{E}$ ,  $\delta\bar{E}$ ,  $\phi$ ,  $t_{\text{tip}}$ ,  $a$ ,  $t_S$ ), analizamos los datos experimentales correspondientes a las mediciones de corriente de efecto túnel vs tiempo. En particular, estamos interesados en cómo esta corriente depende del ángulo de rotación  $\theta$ . Como afirman los autores en la Ref. [76], las orientaciones de la molécula se pueden correlacionar con rangos de corriente túnel específicos. Por lo tanto, a partir de la curva  $I$  vs  $t$  presentada en ese trabajo, estimamos los valores de la corriente de tunelamiento,  $I_{\text{tip}}^{(\text{exp})}$ , para cada una de las seis orientaciones posibles de la molécula. Estos valores son mostrados en la Tabla 4.3.

Con esta información ahora disponible, comenzamos buscando en el espacio de parámetros desconocidos (que tiene dimensión 6) combinaciones que arrojen valores de corriente similares a los experimentales. Establecimos una tolerancia del 10% en el error relativo entre valores experimentales y numéricos, y calculamos la corriente de efecto túnel  $I_{\text{tip}}^{(\text{num})}$  a través de la Ec. (4.20). Es posible, por supuesto, considerar una tolerancia más pequeña, lo que requeriría una exploración numérica mucho mayor de los parámetros. Sin embargo, al igual que con las comparaciones anteriores entre datos experimentales y numéricos (ver Sec. 4.3), nuestro objetivo aquí es simplemente ilustrar nuestro modelo.

A pesar de la simplicidad de nuestro modelo tight-binding, pudimos encontrar muchos conjuntos de valores dentro del rango de error relativo propuesto. Todas las combinaciones encontradas compartían el

$\theta$ ( $\pi/3$ )	$I_{\text{tip}}^{(\text{exp})}$ (pA)	$I_{\text{tip}}^{(\text{num})}$ (pA)	Error relativo
0	$\approx 5.2$	4.7	9.6 %
1	$\approx 4.3$	4.6	7.0 %
2	$\approx 9.8$	8.9	9.2 %
3	$\approx 12.1$	13.1	8.3 %
4	$\approx 8.0$	8.0	0.0 %
5	$\approx 6.0$	5.9	1.7 %

**Tabla 4.3:** Valores experimentales y numéricos de la corriente de efecto túnel para los valores de  $\theta$  correspondientes a las seis posiciones de equilibrio posibles de la molécula. Los valores experimentales se estimaron a partir de la Ref. [76] mientras que los numéricos se obtuvieron mediante la Ec. (4.20). Además, mostramos el error relativo asociado entre ellos. Como se discutió en las Refs. [76, 187], notar que el valor de corriente más alto se obtiene cuando la punta está lo más cerca posible de la molécula (ver Tabla 4.1).

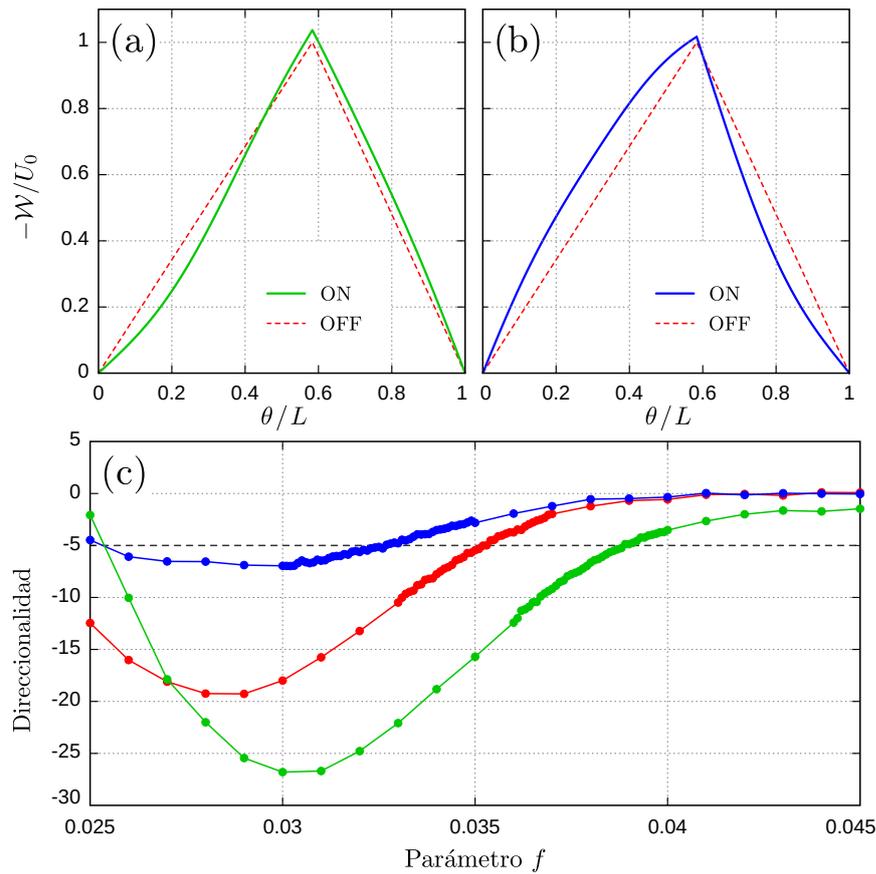
hecho de no proveer un trabajo apreciable por ciclo, es decir,  $\Delta\mathcal{W} \approx 0$ . Sin embargo, la distorsión de la curva de energía potencial debida a las FICs asociadas fue suficiente como para producir cambios en la distribución de los ángulos de salto correspondientes y, en consecuencia, en la direccionalidad del sistema. Vale la pena mencionar que se han observado distorsiones en el perfil energético de rotores moleculares basados en moléculas más complejas [194], las cuales fueron directamente relacionadas con la presencia de la punta STM.

Las Figs. 4.6(a) y (b) muestran el perfil energético de  $-\mathcal{W}(\theta)$  en un par de casos de no equilibrio correspondientes a dos de los conjuntos  $(\bar{E}, \delta\bar{E}, \phi, t_{\text{tip}}, a, t_S)$  encontrados en la exploración de parámetros. A modo de comparación, mostramos adicionalmente el caso de equilibrio ya tratado, es decir, el potencial diente de sierra discutido anteriormente. Ambos conjuntos producen los mismos valores de corriente de efecto túnel,  $I_{\text{tip}}^{(\text{num})}$ , para cada una de las seis orientaciones posibles. Estos valores son mostrados en la Tabla 4.3 junto con sus errores relativos asociados. Uno de los criterios para elegir estos conjuntos de valores fue mantener la amplitud de la energía lo más cerca posible de la amplitud del potencial torsional  $U_0$ . Este argumento se basa en que esperamos que esta cantidad medida experimentalmente ya incluya los efectos de las FICs. Finalmente, también impusimos la condición  $t_S > t_{\text{tip}}$ , ya que la molécula está mucho más cerca del sustrato que la punta STM.

Aunque la distorsión del potencial parece pequeña, es lo suficientemente importante como para dar lugar a resultados diferentes a los obtenidos sin FICs. La Fig. 4.6(c) muestra las curvas  $\text{dir}_p^{\text{neq}}$  vs  $f$  asociadas a los perfiles de energía fuera de equilibrio discutidos anteriormente. Agregamos el superíndice “neq” a  $\text{dir}_p$  para distinguir los casos de no equilibrio de los que están en equilibrio (a los que agregamos el superíndice “eq”). Estas nuevas curvas de direccionalidad se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en la Sec. 4.4.1 y, debido a los mismos argumentos expuestos en la Sec. 4.3, para  $\gamma = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Una vez más, a modo comparativo, también mostramos la curva  $\text{dir}_p^{\text{eq}}$  vs  $f$ . Se puede apreciar claramente que con la inclusión de FICs, la direccionalidad medida experimentalmente de  $-5\%$  ahora se obtiene para diferentes valores de  $f$ . En particular, para el perfil energético que se muestra en la Fig. 4.6(a), el mejor valor es  $f = 0.0378$ , lo que arroja una direccionalidad aparente de  $\text{dir}_p^{\text{neq}} = -4.98\%$ , con solo  $\approx 2\%$  de los experimentos SEK terminando en el pozo  $\theta = 0$ . De ahora en adelante tomaremos este caso como la configuración de no equilibrio para futuras comparaciones con el caso de equilibrio<sup>3</sup>.

Aunque las diferencias con el valor de equilibrio de  $f$  parecen muy pequeñas, las distribuciones de ángulos de salto y, en consecuencia, la direccionalidad aparente, se ven muy afectadas por la incorporación de FICs. De la misma manera, la eliminación de las FICs en el caso de no equilibrio también produce cambios apreciables. En la Fig. 4.7(a) mostramos cómo la incorporación de FICs modifica la distribución de equilibrio [donde  $f = 0.0350$  y  $\text{dir}_p^{\text{eq}} = -4.87\%$ , como se muestra en la Fig. 4.3(b)], dando lugar ahora a

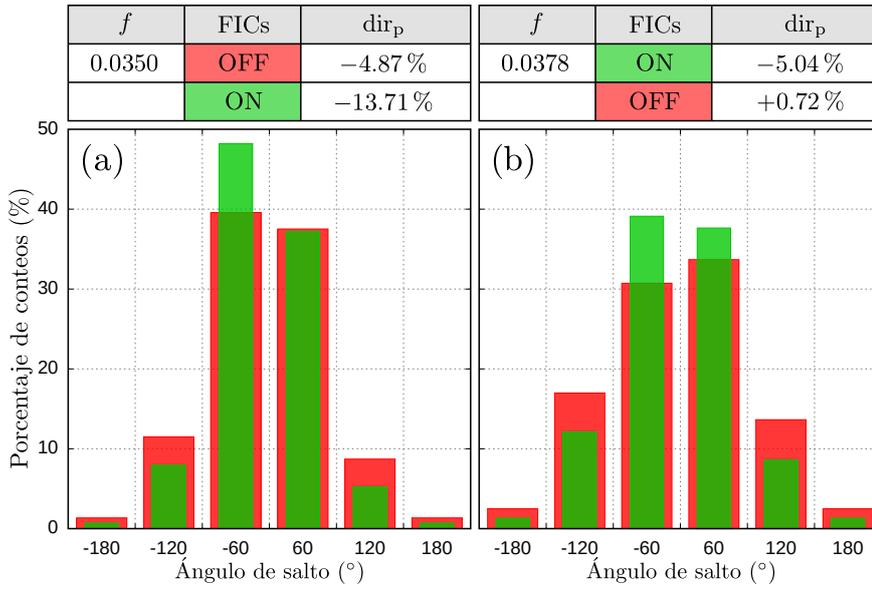
<sup>3</sup>Esta elección es algo arbitraria, ya que el escenario dado por el perfil energético de la Fig. 4.6(b) no cambia la presente discusión.



**Figura 4.6:** (a) Perfiles energéticos para los casos de equilibrio y no equilibrio (OFF y ON, respectivamente). Para este último usamos  $a = 2.38$ ,  $\bar{E} = 4.78$  eV,  $\delta\bar{E} = 0.62$  eV,  $\phi = \pi/5$ ,  $t_{\text{tip}} = 0.02$  eV y  $t_S = 8.92$  eV. (b) Igual que (a) pero con  $a = 2.38$ ,  $\bar{E} = 1.97$  eV,  $\delta\bar{E} = 0.25$  eV,  $\phi = 2\pi/5$ ,  $t_{\text{tip}} = 0.01$  eV y  $t_S = 7.05$  eV. (c) Direccionalidades aparentes como funciones de  $f$  para: el caso de equilibrio (curva roja) [es decir, la misma curva que se muestra en la Fig. 4.3(a)], y los dos escenarios de no equilibrio previamente mencionados. Para el caso que se muestra en (a), el mejor valor de  $f$  es  $f = 0.0378$  (curva verde), mientras que para el caso (b) es  $f = 0.0325$  (curva azul).

un valor diferente para la direccionalidad aparente:  $\text{dir}_p^{\text{neq}} = -13.71\%$ . Además, el número de dinámicas que terminan en el pozo  $\theta = 0$  aumentó a  $\approx 24\%$ . Tal diferencia entre las direccionalidades aparentes de equilibrio y de no equilibrio para el mismo valor de  $f$  muestra cuán fuertes pueden ser los efectos de las FICs. Del mismo modo, en la Fig. 4.7(b) mostramos la distribución de los ángulos de salto del caso de no equilibrio discutido previamente (donde  $f = 0.0378$  y  $\text{dir}_p^{\text{neq}} = -4.98\%$ ), junto con el histograma correspondiente al mismo valor de  $f$  pero sin tener en cuenta las FICs. Al ignorar las FICs, ahora hay más eventos CCW que CW, y la direccionalidad aparente de equilibrio toma el valor  $\text{dir}_p^{\text{eq}} = 0.72\%$ . De nuevo, hay un aumento en el número de experimentos SEK que terminan en el pozo  $\theta = 0$ , alcanzando ahora  $\approx 8\%$  del total de eventos. Una vez más, el papel de estas fuerzas es evidente, hasta el punto de que la direccionalidad pasa a ser positiva. La Fig. 4.7 contiene una tabla que muestra las comparaciones entre las direccionalidades aparentes de los casos discutidos anteriormente.

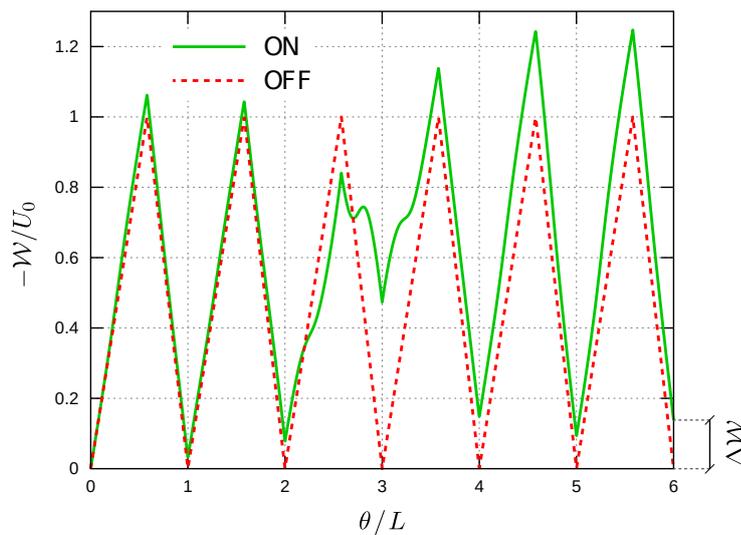
Finalmente, hay un aspecto interesante que el presente modelo simple nos permite explorar: La posibilidad de que las FICs produzcan trabajo útil por ciclo, en sistemas similares al aquí ejemplificado. En particular, al ignorar el requisito de reproducir las corrientes experimentales, es natural preguntarse sobre la viabilidad de que las FICs no sean conservativas. Para abordar este tema, realizamos una exploración sistemática del espacio de parámetros y encontramos varios conjuntos que dan lugar a FICs no conservativas. La Figura 4.8 muestra un ejemplo de tal exploración donde se grafican tanto  $U^{\text{eq}}(\theta)$  como  $-\mathcal{W}(\theta)$ . En este caso particular, el trabajo por ciclo es de aproximadamente  $14\%$  de  $U_0$ , que es una cantidad considerable. Hay que tener en cuenta también que los parámetros del ejemplo no están lejos de los que se muestran en



**Figura 4.7:** (a) Distribuciones de ángulos de salto para  $f = 0.0350$  con y sin FICs. Este valor de  $f$  se obtuvo luego de aplicar el modelo SEK sin considerar FICs (ver Sec. 4.3). (b) Distribuciones de ángulos de salto para  $f = 0.0378$  con y sin FICs. Este valor de  $f$  se obtuvo después de aplicar el modelo SEK y teniendo en cuenta las FICs. Las direccionalidades aparentes obtenidas para todos estos casos están resumidas en las tablas mostradas sobre los histogramas.

la Tabla 4.3 y en la Fig. 4.6.

Aunque sería interesante tener una receta general para predecir cómo cada parámetro afecta la cantidad de trabajo útil por ciclo, esto resultó ser un problema no lineal difícil, más allá de la simplicidad del modelo Hamiltoniano utilizado. En este sentido, este aspecto merece mayor estudio, junto con una evaluación de *primeros principios* del tema. De todos modos, una primera observación que se puede hacer es que fortalecer el acoplamiento entre la punta y la molécula aumenta las posibilidades de obtener trabajo útil de las FICs. Como los parámetros tight-binding restantes están vinculados a la molécula, este efecto podría ser buscado experimentalmente probando diferentes compuestos moleculares o cambiando las ocupaciones electrónicas a través del potencial químico del sustrato.



**Figura 4.8:** Perfiles energético para los casos de equilibrio y no equilibrio (OFF y ON, respectivamente). Aquí, el trabajo obtenido por ciclo es de aproximadamente  $\Delta W = 0.14U_0 = 1.4$  meV. Los parámetros utilizados son:  $z_{\text{tip}} = 500$  pm,  $t_{\text{tip}} = 1.50$  eV,  $\bar{E} = 0.19$  eV,  $\delta\bar{E} = -0.80$  eV y  $\phi = \pi/6$ . El resto de los parámetros son los mismos que los de la Fig. 4.6.

## 4.5. Conclusiones parciales

En este capítulo hemos propuesto un modelo dinámico simple para estudiar motores moleculares Brownianos impulsados por eventos de tunelamiento inelástico de electrones. Aplicamos este modelo a la primera prueba experimental de un motor eléctrico de molécula individual [76], cuyos resultados fueron reproducidos cualitativamente, demostrando la validez del modelo y sentando las bases para futuras exploraciones en sistemas similares. También demostramos la funcionalidad del modelo mostrando cómo se puede utilizar para extraer parámetros microscópicos dinámicos de los experimentos, proporcionando así una forma práctica de complementar la información experimental. De hecho, a pesar de la limitada información experimental y teórica disponible, pudimos estimar los valores de algunos parámetros desconocidos, como el orden de magnitud del coeficiente de fricción y la fracción de energía IET transferida al grado de libertad rotacional. Los valores obtenidos son razonables, según la bibliografía y argumentos estadísticos.

En adición mostramos cómo incorporar FICs en nuestro modelo dinámico mediante el uso de técnicas de NEGFs. Aunque un cálculo preciso de esta cantidad requeriría cálculos DFT+NEGF, pudimos estimar cualitativamente los efectos de las FICs en máquinas moleculares. Para ello, utilizamos un modelo Hamiltoniano mínimo cuyos parámetros fueron ajustados para reproducir valores experimentales de corrientes eléctricas para diferentes posiciones de la molécula. Obtuvimos varios conjuntos razonables de parámetros que reprodujeron bastante bien las corrientes experimentales. En todos los casos, observamos que cualitativamente apuntan en la misma dirección: Aunque las FICs no proporcionan una cantidad significativa de trabajo útil por ciclo, estas fuerzas sí modifican las características energéticas del sistema. Por lo tanto, las FICs afectan la dinámica del motor molecular y, con ello, la distribución de los ángulos de salto y la direccionalidad. De hecho, demostramos que las FICs pueden incluso cambiar la dirección en la que gira el motor. Estos resultados resaltan la importancia de tener en cuenta a las FICs para describir motores moleculares Brownianos.

Un aspecto interesante que merece mayor estudio es el de la estructura de la punta STM [195]. Esta estructura puede alterar la forma en que los electrones están siendo conducidos hacia la molécula, dependiendo de la posición y orientación de esta última. Esto significa, por ejemplo, que las puntas estructuradas con cierta quiralidad pueden cambiar el potencial efectivo, lo que afecta la rotación molecular dependiendo de cómo se adsorbió la molécula (quiral) al sustrato. En nuestros cálculos de FICs, esto implicaría un modelado más sofisticado de la punta, como el de un contacto multicanal que permita que los electrones tuneen desde diferentes posiciones de la misma. Finalmente, encontramos algunos escenarios donde las FICs pueden dar lugar a contribuciones significativas al trabajo realizado por ciclo. Dado que los sistemas que comparten esta característica pueden ser considerados como nanomáquinas híbridas (en parte motores Brownianos y en parte motores cuánticos adiabáticos [24]), los resultados aquí expuestos abren el camino para futuras investigaciones sobre estos sistemas.

Los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en el siguiente trabajo: F. D. Ribetto, S. E. Deghi, H. L. Calvo, y R. A. Bustos-Marún, "A dynamical model for Brownian molecular motors driven by inelastic electron tunneling", *The Journal of Chemical Physics* **157**, 164102 (2022).



## Capítulo 5

# Corrientes de bombeo cuántico inducidas por vibraciones en nanocintas de grafeno

Las nanocintas de grafeno son tiras delgadas de grafeno con propiedades únicas debido a su estructura y dimensiones nanométricas. Se destacan como componentes básicos para la construcción de distintos tipos de NEMS, especialmente como detectores de masa, fuerza y carga. Sin embargo, diversos fenómenos como vibraciones mecánicas o voltajes variables en el tiempo, pueden generar corrientes eléctricas indeseadas en estos dispositivos. En este capítulo, adoptamos un enfoque cuántico para analizar cómo las corrientes inducidas por oscilaciones térmicas (o de otro tipo) en NCGs suspendidas contribuyen a la corriente eléctrica. En particular, estudiamos la corriente de bombeo inducida por la variación adiabática del Hamiltoniano del sistema cuando se excita una vibración transversal de la nanocinta. Nuestro enfoque teórico proporciona información relevante para comprender y controlar el ruido en la corriente eléctrica de los NEMS basados en nanocintas de grafeno, lo que es importante para sus aplicaciones en sensores y recolección de energía en la nanoescala.

### 5.1. Introducción

El grafeno es un alótropo del carbono que consiste de una sola capa de átomos dispuestos en una red hexagonal. Si bien este material posee una estructura simple, el mismo fue aislado y caracterizado por primera vez en 2004 [196]. Su espesor de un solo átomo es una de sus características destacadas y, debido a esto, puede ser considerado como un material bidimensional [197]. Además, debido al confinamiento de los electrones en su interior, presenta propiedades muy superiores a las de otros materiales y que pueden resultar de gran utilidad en diversas aplicaciones tecnológicas. Así, a partir de su descubrimiento, ha atraído una enorme atención de la comunidad científica en general.

Entre sus propiedades se destacan, por ejemplo, que es el material más fuerte jamás testeado [198], y sus conductividades térmica y eléctrica son mayores que las del cobre [199, 200]. Su alta movilidad de cargas (propiedad que caracteriza la rapidez con que un electrón puede moverse a través del material al aplicarse un campo eléctrico) lo convierte en un material ideal para su uso en dispositivos electrónicos como transistores [201], sensores [202] y pantallas táctiles [203]. La capacidad del grafeno para conducir electricidad también lo hace ideal para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía, como baterías y supercapacitores [204, 205]. Por otro lado, su resistencia a la tracción de más de 130 GPa [198] y bajo peso, lo convierten en un ingrediente ideal para su utilización en materiales compuestos livianos y de alta resistencia [206]. Además, el grafeno también se ha mostrado prometedor en aplicaciones biomédicas como agente de refuerzo para ingeniería de tejidos [207] y como biosensor [208]. También se ha demostrado que los materiales a base de grafeno tienen propiedades antibacterianas, lo que podría ser útil en el desarrollo de recubrimientos para dispositivos médicos [209].

En base a lo anterior, las propiedades únicas del grafeno lo convierten en un material propicio para una

gran variedad de aplicaciones en diversos campos. Estas aplicaciones aún se continúan explorando y más investigación es necesaria para poder comprender completamente sus propiedades y potenciales usos.

Todas estas características sobresalientes del grafeno han estimulado en gran medida el descubrimiento de nuevas nanoestructuras planares basadas en carbono con hibridización  $sp^2$ , cada una con propiedades novedosas e inusuales que son diferentes de las del grafeno. Un ejemplo de estas nanoestructuras son las nanocintas de grafeno (NCGs). Las NCGs son tiras delgadas de grafeno cuya naturaleza cuasi-unidimensional [210] les concede ventajas adicionales respecto a las hojas de grafeno como, por ejemplo, la capacidad de poder “encender y apagar” la conducción eléctrica [211]. Estas estructuras poseen una dimensión lateral lo suficientemente corta (del orden del nanómetro) como para desencadenar efectos de confinamiento cuántico y efectos de borde significativos [211]. Los bordes de las NCGs confinan a las funciones de onda electrónicas a lo largo de la dirección perpendicular al eje de la cinta. En consecuencia, al tener un sistema de ancho finito las propiedades electrónicas y la estructura de bandas van a ser diferentes a la de una lámina bidimensional de grafeno. Una diferencia fundamental radica en que, al haber solo una dirección en la cual el sistema presenta invarianza traslacional, la dimensión del vector de onda  $k$  se ve reducida a una única componente. Además del ancho finito de la cinta, el tipo de borde también va a influir sobre las propiedades electrónicas de la nanocinta. [211]

Existe una gran variedad de aplicaciones prometedoras para las NCGs. Algunos ejemplos son la utilización de NCGs en compuestos poliméricos para la creación de nuevos materiales [212], su uso como material de electrodo para baterías [213], la creación de supercapacitores para almacenamiento de energía [214], el desarrollo de dispositivos de diagnóstico biomédicos [215], etc. Además, se ha demostrado que las NCGs tienen un *gap* modificable, lo que las vuelve adecuadas para su uso en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [216].

En especial, nos interesa resaltar cómo estas nanocintas se han convertido en componentes básicos propicios para la construcción de NEMS. Por ejemplo, las NCGs suspendidas dan como resultado NEMS muy prometedores como detectores de masa, fuerza y carga [217]. En este caso, resulta fundamental el estudio de los diversos fenómenos que pueden limitar su uso, como el ruido en las corrientes eléctricas cuando las mismas son usadas para la detección. Además del ruido térmico de las corrientes (o ruido de Nyquist-Johnson) [218, 219] existen otros fenómenos que pueden resultar contraproducentes para un sensor. Por ejemplo, a temperatura ambiente, las NCGs están en constante movimiento mecánico, el cual puede inducir oscilaciones medibles de la corriente eléctrica [220]. Otros fenómenos, como la propagación de ondas vibracionales a través del material o la aplicación de voltajes de compuertas dependientes del tiempo, también pueden provocar este efecto [217]. Hasta ahora, la mayoría de los estudios realizados sobre la generación de corrientes eléctricas inducidas por vibraciones se basan en modelos clásicos de capacitancias dependientes del tiempo [220].

En este capítulo adoptamos un enfoque cuántico para esta problemática y analizamos las contribuciones a la corriente debidas al bombeo cuántico adiabático surgido de la variación de algunos parámetros del Hamiltoniano del sistema de estudio. Si bien el valor promedio de esta corriente inducida es nulo, esto no impide que el bombeo sí pueda contribuir de manera instantánea a la corriente y, de esta manera, al ruido en la misma. En particular, estudiamos la contribución a la corriente de bombeo cuántico de los modos de más baja frecuencia de una NCG suspendida. Para ello adaptamos la descripción teórica del bombeo cuántico adiabático [59, 60] al caso genérico de oscilaciones de modos normales vibracionales [221]. Este enfoque requiere del conocimiento de la matriz de scattering del sistema, la cual es determinada a partir de un modelo tight-binding a primeros vecinos resuelto numéricamente mediante el paquete Kwant [222] de Python. Nuestra metodología no solo resulta relevante para distintos tipos de sensores basados en NCGs sino que también puede ser extendida a otros sistemas carbonosos (como, por ejemplo, nanotubos de carbono), y también para otros tipos de aplicaciones como la recolección de energía en la nanoescala [220, 223].

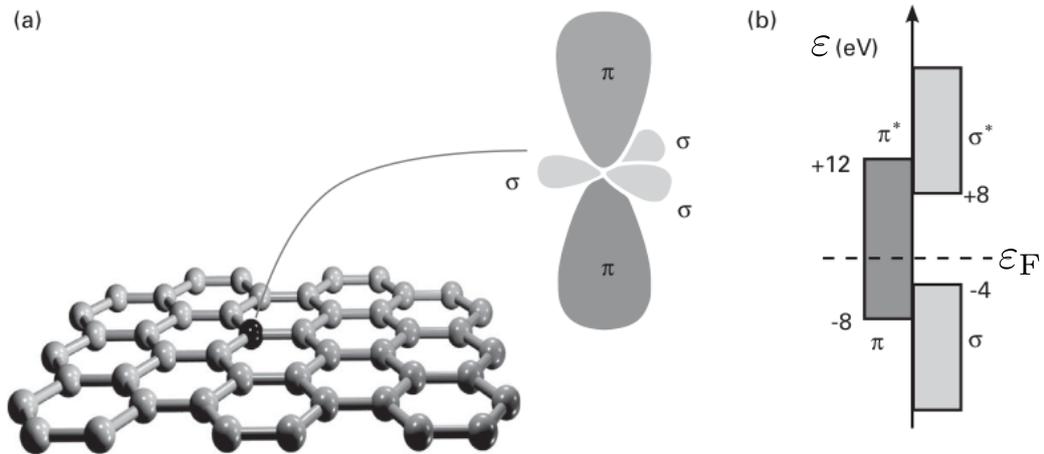
## 5.2. Marco teórico

### 5.2.1. Modelo tight-binding

#### 5.2.1.a. Grafeno

En una lámina de grafeno los átomos de carbono se organizan periódicamente en un arreglo hexagonal infinito tipo panal de abeja, tal como se muestra en la Fig. 5.1(a). Cada átomo de carbono presenta cuatro electrones en su capa de valencia, los cuales se distribuyen entre los orbitales  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$ ; siendo  $z$  la dirección perpendicular a la lámina. Los orbitales  $s$ ,  $p_x$  y  $p_y$  se hibridizan dando lugar a orbitales del tipo  $sp^2$  en el plano  $xy$ , los cuales interactúan con aquellos de los átomos vecinos formando enlaces representados por los orbitales moleculares  $\sigma$  (enlazantes) y  $\sigma^*$  (antienlazantes). Los enlaces  $\sigma$  son enlaces fuertemente covalentes que determinan la estabilidad energética y las propiedades elásticas del grafeno. Por otro lado, los orbitales  $p_z$  son perpendiculares a la lámina de grafeno, por lo que su solapamiento con los orbitales híbridos es nulo. Estos interactúan con los orbitales  $p_z$  vecinos solapándose lateralmente y dando lugar a los orbitales moleculares  $\pi$  (enlazante) y  $\pi^*$  (antienlazante) [ver Fig. 5.1(a)].

Tal como se aprecia en la Fig. 5.1(b), existe una amplia separación energética entre las bandas de los orbitales moleculares  $\sigma$  y  $\sigma^*$ , por lo que su contribución a las propiedades electrónicas comúnmente es despreciada. Las dos bandas  $\pi$  restantes se cruzan a la energía de Fermi del grafeno (no dopado) determinando así las bandas de conducción y de valencia, y describen completamente las excitaciones electrónicas de baja energía [211].



**Figura 5.1:** (a) Esquema de una lámina de grafeno donde se ilustran los tres orbitales  $\sigma$  y el orbital  $\pi$  perpendicular al plano. Además se puede apreciar la estructura hexagonal tipo panal de abejas que forman los átomos de carbono. b) Energías de los orbitales moleculares del grafeno. Notar la amplia separación ( $\sim 12$  eV) entre las bandas  $\sigma$  y la ubicación de las bandas  $\pi$  en la vecindad de la energía de Fermi  $\varepsilon_F$ . Figura adaptada de Ref. [211].

La red cristalina del grafeno puede ser descrita como una red de Bravais triangular con motivo tal como se muestra en la Fig. 5.2(a) [211]. Cada celda unidad (marcada por el área sombreada) presenta dos átomos inequivalentes, los cuales son denotados por  $A$  y  $B$  y representados por puntos negros y blancos en dicha figura, respectivamente. Los vectores base  $\mathbf{a}_1$  y  $\mathbf{a}_2$  están definidos por

$$\mathbf{a}_1 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{a}_2 = a \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (5.1)$$

siendo  $a = \sqrt{3}a_{CC}$  la constante de red para grafeno y  $a_{CC} = 0.142$  nm la distancia entre átomos de carbono vecinos. Cada sitio de un dado tipo ( $A$  o  $B$ ) está rodeado sólo por sitios del tipo opuesto, estando

la separación entre ellos dada por los vectores de desplazamiento

$$\mathbf{d}_1 = a_{CC}(1, 0), \quad \mathbf{d}_2 = a_{CC} \left( -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \mathbf{d}_3 = a_{CC} \left( -\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right). \quad (5.2)$$

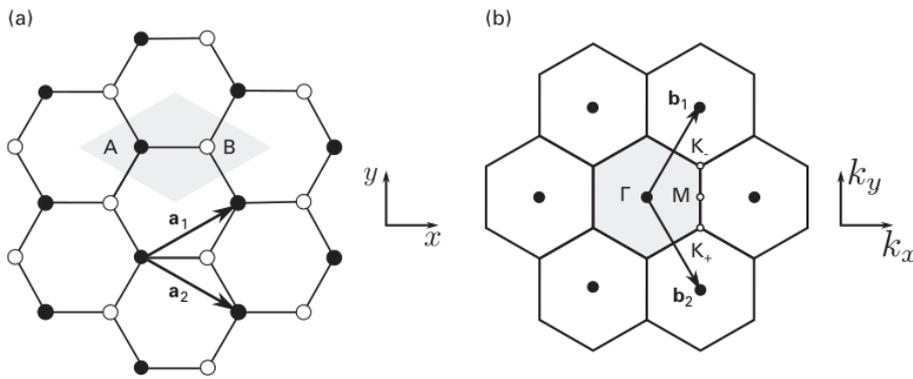
En la Fig. 5.2(b) se ilustran los vectores de la red recíproca,  $\mathbf{b}_1$  y  $\mathbf{b}_2$ , los cuales satisfacen la relación  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$  y vienen dados por

$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left( \frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a} \left( \frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right). \quad (5.3)$$

La primera zona de Brillouin [área sombreada en la Fig. 5.2(b)], construida como la celda de Wigner–Seitz de la red recíproca, toma forma hexagonal con seis vértices. Tal como sucedía con la red real, solo dos vértices son no equivalentes mientras que los otros están desplazados en vectores de la red recíproca. Estos puntos, que se denotan como  $\mathbf{K}_{\pm}$ , toman los valores

$$\mathbf{K}_+ = \frac{4\pi}{3a} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad \mathbf{K}_- = \frac{4\pi}{3a} \left( \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad (5.4)$$

y son de gran importancia para describir la relación de dispersión a bajas energías [211].



**Figura 5.2:** (a) Esquema de la red hexagonal del grafeno. Esta es una red triangular de Bravais con un motivo de dos átomos,  $A$  y  $B$ , representados por puntos negros y blancos, respectivamente). La celda unidad asociada a esta red está denotada por el área gris sombreada. (b) Esquema de la red recíproca del grafeno, donde el área gris sombreada representa la primera zona de Brillouin. En esta figura también están indicados los puntos de alta simetría  $\Gamma$  (correspondiente al centro de la primera zona de Brillouin),  $\mathbf{K}_{\pm}$  y  $\mathbf{M} = (2\pi/\sqrt{3}a)(1, 0)$ . Figura adaptada de Ref. [211].

Considerando energías cercanas a la energía de Fermi, la descripción de los electrones en grafeno puede ser llevada a cabo mediante un modelo tight-binding [211]. Tal como se mencionó previamente, dada la diferencia energética entre los orbitales moleculares  $\sigma$  y  $\pi$ , y a que la banda de los orbitales  $\pi$  es la que se encuentra a la energía de Fermi, solo tendremos en cuenta a los orbitales atómicos  $p_z$ . Así, tenemos el siguiente Hamiltoniano

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i - \sum_{\langle i,j \rangle} \left( t_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger + t_{ij}^* \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \right) \quad (5.5)$$

donde  $\varepsilon_i$  es la energía del sitio  $i$ ,  $\hat{c}_i^\dagger$  y  $\hat{c}_i$  son los operadores de creación y aniquilación en el orbital  $p_z$  del sitio  $i$ , y  $t_{ij}$  representa la amplitud de hopping entre el sitio  $i$  y el sitio  $j$ . Además, la suma  $\langle i, j \rangle$  está restringida a primeros vecinos. En ausencia de defectos y perturbaciones externas,  $\varepsilon_i$  puede ser tomado como cero mientras que la amplitud de hopping toma el valor  $t_{ij} = 2.66 \text{ eV} \equiv V_0$  [211].

En el caso de una red con invarianza traslacional (sus sitios tienen todos la misma energía y las distancias entre ellos se mantienen constantes), es posible aplicar el teorema de Bloch para obtener el Hamiltoniano de Bloch del sistema, cuyas autofunciones describen a las funciones de onda dentro de una celda

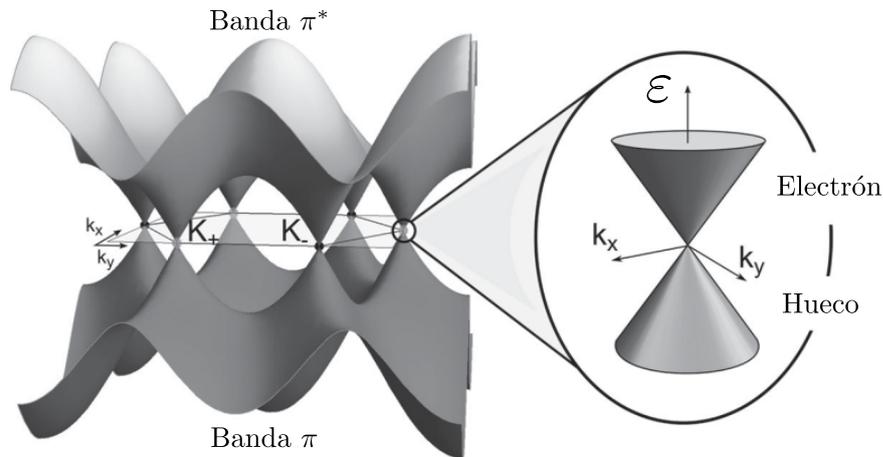
unidad. Este Hamiltoniano tiene la forma

$$\mathbf{H}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} E_A & S(\mathbf{k}) \\ S(\mathbf{k})^* & E_B \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

donde  $S(\mathbf{k}) = V_0 \sum_{j=1}^3 e^{-i\mathbf{d}_j \cdot \mathbf{k}}$  es la suma de las fases que adquiere la función de onda de Bloch al desplazarse a sus vecinos. Diagonalizar esta matriz permite obtener la relación de dispersión para el grafeno. Suponiendo que las energías de sitios  $E_A$  y  $E_B$  son idénticas (como sucedería en una muestra pura de grafeno), estas pueden ser tomadas como energía de referencia e iguales a cero. En consecuencia, la relación de dispersión viene dada por la expresión

$$\varepsilon(k_x, k_y) = \pm V_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_x a\right) \cos\left(\frac{1}{2} k_y a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{1}{2} k_y a\right)} \quad (5.7)$$

y es ilustrada en la Fig. 5.3. En ella se puede apreciar una estructura simétrica alrededor de  $\varepsilon = 0$  compuesta por dos bandas electrónicas, una positiva (banda de conducción, correspondiente al orbital  $\pi^*$ ) y otra negativa (banda de valencia, correspondiente al orbital  $\pi$ ). Ambas bandas se unen a energía cero en los dos puntos no equivalentes  $K_{\pm}$  de la zona de Brillouin y esta ausencia de un gap en la estructura electrónica del grafeno es la que le otorga su comportamiento metálico. Sin embargo, debido a que la superficie de Fermi asociada tiene dimensión cero, se define al grafeno como semimetal o semiconductor de gap nulo. Por último, vale resaltar que mientras no existan acoplamiento a segundos vecinos se preserva la simetría electrón-hueco, esto es, si existe un estado con energía  $\varepsilon(\mathbf{k})$ , existe también un estado con energía  $-\varepsilon(\mathbf{k})$ .



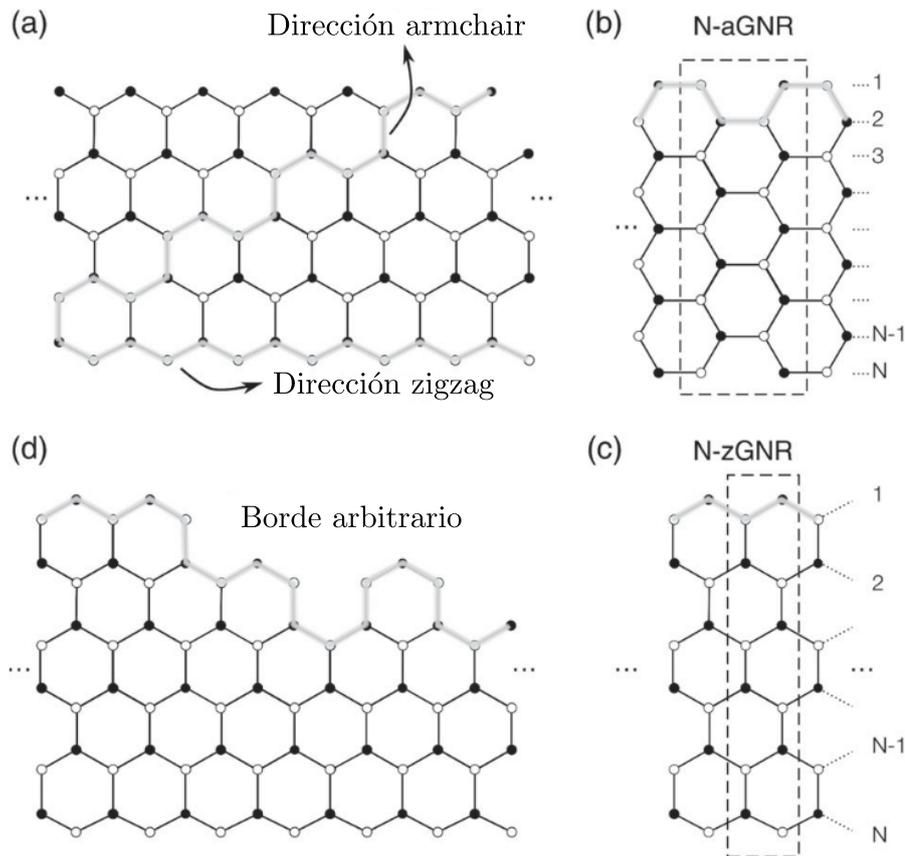
**Figura 5.3:** Estructura electrónica del grafeno [obtenida a partir del Hamiltoniano tight-binding dado por la Ec. (5.5)] donde se ilustran las bandas  $\pi$  y  $\pi^*$ . La relación de dispersión lineal cercana a los puntos  $K_+$  y  $K_-$  de la primera zona 2D de Brillouin da lugar a los “conos de Dirac”, como se muestra a la derecha. Figura adaptada de Ref. [211].

### 5.2.1.b. Nanocintas de grafeno

Las nanocintas de grafeno pueden ser obtenidas mediante diferentes métodos, tanto físicos como químicos. Una forma de obtenerlas es cortando una lámina de grafeno tal como se muestra en la Fig. 5.4(a). Si al realizar el corte se sigue una determinada dirección, son posibles dos tipos de borde típicos: el borde *armchair* [Fig. 5.4(b)] y el borde *zigzag* [Fig. 5.4(c)], existiendo una diferencia de  $30^\circ$  entre ellos. Estos tipos de nanocintas tienen propiedades electrónicas muy diferentes que surgen de sus contrastantes condiciones de contorno: notar que los átomos a lo largo de un borde zigzag provienen de la misma subred, mientras que en el caso *armchair* los átomos de dos subredes diferentes forman enlaces a lo largo de los bordes. Ambos tipos de cintas presentan simetría de invarianza traslacional en la dirección del eje de las mismas, lo

cual permite definir una nueva celda unidad formada por un segmento con el mismo ancho que la cinta (ver regiones marcadas en las Figs. 5.4(b) y 5.4(c) [211, 224].

Además de estos dos casos “ideales”, existen también formas más complejas que consisten en una combinación de tramos armchair y zigzag de diferentes extensiones, tal como se ilustra en la Fig. 5.4(d). Para clasificar a las cintas se utilizará la siguiente convención: Las NCGs con bordes armchair (zigzag) en ambos lados se clasifican por el número de líneas de dímeros (líneas en zigzag) a lo largo del ancho de la cinta. Además, se usará la notación  $N$ -aNCG ( $N$ -zNCG) para las NCGs armchair (zigzag) siendo  $N$  el número de líneas de dímero (líneas en zigzag) [211].



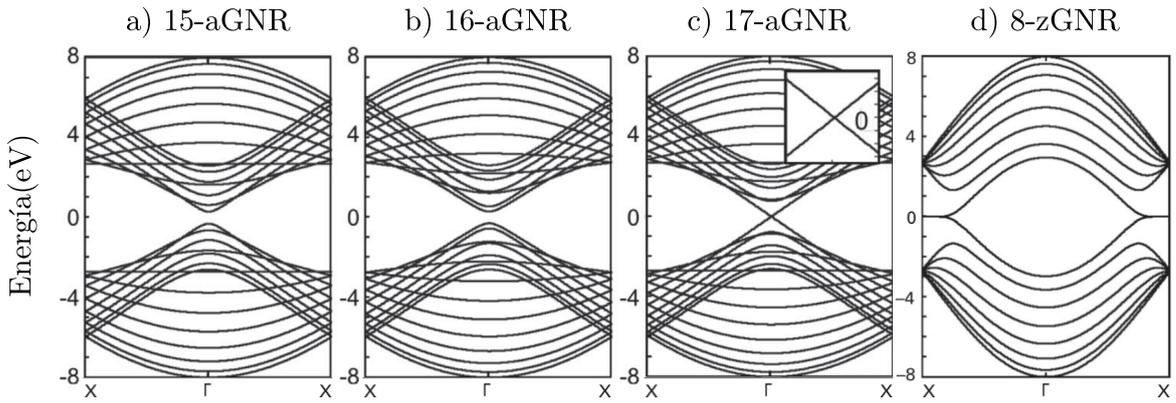
**Figura 5.4:** (a) Esquema de una lámina de grafeno donde se resaltan las direcciones armchair y zigzag. (b) y (c) Cintas de grafeno de borde armchair y zigzag, respectivamente. En ambos casos se resaltan las celdas unidad correspondientes. (d) Cinta de grafeno de borde arbitrario formado por tramos armchair y zigzag. Figura adaptada de Ref. [211].

De manera análoga al caso de una lámina de grafeno, es posible plantear un Hamiltoniano tight-binding para una aNCG, diagonalizarlo, y obtener la estructura de bandas del sistema. Siguiendo este procedimiento, es posible demostrar que los vértices de los conos de Dirac del grafeno (localizados en los puntos  $K_{\pm}$ ) colapsan en un único valor de  $k$ :  $k = 0$ . Esto se puede apreciar en las Figs. 5.5(a), 5.5(b) y 5.5(c), para cintas de diferentes anchos. Notar que, de acuerdo a estos resultados, algunas aNCG exhiben un comportamiento semiconductor, mientras que otras son metálicas. Un cálculo analítico de los autovalores del Hamiltoniano tight-binding para  $k = 0$  permite demostrar que el gap energético ( $\Delta_N$ ) es dependiente del ancho de la cinta [225]. En particular, se tiene que  $\Delta_N = 0$  cuando  $N = 3\ell + 2$ , siendo  $\ell$  un número entero. En otras palabras, el modelo tight-binding predice que la conductividad de las  $N$ -aNCGs es periódica, siendo las mismas metálicas para cada  $N = 3\ell + 2$  ( $\ell$  entero), y semiconductoras en caso contrario [211, 224].

La estructura de bandas de las zNCGs puede ser obtenida siguiendo el método antes descrito para aNCGs. Como resultado se obtiene que, a diferencia del caso anterior, las zNCGs conservan el carácter semimetálico del grafeno independientemente del ancho de las misma. Además, ambos conos de Dirac

se mantienen, localizándose en valores opuestos de  $k$ . Este comportamiento es ilustrado en la Fig. 5.5(d), donde esto se observa alrededor de  $k = \pm 2\pi/3a$ . Otra característica destacada es la formación de un pico pronunciado en la densidad de estados para  $\varepsilon = 0$ , el cual resulta de la formación de bandas parcialmente planas y degeneradas con energía cero (entre los puntos de Dirac y el borde de la zona de Brillouin ( $2\pi/3a \leq |k| \leq \pi/a$ ), y que representa las bandas de mayor valencia y menor conducción [211].

De acuerdo a cálculos de primeros principios de estructura electrónica, estos estados de energía cero están principalmente confinados a lo largo de los bordes de la cinta, y progresivamente se extienden a través de la dimensión lateral de la misma. La presencia de estos estados de borde electrónicos altamente confinados ha sido confirmada mediante microscopía y espectroscopía de efecto túnel [211]. Los mismos poseen una “protección topológica” que los hace robustos frente a diferentes tipos de perturbaciones como vacancias o ruido tipo Anderson [211, 226].



**Figura 5.5:** Estructuras de bandas de cuatro nanocintas de grafeno con diferentes bordes y anchos: (a) 15-aNCG, (b) 16-aNCG, (c) 17-aNCG y (d) 8-zNCG. Estas fueron calculadas partiendo de un Hamiltoniano tipo tight-binding con amplitud de hopping constante entre primeros vecinos. Figura adaptada de Ref. [211].

### 5.2.2. Corriente de bombeo

El objetivo de esta sección es proponer una expresión que nos permita calcular el valor máximo de la corriente de bombeo sobre el reservorio  $r$ ,  $I_{r,k,\max}^{(1)} \equiv \max[I_{r,k}^{(1)}(t)]$ , a lo largo de un período para un dado modo normal  $k$  de vibración (de baja frecuencia) de una NCG<sup>1</sup>. Esta corriente de bombeo, ya tratada en el marco de sistemas fuertemente interactuantes (Caps. 2 y 3), es la que surge como consecuencia de la variación de algunos parámetros del sistema sin necesidad de que haya una diferencia de potencial aplicada (o bien, esta es despreciable). Puesto que nuestro interés radica en vibraciones de origen térmico, es necesario resaltar que, en este contexto, las corrientes de bombeo asociadas se promedian a cero en un período. Sin embargo, estas corrientes inducidas por vibraciones pueden contribuir de forma instantánea a la corriente total y, en consecuencia, al ruido en la misma. Debido a esto, estaremos hablando del valor máximo “instantáneo” de la corriente de bombeo.

En primer lugar, para estimar  $I_{r,k,\max}^{(1)}$ , trabajaremos bajo una aproximación de límite perturbativo en el que los parámetros del sistema se mueven poco de su posición original  $\mathbf{q}_0$ . Consecuentemente, podemos aproximar a  $I_r^{(1)}(t)$  como

$$I_r^{(1)}(t) = e \frac{dn_r(t)}{dt} = e \sum_k \frac{dn_r(\mathbf{q})}{dq_k} \dot{q}_k(t) \approx e \sum_k \left( \frac{dn_r}{dq_k} \right)_{\mathbf{q}_0} \dot{q}_k(t) \quad (5.8)$$

donde  $q_k$  (elemento del vector  $\mathbf{q}$ ) representa un modo normal  $k$  cualquiera, y la cantidad  $dn_r/dq_k$  es la emisividad (tal como se definió en la Sec. 1.2.2) debida a ese modo normal. Esta expresión manifiesta

<sup>1</sup>Recordamos que el superíndice (1) está asociado a la respuesta electrónica retardada a primer orden en la variación de los parámetros del sistema.

entonces cuántas partículas se están bombeando al contacto  $r$  dado que el modo normal  $q_k$  está variando. Como en la aproximación utilizada las emisividades no dependen del tiempo, entonces el valor máximo de la corriente de bombeo por ciclo y por grado de libertad es simplemente

$$I_{r,k,\max}^{(1)} \equiv \max \left[ e \left( \frac{dn_r}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, q_0} \dot{q}_k(t) \right] = \left| e \left( \frac{dn_r}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, q_0} \dot{q}_{k,\max} \right|, \quad (5.9)$$

siendo  $\dot{q}_{k,\max}$  el valor máximo de  $\dot{q}_k$ . Estas emisividades pueden ser escritas en términos de las matrices de scattering del sistema como [59]

$$\left( \frac{dn_r}{dq_k} \right)_{q_0} = \int \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \sum_{\beta} \sum_{\alpha \in r} \frac{1}{2\pi} \text{Im} \left[ \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial q_k} S_{\alpha\beta}^* \right]_{q_0} d\epsilon \quad (5.10)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son índices de canales, y exigimos que  $\alpha \in r$  ya que deseamos calcular la emisividad en el contacto  $r$  para luego determinar la corriente de bombeo asociada  $I_r^{(1)}$ . Para llegar a esta expresión asumimos que no hay diferencia de temperatura ni de potencial químico entre los contactos, por lo que hay una sola función de Fermi ( $f_L = f_R$ ). Si adicionalmente tomamos el límite de bajas temperaturas, la Ec. (5.10) se reduce a

$$\left( \frac{dn_r}{dq_k} \right)_{q_0} \rightarrow \left( \frac{dn_r}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, q_0} \equiv \sum_{\beta} \sum_{\alpha \in r} \frac{1}{2\pi} \text{Im} \left[ \frac{\partial S_{\alpha\beta}}{\partial q_k} S_{\alpha\beta}^* \right]_{\varepsilon_F, q_0}. \quad (5.11)$$

Es interesante notar que para que se cumpla la igualdad de arriba aún a temperaturas finitas, simplemente basta con que el lado derecho de la Ec. (5.11) dependa linealmente de la energía alrededor de  $\varepsilon_F$ .

En las secciones siguientes se propondrán modelos específicos para el cálculo tanto de las emisividades como de la velocidad máxima  $\dot{q}_{k,\max}$ .

### 5.2.3. Modelo de membrana rectangular

Para poder llegar a una expresión para la cantidad  $\dot{q}_{k,\max}$  es necesario especificar un modelo físico que determine la forma en que los parámetros del sistema de estudio van a variar. En el caso de las nanocintas de grafeno, vamos a considerar el escenario en que las energías de sitio de los átomos de carbono involucrados dependen de cómo la nanocinta se mueva, es decir, de los modos normales excitados. Teniendo esto en cuenta, vamos a suponer que la nanocinta a estudiar es lo suficientemente grande como para poder aproximar sus modos normales de vibración transversales por aquellos de una membrana rectangular (límite del continuo para modos acústicos de baja frecuencia). Asumimos además que esta membrana se encuentra en el plano  $xy$ , siendo  $z(x, y, t)$  una función que describe el desplazamiento de la misma respecto a dicho plano. En consecuencia, la ecuación que rige el movimiento transversal de la membrana es (ver Ap. I para más detalles)

$$z(x, y, t) = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sin \left( \frac{n_x \pi}{L_x} x \right) \cos \left( \frac{n_y \pi}{L_y} y \right) [A_{n_x, n_y} \cos(\omega_{n_x, n_y} t) + B_{n_x, n_y} \sin(\omega_{n_x, n_y} t)] \quad (5.12)$$

donde

$$\omega_{n_x, n_y} = v \sqrt{\left( \frac{n_x \pi}{L_x} \right)^2 + \left( \frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2} \quad (5.13)$$

son las frecuencias de los modos normales, y  $v$  es la velocidad del sonido en grafeno. Dado que nos interesan los efectos de las vibraciones de la nanocinta sobre la corriente de bombeo, entonces podemos hacer la siguiente asignación para el parámetro  $q_k$  de la Ec. (5.8)

$$q_k(t) \rightarrow q_{n_x, n_y}(t) = A_{n_x, n_y} \cos(\omega_{n_x, n_y} t) + B_{n_x, n_y} \sin(\omega_{n_x, n_y} t) \equiv A_k \cos(\omega_k t + \phi_k), \quad (5.14)$$

donde en el último paso transformamos la expresión oscilatoria mediante argumentos trigonométricos y juntamos los índices  $n_x$  y  $n_y$  en un único índice  $k$ .

Debido a la aproximación de límite perturbativo tomada anteriormente [Ec. (5.8)], la dependencia temporal solo entra en los parámetros  $q_k$  y no en las matrices de scattering. En consecuencia, es posible plantear

$$\dot{q}_k(t) = -A_k \omega_k \sin(\omega_k t + \phi_k) \quad (5.15)$$

y entonces

$$\dot{q}_{k,\max} = A_k \omega_k. \quad (5.16)$$

Para el caso de excitaciones térmicas de los parámetros  $q_k$ , es posible hallar una expresión para estimar  $A_k$  mediante el teorema de equipartición de la energía. Para ello pensamos que  $q(t)$  viene de resolver la ecuación diferencial

$$\ddot{q}_k = -\omega_k^2 q_k \quad (5.17)$$

donde la fuerza y potencial asociados son

$$F = -m_k \omega_k^2 q_k \quad \Rightarrow \quad V = \frac{1}{2} m_k \omega_k^2 q_k^2. \quad (5.18)$$

Luego, la energía asociada a cada modo puede ser escrita como

$$E_k = m_C \left( \frac{1}{2} \dot{q}_k^2 + \frac{1}{2} \omega_k^2 q_k^2 \right) = \frac{1}{2} m_C A_k^2 \omega_k^2 \quad (5.19)$$

donde  $m_C$  es la masa de un átomo de carbono. Ahora, dado que el teorema de equipartición de la energía nos dice que cada grado de libertad contribuye con una energía  $\frac{1}{2} k_B T$ , y dado que se tienen dos grados de libertad para cada modo  $k$ , se llega a que

$$k_B T = \frac{1}{2} m_C A_k^2 \omega_k^2 \quad \Rightarrow \quad A_k = \frac{1}{\omega_k} \sqrt{\frac{2k_B T}{m_C}}. \quad (5.20)$$

Es importante destacar que el formalismo utilizado para describir la corriente de bombeo aplicado al sistema de estudio asume que el grado de libertad vibracional se comporta clásicamente. Esto resulta válido siempre y cuando se cumpla  $\hbar \omega_k \ll k_B T$ , condición que en nuestro modelo es satisfecha ya que estamos pensando en los modos de menor frecuencia de una rama acústica. Particularmente, para tamaños de membranas del orden de una micra, tomando  $v = 12.9$  km/s [227], estimamos  $\hbar \omega_{(1,0)}/k_B T \sim 1$  K. En este sentido, la aplicación del principio de equipartición no entra en contradicción con la suposición de bajas temperaturas utilizado en la Ec. (5.11).

Retomando la ecuación para el valor máximo de la corriente de bombeo [Ec. (5.9)] y reemplazando las expresiones obtenidas para  $\dot{q}_{k,\max}$  y  $A_k$ , llegamos a

$$I_{r,k,\max}^{(1)} = \left| e \sqrt{\frac{2k_B T}{m_C}} \left( \frac{dn_r}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, q_0} \right|. \quad (5.21)$$

En la próxima sección propondremos un modelo adicional para poder calcular el valor de las emisividades y así llegar a una expresión definitiva para el valor máximo de la corriente de bombeo.

#### 5.2.4. Modelo de placas paralelas

Tras determinar una expresión para las velocidades  $\dot{q}_{k,\max}$  (y también para las amplitudes  $A_k$ ), queda pendiente obtener expresiones para las emisividades  $(dn_r/dq_k)_{\varepsilon_F, q_0}$ . Para lograr esto planteamos un modelo de placas paralelas en el que la NCG se encuentra suspendida a una distancia  $d_0$  sobre una placa metálica que actúa como un capacitor y que acumula una energía  $E$ . Bajo la suposición de régimen lineal

(esto es, para desplazamientos pequeños en  $z$ ), los elementos diagonales del Hamiltoniano del sistema pueden ser escritos como

$$H_{ii} = E_0 + \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) [z_i(x_i, y_i, t) - z_i(x_i, y_i, 0)] \equiv E_0 + \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) \delta z_i(x_i, y_i, t) \quad (5.22)$$

donde asumimos que el factor  $(\partial E/\partial z)$  es igual para todos los sitios del sistema. Tomando el límite de tamaños grandes para la NCG, en el que nuestro modelo debe comportarse como un capacitor clásico de placas paralelas, se puede demostrar que este factor debe satisfacer la relación

$$\left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) = -\epsilon_0 \frac{A_{\text{site}} V^2}{d_0^2}, \quad (5.23)$$

donde  $A_{\text{site}}$  es el área asociada a cada sitio individual y  $V$  es la diferencia potencial entre la membrana y el capacitor (voltaje de compuerta). Detalles sobre el cálculo de este factor pueden ser consultados en el Ap. J.

Para el caso de los elementos extra-diagonales solo consideraremos acoples entre primeros vecinos de la forma [228]

$$H_{ij} = -V_0 e^{-b(|r_i - r_j|/a - 1)}. \quad (5.24)$$

Aquí, la distancia  $|r_i - r_j|$  es una cantidad que depende de los modos que estén siendo excitados y puede ser expresada como

$$|r_i - r_j|(\mathbf{q}) = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + [\delta z_i(\mathbf{q}) - \delta z_j(\mathbf{q})]^2} = \sqrt{\left( \frac{a}{\sqrt{3}} \right)^2 + [\delta z_i(\mathbf{q}) - \delta z_j(\mathbf{q})]^2}. \quad (5.25)$$

Nos quedaremos con el orden lineal en la distancia entre átomos de carbono dado que (i) la longitud de onda asociada a los modos considerados es mucho mayor que  $a_{\text{CC}}$ , y (ii) las amplitudes  $A_k$  están dentro del límite de pequeñas oscilaciones (lo que permite la expansión en modos normales), luego

$$H_{ij} \approx -V_0 + bV_0 \left[ \frac{\delta z_i(\mathbf{q}) - \delta z_j(\mathbf{q})}{2a_{\text{CC}}} \right]^2. \quad (5.26)$$

El Hamiltoniano del sistema puede entonces ser dividido en dos partes: una representando las variaciones en las energías de sitio del sistema ( $\mathbf{H}^{(E)}$ ) y otra conteniendo solo los efectos de la variación de los hoppings entre sitios vecinos ( $\mathbf{H}^{(V)}$ ). Así,

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{(E)} + \mathbf{H}^{(V)} \quad (5.27)$$

donde

$$H_{ij}^{(E)} = \begin{cases} E_0 + \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) \delta z_i(x_i, y_i, t) & , \quad i = j \\ 0 & , \quad i \neq j \end{cases} \quad (5.28)$$

$$H_{ij}^{(V)} = \begin{cases} 0 & , \quad i = j \\ -V_0 + bV_0 \left[ \frac{\delta z_i(\mathbf{q}) - \delta z_j(\mathbf{q})}{2a_{\text{CC}}} \right]^2 & , \quad i \neq j \end{cases} \quad (5.29)$$

Recordando la Ec. (5.8), vemos que es necesario computar derivadas respecto a los parámetros  $q_k$ . En el caso del Hamiltoniano previo se tiene que

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial q_k} = \frac{\partial \mathbf{H}^{(E)}}{\partial q_k} + \frac{\partial \mathbf{H}^{(V)}}{\partial q_k}. \quad (5.30)$$

Utilizando la fórmula de Fisher-Lee [recordar Ec. (1.22)] en forma matricial [221] podemos probar que las matrices de scattering se pueden descomponer de la misma forma al tener que derivar respecto a  $q_k$  (ver Ap. K), esto es

$$\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial q_k} = \frac{\partial \mathbf{S}^{(E)}}{\partial q_k} + \frac{\partial \mathbf{S}^{(V)}}{\partial q_k}. \quad (5.31)$$

Usando estos resultados y notando que  $S^{(E)}(\mathbf{q}_0) = S^{(V)}(\mathbf{q}_0) = S(\mathbf{q}_0)$ , las emisividades en el límite  $T \rightarrow 0$  toman la forma

$$\begin{aligned} \left( \frac{dn_r}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0} &= \sum_{\beta} \sum_{\alpha \in r} \frac{1}{2\pi} \text{Im} \left[ \frac{\partial S_{\alpha\beta}^{(E)}}{\partial q_k} S_{\alpha\beta}^* + \frac{\partial S_{\alpha\beta}^{(V)}}{\partial q_k} S_{\alpha\beta}^* \right]_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0} \\ &= \left( \frac{dn_r^{(E)}}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0} + \left( \frac{dn_r^{(V)}}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0}. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Reemplazando lo anterior en la Ec. (5.21) para  $I_{r,k,\max}^{(1)}$  podemos escribir al valor máximo instantáneo de la corriente de bombeo como

$$I_{r,k,\max}^{(1)} = \left| e \sqrt{\frac{2k_B T}{m_C}} \left[ \left( \frac{dn_r^{(E)}}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0} + \left( \frac{dn_r^{(V)}}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0} \right] \right|. \quad (5.33)$$

Para simplificar el cálculo de estas cantidades, extraemos de las emisividades cualquier parámetro que tenga que ver con las características físicas del sistema de estudio o del experimento. Con esto en mente, definimos las siguientes emisividades “escaladas”

$$\left( \frac{d\tilde{n}_r^{(E)}}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0} \equiv \left( -\epsilon_0 \frac{A_{\text{site}} V^2}{d_0^2} \right)^{-1} \left( \frac{dn_r^{(E)}}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0} \quad (5.34)$$

$$\left( \frac{d\tilde{n}_r^{(V)}}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0} \equiv -\frac{a_{CC}}{bV_0} \left( \frac{dn_r^{(V)}}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0} \quad (5.35)$$

las cuales no dependen de parámetros físicos del sistema o del experimento. Las mismas tienen unidades de energía recíproca y serán calculadas numéricamente mediante el paquete Kwant de Python (ver Sec. 5.3). Finalmente, con estas nuevas emisividades escribimos a  $I_{r,k,\max}^{(1)}$  como

$$I_{r,k,\max}^{(1)} = \left| e \sqrt{\frac{2k_B T}{m_C}} \left[ -\epsilon_0 \frac{A_{\text{site}} V^2}{d_0^2} \left( \frac{d\tilde{n}_r^{(E)}}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0} - \frac{a_{CC}}{bV_0} \left( \frac{d\tilde{n}_r^{(V)}}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0} \right] \right| \quad (5.36)$$

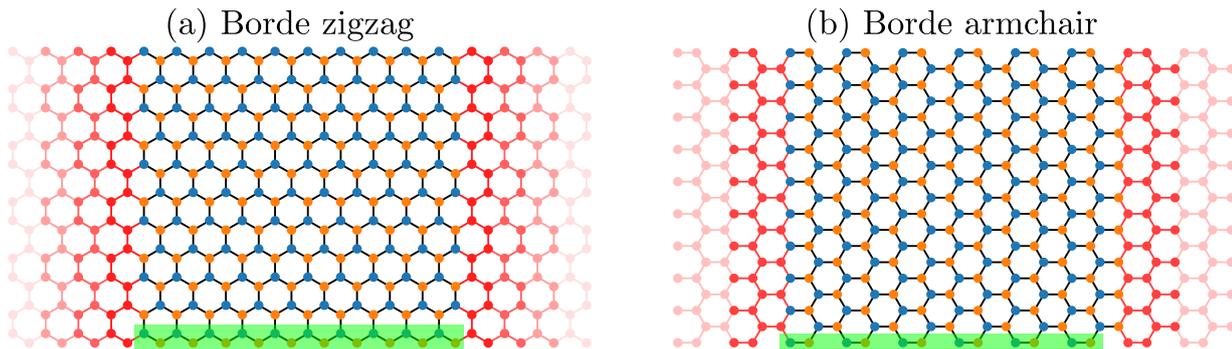
### 5.2.5. Cálculos numéricos: paquete Kwant

Las nanocintas de grafeno son el sistema central de este capítulo y sobre ellas se calcularán diferentes observables a lo largo de las secciones siguientes. Debido a la complejidad inherente al trabajar con modelos tight-binding para sistemas de gran tamaño, se adoptó un enfoque numérico para la realización de los cálculos necesarios. En particular, se utilizó el paquete Kwant del lenguaje de programación Python. Este paquete fue desarrollado para cálculos numéricos de transporte cuántico de sistemas físicos de cualquier dimensionalidad y geometría que puedan describirse mediante un modelo tight-binding. Así, a partir de los Hamiltonianos tight-binding pertinentes, Kwant permite el cálculo de propiedades de transporte (como conductancia, ruido, matriz de scattering, entre otras), relaciones de dispersión, funciones de onda, funciones de Green, etc. Para ello, el solucionador predeterminado de Kwant adopta un enfoque matricial mediante la utilización de la teoría de matrices de scattering (la cual posee una estructura más simple que aquella de las funciones de Green de no equilibrio). De esta manera, la conductancia y otras propiedades de transporte pueden ser determinadas tras resolver el problema correspondiente de dispersión de partículas en un sistema finito acoplado a contactos infinitos. Para más detalles sobre el funcionamiento de este paquete, ver Ref. [222].

### 5.3. Resultados

Mediante la realización de diferentes cálculos numéricos, en esta sección daremos una estimación realista del valor máximo de la corriente de bombeo inducida por vibraciones en una NCG teniendo en cuenta parámetros físicos específicos extraídos de experimentos. Para llevar a cabo esta tarea, utilizaremos la teoría y los modelos presentados previamente, combinándolos con las herramientas numéricas provistas por el paquete Kwant [222]. Dado que siempre estaremos hablando del valor máximo de la corriente de bombeo, por simplicidad de aquí en adelante omitiremos el subíndice “max” en la expresión  $I_{r,k,\max}^{(1)}$ .

La resolución del interrogante previo implica simular un problema de transporte electrónico, dentro de una aproximación tight-binding a primeros vecinos, de una NCG (con borde armchair o zigzag) de largo infinito. Sobre esta nanocinta se define una zona central finita (que representa al sistema de estudio, es decir, la región que va a vibrar), y dos contactos infinitos e idénticos que se acoplan a la zona central por izquierda (contacto  $L$ ) y por derecha (contacto  $R$ ). En la Fig. 5.6 se muestra un esquema representativo de la configuración previa tanto para una zNCG como para una aNCG. En las simulaciones utilizamos los parámetros característicos del grafeno (discutidos en la Sec. 5.2.1.a) para la construcción de las nanocintas y fijamos las energías de sitio de los contactos en  $E_0 = 0$ . Para los demás parámetros necesarios se realizaron exploraciones con el fin de estudiar sus efectos sobre la corriente de bombeo. Estos parámetros son: el modo normal excitado (dado por los enteros  $n_x$  y  $n_y$ ), el tamaño de las cintas (largo  $L_x$  y ancho  $L_y$ ), y la energía de Fermi ( $\varepsilon_F$ ).



**Figura 5.6:** (a) Esquema de una nanocinta de grafeno con bordes zigzag (sitios de color azul y naranja) conectada a dos contactos infinitos por izquierda y por derecha (sitios en rojo). En color verde se resalta cómo los átomos de la nanocinta son elegidos para conformar una fila (esto será necesario en la Sec. 5.3.3). (b) Igual que en (a) pero teniendo en cuenta una nanocinta de grafeno con bordes armchair. Estos gráficos fueron generados a través del paquete Kwant y representan las configuraciones finales de los sistemas de estudio antes de realizar los cálculos de transporte electrónico necesarios.

Tras definir de esta forma al sistema de estudio, la corriente de bombeo debida a las vibraciones puede ser determinada combinando las Ecs. (5.11) y (5.36). Sin embargo, en el Ap. K demostramos que la contribución a la corriente de bombeo debida a las variaciones de hoppings entre átomos vecinos puede ser despreciada dentro del límite perturbativo (oscilaciones pequeñas)<sup>2</sup> De esta manera, el cálculo de  $I_{r,k}^{(1)}$  se reduce a simplemente computar la contribución debida a la variación de las energías de sitio, es decir,

$$I_{r,k}^{(1)} = \left| -e \sqrt{\frac{2k_B T}{m_C}} \epsilon_0 \frac{A_{\text{site}} V^2}{d_0^2} \left( \frac{d\tilde{n}_r^{(E)}}{dq_k} \right)_{\varepsilon_F, \mathbf{q}_0} \right|. \quad (5.37)$$

<sup>2</sup>En esencia, esto proviene del hecho de que existe una dependencia cuadrática con las variaciones de los hoppings, mientras que con las variaciones de las energías de sitio esta dependencia es lineal.

### 5.3.1. Dependencia con los modos de vibración

En base a lo discutido previamente respecto al cálculo de corrientes de bombeo inducidas por variaciones en las energías de sitio, nos proponemos buscar las combinaciones de modos  $n_x$  y  $n_y$  que más corriente generan. Para lograr esto, calculamos numéricamente la emisividad  $(d\tilde{n}_r^{(E)}/dq_k)_{\varepsilon_F, q_0}$  en la Ec. (5.37) mediante el paquete Kwant, haciendo un barrido en  $n_x$  (en el rango  $[1, 10]$ ) y  $n_y$  (en el rango  $[0, 9]$ ) y teniendo en cuenta tanto bordes zigzag como bordes armchair. Los demás factores en dicha ecuación solo serán tenidos en cuenta más adelante cuando tomemos valores característicos de experimentos con NCGs (ver Sec. 5.3.4). De este modo, en realidad estaremos calculando valores máximos de corrientes de bombeo en unidades arbitrarias que luego pueden ser convertidas a amperios multiplicando los resultados obtenidos por los factores correspondientes.

Antes de calcular las emisividades escaleadas, es necesario fijar valores para el largo  $L_x$  y el ancho  $L_y$  de la NCG. Para los cálculos consideramos una membrana cuadrada de lados  $L_x = L_y = 449 a \sim 0.1 \mu\text{m}$ , valor que asegura que la aNCG sea metálica al igual que la zNCG correspondiente (ver Sec. 5.2.1.b) y que el sistema sea lo suficientemente grande como para validar el modelo de membrana rectangular (Sec. 5.2.3). Con respecto a la energía de Fermi, se tomó el valor  $\varepsilon_F = 0.1 \text{ eV}$ , el cual asegura que estemos trabajando lejos de estados de borde para el caso zigzag, los cuales pueden ocasionar que la corriente de bombeo diverja (ver Sec. 5.3.3). Además, de aquí en adelante siempre tomaremos  $r = L$ , lo que significa que estamos calculando la corriente desde el contacto izquierdo al contacto derecho.

La dependencia de  $I_{L,k}^{(1)}$  con los modos normales excitados queda ilustrada en la Fig. 5.7(a) para bordes armchair y en la Fig. 5.7(b) para bordes zigzag. A primera vista es evidente, en ambos casos, una relación entre la simetría de los modos normales de la nanocinta y la corriente de bombeo: Si  $n_x$  es par o si  $n_y$  es impar, la contribución es prácticamente nula. Este comportamiento puede ser explicado analizando la contribución de cada átomo  $l$  a la emisividad total de un modo  $k$ , esto es

$$\left(\frac{d\tilde{n}_r}{dq_k}\right) = \sum_l \left(\frac{d\tilde{n}_r}{dz_l}\right) \frac{\partial z_l}{\partial q_k}, \quad (5.38)$$

donde  $(d\tilde{n}_r/dz_l)$  es la emisividad dada por mover solamente el átomo  $l$ . Si ahora asumimos que el sistema es infinito y que todos los átomos son equivalentes, en el sentido que su variación afecta de igual manera a la matriz de scattering, podemos escribir

$$\left(\frac{d\tilde{n}_r}{dq_k}\right) \approx \left(\frac{d\tilde{n}_r}{dz_l}\right) \sum_l \frac{\partial z_l}{\partial q_k}. \quad (5.39)$$

Luego, en base a esta suposición, vemos que es la variación en la posición de cada átomo la que termina dictaminando el signo de la contribución. Así, para aquellas vibraciones donde  $n_x$  es par o  $n_y$  es impar, cualquier contribución a la corriente de bombeo es cancelada por una contribución de signo opuesto. Es importante notar que aun si la aproximación anterior no es del todo válida (por ejemplo, por el tamaño finito del sistema), se puede esperar igual en ciertos casos que el valor máximo de la corriente de bombeo sea nula. Esto se da cuando el sistema presenta una simetría de reflexión con respecto a una línea que corta a la nanocinta por la mitad. En ese caso, para cualquier par de sitios  $i$  y  $j$  en posiciones especulares respecto a una línea paralela (o perpendicular) a la dirección de transporte, las emisividades por átomo son iguales

$$\left(\frac{d\tilde{n}_r}{dz_i}\right) = \left(\frac{d\tilde{n}_r}{dz_j}\right). \quad (5.40)$$

Dado que para  $n_y$  impares ( $n_x$  pares) se cumple

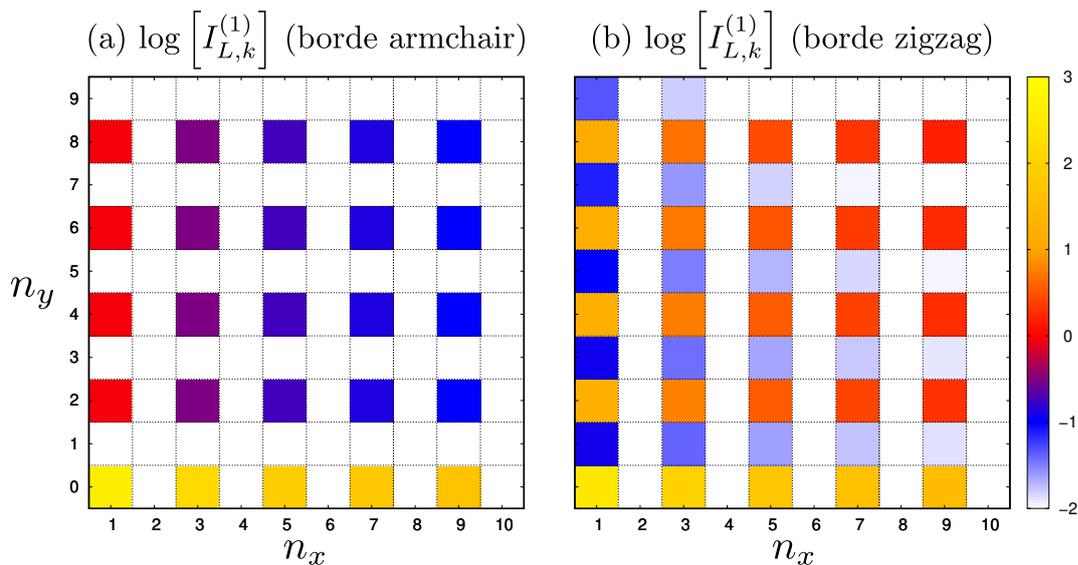
$$\frac{\partial z_i}{\partial q_k} = -\frac{\partial z_j}{\partial q_k}, \quad (5.41)$$

queda claro que  $I_{L,k}^{(1)}$  es cero.

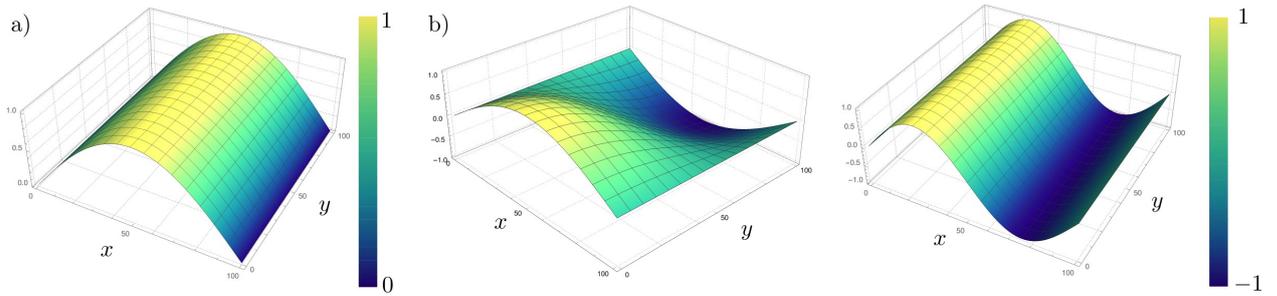
Como se puede apreciar en la Fig. 5.7, los argumentos anteriores se cumplen bastante bien para  $n_x$  pares en ambos tipos de cintas. Esto es razonable teniendo en cuenta que el sistema es infinito en la dirección  $x$ . De esta manera, la corriente de bombeo es estrictamente cero para  $n_x$  par cuando las posiciones de los átomos equivalentes coinciden exactamente con una reflexión respecto a una línea perpendicular a la dirección de transporte que corta al sistema a la mitad. Las desviaciones de esto son muy pequeñas respecto al largo de la cinta y por ello las corrientes de bombeo son despreciables. Con respecto a la dirección  $y$ , se tiene que el sistema es finito y, además, para cintas con bordes zigzag no hay una simetría de reflexión a lo largo de esta dirección, ver Fig. 5.6(a), motivo por el cual se pueden apreciar desviaciones de lo esperado para  $n_y$  impares. Las cintas con bordes armchair, en cambio, si presentan una simetría de reflexión a lo largo del eje  $y$ , ver Fig. 5.6(b), por lo que es esperable que las corrientes de bombeo sean exactamente cero para  $n_y$  impares.

Adicionalmente, pudimos verificar que el mismo tipo de comportamiento mostrado en la Fig. 5.6 también se repite para otros tamaños de la nanocinta (siempre y cuando esta no sea muy pequeña) y para diferentes valores de la energía de Fermi (mientras esta no esté muy cerca del punto de Dirac:  $\varepsilon_F = 0$ ). Otra característica que se mantiene al ir aumentando el tamaño del sistema y al excitar todos los modos con la misma energía, es que los modos más bajos son los que relativamente más contribuyen a la corriente de bombeo. En particular, siempre se obtuvo como resultado que el modo que genera la mayor corriente de bombeo máxima es aquel con  $n_x = 1$  y  $n_y = 0$ . Esto es razonable ya que para este modo, el movimiento de todos los sitios contribuye con el mismo signo a la corriente de bombeo y no hay cancelaciones. Para apreciar mejor esto, en la Fig. 5.8(a) mostramos la forma de este modo, mientras que en la Fig. 5.8(b) exhibimos algunos modos normales de oscilación de la membrana que ejemplifican los casos de contribución casi nula descritos anteriormente.

Dado que nos interesa estudiar escenarios en los que la corriente  $I_{r,k}^{(1)}$  puede llegar a tener efectos significativos y, en base a los resultados previos, de aquí en adelante trabajaremos solamente con el modo con  $n_x = 1$  y  $n_y = 0$  (y que denotaremos por  $k = (1, 0)$ ).



**Figura 5.7:** Logaritmo del valor máximo de la corriente de bombeo,  $I_{L,k}^{(1)}$ , como función de  $n_x$  y  $n_y$  para nanocintas de tamaño  $L_x = L_y = 449a$  y a una energía de Fermi  $\varepsilon_F = 0.1$  eV. (a) Nanocinta con borde armchair. Aquí el modo con  $n_x = 1$  y  $n_y = 0$  es el que provee el valor más grande de corriente de bombeo máxima, siendo este valor  $I_{L,k}^{(1)} = 416.87$  u.a.. (b) Nanocinta con borde zigzag. El valor más grande de  $I_{L,k}^{(1)}$  se obtiene nuevamente para el par  $n_x = 1$  y  $n_y = 0$ , y es igual a  $I_{L,k}^{(1)} = 291.46$  u.a..



**Figura 5.8:** Esquemas de modos normales de vibración de membranas cuadradas para los pares (a)  $(n_x, n_y) = (1, 0)$ , (b)  $(n_x, n_y) = (1, 1)$ , y (c)  $(n_x, n_y) = (2, 0)$ .

### 5.3.2. Dependencia con el tamaño

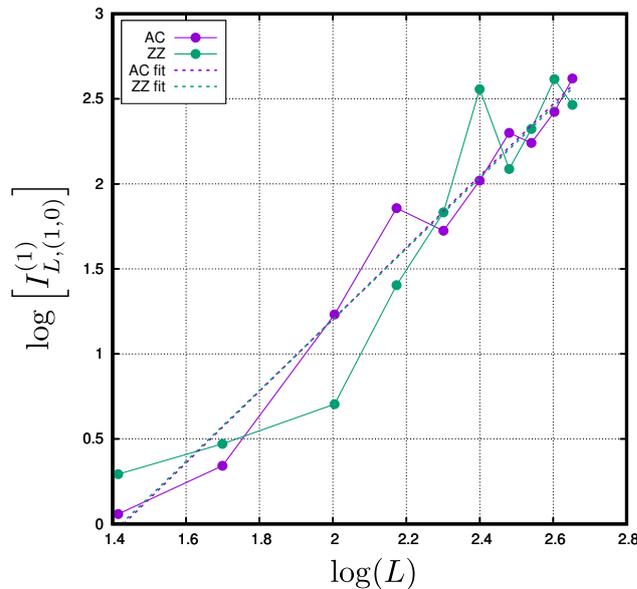
En los experimentos con nanocintas de grafeno, estos sistemas pueden tener tamaños del orden del micrómetro [229–232]. Dado que esto implica un gran número de átomos, realizar cálculos numéricos para sistemas con esos tamaños implica un enorme costo computacional. Una forma de poder estimar el valor de la corriente  $I_{r,k}^{(1)}$  para cintas de gran extensión es estudiar el comportamiento de esta cantidad como función del tamaño para luego realizar un ajuste y extrapolar.

Con el objetivo de llevar a cabo la idea descrita anteriormente, calculamos el valor máximo de la corriente de bombeo para nanocintas cuadradas (de lado  $L$ ) de diferentes tamaños y para ambos tipos de borde. Nuevamente nos aseguramos que las nanocintas con borde armchair tengan valores de ancho tales que aseguren que las mismas sean conductoras. Además, tal como fue argumentado en la sección anterior, tomamos  $n_x = 1$  y  $n_y = 0$ . En la Fig. 5.9 vemos la dependencia del logaritmo de la corriente  $I_{L,(1,0)}^{(1)}$  con el logaritmo del tamaño de las nanocintas, junto con ajustes lineales para ambos tipos de borde. Estas rectas de ajuste escalan aproximadamente como  $2\log(L)$ , es decir, con la superficie del sistema. Más aún, dado que las rectas resultan prácticamente indistinguibles entre sí, podemos concluir que la relación entre el valor máximo de la corriente de bombeo y el tamaño de la nanocinta es independiente del tipo borde de esta última, en el límite de tamaños grandes.

Con esta información ahora disponible, estimaremos el valor de  $I_{L,(1,0)}^{(1)}$  para una nanocinta cuadrada con lados cercanos al micrómetro. Dado que la constante de red en grafeno es igual a  $a = \sqrt{3}a_{CC} \approx 0.246$  nm, para una NCG de  $1 \mu\text{m}$  debemos tomar un largo  $L \approx 4065 a$ . Reemplazando este valor en los respectivos ajustes obtenemos que, para el caso armchair, el valor máximo de la corriente de bombeo es  $I_{L,(1,0)}^{(1)} \approx 40000$  u.a.. Para cintas con borde zigzag, en cambio, el resultado obtenido fue  $I_{L,(1,0)}^{(1)} \approx 36000$  u.a.. Estos valores serán útiles más adelante cuando calculemos el valor máximo de la corriente de bombeo tomando parámetros de experimentos con NCGs (ver Sec. 5.3.4).

### 5.3.3. Dependencia con la energía de Fermi

En esta sección estudiaremos cómo el máximo de la corriente de bombeo se comporta para diferentes valores de la energía de Fermi,  $\varepsilon_F$ . Nuevamente, tendremos en cuenta ambos tipos de borde para la nanocinta de grafeno. En la Fig. 5.10 mostramos a  $I_{L,(1,0)}^{(1)}$  como función de la energía de Fermi para nanocintas cuadradas de lados  $L_x = L_y = 449 a$  y para el modo con  $n_x = 1$  y  $n_y = 0$ . En esta figura se aprecia que para energías de Fermi grandes el tipo de borde no parece tener efectos sobre el valor máximo de la corriente de bombeo. Sin embargo, existe una clara diferencia en el comportamiento de las curvas para energías de Fermi bajas. En el caso de bordes armchair se tiene que  $I_{L,(1,0)}^{(1)}$  converge a un valor fijo conforme  $\varepsilon_F$  va disminuyendo. Por otro lado, para bordes zigzag, el valor máximo de la corriente crece rápidamente a medida que  $\varepsilon_F$  tiende a cero. El motivo detrás de este crecimiento es que, para energías de Fermi cercanas al punto de Dirac, es posible acceder a los estados de borde propios de las zNCGs (ver Sec. 5.2.1.b). De hecho, para  $\varepsilon_F = 0$ , el cálculo de la corriente de bombeo trae aparejados problemas numéricos. Esto es



**Figura 5.9:** Logaritmo del valor máximo de la corriente de bombeo,  $I_{L,(1,0)}^{(1)}$ , como función del logaritmo del tamaño  $L$  para nanocintas cuadradas. Los cálculos se realizaron tanto para NCGs con borde armchair (AC) como con borde zigzag (ZZ), y para una energía de Fermi  $\varepsilon_F = 0.1$  eV. En adición, se muestran ajustes lineales para los datos de cada tipo de borde. Para el caso armchair la función de ajuste es  $y_{AC} = -3.01 + 2.11x_{AC}$ , mientras que para el caso zigzag es  $y_{ZZ} = -2.97 + 2.09x_{ZZ}$ . De esta forma queda en evidencia la dependencia cuadrática entre  $I_{L,(1,0)}^{(1)}$  y  $L$ .

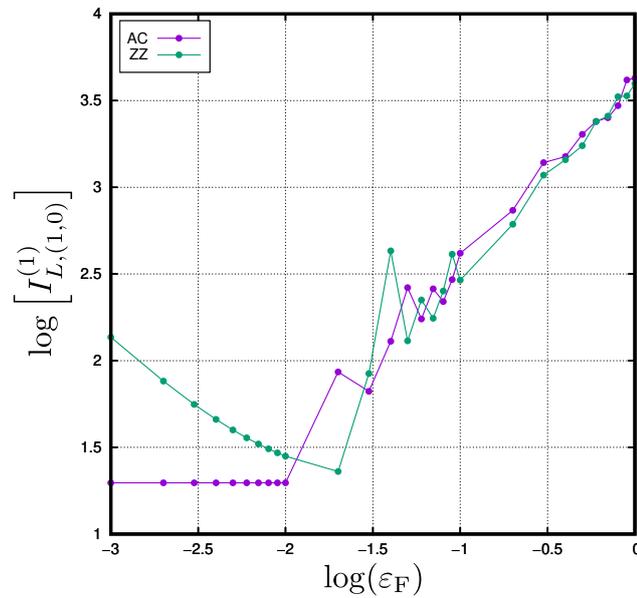
esperable ya que, como se aprecia en la Fig. 5.5, la velocidad de grupo es cero allí y, por lo tanto, la densidad de estados asociada diverge. Sin embargo, en sistemas reales, no se espera este comportamiento en la densidad de estados debido a que el acople con el ambiente regulariza estas divergencias [56]. En nuestro caso, sin un modelo específico para la interacción con el ambiente, no podemos estimar el valor de la corriente de bombeo para  $\varepsilon_F = 0$ .

Resulta interesante discutir el efecto de considerar temperaturas finitas en los cálculos que dan lugar a los resultados exhibidos en la Fig. 5.10. Dado que el rol de la temperatura es convolucionar lo mostrado en la figura con la derivada de la función de Fermi-Dirac [comparar Ecs. (5.10) y (5.11)], el efecto esperado es simplemente un suavizado (o autopromediación) de las curvas en un rango  $k_B T$ .

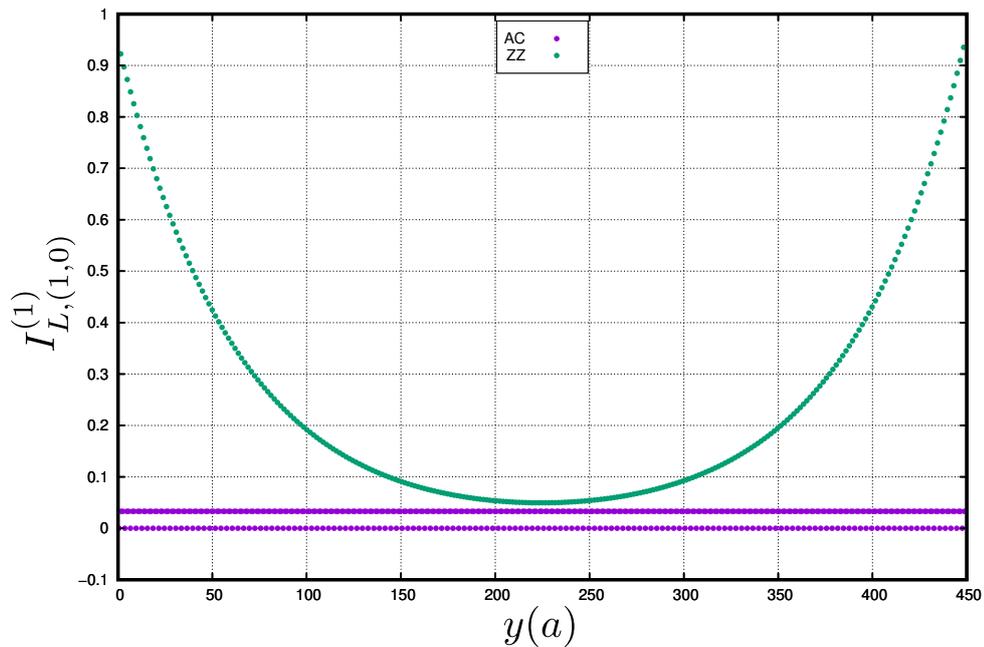
En resumen, si se cuenta con una nanocinta con bordes zigzag, existen dos formas de aumentar el valor máximo de la corriente de bombeo: tomar energías de Fermi cercanas a cero, o tomar energías de Fermi “grandes” (para el caso de la Fig. 5.10,  $\varepsilon_F > 0.01$  eV). Para bordes armchair, en cambio, la única estrategia disponible es la segunda.

Para apreciar mejor el comportamiento de  $I_{L,(1,0)}^{(1)}$  para energías de Fermi pequeñas, en la Fig. 5.11 mostramos cómo cada fila de átomos de carbono contribuye al total del valor máximo de la corriente de bombeo tras fijar  $\varepsilon_F = 0.001$  eV. En la Fig. 5.6 se puede ver cómo estas filas son definidas para cada tipo nanocinta y, sobre cada uno de los átomos que las componen, calculamos la corriente de bombeo mediante la Ec. (5.38). La curva exhibida para el caso zigzag deja en evidencia que las filas cercanas a los bordes (ubicados en  $y = 0$  e  $y = 449$ ) son las que más aportan a  $I_{L,(1,0)}^{(1)}$ . Además, vemos cómo la contribución de las demás filas va decayendo conforme nos acercamos al centro de la nanocinta. Por otro lado, para el caso armchair, vemos que las filas cerca de los bordes no parecen jugar un rol en particular, lo cual es razonable ya que sabemos que las aNCGs no tienen estados de borde.

Finalmente, en base al análisis previo, es que elegimos fijar la energía de Fermi en  $\varepsilon_F = 0.1$  eV para los cálculos de esta sección. Este valor está lo suficientemente lejos del punto de Dirac (evitando así problemas numéricos) y es, en principio, accesible experimentalmente [233].



**Figura 5.10:** Logaritmo del valor máximo de la corriente de bombeo,  $I_{L,(1,0)}^{(1)}$ , como función del logaritmo de la energía de Fermi  $\varepsilon_F$  para nanocintas cuadradas con  $L = 449 a$ .



**Figura 5.11:** Valor máximo de la corriente de bombeo,  $I_{L,(1,0)}^{(1)}$ , por filas de átomos de carbono para nanocintas cuadradas de lado  $L = 449 a$  tanto con bordes armchair como con bordes zigzag. Cada uno de los puntos mostrados representa la contribución de la fila de sitios situada a lo largo de la posición  $y$ .

### 5.3.4. Estimación realista del valor máximo de la corriente de bombeo

Con la información recolectada hasta ahora, estamos en condiciones de realizar una estimación del valor máximo de la corriente de bombeo,  $I_{r,k}^{(1)}$ , en un contexto realista. Para lograr esta meta, resulta indispensable complementar los análisis previos con información experimental. De esta manera, podremos obtener valores de corrientes que pueden ser comparados con aquellos obtenidos en el laboratorio.

Partiendo de la Ec. (5.37), vemos que debemos especificar valores para los parámetros  $d_0$ ,  $T$ ,  $V$  y  $A_{\text{site}}$ . Tomando como motivación la Ref. [229], podemos fijar las primeras tres cantidades en:  $d_0 = 150$  nm,  $T = 5$  K, y  $V = 1$  V. Con respecto al factor  $A_{\text{site}}$ , para determinarlo simplemente debemos calcular el área

de la celda unidad de grafeno y dividirla por dos, esto es, el número de átomos que conforman el motivo de la red. Luego, esta cantidad toma el valor  $A_{\text{site}} = 0.026 \text{ nm}^2$ . Estos valores junto a las demás cantidades necesarias para el cálculo de  $I_{r,k}^{(1)}$  quedan resumidos en la Tabla 5.1. Notar que estaremos utilizando el valor de emisividad escaleada obtenido en la Sec. 5.3.2 tras realizar la extrapolación a  $L \approx 4065 a$  para la nanocinta de borde armchair tras excitar el modo  $k = (1, 0)$ .

Cantidad	Símbolo	Valor
Carga del electrón	$e$	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Constante de Boltzmann	$k_B$	$1.380 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Temperatura	$T$	5 K
Masa del átomo de carbono	$m_C$	$1.994 \times 10^{-26} \text{ Kg}$
Permitividad del vacío	$\epsilon_0$	$8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$
Área por sitio	$A_{\text{site}}$	$2.600 \times 10^{-20} \text{ m}^2$
Voltaje de compuerta	$V$	1 V
Separación membrana - capacitor	$d_0$	$1.500 \times 10^{-7} \text{ m}$
Emisividad escaleada	$(d\tilde{n}_r^{(E)}/dq_{(1,0)})_{\epsilon_F, q_0}$	$2.497 \times 10^{23} \text{ J}^{-1}$

**Tabla 5.1:** Parámetros utilizados para la estimación realista de  $I_{L,(1,0)}^{(1)}$ . Recordamos que, para el cálculo de la emisividad escaleada, estamos fijando  $r = L$ ,  $k = (1, 0)$  y  $\epsilon_F = 0.1 \text{ eV}$ , tal como fue mencionado en las secciones previas.

Al reemplazar los valores exhibidos en la Tabla 5.1 en la Ec. (5.37), obtenemos la siguiente estimación

$$I_{L,(1,0)}^{(1)} \simeq 7 \times 10^{-11} \text{ A}. \quad (5.42)$$

Vemos que las contribuciones son del orden de la decena de picoamperios, las cuales pueden ser incrementadas aprovechando la dependencia de  $I_{L,(1,0)}^{(1)}$  con  $d_0$ : reduciendo la separación a  $d_0 = 10^{-8} \text{ m}$  se llega a que  $I_{L,(1,0)}^{(1)} \simeq 7 \times 10^{-8} \text{ A}$ .

Nos interesa resaltar que esta es la contribución esperable por excitaciones térmicas de los modos de vibración transversales para una nanocinta de grafeno. A modo de comparación cualitativa, en la Ref. [220], se observan fluctuaciones en la corriente eléctrica del orden de 10 pA trabajando con hojas micrométricas de grafeno libre a temperaturas dos órdenes de magnitud superiores a la utilizada en nuestra estimación. Otro ejemplo es el de los experimentos de grafeno irradiado como el de la Ref. [234], en los cuales también se han medido corrientes eléctricas del orden de la decena de picoamperios a temperatura ambiente. Trabajando con resonadores mecánicos basados en grafeno monocapa, los autores de la Ref. [235] midieron corrientes del orden del pA a temperaturas de 5 K. En conclusión, existe una gran variedad de experimentos con sistemas carbonosos en los que se reportan corrientes eléctricas de magnitudes cercanas a aquellas corrientes de bombeo que pueden originarse por vibraciones de NCGs suspendidas.

## 5.4. Conclusiones parciales

Motivados por la implementación de nanocintas de grafeno como sensores y recientes experimentos de corrientes inducidas por vibraciones térmicas, en este capítulo pudimos implementar un modelo teórico y numérico para estudiar el valor instantáneo de corrientes de bombeo cuántico en estos sistemas. En particular, centramos nuestra atención en el cálculo del valor máximo de la corriente eléctrica de bombeo,  $I_{r,k}^{(1)}$ , que surge de la excitación térmica de los modos transversales de nanocintas de grafeno suspendidas. Si bien nuestros cálculos son estrictamente válidos para ciertas condiciones (límite clásico de las vibraciones, pequeñas oscilaciones, modos acústicos de baja frecuencia, tamaños de cinta grandes, dependencia lineal

de la emisividad con la energía o límite de bajas temperaturas para la misma), consideramos que nuestros resultados pueden ser útiles para estimar la magnitud de este tipo de corrientes. Nuestro análisis no es fácilmente extensible a modos ópticos debido a problemas que pueden surgir con las aproximaciones consideradas. Por ejemplo, no podemos garantizar, en principio, la condición de adiabaticidad del sistema y el límite clásico para los modos normales de vibración (incluido el principio de equipartición).

En este contexto, tras desarrollar las herramientas teóricas necesarias, comenzamos un estudio numérico basado en simulaciones de transporte electrónico hechas con el paquete Kwant. Esto nos permitió no solo comprender el rol de diferentes parámetros a la hora de calcular la cantidad  $I_{r,k}^{(1)}$ , sino que además nos permitió entender bajo qué condiciones estas corrientes inducidas pueden llegar a jugar un rol importante en la práctica.

Por ejemplo, al variar el tamaño de las nanocintas y al excitar todos los modos normales con la misma energía, observamos que los modos más bajos (es decir,  $n_x$  o  $n_y$  pequeños) son los que más aportan a la corriente de bombeo. En particular, el modo con  $n_x = 1$  y  $n_y = 0$  es el que brinda la contribución más grande. Asimismo, encontramos una relación entre la simetría de los modos normales de la cinta y el valor máximo de la corriente de bombeo: si  $n_x$  es par o si  $n_y$  es impar, las contribuciones a la corriente son despreciables, siendo estrictamente cero cuando el tamaño del sistema tiende a infinito. Destacamos, a su vez, que estos resultados ocurren tanto para nanocintas con bordes armchair como con bordes zigzag.

El borde de la nanocinta sí es un factor a considerar cuando se trabaja a energías de Fermi pequeñas, esto es, cercanas al punto de Dirac. En esas condiciones, las nanocintas con borde zigzag dan lugar a valores grandes de corriente de bombeo (que crecen rápidamente conforme  $\varepsilon_F \rightarrow 0$ ) en comparación a las nanocintas con borde armchair. Lo interesante de este fenómeno es su relación con la estructura de bandas de estos sistemas. Más específicamente, son los estados de borde de las zNCG los que posibilitan el aumento de  $I_{r,k}^{(1)}$ . Esto en particular queda en evidencia al analizar la contribución de cada fila de átomos de carbono a la corriente de bombeo: para zNCGs las filas cercanas a los bordes son las que más aportan a la corriente mientras que, para aNCGs, los bordes no juegan ningún rol en especial.

Por último, nuestras estimaciones indican que, si bien estas corrientes inducidas son pequeñas, para ciertos tipos de experimentos las mismas podrían interferir con las mediciones de corriente eléctrica realizadas. Además, consideramos importante destacar que nuestras estimaciones fueron realizadas para un conjunto de parámetros específicos y que incluso corrientes mayores pueden ser obtenidas bajo otras condiciones. Por ejemplo, aumentando la temperatura del sistema y/o el voltaje de compuerta, o bien reduciendo la separación entre la membrana y la compuerta. Con respecto a parámetros propios del sistema, el valor máximo de la corriente de bombeo puede ser aumentado incrementando el tamaño de las NCGs o la energía de Fermi.

A futuro se podrían complementar los modelos y cálculos realizados explorando otras condiciones como: temperaturas finitas (es decir, trabajar fuera del límite  $T \rightarrow 0$ ), amplitudes de oscilación grandes (situándonos fuera del régimen lineal armónico), inclusión de modos longitudinales, etc.

Los resultados expuestos en este capítulo provienen del manuscrito: F. D. Ribetto, S. A. Elaskar, H. L. Calvo y R. A. Bustos-Marún, “*Quantum-pumping currents induced by vibrations in graphene nanoribbons*”; el cual se encuentra en preparación para su futura publicación.



## Capítulo 6

# Conclusiones

En el desarrollo de esta tesis, hemos presentado diversas contribuciones originales en torno al estudio y exploración intensiva de ciertos nanodispositivos que han suscitado un gran interés científico en los últimos años y en los que existe una fuerte interacción entre grados de libertad clásicos y cuánticos: las bombas y los motores cuánticos. Para llevar a cabo nuestra investigación alrededor de estos nanodispositivos íntimamente relacionados, tuvimos en cuenta dos regímenes opuestos de transporte cuántico: el régimen de bloqueo de Coulomb y el régimen balístico. Dadas sus diferencias, cada uno de estos regímenes tuvo que ser abordado con herramientas teóricas particulares, dándole así un carácter abarcativo a esta tesis.

En primer lugar, nos enfocamos particularmente en el estudio de nanomotores basados en puntos cuánticos dentro del régimen de interacciones Coulombianas fuertes, el cual no había sido del todo explorado para la creación de estos nanodispositivos. Para satisfacer tal meta, en el Cap. 2, utilizamos el formalismo RTDT junto a un enfoque de dinámica de Langevin para poder entender el rol de las FICs en este escenario. Tras derivar expresiones para observables de interés, estudiamos el ejemplo particular de un nanomotor basado en un punto cuántico doble. Analizando cómo este sistema se comporta en función de diferentes cantidades, pudimos demostrar no solo que es capaz de funcionar en un amplio rango de parámetros sino que además puede alcanzar altos valores de eficiencia.

Motivados por la búsqueda de nanomáquinas que solo funcionen con fenómenos puramente cuánticos, en el Cap. 3 tomamos el nanomotor previo y lo llevamos a una configuración y régimen de parámetros donde las coherencias cuánticas juegan un rol fundamental. En este caso, pudimos probar que es posible crear varias formas de máquinas cuánticas (motores y bombas cuánticas, tanto eléctricos como térmicos) que solo funcionan cuando las coherencias cuánticas no son nulas. Además, demostramos que la inyección de decoherencia no solo es capaz de “arruinar” el funcionamiento del dispositivo, sino que además es capaz de permitir la “activación” del mismo (esto es, el dispositivo necesita una cierta cantidad de decoherencia para funcionar).

Una vez finalizadas nuestras investigaciones en el régimen de bloqueo de Coulomb, llevamos nuestra atención a nanodispositivos en el régimen balístico y, en especial, a sistemas cuánticos más cercanos a realizaciones experimentales. La creación de un motor eléctrico de molécula individual sirvió de inspiración para preguntarnos, en el Cap. 4, cuál es el rol de las FICs en estos experimentos. Para responder este interrogante, comenzamos desarrollando un modelo dinámico simple para estudiar estos motores moleculares Brownianos impulsados por eventos IET, el cual nos permitió reproducir cualitativamente resultados experimentales y estimar parámetros microscópicos no reportados. Luego, con la ayuda del formalismo de NEGFs, extendimos este modelo para que sea capaz de tener en cuenta fuerzas inducidas por corriente. Tomando nuevamente datos experimentales como punto de comparación, ajustamos los parámetros de nuestro modelo y demostramos que las FICs pueden alterar la dinámica del sistema. De esta forma, encontramos que estas fuerzas inducidas por corriente pueden jugar un rol fundamental en diferentes casos y deben ser tenidas en cuenta a la hora de buscar una descripción completa de motores moleculares Brownianos.

El empleo de sistemas carbonosos nanométricos en diferentes experimentos como, por ejemplo, senso-

res basados en NCGs y la medición de corrientes inducidas por vibraciones térmicas en grafeno; nos motivó a querer estudiar nanodispositivos de este estilo. Con esto en mente, en el Cap. 5 investigamos la inducción de corrientes de bombeo cuántico en nanocintas de grafeno suspendidas debida a vibraciones térmicas de modos transversales. Haciendo uso de herramientas numéricas, pudimos entender el rol que juegan los diferentes parámetros de las NCGs como su tamaño, bordes, energía de Fermi y modo normal excitado. Con esta información disponible, fue posible comprender bajo qué condiciones estas corrientes inducidas pueden llegar a ser apreciables e interferir con, por ejemplo, alguna medición de corriente eléctrica en el laboratorio.

La investigación realizada para la variedad de sistemas y escenarios antes descritos, da lugar a diversas direcciones en las que estos estudios podrían ser continuados. En lo que respecta a sistemas fuertemente interactuantes, resulta interesante extender la teoría utilizada en esta tesis con el fin de incorporar efectos dinámicos en los acoplamientos entre los reservorios y el sistema local. Llevar a cabo esta meta implicaría tomar términos de hasta segundo orden en la expansión perturbativa en el acople túnel  $\Gamma$ . Por otra parte, es posible también complementar los análisis realizados teniendo en cuenta grados de libertad de espín. Esto permitiría evaluar los efectos de corrientes de espín sobre los grados de libertad mecánicos en distintas formas de máquinas cuánticas. De la misma forma en que se estudió el papel de las coherencias cuánticas en estos nanodispositivos, es igualmente atractivo investigar el rol de otros fenómenos puramente cuánticos como, por ejemplo, el entrelazamiento de muchas partículas.

En el escenario de sistemas débilmente interactuantes, es interesante estudiar sistemas híbridos que puedan actuar como motores cuánticos adiabáticos y como motores moleculares Brownianos eléctricos. Este tipo de nanodispositivo, en el que las FICs pueden contribuir significativamente al trabajo realizado por ciclo, puede ser abordado desde el formalismo de las NEGFs para la descripción del transporte cuántico de electrones, junto con dinámicas estocásticas resueltas en el tiempo para la descripción de los grados de libertad mecánicos (que se pueden considerar como clásicos). Por otro lado, la metodología utilizada para el estudio de corrientes inducidas por vibraciones en NCGs puede ser aplicada a otros sistemas de interés experimental y extendida a otras aplicaciones más allá de sensores. Por ejemplo, se podrían incorporar los modos longitudinales de las nanocintas y/o ramas ópticas de modos transversales con el fin de estudiar su relación con las corrientes de bombeo. Asimismo, estudiar sistemas de mayor dimensionalidad puede arrojar resultados interesantes. Siguiendo dentro del conjunto de sistemas carbonosos, los nanotubos de carbono son candidatos ideales para el estudio de recolección de energía en la nanoescala (*energy harvesting*).

En conclusión, en base a lo expuesto previamente creemos que las diversas contribuciones que se derivan de esta tesis resultan atractivas para futuras investigaciones (tanto teóricas como experimentales) y aplicaciones en nanociencia y nanotecnología. Esperamos, además, que estos resultados inspiren la exploración de ideas similares para el descubrimiento de nuevas propiedades y fenómenos, de modo que se promueva el avance en el desarrollo de nanodispositivos basados en efectos cuánticos.

## Apéndice A

# Dependencia de los autoestados con las coordenadas

Aquí discutimos por qué cualquier dependencia con  $\mathbf{X}$  en los autoestados del sistema local puede ignorarse en las FICs, en la medida en que los elementos extradiagonales del operador densidad reducido estén desacoplados de los diagonales al orden más bajo en  $\Gamma$ . Para el presente propósito, supongamos la siguiente forma para Hamiltoniano del sistema local

$$\hat{H}_{\text{el}}(\mathbf{X}) = \sum_{\alpha} E_{\alpha}(\mathbf{X}) |\alpha(\mathbf{X})\rangle \langle \alpha(\mathbf{X})|, \quad (\text{A.1})$$

donde tomamos  $\mathbf{X}$  como un conjunto de variables clásicas. El operador de fuerza, definido como el gradiente con respecto a  $\mathbf{X}$  del Hamiltoniano local, es decir,  $\hat{\mathbf{F}} = -\nabla \hat{H}_{\text{el}}$ , toma la forma

$$\hat{\mathbf{F}} = - \sum_{\alpha} \{ \nabla E_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha| + E_{\alpha} [(\nabla |\alpha\rangle) \langle \alpha| + |\alpha\rangle (\nabla \langle \alpha|)] \}, \quad (\text{A.2})$$

donde omitimos los argumentos  $\mathbf{X}$  en todas las cantidades para mantener la notación simple. Si ahora evaluamos los elementos de matriz del operador fuerza en la autobase de  $\mathbf{X}$ , obtenemos

$$\mathbf{F}_{\alpha\beta} = \langle \alpha | \hat{\mathbf{F}} | \beta \rangle = -\nabla E_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} - (E_{\beta} - E_{\alpha}) \langle \alpha | \nabla | \beta \rangle, \quad (\text{A.3})$$

donde usamos  $\nabla(\langle \alpha | \beta \rangle) = 0$ . Por lo tanto, la ecuación anterior sugiere que si existe alguna dependencia con  $\mathbf{X}$  explícita en los autoestados, entonces podría contribuir a la fuerza como un elemento extradiagonal. Trazando  $\hat{\mathbf{F}}$  con el operador densidad reducido de orden  $k$  en  $\Omega$ ,  $\hat{p}^{(k)}$ , obtenemos

$$\langle \hat{\mathbf{F}} \rangle^{(k)} = - \sum_{\alpha} \nabla E_{\alpha} p_{\alpha\alpha}^{(k)} - \sum_{\alpha\beta} (E_{\beta} - E_{\alpha}) \langle \alpha | \nabla | \beta \rangle p_{\beta\alpha}^{(k)}. \quad (\text{A.4})$$

Claramente, la contribución de la dependencia con  $\mathbf{X}$  en los autoestados solo aparece a través de los elementos extradiagonales  $p_{\alpha\beta}$  del operador densidad reducido. Sin embargo, cuando  $|E_{\alpha} - E_{\beta}| \gg \Gamma$  o los estados involucrados en  $p_{\alpha\beta}$  difieren en carga o espín, la dinámica de los elementos extradiagonales se desacopla con aquella de los de la diagonal al orden más bajo en  $\Gamma$ , lo que significa que los efectos coherentes debidos a  $p_{\alpha\beta}$  pueden ser descartados en este nivel de aproximación [101, 143].

Notar que en el ejemplo discutido en la Sec. 2.4 las coherencias  $\langle b\sigma | \hat{p} | a\sigma \rangle$  y  $\langle a\sigma | \hat{p} | b\sigma \rangle$  podrían en principio acoplarse con las ocupaciones ya que sus estados involucrados pertenecen a los mismos sectores de carga y espín. De hecho, estos deben tenerse en cuenta en el régimen de acoplamiento débil entre QDs donde  $t_c \lesssim \Gamma$  (tema central del Cap. 3), y son responsables de las renormalizaciones de nivel en las corrientes de carga tanto adiabáticas como no adiabáticas [93, 107, 117]. En nuestro caso, no obstante, consideramos un régimen de acoplamiento fuerte entre QDs donde tales efectos pueden ser ignorados al orden más bajo en  $\Gamma$ .



## Apéndice B

# Ecuación maestra generalizada

El objetivo de este apéndice es presentar una derivación de la ecuación maestra generalizada utilizada en los Caps. 2 y 3 [ver Ecs. (2.10) y (3.1)]. Dada la ecuación de von Neumann

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}(t) = -i[\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)], \quad (\text{B.1})$$

queremos calcular la solución para el operador densidad reducido  $\hat{\rho}(t) = \text{Tr}_{\text{res}}\hat{\rho}(t)$ . Este operador describe efectivamente el tunelamiento del QD acoplado a los reservorios y permite que las interacciones fuertes en el dot sean tenidas en cuenta de forma exacta. Si lo conocemos, podemos calcular cualquier observable en el dot a través de  $\langle \hat{A} \rangle(t) = \text{Tr}_{\text{dot}}\hat{A}\hat{\rho}(t)$ . El acople débil de tunelamiento puede ser incorporado de forma perturbativa desarrollando los operadores de evolución en  $\hat{\rho}(t)$  alrededor de  $\hat{H}_{\text{tun}}$ .

En términos del Liouvilliano del sistema, la forma general del operador densidad es

$$\hat{\rho}(t) = \mathcal{T} e^{-i \int_{t'}^t d\tau L(\tau)} \hat{\rho}(t') = U_L(t, t') \hat{\rho}(t'). \quad (\text{B.2})$$

Como ya ha sido mencionado antes, consideramos al tiempo  $t_0$  como el tiempo en el que la interacción entre el dot y los reservorios es encendida. Si  $t' < t_0$  entonces podemos tomar  $\hat{\rho}(t') = \hat{p}_{\text{res}} \otimes \hat{p}(t') \equiv \hat{p}_{\text{res}} \hat{p}(t')$ , con  $\hat{p}_{\text{res}}$  el operador densidad de equilibrio de los reservorios y  $\hat{p}(t')$  el operador densidad del dot aislado. Tomando la traza sobre los grados de libertad de los reservorios obtenemos el operador densidad reducido del dot

$$\hat{p}(t) = \Pi(t, t') \hat{p}(t') \quad (\text{B.3})$$

$$\Pi(t, t') = \text{Tr}_{\text{res}} U_L(t, t') \hat{p}_{\text{res}} \quad (\text{B.4})$$

donde el propagador reducido  $\Pi(t, t')$  describe la evolución temporal del dot fuera de equilibrio y en contacto con los reservorios.

Para obtener una descripción más cerrada sobre este propagador pasamos a la representación de interacción, en la cual

$$U_L(t, t')_I = U_{L_0}(t_0, t) U_L(t, t') U_{L_0}(t', t_0) = \mathcal{T} e^{-i \int_{t'}^t d\tau L_{\text{tun}}(\tau)_I}. \quad (\text{B.5})$$

El propagador reducido entonces se escribe

$$\Pi(t, t') = \text{Tr}_{\text{res}} U_{L_0}(t, t_0) U_L(t, t')_I U_{L_0}(t_0, t') \hat{p}_{\text{res}}, \quad (\text{B.6})$$

donde  $U_{L_0}$  representa la propagación libre del sistema entero sin la interacción. Ahora expandimos  $U_L(t, t')_I$  en órdenes de la interacción  $L_{\text{tun}}$ , con lo cual

$$U_L(t, t')_I = \mathcal{T} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[ -i \int_{t'}^t d\tau L_{\text{tun}}(\tau)_I \right]^k \quad (\text{B.7})$$

$$= 1 + (-i) \int_{t'}^t dt_1 L_{\text{tun}}(t_1)_I + (-i)^2 \int_{t'}^t dt_2 \int_{t'}^{t_2} dt_1 L_{\text{tun}}(t_2)_I L_{\text{tun}}(t_1)_I + \dots \quad (\text{B.8})$$

Ahora, al reemplazar y tomar la traza obtenemos (y volviendo a la representación de Schrödinger)

$$\begin{aligned}
\Pi(t, t') &= +\text{Tr}_{\text{res}} U_{L_0}(t, t_0) U_L(t, t') U_{L_0}(t_0, t') \hat{p}_{\text{res}} \\
&= +\text{Tr}_{\text{res}} U_{L_0}(t, t') \hat{p}_{\text{res}} \\
&\quad + (-i) \text{Tr}_{\text{res}} \int_{t'}^t dt_1 U_{L_0}(t, t_1) L_{\text{tun}}(t_1) U_{L_0}(t_1, t') \hat{p}_{\text{res}} \\
&\quad + (-i)^2 \text{Tr}_{\text{res}} \int_{t'}^t dt_2 \int_{t'}^{t_2} dt_1 U_{L_0}(t, t_2) L_{\text{tun}}(t_2) U_{L_0}(t_2, t_1) L_{\text{tun}}(t_1) U_{L_0}(t_1, t') \hat{p}_{\text{res}} \\
&\quad + \dots
\end{aligned} \tag{B.9}$$

Usamos, a su vez, las siguientes propiedades

$$\text{Tr}_{\text{res}} [L_{\text{res}} \bullet] = 0, \tag{B.10}$$

la cual se basa en la invarianza cíclica de la traza, y

$$L_{\text{res}} \hat{p}_{\text{res}} = 0 \tag{B.11}$$

(ya que suponemos reservorios en equilibrio), y el hecho de que términos con un número impar de operadores  $L_{\text{tun}}$  evalúan a cero cuando se calcula la traza dado que la carga es un buen número cuántico en los electrodos. Esto último implica que los estados en el reservorio vienen determinados por el número de carga (partículas) y, por lo tanto, al tomar la traza de un número impar de operadores de creación o aniquilación nunca se puede volver al mismo estado.

Además, notar que

$$\text{Tr}_{\text{res}} [U_{L_{\text{res}}}(t, t') \bullet] = \text{Tr}_{\text{res}} [(1 + L_{\text{res}} + L_{\text{res}}^2 + \dots) \bullet] = \text{Tr}_{\text{res}} [\bullet]. \tag{B.12}$$

Con estas propiedades, obtenemos lo siguiente para cada término del propagador reducido:

$$\begin{aligned}
k = 0 &\longrightarrow +\text{Tr}_{\text{res}} U_{L_0}(t, t') \hat{p}_{\text{res}} \\
&= +\text{Tr}_{\text{res}} U_{L_{\text{dot}}}(t, t') U_{L_{\text{res}}}(t, t') \hat{p}_{\text{res}} \\
&= +U_{L_{\text{dot}}}(t, t') \text{Tr}_{\text{res}} U_{L_{\text{res}}}(t, t') \hat{p}_{\text{res}} \\
&= +U_{L_{\text{dot}}}(t, t') \text{Tr}_{\text{res}} \hat{p}_{\text{res}} \\
&= +U_{L_{\text{dot}}}(t, t')
\end{aligned}$$

$$k = 1 \longrightarrow +(-i) \text{Tr}_{\text{res}} \int_{t'}^t dt_1 U_{L_0}(t, t_1) L_{\text{tun}}(t_1) U_{L_0}(t_1, t') \hat{p}_{\text{res}} = 0$$

$$\begin{aligned}
k = 2 &\longrightarrow +(-i)^2 \text{Tr}_{\text{res}} \int_{t'}^t dt_2 \int_{t'}^{t_2} dt_1 U_{L_0}(t, t_2) L_{\text{tun}}(t_2) U_{L_0}(t_2, t_1) L_{\text{tun}}(t_1) U_{L_0}(t_1, t') \hat{p}_{\text{res}} \\
&= +(-i)^2 \text{Tr}_{\text{res}} \int_{t'}^t dt_2 \int_{t'}^{t_2} dt_1 U_{L_{\text{dot}}}(t, t_2) U_{L_{\text{res}}}(t, t_2) L_{\text{tun}}(t_2) U_{L_0}(t_2, t_1) L_{\text{tun}}(t_1) U_{L_{\text{dot}}}(t_1, t') U_{L_{\text{res}}}(t_1, t') \hat{p}_{\text{res}} \\
&= +(-i)^2 \text{Tr}_{\text{res}} \int_{t'}^t dt_2 \int_{t'}^{t_2} dt_1 U_{L_{\text{dot}}}(t, t_2) L_{\text{tun}}(t_2) U_{L_0}(t_2, t_1) L_{\text{tun}}(t_1) U_{L_{\text{dot}}}(t_1, t') \hat{p}_{\text{res}},
\end{aligned}$$

y así sucesivamente. Luego, generalizando el procedimiento anterior se llega a

$$\begin{aligned}
\Pi(t, t') &= +U_{L_{\text{dot}}}(t, t') \\
&\quad + (-i)^2 \text{Tr}_{\text{res}} \int_{t'}^t dt_2 \int_{t'}^{t_2} dt_1 U_{L_{\text{dot}}}(t, t_2) L_{\text{tun}}(t_2) U_{L_0}(t_2, t_1) L_{\text{tun}}(t_1) U_{L_{\text{dot}}}(t_1, t') \hat{p}_{\text{res}} \\
&\quad + \dots
\end{aligned}$$

De esta forma, obtenemos una ecuación de Dyson para el propagador reducido, esto es

$$\Pi(t, t') = \Pi_0(t, t') + \int_{t'}^t dt_2 \int_{t'}^{t_2} dt_1 \Pi_0(t, t_2) W(t_2, t_1) \Pi(t_1, t') \quad (\text{B.13})$$

donde  $\Pi_0(t, t') = U_{L_{\text{dot}}}(t, t')$  describe la propagación libre en el dot y  $W(t_2, t_1)$  recolecta las partes irreducibles en  $\Pi(t, t')$ , de ahí su designación como el kernel de la ecuación. Haciendo una comparación con los términos obtenidos en el desarrollo de  $\Pi(t, t')$  podemos ver qué forma adopta el kernel

$$\begin{aligned} \Pi(t, t') &= U_{L_{\text{dot}}}(t, t') + (-i)^2 \text{Tr}_{\text{res}} \int_{t'}^t dt_2 \int_{t'}^{t_2} dt_1 U_{L_{\text{dot}}}(t, t_2) L_{\text{tun}}(t_2) U_{L_0}(t_2, t_1) L_{\text{tun}}(t_1) U_{L_{\text{dot}}}(t_1, t') \hat{p}_{\text{res}} + \dots \\ &\Rightarrow W(t_2, t_1) \bullet = (-i)^2 \text{Tr}_{\text{res}} [L_{\text{tun}}(t_2) U_{L_0}(t_2, t_1) L_{\text{tun}}(t_1) \hat{p}_{\text{res}}] \bullet \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Si ahora tomamos la derivada del operador densidad reducido entonces

$$\frac{d}{dt} \hat{p}(t) = \frac{d}{dt} \Pi(t, t') \hat{p}(t') = \frac{d}{dt} \Pi_0(t, t') \hat{p}(t') + \frac{d}{dt} \left[ \int_{t'}^t dt_2 \int_{t'}^{t_2} dt_1 \Pi_0(t, t_2) W(t_2, t_1) \Pi(t_1, t') \hat{p}(t') \right] \quad (\text{B.15})$$

y dado que

$$\frac{d}{dt} \Pi_0(t, t') = -i L_{\text{dot}}(t) \Pi_0(t, t') \quad (\text{B.16})$$

obtenemos la siguiente ecuación maestra generalizada (ecuación exacta) para el operador densidad reducido

$$\frac{d}{dt} \hat{p}(t) = -i L_{\text{dot}}(t) \hat{p}(t) + \int_{-\infty}^t d\tau W(t, \tau) \hat{p}(\tau) \quad (\text{B.17})$$

donde hemos enviado  $t' < t_0 \rightarrow -\infty$ , ya que sólo nos interesan las soluciones para tiempos largos (límite estacionario), donde todos los efectos transientes ya han decaído ( $\Gamma t \gg 1$ ). El primer término describe la propagación libre del operador densidad reducido, esto es, en la ausencia del acople de tunneling (perturbación). La interacción entre el dot y los reservorios es incorporada en el segundo término y es descrita por el kernel  $W$ . Esta ecuación junto con la condición de normalización  $\text{Tr}_{\text{dot}} \hat{p}(t) = 1$ , determinan unívocamente al operador densidad reducido.



## Apéndice C

# Fórmulas auxiliares para las relaciones de reciprocidad

En este apéndice derivamos las expresiones generales propuestas en las Ecs. (2.28), (2.29) y (2.30) que nos permiten demostrar todas las relaciones de reciprocidad discutidas en la Sec. 2.3.2 entre la FIC y la corriente túnel de carga en equilibrio.

### C.1. Relación de simetría

Comencemos con la demostración de la Ec. (2.28) para dos observables arbitrarios  $A$  y  $B$ . Para un observable arbitrario  $B$ , con kernel  $\mathbf{W}^B$  asociado y coeficientes de respuesta

$$\varphi_\alpha^B = \sum_{\beta\gamma} W_{\beta\gamma}^B \tilde{W}_{\gamma\alpha}^{-1}, \quad (\text{C.1})$$

queremos probar que la siguiente expresión

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{AB} &\equiv \sum_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^A (\varphi_\beta^B - \bar{\varphi}^B) p_\beta^{(0)} \\ &= \sum_{\alpha\beta} \sum_{\gamma_1\gamma_2} W_{\alpha\beta}^A W_{\gamma_1\gamma_2}^B \sum_{\kappa} \left( \tilde{W}_{\gamma_2\beta}^{-1} - \tilde{W}_{\gamma_2\kappa}^{-1} \right) p_\beta^{(0)} p_\kappa^{(0)}, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

es invariante ante el intercambio de observables  $A$  y  $B$  cuando se evalúa en equilibrio, es decir,  $\mathcal{J}_{AB,\text{eq}} = \mathcal{J}_{BA,\text{eq}}$ . Esto implica que la siguiente relación debe mantenerse en equilibrio

$$\sum_{\kappa} \left( \tilde{W}_{\alpha\beta}^{-1} - \tilde{W}_{\alpha\kappa}^{-1} \right) p_\beta^{(0)} p_\kappa^{(0)} = \sum_{\kappa} \left( \tilde{W}_{\beta\alpha}^{-1} - \tilde{W}_{\beta\kappa}^{-1} \right) p_\alpha^{(0)} p_\kappa^{(0)}. \quad (\text{C.3})$$

Para probar la relación anterior, usamos la propiedad de balance detallado del kernel de evolución en equilibrio:  $W_{\alpha\beta} p_\beta^{(0)} = W_{\beta\alpha} p_\alpha^{(0)}$ . Siempre que  $\mathbf{W}\mathbf{p}^{(0)} = 0$ , esta relación se puede extender al kernel (invertible) como

$$\sum_{\kappa} \left( \tilde{W}_{\alpha\beta} - \tilde{W}_{\alpha\kappa} \right) p_\beta^{(0)} p_\kappa^{(0)} = \sum_{\kappa} \left( \tilde{W}_{\beta\alpha} - \tilde{W}_{\beta\kappa} \right) p_\alpha^{(0)} p_\kappa^{(0)}. \quad (\text{C.4})$$

La similitud entre las Ecs. (C.3) y (C.4) sugiere que esta relación se cumple para cualquier potencia de los kernels. Por lo tanto, ahora probamos la relación anterior para  $\tilde{\mathbf{W}}^n$ , con  $n = 1, 2, \dots$ . Para ello definimos

$$\mathcal{J}_1^{(n)} = \sum_{\kappa} \left( \tilde{W}_{\alpha\beta}^n - \tilde{W}_{\alpha\kappa}^n \right) p_\beta^{(0)} p_\kappa^{(0)}, \quad (\text{C.5})$$

$$\mathcal{J}_2^{(n)} = \sum_{\kappa} \left( \tilde{W}_{\beta\alpha}^n - \tilde{W}_{\beta\kappa}^n \right) p_\alpha^{(0)} p_\kappa^{(0)}. \quad (\text{C.6})$$

Por inducción, si ahora suponemos que  $\mathcal{J}_1^{(n)} = \mathcal{J}_2^{(n)}$ , entonces para  $n + 1$  tenemos

$$\mathcal{J}_1^{(n+1)} = \sum_{\kappa\gamma} \tilde{W}_{\alpha\gamma} \left( \tilde{W}_{\beta\gamma}^n - \tilde{W}_{\beta\kappa}^n \right) p_\gamma^{(0)} p_\kappa^{(0)}, \quad (\text{C.7})$$

$$\mathcal{J}_2^{(n+1)} = \sum_{\kappa\gamma} \tilde{W}_{\beta\gamma}^n \left( \tilde{W}_{\alpha\gamma} - \tilde{W}_{\alpha\kappa} \right) p_\gamma^{(0)} p_\kappa^{(0)}, \quad (\text{C.8})$$

y dado que los índices  $\kappa$  y  $\gamma$  corren sobre todos los autoestados posibles del sistema local, obtenemos que  $\mathcal{J}_1^{(n+1)} = \mathcal{J}_2^{(n+1)}$ . Al notar que el pseudokernel invertible se puede escribir como  $\tilde{W}^{-1} = \sum_n c_n \tilde{W}^n$ , probamos la Ec. (C.3).

## C.2. Derivadas de las ocupaciones

Ahora comenzamos con la derivada respecto a  $\mu_r$  de las ocupaciones instantáneas en el sistema local. Nuestro punto de partida es la ecuación cinética adiabática, Ec. (2.12), que después de la derivación con respecto a  $\mu_r$  queda

$$\mathbf{W} \frac{\partial \mathbf{p}^{(0)}}{\partial \mu_r} = - \frac{\partial \mathbf{W}}{\partial \mu_r} \mathbf{p}^{(0)}. \quad (\text{C.9})$$

Tomando los elementos de matriz con respecto a la base diagonal, obtenemos

$$\sum_{\beta} W_{\alpha\beta} \frac{\partial p_\beta^{(0)}}{\partial \mu_r} = - \sum_{\beta} \frac{\partial W_{\alpha\beta}}{\partial \mu_r} p_\beta^{(0)}. \quad (\text{C.10})$$

El siguiente paso es separar el kernel de evolución en partes diagonal y extradiagonal, es decir,  $\mathbf{W} = \mathbf{W}^d + \mathbf{W}^n$ , tal que lo anterior queda

$$\begin{aligned} \sum_{\beta} W_{\alpha\beta} \frac{\partial p_\beta^{(0)}}{\partial \mu_r} &= - \sum_{\beta} \left( \frac{\partial W_{\alpha\beta}^d}{\partial \mu_r} + \frac{\partial W_{\alpha\beta}^n}{\partial \mu_r} \right) p_\beta^{(0)} \\ &= \sum_{\beta} \left( \frac{\partial W_{\beta\alpha}^n}{\partial \mu_r} p_\alpha^{(0)} - \frac{\partial W_{\alpha\beta}^n}{\partial \mu_r} p_\beta^{(0)} \right) \\ &= \frac{1}{k_B T} \sum_{\beta} f_{\alpha\beta}^r f_{\beta\alpha}^r \left( \eta_{\beta\alpha} \Gamma_{\beta\alpha}^r p_\alpha^{(0)} - \eta_{\alpha\beta} \Gamma_{\alpha\beta}^r p_\beta^{(0)} \right). \end{aligned}$$

En los pasos anteriores, usamos que para el kernel adiabático se cumple  $W_{\alpha\beta}^d = W_{\alpha\alpha} \delta_{\alpha\beta} = - \sum_{\gamma} W_{\gamma\alpha}^n \delta_{\alpha\beta}$  y la forma explícita  $W_{\alpha\beta}^n = \sum_r \Gamma_{\alpha\beta}^r f_{\alpha\beta}^r$ , donde

$$f_{\alpha\beta}^r = \frac{1}{1 + \exp[(E_\alpha - E_\beta - \eta_{\alpha\beta} \mu_r)/k_B T]}, \quad (\text{C.11})$$

y  $\eta_{\alpha\beta} = n_\alpha - n_\beta = -\eta_{\beta\alpha}$  indica si el sistema local gana o pierde un electrón después del evento de tunelamiento. Por lo tanto, la derivada del elemento de matriz del kernel es

$$\frac{\partial W_{\alpha\beta}^n}{\partial \mu_r} = \frac{1}{k_B T} \Gamma_{\alpha\beta}^r \eta_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta}^r f_{\beta\alpha}^r. \quad (\text{C.12})$$

Ahora consideramos la condición de equilibrio  $\mu_L = \mu_R = \mu$  para los reservorios. Aquí simplificamos esta condición estableciendo  $\mu$  como el origen de referencia para las energías de adición, es decir,  $\mu = 0$ . Por lo tanto, en equilibrio se obtiene

$$f_{\alpha\beta}^r \rightarrow f_{\alpha\beta} = \frac{1}{1 + \exp[(E_\alpha - E_\beta)/k_B T]}. \quad (\text{C.13})$$

La siguiente suposición se basa en la propiedad de simetría para los procesos de tunelamiento, es decir,  $\Gamma_{\alpha\beta}^r = \Gamma_{\beta\alpha}^r$ , y entonces tenemos

$$\sum_{\beta} W_{\alpha\beta} \frac{\partial p_{\beta}^{(0)}}{\partial \mu_r} = -\frac{1}{k_B T} \sum_{\beta} \Gamma_{\alpha\beta}^r \eta_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta} f_{\beta\alpha} (p_{\alpha}^{(0)} + p_{\beta}^{(0)}). \quad (\text{C.14})$$

Además, dado que ahora estamos en equilibrio, las ocupaciones se describen a través de factores de Boltzmann, es decir,

$$p_{\alpha}^{(0)} = \frac{\exp(-E_{\alpha}/k_B T)}{\sum_{\beta} \exp(-E_{\beta}/k_B T)}, \quad (\text{C.15})$$

y, por lo tanto

$$\sum_{\beta} W_{\alpha\beta} \frac{\partial p_{\beta}^{(0)}}{\partial \mu_r} = -\frac{1}{k_B T} \sum_{\beta} \Gamma_{\alpha\beta}^r \eta_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta} p_{\beta}^{(0)} \quad (\text{C.16})$$

$$= -\frac{1}{k_B T} \sum_{\beta} \Gamma_{\alpha\beta}^r \eta_{\alpha\beta} f_{\beta\alpha} p_{\alpha}^{(0)}, \quad (\text{C.17})$$

donde usamos que  $f_{\alpha\beta} p_{\beta}^{(0)} = f_{\beta\alpha} p_{\alpha}^{(0)}$ . Ahora usamos la siguiente propiedad para el kernel de corriente de carga al orden más bajo:  $W_{\alpha\beta}^{I_r} = -\eta_{\alpha\beta} W_{\alpha\beta}^r$ , tal que las ecuaciones anteriores se pueden escribir como

$$\sum_{\beta} W_{\alpha\beta} \frac{\partial p_{\beta}^{(0)}}{\partial \mu_r} = +\frac{1}{k_B T} \sum_{\beta} W_{\alpha\beta}^{I_r} p_{\beta}^{(0)} \quad (\text{C.18})$$

$$= -\frac{1}{k_B T} \sum_{\beta} W_{\beta\alpha}^{I_r} p_{\alpha}^{(0)}. \quad (\text{C.19})$$

Lo anterior nos permite escribir la derivada del vector de ocupaciones como

$$\frac{\partial \mathbf{p}^{(0)}}{\partial \mu_r} = \frac{1}{k_B T} \tilde{\mathbf{W}}^{-1} \mathbf{W}^{I_r} \mathbf{p}^{(0)}, \quad (\text{C.20})$$

de manera que

$$\frac{\partial p_{\alpha}^{(0)}}{\partial \mu_r} = \frac{1}{k_B T} \sum_{\gamma_1 \gamma_2} \tilde{W}_{\alpha\gamma_1}^{-1} W_{\gamma_1 \gamma_2}^{I_r} p_{\gamma_2}^{(0)}, \quad (\text{C.21})$$

y usando las Ecs. (C.18) y (C.19) obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial p_{\alpha}^{(0)}}{\partial \mu_r} &= -\frac{1}{k_B T} \sum_{\gamma_1 \gamma_2} W_{\gamma_2 \gamma_1}^{I_r} \tilde{W}_{\alpha\gamma_1}^{-1} p_{\gamma_1}^{(0)} \\ &= -\frac{1}{k_B T} \sum_{\gamma_1 \gamma_2} W_{\gamma_2 \gamma_1}^{I_r} \sum_{\beta} (\tilde{W}_{\alpha\gamma_1}^{-1} - \tilde{W}_{\alpha\beta}^{-1}) p_{\beta}^{(0)} p_{\gamma_1}^{(0)}, \end{aligned}$$

donde usamos  $\sum_{\beta} p_{\beta}^{(0)} = 1$  y que la corriente adiabática en equilibrio es cero:  $I_r^{(0)} = \sum_{\gamma_1 \gamma_2} W_{\gamma_2 \gamma_1}^{I_r} p_{\gamma_1}^{(0)} = 0$ , por lo que el segundo término de la ecuación anterior es simplemente cero. El uso de la Ec. (C.3) nos permite intercambiar los subíndices y obtener la expresión propuesta para las derivadas de las ocupaciones en la Ec. (2.29), que queda explícitamente como

$$\frac{\partial p_{\alpha}^{(0)}}{\partial \mu_r} = -\frac{1}{k_B T} \sum_{\gamma_1 \gamma_2} W_{\gamma_2 \gamma_1}^{I_r} \sum_{\beta} (\tilde{W}_{\gamma_1 \alpha}^{-1} - \tilde{W}_{\gamma_1 \beta}^{-1}) p_{\beta}^{(0)} p_{\alpha}^{(0)}. \quad (\text{C.22})$$

Ahora continuamos con la Ec. (2.30) para la derivada  $\dot{X}_{\nu}$  de las ocupaciones de orden 1 en  $\Omega$  en equilibrio. De la Ec. (2.14) tenemos

$$\frac{\partial p_{\alpha}^{(1)}}{\partial \dot{X}_{\nu}} = \sum_{\beta} \tilde{W}_{\alpha\beta}^{-1} \frac{\partial p_{\beta}^{(0)}}{\partial X_{\nu}}, \quad (\text{C.23})$$

y usando la Ec. (C.15), obtenemos

$$\frac{\partial p_\alpha^{(1)}}{\partial \dot{X}_\nu} = \frac{1}{k_B T} \sum_\beta \tilde{W}_{\alpha\beta}^{-1} \left( F_{\nu,\beta} - F_\nu^{(0)} \right) p_\beta^{(0)}, \quad (\text{C.24})$$

donde  $F_{\nu,\beta} = -\partial E_\beta / \partial X_\nu$  es el elemento  $\beta$  de la componente  $\nu$  del operador fuerza y  $F_\nu^{(0)} = \sum_\beta F_{\nu,\beta} p_\beta^{(0)}$  es la fuerza adiabática. La expresión propuesta en la Ec. (2.30) es

$$\frac{\partial p_\alpha^{(1)}}{\partial \dot{X}_\nu} = \frac{1}{k_B T} \left( \varphi_\alpha^{F_\nu} - \bar{\varphi}^{F_\nu} \right) p_\alpha^{(0)}. \quad (\text{C.25})$$

Así que ahora deberíamos llegar a la Ec. (C.24) desde la Ec. (C.25). Para hacerlo, usamos la definición de los coeficientes de respuesta de fuerza en términos del pseudokernel invertible, lo que da lugar a

$$\frac{\partial p_\alpha^{(1)}}{\partial \dot{X}_\nu} = \frac{1}{k_B T} \sum_\beta F_{\nu,\beta} \sum_\gamma \left( \tilde{W}_{\beta\alpha}^{-1} - \tilde{W}_{\beta\gamma}^{-1} \right) p_\gamma^{(0)} p_\alpha^{(0)}. \quad (\text{C.26})$$

Usando la Ec. (C.3) podemos reescribir la segunda suma y obtener

$$\frac{\partial p_\alpha^{(1)}}{\partial \dot{X}_\nu} = \frac{1}{k_B T} \sum_\beta F_{\nu,\beta} \sum_\gamma \left( \tilde{W}_{\alpha\beta}^{-1} - \tilde{W}_{\alpha\gamma}^{-1} \right) p_\gamma^{(0)} p_\beta^{(0)}, \quad (\text{C.27})$$

tal que combinando las dos sumas llegamos a la Ec. (C.24).

## Apéndice D

# Relación recursiva para la velocidad angular

En este apéndice damos un método recursivo para obtener la velocidad angular del rotor. Partiendo de la ecuación angular de Langevin, Ec. (2.50), escribimos  $\mathcal{F} = \mathcal{F}_\theta^{(0)} - \gamma_\theta \dot{\theta}$  y multiplicamos ambos lados de la ecuación por  $d\theta$  e integramos en el rango  $\theta_i \leq \theta \leq \theta_f$

$$\dot{\theta}_f^2 - \dot{\theta}_i^2 = \frac{2}{\mathcal{I}} \int_{\theta_i}^{\theta_f} (\mathcal{F}_\theta^{(0)} - \mathcal{F}_{\text{ext}} - \gamma_\theta \dot{\theta}) d\theta, \quad (\text{D.1})$$

donde usamos que  $\ddot{\theta}d\theta = \dot{\theta}d\dot{\theta}$  bajo la integral. Ahora consideramos como condición inicial el punto de equilibrio inestable donde  $\mathcal{W}_{\text{eff}}$  es máximo y tomamos este ángulo como el origen, es decir,  $\theta_i = 0$ . Si la velocidad angular inicial es cero y tomamos  $\theta_f = \theta$ , entonces la ecuación anterior se puede escribir como

$$\dot{\theta}^2(\theta) = \frac{2}{\mathcal{I}} \int_0^\theta (\mathcal{F}_{\theta'}^{(0)} - \mathcal{F}_{\text{ext}} - \gamma_{\theta'} \dot{\theta}(\theta')) d\theta'. \quad (\text{D.2})$$

La aparición de  $\dot{\theta}$  en ambos lados de la ecuación sugiere la siguiente fórmula de recursión funcional

$$\dot{\theta}_{n+1}(\theta) = \sqrt{\frac{2}{\mathcal{I}} \int_0^\theta (\mathcal{F}_{\theta'}^{(0)} - \mathcal{F}_{\text{ext}} - \gamma_{\theta'} \dot{\theta}_n(\theta')) d\theta'}. \quad (\text{D.3})$$

Al elegir  $\dot{\theta}_0(\theta) = 0$  como caso inicial, obtenemos la siguiente aproximación de primer orden a  $\dot{\theta}(\theta)$

$$\dot{\theta}_1(\theta) = \sqrt{\frac{2}{\mathcal{I}} \int_0^\theta (\mathcal{F}_{\theta'}^{(0)} - \mathcal{F}_{\text{ext}}) d\theta'}. \quad (\text{D.4})$$

Como se discutió en la Sec. 2.4.3, la condición de operación para el motor es  $\mathcal{W}_F^{(0)} - \mathcal{W}_{\text{ext}} \geq \mathcal{E}_{\text{es}}$ . El trabajo de carga máximo permitido  $\mathcal{W}_{\text{ext}}^*$  es aquel a partir del cual ya no se puede cumplir la desigualdad anterior y, por lo tanto,  $\mathcal{W}_F^{(0)} - \mathcal{W}_{\text{ext}}^* = \mathcal{E}_{\text{dis}}$ . Si ahora aproximamos esta condición a través de la solución de orden  $n$  en la fórmula recursiva anterior, tenemos

$$\mathcal{W}_F^{(0)} - \mathcal{W}_{\text{ext}}^* = \int_0^{2\pi} \gamma_\theta \dot{\theta}_n(\theta) d\theta. \quad (\text{D.5})$$

Para  $n = 0$  obtenemos la condición trivial  $\mathcal{W}_{\text{ext}}^* = \mathcal{W}_F^{(0)}$ , lo que significa que el trabajo realizado por la fuerza de carga debe ser menor que el entregado por el motor, de lo contrario se atasca. Esta condición, sin embargo, no tiene en cuenta la disipación. Para  $n = 1$  llegamos a

$$\mathcal{W}_F^{(0)} - \mathcal{W}_{\text{ext}}^* = \int_0^{2\pi} \gamma_\theta \sqrt{\frac{2}{\mathcal{I}} \int_0^\theta (\mathcal{F}_{\theta'}^{(0)} - \mathcal{F}_{\text{ext}}^*) d\theta'} d\theta, \quad (\text{D.6})$$

que coincide con la Ec. (2.57) y se muestra en línea discontinua en la Fig. 2.3(b). Obviamente, como  $\mathcal{F}_\theta^{(0)}$  y  $\gamma_\theta$  son en principio funciones generales de  $\theta$ , la ecuación anterior para  $\mathcal{W}_{\text{ext}}^*$  debe ser resuelta numéricamente. Tal solución encaja bien en el cruce entre los regímenes “operativo” y “no operativo” para bias bajo. En el régimen de bias alto, necesitamos tomar  $n = 4$  y  $5$  en la Ec. (D.5) para alcanzar la convergencia en las trayectorias A y B, respectivamente, como se muestra en las líneas sólidas de la Fig. 2.3(b).

## Apéndice E

# Trayectoria en el espacio de parámetros

En la Sec. 3.3.1 afirmamos que es conveniente tomar una trayectoria elíptica alrededor del origen del espacio de energía para aprovechar la forma de  $\mathcal{B}^I$  y así aumentar la eficiencia del dispositivo. Más específicamente, esta trayectoria elíptica debería ser mucho más ancha a lo largo del eje  $E$  que en el eje  $\epsilon$  [ver Fig. 3.3(a)]. Con esto en mente, ahora mostraremos cómo se puede construir la configuración experimental que se muestra en la Fig. 3.1 para permitir tal trayectoria. Sean  $C_1$  y  $C_2$  las capacitancias de los contactos laterales y  $C_0$  la capacitancia del contacto central, que se muestra en medio de los dos QDs. Para la configuración considerada, las energías de los QDs se pueden describir por

$$E_i(\theta) = E_i^{(0)} + \frac{q_0(\theta)}{C_0} + \frac{q_i(\theta)}{C_i}, \quad i = \{1, 2\}, \quad (\text{E.1})$$

donde  $E_i^{(0)}$  es la energía en ausencia de contactos, los  $q$  denotan la cantidad de carga acumulada en cada uno de los contactos en función de la posición del rotor. Para la geometría específica del rotor y la configuración utilizada para los contactos, podríamos argumentar que  $q_1(\theta) = -q_2(\theta)$ , ya que se supone que las cargas en el rotor son de la misma magnitud, pero opuestas en signo. Además, podríamos simplificar la dependencia anterior afirmando que  $C_1 = C_2$ . Debido a la posición del contacto central con respecto al contacto  $C_1$ , es razonable esperar un cambio de fase de  $\pi/2$  en  $q_0$ , es decir,  $q_1(\theta) = q_0(\theta + \pi/2)$ . En consecuencia, reemplazamos estos supuestos en las expresiones anteriores y obtenemos

$$E_{1,2}(\theta) = E_{1,2}^{(0)} + \frac{q_0(\theta)}{C_0} \pm \frac{q_0(\theta + \pi/2)}{C_1}. \quad (\text{E.2})$$

Si ahora definimos  $E = (E_1 + E_2)/2$ ,  $\epsilon = E_1 - E_2$ ,  $E^{(0)} = (E_1^{(0)} + E_2^{(0)})/2$ ,  $\epsilon^{(0)} = E_1^{(0)} - E_2^{(0)}$ ,  $C_E = C_0$  y  $C_\epsilon = C_1/2$ , llegamos a las siguientes ecuaciones paramétricas

$$E(\theta) = E^{(0)} + \frac{q_0(\theta)}{C_E}, \quad \epsilon(\theta) = \epsilon^{(0)} + \frac{q_0(\theta + \pi/2)}{C_\epsilon}. \quad (\text{E.3})$$

Así, si se desea una trayectoria elíptica con  $E_{\max} \gg \epsilon_{\max}$ , entonces basta con tomar  $C_\epsilon \gg C_E$ .



## Apéndice F

# Kernel de evolución efectivo

En este apéndice mostramos cómo los bloques del kernel de evolución efectivo  $W^{\text{eff}}$  están relacionados con los parámetros de energía  $E$  y  $\epsilon$ . Como se discutió en la Sec. 3.2.1, este kernel efectivo se define como la suma del kernel de evolución  $W$  y el Liouvilliano  $L$ , el cual se puede descomponer en dos contribuciones,  $L_{\text{dot}}$  y  $L_c$ , separando el término dependiente de  $t_c$  en el Hamiltoniano electrónico de la Ec. (3.23). Para estudiar la dependencia energética, trataremos estas componentes individualmente. Para el sistema tratado, los elementos de la matriz del kernel de evolución  $W$  dependen de las autoenergías del DQD de la siguiente manera [101]

$$[W]_{a_{2+}, a_{2-}}^{a_{0+}, a_{0-}} = i \sum_{p_2 p_1} \sum_{r \eta} \sum_{a_{1+}, a_{1-}} p_2 p_1 \left[ \sum_{\sigma} \Pi_{r\sigma}^{a_2 p_2 a_1 p_2} \Pi_{r\sigma}^{a_1 p_1 a_0 p_1} \right] \delta_{a_2 \bar{p}_2, a_1 \bar{p}_2} \delta_{a_1 \bar{p}_1, a_0 \bar{p}_1} \times \\ \times \left[ p_1 \phi_r(q_{a_{1+}, a_{1-}}^{r, \eta}) + i\pi f(p_1 q_{a_{1+}, a_{1-}}^{r, \eta}) \right], \quad (\text{F.1})$$

donde

$$\Pi_{r\sigma+}^{aa'} = \sqrt{\rho_r} \sum_{\ell} t_{r\ell} \langle a | \hat{d}_{\ell\sigma}^{\dagger} | a' \rangle, \quad \Pi_{r\sigma-}^{aa'} = \sqrt{\rho_r} \sum_{\ell} t_{r\ell}^* \langle a | \hat{d}_{\ell\sigma} | a' \rangle. \quad (\text{F.2})$$

Aquí,  $p_i = \pm$  es un índice que distingue las evoluciones temporales hacia adelante (+) de aquellas hacia atrás (−) en un diagrama de doble contorno de Keldysh, mientras que  $\eta = \pm$  es un índice de partículas que denota la aniquilación/creación de un electrón en el contacto  $r$ . Usamos la notación abreviada  $\bar{p}_i = -p_i$  y  $\bar{\eta} = -\eta$ . Los índices  $a_{i+}$  y  $a_{i-}$  corren sobre los autoestados del DQD, y  $f(x) = [1 + \exp(x)]^{-1}$  es la función habitual de Fermi. La función  $\phi(x)$  se define como

$$\phi_r(x) = -\text{Re} \left[ \psi \left( \frac{1}{2} + i \frac{x}{2\pi} \right) \right] + \ln \left( \frac{D}{2\pi k_B T_r} \right), \quad (\text{F.3})$$

donde  $\psi$  es la función digamma y  $D$  denota el ancho de banda del reservorio que, por simplicidad, suponemos como independiente de  $r$ . El argumento  $q$  en las funciones anteriores corresponde a la diferencia de energía entre los autoestados inicial y final, con respecto al potencial electroquímico del reservorio  $r$ , dividido por la energía térmica

$$q_{a_{1+}, a_{1-}}^{r, \eta} = \frac{E_{a_{1+}} - E_{a_{1-}} - \eta \mu_r}{k_B T_r}. \quad (\text{F.4})$$

Si fijamos la energía del estado vacío como referencia, es decir,  $E_0 = 0$ , entonces todos los elementos no nulos de  $W$  dependen solo de las energías de los estados ocupados individualmente  $|\ell\sigma\rangle$ . Al mismo tiempo, como en la aproximación mencionada en la Sec. 3.3.2 el kernel efectivo  $W^{\text{eff}}$  debe ser llevado hasta primer orden en  $\Gamma$ , y dado que todos los elementos en  $W$  se multiplican por un prefactor proporcional a  $\Gamma$ , las diferencias de energía que entran en  $q$  deben llevarse hasta el orden cero en los pequeños parámetros  $\epsilon \sim t_c \sim \Gamma$ . Esto significa que el argumento  $q$  solo puede retener la contribución de orden cero, por lo que todos los elementos en  $W$  solo dependen del nivel medio de energía  $E$  [93, 117].

Si ahora consideramos el Liouvilliano  $L_c$  podemos ver que

$$[L_c]_{b,b'}^{a,a'} = \langle b | \hat{H}_c | a \rangle \delta_{a',b'} - \langle a' | \hat{H}_c | b' \rangle \delta_{a,b}, \quad (\text{F.5})$$

donde  $\hat{H}_c$  representa el Hamiltoniano de acoplamiento entre QDs [último término en el lado derecho de la Ec. (3.23)]. Debido a los deltas de Kronecker y a la estructura extradiagonal de  $\hat{H}_c$  en la base local, este Liouvilliano solo contribuirá a los bloques dn y nd de  $W^{\text{eff}}$  con términos de la forma  $\pm i t_c/2$ . Por último, estudiamos la dependencia energética del Liouvilliano  $L_{\text{dot}}$ . En este caso se puede demostrar que

$$[L_{\text{dot}}]_{b,b'}^{a,a'} = (E_a - E_{a'}) \delta_{a,b} \delta_{a',b'}. \quad (\text{F.6})$$

Esto significa que  $L_{\text{dot}}$  solo contribuirá al bloque nn de  $W^{\text{eff}}$ . En la representación matricial explícita de estos superoperadores [ver Ec. (3.2)] y dado que estamos trabajando en la base local, esto implica que  $L_{\text{dot}}$  es diagonal y cuyos elementos son  $\pm \epsilon$ . La representación matricial del Liouvilliano completo  $L = L_{\text{dot}} + L_c$  está dada por:  $L_{\text{dd}} = \mathbf{0}$ ,

$$\mathbf{L}_{\text{dn}} = \frac{t_c}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{F.7})$$

junto con  $\mathbf{L}_{\text{nd}} = \mathbf{L}_{\text{dn}}^T$  y  $\mathbf{L}_{\text{nn}} = \epsilon \text{diag}(1, 1, -1, -1)$ . Con respecto a las tasas de decoherencia, todos los bloques de la matriz de decoherencia  $\Gamma_\phi$  son cero, excepto el bloque nn, que es simplemente  $\Gamma_\phi$  multiplicado por una matriz identidad  $4 \times 4$ .

Para resumir este análisis, concluimos que todos los bloques de  $W^{\text{eff}}$  dependen de  $E$  pero solo su bloque nn depende de la diferencia de energía  $\epsilon$ . Con respecto al acoplamiento entre QDs, podemos ver que para la configuración en serie, los elementos en  $L_c$  son los únicos que conectan los bloques dd y nn del kernel efectivo, de manera que las coherencias están completamente determinadas por este parámetro. Sin embargo, en la configuración en paralelo, elementos de matriz adicionales proporcionales a  $t_{r,1} t_{r,2}^*$  [ver las Ecs. (F.1) y (F.2)] contribuyen en los bloques dn y nd de  $W$ , de modo que las coherencias pueden incluso sobrevivir sin ningún acoplamiento entre QDs.

Ahora que conocemos todos los elementos de la matriz de  $W^{\text{eff}}$ , podemos resolver la Ec. (3.3) para las probabilidades de ocupación adiabáticas  $\mathbf{p}_d^{(0)}$ . El primer paso es excluir el autovalor cero presente en la ecuación. Para ello, hacemos uso de la condición de normalización  $e^T \mathbf{p}^{(0)} = 1$  introduciendo el pseudokernel  $\tilde{W}$ , definido debajo de la Ec. (3.4). Esto conduce a la ecuación matricial

$$\begin{pmatrix} \tilde{W}_{\text{dd}} & \tilde{W}_{\text{dn}} \\ \tilde{W}_{\text{nd}} & \tilde{W}_{\text{nn}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{p}_d^{(0)} \\ \mathbf{p}_n^{(0)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{v}_d \\ \mathbf{0} \end{pmatrix}, \quad (\text{F.8})$$

donde  $[\mathbf{v}_d]_i = -[\mathbf{W}^{\text{eff}}]_{ii}$  y  $i$  pertenece al bloque d. Esta ecuación se puede resolver tanto para las ocupaciones como para las coherencias tomando la inversa del pseudokernel, es decir

$$\mathbf{p}^{(0)} = \tilde{W}^{-1} \mathbf{v}, \quad (\text{F.9})$$

con  $\mathbf{v} = (\mathbf{v}_d, \mathbf{0})^T$ . Con esta solución, se pueden calcular las correcciones no adiabáticas  $\mathbf{p}^{(k)}$  a través de la Ec. (3.4). Si ahora queremos conocer las contribuciones a las ocupaciones debidas a las coherencias, al menos a orden cero en  $\Omega$ , podemos volver al bloque d de la Ec. (F.8), tal que

$$\mathbf{p}_d^{(0)} = [\tilde{W}_{\text{dd}}]^{-1} \mathbf{v}_d - [\tilde{W}_{\text{dd}}]^{-1} \tilde{W}_{\text{dn}} \mathbf{p}_n^{(0)}. \quad (\text{F.10})$$

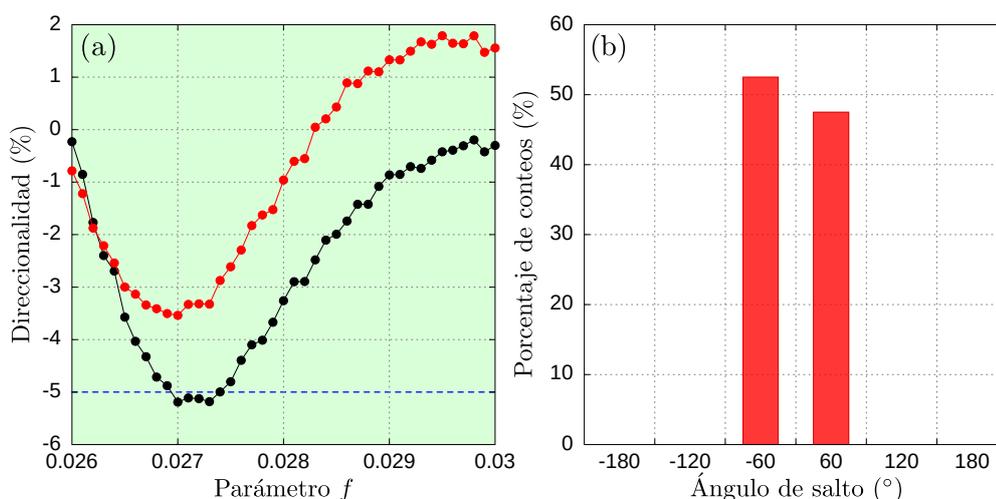
Curiosamente, a partir de esta ecuación podemos identificar dos contribuciones a las probabilidades de ocupación: (1) el primer término, que corresponde a las ocupaciones *incoherentes* que vendrían de un régimen de tunelamiento secuencial donde se desprecia el acoplamiento a las coherencias, y (2) el segundo término, asociado a la presencia de superposiciones coherentes de los estados de los QDs.

## Apéndice G

# Análisis de direccionalidades y distribuciones de ángulos de salto

Las direccionalidades real y aparente para el caso  $\gamma = 10^{10} \text{ s}^{-1}$  se muestran en la Fig. G.1(a). Solo mostramos la región de valores intermedios de  $f$  donde las direccionalidades toman la forma de campana discutida en el texto principal (ver Sec. 4.3). En esta figura se puede ver que la direccionalidad aparente (que es la que se va a comparar con los experimentos) no interseca al valor experimental de  $-5\%$ . Por esta razón, descartamos este valor de  $\gamma$ . El hecho de que la direccionalidad aparente difiera mucho de la real es consecuencia de la restricción que lleva a la definición de la primera: sólo considerar saltos menores o iguales a  $180^\circ$ . Este valor de  $\gamma$  proporciona un entorno de baja fricción que permite que la molécula realice fácilmente saltos superiores a  $180^\circ$  e incluso dar algunas vueltas completas. En consecuencia, ambas direccionalidades se alejan incluso en esta zona de valores intermedios de  $f$ .

Finalmente, tenemos el caso de  $\gamma = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Este valor da lugar a un entorno de alta fricción para la molécula donde solo se obtienen saltos simples incluso para valores de  $f$  mucho más altos que los encontrados para  $\gamma = 10^{10} \text{ s}^{-1}$  y  $\gamma = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . La Fig. G.1(b) muestra la distribución de los ángulos de salto para  $f = 0.129$ , el factor de energía que proporciona el valor más cercano de direccionalidad aparente al  $-5\%$  experimental. Si bien fue posible encontrar un valor de  $f$  que proporcione una direccionalidad aceptable, la distribución obtenida muestra que la molécula solo es capaz de realizar saltos simples. Esta es una diferencia importante con el experimento, por lo que descartamos este valor de  $\gamma$ .



**Figura G.1:** (a) Direccionalidades real (curva negra) y aparente (curva roja) como funciones del factor de energía  $f$  para  $\gamma = 10^{10} \text{ s}^{-1}$ . (b) Histograma que muestra la distribución de los ángulos de salto para  $\gamma = 10^{12} \text{ s}^{-1}$  y  $f = 0.129$ . Dado que aquí solo se obtuvieron saltos simples, las direccionalidades real y aparente son iguales.



## Apéndice H

# Modelo tight-binding para un DQD desacoplado

Aquí discutiremos con más detalle el modelo tight-binding mostrado en la Sec. 4.4.2. El Hamiltoniano que consideramos es de la forma

$$\hat{H}_{\text{el}} = \hat{H}_{\text{sys}} + \sum_{\alpha} (\hat{H}_{\alpha} + \hat{V}_{\alpha}), \quad (\text{H.1})$$

donde  $\alpha = \{\text{tip}, S_1, S_2\}$  es un índice de reservorio y  $\hat{H}_{\text{sys}}$  es el Hamiltoniano del sistema local (en este caso la molécula), incluyendo las energías de sitio y los acoples (o no) entre ellos. Aquí  $\hat{H}_{\alpha}$  representa los Hamiltonianos de los reservorios, que se consideran idénticos y se modelan como cadenas tight-binding semi-infinitas con energías de sitio  $E_0 = 0$  y hoppings  $V_0 \rightarrow \infty$  (límite de banda ancha). Por último,  $\hat{V}_{\alpha}$  representa el acoplamiento al canal  $\alpha$ .

Utilizando la técnica de decimación [56, 236], la representación matricial de la ecuación de autovalores asociada se puede reducir a un sistema efectivo de dimensión finita

$$[\epsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_{\text{eff}}(\epsilon)] = \begin{pmatrix} \epsilon - (E_0 + \Sigma^r(\epsilon)) & V_{\text{tip},1} & V_{\text{tip},2} & 0 & 0 \\ V_{\text{tip},1} & \epsilon - E_1 & 0 & 0 & V_{S,1} \\ V_{\text{tip},2} & 0 & \epsilon - E_2 & V_{S,2} & 0 \\ 0 & 0 & V_{S,2} & \epsilon - (E_0 + \Sigma^r(\epsilon)) & 0 \\ 0 & V_{S,1} & 0 & 0 & \epsilon - (E_0 + \Sigma^r(\epsilon)) \end{pmatrix}. \quad (\text{H.2})$$

Los sitios conectados a los canales de conducción son corregidos por la self-energy retardada  $\Sigma^r(\epsilon)$ , la cual está dada por  $\Sigma^r(\epsilon) = \Delta(\epsilon) - i\Gamma(\epsilon)$ , con

$$\Delta(\epsilon) = \begin{cases} \frac{\epsilon - E_0}{2} - \sqrt{\left(\frac{\epsilon - E_0}{2}\right)^2 - V_0^2} & , \epsilon - E_0 \geq 2V_0 \\ \frac{\epsilon - E_0}{2} & , |\epsilon - E_0| \leq 2V_0 \\ \frac{\epsilon - E_0}{2} + \sqrt{\left(\frac{\epsilon - E_0}{2}\right)^2 - V_0^2} & , \epsilon - E_0 \leq -2V_0 \end{cases} \quad (\text{H.3})$$

$$\Gamma(\epsilon) = \begin{cases} \sqrt{V_0^2 - \left(\frac{\epsilon - E_0}{2}\right)^2} & , |\epsilon - E_0| \leq 2V_0 \\ 0 & , |\epsilon - E_0| > 2V_0 \end{cases}. \quad (\text{H.4})$$

Con esta información, la función de Green retardada se puede obtener directamente invirtiendo la matriz en la Ec. (H.2):  $\mathbf{G}^r(\epsilon) = [\epsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_{\text{eff}}(\epsilon)]^{-1}$ . Una vez que se conoce  $\mathbf{G}^r$ , la función de Green avanzada se puede obtener a través de la relación  $\mathbf{G}^a = [\mathbf{G}^r]^\dagger$ . Ahora podemos calcular la corriente total que fluye a través del

sistema mediante la expresión

$$I_{\text{tip}} = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} (T_{\text{tip},S_1} + T_{\text{tip},S_2}) (f_{\text{tip}} - f_S) d\epsilon, \quad (\text{H.5})$$

donde las amplitudes de transmisión están dadas por

$$T_{\text{tip},S_i} = 4\text{Tr} [\mathbf{\Gamma}_{\text{tip}} \mathbf{G}^r \mathbf{\Gamma}_{S_i} \mathbf{G}^a]. \quad (\text{H.6})$$

Notar que  $I_{\text{tip}}$  incluye las corrientes que fluyen a través de ambos canales  $S_1$  y  $S_2$ , los dos con la misma distribución de Fermi-Dirac  $f_S$ .

## Apéndice I

# Modos normales transversales de una membrana elástica rectangular

Tal como se mencionó en la Sec. 5.2.3, para estudiar las vibraciones en una NCG vamos a considerar que esta es lo suficientemente grande como para ser aproximada por una membrana elástica rectangular. Suponiendo que la posición de equilibrio de la membrana define al plano  $xy$ , llamaremos  $z(x, y, t)$  al desplazamiento de la misma respecto a dicho plano. Esta variable  $z$  satisface la ecuación de ondas

$$\nabla^2 z = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 z}{\partial t^2}. \quad (I.1)$$

siendo  $v$  la velocidad de propagación de la onda. Haciendo la separación  $z = F(x, y)T(t)$ , separamos la ecuación anterior en una ecuación espacial (ecuación de Helmholtz) y una ecuación temporal

$$(\nabla^2 + k^2)F = 0, \quad \ddot{T} + k^2 v^2 T = 0. \quad (I.2)$$

Las soluciones a la ecuación temporal son de la forma

$$T(t) = A \cos(kvt) + B \sin(kvt) \quad (I.3)$$

mientras que para la parte espacial es necesario especificar condiciones de borde. Una vez obtenidas las autofunciones correspondientes, la solución general dependiente del tiempo,  $z(x, y, t)$ , puede ser construida por superposición.

Volviendo a la ecuación de Helmholtz, esta queda de la forma

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} + k^2 F = 0. \quad (I.4)$$

Si las condiciones de borde están separadas en las direcciones  $x$  e  $y$ , podemos aplicar separación de variables en la forma

$$F(x, y) = X(x)Y(y). \quad (I.5)$$

Reemplazando esto en la Ec. (I.4) y dividiendo por  $F$  se obtiene

$$k^2 + \frac{1}{X} \frac{dX^2}{dx^2} = -\frac{1}{Y} \frac{dY^2}{dy^2}. \quad (I.6)$$

El lado izquierdo es una función solo de  $x$ , mientras que el lado derecho es solo de  $y$ . Luego, esta relación solo es válida si ambos lados son iguales a una constante. Con esto en mente escribimos

$$\frac{dX^2}{dx^2} = -k_x^2 X \quad (I.7)$$

$$\frac{dY^2}{dy^2} = -k_y^2 Y \quad (I.8)$$

con  $k_x$  y  $k_y$  satisfaciendo la relación  $k_x^2 + k_y^2 = k^2$ . Así, el problema bidimensional se ha reducido a dos problemas unidimensionales, cuyas soluciones son

$$X(x) = C_x \cos(k_x x) + D_x \sin(k_x x) \quad (1.9)$$

$$Y(y) = C_y \cos(k_y y) + D_y \sin(k_y y). \quad (1.10)$$

Ahora estamos en condiciones de especificar las condiciones de borde del problema. Pensaremos en una membrana rectangular de lado  $L_x$  en el eje  $x$  y de lado  $L_y$  en el eje  $y$ , con los dos bordes en la dirección  $x$  fijos y los dos bordes en la dirección  $y$  libres. Esto implica que las soluciones separadas de las Ecs. (1.7) y (1.8) deben cumplir con

$$X(0) = 0, \quad X(L_x) = 0 \quad (1.11)$$

$$Y'(0) = 0, \quad Y'(L_y) = 0 \quad (1.12)$$

para garantizar que la membrana no se mueva en los bordes fijos y que haya pendiente cero en los bordes libres. Aplicando estas condiciones se llega a que

$$C_x = 0, \quad k_x = \frac{n_x \pi}{L_x}, \quad n_x = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.13)$$

$$D_y = 0, \quad k_y = \frac{n_y \pi}{L_y}, \quad n_y = 0, 1, 2, \dots \quad (1.14)$$

y, en consecuencia

$$X(x) = \sin(k_x x) \quad (1.15)$$

$$Y(y) = \cos(k_y y). \quad (1.16)$$

En conclusión, la solución del problema espacial queda de la forma

$$F_{n_x, n_y}(x, y) = \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \cos\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) \quad (1.17)$$

con

$$k_{n_x, n_y}^2 = \frac{\omega_{n_x, n_y}^2}{v^2} = \left(\frac{n_x \pi}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L_y}\right)^2. \quad (1.18)$$

La solución general a la ecuación de ondas bidimensional puede ser entonces obtenida por superposición de los modos normales, resultando en este caso en la Ec. (5.12) del texto principal:

$$z(x, y, t) = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \cos\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right) [A_{n_x, n_y} \cos(\omega_{n_x, n_y} t) + B_{n_x, n_y} \sin(\omega_{n_x, n_y} t)]. \quad (1.19)$$

## Apéndice J

### Modelo de placas paralelas

El objetivo de este apéndice es llegar a una expresión para el factor  $(\partial E/\partial z)$  haciendo uso del modelo de placas paralelas descrito en la Sec. 5.2.4 y utilizando el principio de correspondencia entre sistemas clásicos y cuánticos. Como primera aproximación vamos a suponer que la nanocinta de grafeno se mueve como un todo en la dirección  $z$ . De esta forma,  $z_i$  es igual para todos los sitios y el cambio en las energías de sitio también lo será. Luego,  $\partial_z \mathbf{H}^{(E)} = (\partial E/\partial z) \mathbf{I}$ . Para simplificar la notación, de aquí en adelante omitiremos el superíndice  $(E)$  ya que siempre estaremos trabajando con la parte del Hamiltoniano que representa las variaciones en las energías de sitio del sistema.

Pensemos en la energía de un capacitor de placas paralelas de área  $A$  y separadas una distancia  $d$ . La energía acumulada en este capacitor “clásico” es

$$E^{(\text{classic})} = \frac{1}{2} C V^2 = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{A}{d} V^2. \quad (\text{J.1})$$

Si ahora pensamos en desplazamientos  $z$  pequeños desde una dada posición de equilibrio  $d_0$ , podemos aproximar a la nueva energía como

$$E^{(\text{classic})} \approx E_0^{(\text{classic})} + \left. \frac{\partial E^{(\text{classic})}}{\partial z} \right|_{d_0} z = E_0^{(\text{classic})} + \left( -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{A}{d_0^2} V^2 \right) z. \quad (\text{J.2})$$

Teniendo en cuenta ahora el modelo Hamiltoniano del sistema, la energía total (cerca del equilibrio) es

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \text{Tr}[\hat{H} \hat{\rho}^{(\text{eq})}] \\ &\approx \langle \hat{H}_0 \rangle + \text{Tr}[(\partial_z \hat{H}) \hat{\rho}^{(\text{eq})}] z + \text{Tr}[\hat{H} \partial_z \hat{\rho}^{(\text{eq})}] z \\ &\approx \langle \hat{H}_0 \rangle + \left( \sum_i (\partial_z H_{ii}) \rho_{ii}^{(\text{eq})} \right) z + \left( \sum_{ij} H_{ij} \partial_z \rho_{ji}^{(\text{eq})} \right) z \end{aligned} \quad (\text{J.3})$$

donde realizamos una expansión en  $z$  alrededor de la posición de equilibrio  $z_0$ . Aquí  $\langle \hat{H}_0 \rangle$  es la energía media del sistema en equilibrio ( $z = 0$ ). Notar que  $\hat{\rho}^{(\text{eq})}$  es diagonal en la base de energía, pero no necesariamente en la base de posición  $i$ .

Para responder cuánto vale  $(\partial E/\partial z)$  vamos a exigir que, en el límite de sistemas grandes, el cambio en la energía total del sistema se corresponda con el cambio esperado en la energía para el capacitor de placas paralelas descrito anteriormente. Esto implica desarrollar la Ec. (J.3) para luego realizar una comparación con la Ec. (J.1) en el límite de sistemas macroscópicos.

En primer lugar, partiendo de la Ec. (J.3), demostraremos que el término con  $\partial_z \rho_{ji}^{(\text{eq})}$  es cero. Para poder calcular fácilmente esta cantidad vamos a suponer que

$$\hat{\rho}_{\text{total}}^{(\text{eq})} = \hat{\rho}_{\text{leads}}^{(\text{eq})} \otimes \hat{\rho}_{\text{sys}}^{(\text{eq})}, \quad \hat{\rho}_{\text{sys}}^{(\text{eq})} = \frac{\exp[-\beta(\hat{H} - \mu \hat{N})]}{\Phi_{\text{sys}}} \quad (\text{J.4})$$

donde  $\Phi_{\text{sys}} = \text{Tr}[\exp(-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N}))]$  y  $\beta = 1/k_B T$ . Luego, tomando el Hamiltoniano del sistema [ver Ec. (5.22)] y haciendo  $H_{\text{sys}} \equiv H$ , vemos que sus derivadas son de la forma

$$\partial_z \hat{H} = \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) \hat{1} \Rightarrow \partial_z \hat{H}^n = n \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) \hat{H}^{n-1}. \quad (\text{J.5})$$

De manera similar se cumple que

$$\partial_z (\hat{H} - \mu\hat{N}) = \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) \hat{1} \Rightarrow \partial_z (\hat{H} - \mu\hat{N})^n = n \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) (\hat{H} - \mu\hat{N})^{n-1}. \quad (\text{J.6})$$

Usando estos resultados es posible calcular la derivada de la matriz densidad de equilibrio

$$\partial_z \rho_{ji}^{(\text{eq})} = \langle j | \partial_z \left( \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}}{\Phi} \right) | i \rangle = \langle j | \partial_z \left( \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}}{\Phi} \right) | i \rangle + \langle j | e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \partial_z \left( \frac{1}{\Phi} \right) | i \rangle. \quad (\text{J.7})$$

Trabajando con el primer término se obtiene

$$\begin{aligned} \langle j | \partial_z \left( \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}}{\Phi} \right) | i \rangle &= \langle j | \frac{1}{\Phi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) (-\beta)^n (\hat{H} - \mu\hat{N})^{n-1}}{n!} | i \rangle \\ &= (-\beta) \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) \langle j | \frac{1}{\Phi} \sum_{(n-1)=0}^{\infty} \frac{[-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})]^{n-1}}{(n-1)!} | i \rangle \\ &= (-\beta) \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) \rho_{ji}^{(\text{eq})}. \end{aligned} \quad (\text{J.8})$$

Por otra parte, desarrollando el segundo término se llega a que

$$\begin{aligned} \langle j | e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \partial_z \left( \frac{1}{\Phi} \right) | i \rangle &= \langle j | e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})} \left( -\frac{1}{\Phi^2} \right) \partial_z \Phi | i \rangle \\ &= -\partial_z \{ \text{Tr}[e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}] \} \frac{\rho_{ji}^{(\text{eq})}}{\Phi} \\ &= \beta \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) \rho_{ji}^{(\text{eq})}. \end{aligned} \quad (\text{J.9})$$

Así, uniendo los dos resultados previos [Ecs. (J.8) y (J.9)] claramente se obtiene que  $\partial_z \rho_{ji}^{(\text{eq})} = 0$ .

El hecho de que  $\partial_z \rho_{ji}^{(\text{eq})} = 0$  y la suposición  $\partial_z H = (\partial E / \partial z) \mathbb{I}$  nos permite escribir a  $\langle H \rangle$  como

$$\langle H \rangle \approx \langle H_0 \rangle + \left( \sum_i (\partial_z H_{ii}) \rho_{ii}^{(\text{eq})} \right) z = \langle H_0 \rangle + \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) \left( \sum_i \rho_{ii}^{(\text{eq})} \right) z = \langle H_0 \rangle + \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) n_{\text{sys}}^{(\text{eq})} z \quad (\text{J.10})$$

donde  $n_{\text{sys}}^{(\text{eq})}$  es el número medio de partículas dentro del sistema en la condición de equilibrio. Por lo tanto, para que nuestro modelo Hamiltoniano sea consistente con la teoría macroscópica, debemos hacer

$$\lim_{A \rightarrow \infty} \left( -\frac{1}{2} \varepsilon_0 \frac{A}{d_0^2} V^2 \right) z = \lim_{A \rightarrow \infty} \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) n_{\text{sys}}^{(\text{eq})} z \Rightarrow \left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) = \frac{-\frac{1}{2} \varepsilon_0 V^2}{\lim_{A \rightarrow \infty} \frac{n_{\text{sys}}^{(\text{eq})}}{A}}. \quad (\text{J.11})$$

Notar que  $n_{\text{sys}}^{(\text{eq})}$  es la cantidad de sitios multiplicado por 1/2 (ya que entran dos electrones por sitio según el principio de exclusión de Pauli), y que el área total  $A$  se puede pensar como la cantidad de sitios multiplicada por el área que ocupa cada sitio,  $A_{\text{site}}$ . Luego, podemos escribir

$$\lim_{A \rightarrow \infty} \frac{n_{\text{sys}}^{(\text{eq})}}{A} = \frac{1}{2A_{\text{site}}} \quad (\text{J.12})$$

y, en consecuencia,

$$\left( \frac{\partial E}{\partial z} \right) = -\varepsilon_0 \frac{A_{\text{site}} V^2}{d_0^2}. \quad (\text{J.13})$$

## Apéndice K

# Corrientes de bombeo debidas a la variación de acoples entre átomos vecinos

En este apéndice demostraremos que, en el límite de pequeñas oscilaciones, la contribución a la corriente de bombeo debida a las variaciones de hoppings entre átomos vecinos puede ser despreciada. Más específicamente, esto implica trabajar con el segundo término de la Ec. (5.33) y probar que las emisividades  $(dn_r^{(V)}/dq_k)_{\epsilon_F, q_0}$  tienden a cero en el límite perturbativo. Estas emisividades pueden ser escritas como

$$\left(\frac{dn_r^{(V)}}{dq_k}\right)_{\epsilon_F, q_0} = \sum_{\ell} \left[ \left(\frac{\partial n_r^{(V)}}{\partial z_{\ell}}\right) \left(\frac{\partial z_{\ell}}{\partial q_k}\right) \right]_{\epsilon_F, q_0} \quad (\text{K.1})$$

donde  $\ell$  es un índice que corre sobre los sitios del sistema y  $z_{\ell}$  representa la distancia entre el sitio  $\ell$  y la posición de equilibrio de la membrana. De esta manera, queda en evidencia que es necesario calcular las derivadas de las matrices de scattering con respecto a  $z_{\ell}$ . Para llevar esta tarea a cabo, haremos uso de la forma matricial de la fórmula de Fisher-Lee [58, 66, 221]

$$\mathbf{S} = \mathbf{I} - 2i\mathbf{W}^{\dagger}\mathbf{G}^R\mathbf{W}. \quad (\text{K.2})$$

Aquí,  $\mathbf{G}^R$  es la función de Green retardada dada por

$$\mathbf{G}^R = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} [(\epsilon + i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H} - \boldsymbol{\Sigma}^R]^{-1} \quad (\text{K.3})$$

donde  $\mathbf{H}$  es el Hamiltoniano del sistema sin los contactos,  $\boldsymbol{\Sigma}^R$  es la self-energy retardada debida a los contactos, y  $\epsilon$  es la energía de los electrones. La matriz  $\mathbf{W}$  viene de la relación

$$\boldsymbol{\Gamma}_{\alpha} = \mathbf{W}^{\dagger}\boldsymbol{\Pi}_{\alpha}\mathbf{W} \quad (\text{K.4})$$

donde  $\boldsymbol{\Pi}_{\alpha}$  es el operador proyección hacia el canal  $\alpha$  de algún reservorio  $r$ . Además,  $\boldsymbol{\Gamma}_{\alpha}$  es la contribución, debida al canal  $\alpha$ , de la parte imaginaria de la self-energy  $\boldsymbol{\Sigma}^R$ , es decir,  $\boldsymbol{\Gamma} = -\text{Im}(\boldsymbol{\Sigma}^R)$  y  $\boldsymbol{\Gamma} = \sum_{\alpha} \boldsymbol{\Gamma}_{\alpha}$ .

Volviendo a la derivada con respecto a  $z_\ell$ , ahora podemos plantear<sup>1</sup>

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial z_\ell} &= \frac{\partial}{\partial z_\ell} (\mathbf{I} - 2i \mathbf{W}^\dagger \mathbf{G}^r \mathbf{W}) \\
&= -2i \mathbf{W}^\dagger \mathbf{G}^r \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial z_\ell} \mathbf{G}^r \mathbf{W} \\
&= (-2i) \mathbf{W}^\dagger \mathbf{G}^r \left[ \frac{\partial \mathbf{H}^{(E)}}{\partial z_\ell} + \frac{\partial \mathbf{H}^{(V)}}{\partial z_\ell} \right] \mathbf{G}^r \mathbf{W}.
\end{aligned} \tag{K.5}$$

Estudiando los elementos de matriz de  $\partial \mathbf{H}^{(V)} / \partial z_\ell$  cuando el sistema está en equilibrio se llega a que

$$\begin{aligned}
\left( \frac{\partial \mathbf{H}^{(V)}}{\partial z_\ell} \right)_{ij, \mathbf{q}_0} &= \left[ -V_0 b \frac{\partial}{\partial z_\ell} \left( \frac{z_i - z_j}{2a_{CC}} \right)^2 \right] \Big|_{\mathbf{q}_0} \\
&= \left[ -2 (z_i - z_j) \frac{1}{2a_{CC}} V_0 b \frac{\partial}{\partial z_\ell} (z_i - z_j) \right] \Big|_{\mathbf{q}_0} \\
&= -\frac{1}{a_{CC}} V_0 b (\delta_{i\ell} - \delta_{j\ell}) (z_i - z_j)_{\mathbf{q}_0}.
\end{aligned} \tag{K.6}$$

Dado que evaluar en  $\mathbf{q}_0$  implica tomar  $z_i = 0, \forall i$ , tenemos que

$$\left( \frac{\partial \mathbf{H}^{(V)}}{\partial z_\ell} \right)_{ij, \mathbf{q}_0} \sim (z_i - z_j)_{\mathbf{q}_0} = 0. \tag{K.7}$$

En resumen, para pequeñas oscilaciones alrededor del punto de equilibrio, la variación de los hoppings no contribuye a la corriente de bombeo.

<sup>1</sup>Este análisis es completamente análogo al requerido para la derivación de la Ec. (5.31) ya que podemos plantear

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathbf{S}}{\partial q_k} &= (-2i) \mathbf{W}^\dagger \mathbf{G}^r \frac{\partial \mathbf{H}^{(E)}}{\partial q_k} \mathbf{G}^r \mathbf{W} + (-2i) \mathbf{W}^\dagger \mathbf{G}^r \frac{\partial \mathbf{H}^{(V)}}{\partial q_k} \mathbf{G}^r \mathbf{W} \\
&\equiv \frac{\partial \mathbf{S}^{(E)}}{\partial q_k} + \frac{\partial \mathbf{S}^{(V)}}{\partial q_k}.
\end{aligned}$$

# Bibliografía

- [1] R. Feynman, "There's plenty of room at the bottom," [Engineering and Science](#) **23**, 22 (1960).
- [2] M. Roukes, "Nanoelectromechanical systems face the future," [Physics World](#) **14**, 25 (2001).
- [3] C.-M. Ho y Y.-C. Tai, "Micro-Electro-Mechanical-Systems (MEMS) and Fluid Flows," [Annual Review of Fluid Mechanics](#) **30**, 579 (1998).
- [4] J. W. Judy, "Microelectromechanical systems (MEMS): fabrication, design and applications," [Smart Materials and Structures](#) **10**, 1115 (2001).
- [5] M. Gad-el Hak, [The MEMS handbook](#), 1ra ed., The Mechanical Engineering Handbook Series No. ISBN-0-8493-0077-0 (CRC press, 2001).
- [6] S. E. Lyshevski, [MEMS and NEMS: systems, devices, and structures](#), 1ra ed., Nano- and Microscience, Engineering, Technology, and Medicine Series No. ISBN-0-8493-1262-0 (CRC press, 2002).
- [7] K. L. Ekinci y M. L. Roukes, "Nanoelectromechanical systems," [Review of Scientific Instruments](#) **76**, 061101 (2005).
- [8] L. Nicu, V. Auzelyte, L. G. Villanueva, N. Barniol, F. Perez-Murano, W. J. Venstra, H. S. J. van der Zant, G. Abadal, V. Savu, y J. Brugger, "Nanoelectromechanical Systems (NEMS)," in [Resonant MEMS](#) (John Wiley & Sons, Ltd, 2015) Chap. 9, pp. 203–231.
- [9] M. Li, H. X. Tang, y M. L. Roukes, "Ultra-sensitive NEMS-based cantilevers for sensing, scanned probe and very high-frequency applications," [Nature Nanotechnology](#) **2**, 114 (2007).
- [10] E. Gil-Santos, D. Ramos, J. Martínez, M. Fernández-Regúlez, R. García, A. San Paulo, M. Calleja, y J. Tamayo, "Nanomechanical mass sensing and stiffness spectrometry based on two-dimensional vibrations of resonant nanowires," [Nature Nanotechnology](#) **5**, 641 (2010).
- [11] D. J. Thouless, "Quantization of particle transport," [Physical Review B](#) **27**, 6083 (1983).
- [12] B. L. Altshuler y L. I. Glazman, "Pumping electrons," [Science](#) **283**, 1864 (1999).
- [13] J. E. Avron, A. Elgart, G. M. Graf, y L. Sadun, "Transport and dissipation in quantum pumps," [Journal of Statistical Physics](#) **116**, 425 (2004).
- [14] F. Giazotto, T. T. Heikkilä, A. Luukanen, A. M. Savin, y J. P. Pekola, "Opportunities for mesoscopies in thermometry and refrigeration: Physics and applications," [Reviews of Modern Physics](#) **78**, 217 (2006).
- [15] R. S. Whitney, R. Sánchez, y J. Splettstoesser, [Quantum Thermodynamics of Nanoscale Thermoelectrics and Electronic Devices](#), Thermodynamics in the Quantum Regime. Fundamental Theories of Physics, Vol. 195 (Springer, Cham, 2018).
- [16] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, y B. L. Feringa, "Light-driven monodirectional molecular rotor," [Nature](#) **401**, 152 (1999).

- [17] A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, W.-Q. Han, M. S. Fuhrer, J. Cumings, y A. Zettl, "Rotational actuators based on carbon nanotubes," *Nature* **424**, 408 (2003).
- [18] A. Barreiro, R. Rurali, E. R. Hernández, J. Moser, T. Pichler, L. Forró, y A. Bachtold, "Subnanometer motion of cargoes driven by thermal gradients along carbon nanotubes," *Science* **320**, 775 (2008).
- [19] A. V. Ponomarev, S. Denisov, y P. Hänggi, "ac-driven atomic quantum motor," *Physical Review Letters* **102**, 230601 (2009).
- [20] T. Kudernac, N. Ruangsapichat, M. Parschau, B. Macia, N. Katsonis, S. R. Harutyunyan, K.-H. Ernst, y B. L. Feringa, "Electrically driven directional motion of a four-wheeled molecule on a metal surface," *Nature* **479**, 208 (2011).
- [21] S. W. D. Bailey, I. Amanatidis, y C. J. Lambert, "Carbon nanotube electron windmills: A novel design for nanomotors," *Physical Review Letters* **100**, 256802 (2008).
- [22] D. Dundas, E. J. McEniry, y T. N. Todorov, "Current-driven atomic waterwheels," *Nature Nanotechnology* **4**, 99 (2009).
- [23] X.-L. Qi y S.-C. Zhang, "Field-induced gap and quantized charge pumping in a nanoscale helical wire," *Physical Review B* **79**, 235442 (2009).
- [24] R. Bustos-Marún, G. Refael, y F. von Oppen, "Adiabatic quantum motors," *Physical Review Letters* **111**, 060802 (2013).
- [25] N. Bode, S. V. Kusminskiy, R. Egger, y F. von Oppen, "Scattering theory of current-induced forces in mesoscopic systems," *Physical Review Letters* **107**, 036804 (2011).
- [26] R. Hoffmann-Vogel, "Electromigration and the structure of metallic nanocontacts," *Applied Physics Reviews* **4**, 031302 (2017).
- [27] T. N. Todorov, D. Dundas, J.-T. Lü, M. Brandbyge, y P. Hedegård, "Current-induced forces: a simple derivation," *European Journal of Physics* **35**, 065004 (2014).
- [28] R. A. Bustos-Marún y H. L. Calvo, "Thermodynamics and steady state of quantum motors and pumps far from equilibrium," *Entropy* **21**, 824 (2019).
- [29] Y. V. Nazarov y Y. M. Blanter, *Quantum Transport: Introduction to Nanoscience*, 1ra ed., ISBN 978-0-521-83246-5 (Cambridge University Press, 2009).
- [30] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge Studies in Semiconductor Physics and Microelectronic Engineering (Cambridge University Press, 1995).
- [31] L. P. Kouwenhoven, D. G. Austing, y S. Tarucha, "Few-electron quantum dots," *Reports on Progress in Physics* **64**, 701 (2001).
- [32] H. Grabert y M. H. Devoret, *Single Charge Tunneling: Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*, 1ra ed., NATO Science Series B No. ISBN 0-306-44229-9 (Plenum Press, New York, 1991).
- [33] J. König, J. Schmid, H. Schoeller, y G. Schön, "Resonant tunneling through ultrasmall quantum dots: Zero-bias anomalies, magnetic-field dependence, and boson-assisted transport," *Physical Review B* **54**, 16820 (1996).
- [34] J. Splettstoesser, M. Governale, J. König, y R. Fazio, "Adiabatic pumping through a quantum dot with Coulomb interactions: A perturbation expansion in the tunnel coupling," *Physical Review B* **74**, 085305 (2006).

- [35] H. Haug y A.-P. Jauho, [Quantum kinetics in transport and optics of semiconductors](#), 2da ed., Solid-State Sciences 123 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008).
- [36] G. B. Lesovik y I. A. Sadovskyy, "Scattering matrix approach to the description of quantum electron transport," [Physics-Uspekhi](#) **54**, 1007 (2011).
- [37] E. N. Economou, [Green's Functions in Quantum Physics](#), 3ra ed., Springer Series in Solid-State Sciences No. ISBN-978-3-540-28838-1 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2006).
- [38] R. C. Ashoori, "Electrons in artificial atoms," [Nature](#) **379**, 413 (1996).
- [39] C. B. Murray, C. R. Kagan, y M. G. Bawendi, "Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies," [Annual Review of Materials Science](#) **30**, 545 (2000).
- [40] E. Petryayeva, W. Algar, y I. Medintz, "Quantum dots in bioanalysis: A review of applications across various platforms for fluorescence spectroscopy and imaging," [Applied spectroscopy](#) **67**, 215 (2013).
- [41] S. Bak, D. Kim, y H. Lee, "Graphene quantum dots and their possible energy applications: A review," [Current Applied Physics](#) **16**, 1192 (2016).
- [42] T. Frecker, D. Bailey, X. Arzeta-Ferrer, J. McBride, y S. J. Rosenthal, "Review—quantum dots and their application in lighting, displays, and biology," [ECS Journal of Solid State Science and Technology](#) **5**, R3019 (2015).
- [43] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, y P. H. Holloway, "Quantum dots and their multimodal applications: A review," [Materials](#) **3**, 2260 (2010).
- [44] T. Ihn, [Semiconductor Nanostructures: Quantum states and electronic transport](#), 1ra ed., ISBN-978-0-19-953442-5 (Oxford University Press, Oxford, 2010).
- [45] L. Sohn, L. P. Kouwenhoven, y G. Schön, [Mesoscopic Electron Transport](#), 3ra ed., Graduate Student Series in Physics No. ISBN-13 978-0750308649 (Springer, Oxford, 1997).
- [46] D. K. Ferry, S. M. Goodnick, y J. Bird, [Transport in Nanostructures](#), 2da ed., ISBN 978-0-521-87748-0 (Cambridge University Press, 2009).
- [47] W. G. van der Wiel, S. De Franceschi, J. M. Elzerman, T. Fujisawa, S. Tarucha, y L. P. Kouwenhoven, "Electron transport through double quantum dots," [Reviews of Modern Physics](#) **75**, 1 (2002).
- [48] H. Pothier, P. Lafarge, C. Urbina, D. Esteve, y M. H. Devoret, "Single-electron pump based on charging effects," [Europhysics Letters](#) **17**, 249 (1992).
- [49] R. Citro y M. Aidelsburger, "Thouless pumping and topology," [Nature Reviews Physics](#) **5**, 87 (2023).
- [50] M. F. Ludovico y M. Capone, "Enhanced performance of a quantum-dot-based nanomotor due to Coulomb interactions," [Physical Review B](#) **98**, 235409 (2018).
- [51] A. Bruch, S. V. Kusminskiy, G. Refael, y F. von Oppen, "Interacting adiabatic quantum motor," [Physical Review B](#) **97**, 195411 (2018).
- [52] R. Landauer, "Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction," [IBM Journal of Research and Development](#) **32**, 306 (1988).
- [53] Y. Imry y R. Landauer, "Conductance viewed as transmission," [Reviews of Modern Physics](#) **71**, S306 (1999).

- [54] M. Büttiker, "Four-terminal phase-coherent conductance," *Physical Review Letters* **57**, 1761 (1986).
- [55] M. Büttiker, "Symmetry of electrical conduction," *IBM Journal of Research and Development* **32**, 317 (1988).
- [56] H. M. Pastawski y E. Medina, "'Tight Binding' methods in quantum transport through molecules and small devices: From the coherent to the decoherent description," *Revista Mexicana de Física* **47S1**, 1 (2001).
- [57] L. J. Fernández-Alcázar, H. M. Pastawski, y R. A. Bustos-Marún, "Nonequilibrium current-induced forces caused by quantum localization: Anderson adiabatic quantum motors," *Physical Review B* **99**, 045403 (2019).
- [58] D. S. Fisher y P. A. Lee, "Relation between conductivity and transmission matrix," *Physical Review B* **23**, 6851 (1981).
- [59] P. W. Brouwer, "Scattering approach to parametric pumping," *Physical Review B* **58**, R10135 (1998).
- [60] M. Büttiker, H. Thomas, y A. Prêtre, "Current partition in multiprobe conductors in the presence of slowly oscillating external potentials," *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **94**, 133 (1994).
- [61] M. Switkes, C. M. Marcus, K. Campman, y A. C. Gossard, "An adiabatic quantum electron pump," *Science* **283**, 1905 (1999).
- [62] P. W. Brouwer, "Rectification of displacement currents in an adiabatic electron pump," *Physical Review B* **63**, 121303 (2001).
- [63] F. Giazotto, P. Spathis, S. Roddaro, S. Biswas, F. Taddei, M. Governale, y L. Sorba, "A Josephson quantum electron pump," *Nature Physics* **7**, 857 (2011).
- [64] B. Spivak, F. Zhou, y M. T. Beal Monod, "Mesoscopic mechanisms of the photovoltaic effect and microwave absorption in granular metals," *Physical Review B* **51**, 13226 (1995).
- [65] J.-T. Lü, M. Brandbyge, y P. Hedegård, "Blowing the fuse: Berry's phase and runaway vibrations in molecular conductors," *Nano Letters* **10**, 1657 (2010).
- [66] N. Bode, S. Viola-Kusminskiy, R. Egger, y F. von Oppen, "Current-induced forces in mesoscopic systems: A scattering-matrix approach," *Beilstein Journal of Nanotechnology* **3**, 144 (2012).
- [67] M. Thomas, T. Karzig, S. Kusminskiy Viola, G. Zaránd, y F. von Oppen, "Scattering theory of adiabatic reaction forces due to out-of-equilibrium quantum environments," *Physical Review B* **86**, 195419 (2012).
- [68] L. Arrachea y F. von Oppen, "Nanomagnet coupled to quantum spin Hall edge: An adiabatic quantum motor," *Physica E* **74**, 96 (2015).
- [69] R. S. Sorbello, "Theory of electromigration," in *Solid State Physics*, Solid State Physics, Vol. 51, editado por H. Ehrenreich y F. Spaepen (Academic Press, 1998) pp. 159–231.
- [70] M. Di Ventra, Y.-C. Chen, y T. N. Todorov, "Are current-induced forces conservative?" *Physical Review Letters* **92**, 176803 (2004).
- [71] B. Wang, L. Vuković, y P. Král, "Nanoscale rotary motors driven by electron tunneling," *Physical Review Letters* **101**, 186808 (2008).
- [72] L. J. Fernández-Alcázar, R. A. Bustos-Marún, y H. M. Pastawski, "Decoherence in current induced forces: Application to adiabatic quantum motors," *Physical Review B* **92**, 075406 (2015).

- [73] A. Celestino, A. Croy, M. W. Beims, y A. Einfeld, "Rotational directionality via symmetry-breaking in an electrostatic motor," *New Journal of Physics* **18**, 063001 (2016).
- [74] M. F. Ludovico, F. Battista, F. von Oppen, y L. Arrachea, "Adiabatic response and quantum thermoelectrics for ac-driven quantum systems," *Physical Review B* **93**, 075136 (2016).
- [75] L. J. Fernández-Alcázar, H. M. Pastawski, y R. A. Bustos-Marún, "Dynamics and decoherence in nonideal Thouless quantum motors," *Physical Review B* **95**, 155410 (2017).
- [76] H. L. Tierney, C. J. Murphy, A. D. Jewell, A. E. Baber, E. V. Iski, H. Y. Khodaverdian, A. F. McGuire, N. Klebanov, y E. C. H. Sykes, "Experimental demonstration of a single-molecule electric motor," *Nature Nanotechnology* **6**, 625 (2011).
- [77] C. Lotze, M. Corso, K. J. Franke, F. von Oppen, y J. I. Pascual, "Driving a macroscopic oscillator with the stochastic motion of a hydrogen molecule," *Science* **338**, 779 (2012).
- [78] K. Kim, X. Xu, J. Guo, y D. L. Fan, "Ultrahigh-speed rotating nanomotors assembled from nanoscale building blocks," *Nature Communications* **5**, 3632 (2014).
- [79] A. Goel y V. Vogel, "Harnessing biological motors to engineer systems for nanoscale transport and assembly," *Nature Nanotechnology* **3**, 465 (2008).
- [80] M. Guix, C. C. Mayorga-Martinez, y M. A., "Nano/micromotors in (bio)chemical science applications," *Chemical Reviews* **114**, 6285 (2014).
- [81] T. N. Todorov, D. Dundas, A. T. Paxton, y A. P. Horsfield, "Nonconservative current-induced forces: A physical interpretation," *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2**, 727 (2011).
- [82] D. Dundas, B. Cunningham, C. Buchanan, A. Terasawa, A. T. Paxton, y T. N. Todorov, "An ignition key for atomic-scale engines," *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 402203 (2012).
- [83] M. Bai, C. S. Cucinotta, Z. Jiang, H. Wang, Y. Wang, I. Rungger, S. Sanvito, y S. Hou, "Current-induced phonon renormalization in molecular junctions," *Physical Review B* **94**, 035411 (2016).
- [84] C. A. Perroni, F. Romeo, A. Nocera, V. M. Ramaglia, R. Citro, y V. Cataudella, "Noise-assisted charge pump in elastically deformable molecular junctions," *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 365301 (2014).
- [85] J.-T. Lü, J.-S. Wang, P. Hedegård, y M. Brandbyge, "Electron and phonon drag in thermoelectric transport through coherent molecular conductors," *Physical Review B* **93**, 205404 (2016).
- [86] A. Croy y A. Einfeld, "Dynamics of a nanoscale rotor driven by single-electron tunneling," *Europhysics Letters* **98**, 68004 (2012).
- [87] L. Y. Gorelik, A. Isacsson, M. V. Voinova, B. Kasemo, R. I. Shekhter, y M. Jonson, "Shuttle mechanism for charge transfer in Coulomb blockade nanostructures," *Physical Review Letters* **80**, 4526 (1998).
- [88] T. Novotný, A. Donarini, y A.-P. Jauho, "Quantum shuttle in phase space," *Physical Review Letters* **90**, 256801 (2003).
- [89] D. Fedorets, L. Y. Gorelik, R. I. Shekhter, y M. Jonson, "Quantum shuttle phenomena in a nanoelectromechanical single-electron transistor," *Physical Review Letters* **92**, 166801 (2004).
- [90] C. G. Sánchez, M. Stamenova, S. Sanvito, D. R. Bowler, A. P. Horsfield, y T. N. Todorov, "Molecular conduction: Do time-dependent simulations tell you more than the Landauer approach?" *The Journal of Chemical Physics* **124** (2006), 10.1063/1.2202329, 214708.

- [91] A. P. Horsfield, M. Boleininger, R. D'Ágosta, V. Iyer, A. Thong, T. N. Todorov, y C. White, "Efficient simulations with electronic open boundaries," *Physical Review B* **94**, 075118 (2016).
- [92] F. Ramírez, D. Dundas, C. G. Sánchez, D. A. Scherlis, y T. N. Todorov, "Driven Liouville–von Neumann equation for quantum transport and multiple-probe Green's functions," *The Journal of Physical Chemistry C* **123**, 12542 (2019).
- [93] R.-P. Riwar y J. Splettstoesser, "Charge and spin pumping through a double quantum dot," *Physical Review B* **82**, 205308 (2010).
- [94] H. L. Calvo, L. Classen, J. Splettstoesser, y M. R. Wegewijs, "Interaction-induced charge and spin pumping through a quantum dot at finite bias," *Physical Review B* **86**, 245308 (2012).
- [95] F. Haupt, M. Leijnse, H. L. Calvo, L. Classen, J. Splettstoesser, y M. R. Wegewijs, "Heat, molecular vibrations, and adiabatic driving in non-equilibrium transport through interacting quantum dots," *Physica Status Solidi B* **250**, 2315 (2013).
- [96] R.-P. Riwar, J. Splettstoesser, y J. König, "Zero-frequency noise in adiabatically driven interacting quantum systems," *Physical Review B* **87**, 195407 (2013).
- [97] S. Juergens, F. Haupt, M. Moskalets, y J. Splettstoesser, "Thermoelectric performance of a driven double quantum dot," *Physical Review B* **87**, 245423 (2013).
- [98] F. Cavaliere, M. Governale, y J. König, "Nonadiabatic pumping through interacting quantum dots," *Physical Review Letters* **103**, 136801 (2009).
- [99] A. Holzbecher, Pumping and Motors in the Coulomb Blockade Regime, Master's thesis, Freie Universität Berlin (2014).
- [100] A. Benyamini, A. Hamo, S. Viola Kusminskiy, F. von Oppen, y S. Ilani, "Real-space tailoring of the electron-phonon coupling in ultraclean nanotube mechanical resonators," *Nature Physics* **10**, 151 (2014).
- [101] M. Leijnse y M. R. Wegewijs, "Kinetic equations for transport through single-molecule transistors," *Physical Review B* **78**, 235424 (2008).
- [102] S. D. Bennett, J. Maassen, y A. A. Clerk, "Scattering approach to backaction in coherent nanoelectromechanical systems," *Physical Review Letters* **105**, 217206 (2010).
- [103] M. Di Ventra y S. T. Pantelides, "Hellmann-Feynman theorem and the definition of forces in quantum time-dependent and transport problems," *Physical Review B* **61**, 16207 (2000).
- [104] A. P. Horsfield, D. R. Bowler, A. J. Fisher, T. N. Todorov, y C. G. Sánchez, "Beyond Ehrenfest: Correlated non-adiabatic molecular dynamics," *Journal of Physics: Condensed Matter* **16**, 8251 (2004).
- [105] T. N. Todorov, D. Dundas, y E. J. McEniry, "Nonconservative generalized current-induced forces," *Physical Review B* **81**, 075416 (2010).
- [106] H. L. Calvo, F. D. Ribetto, y R. A. Bustos-Marún, "Real-time diagrammatic approach to current-induced forces: Application to quantum-dot based nanomotors," *Physical Review B* **96**, 165309 (2017).
- [107] F. D. Ribetto, R. A. Bustos-Marún, y H. L. Calvo, "Role of coherence in quantum-dot-based nanomachines within the Coulomb blockade regime," *Physical Review B* **103**, 155435 (2021).
- [108] B. Cunningham, T. N. Todorov, y D. Dundas, "Nonconservative current-driven dynamics: Beyond the nanoscale," *Beilstein Journal of Nanotechnology* **6**, 2140 (2015).

- [109] L. Gu y H.-H. Fu, "Current-induced enhancement of DNA bubble creation," *New Journal of Physics* **18**, 053032 (2016).
- [110] J.-T. Lü, B.-Z. Hu, P. Hedegård, y M. Brandbyge, "Semi-classical generalized langevin equation for equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulation," *Progress in Surface Science* **94**, 21 (2019).
- [111] F. Chen, K. Miwa, y M. Galperin, "Current-induced forces for nonadiabatic molecular dynamics," *The Journal of Physical Chemistry A* **123**, 693 (2019).
- [112] D. Cohen, "Quantum pumping and dissipation: From closed to open systems," *Physical Review B* **68**, 201303 (2003).
- [113] T. Yuge, T. Sagawa, A. Sugita, y H. Hayakawa, "Geometrical pumping in quantum transport: Quantum master equation approach," *Physical Review B* **86**, 235308 (2012).
- [114] T. Pluecker, M. R. Wegewijs, y J. Splettstoesser, "Gauge freedom in observables and Landsberg's nonadiabatic geometric phase: Pumping spectroscopy of interacting open quantum systems," *Physical Review B* **95**, 155431 (2017).
- [115] B. Bhandari, P. T. Alonso, F. Taddei, F. von Oppen, R. Fazio, y L. Arrachea, "Geometric properties of adiabatic quantum thermal machines," *Physical Review B* **102**, 155407 (2020).
- [116] A. Thielmann, M. H. Hettler, J. König, y G. Schön, "Shot noise in tunneling transport through molecules and quantum dots," *Physical Review B* **68**, 115105 (2003).
- [117] B. Wunsch, M. Braun, J. König, y D. Pfannkuche, "Probing level renormalization by sequential transport through double quantum dots," *Physical Review B* **72**, 205319 (2005).
- [118] J. Spiechowicz, P. Hänggi, y J. Łuczka, "Brownian motors in the microscale domain: Enhancement of efficiency by noise," *Physical Review E* **90**, 032104 (2014).
- [119] K. Fang, J. Luo, A. Metelmann, M. H. Matheny, F. Marquardt, A. A. Clerk, y O. Painter, "Generalized non-reciprocity in an optomechanical circuit via synthetic magnetism and reservoir engineering," *Nature Physics* **13**, 465 (2017).
- [120] T. Brandes, "Coherent and collective quantum optical effects in mesoscopic systems," *Physics Reports* **408**, 315 (2005).
- [121] N. A. Zimbovskaya, *Transport Properties of Molecular Junctions* (Springer, New York, NY, 2013).
- [122] J. Wu y Z. M. Wang, *Quantum Dot Molecules* (Springer-Verlag, New York, USA, 2014).
- [123] G. Benenti, G. Casati, K. Saito, y R. S. Whitney, "Fundamental aspects of steady-state conversion of heat to work at the nanoscale," *Physics Reports* **694**, 1 (2017).
- [124] J. R. Prance, C. G. Smith, J. P. Griffiths, S. J. Chorley, D. Anderson, G. A. C. Jones, I. Farrer, y D. A. Ritchie, "Electronic refrigeration of a two-dimensional electron gas," *Physical Review Letters* **102**, 146602 (2009).
- [125] M. Josefsson, A. Svilans, A. M. Burke, E. A. Hoffmann, S. Fahlvik, C. Thelander, M. Leijnse, y H. Linke, "A quantum-dot heat engine operating close to the thermodynamic efficiency limits," *Nature Nanotechnology* **13**, 920 (2018).
- [126] C. W. J. Beenakker y A. A. M. Staring, "Theory of the thermopower of a quantum dot," *Physical Review B* **46**, 9667 (1992).

- [127] B. Sothmann, R. Sánchez, y A. N. Jordan, "Thermoelectric energy harvesting with quantum dots," *Nanotechnology* **26**, 032001 (2014).
- [128] M. F. Ludovico, L. Arrachea, M. Moskalets, y D. Sánchez, "Periodic energy transport and entropy production in quantum electronics," *Entropy* **18**, 419 (2016).
- [129] M. Hopjan, G. Stefanucci, E. Perfetto, y C. Verdozzi, "Molecular junctions and molecular motors: Including Coulomb repulsion in electronic friction using nonequilibrium Green's functions," *Physical Review B* **98**, 041405(R) (2018).
- [130] H. H. Lin, A. Croy, R. Gutierrez, C. Joachim, y G. Cuniberti, "Current-induced rotations of molecular gears," *Journal of Physics Communications* **3**, 025011 (2019).
- [131] P. Qin y H. C. Park, "Electronic current in a nano-mechanical kicked electron shuttle," *Physica E: Low Dimensional Systems and Nanostructures* **117**, 113835 (2020).
- [132] D. Cohen, T. Kottos, y H. Schanz, "Quantum pumping: The charge transported due to a translation of a scatterer," *Physical Review E* **71**, 035202(R) (2005).
- [133] K. Brandner, "Coherent transport in periodically driven mesoscopic conductors: From scattering amplitudes to quantum thermodynamics," *Zeitschrift für Naturforschung A* **75**, 483 (2020).
- [134] N. Winkler, M. Governale, y J. König, "Diagrammatic real-time approach to adiabatic pumping through metallic single-electron devices," *Physical Review B* **79**, 235309 (2009).
- [135] S. J. Chorley, J. Frake, C. G. Smith, G. A. C. Jones, y M. R. Buitelaar, "Quantized charge pumping through a carbon nanotube double quantum dot," *Applied Physics Letters* **100**, 143104 (2012).
- [136] B. Roche, R.-P. Riwar, B. Voisin, E. Dupont-Ferrier, R. Wacquez, M. Vinet, M. Sanquer, J. Splettstoesser, y X. Jehl, "A two-atom electron pump," *Nature Communications* **4**, 1581 (2013).
- [137] R. I. Shekhter, L. Y. Gorelik, M. Jonson, Y. M. Galperin, y V. M. Vinokur, "Nanomechanical shuttle transfer of electrons," *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience* **4**, 860 (2007).
- [138] A. R. Hernández, F. A. Pinheiro, C. H. Lewenkopf, y E. R. Mucciolo, "Adiabatic charge pumping through quantum dots in the Coulomb blockade regime," *Physical Review B* **80**, 115311 (2009).
- [139] F. Deus, A. R. Hernández, y M. A. Continentino, "Adiabatic charge and spin pumping through interacting quantum dots," *Journal of Physics: Condensed Matter* **24**, 356001 (2012).
- [140] B. Hiltcher, M. Governale, y J. König, "Interference and interaction effects in adiabatic pumping through quantum dots," *Physical Review B* **81**, 085302 (2010).
- [141] G. B. Cuetara, M. Esposito, y G. Schaller, "Quantum thermodynamics with degenerate eigenstate coherences," *Entropy* **18**, 447 (2016).
- [142] B. Bhandari, R. Fazio, F. Taddei, y L. Arrachea, "From nonequilibrium Green's functions to quantum master equations for the density matrix and out-of-time-order correlators: Steady-state and adiabatic dynamics," *Physical Review B* **104**, 035425 (2021).
- [143] F. Reckermann, Transport Theory through Single Molecules, Ph.D. thesis, RWTH Aachen University (2010).
- [144] H.-A. Engel y D. Loss, "Single-spin dynamics and decoherence in a quantum dot via charge transport," *Physical Review B* **65**, 195321 (2002).

- [145] E. Cota, R. Aguado, y G. Platero, "ac-driven double quantum dots as spin pumps and spin filters," *Physical Review Letters* **94**, 107202 (2005).
- [146] G. S. Kottas, L. I. Clarke, D. Horinek, y J. Michl, "Artificial molecular rotors," *Chemical Reviews* **105**, 1281 (2005).
- [147] J. Echeverría y C. Joachim, "The design of a single-molecule motor," in *Single Molecular Machines and Motors*, editado por C. Joachim y G. Rapenne (Springer International Publishing, Cham, 2015) pp. 81–94.
- [148] A. F. Huxley, R. M. Simmons, K. Kinoshita, R. Yasuda, H. Noji, y K. Adachi, "A rotary molecular motor that can work at near 100 % efficiency," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences* **355**, 473 (2000).
- [149] D. A. Leigh, J. K. Y. Wong, F. Dehez, y F. Zerbetto, "Unidirectional rotation in a mechanically interlocked molecular rotor," *Nature* **424**, 174 (2003).
- [150] W. R. Bauer y W. Nadler, "Dynamics and efficiency of Brownian rotors," *The Journal of Chemical Physics* **129**, 225103 (2008).
- [151] A. V. Akimov, D. Mandal, V. Y. Chernyak, y N. A. Sinitsyn, "Directed motion of periodically driven molecular motors: A graph-theoretical approach," *The Journal of Chemical Physics* **138**, 024109 (2013).
- [152] R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, y B. L. Feringa, "Unidirectional molecular motor on a gold surface," *Nature* **437**, 1337 (2005).
- [153] J. B. Schönborn, R. Herges, y B. Hartke, "Brownian molecular rotors: Theoretical design principles and predicted realizations," *The Journal of Chemical Physics* **130**, 234906 (2009).
- [154] J. C. M. Kistemaker, P. Štacko, J. Visser, y B. L. Feringa, "Unidirectional rotary motion in achiral molecular motors," *Nature Chemistry* **7**, 890 (2015).
- [155] R. Wilcken, M. Schildhauer, F. Rott, L. A. Huber, M. Guentner, S. Thumser, K. Hoffmann, S. Oesterling, R. de Vivie-Riedle, E. Riedle, y H. Dube, "Complete mechanism of hemithioindigo motor rotation," *Journal of the American Chemical Society* **140**, 5311 (2018).
- [156] T. Ikeda, A. G. Dijkstra, y Y. Tanimura, "Modeling and analyzing a photo-driven molecular motor system: Ratchet dynamics and non-linear optical spectra," *The Journal of Chemical Physics* **150**, 114103 (2019).
- [157] F. Romeo-Gella, I. Corral, y S. Faraji, "Theoretical investigation of a novel xylene-based light-driven unidirectional molecular motor," *The Journal of Chemical Physics* **154**, 064111 (2021).
- [158] U. G. E. Perera, F. Ample, H. Kersell, Y. Zhang, G. Vives, J. Echeverría, M. Grisolia, G. Rapenne, C. Joachim, y S.-W. Hla, "Controlled clockwise and anticlockwise rotational switching of a molecular motor," *Nature Nanotechnology* **8**, 46 (2013).
- [159] J. Echeverría, S. Monturet, y C. Joachim, "One-way rotation of a molecule-rotor driven by a shot noise," *Nanoscale* **6**, 2793 (2014).
- [160] P. Mishra, J. P. Hill, S. Vijayaraghavan, W. V. Rossom, S. Yoshizawa, M. Grisolia, J. Echeverría, T. Ono, K. Ariga, T. Nakayama, C. Joachim, y T. Uchihashi, "Current-driven supramolecular motor with in situ surface chiral directionality switching," *Nano Letters* **15**, 4793 (2015).
- [161] F. Eisenhut, J. Meyer, J. Krüger, R. Ohmann, G. Cuniberti, y F. Moresco, "Inducing the controlled rotation of single o-meo-dmbi molecules anchored on Au(111)," *Surface Science* **678**, 177 (2018).

- [162] J. Kügel, M. Leisegang, y M. Bode, "Imprinting directionality into proton transfer reactions of an achiral molecule," *ACS Nano* **12**, 8733 (2018).
- [163] G. J. Simpson, V. García-López, A. Daniel Boese, J. M. Tour, y L. Grill, "How to control single-molecule rotation," *Nature Communications* **10**, 4631 (2019).
- [164] S. Stolz, O. Gröning, J. Prinz, H. Brune, y R. Widmer, "Molecular motor crossing the frontier of classical to quantum tunneling motion," *Proceedings of the National Academy of Sciences* **117**, 14838 (2020).
- [165] Y. Zhang, J. P. Calupitan, T. Rojas, R. Tumbleson, G. Erbland, C. Kammerer, T. M. Ajayi, S. Wang, L. A. Curtiss, A. T. Ngo, S. E. Ulloa, G. Rapenne, y S. W. Hla, "A chiral molecular propeller designed for unidirectional rotations on a surface," *Nature Communications* **10**, 3742 (2019).
- [166] J. Ren, M. Freitag, C. Schwermann, A. Bakker, S. Amirjalayer, A. Rühling, H.-Y. Gao, N. L. Doltsinis, F. Glorius, y H. Fuchs, "A unidirectional surface-anchored n-heterocyclic carbene rotor," *Nano Letters* **20**, 5922 (2020).
- [167] T. Wu, L. Liu, Y. Zhang, Y. Wang, Z. Shen, N. Li, R. Berndt, S. Hou, y Y. Wang, "Tuning rotation axes of single molecular rotors by a combination of single-atom manipulation and single-molecule chemistry," *Chemical Communications* **56**, 968 (2020).
- [168] F. D. Ribetto, S. E. Deghi, H. L. Calvo, y R. A. Bustos-Marún, "A dynamical model for Brownian molecular motors driven by inelastic electron tunneling," *The Journal of Chemical Physics* **157**, 164102 (2022).
- [169] C. J. Murphy y E. C. H. Sykes, "Development of an electrically driven molecular motor," *The Chemical Record* **14**, 834 (2014).
- [170] H. L. Tierney, J. W. Han, A. D. Jewell, E. V. Iski, A. E. Baber, D. S. Sholl, y E. C. H. Sykes, "Chirality and rotation of asymmetric surface-bound thioethers," *The Journal of Physical Chemistry C* **115**, 897 (2011).
- [171] H. L. Tierney, A. E. Baber, A. D. Jewell, E. V. Iski, M. B. Boucher, y E. C. H. Sykes, "Mode-selective electrical excitation of a molecular rotor," *Chemistry – A European Journal* **15**, 9678 (2009).
- [172] P. Reimann, "Brownian motors: noisy transport far from equilibrium," *Physics Reports* **361**, 57 (2002).
- [173] E. R. Kay, D. A. Leigh, y F. Zerbetto, "Synthetic molecular motors and mechanical machines," *Angewandte Chemie International Edition* **46**, 72 (2007).
- [174] P. Hänggi y F. Marchesoni, "Artificial Brownian motors: Controlling transport on the nanoscale," *Reviews of Modern Physics* **81**, 387 (2009).
- [175] R. D. Astumian, "Thermodynamics and kinetics of a Brownian motor," *Science* **276**, 917 (1997).
- [176] P. Hänggi, F. Marchesoni, y F. Nori, "Brownian motors," *Annalen der Physik* **517**, 51 (2005).
- [177] A. Chatterjee, T. Bai, F. Edler, C. Tegenkamp, K. Weide-Zaage, y H. Pfnür, "Electromigration and morphological changes in ag nanostructures," *Journal of Physics: Condensed Matter* **30**, 084002 (2018).
- [178] V. F. Kershaw y D. S. Kosov, "Non-adiabatic effects of nuclear motion in quantum transport of electrons: A self-consistent Keldysh–Langevin study," *The Journal of Chemical Physics* **153**, 154101 (2020).
- [179] C. McCooey, T. N. Todorov, y D. Dundas, "Curl maps in nanowires," *Physical Review B* **102**, 115403 (2020).

- [180] S. E. Deghi, L. J. Fernández-Alcázar, H. M. Pastawski, y R. A. Bustos-Marún, "Current-induced forces in single-resonance systems," *Journal of Physics: Condensed Matter* **33**, 175303 (2021).
- [181] C. Xiao, B. Xiong, y Q. Niu, "Electric driving of magnetization dynamics in a hybrid insulator," *Physical Review B* **104**, 064433 (2021).
- [182] E. Vanden-Eijnden y G. Ciccotti, "Second-order integrators for Langevin equations with holonomic constraints," *Chemical Physics Letters* **429**, 310 (2006).
- [183] A. Prokop, J. Vacek, y J. Michl, "Friction in carborane-based molecular rotors driven by gas flow or electric field: Classical molecular dynamics," *ACS Nano* **6**, 1901 (2012).
- [184] H.-H. Lin, A. Croy, R. Gutierrez, C. Joachim, y G. Cuniberti, "Mechanical transmission of rotational motion between molecular-scale gears," *Physical Review Applied* **13**, 034024 (2020).
- [185] H.-H. Lin, A. Croy, R. Gutierrez, y G. Cuniberti, "Surface-phonon-induced rotational dissipation for nanoscale solid-state gears," *Physical Review Applied* **15**, 024053 (2021).
- [186] A. E. Baber, H. L. Tierney, y E. C. H. Sykes, "A quantitative single-molecule study of thioether molecular rotors," *ACS Nano* **2**, 2385 (2008).
- [187] A. D. Jewell, H. L. Tierney, A. E. Baber, E. V. Iski, M. M. Laha, y E. C. H. Sykes, "Time-resolved studies of individual molecular rotors," *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 264006 (2010).
- [188] D. Riedel, "Single molecule manipulation at low temperature and laser scanning tunnelling photo-induced processes analysis through time-resolved studies," *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 264009 (2010).
- [189] Y. Terada, S. Yoshida, O. Takeuchi, y H. Shigekawa, "Laser-combined scanning tunnelling microscopy for probing ultrafast transient dynamics," *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 264008 (2010).
- [190] P. A. Sloan, "Time-resolved scanning tunnelling microscopy for molecular science," *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 264001 (2010).
- [191] J.-T. Lü, R. B. Christensen, J.-S. Wang, P. Hedegård, y M. Brandbyge, "Current-induced forces and hot spots in biased nanojunctions," *Physical Review Letters* **114**, 096801 (2015).
- [192] J. L. D'Ámato, H. M. Pastawski, y J. F. Weisz, "Half-integer and integer quantum-flux periods in the magnetoresistance of one-dimensional rings," *Physical Review B* **39**, 3554 (1989).
- [193] G. C. Solomon, D. Q. Andrews, T. Hansen, R. H. Goldsmith, M. R. Wasielewski, R. P. Van Duyne, y M. A. Ratner, "Understanding quantum interference in coherent molecular conduction," *The Journal of Chemical Physics* **129**, 054701 (2008).
- [194] H.-L. Lu, Y. Cao, J. Qi, A. Bakker, C. A. Strassert, X. Lin, K.-H. Ernst, S. Du, H. Fuchs, y H.-J. Gao, "Modification of the potential landscape of molecular rotors on Au(111) by the presence of an STM tip," *Nano Letters* **18**, 4704 (2018).
- [195] H. L. Tierney, C. J. Murphy, y E. C. H. Sykes, "Regular scanning tunneling microscope tips can be intrinsically chiral," *Physical Review Letters* **106**, 010801 (2011).
- [196] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, y A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science* **306**, 666 (2004).
- [197] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, y S. Roth, "The structure of suspended graphene sheets," *Nature* **446**, 60 (2007).

- [198] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, y J. Hone, "Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science* **321**, 385 (2008).
- [199] J.-H. Chen, C. Jang, S. Xiao, M. Ishigami, y M. S. Fuhrer, "Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO<sub>2</sub>," *Nature Nanotechnology* **3**, 206 (2008).
- [200] S. Chen, A. L. Moore, W. Cai, J. W. Suk, J. An, C. Mishra, C. Amos, C. W. Magnuson, J. Kang, L. Shi, y R. S. Ruoff, "Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments," *ACS Nano* **5**, 321 (2011).
- [201] F. Schwierz, "Graphene transistors," *Nature Nanotechnology* **5**, 487 (2010).
- [202] D. Shahdeo, A. Roberts, N. Abbineni, y S. Gandhi, "Chapter eight - graphene based sensors," in *Analytical Applications of Graphene for Comprehensive Analytical Chemistry*, Comprehensive Analytical Chemistry, Vol. 91, editado por C. M. Hussain (Elsevier, 2020) pp. 175–199.
- [203] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong, y S. Iijima, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes," *Nature Nanotechnology* **5**, 574 (2010).
- [204] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, y R. S. Ruoff, "Graphene-based ultracapacitors," *Nano Letters* **8**, 3498 (2008).
- [205] H. Kim, K.-Y. Park, J. Hong, y K. Kang, "All-graphene-battery: bridging the gap between supercapacitors and lithium ion batteries," *Scientific Reports* **4**, 2045 (2014).
- [206] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, y R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials," *Nature* **442**, 282 (2006).
- [207] G. Lalwani, A. M. Henslee, B. Farshid, L. Lin, F. K. Kasper, Y.-X. Qin, A. G. Mikos, y B. Sitharaman, "Two-dimensional nanostructure-reinforced biodegradable polymeric nanocomposites for bone tissue engineering," *Biomacromolecules* **14**, 900 (2013).
- [208] Y. Bai, T. Xu, y X. Zhang, "Graphene-based biosensors for detection of biomarkers," *Micromachines* **11** (2020), 10.3390/mi11010060.
- [209] S. Liu, T. H. Zeng, M. Hofmann, E. Burcombe, J. Wei, R. Jiang, J. Kong, y Y. Chen, "Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress," *ACS Nano* **5**, 6971 (2011).
- [210] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, y H. Dai, "Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors," *Science* **319**, 1229 (2008).
- [211] L. Foa Torres, S. Roche, y J. Charlier, *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport* (Cambridge University Press, 2020).
- [212] A. Dimiev, W. Lu, K. Zeller, B. Crowgey, L. C. Kempel, y J. M. Tour, "Low-loss, high-permittivity composites made from graphene nanoribbons," *ACS Applied Materials & Interfaces* **3**, 4657 (2011).
- [213] L. Li, A.-R. O. Raji, y J. M. Tour, "Graphene-wrapped MnO<sub>2</sub>-graphene nanoribbons as anode materials for high-performance lithium ion batteries," *Advanced Materials* **25**, 6298 (2013).
- [214] P. Ahuja, R. K. Sharma, y G. Singh, "Solid-state, high-performance supercapacitor using graphene nanoribbons embedded with zinc manganite," *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 4931 (2015).

- [215] P. Shende, S. Augustine, y B. Prabhakar, "A review on graphene nanoribbons for advanced biomedical applications," *Carbon Letters* **30**, 465 (2020).
- [216] Y. Hu, P. Xie, M. De Corato, A. Ruini, S. Zhao, F. Meggendorfer, L. A. Straasø, L. Rondin, P. Simon, J. Li, J. J. Finley, M. R. Hansen, J.-S. Lauret, E. Molinari, X. Feng, J. V. Barth, C.-A. Palma, D. Prezzi, K. Müllen, y A. Narita, "Bandgap engineering of graphene nanoribbons by control over structural distortion," *Journal of the American Chemical Society* **140**, 7803 (2018).
- [217] D. Garcia-Sanchez, A. M. van der Zande, A. S. Paulo, B. Lassagne, P. L. McEuen, y A. Bachtold, "Imaging mechanical vibrations in suspended graphene sheets," *Nano Letters* **8**, 1399 (2008).
- [218] J. B. Johnson, "Thermal agitation of electricity in conductors," *Physical Review* **32**, 97 (1928).
- [219] H. Nyquist, "Thermal agitation of electric charge in conductors," *Physical Review* **32**, 110 (1928).
- [220] P. M. Thibado, P. Kumar, S. Singh, M. Ruiz-Garcia, A. Lasanta, y L. L. Bonilla, "Fluctuation-induced current from freestanding graphene," *Physical Review E* **102**, 042101 (2020).
- [221] R. A. Bustos-Marún, "Geometric rectification for nanoscale vibrational energy harvesting," *Physical Review B* **97**, 075412 (2018).
- [222] C. W. Groth, M. Wimmer, A. R. Akhmerov, y X. Waintal, "Kwant: a software package for quantum transport," *New Journal of Physics* **16**, 063065 (2014).
- [223] S. H. Kim, C. S. Haines, N. Li, K. J. Kim, T. J. Mun, C. Choi, J. Di, Y. J. Oh, J. P. Oviedo, J. Bykova, S. Fang, N. Jiang, Z. Liu, R. Wang, P. Kumar, R. Qiao, S. Priya, K. Cho, M. Kim, M. S. Lucas, L. F. Drummy, B. Maruyama, D. Y. Lee, X. Lepró, E. Gao, D. Albarq, R. Ovalle-Robles, S. J. Kim, y R. H. Baughman, "Harvesting electrical energy from carbon nanotube yarn twist," *Science* **357**, 773 (2017).
- [224] S. Dutta y S. K. Pati, "Novel properties of graphene nanoribbons: a review," *Journal of Materials Chemistry* **20**, 8207 (2010).
- [225] A. Cresti, N. Nemeč, B. Biel, G. Niebler, F. Triozon, G. Cuniberti, y S. Roche, "Charge transport in disordered graphene-based low dimensional materials," *Nano Research* **1**, 361 (2008).
- [226] P. W. Anderson, "Local moments and localized states," *Reviews of Modern Physics* **50**, 191 (1978).
- [227] X. Cong, Q.-Q. Li, X. Zhang, M.-L. Lin, J.-B. Wu, X.-L. Liu, P. Venezuela, y P.-H. Tan, "Probing the acoustic phonon dispersion and sound velocity of graphene by Raman spectroscopy," *Carbon* **149**, 19 (2019).
- [228] V. M. Pereira, A. H. Castro Neto, y N. M. R. Peres, "Tight-binding approach to uniaxial strain in graphene," *Physical Review B* **80**, 045401 (2009).
- [229] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, y H. Stormer, "Ultra-high electron mobility in suspended graphene," *Solid State Communications* **146**, 351 (2008).
- [230] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer, y P. Kim, "Temperature-dependent transport in suspended graphene," *Physical Review Letters* **101**, 096802 (2008).
- [231] V. Singh, S. Sengupta, H. S. Solanki, R. Dhall, A. Allain, S. Dhara, P. Pant, y M. M. Deshmukh, "Probing thermal expansion of graphene and modal dispersion at low-temperature using graphene nanoelectromechanical systems resonators," *Nanotechnology* **21**, 165204 (2010).
- [232] L. Ma, J. Wang, y F. Ding, "Recent progress and challenges in graphene nanoribbon synthesis," *ChemPhysChem* **14**, 47 (2013).

- [233] Z. Zhang, X. Qi, J. Zhang, C. Guo, y Z. Zhu, "Graphene-enabled electrically tunability of metalens in the terahertz range," *Optics Express* **28**, 28101 (2020).
- [234] T. Higuchi, C. Heide, K. Ullmann, H. B. Weber, y P. Hommelhoff, "Light-field-driven currents in graphene," *Nature* **550**, 224 (2017).
- [235] C. Chen, S. Rosenblatt, K. I. Bolotin, W. Kalb, P. Kim, I. Kymissis, H. L. Stormer, T. F. Heinz, y J. Hone, "Performance of monolayer graphene nanomechanical resonators with electrical readout," *Nature Nanotechnology* **4**, 861 (2009).
- [236] C. J. Cattena, L. J. Fernández-Alcázar, R. A. Bustos-Marún, D. Nozaki, y H. M. Pastawski, "Generalized multi-terminal decoherent transport: recursive algorithms and applications to SASER and giant magnetoresistance," *Journal of Physics: Condensed Matter* **26**, 345304 (2014).