

Transporte cuántico dependiente del tiempo aplicado a nanomotores y motores moleculares

por Sebastián E. Deghi



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 CORDOBA

Julio 2022

©FaMAF - UNC 2022

Director: Raúl A. Bustos-Marún

Codirector: Horacio M. Pastawski



Transporte cuántico dependiente del tiempo aplicado a nanomotores y motores moleculares por Sebastián E. Deghi. Se distribuye bajo [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Resumen

En los últimos años, ha existido un incremento en el interés en los dispositivos nanoelectromecánicos, máquinas cuánticas autónomas impulsadas por corrientes y en los efectos mecánicos de las corrientes eléctricas en conductores de tamaños nanométricos. Aquí realizamos un estudio exhaustivo de distintos fenómenos dentro del transporte cuántico dependiente del tiempo que sirven como mecanismo de acción intrínseco o que afectan a este tipo de sistemas. En la primera etapa del trabajo estudiamos el comportamiento general de sistemas cuánticos abiertos. En particular, estudiamos los estados metaestables de complejos colisionales formados por diferentes átomos y moléculas. Si bien, dicho sistema podría parecer alejado de los típicos modelos de transporte cuántico usados en el contexto de bombeo cuántico o en máquinas cuánticas adiabáticas, demostramos que la caracterización de ambos tipos de sistemas es equivalente. Posteriormente, trabajamos con el modelo más simple posible dentro del contexto de transporte cuántico, un punto cuántico (modelado por un solo nivel de energía) acoplado a dos reservorios de partículas no-interactuantes (modelados como cadenas semi-infinitas en una aproximación tight-binding). Encontramos expresiones cerradas para las fuerzas inducidas por corrientes de equilibrio y de no-equilibrio, además del rotor de dichas fuerzas. Los trabajos realizados hasta aquí fueron obtenidos a partir de expresiones teóricas generales ya conocidas, basadas en expansiones adiabáticas de funciones de Green de no-equilibrio. La siguiente etapa consistió en derivar nuevas expresiones que permitan calcular órdenes superiores de dichas expansiones adiabáticas y los observables de interés que de las mismas se derivan. En particular, se obtuvieron las expresiones generales para el cálculo de corrientes de partículas, las fuerzas inducidas por corrientes y las autocorrelaciones de las mismas. La última etapa del trabajo se centró en estudiar el rendimiento de máquinas cuánticas impulsadas por combinaciones arbitrarias de reservorios de equilibrio y de diseña. Estos últimos sistemas están compuestos por partículas no interactuantes, pero cuyas funciones de distribución son no-térmicas.

Palabras claves: Fuerzas inducidas por corrientes. Corrientes de partículas. Corriente de calor. Funciones de Green de no equilibrio. Expansión adiabática. Reservorios de no equilibrio.

Abstract

In recent years, there has been an increase in interest in nanoelectromechanical devices, autonomous current-driven quantum machines, and the mechanical effects of electrical currents on nanometer-sized conductors. Here, we carry out an exhaustive study of different phenomena within the time-dependent quantum transport that serve as an intrinsic mechanism of action or that improves this type of system. In the first stage of the work, we study the general behavior of open quantum systems. In particular, we study the metastable states of collisional complexes formed by different atoms and molecules. Although such a system might seem far from the typical quantum transport models used in the context of quantum pumping or in adiabatic quantum machines, we show that the characterization of both types of systems is equivalent. Subsequently, we work with the simplest model possible within the context of quantum transport, a quantum dot (modeled by a single energy level) coupled to two reservoirs of non-interacting particles (modeled as semi-infinite chains in a tight-binding approach). We find expressions for the equilibrium current-induced forces and the non-equilibrium ones, and the rotor for a given force. These expressions were obtained from already known general theoretical expressions, based on adiabatic expansions of non-equilibrium Green functions. The next stage consists of deriving new expressions that allow us to calculate higher orders and the observable of interest that are derived from them. In particular, we give the general expressions for the calculation of particle currents, the forces induced by currents, and their autocorrelations. The last stage of the work focused on studying the performance of quantum machines driven by an arbitrary combination of equilibrium and design reservoirs. These latter systems are composed of non-interacting particles, but whose distribution functions are non-thermal.

Key words: Current-induced forces. Charge currents. Heat currents. Nonequilibrium Green's function. Adiabatic expansion. Non equilibrium reservoirs.

Agradecimientos

Durante estos años de estudio, deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que conforman el espacio de formación académica que todos llamamos FaMAF. En primer lugar, quiero destacar a mi director de tesis doctoral, Raúl A. Bustos Marún, quien se dedicó intensamente, y con paciencia, a guiarme a lo largo de este extenso recorrido. También quiero agradecer a mi codirector, Horacio M. Pastawski, cuyas ayudas han sido fundamentales. También quiero destacar a los docentes que participaron en este proceso, los cuales me han brindado su invaluable conocimiento, siendo capaces de expandir notoriamente mi entendimiento de la física.

También debo destacar la admirable labor de la Universidad Nacional de Córdoba y su constante trabajo en mejorar la formación y educación para todas las personas que desean aprender y conocer. Por otro lado, tanto en lo personal como en lo colectivo, quiero destacar a las instituciones que apoyan, promueven y financian la investigación científica. En mi caso particular, doy gracias al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, la Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de Córdoba (SeCyT-UNC).

Agradezco las intervenciones y correcciones de los miembros de mi Comisión Asesora, Hernan Calvo, Federico Pont y Cecilia Cormick; y a los miembros del Tribunal Evaluador de Tesis, Omar Osenda, Pablo Zangara y Cristián Sánchez.

Agradezco al apoyo incondicional de mi familia, especialmente el de mi madre, mi tío Roque y mi hermana, que siempre han estado presentes.

También quiero agradecer a los amigos que me han acompañado en estos maravillosos años, tanto mis compañeros de licenciatura como a los del doctorado, a mis compañeros de estudio como mis compañeros de oficina. A Isaac Gaston Christian Haïk Dunn, Alejandro Salvatori, Cesar Andrés Quinteros, Ernesto Leandro Gallo, Luis Fernando Tapia, Fernando Ariel Rodríguez, Héctor Eduardo Pérez, Juan Vidal Alejandro Hidalgo, Matías Alejandro Bettera Marcat, Federico Daniel Ribetto, José Iván Nieva, Marcos Ariel Argañaraz, Ezequiel Maximiliano Gómez, María de los Angeles Martínez Arraigada, Daniela Belén Blanco, Nicolás Passarelli y muchos otros amigos más en esta innumerable lista.

Por último, un agradecimiento especial a José Valverde, mi tutor mientras transitaba la secundaria en Marcos Juárez, pues él fue la primera persona en mencionarme la existencia de FaMAF y sugerirme comenzar en el área de la física, las matemáticas y las ciencias básicas. Aún recuerdo aquél dialogo y mi sorpresa en enterarme de este maravillo universo.

En este breve agradecimiento, solo pretendo dejar en manifiesto que el éxito nunca es individual, siempre es colectivo. Muchas personas han colaborado para que alcance esta meta, sin ellos nunca podría haber logrado esta meta. Muchas gracias a todos y todas.

Glosario

DLEs	<i>Densidad Local de Estados</i>
TFDCs	<i>Transiciones de Fase Dinámicas Cuánticas</i>
FICs	<i>Fuerzas Inducidas por Corrientes</i>
PC	<i>Punto Cuántico</i>
FGNEs	<i>Funciones de Green de No Equilibrio</i>
RINs	<i>Reservorios Incoherentes de No Equilibrio</i>
COP	<i>Coficiente de Operatividad (Coficiente de Rendimiento)</i>

Índice de figuras

1.1	Esquema de un sistema nanoscópico que presenta transporte electrónico	4
1.2	Esquema de un sistema nanoscópico que presenta fuerzas inducidas por corrientes	6
2.1	Representación esquemática de un punto cuántico acoplado a dos reservorios.	14
2.2	Dinámica de un punto cuántico	17
2.3	Potencial efectivo de Morse	21
2.4	Estados del sistema $I_2 - He$	22
2.5	Densidad Local de Estados para $I_2 - He$	23
2.6	Dinámica del sistema $I_2 - He$ para $l = 6$	24
2.7	Dinámica del sistema $I_2 - He$ para $l = 1$ y $l = 10$	24
2.8	Estados de los sistemas $C_{60} - C_{60}$, $C - O$ y $He - C_{60}^+$	25
2.9	Densidad Local de Estados para $C_{60} - C_{60}$	26
2.10	Dinámica del sistema $C_{60} - C_{60}$ para $l = 1$, $l = 38$ y $l = 50$	27
3.1	Potencial de Equilibrio U^{eq}	37
3.2	Coefficientes de la expansión del rotor $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$, $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$, $W_{V_L}^{(\delta T)}$ y $W_{E_d}^{(\delta T)}$	39
3.3	Coefficientes de la expansión del rotor $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$, $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$, $W_{V_L}^{(\delta T)}$ y $W_{E_d}^{(\delta T)}$	39
3.4	Elementos diagonales del tensor de rozamiento electrónico simétrico en equilibrio $\gamma^{s,eq}$	40
3.5	Valores que maximizan el coeficiente $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$ y el rozamiento	42
3.6	Valores que maximizan el coeficiente $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$ y el rozamiento	43
4.1	Esquema y modelo de Nanopilar	61
4.2	Corriente de partículas sobre el nanopilar	62
4.3	Corriente de calor sobre el nanopilar	65
5.1	Esquema general del tipo de sistema analizado, conectado a dispositivos y reservorios	70
5.2	Sistema local conformado por cuatro puntos cuánticos - Coeficiente de operatividad	75
A.1	Esquema del procedimiento de decimación	90
A.2	Proceso de decimación - Fragmento de un sistema tight-binding finito bidimensional.	90
A.3	Módulo cuadrado de las funciones de Green independientes del tiempo	93
A.4	Funciones de Green físicas y no físicas	94

Índice general

Agradecimientos	v
Glosario	vii
Índice de figuras	ix
1 Introducción general	1
1.1 Sistemas cuánticos	2
1.1.1 Sistemas de muchas partículas	3
1.2 Transporte electrónico	4
1.2.1 Fórmula de Landauer	5
1.2.2 Fuerzas inducidas por corrientes	6
1.2.3 Corriente de calor y entropía	7
1.3 Organización de la tesis	8
2 Dinámica cuántica en sistemas abiertos	11
2.1 Introducción	11
2.2 Teoría	12
2.2.1 Sistemas abiertos	12
2.3 Modelo mínimo de transporte cuántico	12
2.3.1 Transiciones de fases dinámicas cuánticas (TFDCs).	13
2.3.2 Modelo tight-Binding.	13
2.3.3 Polos y transiciones de fases dinámicas cuánticas del sistema	16
2.4 Estados metaestables en complejos colisionales	18
2.4.1 Técnica aplicada a los complejos colisionales	18
2.4.2 Potencial de Morse	20
2.4.3 Potencial de Lennard-Jones	25
2.5 Conclusiones	27
3 Fuerzas inducidas por corrientes en sistemas de una resonancia simple	29
3.1 Introducción	29
3.2 Corriente de cargas	30
3.2.1 Corriente de partículas en el formalismo de Keldysh	30
3.3 Fuerzas Inducidas por Corrientes	32
3.3.1 Fuerzas Inducidas por Corrientes en el formalismo de Keldysh	32
3.3.2 Expansión de las FICs	33
3.3.3 Trabajo realizado por las fuerzas adiabáticas	34
3.3.4 FICs en nuestro modelo Hamiltoniano	35
3.4 Resultados	36
3.4.1 Potencial de equilibrio	36
3.4.2 Rotor de las fuerzas adiabáticas	37
3.4.3 Tensor de rozamiento electrónico	41
3.4.4 Maximización del trabajo por ciclo	42
3.5 Conclusiones	43
4 Correcciones de orden superior a las corrientes de carga, calor y a las FICs	45
4.1 Introducción	45
4.2 Sistema cuántico abierto	46
4.2.1 Funciones de Green para sistemas abiertos fuera del equilibrio	46
4.2.2 Ecuación de movimiento para la función de Green	47

4.2.3	Función de Green menor	50
4.3	Observables	51
4.3.1	Fuerza generalizada	51
4.3.2	Fuerza estocástica en sistemas no interactuantes	53
4.3.3	Corriente de partículas	54
4.3.4	Corriente de energía	56
4.3.5	Corriente de calor	59
4.4	Modelo tight-binding de un nanopilar	60
4.4.1	Corrientes de partículas en el nanopilar	63
4.4.2	Corrientes de calor en el nanopilar	64
4.5	Conclusión	64
5	Corriente de entropía y eficiencia de máquinas cuánticas	67
5.1	Introducción	67
5.2	Corriente de entropía	68
5.3	Eficiencias de máquinas cuánticas impulsadas por RINs	70
5.4	Formulación de Landauer-Büttiker aplicada a la corriente de entropía	73
5.5	Ejemplo de un RIN	74
5.6	Conclusiones	77
6	Conclusiones generales	79
A	Operadores de Green y método tight-binding	81
A.1	Funciones de Green y operadores de Green	81
A.1.1	Fuentes y ondas dispersadas en mecánica cuántica	81
A.1.2	Funciones de Green dependientes del tiempo en mecánica cuántica	81
A.1.3	Función de Green retardada dependiente del tiempo	82
A.1.4	Función de Green retardada dependiente del tiempo avanzada	83
A.1.5	Operadores de Green	83
A.1.6	Hamiltonianos independientes del tiempo	84
A.1.7	Funciones de Green dependientes de la energía	84
A.1.8	Operador de Green retardado dependiente de la energía	85
A.1.9	Operador de Green avanzado dependiente de la energía	87
A.2	Método de decimación	88
A.2.1	Decimación en sistemas abiertos	90
A.2.2	Cadena tight-binding unidimensional	92
A.3	Hojas de Riemann y polos del operador de Green	92
A.4	Sistema de dos cuerpos	94
A.4.1	Propiedades de los armónicos esféricos	95
A.4.2	Soluciones de la ecuación radial	96
A.5	Diferencias finitas para un Hamiltoniano con potencial central	97
A.6	Dinámica en sistema con potenciales centrales	98
B	Fuerzas inducidas por corrientes a primer orden	101
B.1	Potencial de equilibrio	101
B.2	Expansión en serie de la fuerza de no equilibrio	105
B.2.1	Expansión en serie del potencial químico.	106
B.2.2	Expansión asintótica de la temperatura.	107
B.2.3	Expansión en potencial químico y temperaturas a primer orden.	109
B.3	Tensor de rozamiento de equilibrio	109
B.4	Expresión general del rotor	111
B.5	Variables mecánicas y fuerzas inducidas por corrientes	113
B.6	Funciones de Green del sistema propuesto	114
B.6.1	Componentes de las fuerzas	116
B.7	Elementos del rotor del modelo tight-binding	116
B.7.1	Función de Green menor adiabática	117
B.7.2	Transmitancia y densidad local de estados	118
B.7.3	Elemento del rotor de la fuerza para $\rho = E_d$	118
B.7.4	Elemento del rotor de la fuerza para $\rho = V_L$	120
B.7.5	Elemento del rotor de la fuerza para $\rho = V_R$	120
B.7.6	Expansión del rotor de la fuerza	121

B.8	Tensor de fricción electrónica en el modelo tight-binding	121
B.8.1	Función espectral	122
B.8.2	Elemento del tensor de rozamiento $\gamma_{E_d E_d}^{s,eq}$	122
B.8.3	Elemento del tensor de rozamiento $\gamma_{V_L V_L}^{s,eq}$	123
B.8.4	Elemento del tensor de rozamiento $\gamma_{V_R V_R}^{s,eq}$	123
B.8.5	Elemento del tensor de rozamiento $\gamma_{E_p V_L}^{s,eq}$	123
B.8.6	Elemento del tensor de rozamiento $\gamma_{E_p V_R}^{s,eq}$	123
B.8.7	Elemento del tensor de rozamiento $\gamma_{V_L V_R}^{s,eq}$	124
B.9	Ejemplo concreto de un sistema tight-binding.	124
C	Expansiones adiabáticas de funciones de Green de no equilibrio	127
C.1	Funciones de Green de no equilibrio	127
C.1.1	Funciones de Green en el espacio real y ecuación de Keldysh	129
C.2	Transformada de Weyl-Wigner	130
C.2.1	Distribución cuasi-probabilística de Wigner para tiempo-energía	131
C.2.2	Expansión en gradientes tiempo-energía.	131
C.3	Transformada de Weyl-Wigner de la ecuación de Dyson	133
C.3.1	Expansión adiabática de los operadores de Green retardado y avanzado	135
C.3.2	Expansión adiabática del operador de Green menor	137
C.4	Solución Iterativa de la Cuasi-distribución de Wigner para las funciones de Green	139
C.4.1	Función de Green retardada y avanzada a segundo orden	140
C.4.2	Función de Green menor a segundo orden	141
C.5	Fuerzas Estocásticas	141
C.5.1	Transformada de Weyl-Wigner de la correlación de las fuerzas estocásticas	143
C.5.2	Fuerzas estocásticas: Correlaciones locales en el tiempo	146
C.5.3	Expansión de la correlación de las fuerzas Estocásticas a primer orden	147
C.6	Expansión adiabática de la corriente de partículas	148
C.6.1	Expansión de la corriente de partículas a segundo orden	149
C.6.2	Corriente de partículas adiabática $I_\alpha^{(0)}$	150
C.6.3	Corrección a primer orden $I_\alpha^{(1)}$ en la aproximación de banda ancha	150
C.7	Corrientes de energía	151
C.7.1	Expansión adiabática de la corriente de energía.	152
D	Reservorios incoherentes de no equilibrio (RINs)	157
D.1	Corrientes de entropía utilizando temperaturas efectivas	157
D.2	Menciones sobre segunda Ley	159
D.3	Interpretación del término $\Delta\mathcal{E}$.	160
D.4	Ejemplo de demonio-N	160
D.4.1	Potencia	163
D.4.2	Coefficiente de rendimiento para el demonio-N	163
D.4.3	Coefficiente de rendimiento en el límite de $\varepsilon_4 \rightarrow \varepsilon_3$	164
	Bibliografía	167

Capítulo 1

Introducción general

El desarrollo tecnológico de los últimos años nos ha permitido construir estructuras de tamaños cada vez más pequeños y, en particular, sistemas donde su funcionamiento involucra corrientes de cargas eléctricas y el movimiento de algún grado de libertad mecánico. Las primeras en construirse fueron denominadas MEMs (del inglés Micro Electrical Machines). Posteriormente, se fabricaron sistemas aún más pequeños, que presentaban nuevos efectos y dificultades en su construcción, los cuales se llamaron NEMs (del inglés Nano Electrical Machines). Actualmente, se han logrado diseñar y construir sistemas relacionados aún más pequeños, como motores moleculares, juntas moleculares, o polímeros conductores, donde los movimientos nucleares interactúan con los grados de libertad electrónicos. A diferencia de los primeros dispositivos mesoscópicos basados en silicio, donde se estudiaba el transporte cuántico de cargas, los sistemas mencionados anteriormente no son estructuras rígidas, y los mismos son propensos a movimientos nucleares o mecánicos de gran amplitud [1-14]. En estos sistemas, la corriente eléctrica está influenciada por los cambios conformacionales, mientras que la dinámica de los grados de libertad mecánicos o nucleares está influenciada a su vez por las fuerzas inducidas por las corrientes eléctricas. Esto resulta en un gran desafío desde el punto de vista teórico y ha llevado a extender los formalismos usados previamente, para describir estructuras mesoscópicas y nanométricas con dependencias temporales [15-19].¹

El tipo de sistema considerado en transporte cuántico consta de un sistema local nanoscópico o mesoscópico, conectado a reservorios de partículas, donde se manifiesta la condición de no-equilibrio (diferencias de temperaturas o de potenciales químicos entre los reservorios). Además, los sistemas pueden presentar grados de libertad mecánicos (o nucleares) asociados y/o una dependencia con un agente exterior que modifique sus propiedades. El acoplamiento entre los grados de libertad nucleares y electrónicos ha dado lugar a una variedad de nuevos fenómenos de transporte, como la resistencia diferencial negativa, el bloqueo de Franck-Condon, o las reacciones químicas inducidas por corriente [5, 7, 10, 20-27]. Además, como los electrones que atraviesan el dispositivo electrónico pueden intercambiar energía con los grados de libertad nucleares a medida que viajan a través de él, se puede inducir la activación de modos vibracionales específicos [28-33], lo que a menudo conduce a cambios conformacionales extremos en la geometría molecular y, posiblemente, a la ruptura de enlaces [4, 34-37].

El acoplamiento entre grados electrónicos y mecánicos es la característica definitoria de los NEMs [38, 39], los cuales en muchos experimentos están representados por puntos cuánticos suspendidos [40], nanotubos de carbono o láminas de grafeno [41, 42], cables unidimensionales [43] y uniones moleculares [44, 45]. Cabe destacar, que el tamaño reducido y la alta sensibilidad de los dispositivos resultantes los hacen atractivos para aplicaciones tales como sensores de masa o carga, motores a nanoescala o interruptores [46]. Y, en un nivel más fundamental, la capacidad de enfriar el sistema por medio de la acción inversa permite estudiar los fenómenos cuánticos a nivel nanoscópico, alcanzando eventualmente el límite cuántico de medición [47, 48].

Se han propuesto una multitud de teorías de diversos grados de sofisticación para tratar el transporte de electrones acoplado a modos vibracionales. Por un lado, podemos mencionar a las ecuaciones maestras [7, 21, 49-53], integrales de camino [54], superoperadores espaciales de Fock-Liouville [55, 56], teoría de dispersión [57-60], funciones de Green de no equilibrio [61-66], y teoría de Hartree dependiente del tiempo de configuración múltiple multicapa [67-70]. Sin embargo, estas teorías sufren la limitación de que las amplitudes del movimiento nuclear deben ser pequeñas.

Si queremos tratar sistemas más generales donde las amplitudes de las vibraciones o movimientos mecánicos puedan ser arbitrarias, aún restaría distinguir entre dos regímenes. Por un lado, cuando las escalas de tiempo electrónicas son lentas en comparación con las vibraciones mecánicas, se pueden observar consecuencias drásticas para el transporte electrónico, como bandas laterales debidas a la tunelización asistida por fonones [71, 72] o

¹ Cuando se publicaron los primeros textos de transporte cuántico en sistemas mesoscópicos y nanoestructuras, casi cualquier estudio de transporte cuántico se consideraba mesoscópico, donde el término mesoscópico era utilizado para caracterizar el tamaño intermedio entre el microscópico y el macroscópico. Hoy en día un sistema mesoscópico se asocia con sistemas cuasiclásicos cuyos espectros de energía son densos o continuos [19].

el efecto de bloqueo de Frank-Condon, un análogo fonónico del bloqueo de Coulomb en puntos cuánticos [21, 73, 74]. En el régimen opuesto, los electrones atraviesan rápidamente la nanoestructura, observándose una configuración cuasiestática de los modos de vibración, pero afectando profundamente su dinámica al mismo tiempo [1, 47, 75, 76]. En este último régimen de transporte cuántico se centra esta tesis.

La interacción entre grados de libertad electrónicos y nucleares (o mecánicos) permite pensar en el desarrollo de distintas formas de nanomáquinas donde la mecánica cuántica juega un rol fundamental. Esto incluye NEMs, pero también otros sistemas emparentados agrupados bajo el nombre genérico de máquinas cuánticas (motores y bombas cuánticas adiabáticas, máquinas térmicas cuánticas, y bombas cuánticas de calor, ver [77]). En este contexto, durante años recientes, se ha comenzado a explorar la utilización de fuentes de energía no canónicas como impulsoras de estas máquinas, como los denominados «reservorios de diseño» [78-84], o los «demonios de Maxwell» [85-90]. Los demonios de Maxwell son sistemas que al interactuar con una región de estudio no intercambian calor ni trabajo, pero que, sin embargo, provocan diversos efectos entrópicos en esta última, de manera análoga a como fue pensado por primera vez por el físico escocés James Clerk Maxwell como parte de un experimento mental. Por otra parte, los reservorios de diseño, son sistemas lo suficientemente grandes como para ser tratados como reservorios de partículas y donde las energías permitidas forman un continuo, pero donde las partículas que los componen no siguen una distribución térmica. Dentro del contexto del transporte cuántico, las distribuciones no térmicas en sistemas mesoscópicos no solo se han estudiado teóricamente [79, 91-94], sino que también se han observado experimentalmente en una gran diversidad de sistemas [95-99]. Resulta interesante entonces estudiar también el efecto de este tipo de reservorios de diseño sobre distintas formas de máquinas cuánticas y NEMS.

En la mayor parte de este trabajo, utilizamos un formalismo capaz de describir la dinámica de los problemas de transporte cuántico con gran precisión mediante el uso de funciones de Green de no equilibrio (FGNEs). En la primera sección introduciremos brevemente los conceptos básicos de este formalismo, por supuesto, siempre dentro del marco del transporte cuántico. En la sección siguiente nos adentraremos en el transporte electrónico introduciendo el modelo básico que estamos interesados analizar y mencionaremos cómo se adapta el formalismo de las FGNEs a los resultados ya conocidos de transporte. En esta instancia se esclarecerán los criterios para la introducción de las FGNEs para describir este tipo de problemas. Finalmente, haremos un breve repaso de algunas herramientas fundamentales de la termodinámica que, adaptadas al contexto del transporte cuántico, nos permitirán estudiar distintos sistemas y fenómenos de nuestro interés.

1.1 Sistemas cuánticos

Para el estudio de la dinámica en mecánica cuántica, el objetivo central consiste en resolver la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi, \quad (1.1)$$

donde el sistema está determinado por el Hamiltoniano H , mientras que la función de onda ψ contiene toda la información del estado del mismo. En particular, estas funciones representan los estados propios del sistema, con los cuales podemos obtener las densidades de estados, el espectro de energía, las probabilidades de transmisión, entre otras magnitudes de interés. Típicamente, los esfuerzos requeridos para resolver la ecuación de Schrödinger están dedicados a encontrar la función ψ , aunque no es el único método para analizar la dinámica de un sistema mecánico cuántico. Otra forma consiste en el uso de funciones de Green, definidas por:

$$i\hbar \frac{\partial G(t, x; t', x')}{\partial t} - \hat{H}G(t, x; t', x') = \delta(t - t') \delta(x - x'),$$

siendo $G(t, x; t', x')$ la función de Green, también denominada *solución fundamental*. En el caso de lograr obtener la función de Green, conocido el estado inicial $\psi(t_0, x_0)$, podemos calcular el estado del sistema a todo tiempo de la forma:

$$\psi(t, x) = i\hbar \int \int G(t, x; t_0, x_0) \psi(t_0, x_0) dx dt.$$

En este sentido, la función de Green nos permite propagar el estado inicial al tiempo t_0 y la posición x_0 hasta un estado con tiempo t y posición x . Por este motivo, la función de Green también es denominada propagador. Vale aclarar que, aunque en general encontrar la función de Green es tan difícil como obtener las funciones de onda, este método permite un tratamiento formal muy útil para describir sistemas abiertos y en particular sistemas abiertos acoplados a reservorios de partículas. Además, resulta muy conveniente para tratar perturbativamente problemas sin solución exacta. Para un desarrollo más elaborado de las funciones de Green en mecánica cuántica, se puede consultar el Apéndice A.1. Si bien nosotros nos hemos concentrado en estudiar problemas de mecánica

cuántica, esta técnica también es utilizada en otras áreas de la física, siendo el electromagnetismo una de las más populares.

1.1.1 Sistemas de muchas partículas

En el contexto del transporte cuántico, el objetivo es resolver un problema de muchos cuerpos. Esto es así, ya que los contactos metálicos actúan como reservorios y estos contienen una gran cantidad de electrones N_e comparable con el número de Avogadro ($\sim 10^{23}$ electrones). Por ello, debemos introducir una función de onda de muchos cuerpos capaz de describir la dinámica del sistema. La técnica usual que se utiliza para construir dicha función de onda es mediante el determinante de Slater:

$$\Psi_{k_1, \dots, k_{N_e}}(x_1, \dots, x_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(x_1) & \psi_{k_1}(x_2) & \cdots & \psi_{k_1}(x_{N_e}) \\ \psi_{k_2}(x_1) & \psi_{k_2}(x_2) & \cdots & \psi_{k_2}(x_{N_e}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_{N_e}}(x_1) & \psi_{k_{N_e}}(x_2) & \cdots & \psi_{k_{N_e}}(x_{N_e}) \end{vmatrix},$$

donde las funciones de onda $\psi_k(x)$ describen el comportamiento de un electrón y las mismas pueden ser aproximadas por ondas planas.

La representación del estado de muchos cuerpos expuesto anteriormente manifiesta algunos inconvenientes. Uno de ellos, es la imposibilidad de describir la interacción de un fonón con un electrón o la creación y aniquilación de algunas partículas. Para sortear estos inconvenientes, introduciremos la segunda cuantización, por lo que el estado de muchos cuerpos queda determinado por:

$$\Psi_{k_1, \dots, k_{N_e}}(x_1, \dots, x_{N_e}) = \langle x_1 \dots x_{N_e} | \hat{c}_{k_{N_e}}^\dagger \dots \hat{c}_{k_1}^\dagger | \emptyset \rangle,$$

en esta expresión, el estado $|\emptyset\rangle$ corresponde al vacío y los operadores \hat{c}_k^\dagger son los responsables de crear un electrón con el vector de onda k en el vacío. Si bien no está expuesto en la ecuación anterior, también existe el operador \hat{c}_k cuya función es aniquilar un electrón con el vector de onda k [100]. Bajo esta formulación también es posible introducir funciones de Green. La más simple, corresponde a un sistema de muchos cuerpos en el estado fundamental ψ_0 , la cual se expresan como²:

$$\mathcal{G}(x, t; x', t') = -\frac{i}{\hbar} \frac{\langle \psi_0 | T [\hat{\psi}_H(x, t) \hat{\psi}_H^\dagger(x', t')] | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle}. \quad (1.2)$$

En esta fórmula se exhiben algunos objetos matemáticos nuevos, el operador $T[\dots]$ de ordenación temporal (el cual simplemente ordena temporalmente los operadores que aparezcan entre corchetes) y los operadores de campo $\hat{\psi}_H^\dagger(x, t)$ y $\hat{\psi}_H(x, t)$. Estos últimos contienen toda la información de Hamiltoniano H y son responsable de crear y aniquilar, respectivamente, partículas desde y hacia el estado fundamental ψ_0 (equivalente al vacío en este contexto) al tiempo t y en la posición x . Esta función de Green, denominada de temperatura cero, también se interpreta como un propagador que evoluciona el estado inicial con coordenadas espacio-tiempo (x', t') hasta un estado final con coordenadas espacio-tiempo (x, t) .

A pesar de su utilidad, la función de Green que hemos expuesto en la Ec. (1.2) presenta algunas limitaciones. Primero, la misma no es válida para cualquier estado del sistema, sino solo para su estado fundamental de muchas partículas. Segundo, esta función de Green asume un Hamiltoniano independiente del tiempo. Claramente, es necesario otro tipo de función de Green para describir problemas de transporte cuántico típicos, ya que, por ejemplo, el estado inicial es mucho más complicado que el descrito por ψ_0 . Estos estados consisten en partículas en equilibrio termodinámico en cada uno de los varios reservorios conectados a una muestra, ver Fig. 1.1, reservorios que no necesariamente deben tener la misma temperatura ni potencial químico. Además, aún para Hamiltonianos independientes del tiempo, el estado final de la evolución mecano cuántica del sistema total no debe coincidir con el estado inicial, lo que lleva a diversos problemas técnicos que dificultan la generalización de la Ec. 1.2 para situaciones fuera de equilibrio, ver Apéndice C.1 y Refs. [18, 102].

Una técnica que nos permite suplir los inconvenientes mencionados más arriba, es utilizar las denominadas funciones de Green de no equilibrio (FGNEs), con las que podemos abordar una gran variedad de problemas físicos relacionados con el transporte cuántico. El método de las FGNEs fue propuesto por Kadanoff, Baym y Keldysh, siendo una de las primeras aplicaciones exitosas dentro de la teoría de la superconductividad para sistemas fuera del equilibrio. Posteriormente, surgió como una buena candidata para usarse en física mesoscópica y electrónica molecular. Una de las ventajas del formalismo de las FGNEs radica en la capacidad de tratar de forma exacta una gran variedad de sistemas y problemas que presenten una fuerte condición fuera de equilibrio. Bajo esta formulación, también se puede incluir efectos de interacción entre las partículas de forma sistemática,

² La derivación de esta función es larga, pero se puede ver en los capítulos 2 y 10 de la Ref. [101].

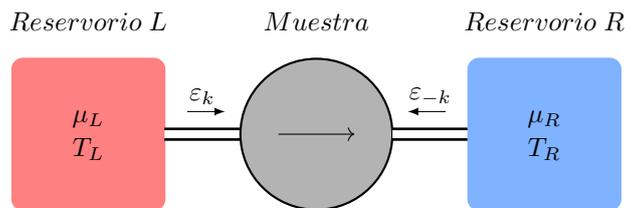


Figura 1.1: Esquema de un sistema nanoscópico que presenta transporte electrónico entre dos reservorios. En esta representación se supuso que el desbalance genera un flujo de electrones del reservorio rojo hacia el azul. Las razones del flujo pueden deberse a diferentes motivos: el reservorio rojo tiene un potencial químico mayor al reservorio azul, $\mu_L > \mu_R$, una diferencia de temperaturas, $T_L > T_R$, o una combinación de ambas.

como por ejemplo la interacción electrón-electrón. Las FGNEs fueron propuestas por primera vez para las estructuras mesoscópicas por Caroli y otros [61, 103]. Después, Meir, Wingreen, Pastawski y Jauho trabajaron en el enfoque inicial propuesto por Caroli para exponerlo de una forma elegante [15, 104, 105]. Ellos lograron obtener una expresión exacta para la corriente que circula a través de un sistema de escalas nanométricas, el cual interactúa con reservorios de partículas no interactuantes macroscópicas en términos de las funciones de Green de no equilibrio.

Sin adentrarnos en la discusión técnica de las FGNEs, por el momento simplemente mencionaremos que es una estructura formal más compleja que las funciones de Green usuales y constituyen el principal marco que utilizaremos en este trabajo. Si se desea profundizar un poco más sobre este formalismo, se puede consultar el Apéndice C.1 y las Refs. [18, 102]. En lo que sigue, nos adentraremos al transporte cuántico propiamente dicho introduciendo derivaciones intuitivas que ayudan a comprender fácilmente distintos problemas relacionados con esta tesis.

1.2 Transporte electrónico

El estudio del transporte de cargas es muy antiguo, siendo el electromagnetismo la primera área de la física en tratarlo. La electrodinámica clásica comprende el movimiento de las cargas debido a los campos eléctricos y magnéticos, los cuales, en general, son modeladas como una distribución continua. Si bien el electromagnetismo también es capaz de modelar la dinámica de partículas cargadas muy pequeñas, solo podemos aplicarlo a sistemas físicos a granel (o «bulk») donde los efectos cuánticos son despreciables³.

Sin embargo, si se reduce el tamaño del sistema hasta alcanzar escalas nanométricas, se comienzan a observar efectos puramente cuánticos, por ejemplo, surgen sistemas cuyos niveles de energías disponibles son discretos, como los puntos cuánticos. Otra forma posible de crear sistemas que presenten algunas características cuánticas es bajando la temperatura, en cuyo caso aparecen fenómenos como la superconductividad, el cual nosotros no trataremos aquí.

El tipo de sistema que estamos interesados en estudiar en transporte cuántico se ilustra esquemáticamente en la Fig. 1.1, donde el mismo está constituido por reservorios fermiónicos caracterizados por una temperatura y una energía máxima de ocupación, denominada energía de Fermi. Las distintas regiones del sistema se conectan mediante cables, también llamados alambres, a los terminales que actúan como reservorios de partículas. La muestra es de escala nanoscópica⁴, mientras que los reservorios son de características macroscópicas, con una cantidad de partículas del orden del número de Avogadro, por lo que supondremos que se encuentran en equilibrio térmico.

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:

$$f_{FD}(\varepsilon) = \frac{1}{1 + e^{-\left(\frac{\varepsilon_k - \mu}{k_B T}\right)}}$$

³ Para describir el campo eléctrico producido por un electrón es necesario recurrir al potencial de Coulomb. Pero si deseamos estudiar la dinámica de un electrón usando las ecuaciones de Maxwell, como por ejemplo el movimiento del único electrón que hay en el átomo de Hidrógeno, nos encontraremos con algunos resultados experimentales que no coinciden con las predicciones teóricas.

⁴ En general, las escalas de las muestras en transporte cuántico son mesoscópicas o nanoscópicas. Pero, dado que nosotros estamos interesados en analizar sistemas que presenten fuertes efectos cuánticos, los sistemas típicos a tratar son de escalas moleculares o nanométricas.

siendo $k_B T$ la energía térmica, μ el potencial químico del reservorio y ε_k es la energía del electrón (ver Fig. 1.1). Por otro lado, el número de partículas que contiene la muestra es lo suficientemente pequeño tal que solo haya procesos de termalización débiles dentro de la misma. Como resultado, la muestra solo depende del intercambio de carga y energía con los reservorios. Más adelante, también supondremos que tienen dependencia con algunos grados de libertad clásicos, como por ejemplo, un movimiento lineal o rotacional de piezas que son parte constitutiva de la muestra.

1.2.1 Fórmula de Landauer

El formalismo más difundido para el estudio de transporte cuántico en el estado estacionario está basado en las ideas de R. Landauer [106]. En este formalismo, el modelo propuesto es similar al descrito anteriormente, de una muestra conectada a dos reservorios externos, uno a la izquierda (L) y el otro a la derecha (R), los cuales se conectan a la muestra mediante dos cables modelados por alambres unidimensionales (ver Fig. 1.1).

En lo que sigue, deduciremos una expresión para la corriente entre los terminales. Para ello, debemos advertir que la corriente que circula por la muestra depende del número de estados disponibles con energía ε para el transporte entre ambos alambres. Dicho número, se encuentra determinado por las densidades de estados $N_L(\varepsilon)$ y $N_R(\varepsilon)$ para el alambre izquierdo y derecho respectivamente. Luego, como la ocupación de los reservorios están determinados por las distribuciones de Fermi-Dirac f_L y f_R , el número de electrones por unidad de tiempo proveniente del canal L (equivalentemente el canal R) con el intervalo de energías entre ε y $d\varepsilon$ es:

$$\left(N_L(\varepsilon) f_L(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{2} \right) v_L(\varepsilon) \left[\text{ó} \left(N_R(\varepsilon) f_R(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{2} \right) v_R(\varepsilon) \right], \quad (1.3)$$

donde el término entre paréntesis corresponde al número de electrones por unidad de longitud que se mueven hacia la muestra, mientras que $v_L(\varepsilon)$ es la velocidad de las cargas que salen del reservorio L (de la misma forma, $v_R(\varepsilon)$ 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. Finalmente, la corriente $I_{L,s}$ que sale por el canal L y la que entra $I_{L,e}$, dependen de la densidad de estados y la ocupación:

$$I_{L,s} = -e \int T_{RL}(\varepsilon) v_L(\varepsilon) \left(\frac{1}{2} N_L(\varepsilon) f_L(\varepsilon) \right) d\varepsilon$$

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

siendo $T_{RL}(\varepsilon)$ y $T_{LR}(\varepsilon)$ los coeficientes de transmisión de los electrones que se mueven del reservorio L hacia el reservorio R , y la respectiva dirección contraria. Desde la perspectiva de Landauer, la densidad de estados en los alambres dependen de la velocidad de los electrones de la forma:

$$N_L(\varepsilon) = \frac{2}{\hbar v_L(\varepsilon)} \quad (1.4)$$

$$N_R(\varepsilon) = \frac{2}{\hbar v_R(\varepsilon)}. \quad (1.5)$$

donde \hbar es la constante de Planck. Por lo tanto, la corriente total que atraviesa el alambre L se expresa de la forma simple:

$$I_L = I_{L,s} - I_{L,e} = -\frac{e}{\hbar} \int (T_{RL}(\varepsilon) f_L(\varepsilon) - T_{LR}(\varepsilon) f_R(\varepsilon)) d\varepsilon.$$

En esta última expresión se puede observar como la corriente es resultado de la diferencia entre las ocupaciones de los cables. En ausencia de campos magnéticos no debe existir una dirección privilegiada, lo que nos permite tomar $T_{RL}(\varepsilon) = T_{LR}(\varepsilon)$. Bajo esta aproximación se obtiene la ecuación:

$$I_L = -\frac{e}{\hbar} \int T_{RL}(\varepsilon) (f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)) d\varepsilon, \quad (1.6)$$

la cual es conocida como *fórmula de Landauer*. Nótese que la deducción de esta corriente de partículas para estados estacionarios fue realizada bajo un modelo intuitivo. Sin embargo, se puede alcanzar el mismo resultado usando las FGNEs, encontrado que esta expresión solo es válida en una aproximación adiabática, es decir, los parámetros clásicos capaces de intervenir la muestra, tal como puede ser un campo magnético o capacitores, deben variarse con velocidades mucho menores que las que tienen los electrones. En particular, las FGNEs nos brinda una forma funcional de la transmitancia en términos la función de Green retardada G^r y la función de

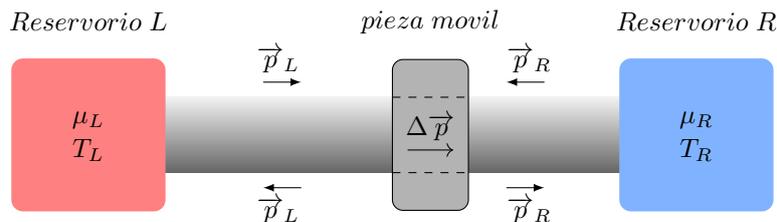


Figura 1.2: Esquema de un sistema nanoscópico sobre el cual corriente de electrones ejerce fuerzas sobre una pieza móvil. En esta representación también hemos considerado que el flujo neto de electrones tiene la dirección del reservorio rojo hacia el azul.

Green avanzada G^a (ver Apéndice A.1):

$$T_{RL}(\varepsilon) = 4\text{tr} \{ \Gamma_L G^r \Gamma_R G^a \},$$

donde las matrices Γ_L y Γ_R contienen la información de los estados disponibles en los reservorios.

Otra magnitud física de interés es la transferencia de energía de un reservorio hacia el otro, resultando en un flujo de energía que atraviesa la muestra. La deducción de esta corriente es exactamente igual a la presentada para las partículas, pero debemos reemplazar la carga de los electrones $-e$ por la correspondiente energía, la cual debe pertenecer a los estados disponibles. De esta forma, se obtiene una expresión para la corriente de energía:

$$\dot{E}_L = \frac{1}{h} \int \varepsilon T_{RL}(\varepsilon) (f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)) d\varepsilon. \quad (1.7)$$

Hasta aquí, hemos construido una descripción de las corrientes suponiendo que existe un desbalance entre los reservorios. No obstante, es posible transportar cargas de un reservorio hacia el otro, incluso cuando ambos no presenten esta diferencia de ocupaciones. Para llevar a cabo este propósito, es necesario controlar a voluntad las variables mecánicas de la muestra, que son las responsables de este flujo. Este comportamiento es denominado *bombeo cuántico* [107], y también puede deducirse usando el formalismo de las FGNEs.

1.2.2 Fuerzas inducidas por corrientes

Al igual que las expresiones para las corrientes de partículas o de energía que se derivaron en la subsección anterior, también es posible construir una formulación que caracterice las fuerzas que pueden surgir en una muestra que presente movimiento mecánico. Para tomar un caso concreto, consideremos dos nanotubos, el primero de ellos es interno y lo suficientemente largo tal que conecte dos reservorios, el otro nanotubo se ubica por fuera y se puede mover libremente a lo largo de la guía proporcionada por el nanotubo interior. Además, el nanotubo exterior debe contener impurezas aleatorias capaces de crear un potencial inhomogéneo sobre la guía. Usando el modelo desarrollado anteriormente, el sistema manifestará un flujo de electrones, el cual es debido a una diferencia de ocupaciones entre los dos reservorios. Dicho flujo de partículas es el responsable del movimiento del nanotubo exterior a lo largo de la guía. El movimiento lineal de este dispositivo nanoelectromecánico puede explicarse en términos de la variación del momento lineal de los electrones, ya que los mismos generan una fuerza sobre la pieza móvil inducida por las corrientes eléctricas. En la Fig. 1.2 se esquematiza el nanotubo conectado a dos reservorios, y sobre el mismo se puede mover una pieza libremente.

Para simplificar el problema, no consideraremos el espín del electrón y despreciaremos las contribuciones de equilibrio, pues no son capaces de producir trabajo. Por un lado, sabemos que el nanotubo exterior modifica sustancialmente el potencial del nanotubo interior debido a las impurezas, en consecuencia, los electrones que se mueven a lo largo del nanotubo detectarán el potencial de la pieza móvil. Y si la dinámica de las partículas se encuentra determinada por el Hamiltoniano $H_{ele}(x)$, entonces, el potencial es causado por la posición relativa de la pieza móvil y sus impurezas. De esta forma, la fuerza total producida por la corriente proviene de la interacción de los electrones con el potencial creado por el nanotubo exterior, pues los electrones inyectados desde el reservorio L son repelidos por el potencial con probabilidad de reflexión $R_{LR}(\varepsilon)$. Es decir, por conservación del momento lineal, los electrones reflejados entregan un momento Δp_L al nanotubo móvil. También debemos considerar la contribución Δp_R correspondiente a los electrones provenientes del reservorio R , pero estos deben tener menor energía, y por consiguiente menor momento, tal que se presente una corriente electrónica del reservorio L hacia R .

Para deducir una fórmula para la fuerza, debemos remitirnos al análisis que hemos realizado para las corrientes, donde el número de electrones por unidad de tiempo provenientes del reservorio L con energías entre ε y $d\varepsilon$ está dada por la Ec. (1.3). Lo que nos permite expresar a la fuerza total F_x como suma de las contribuciones de electrones provenientes de ambos reservorios y todas las energías disponibles [108]:

$$F_x = \int R_{LR}(\varepsilon) v_L(\varepsilon) \left(\frac{1}{2} N_L(\varepsilon) f_L(\varepsilon) \right) \Delta p_L d\varepsilon + \int R_{RL}(\varepsilon) v_R(\varepsilon) \left(\frac{1}{2} N_R(\varepsilon) f_R(\varepsilon) \right) \Delta p_R d\varepsilon.$$

Si introducimos la densidad de estados dada por las Ecs. (1.4) y (1.5), se llega a una expresión para la fuerza ejercida sobre la pieza móvil:

$$F_x = \frac{1}{h} \int (R_{LR}(\varepsilon) f_L(\varepsilon) \Delta p_L + R_{RL}(\varepsilon) f_R(\varepsilon) \Delta p_R) d\varepsilon.$$

Nuevamente, suponemos que no existe una dirección privilegiada, por lo que podemos tomar $R_{RL}(\varepsilon) = R_{LR}(\varepsilon)$. Esto conduce a la fórmula:

$$F_x = \frac{1}{h} \int R_{LR}(\varepsilon) (f_L(\varepsilon) \Delta p_L + f_R(\varepsilon) \Delta p_R) d\varepsilon.$$

A pesar de que el modelo propuesto solo describe fuerzas de sistemas muy particulares, nos permite comprender el rol de las corrientes en la producción de una fuerza neta. Si deseamos generalizar esta formulación, uno de los caminos posibles consiste en retomar la ecuación de Schrödinger y considerar a la muestra como un sistema puramente cuántico. Entonces, suponiendo que la muestra depende de la variable mecánica x y que la misma se describe mediante un Hamiltoniano $H_{ele}(x)$, la fuerza se puede expresar de la forma [109]:

$$F_x = -\frac{dE}{dx} = \frac{\langle \psi | -\frac{\partial H_{ele}}{\partial x} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = -i\hbar \frac{d}{dt} \frac{\langle \psi | \frac{\partial}{\partial x} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle},$$

siendo E la energía del sistema y ψ la función de onda de la muestra.

En este trabajo, estamos interesados en el caso particular donde las variables mecánicas, como el movimiento de la pieza móvil en el nanodispositivo, son lo suficientemente lentas tal que se pueda implementar la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer. Además, asumiremos que los grados de libertad mecánicos pueden tratarse de forma clásica, donde su dinámica se rige por el valor medio de las fuerzas inducidas por corrientes (FICs), tomando la variación de estos grados de libertad como infinitamente lentos. El valor esperado del operador fuerza se puede expresar también mediante el formalismo de FGNEs de la forma ⁵:

$$F_x = -\frac{dE}{dx} = \text{tr} \left\{ -\frac{\partial H_{ele}}{\partial x} \rho(t) \right\} = i\hbar \text{tr} \left\{ \frac{\partial H_{ele}}{\partial x} \mathcal{G}^<(t, t) \right\},$$

siendo $\rho(t)$ la matriz densidad y $\mathcal{G}^<(t, t)$ la función de Green menor en el formalismo de Keldysh, ver Apéndice C.1 y Ref. [110]. Con esta fórmula podemos calcular la fuerza para una familia amplia de sistemas, incluyendo átomos, moléculas, o sistemas mecánicos nanoscópicos.

1.2.3 Corriente de calor y entropía

En las deducciones previas, el flujo de partículas sobre la muestra y las correspondientes fuerzas son debido a un desequilibrio entre los reservorios. Como las ocupaciones de los reservorios están determinadas por las distribuciones de Fermi-Dirac, el desequilibrio está caracterizado por una diferencia de potencial químico o por una diferencia de temperaturas. Esta última nos permite pensar a los nanodispositivos que hemos mencionado como máquinas térmicas (o bombas térmicas). Para abordar este aspecto, debemos incorporar conceptos termodinámicos dentro de nuestro análisis, aparte de los dinámicos que ya hemos mencionado.

Recordando la primera ley de la termodinámica, y teniendo en mente el esquema de transporte electrónico representado en la Fig. 1.1, la variación de energía total debe ser igual al trabajo realizado en el sistema más el calor Q intercambiado. Por simplicidad, dejaremos de lado el trabajo mecánico, el cual viene de las FICs en la muestra. En este caso, solo resta el trabajo eléctrico, el cual es igual, en estado estacionario, a la cantidad de cargas totales que fluyeron entre los reservorios por la diferencia de voltaje entre los mismos. Esto nos conduce a la corriente de calor sobre el reservorio L , J_L , la cual debe estar dada por [111]:

$$J_L = \dot{E}_L + \frac{\mu_L}{e} I_L = \frac{1}{h} \int (\varepsilon - \mu_L) T_{RL}(\varepsilon) (f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)) d\varepsilon,$$

⁵ Nótese que esta nueva expresión, se encuentra descrita en el marco de matrices densidad. La misma también está determinada en la segunda cuantización.

donde se usaron las Ecs. (1.6) y (1.7).⁶

La importancia de esta última expresión radica en la posibilidad de estudiar a los nanodispositivos pensándolos como máquinas térmicas o bombas de calor, tal como sucede con los motores térmicos o los refrigeradores macroscópicos. Bajo esta perspectiva, la variación de la entropía con respecto al tiempo \dot{S} de este tipo de sistemas también se puede calcular, ya que cada reservorio está en equilibrio termodinámico. Por lo tanto, la producción de entropía se puede escribir de la forma:

$$\dot{S}_\alpha \equiv \frac{J_\alpha}{T_\alpha}, \quad (1.8)$$

donde T_α es la temperatura del reservorio α y \dot{S}_α es velocidad de producción de entropía por intercambio de partículas del reservorio (o simplemente corriente de entropía [112]). Por otra parte, dado un sistema en estado estacionario, la variación de la entropía de la muestra es cero en un ciclo completo. Por lo tanto, la variación de la entropía total del sistema por ciclo solo depende de una suma sobre los \dot{S}_α [77, 111, 113, 114].

Los argumentos expuestos arriba, nos permiten estudiar la termodinámica de sistemas nanoscópicos cuyas dimensiones son menores que la longitud de termalización y donde incluso puede haber fuertes efectos cuánticos, cuando sus dimensiones son menores que la longitud característica de coherencia. Entre otras cosas, la utilidad de estos estudios es poner cotas máximas a la eficiencia de máquinas construidas con dichos sistemas [77], permitiendo el desarrollo de nanodispositivos de mayor rendimiento.

1.3 Organización de la tesis

En este trabajo se abordaron diferentes problemáticas del transporte cuántico, donde la discusión principal es en torno al funcionamiento de los dispositivos que involucran corrientes de cargas eléctricas, corrientes de calor y corrientes de entropía. Además, si bien nuestros análisis fueron aplicados principalmente a los motores, los resultados obtenidos pueden extenderse a las bombas cuánticas y a otros sistemas emparentados.

Si bien dentro de las temáticas estudiadas pueden surgir una gran variedad de interrogantes, nosotros nos concentramos en los siguientes:

- Dado que, en principio, conocemos bastante bien en sistemas modelos cómo se ve afectada la dinámica cuántica cuando los mismos se conectan a un entorno, ¿Es posible aplicar las mismas técnicas usadas allí para tratar casos más realistas? Además, ¿El mismo tipo de fenómenos que se describen en casos simples también aparecen en sistemas más complejos?
- Dado un sistema nanoscópico cuya dinámica puede describirse mediante la ecuación estocástica de Langevin, tal como sucede en el caso de un nanopilar o un motor molecular, una pregunta que surge es: ¿Cómo deberíamos construir un dispositivo nanométrico impulsado por corrientes de cargas eléctricas tal que el rendimiento sea el mayor posible? Para una respuesta adecuada debemos analizar las fuerzas adiabáticas debido a las corrientes, el trabajo realizado por estas fuerzas y el rozamiento electrónico utilizando un modelo que sea independiente de la forma específica del sistema físico.
- El rozamiento electrónico se introduce como la corrección a primer orden de las fuerzas adiabáticas. De manera similar, las corrientes de bombeo de carga y calor son correcciones a primer orden de las corrientes adiabáticas respectivas, ver Ecs. 1.6 y 1.7. Por lo que es natural preguntarse, ¿Cómo son las correcciones a segundo orden de estas cantidades? ¿Qué fenómenos nuevos surgen como consecuencia de estas? La clave para responder a estas preguntas se encuentra en la obtención de soluciones formales y lo más general posible que permitan describan dichos comportamientos.
- Además de las corrientes de carga y calor, de las cuales se tiene un extenso conocimiento, ¿Qué rol cumplen las corrientes de entropía en los nanodispositivos? Si bien para reservorios en equilibrio esta pregunta es trivial, ver Eq. 1.8, para reservorios de diseño como los discutidos en la introducción, resulta importante, primero, entender cómo calcular la corriente de entropía y, segundo, cómo describir propiedades termodinámicas de sistemas acoplados a reservorios tan particulares.

Lograr respondernos estas preguntas, ya sea desde una perspectiva general como de los propios detalles que surgen durante el proceso de estudio, nos permite desarrollar herramientas fundamentales para un diseño óptimo de nanomotores y motores moleculares. A continuación, describiremos brevemente las temáticas principales abordadas en cada capítulo, donde ofrecemos una respuesta a cada una de las preguntas formuladas:

⁶ Para ver cómo se incluye el trabajo mecánico en la expresión de arriba, ver la Ref. [77].

- El Capítulo 2, de alguna forma, sirve para introducirnos en temáticas y formalismos que serán luego usados en el resto de la tesis. En él, primero daremos una breve descripción de la dinámica esperada en sistemas cuánticos abiertos desde una perspectiva de funciones de Green y el estudio de sus polos. Luego mostraremos, en un ejemplo, cómo este tipo de metodología se puede extender de manera sistemática y formal a sistemas realistas. En particular, se estudiará la formación de estados metaestables, producto de colisiones moleculares, donde algunos resultados serán contrastados con experimentos. Además, se presentarán predicciones teóricas sobre la aparición de complejos colisionales en sistemas que, hasta donde sabemos, dicho fenómeno no ha sido estudiado aún.
- En el Capítulo 3, llevaremos a cabo un estudio exhaustivo de las fuerzas inducidas por corrientes y la fricción electrónica de sistemas cuyo Hamiltoniano electrónico efectivo puede describirse mediante un modelo simple: un punto cuántico con una sola resonancia y acoplado a dos reservorios electrónicos. Los resultados expuestos en este capítulo, pueden contribuir a una mejor comprensión de las condiciones generales que maximizan el rendimiento de diferentes dispositivos nanoelectromecánicos capaces de ser tratados por el modelo estudiado. Por otra parte, nuestros resultados pueden ser útiles para entender el papel de las fuerzas inducidas por corriente en la deformación mecánica de conductores unidimensionales.
- En el Capítulo 4 se realizó una extensión del formalismo usado en el capítulo previo. En particular, en este capítulo desarrollaremos la expansión adiabática de funciones de Green de no-equilibrio para describir términos de hasta segundo orden en frecuencia de observables, tales como: corriente de partículas, calor o energía, y las fuerzas inducidas por ellas. Para ilustrar los desarrollos teóricos, se estudiarán los distintos órdenes de las corrientes inducidas por el movimiento armónico de un punto cuántico acoplado a reservorios. Las fórmulas derivadas son, hasta donde sabemos, originales, totalmente generales y aplicables a cualquier sistema cuántico dependiente del tiempo, donde la separación entre escalas de tiempo de grados de libertad clásicos (por ejemplo, núcleos) y cuánticos (por ejemplo, electrones) justifique un tratamiento de tipo adiabático.
- Para finalizar, en el Capítulo 5, abandonaremos el foco en la dinámica cuántica. En cambio, aquí nos centraremos en la termodinámica y en el estudio del rendimiento de máquinas cuánticas impulsadas por combinaciones arbitrarias de reservorios de equilibrio y reservorios de diseño llamados reservorios incoherentes de no-equilibrio. Estos están compuestos por partículas no interactuantes pero cuyas funciones de distribución son no-térmicas. En este capítulo expondremos las ecuaciones necesarias para calcular la máxima eficiencia de distintas formas de máquinas cuánticas. Por máquinas cuánticas nos referimos a distintos tipos de bombas de calor o partículas (o motores impulsados por corrientes de calor o partículas) donde las partículas que componen las corrientes inducidas (o que impulsan el movimiento del dispositivo) son de naturaleza cuántica. Las fórmulas obtenidas para describir la termodinámica y las cotas máximas de la eficiencia de dichas máquinas requieren el cálculo de lo que denominamos corriente de entropía. Un punto importante a destacar es que para evaluar esta cantidad solo es necesario conocer la función de distribución del reservorio y no cómo estos están constituidos. Finalmente, ilustraremos la metodología desarrollada a lo largo del capítulo mediante un modelo simple con solución analítica, donde el calor «espontáneamente» fluye contra un gradiente de temperatura, pero sin romper las leyes de la termodinámica.

En el cuerpo principal de cada uno de los capítulos descritos más arriba se discuten los resultados principales y sus implicancias físicas. En tanto que, si se desea conocer las derivaciones de las expresiones y los detalles técnicos de los formalismos, se puede recurrir a los apéndices de cada uno. Con esto, pretendemos que el lector tenga una primera lectura centrada en los resultados físicos, sin distraer por demás con los extensos formalismos y desarrollos teóricos, los cuales, sin embargo, son también un aparte fundamental de esta tesis.

Capítulo 2

Dinámica cuántica en sistemas abiertos

En el presente capítulo introduciremos las herramientas básicas que utilizaremos a lo largo de la Tesis. Primero discutiremos brevemente algunas técnicas ya conocidas tal como el uso de operadores de Green en sistemas abiertos, la aproximación tight-binding y el método de decimación. Luego, con estas herramientas estudiaremos un modelo mínimo de transporte cuántico constituido por un punto cuántico conectado a dos reservorios, el cual será usado en otros capítulos. Finalmente, mostraremos cómo se pueden extender estos estudios a sistemas realistas. En particular, se estudió, mediante el uso de funciones de Green, la aparición de estados metaestables en complejos colisionales, lo cual es el principal resultado de este capítulo.

2.1 Introducción

Los sistemas cuánticos abiertos son sistemas mecano-cuánticos que interactúan con un sistema externo, también mecano-cuántico, denominado habitualmente como entorno, ambiente o baño. Debido a que todo sistema en mayor o menor medida puede considerarse abierto, con la excepción del universo por definición, estrictamente una descripción completa de cualquier sistema cuántico requiere la inclusión del entorno.

Mientras la evolución temporal de los sistemas cuánticos cerrados se describe mediante operadores unitarios, para los sistemas abiertos, las interacciones entre el sistema y su entorno hacen que su dinámica no pueda describirse con precisión usando solo operadores unitarios. Esto lleva a que la inclusión de un ambiente pueda cambiar significativamente la dinámica del sistema, dando lugar a diversos fenómenos como estados virtuales [115-117], colapso de supervivencia [118] o disipación cuántica no-markoviana [119].

Entre los numerosos efectos que pueden aparecer en estos sistemas, en este capítulo nos interesará particularmente la aparición de estados metaestables, también llamados estados resonantes [116, 117]. En general, la energía de estos estados pertenecen al espectro continuo de los sistemas mecánicos cuánticos, pero que tiene una vida útil mucho más larga que el resto de los estados. Un problema importante en muchas áreas de la física radica en que no es trivial encontrar estos estados dado que, en general, no surgen como autovalores de Hamiltonianos Hermíticos como los que se encuentran en problemas típicos de estructura electrónica [117, 120]. Incluso experimentalmente no es fácil encontrarlos y se debe trabajar a muy bajas temperaturas barriendo alguna propiedad de interés en un amplio rango de energías con mucha resolución [121-123]. Una forma de encontrarlos, desde el punto de vista teórico, es resolviendo explícitamente la dinámica cuántica de paquetes de onda de distintas energías [121], lo cual es muy tedioso y costoso desde el punto de vista computacional. Por otro lado, para ciertos sistemas, es posible encontrar de manera analítica este tipo de estados mediante técnicas de funciones de Green o matrices de dispersión [117, 120]. Sin embargo, solo hay registros de su utilización para el análisis de sistemas modelos simples [117, 120].

En este trabajo se desarrolló una metodología para el estudio teórico de estados metaestables, sin la necesidad de realizar dinámicas cuánticas explícitas. El método se basa en la búsqueda de polos de las funciones de Green de los Hamiltonianos efectivos que describen a sistemas abiertos de una clase muy general. En las secciones 2.2 y 2.3 describiremos generalidades del método de las funciones de Green, y del estudio de sus polos, enfocándonos en un modelo mínimo de transporte cuántico [18, 124]. Posteriormente, en la Sección 2.4, mostraremos cómo se puede extender esta metodología para estudiar estados metaestables en sistemas más realistas. En particular, aplicaremos el método para analizar la formación de complejos colisionales donde algunos resultados serán contrastados con experimentos. En los Apéndices A.1, A.2, A.3, A.4 y A.5 se provee una descripción más detallada del método para el caso genérico y su aplicación a problemas de dos cuerpos sometidos a un potencial central. En el Apéndice A.6 se detallará el método usado para calcular la dinámica de los sistemas.

2.2 Teoría

Nuestro objetivo es resolver la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = H\psi(\mathbf{x}, t), \quad (2.1)$$

donde H es el Hamiltoniano del sistema y $\psi(\mathbf{x}, t)$ es la función de onda. En una primera instancia, simplemente podemos resolver esta ecuación intentando obtener la función de onda [125, 126]. Sin embargo, para resolver la ecuación anterior utilizaremos un formalismo más sofisticado, el cual implica funciones y operadores de Green (ver Apéndice A.1). En esta sección solo consideraremos los casos donde los Hamiltonianos son independiente del tiempo, por lo que los operadores de Green que nos interesarán son los que resultan de resolver la ecuación:¹

$$(\varepsilon \hat{I} - \hat{H}) \hat{G}(\varepsilon) = \hat{I}, \quad (2.2)$$

donde $\hat{G}(\varepsilon)$ es el operador de Green y ε son las energías. Cabe destacar que encontrar explícitamente el operador $\hat{G}(\varepsilon)$ es equivalente a (y a veces tan difícil como) resolver la ecuación original.

Por simplicidad, solo usaremos operadores de Green que admiten una representación matricial. Esto nos permite aplicar el método tight-binding, el cual nos ofrece una propuesta simple para analizar a los operadores de Green analíticamente.

2.2.1 Sistemas abiertos

Sea un sistema cuyo Hamiltoniano \hat{H} está determinado por una red tight-binding que se extiende en todo el espacio de Hilbert propio del problema. Sobre este sistema de dimensión infinita le aplicamos el método de decimación [128, 129], descrito en el Apéndice A.2, obteniendo un Hamiltoniano efectivo \mathbf{H}_{eff} , el cual describiremos como un Hamiltoniano \mathbf{H}_S de un sistema local de dimensión finita más la contribución del entorno, modelada por la auto-energía $\Sigma(\varepsilon)$:

$$\mathbf{H}_{eff} = \mathbf{H}_S + \Sigma(\varepsilon) \quad (2.3)$$

Este nuevo Hamiltoniano de dimensión finita, se puede usar para calcular todas las propiedades del sistema reducido de manera exacta. Aquí, podemos observar que el Hamiltoniano original no dependía de la energía, mientras que el Hamiltoniano efectivo sí tiene una dependencia con la energía, lo que lo vuelve no lineal. En resumen, hemos convertido un Hamiltoniano conocido en todo el espacio (infinito), en un Hamiltoniano local (finito) pero que incluye la influencia de un entorno descrito por una función $\Sigma(\varepsilon)$. El nuevo Hamiltoniano \mathbf{H}_{eff} no es Hermítico en general, ya que $\Sigma(\varepsilon)$ puede introducir partes imaginarias a los elementos diagonales e inducir acoplamientos efectivos no Hermíticos [128, 130]. Además, cabe mencionar que estos Hamiltonianos no representan en principio a un sistema físico real, sino que se usan para construir bloques de interés de las funciones de Green, las cuales sí representan al sistema verdadero. Los operadores de Green construidos a partir de estos Hamiltonianos no Hermíticos no necesariamente conserven la norma de las funciones de onda. Esto significa que existe una probabilidad de que las partículas desaparezcan del sistema, lo cual es totalmente lógico, ya que el sistema es abierto. No obstante, al analizar las funciones de Green y sus polos seremos cuidadosos, ya que pueden surgir soluciones que no representan a un problema físico.

En la siguiente Sección (2.3) utilizaremos la estrategia discutida más arriba para tratar un problema de transporte cuántico unidimensional de dos canales. En el ejemplo a estudiar, analizaremos los polos de la función de Green, la densidad de estados y la dinámica mediante la probabilidad de permanencia. A continuación, en la Sección 2.4, tomaremos un Hamiltoniano independiente del tiempo actuando sobre las tres dimensiones espaciales, el cual describe un sistema de dos partículas con un potencial central. En este caso mostraremos que se puede convertir dicho Hamiltoniano de variable continua en un sistema tight-binding, ver también Apéndice A.5, para luego poder aplicarle técnicas de decimación y así estudiar su dinámica (ver Apéndices A.2 y A.6).

2.3 Modelo mínimo de transporte cuántico

En los últimos años, se ha incrementado el interés en los dispositivos electromecánicos, en la nanoescala, máquinas cuánticas impulsadas por corrientes y en los efectos mecánicos de las corrientes eléctricas en conductores

¹ Estrictamente, las funciones de Green son objetos formalmente diferentes pero relacionados con los operadores de Green, ver Apéndice A.1 o Ref. [101, 127]. Por ejemplo, la función de Green $G(r, r', \varepsilon)$, que es la resolvente de la ecuación $[\varepsilon I - H(r)]G(r, r', \varepsilon) = \delta(r - r')$, está relacionada con su operador $\hat{G}(\varepsilon)$ mediante: $G(r, r', \varepsilon) \equiv \langle r | \hat{G}(\varepsilon) | r' \rangle$. No obstante, para mantener consistencia con la literatura donde pocas veces se hace esta distinción, en adelante usaremos las palabras funciones y operadores de Green como sinónimos, salvo que su distinción resulte relevante para la discusión.

de tamaños nanométricos. Uno de los modelos más simples para estudiar dichos dispositivos, dentro del marco del transporte cuántico, consiste en un punto cuántico de un solo nivel de energía acoplado a dos reservorios. Dicho sistema se puede modelar mediante un Hamiltoniano tight-binding, tal como se describirá en la presente sección.

Mediante este modelo del Hamiltoniano, analizaremos la dinámica mediante la función de Green retardada del sistema en la representación energía, clasificándola en diferentes regímenes. Estos diferentes regímenes están separados por las denominadas transiciones de fase dinámicas cuánticas, las cuales se observan como cambios abruptos en las propiedades dinámicas de las partículas.

2.3.1 Transiciones de fases dinámicas cuánticas (TFDCs).

La idea intuitiva de las transiciones de fase dinámicas se puede comprender considerando el problema clásico del oscilador armónico amortiguado en ausencia de fuerzas externas. El oscilador presenta dos regímenes dinámicos bien definidos, un movimiento amortiguado y otro sobreamortiguado, los cuales pueden ser obtenidos modificando un solo parámetro [115, 131]. Entre estas fases de movimiento existe una discontinuidad analítica en las gráficas de algunos observables dinámicos, como la frecuencia de oscilación en función de algún parámetro de control. Por su similitud con las transiciones de fase termodinámicas, este fenómeno se conoce como transiciones de fase dinámicas [115, 131].

En mecánica cuántica, se presenta el mismo tipo de fenómeno. En este caso, el movimiento de un solo parámetro del Hamiltoniano puede producir cambios abruptos (no analíticos) en la dinámica del decaimiento de las partículas cuánticas o en sus espectros [116, 132-139].

Para Hamiltonianos independientes del tiempo, las TFDCs suelen ser analizadas a través de los polos de la función de Green retardada (o avanzada) $\mathbf{G}^r(\varepsilon)$ (o $\mathbf{G}^a(\varepsilon)$) [116], las cuales se definen de la forma (consultar Apéndice A.1):

$$\mathbf{G}^r(\varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} [(\varepsilon + i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}]^{-1} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{G}^a(\varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^-} [(\varepsilon + i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}]^{-1}, \quad (2.5)$$

donde todas las propiedades espectrales y dinámicas del sistema se pueden obtener a partir de los elementos de \mathbf{G}^r . Por ejemplo, la densidad local de estados (DLEs) en un sitio n de un Hamiltoniano tight-binding viene dado por:

$$N_n(\varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{G_{nn}^r(\varepsilon + i\eta)\}. \quad (2.6)$$

Por otra parte, la probabilidad de supervivencia de una partícula en el sitio n , puede expresarse como [116]:

$$P_n(t) = |\langle \psi_n(t) | \psi_n(0) \rangle|^2 = \left| \Theta(t) \int_{-\infty}^{\infty} N_n(\varepsilon) e^{-i\frac{\varepsilon t}{\hbar}} d\varepsilon \right|^2, \quad (2.7)$$

donde $\Theta(t)$ es la función escalón de Heaviside.

2.3.2 Modelo tight-Binding.

Tal como se mencionó, en esta sección consideraremos el sistema tight-binding descrito en la Fig. 2.1. El sistema consiste en un solo nivel de energía con energía E_d acoplada, con constantes de acople V_L y V_R , a dos cadenas tight-binding semi-infinitas con energía de sitio E_0 y acople V_0 . Este Hamiltoniano representa un modelo mínimo de un punto cuántico acoplado a dos reservorios y es ampliamente utilizado en el contexto del transporte cuántico. El Hamiltoniano total se expresa como:

$$\hat{H} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} E^{(n)} |n\rangle \langle n| - V^{(n)} (|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|), \quad (2.8)$$

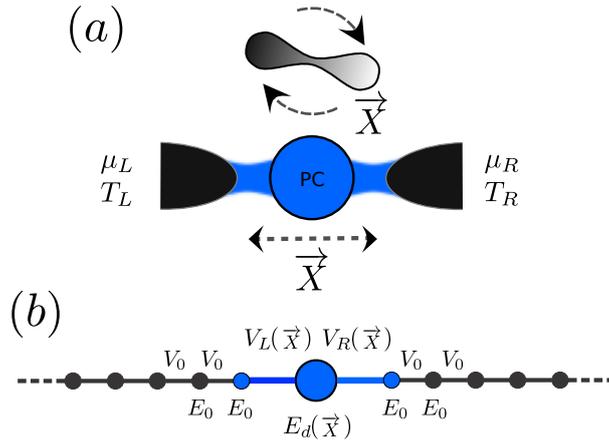


Figura 2.1: (a) Representación esquemática de un punto cuántico (PC) acoplado a dos reservorios electrónicos a diferentes potenciales químicos (μ_L y μ_R) y temperaturas (T_L y T_R). El punto cuántico también interactúa con algunos grados de libertad mecánicos (\vec{X}) que cambian la energía del punto o su acoplamiento a los reservorios. Los grados de libertad mecánicos pueden incluir un movimiento del propio punto cuántico o el movimiento de algún dispositivo acoplado capacitivamente al punto cuántico. (b) Modelo tight-binding del Hamiltoniano electrónico. Las energías del sitio y los acoplos se denotan por E y V , respectivamente. En color azul, resaltamos los sitios que corresponden al sistema de nuestro modelo.

donde:

$$E^{(n)} = \begin{cases} E_d & \text{si } n = 0 \\ E_0 & \text{si } n \neq 0 \end{cases}$$

$$V^{(n)} = \begin{cases} V_L & \text{si } n = -1 \\ V_R & \text{si } n = 0 \\ V_0 & \text{si } n \neq \{0, -1\} \end{cases}.$$

Nótese que no hemos tenido en cuenta el grado de libertad de espín, lo que implica que el modelo solo es válido en ausencia de campos magnéticos. Mantendré esta suposición durante todo el desarrollo del trabajo de esta sección.

Por conveniencia, reescribiremos el Hamiltoniano total, dado por la Ec. (2.8), de la forma:

$$\hat{H} = \hat{H}_L + \hat{V}_L + \hat{H}_S + \hat{V}_R + \hat{H}_R, \quad (2.9)$$

siendo \hat{H}_L y \hat{H}_R las cadenas semi-infinitas que representan los reservorios a izquierda y a derecha respectivamente:

$$\hat{H}_L = \sum_{n=-\infty}^{-2} E_0 |n\rangle \langle n| - V_0 (|n\rangle \langle n-1| + |n-1\rangle \langle n|)$$

$$\hat{H}_R = \sum_{n=2}^{\infty} E_0 |n\rangle \langle n| - V_0 (|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|),$$

y los operadores \hat{V}_L y \hat{V}_R son los acoplos del Hamiltoniano del sistema aislado \hat{H}_S con los reservorios de izquierda y derecha respectivamente:

$$\hat{V}_L = -V_0 (|-1\rangle \langle -2| + |-2\rangle \langle -1|)$$

$$\hat{V}_R = -V_0 (|1\rangle \langle 2| + |2\rangle \langle 1|).$$

El Hamiltoniano del sistema en la representación matricial, en la base ortonormal $B = \{|-1\rangle, |0\rangle, |1\rangle\}$, está dado por la expresión:

$$\mathbf{H}_S = \begin{pmatrix} E_0 & -V_L & 0 \\ -V_L & E_d & -V_R \\ 0 & -V_R & E_0 \end{pmatrix}.$$

La ecuación de autovalores:

$$\hat{H} |\psi\rangle = \varepsilon |\psi\rangle, \quad (2.10)$$

puede reducirse a un sistema efectivo, cuya representación matricial es de dimensión finita, mediante el uso la técnica de decimación [128, 129] (ver Apéndice A.2). De esta forma, los Hamiltonianos que representan los reservorios en la Ec. (2.9) son descritos por una *auto-energía* (la cual está asociada a una función de Green retardada):

$$\Sigma_0^r(\varepsilon) = \Delta_0(\varepsilon) - i\Gamma_0(\varepsilon), \quad (2.11)$$

donde la componente real $\Delta_0(\varepsilon)$ y la componente imaginaria $\Gamma_0(\varepsilon)$ de $\Sigma_0^r(\varepsilon)$ están dadas por:

$$\Delta_0(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{\varepsilon - E_0}{2} - \sqrt{\left(\frac{\varepsilon - E_0}{2}\right)^2 - V_0^2} & \text{si } \varepsilon \geq E_0 + 2V_0 \\ \frac{\varepsilon - E_0}{2} & \text{si } E_0 + 2V_0 \geq \varepsilon \geq E_0 - 2V_0 \\ \frac{\varepsilon - E_0}{2} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon - E_0}{2}\right)^2 - V_0^2} & \text{si } E_0 - 2V_0 \geq \varepsilon \end{cases}$$

$$\Gamma_0(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & \text{si } \varepsilon \geq E_0 + 2V_0 \\ \sqrt{V_0^2 - \left(\frac{\varepsilon - E_0}{2}\right)^2} & \text{si } E_0 + 2V_0 \geq \varepsilon \geq E_0 - 2V_0 \\ 0 & \text{si } E_0 - 2V_0 \geq \varepsilon \end{cases}$$

Aquí se puede observar que la región donde se satisface $\Gamma_0(\varepsilon) = 0$ corresponde a los valores de energía donde las excitaciones no se propagan libremente dentro de los reservorios. Utilizando la auto-energía anterior podemos definir el Hamiltoniano efectivo $\hat{H}_{eff}(\varepsilon)$ tal que:

$$\hat{H}_{eff}(\varepsilon) = \hat{H}_S + \hat{\Sigma}_L^r(\varepsilon) + \hat{\Sigma}_R^r(\varepsilon),$$

siendo $\hat{\Sigma}_L^r(\varepsilon)$ y $\hat{\Sigma}_R^r(\varepsilon)$ las auto-energías de los reservorios a izquierda y a derecha respectivamente:

$$\hat{\Sigma}_L^r(\varepsilon) = \Sigma_0^r(\varepsilon) |-1\rangle \langle -1|$$

$$\hat{\Sigma}_R^r(\varepsilon) = \Sigma_0^r(\varepsilon) |1\rangle \langle 1|.$$

En la representación matricial sobre los sitios $\{|-1\rangle, |0\rangle, |1\rangle\}$ se obtiene:

$$(\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_{eff}(\varepsilon)) = \begin{pmatrix} \varepsilon - (E_0 + \Sigma_0^r(\varepsilon)) & V_L & 0 \\ V_L & \varepsilon - E_d - \Sigma_\eta^r & V_R \\ 0 & V_R & \varepsilon - (E_0 + \Sigma_0^r(\varepsilon)) \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

De esta forma, partiendo de la Ec. (2.10) y el Hamiltoniano de la Ec. (2.9) se llega a obtener la ecuación de autovalores de dimensión finita y exacta:

$$(\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_{eff}(\varepsilon)) \psi_{eff} = 0,$$

siendo ψ_{eff} la autofunción por derecha.²

Mediante la Ec. (2.4) podemos calcular $\mathbf{G}^r(\varepsilon)$ utilizando la Ec. (2.12), mientras que la función de Green avanzada se calcula vía la relación:

$$\mathbf{G}^a(\varepsilon) = [\mathbf{G}^r(\varepsilon)]^\dagger. \quad (2.13)$$

Debido a que $\Sigma_0^r(\varepsilon) \in \mathbb{C}$, el Hamiltoniano efectivo es no-Hermítico, por lo que puede suceder que sus autovalores sean números complejos. Esto significa que los polos de la función de Green asociada $\mathbf{G}^r(\varepsilon)$ no son necesariamente reales. Es importante destacar que estos polos pueden cambiar abruptamente manipulando los parámetros del Hamiltoniano. De la misma forma también cambia la densidad local de estados (ver desde la Fig. 2.2-(c) hasta la Fig. 2.2-(e)) y la dinámica del sistema (ver desde la Fig. 2.2-(f) hasta la Fig. 2.2-(h)).

Es usual, por razones técnicas, acoplar también un tercer reservorio al sistema, el cual se representa como Σ_η^r en la Ec. (2.12). La componente real de este reservorio es nula, mientras que el término imaginario es contante,

² Es importante notar que esta función no es ortogonal en el sentido tradicional con respecto a la autofunción por izquierda. Para más detalles, ver por ejemplo Refs. [132, 134].

lo cual conduce a una auto-energía de la forma:

$$\Sigma_{\eta}^r = -i\Gamma_{\eta} \quad \text{con } \Gamma_{\eta} > 0, \quad (2.14)$$

El propósito de este reservorio adicional, y esta forma particular, es agregar una regularización a la DLEs y proveer siempre una ocupación al sistema. Ambos efectos son particularmente importantes cuando las auto-energías del Hamiltoniano efectivo se encuentran fuera de la banda o cuando $V_L = V_R = 0$. Para evitar que este reservorio extra interfiera con los resultados, en todos los cálculos se tomará el límite:

$$\Gamma_{\eta} \rightarrow 0,$$

por lo que sus efectos sobre los polos es despreciable.

2.3.3 Polos y transiciones de fases dinámicas cuánticas del sistema

Los polos del sistema corresponden a los puntos singulares de la función de Green. El modelo específico tight-binding descrito en el la sección anterior tiene dos polos $\{\epsilon_{p,+}, \epsilon_{p,-}\}$, los cuales están dados por las raíces de la ecuación secular:

$$\det(\epsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_{eff}(\epsilon)) = 0.$$

En el modelo propuesto, solo tres variables son realmente necesarias para describir dichos polos, a saber $\{E_d, V_L, V_R\}$. El efecto de E_0 es solo trasladar la posición de los polos, mientras que V_0 da la escala de energía. Por ello, definimos los parámetros adimensionales:

$$\begin{aligned} \epsilon_{p,+} &= \frac{\epsilon_{p,+} - E_0}{V_0}, & v_L &= \frac{V_L}{V_0}, \\ \epsilon_{p,-} &= \frac{\epsilon_{p,-} - E_0}{V_0}, & v_R &= \frac{V_R}{V_0}, \\ \epsilon_d &= \frac{E_d - E_0}{V_0}, & v^2 &= v_L^2 + v_R^2. \end{aligned} \quad (2.15)$$

La parte real e imaginaria de los polos adimensionales son [117, 133]:

$$\begin{aligned} \text{Re}(\epsilon_{p,\pm}) &= \begin{cases} \epsilon_d + \frac{v^2}{(1-v^2)} \left(\frac{\epsilon_d}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_d}{2}\right)^2 + v^2 - 1} \right) & \text{si } \left(\frac{\epsilon_d}{2}\right)^2 + v^2 > 1 \\ \epsilon_d \left(1 + \frac{v^2}{2(1-v^2)}\right) & \text{si } \left(\frac{\epsilon_d}{2}\right)^2 + v^2 \leq 1 \end{cases} \\ \text{Im}(\epsilon_{p,\pm}) &= \begin{cases} 0 & \text{si } \left(\frac{\epsilon_d}{2}\right)^2 + v^2 > 1 \\ \pm \frac{v^2}{(1-v^2)} \sqrt{1 - \left[\left(\frac{\epsilon_d}{2}\right)^2 + v^2\right]} & \text{si } \left(\frac{\epsilon_d}{2}\right)^2 + v^2 \leq 1 \end{cases}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

para $v^2 \neq 1$. En las Figs. 2.2-(a) y 2.2-(b) se muestra la parte real e imaginaria de los polos, $\epsilon_{p,\pm}$, en función del parámetro adimensional ϵ_d con $v^2 < 1$. En las gráficas inferiores de la Fig. 2.2, véase los paneles (c)-(h), se muestra el espectro y la dinámica característica de los tres tipos de polos que definen los estados resonantes, los estados virtuales y los estados localizados, los cuales se detallan a continuación.

Estados Resonantes: Estos estados corresponden a los polos cuya componente imaginaria es diferente de cero. El punto verde marcado como (1) en la Fig. 2.2-(a) es un ejemplo. Cuando el sistema presenta tal polo, la DLEs puede aproximarse mediante una función Lorentziana cuyo pico está centrado próximo al valor $\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})$. Por otro lado, el ancho de la Lorentziana está determinado por $\text{Im}(\epsilon_{p,\pm})$. Esta descripción es particularmente precisa cuando $\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})$ está cerca del centro de la banda. Sin embargo, cuando $\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})$ se aproxima a uno de los bordes de la banda, el máximo de la DLEs se desplaza hacia el borde de la banda más cercana y su forma se desvía de la función Lorentziana, dejando de ser la función Lorentziana una buena aproximación. Después de un decaimiento cuadrático rápido, la dinámica típica de tales sistemas presenta un decaimiento exponencial [118]. Inicialmente, la probabilidad de supervivencia de los estados resonantes se puede aproximar mediante la regla de oro de Fermi (ROF), pero luego de un tiempo, la probabilidad de supervivencia abandona el comportamiento exponencial y, por lo tanto, deja de cumplirse la ROF. En la Fig. 2.2-(f) se ilustra dicho comportamiento donde la probabilidad de supervivencia está dada en escala logarítmica.

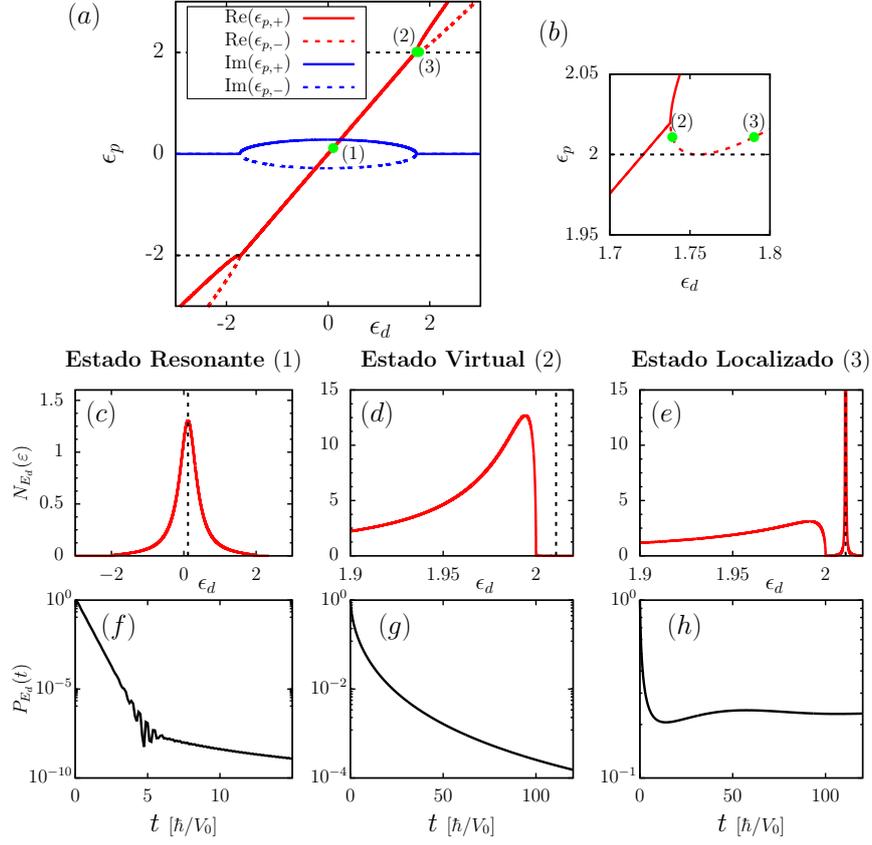


Figura 2.2: (a) Partes reales e imaginarias de los polos del sistema en función de la energía ϵ_d del punto cuántico. Las líneas negras punteadas muestran los bordes de la banda. Los puntos verdes corresponden a tres diferentes ejemplos de polos. El punto (1) corresponde a un estado resonante, el punto (2) a un estado virtual, y el (3) a un estado localizado. (b) Detalle del panel (a). Las gráficas (c), (d) y (e) corresponden a la DLEs para los casos (1), (2) y (3) respectivamente. Para cada uno de estos casos, las líneas negras corresponden a la parte real de los polos de cada estado. Las gráficas (f), (g) y (h) corresponden a la probabilidad de supervivencia para casos (1), (2) y (3) respectivamente. Para todas las gráficas se tomó $v_L = v_R = 0,35$.

En el caso particular de la aproximación de banda ancha, la cual se obtiene tomando:

$$V_0 \gg \left| \frac{\epsilon - E_0}{2} \right|,$$

la DLEs está determinada estrictamente por una función Lorentziana cuyo máximo se encuentra exactamente en $\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})$. Bajo esta aproximación, el sistema solo presenta estados resonantes para todo valor de energía y cualquier configuración de los parámetros $\{E_d, V_L, V_R\}$.

Estados Localizados: Estos estados corresponden a polos con $\text{Im}(\epsilon_{p,\pm}) = 0$ donde $\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})$ queda fuera de la banda, es decir, se satisface $|\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})| > 2$. Por ejemplo, el punto verde marcado como (3) en la Fig. 2.2-(b) es un caso de estado localizado. Cuando en el sistema se manifiesta dicho polo, la DLEs presenta un pico muy estrecho fuera de la banda (en el límite para $\Gamma_\eta \rightarrow 0$ converge a una delta de Dirac). La probabilidad de supervivencia puede mostrar una pequeña disminución para tiempos cortos, pero luego se mantiene constante con el tiempo, tal como se ilustra en la Fig. 2.2-(h).

Estados Virtuales: Estos estados también corresponden a polos con $\text{Im}(\epsilon_{p,\pm}) = 0$ y $|\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})| > 2$. El punto verde marcado como (2) en la Fig. 2.2-(b) es un caso particular a este tipo de estados. No obstante, se tiene que estos polos yacen en la hoja de Riemann no física de Σ_0^r , para mayores detalles consultar las Refs. [116, 117]. Debido a esto, no hay un pico en la DLEs en $\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})$. Sin embargo, el efecto de los polos de los estados virtuales en la DLEs dentro de la banda es el mismo que se observa para los polos de los estados localizados. Existe una acumulación de estados cerca del borde de la banda más cercano, el cual crece a medida que se acerca el polo al borde de la banda. La similitud entre los estados localizados y virtuales se puede observar en las Figs. 2.2-(d) y 2.2-(e).

Los tres tipos de polos descritos anteriormente determinan dos TFDCs. A saber, la transición de fase *resonante-virtual* y la transición *virtual-localizado*. La transición de fase resonante-virtual está dada por la curva [117, 133]:

$$\left(\frac{\epsilon_p}{2}\right)^2 + v^2 = 1, \quad (2.17)$$

mientras que la transición de fase virtual-localizada está dada [117, 133]:

$$v^2 = 2 \mp \epsilon_d. \quad (2.18)$$

Una clasificación más detallada puede conducir a otra TFDC, ya que los estados resonantes se pueden subdividir en dos tipos adicionales de polos, ver Ref. [116, 117]. Sin embargo, a efectos prácticos en este trabajo, esta sub clasificación es irrelevante y será ignorada.

Para finalizar el análisis dinámico sobre el modelo considerado, una última observación. En escenarios más generales de un punto cuántico acoplado a m cadenas semi-infinitas idénticas con acoplamiento V_i , los polos correspondientes todavía están dados por la Ec. (2.16), pero el acoplamiento cuadrático v^2 debe ser reemplazado por:

$$v^2 = \sum_{i=1}^m \left(\frac{V_i}{V_0}\right)^2, \quad (2.19)$$

donde m es un número arbitrario, pudiendo ser $m = 1$, que es el caso con el que trabajaremos en la siguiente Sección (2.4).

2.4 Estados metaestables en complejos colisionales

Los estados metaestables pueden definirse como estados energéticos excitados, ya sea de un átomo, núcleo, molécula, u otro sistema particular cuya vida media, si bien es finita, es más larga con relación al resto de los estados excitados. Por lo tanto, a un sistema metaestable se lo puede pensar como una condición energética temporal de la cual se puede escapar, transcurrido un dado tiempo, para adoptar una configuración más estable, pero el tiempo que hay que esperar para que ello suceda es relativamente largo.

Estos estados metaestables son de suma importancia, ya que tienen un rol central en diversas áreas científicas, como la química, donde aparecen en los procesos de isomerización, fluorescencia, fosforescencia y cinética de reacción, la bioquímica, donde toman protagonismo en los mecanismos de transporte de biomoléculas, la fotosíntesis, y muchos de los procesos de catálisis, la física nuclear, con el decaimiento de núcleos radioactivos y en los circuitos electrónicos, con el transporte de electrones en semiconductores, por nombrar solo algunas de sus aplicaciones.

Desde el punto de vista de la espectroscopia, la transición desde estados metaestables está prohibida y es mucho menos probable que las transiciones permitidas desde otros estados excitados. A pesar de esto, esta clase de estados puede afectar de manera notable al sistema global gracias a fenómenos cuánticos; por ejemplo, a través de efecto túnel en cruces no adiabáticos de superficies de energía potencial.

Un problema importante en muchas áreas de la física y química teórica radica en que no es trivial encontrar estos estados dado que, en general y salvo para el caso de las transiciones espectroscópicas prohibidas, no surgen como autovalores de Hamiltonianos Hermíticos como los que se encuentran en problemas típicos de estructura electrónica [116, 120, 128]. Incluso experimentalmente no es fácil encontrarlos, y se debe trabajar a muy bajas temperaturas barriendo alguna propiedad de interés en un amplio rango de energías con mucha resolución [121-123]. Una forma de encontrarlos, desde el punto de vista teórico, es resolviendo explícitamente la dinámica cuántica de paquetes de onda de distintas energías [121], lo cual es muy tedioso y costoso desde el punto de vista computacional. Por otro lado, para ciertos sistemas, es posible encontrar de manera analítica este tipo de estados mediante técnicas de matrices de dispersión. Sin embargo, solo hay registros de su utilización para el análisis de sistemas modelos simples [120].

2.4.1 Técnica aplicada a los complejos colisionales

Debido a la falta de un método extensible y eficiente para la búsqueda de estados metaestables (o resonancias de colisión, o estados resonantes dependiendo del contexto) hemos desarrollado una metodología para el estudio teórico de estos estados, sin la necesidad de realizar dinámicas cuánticas explícitas. El método se basa en la búsqueda de polos de las funciones de Green de los Hamiltonianos efectivos que describen a sistemas abiertos. La única limitación, a priori, del tipo de método utilizado, es que el estado asintótico del sistema (a $t \rightarrow \infty$)

debe poder describirse como una partícula libre, lo que significa que solamente se pueden considerar colisiones moleculares de dos cuerpos.

En lo que sigue de este capítulo, implementaremos el uso de técnicas de funciones de Green para encontrar estados metaestables en sistemas realistas. Aquí solo comentaremos brevemente el método empleado, para más detalles consultar las Secciones A.4 y A.5. En particular, se estudiarán los estados metaestables que resultan de colisiones elásticas entre diferentes tipos de moléculas o átomos, modelándolos con dos potenciales centrales distintos. El primero de ellos corresponde al potencial de Morse y el segundo al potencial de Lennard-Jones.

Para ilustrar brevemente la metodología, primero debemos considerar un Hamiltoniano cuyo potencial U solo depende de la distancia entre los dos cuerpos. Este Hamiltoniano se puede expresar de la forma:

$$\hat{H}_{1,2} = \hat{H}_{CM} + \hat{H},$$

donde:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{CM} &= \frac{1}{2M} \mathbf{P}^2 \\ \hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \mathbf{p}^2 + U(\|\mathbf{r}\|),\end{aligned}$$

siendo \hat{H}_{CM} el Hamiltoniano correspondiente al centro de masa, para el cual M es la masa total y \mathbf{P} es el momento del centro de masa. Por otro lado, el Hamiltoniano \hat{H} representa el sistema efectivo descrito desde el centro de masa, donde μ es la masa reducida, \mathbf{r} es la posición relativa entre los cuerpos y \mathbf{p} el momento relativo. Luego, colocándonos sobre el centro de masa del sistema, podemos ignorar el Hamiltoniano \hat{H}_{CM} y concentrarnos en trabajar sobre el Hamiltoniano \hat{H} , el cual se puede expresar convenientemente en coordenadas esféricas de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + U(\hat{r}),$$

siendo \hat{L} es el momento angular orbital y r la distancia entre los cuerpos. En consecuencia, lo que resta es resolver la ecuación de autovalores para el operador \hat{H} :

$$\hat{H}\psi_{n,l,m} = \varepsilon_{n,l}\psi_{n,l,m}. \quad (2.20)$$

Como este Hamiltoniano está dado en coordenadas esféricas, propondremos el ansatz:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = Y_l^m(\theta, \phi) R_{n,l}(r),$$

donde $Y_l^m(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos y $R_{n,l}(r)$ es una función a valores reales que solo dependen de la coordenada radial. Luego, utilizando la ecuación de autovalores de los armónicos esféricos, dada por:

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi),$$

con $l \in \{1, 2, 3, 4, \dots\}$, e introduciendo el ansatz propuesto en la Ec. (2.20), se llega a una ecuación de autovalores para la componente radial:

$$\hat{H}_R R_{n,l}(r) = \varepsilon_{n,l} R_{n,l}(r), \quad (2.21)$$

siendo el Hamiltoniano dado por:

$$\hat{H}_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + U(\hat{r}).$$

En lo que sigue, aplicamos el cambio de variables:

$$u_{n,l}(r) = r R_{n,l}(r),$$

la ecuación radial de autovalores, Ec. (2.21), queda de la forma:

$$\hat{H}_u u_{n,l}(r) = \varepsilon_{n,l} u_{n,l}(r), \quad (2.22)$$

donde el Hamiltoniano radial para la nueva variable queda expresado de la forma conveniente:

$$\hat{H}_u = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{U}_l^{(eff)}(r),$$

donde hemos definido el potencial efectivo $\hat{U}_l^{(eff)}$ de la forma:

$$\hat{U}_l^{(eff)}(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r). \quad (2.23)$$

Como se puede observar, el problema de dos cuerpos en tres dimensiones fue reducido a un problema de un cuerpo unidimensional.

A continuación, debemos aplicar el método de diferencias finitas sobre la Ec. (2.22), obteniendo el sistema de ecuaciones:

$$-V_0 u_{n,l}^{(k+1)} + E_k^{(l)} u_{n,l}^{(k)} - V_0 u_{n,l}^{(k-1)} = \varepsilon_{n,l} u_{n,l}^{(k)}, \quad (2.24)$$

siendo k , n y l números enteros y:

$$\begin{aligned} u_{n,l}^{(k)} &= u_{n,l}(ka), & U_k &= U(ka), \\ E_k^{(l)} &= U_k + 2V_0 + V_0 \frac{l(l+1)}{k^2}, & V_0 &= \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}, \end{aligned}$$

En particular, necesitamos que el tipo de potenciales centrales decaigan a cero para puntos muy alejados del centro dispersor, ya que esta propiedad nos permite tomar un punto de corte tal que las energías $E_k^{(l)}$ sean iguales y constantes. De esta forma, el sistema de ecuaciones se encuentra en condiciones de aplicarle el método de decimación. En resumen, el procedimiento descrito es capaz de convertir el problema de dos cuerpos en un sistema abierto modelado por una cadena tight-binding. En el Apéndice A.5 se detalla el procedimiento mencionado para la construcción del sistema tight-binding, mientras que la puesta en práctica del método de decimación se especifica en el Apéndice A.2.

2.4.2 Potencial de Morse

La dinámica de un sistema de dos partículas interactuantes está determinada por la Ec. (2.1), y si el potencial solo depende de la distancia entre ambas partículas, el problema se puede expresar como un sistema reducido de un solo cuerpo unidimensional, tal como demostró anteriormente. Por lo que solamente debemos analizar la componente radial y especificar el potencial, el cual en nuestro primer caso corresponde al de Morse:

$$U(r) = U_0 \left(e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right).$$

Siendo r la distancia entre los cuerpos, α es un parámetro que controla el «ancho» del potencial y r_0 es la distancia donde se ubica el mínimo, cuyo valor es $-U_0$. Entonces, el potencial efectivo, definido en la Ec. (2.23), está dado por:

$$U_l^{(eff)}(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} + U_0 \left(e^{-2\alpha(r-r_0)} - 2e^{-\alpha(r-r_0)} \right). \quad (2.25)$$

Notar que el potencial efectivo depende del número cuántico l asociado al momento angular orbital. Esto va a producir una modificación del potencial de Morse efectivo, generando la aparición de una barrera de potencial dependiente de l , tal como se ilustra en la Fig. 2.3. Esto es importante, dado que para ciertos l específicos, donde existen una barrera, la partícula puede entrar o escapar del pozo por efecto túnel. Por lo que, para colisiones a energías entre el mínimo del pozo y el máximo de la barrera del potencial pueden aparecer estados resonantes con un tiempo de vida finito, aunque típicamente largo. Estos son los denominados estados metaestables de colisión.

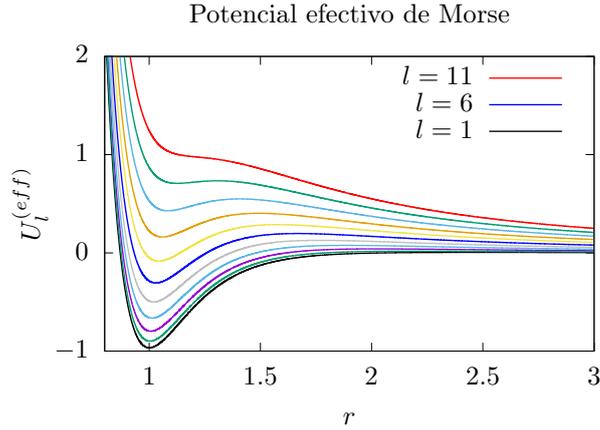


Figura 2.3: Potencial efectivo de Morse para distintos valores de l . La escala va decreciendo desde $l = 11$, de color rojo, hasta $l = 1$ de negro. Las distancias están en unidades de r_0 y las energías en U_0 .

Una vez determinado el potencial efectivo del sistema, se procede a aplicar el método de diferencias finitas para convertir el Hamiltoniano del sistema (de variable continua) en un Hamiltoniano tight-binding con acoplos a primeros vecinos, obteniendo las Ecs. (2.24). A continuación, dicho Hamiltoniano se decima numéricamente (ver Apéndice A.2) hasta terminar en un Hamiltoniano efectivo de 2×2 con dos sitios con energías efectivas y acoplamientos efectivos. Uno de los sitios es próximo a r_0 y el otro está lo suficientemente alejado como para considerar constante al potencial efectivo, por lo que la auto-energía en dicho sitio está dada por la Ec. (2.11). Finalmente, con el Hamiltoniano efectivo obtenido se calcula la función de Green, Ec. (2.2), para analizar numéricamente la DLEs, los polos³ y las TFDCs según se clasificaron en la Sección 2.3.3.

En primer lugar, utilizaremos el potencial de Morse para modelar la interacción entre la molécula I_2 y el átomo He . Nos interesa analizar este sistema, ya que se ha estudiado experimentalmente la desactivación de moléculas de I_2 excitadas vibracionalmente por la colisión con átomos de He en condiciones de alto vacío [121-123]. Los parámetros para el potencial que utilizamos fueron [122]:

$$\begin{aligned} \alpha &= 1,293 \text{ \AA} \\ r_0 &= 4,05 \text{ \AA} \\ U_0 &= 14,94 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned} \tag{2.26}$$

La variación del número cuántico l solo se consideró en el intervalo entre 1 y 10, dado que para un mayor valor a 10 la forma del potencial es totalmente repulsiva, ver Fig. 2.3. Notar que se está considerando a la molécula de Iodo como puntual, lo cual, si bien es una aproximación, se sabe que produce resultados razonables al comparar con experimentos [122].

Estados localizados y resonantes en el sistema $I_2 - He$

Con los parámetros de potencial dados en la Ecs. (2.26), buscamos los polos de las funciones de Green en el sistema $I_2 - He$. Para ello, recurriremos a la clasificación de los polos descrita en la Sección 2.3.3, aunque en este caso solo consideraremos un reservorio. Los autoestados encontrados se pueden observar en la Fig. 2.4.

³ Al buscar los polos de la función de Green, sobre todo numéricamente, hay que tener cuidado, ya que los mismos pueden caer en alguna de las hojas de Riemann que surgen de extender $G^r(\varepsilon)$ y $G^a(\varepsilon)$ al plano complejo, $\varepsilon \in \mathbb{C}$, ver Apéndice A.3.

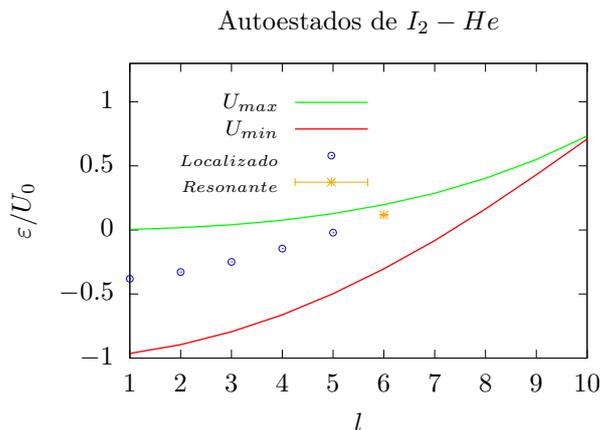


Figura 2.4: Parte real de los polos de la función de Green del sistema $I_2 - He$. U_{max} y U_{min} representan, para distintos l , el valor de la barrera del potencial efectiva de Morse, Ec. (2.25) y del mínimo del pozo, respectivamente. La barra de error en los estados resonantes es igual a la magnitud de la parte imaginaria. Notar que el valor de esta última es tan pequeño que no se logra apreciar en el gráfico y, según lo discutido en la Sección 2.3.3, esto implicaría tiempos de vida media muy grandes. Los estados localizados tienen parte imaginaria nula y tiempos de vida media infinita. Notar que su energía es siempre menor a cero, por lo que el sistema no puede escapar del pozo.

De analizar los resultados se predice que existen estados resonantes solamente para $l = 6$ y que para un valor mayor de l no se presentan estados de ningún tipo. Esto se debe fundamentalmente a la forma que adquiere el potencial, ya que para $l = 6$ no se admite estados localizados pero sí un estado resonante, mientras que para $l > 6$ el potencial toma una forma repulsiva.

Es importante mencionar que es posible contrastar los resultados de más arriba con experimentos y simulaciones. En particular, la relajación vibracional del I_2 por colisiones con átomos de He a muy bajas temperaturas ha sido estudiada tanto experimentalmente (mediante técnicas de fluorescencia resuelta en el tiempo en expansiones supersónicas [122, 123]) como teóricamente (mediante simulaciones de paquetes de onda [121]). Dichos trabajos demuestran la presencia de un complejo colisional para el par $I_2 - He$ consistente con nuestros resultados.

Para comparar con los experimentos seguiremos la misma línea de razonamiento que la usada en la Ref. [121], donde se considera que, de acuerdo a las condiciones experimentales, es razonable tomar al momento angular total J igual a cero. Esto implica, debido a la conservación del momento angular total, que el número cuántico l de nuestros cálculos se puede comparar directamente con el número cuántico rotacional del I_2 , denotado por j . Los experimentos muestran una distribución no-Boltzmann, casi insensible a la temperatura, de la relajación vibracional de I_2 con un gran exceso de la población relativa con $j = 6$. Esto es consistente con nuestros resultados, ya que la formación del complejo colisional con $l = 6$ debería favorecer el proceso de relajación vibracional. En conclusión, el método teórico desarrollado resulta representativo de la situación experimental, aún a pesar de las simplificaciones utilizadas, en particular el despreciar la estructura interna de la molécula de I_2 .

Densidad local de estados

En esta subsección discutiremos un detalle importante que puede causar confusión al analizar las DLEs. Si se analiza la DLEs, en la zona donde se encuentra el mínimo o el máximo local del potencial en función de la energía, lo esperable es encontrar picos máximos cuando la energía coincida con las correspondientes energías de los estados localizados o resonantes. Sin embargo, al realizar los cálculos, si bien se encontraron picos a las energías de los estados localizados y resonantes, la DLEs no era cero para el resto de las energías, sino que presentaba un patrón oscilante. Esto último se debe a un fenómeno similar al que ocurre por efecto de cercanía de una pared a un punto sobre las densidades locales de estado medidas en dicho punto, lo cual se puede explicar de la siguiente manera:

- Primero consideremos una partícula libre donde:

$$\begin{aligned}\psi(r) &= e^{ikr} \\ p &= \hbar k \\ \epsilon &= \frac{(\hbar k)^2}{2\mu}.\end{aligned}$$

Aquí, $\psi(r)$ es la función de onda, r la posición, k el número de onda, p el momento, ε la energía y μ la masa de la partícula.

- Ahora nos pararemos en un punto r_p cercano a una pared, donde la función de onda entonces será $\psi(r_p) = e^{ikr_p} + ae^{-ikr_p}$, con $a = -1$ para que $\psi(0) = 0$. Claramente, no todos los estados pueden existir en la posición r_p ya que para $kr_p = 2\pi n$, con $n \in \mathbb{N}$, existe una interferencia destructiva sobre la posición. Por lo tanto, la densidad local de estados en la posición r_p debe ser exactamente cero para energías:

$$\varepsilon_n^{(p)} = \frac{2}{\mu} \left(\frac{\hbar n \pi}{r_p} \right)^2.$$

Para mostrar este comportamiento calculamos la DLEs en el mínimo local, tanto para el potencial de Morse como para el de una partícula libre con una pared infinita en el origen. En la Fig. 2.5 se muestran las DLEs obtenidas para los estados localizados y resonantes, en ambas situaciones. En estos gráficos, se puede ver que las DLEs obtenidas coinciden con lo esperado, los picos para valores de energía coincidentes con la parte real de los polos de la función de Green, montados sobre una estructura similar a la esperada para una pared infinita.

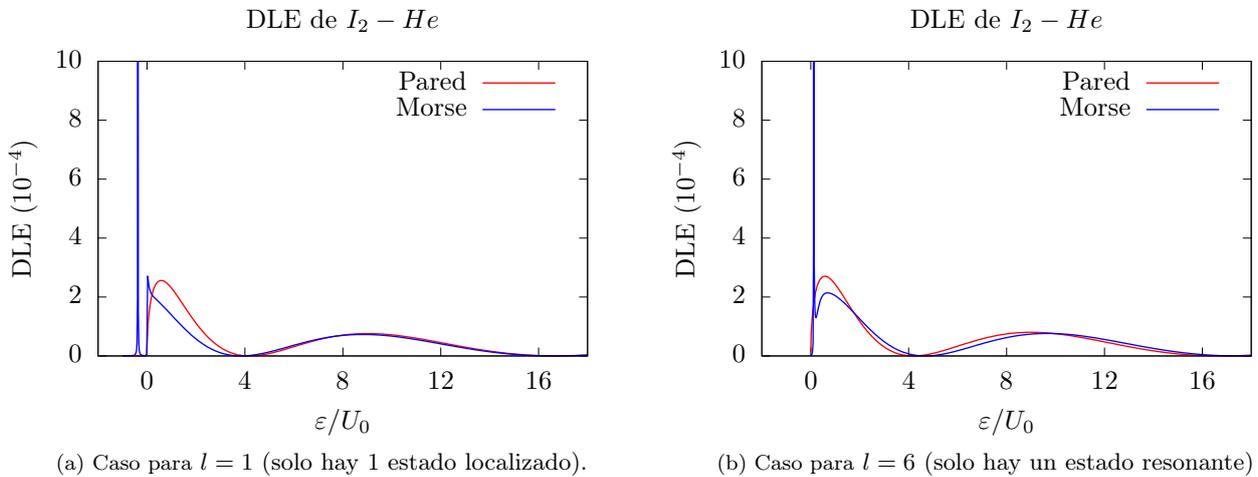


Figura 2.5: Densidad local de estados en r_0 para $I_2 - He$.

Dinámica de estados para el complejo $I_2 - He$

En esta subsección analizaremos de manera explícita como se relacionan los distintos tipos de polos con las dinámicas esperadas para paquetes de onda. En particular, se analizó la probabilidad de encontrar la función de onda en distintas regiones del espacio en función del tiempo (Ec. (2.7)), para diversos valores de l . Para ello, se generó un paquete de onda gaussiano $\psi(t_0)$, con una dada distribución de energía cuyo movimiento se dirige hacia el origen (momento promedio igual a $-\hbar k$), y se lo situó en distintas regiones del espacio r_p según se quisiera analizar los estados resonantes o los localizados:

$$\psi(t_0) \propto e^{-\left(\frac{r-r_p}{\sigma_r}\right)^2 - ikr}. \quad (2.27)$$

Para los estados resonantes se analizó el caso con $l = 6$, donde se comparó lo que sucede cuando se genera un paquete de onda gaussiano con energía media igual a la del estado resonante:

$$\text{Re}(\varepsilon_{polo}) = \frac{(\hbar k)^2}{2\mu},$$

o con energía media mayor al mismo:

$$\text{Re}(\varepsilon_{polo}) < \frac{(\hbar k)^2}{2\mu}.$$

A partir del análisis de las dinámicas ilustradas en las Figs. 2.6, se puede observar para el caso, donde la energía media del paquete es igual a la del polo resonante, Fig. 2.6-(a), que parte de la función de onda queda

atrapada en la región del pozo de potencial. En el segundo caso, Fig. 2.6-(b), como la energía media del paquete es mucho mayor a la del estado resonante, ninguna componente de la energía del mismo posee la energía del polo, por tanto, nada quedará atrapado en el pozo de potencial y el paquete colisiona elásticamente.

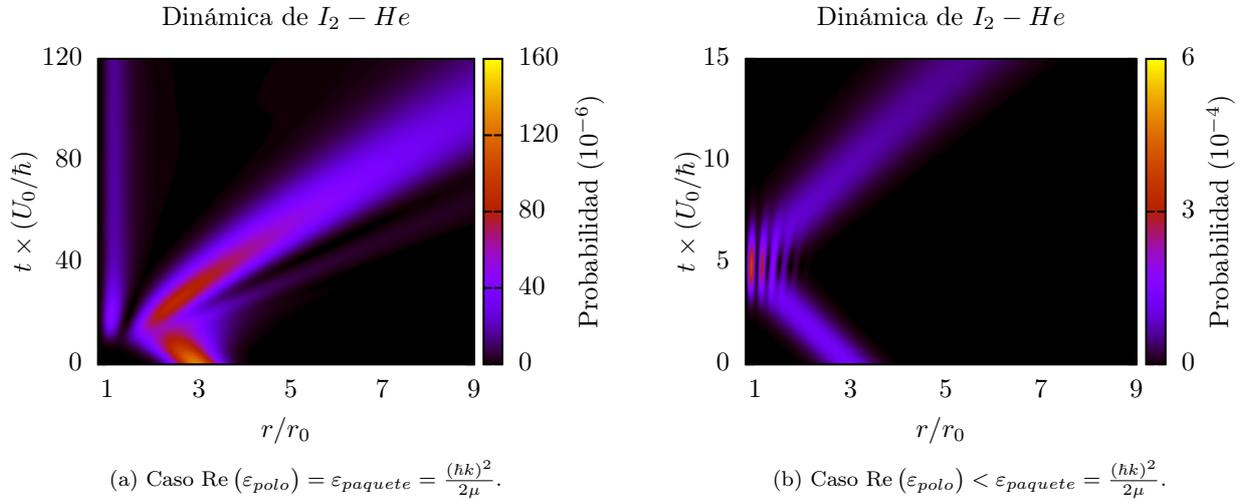


Figura 2.6: Dinámica para el sistema $I_2 - He$ con $l = 6$ donde éste presenta un estado resonante con energía $\varepsilon_{\text{polo}}$. Para la condición inicial de la dinámica se usó en la Ec. (2.27) con $r_p = 3$, $\sigma_r = 0,5$ y $k = \sqrt{2\mu\varepsilon_{\text{paquete}}}/\hbar$. Las distancias están en unidades de r_0 , las energías en U_0 y el tiempo en \hbar/U_0 .

En cuanto a los estados localizados, se generó un paquete Gaussiano de baja energía ($k = 0$) situado en el centro del pozo de potencial ($r_p \approx 1$) para $l = 1$ y para $l = 10$. La dinámica de estos dos casos se muestran en las Figs. 2.7.

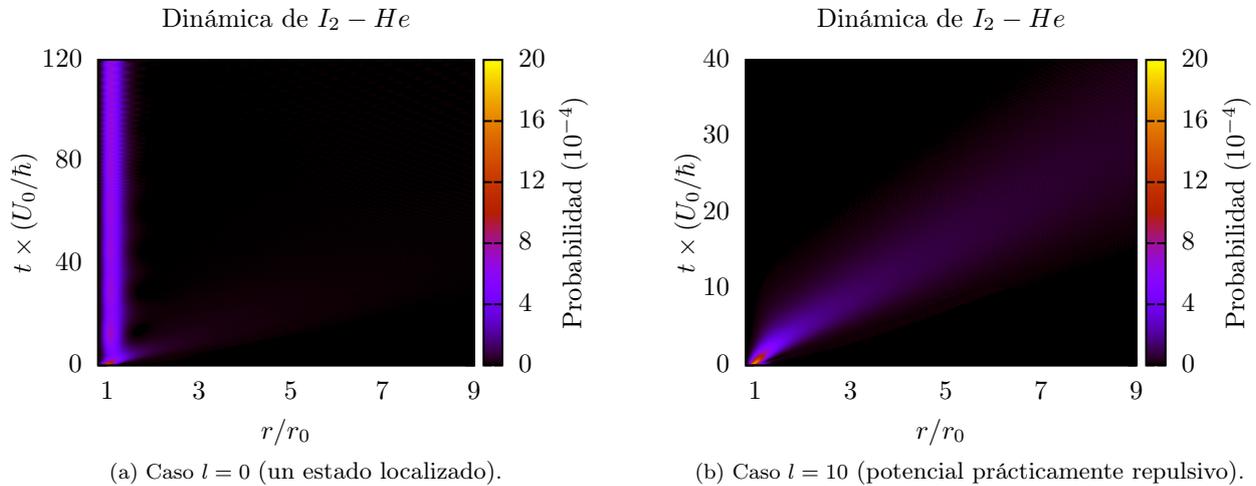


Figura 2.7: Dinámica para el sistema $I_2 - He$ para $l = 1$ y $l = 10$. Para la condición inicial de la dinámica se usó en la Ec. (2.27) con $r_p = 1$, $\sigma_r = 0,1$ y $k = 0$. Las distancias están en unidades de r_0 , las energías en U_0 y el tiempo en \hbar/U_0 .

Como era de esperarse, para $l = 10$ el paquete de onda presenta una probabilidad de permanencia baja cerca del pozo, dado que el potencial tiene una forma totalmente repulsiva. En cambio, para $l = 1$, se puede observar cómo parte del paquete desaparece, ya que posee una energía más alta que el pozo, pero una porción considerable, la que tiene energía más baja que el pozo, queda localizada *at infinitum* en la región del pozo.

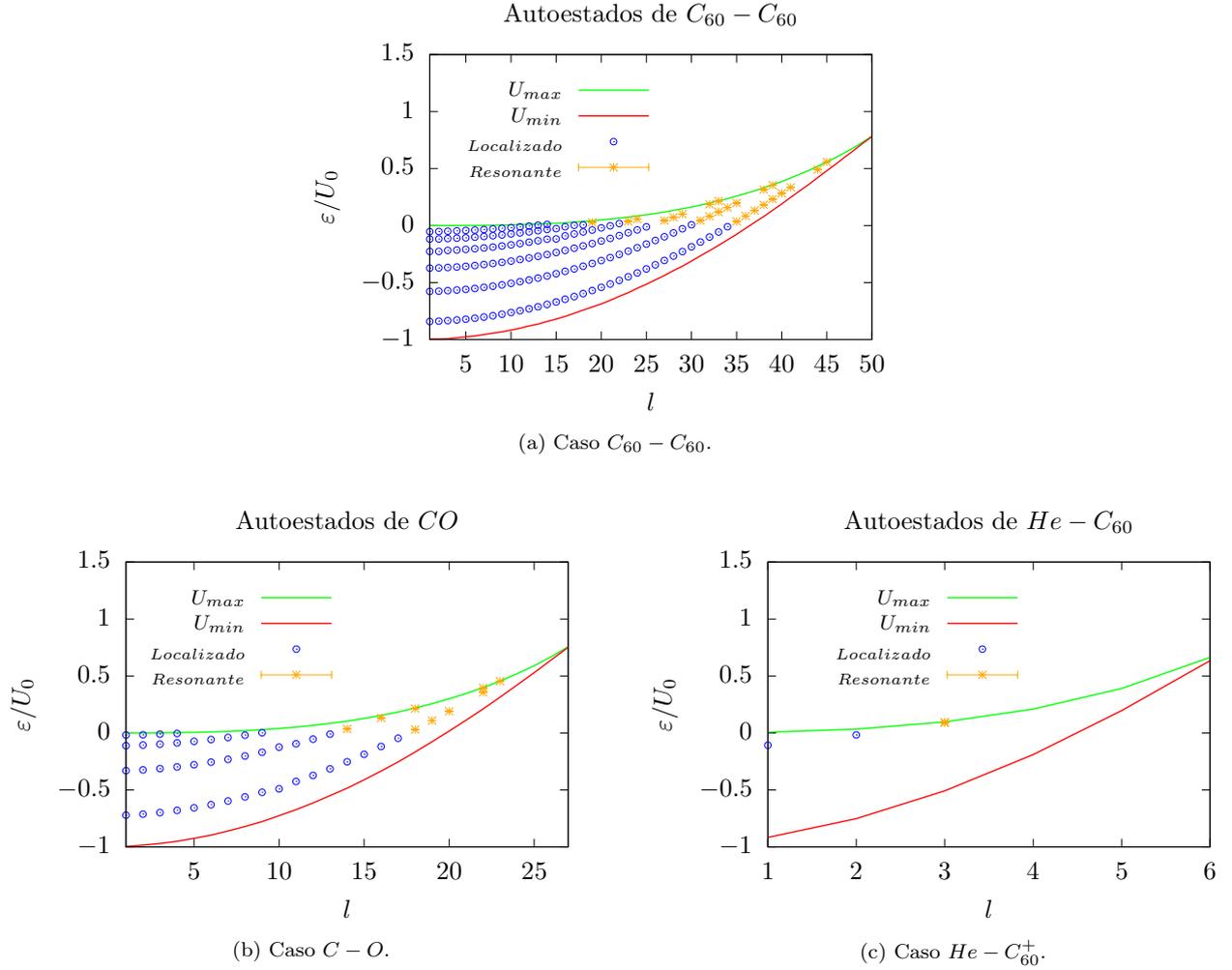


Figura 2.8: Polos de las funciones de Green para los sistemas $C_{60} - C_{60}$, $C - O$ y $He - C_{60}^+$. Todas estas interacciones fueron modeladas por el potencial de Lennard-Jones usando la Tab. 2.1. Las energías están en unidades de U_0 .

2.4.3 Potencial de Lennard-Jones

En esta subsección se analizarán los polos de distintos sistemas, descritos por potenciales de tipo Lennard-Jones, tratando de encontrar otros ejemplos que presenten estados metaestables colisionales.

El potencial de Lennard-Jones puede escribirse de la forma:

$$U(r) = U_0 \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right),$$

donde U_0 es la profundidad del pozo del potencial y r_0 es la distancia en la cual se sitúa el mínimo $-U_0$. Por lo que, el potencial efectivo queda expresado de la forma:

$$U_l^{(eff)}(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + U_0 \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right).$$

A continuación, analizaremos los polos modelando la interacción entre las moléculas con el potencial efectivo de Lennard-Jones, el cual tiene comportamiento comparable al de Morse, incluso en la dependencia con respecto al número cuántico l . Estos potenciales divergen en el origen y tiene un mínimo local seguido de un máximo local similar al caso del potencial de Morse, Fig. 2.3, lo que nos permite determinar los polos localizados y resonantes dentro del intervalo U_{min} y U_{max} , tal como se realizó para el sistema $I_2 - He$.

Para este potencial se analizaron los autoestados, DLEs y la dinámica de los estados resonantes y localizados de tres sistemas diferentes: dos fulerenos ($C_{60} - C_{60}$), fulereno con He ($He - C_{60}^+$) y monóxido de Carbono ($C - O$). Los parámetros utilizados para cada uno de estos casos se exponen en la Tab. 2.1, ver Refs. [140, 141].

Los polos encontrados para estos sistemas se muestran en las Figs. 2.8. En todos estos sistemas se han

Sistema	U_0 (J)	r_0 (Å)
$C_{60} - C_{60}$	$4,58 \times 10^{-22}$	$3,89 + 2r_{C_{60}}$
$He - C_{60}^+$	$2,15 \times 10^{-22}$	$3,07 + r_{C_{60}}$
$C - O$	$1,38 \times 10^{-21}$	3,76

Cuadro 2.1: Parámetros del potencial de Lennard-jones para distintos sistemas, donde $r_{C_{60}} = 5,09$ Å.

encontrado estados resonantes (resonancias de colisión). Sin embargo, lamentablemente no se han encontrado para estas moléculas en la literatura experimentos relacionados con sus resonancias colisionales o estados metaestables de colisión. Aun así, es interesante para una futura investigación constatar si lo predicho teóricamente se corresponde con lo experimental. Particularmente interesante resulta el caso del CO . En este caso, los estados metaestables encontrados deberían aumentar la probabilidad de formación de la molécula al aumentar la probabilidad de colisión con un tercer cuerpo que se lleve el exceso de energía y de esa forma estabilice al CO . Por lo tanto, nuestros resultados podrían tener gran relevancia en el estudio del mecanismo de reacción de formación de esta importante molécula. Además de los sistemas mostrados aquí, se estudiaron otros sistemas (H_2 y N_2) también descritos por potenciales de Lennard-Jones, pero en ninguno de ellos se encontraron estados metaestables.

La DLEs y la dinámica de los tres ejemplos discutimos más arriba resultan muy similares a lo ya discutido en la subsección 9. Por ese motivo, en lo que sigue solo analizaremos el caso particular $C_{60} - C_{60}$.

Densidad local de estados para $C_{60} - C_{60}$

A continuación, analizaremos la DLEs del complejo $C_{60} - C_{60}$ modelando la interacción entre las moléculas con el potencial efectivo de Lennard-Jones, el cual recordemos tiene comportamiento similar al potencial efectivo de Morse. Aquí implementaremos el mismo procedimiento de la Sección 9, parándonos en el sitio $r = r_0$ y comparando los resultados con los de una partícula libre que colisiona contra una pared.

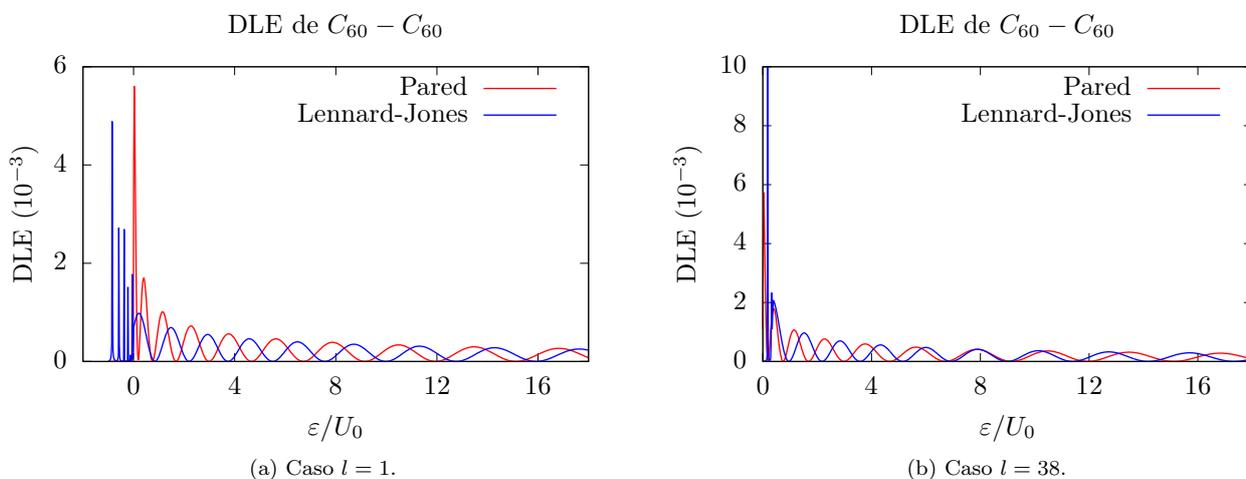


Figura 2.9: Densidad local de estados para $C_{60} - C_{60}$ bajo un potencial de Lennard-Jones (azul) calculada en $r = r_0$ para $l = 1$ y $l = 38$. En el caso para el cual $l = 1$, el sistema presenta varios estados localizados, mientras que para $l = 38$ presenta un único estado resonante. En rojo se muestran las DLEs para un potencial de pared como el descrito en la Sección 9. Todas las distancias están en unidades de r_0 y las energías en U_0 .

En la Fig. 2.9 se ilustran dos casos. El primero de ellos corresponde a $l = 1$, mientras que la segunda es para $l = 30$. Aquí se puede observar que los números cuánticos l pueden alcanzar valores considerablemente grandes, debido a la masa del C_{60} . En ambos casos se manifiestan efectos de tipo «pared» similares a lo observado en el sistema $I_2 - He$.

Dinámica de estados para $C_{60} - C_{60}$

La dinámica del sistema $C_{60} - C_{60}$ se realizó bajo el mismo procedimiento realizado en la Sección 9 y también supondremos que el estado inicial estará dado por la Ec. (2.27). En la Fig. 2.10-(a) se ilustra la dinámica para un estado localizado, donde se ha tomado $l = 1$. Nótese que en este caso, bajo un comportamiento análogo al ilustrado en la Fig. 2.7-(b), la partícula queda localizada dentro del pozo. Por otro lado, para un número

cuántico $l = 50$ el sistema presenta un choque completamente elástico, tal como se muestra en la Fig. 2.10-(b). Por último, el estado resonante (que aparece para $l = 30$) se expone en la Fig. 2.10-(c). Al igual que antes, se puede observar que la partícula tiene una probabilidad importante de quedar atrapada en el pozo por un tiempo relativamente grande.

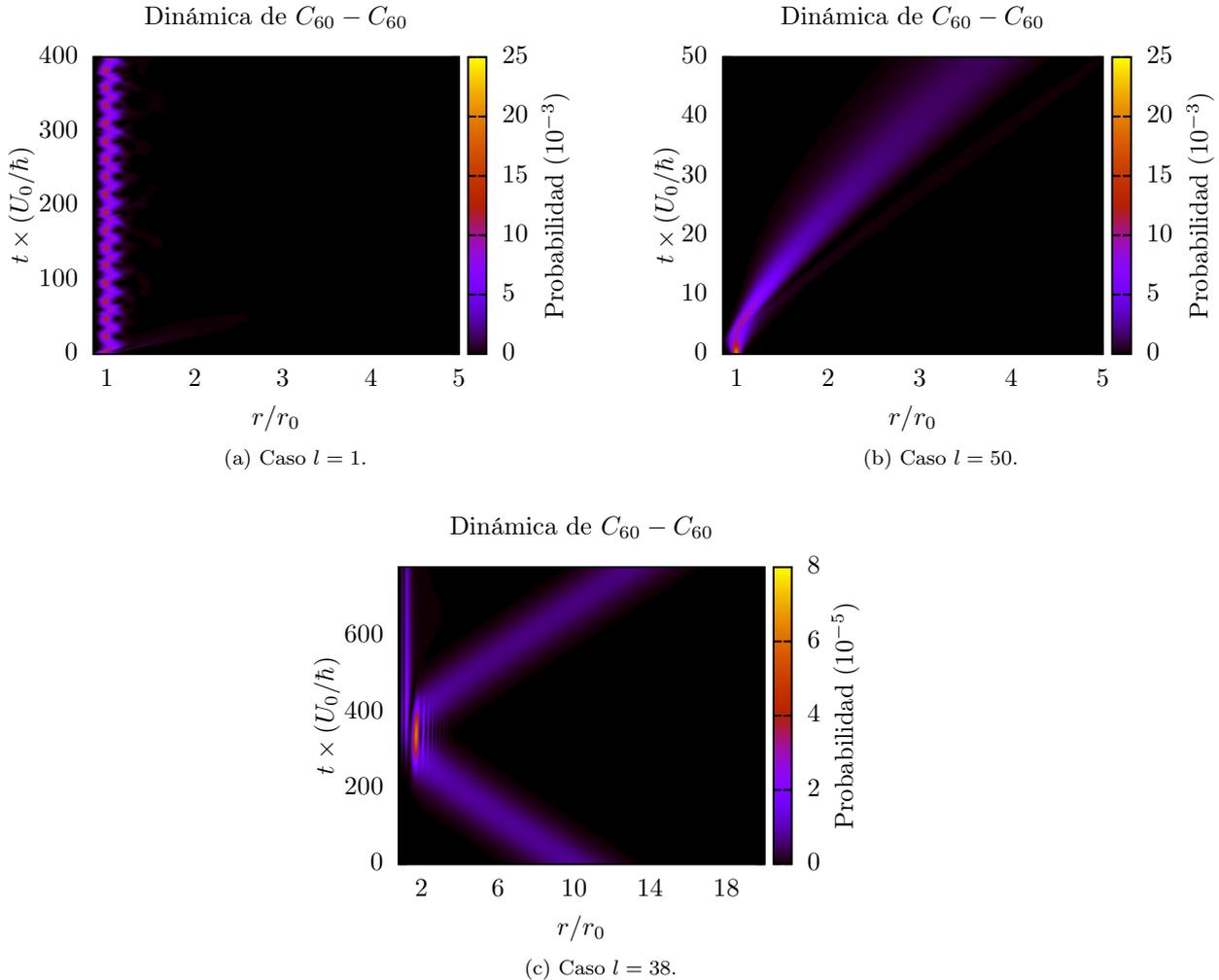


Figura 2.10: Dinámica de estados localizados y resonantes para $C_{60} - C_{60}$. (a) Para $l = 1$ se observa un estado localizado en el sistema. Para esta dinámica se utilizó como condición inicial un paquete descrito por la Ec. (2.27) con $r_p = 1$, $\sigma_r = 0,1$ y $k = 0$. (b) La condición $l = 50$ implica que el potencial es repulsivo y no hay ni estados localizados ni resonantes. Para la condición inicial de la dinámica se usó $r_p = 1$, $\sigma_r = 0,1$ y $k = 0$. (c) En la última condición, dada por $l = 38$, el sistema presenta un estado resonante a una energía ε_{polo} . Para la condición inicial de la dinámica se usó $r_p = 10$, $\sigma_r = 1$ y $k = \sqrt{2\mu\varepsilon_{polo}}/\hbar$. Todas las distancias están en unidades de r_0 , las energías en U_0 y el tiempo en \hbar/U_0 .

2.5 Conclusiones

A lo largo de este capítulo hemos mostrado como usar funciones de Green para analizar la dinámica de sistemas cuánticos abiertos en general. Por otro lado, hemos extendido el método para encontrar estados metaestables en complejos colisionales de dos cuerpos. Parte de la importancia de esto radica en que, por primera vez, se ha logrado describir estados metaestables para sistemas reales utilizando el formalismo de funciones de Green⁴. Además, se logró validar el método para el complejo colisional de $I_2 - He$, mostrando que lo predicho teóricamente representa correctamente lo obtenido en condiciones experimentales a bajas temperaturas.

Un aspecto interesante de la metodología utilizada, es que los cálculos son por mucho menos costosos que los involucrados en dinámicas cuánticas explícitas, como las utilizadas, por ejemplo, en la Ref. [121]. Por lo tanto, resulta especialmente útil para buscar nuevos sistemas candidatos a poseer resonancias colisionales. En

⁴Hasta el momento dicho formalismo solo había sido usado en sistemas modelos, muy específicos [116, 117, 128]. En la Ref. [120] se usa un método alternativo basado en matrices de dispersión para encontrar estados localizados, resonantes o virtuales, pero también acá el método se aplica a un sistema modelo muy simple.

este sentido, se aprovechó esta ventaja para estudiar otros sistemas colisionales, encontrándose en algunos de ellos estados metaestables. Esto podría tener un rol relevante en el mecanismo de formación de los mismos y en los procesos que dependen del tiempo de permanencia del complejo, como la transferencia de energía. Es importante mencionar que los ejemplos mostrados son solo representativos y que sería directo utilizar el mismo procedimiento para encontrar estados colisionales metaestables en cualquier sistema de dos cuerpos, siempre y cuando se conozca el potencial intermolecular, que no necesariamente debe ser Lennard-Jones o Morse. De hecho, no resultaría difícil la extensión del método a procesos colisionales con varios canales de salida. Caso interesante a estudiar en un futuro.

Capítulo 3

Fuerzas inducidas por corrientes en sistemas de una resonancia simple

En este capítulo introduciremos las fuerzas inducidas por corrientes (FICs) en el formalismo de las funciones de Green de no equilibrio (FGNEs), cuyos resultados conocidos son dados en la expansión adiabática hasta primer orden. Analizamos las fuerzas adiabáticas, descomponiéndola en un término de equilibrio y otra contribución de no equilibrio. También ofrecemos una expresión para el trabajo realizado por ciclo de la fuerza adiabática. Con respecto al coeficiente de rozamiento electrónico, analizamos su comportamiento a bajas temperaturas. Todos estos resultados son implementados analíticamente y numéricamente al modelo mínimo de un punto cuántico conectado a dos reservorios desarrollado en el capítulo anterior.

3.1 Introducción

Actualmente, se sabe que las corrientes eléctricas pueden inducir fuerzas mecánicas en dispositivos de tamaños nanométricos. Tales fuerzas inducidas por corrientes (FICs) [142-147] han atraído la atención en diferentes áreas de la física de la materia condensada, incluyendo nanoelectromecánica [47, 48, 72, 74, 148-150], electromigración [151, 152], cables moleculares y nanojunturas [4, 153-161], el desarrollo de nanodispositivos impulsados por corrientes [108, 162-166] y la termodinámica cuántica [112-114, 167-170]. Las FICs también podrían jugar un rol importante en la compresión y desarrollo de los motores Brownianos moleculares [171-173]. Entre los ejemplos más interesantes están aquellos en los que las fuerzas no son conservativas. Estos tipos de fuerzas pueden resultar en fenómenos tales como enfriamiento, calentamiento o amplificación de movimientos mecánicos [47, 48, 156, 158]. Asimismo, también son la base de interesantes propuestas como motores cuánticos adiabáticos [163]. La descripción más simplificada de un motor cuántico consiste en un sistema conectado a reservorios, donde una corriente de partículas cuánticas impulsa algunos grados de libertad mecánicos. Esto es al revés de lo que sucede en una bomba cuántica, donde la manipulación de los parámetros del Hamiltoniano (la cual puede realizarse mediante una manipulación mecánica o eléctrica externa) induce una corriente [107, 113, 114, 142, 163, 165, 169]. Comprender las reglas que dictan la interacción entre la dinámica electrónica y los grados de libertad mecánicos es crucial para un diseño óptimo de dispositivos electromecánicos e incluso puede contribuir a la aparición de dispositivos con nuevas características.

Aparte de las potenciales aplicaciones, el tipo de dispositivos discutido anteriormente puede resultar particularmente atractivo desde el punto de vista teórico. Esto se debe a que los motores cuánticos, las bombas cuánticas y algunos dispositivos nanoelectromecánicos pueden interpretarse como manifestaciones macroscópicas del comportamiento cuántico. Por lo tanto, estos sistemas pueden proporcionar una plataforma para el estudio de la transición entre el mundo clásico y el cuántico, tanto desde un punto de vista dinámico [143, 165], como de una perspectiva termodinámica [112, 114, 169, 170]. Además, el Hamiltoniano efectivo de los sistemas cuánticos abiertos resulta ser no-Hermitico, lo que agrega riqueza extra al problema. Por ejemplo, la no-Hermiticidad puede afectar la dinámica de los electrones de manera no trivial debido al cambio de algunos parámetros, especialmente cerca de las llamadas transiciones de fase dinámica en sistemas cuánticos (TFDCs) [116, 117, 131-138].

En este trabajo realizamos un estudio en profundidad de las FICs y el tensor de fricción electrónico para distintos tipos de nanodispositivos capaces de ser descritos como un sistema con un solo nivel de energía relevante conectado a dos reservorios, modelo Hamiltoniano muy común en el transporte cuántico [18, 124, 128], ver Fig. 2.1. La principal motivación detrás de esta propuesta es encontrar las condiciones generales que resulten en una mejora del rendimiento en diferentes dispositivos nanoelectromecánicos y máquinas cuánticas. Además, dado que las FICs pueden conducir a fallas mecánicas de dispositivos conductores tales como nanohilos, el

análisis desarrollado también puede contribuir a una mejor comprensión de las circunstancias que aumentan las posibilidades de tales fallas.

El trabajo está organizado de la siguiente manera. En la Sección ?? discutiremos los principales aspectos teóricos, estos incluyen una breve introducción a las FICs. En la Sección 3.4 presentaremos los resultados obtenidos y en la Sección 3.5 destacaremos los principales hallazgos, discutiendo su importancia.

Para evitar abrumar a los lectores con las derivaciones de expresiones analíticas, pondremos todos los comentarios no esenciales y los detalles matemáticos en los Apéndices B.1, B.3, B.2, B.6, B.5, B.4, B.7 y B.8. También incluiremos, en el Apéndice B.9, un ejemplo de cómo aplicar nuestros resultados a sistemas físicos concretos.

3.2 Corriente de cargas

Consideremos un sistema típico de transporte cuántico, tal como se describió en la Sección 1.2. El mismo está constituido por un sistema local, determinado por el Hamiltoniano \hat{H}_S , y una cantidad N_R de reservorios, los cuales cada uno de ellos tienen el Hamiltonianos \hat{H}_α , que se encuentran conectados al sistema local mediante el Hamiltoniano de interacción \hat{V}_α . Por lo que el Hamiltoniano electrónico total del sistema está dado por:

$$\hat{H} = \sum_{\alpha=1}^{N_R} \hat{H}_\alpha + \hat{H}_S + \sum_{\alpha=1}^{N_R} \hat{V}_\alpha, \quad (3.1)$$

y cada uno de estos Hamiltonianos se pueden expresar en términos de operadores en la segunda cuantización:

$$\begin{aligned} \hat{H}_\alpha &= \sum_{k=1}^{\infty} \epsilon_{\alpha k} c_{\alpha k}^\dagger c_{\alpha k} \\ \hat{H}_S &= \sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N h_{ls} d_l^\dagger d_s \\ \hat{V}_\alpha &= \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \left(V_{\alpha km} c_{\alpha k}^\dagger d_m + \bar{V}_{\alpha km} d_m^\dagger c_{\alpha k} \right), \end{aligned} \quad (3.2)$$

donde:

- $c_{\alpha k}^\dagger$ es el operador creación de un fermión en el reservorio α y $c_{\alpha k}$ es el operador aniquilación de un fermión dentro del mismo reservorio.
- d_l^\dagger es el operador creación de un fermión en el sistema aislado y d_l es el operador aniquilación de un fermión dentro del sistema aislado.

Además, supondremos que el sistema local depende de un conjunto de grados de libertad clásicos, representados por las coordenadas $\{X_\nu : 1 \leq \nu \leq N\}$.

Definido el sistema, la corriente de partículas por el reservorio α con la carga $-e$ se puede escribir como:

$$I_\alpha(t) = -e \langle \dot{N}_\alpha(t) \rangle, \quad (3.3)$$

siendo $\dot{N}_\alpha(t)$ el operador que determina el número de partículas que atraviesan el reservorio α por unidad de tiempo.

3.2.1 Corriente de partículas en el formalismo de Keldysh

Conectados los reservorios al sistema local, luego de un tiempo prologado, las corrientes de cargas en el formalismo de Schwinger-Keldysh dada por la Ec. (3.3), usando las funciones de Green de no equilibrio, se expresa como una expansión en serie de la forma:

$$I_\alpha(t) = 2 \frac{e}{\hbar} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \text{Re} \left\{ \left(-\frac{i}{2\hbar} \right)^N \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \left\{ \partial_T^N \mathcal{G}^r(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^N \Sigma_\alpha^<(T, \varepsilon) + \partial_T^N \mathcal{G}^<(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^N \Sigma_\alpha^a(T, \varepsilon) \right\} d\varepsilon \right\}. \quad (3.4)$$

Esta última expansión se denomina *adiabática*, pues fue realizada suponiendo que la velocidad con la que se modifican las coordenadas mecánicas X_ν son mucho menores a las velocidades de las cargas, tanto en el sistema como en los reservorios. En la misma, $\mathcal{G}^r(T, \varepsilon)$ es la función de Green retardada siendo ε la energía y T el tiempo medido. Por otro lado, $\mathcal{G}^<(\varepsilon, T)$ es la función de Green menor. Cabe destacar que este operador de

Green, al igual que el operador de Green retardado, se obtiene de aplicar la transformada de Weyl-Wigner a la función de Green menor dependiente de dos tiempos [18, 142]:

$$\mathcal{G}^<(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}', t') = \frac{i}{\hbar} \langle \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \psi(\mathbf{x}, t) \rangle, \quad (3.5)$$

donde t' es el tiempo inicial en la posición inicial \mathbf{x}' de una partícula y t es el tiempo final t en la posición final \mathbf{x} de la misma, para la cual $\psi(\mathbf{x}, t)$ es el operador de campo asociado a la partícula. Esta función de Green generaliza la matriz densidad y se llama el propagador de la partícula. Además de la función de Green menor, también se define la función de Green mayor:

$$\mathcal{G}^>(\mathbf{x}, t, \mathbf{x}', t') = \frac{i}{\hbar} \langle \psi(\mathbf{x}, t) \psi^\dagger(\mathbf{x}', t') \rangle. \quad (3.6)$$

Usualmente, $\mathcal{G}^<$ se la denomina propagador de agujeros, ya que el orden de los operadores de creación y aniquilación están invertidos. Ambas funciones de Green están directamente vinculadas a los observables y propiedades cinéticas, como densidades y corrientes de partículas [15, 18]. Una notación más cuidada requiere distinguir las funciones de Green solamente dependientes del tiempo, Ecs. (3.5) y (3.6), de las dependientes del tiempo y las energías. Sin embargo, por el momento utilizaré la notación mencionada que corresponde a la de mayor difusión en el área de transporte cuántico.

En escenarios complejos como el tratado aquí, donde los Hamiltonianos dependen del tiempo vía la variación lenta de algunos parámetros, la función $\mathcal{G}^<$ se puede calcular recurriendo a una expansión adiabática en función de los parámetros dependientes del tiempo [15, 18], además de la ya introducida por las corrientes de cargas. Entonces, la expansión de $\mathcal{G}^<(\varepsilon, T)$ hasta el primer orden está dada por [142]:

$$\mathcal{G}^<(\varepsilon, T) \simeq \mathbf{G}^< + \frac{i}{2} \sum_{\nu=1}^N [(\partial_\varepsilon \mathbf{G}^<) \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{G}^a - \mathbf{G}^r \mathbf{\Lambda}_\nu (\partial_\varepsilon \mathbf{G}^<) + (\partial_\varepsilon \mathbf{G}^r) \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{G}^< - \mathbf{G}^< \mathbf{\Lambda}_\nu (\partial_\varepsilon \mathbf{G}^a)] \dot{X}_\nu, \quad (3.7)$$

donde $\mathbf{G}^<$ es la función de Green menor adiabática, dada por:

$$\mathbf{G}^< = \mathbf{G}^r \mathbf{\Sigma}^< \mathbf{G}^a, \quad (3.8)$$

siendo \mathbf{G}^r y \mathbf{G}^a son los operadores de Green retardados y avanzadas respectivamente, las cuales corresponden al término de orden cero en la expansión adiabática. De igual manera, el operador de Green retardado hasta el primer orden es [142]:

$$\mathbf{G}^r(T, \varepsilon) \simeq \mathbf{G}^r + \frac{i\hbar}{2} \sum_{\nu=1}^M \{ \partial_\varepsilon \mathbf{G}^r \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{G}^r - \mathbf{G}^r \mathbf{\Lambda}_\nu \partial_\varepsilon \mathbf{G}^r \} \dot{X}_\nu. \quad (3.9)$$

Tanto para el operador de Green menor como para el avanzado se distingue el término $\mathbf{\Lambda}_\nu$, el cual está dado por:

$$\mathbf{\Lambda}_\nu = \frac{\partial \mathbf{H}_S}{\partial X_\nu},$$

siendo \mathbf{H}_S la representación matricial del operador \hat{H}_S dado en la Ec. (3.2). Tal como se definió dicho operador, los elementos de matriz están dados por los términos h_{ij} , lo que nos permite expresar a la matriz \mathbf{H}_S como:

$$\mathbf{H}_S = \{h_{ij} : 1 \leq i \leq N_s, 1 \leq j \leq N_s\}.$$

Además, $\mathbf{\Sigma}^<$ es la auto-energía menor:

$$\mathbf{\Sigma}^< = 2i \sum_{\alpha=1}^{N_R} f_\alpha \mathbf{\Gamma}_\alpha. \quad (3.10)$$

Esta última contiene la información de los reservorios acoplados al sistema aislado, para la cual f_α es la función distribución de Fermi-Dirac del reservorio α con el potencial químico μ_α y la temperatura T_α . Las funciones $\mathbf{\Gamma}_\alpha$ son las partes imaginarias de las auto-energías de los reservorios, y describen la tasa de escape de la región del contacto en unidades de \hbar . Por otro lado, la derivación de la Ec. (3.7) fue realizada suponiendo que las auto-energías $\mathbf{\Sigma}^<$, $\mathbf{\Sigma}^r$ y $\mathbf{\Sigma}^a$ no dependen de las coordenadas X_ν . Esto significa que solo describiremos sistemas donde, tanto las propiedades de los reservorios (temperatura y potencial químico) como su acoplamiento al sistema, no dependen de la coordenada. Este último punto no es tan problemático, ya que, de existir acoples que

cambien con la coordenada, los mismos se pueden incorporar como parte de lo que definimos como sistema local, en consecuencia, los nuevos acoples serán independientes de X_ν . Una dependencia explícita de las temperaturas y los potenciales químicos con el tiempo, en principio, también puede ser incorporada al formalismo, pero las ecuaciones resultarán mucho más complicadas.

Finalmente, introduciendo las aproximaciones de las funciones de Green menor y retardada de las Ecs. (3.7) y (3.9), dentro de la corriente de carga (Ec. (3.4)) tomando solamente los términos a primer orden, se tiene que:

$$I_\alpha(t) = I_\alpha^{(a)}(t) + I_\alpha^{(b)}(t),$$

donde $I_\alpha^{(a)}(t)$ corresponde a la corriente adiabática de no equilibrio causado por un desbalance de las ocupaciones entre los reservorios. Esta contribución de la corriente de carga corresponde a la *fórmula de Landauer*:

$$I_\alpha^{(a)} = -\frac{e}{h} \sum_{\beta=1}^{N_R} \int 4\text{tr} \{ \Gamma_\alpha G^r \Gamma_\beta G^a \} (f_L(\varepsilon) - f_R(\varepsilon)) d\varepsilon.$$

Por otro lado, el término $I_\alpha^{(b)}(t)$ es la primera corrección a la corriente adiabática, que contiene una contribución debido al desequilibrio entre los reservorios y también contiene una corriente debido al bombeo cuántico [107, 142, 143], que aparecen cuando se hacen variar las coordenadas mecánicas X_ν .

3.3 Fuerzas Inducidas por Corrientes

Cuando una corriente de partículas cuánticas se acopla a un dispositivo mecánico mesoscópico, la dinámica clásica de la parte mecánica puede ser descrita por una ecuación efectiva de Langevin [142, 169]:

$$M_\nu \ddot{X}_\nu + \frac{\partial U}{\partial X_\nu} = \mathcal{F}_\nu + \xi_\nu \quad \nu \in \{1, \dots, N\}. \quad (3.11)$$

El lado izquierdo de la ecuación efectiva de Langevin tiene los términos correspondientes a los grados de libertad clásicos, donde las coordenadas $\{X_\nu : 1 \leq \nu \leq N\}$ están asociadas con masas M_ν , y $\frac{\partial U}{\partial X_\nu}$ es la componente de una fuerza externa arbitraria generada por el potencial externo U . Los términos del lado derecho de la Ec. (3.11) corresponden a las FICs, o las fuerzas que surgen de la interacción entre el dispositivo mecánico y las partículas cuánticas (en nuestro caso son electrones). El término ξ_ν describe las fluctuaciones cuánticas de las FICs en la descripción de la dinámica de Langevin, mientras que \mathcal{F}_ν es el valor medio del operador fuerza asociado a la coordenada X_ν :

$$\mathcal{F}_\nu = \left\langle -\frac{\partial \hat{H}}{\partial X_\nu} \right\rangle. \quad (3.12)$$

A continuación, utilizaremos la condición mencionada anteriormente, la cual que dicta que sistema aislado \hat{H}_S depende de las coordenadas mecánicas $\{X_\nu\}$, y que los reservorios no dependen de dichas coordenadas.

3.3.1 Fuerzas Inducidas por Corrientes en el formalismo de Keldysh

Trabajando en el formalismo de Schwinger-Keldysh con la expresión de la fuerza dada por la Ec. (3.12) y el Hamiltoniano del sistema abierto dado por la Ec. (3.1), se obtiene el valor medio del operador fuerza en términos de las funciones de Green¹:

$$\mathcal{F}_\nu(T) = \frac{1}{2\pi i} \int \text{tr} \{ -\Lambda_\nu \mathcal{G}^<(\varepsilon, T) \} d\varepsilon. \quad (3.13)$$

Al igual que en el caso de las corrientes, tratar directamente sobre las fuerzas es un problema difícil de abordar. Por lo tanto, tal como se propuso para las corrientes de partículas, podemos introducir la aproximación adiabática a primer orden de la función de Green menor dada por la Ec. (3.7). Esto nos permite escribir la componente de la fuerza \mathcal{F}_ν de la forma:

$$\mathcal{F}_\nu \simeq F_\nu - \sum_{\nu'=1}^N \gamma_{\nu\nu'} \dot{X}_{\nu'} \quad (3.14)$$

¹ En la notación, se distinguirá entre los operadores generales y las matrices. Aunque a fines prácticos utilizaremos preferentemente matrices para los cálculos y la notación de operadores generales para describir el formalismo.

donde la fuerza adiabática F_ν está dada por:

$$F_\nu = -\frac{1}{2\pi i} \int \text{tr} \{ \Lambda_\nu \mathbf{G}^< \} d\varepsilon. \quad (3.15)$$

Aquí, los términos $\gamma_{\nu\nu'}$ son las componentes del tensor γ de la fricción electrónica. Los elementos diagonales de γ determinan la disipación de energía mecánica, mientras que los componentes no diagonales son términos Lorentz, que permiten la transferencia de energía entre modos. Este tensor se puede descomponer linealmente en una suma de un término simétrico y otro antisimétrico:

$$\gamma_{\nu\nu'} = \gamma_{\nu\nu'}^s + \gamma_{\nu\nu'}^a, \quad (3.16)$$

cuyas contribuciones están definidas de la forma:

$$\begin{aligned} \gamma_{\nu\nu'}^s &= \frac{\gamma_{\nu\nu'} + \gamma_{\nu'\nu}}{2} \\ \gamma_{\nu\nu'}^a &= \frac{\gamma_{\nu\nu'} - \gamma_{\nu'\nu}}{2}. \end{aligned}$$

La componente antisimétrica es finita solo para bias (diferencias de potencial químico) diferente de cero entre los reservorios, o gradientes de temperatura distintos de cero. De esta forma, para condiciones cerca del equilibrio, solo la contribución simétrica del tensor de fricción electrónico se debe tener en cuenta.

3.3.2 Expansión de las FICs

En esta sección, estamos interesados solo en los órdenes principales de la expansión de la fuerza \mathcal{F}_ν en términos de diferentes fuentes de no-equilibrio, las cuales incluyen diferencias de potencial ($\delta\mu \neq 0$), diferencias de temperaturas ($\delta T \neq 0$), y el movimiento de los parámetros ($\dot{X}_\nu \neq 0$).

Primero, considero la descomposición de la fuerza adiabática dada por la Ec. (3.15), la cual se puede expresar linealmente como una suma de un término de equilibrio F_ν^{eq} y otro término de no equilibrio F_ν^{neq} :

$$F_\nu = F_\nu^{eq} + F_\nu^{neq},$$

para la cual, la contribución de equilibrio F_ν^{eq} es conservativa y, por lo tanto, se puede escribir como el gradiente de una energía potencial U^{eq} , tal que:

$$F_\nu^{eq} = -\frac{\partial U^{eq}}{\partial X_\nu} \quad \text{con } \nu \in \{1, \dots, N\}. \quad (3.17)$$

El potencial de equilibrio se puede expresar como (ver Apéndice B.1):

$$U^{eq} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} f_0(\varepsilon) \ln \left(\frac{\det(\mathbf{G}^r)}{\det(\mathbf{G}^a)} \right) d\varepsilon, \quad (3.18)$$

donde f_0 es la función de distribución de equilibrio de Fermi-Dirac determinada por μ_0 y T_0 , el potencial químico y la temperatura de equilibrio, respectivamente.

Por otro lado, el término de no equilibrio de la fuerza adiabática se puede expandir en serie en término de los potenciales químicos y las temperaturas. A pequeños voltajes y gradientes de temperatura, los primeros términos de la expansión están dados por:

$$F_\nu^{neq} \simeq \sum_{\alpha=1}^{N_R} \left. \frac{\partial \mathcal{F}_\nu}{\partial T_\alpha} \right|_{eq} \delta T_\alpha + \sum_{\alpha=1}^{N_R} \left. \frac{\partial \mathcal{F}_\nu}{\partial \mu_\alpha} \right|_{eq} \delta \mu_\alpha.$$

En el límite de bajas temperaturas (ver apéndice B.2) esta expresión queda:

$$F_\nu^{neq} \simeq \frac{1}{\pi} \sum_{\alpha=1}^{N_R} \text{tr} \{ -\Lambda_\nu (\mathbf{G}^r \mathbf{T}_\alpha \mathbf{G}^a) \} \Big|_{\varepsilon=\mu_0} \delta \mu_\alpha - \frac{\pi}{3} (k_B T_0)^2 \sum_{\alpha=1}^{N_R} \text{tr} \left\{ -\Lambda_\nu \frac{\partial (\mathbf{G}^r \mathbf{T}_\alpha \mathbf{G}^a)}{\partial \varepsilon} \right\} \Big|_{\varepsilon=\mu_0} \frac{\delta T_\alpha}{T_0},$$

donde:

$$\begin{aligned} \delta T_\alpha &= T_\alpha - T_0 \\ \delta \mu_\alpha &= \mu_\alpha - \mu_0, \end{aligned}$$

y la expresión es válida para:

$$\delta T_\alpha \ll T_0.$$

Hasta aquí, solamente hemos analizado el término adiabático de la expansión en serie de las FICs a primer orden dada por la Ec. (3.14), los que resta es analizar el término de rozamiento. Sin embargo, como consideraremos al sistema en una condición perturbada levemente con respecto al estado de equilibrio, solamente consideraremos la contribución simétrica de equilibrio², por lo que tomaremos:

$$\gamma_{\nu\nu'}^{s,eq} \equiv \gamma_{\nu\nu'}^{eq},$$

entonces:

$$\gamma_{\nu\nu'}^{eq} = \frac{1}{4\pi} \int \text{tr} \left\{ (\Lambda_\nu \mathbf{G}_{eq}^< \Lambda_{\nu'} + \Lambda_{\nu'} \mathbf{G}_{eq}^< \Lambda_\nu) \partial_\varepsilon \mathbf{G}_{eq}^> \right\} d\varepsilon, \quad (3.19)$$

donde $\mathbf{G}_{eq}^<$ es la función de Green menor de equilibrio, mientras que $\mathbf{G}_{eq}^>$ es la función de Green mayor de equilibrio. Ambas se expresan de la forma (consultar el Apéndice B.1):

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{eq}^< &= i f_0 \mathbf{A} \\ \mathbf{G}_{eq}^> &= -i (1 - f_0) \mathbf{A}, \end{aligned}$$

siendo \mathbf{A} la función espectral, determinada por:

$$\mathbf{A} = i (\mathbf{G}^r - \mathbf{G}^a).$$

La Ec. (3.19) puede reescribirse de la forma simple (ver Apéndice B.3):

$$\gamma_{\nu\nu'}^{eq} = \frac{\hbar}{4\pi} \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \text{tr} \{ \Lambda_\nu \mathbf{A} \Lambda_{\nu'} \mathbf{A} \} d\varepsilon, \quad (3.20)$$

Esta última expresión nos manifiesta que solo los estados con energías cercanas a la energía de Fermi contribuyen al tensor de rozamiento electrónico de equilibrio. Estos estados también son responsables de la corriente eléctrica [128] y la contribución de no-equilibrio de las FICs, tal como veremos más adelante. Por lo tanto, la Ec. (3.20) manifiesta una conexión física fundamental entre ambas cantidades. En el límite de bajas temperaturas, la Ec. (3.20) se expresa de la forma:

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{\nu\nu'}^{eq} = \frac{\hbar}{4\pi} \text{tr} \{ \Lambda_\nu \mathbf{A} \Lambda_{\nu'} \mathbf{A} \} |_{\varepsilon=\mu_0}. \quad (3.21)$$

Las fuerzas estocásticas, en la Ec. (3.11), puede ser obtenida usando la Ec. (3.21) y la relación de fluctuación-disipación [142], dada por:

$$D_{\nu\nu'}^{eq} = 2k_B T_0 \gamma_{\nu\nu'}^{eq},$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y se asume que las fuerzas estocásticas están descritas por las correlaciones:

$$\langle \xi_\nu(t) \xi_{\nu'}(t') \rangle = D_{\nu\nu'}^{eq} \delta(t - t').$$

3.3.3 Trabajo realizado por las fuerzas adiabáticas

Uno de nuestros principales objetivos es estudiar las condiciones generales que maximizan el rendimiento de diferentes dispositivos nanoelectromecánicos y máquinas cuánticas. En este sentido, una de las magnitudes centrales a evaluar es el trabajo W realizado por las FICs durante movimientos cíclicos. Si se está tratando con sistemas que solo requieren tres parámetros³ para describir el movimiento de dichos dispositivos, entonces es de

² Notar que γ^a necesariamente involucra $\delta\mu \neq 0$ y, por lo tanto, es una contribución a, por lo menos, segundo orden en la expansión en $(\delta\mu, \delta T, \dot{X})$.

³ A fines prácticos, nuestro análisis será realizado solamente considerando tres variables mecánicas, aunque el sistema puede tener muchas más. En el caso de tener más de tres variables mecánicas, el análisis sugerido es tomar solamente tres variables y fijar las restantes. Un análisis mas cuidadoso involucra estudiar el *Teorema de Stokes-Cartan* para variedades diferenciales N dimensionales [174].

gran utilidad escribir el trabajo utilizando el *Teorema de Kelvin-Stokes*:

$$W = \int_C \vec{F} \cdot d\vec{X} = \iint_S (\nabla \times \vec{F}) \cdot d\vec{S}, \quad (3.22)$$

donde \vec{X} es el vector de las variables mecánicas, \vec{F} es el valor de expectación de las FICs⁴, C es una curva cerrada sobre la cual se mueven los parámetros cíclicos y S es la superficie encerrada por dicha curva. Las componentes del rotor de las FICs se pueden escribir de la forma:

$$(\nabla \times \vec{F})^\rho = \sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{\rho\mu\nu} \partial_\mu F_\nu \quad \text{con } \rho \in \{1, 2, 3\}, \quad (3.23)$$

donde $\epsilon^{\rho\mu\nu}$ es el tensor totalmente antisimétrico de Levi-Civita. Nótese que el rotor de la fuerza representa el trabajo por unidad de área, el cual está determinada por las variables mecánicas.

Para el cálculo del trabajo de la FICs solamente consideraremos el término adiabático, dado por la Ec. (3.15), y nos concentraremos en su correspondiente rotor, descrito por la Ec. (3.23). En este caso, se tiene que (ver Apéndice B.4):

$$(\nabla \times \vec{F})^\rho = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \left\{ \left(\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{\rho\mu\nu} \mathbf{\Pi}_{\mu\nu} \right) \mathbf{G}^< \right\} d\varepsilon, \quad (3.24)$$

donde:

$$\mathbf{\Pi}_{\mu\nu} = \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{G}^r \mathbf{\Lambda}_\mu + \mathbf{\Lambda}_\mu \mathbf{G}^a \mathbf{\Lambda}_\nu.$$

Es importante observar que la fuerza de equilibrio está dada por el gradiente de un potencial, tal como dicta la Ec. (3.17). Por lo tanto, como la fuerza adiabática está dada por la suma de un término de equilibrio y otro de no-equilibrio, la contribución al trabajo mecánico solamente será de este último. Por lo que el análisis de las fuerzas de no-equilibrio lo realizaremos a través del trabajo.

Finalmente, por la definición de las FICs, se tiene que las mismas dependen estrictamente de las variables mecánicas elegidas. A pesar de ello, el trabajo definido en la Ec. (3.22) es independiente de dicha elección de las variables, lo cual será cierto siempre y cuando la curva de los parámetros C permanezca inalterada (consultar el Apéndice B.5).

3.3.4 FICs en nuestro modelo Hamiltoniano

A continuación, aplicaremos los resultados obtenidos para la fuerza adiabática de equilibrio, el tensor de rozamiento simétrico de equilibrio y el trabajo realizado por la fuerza adiabática. Para ello, utilizaremos el modelo tight-binding descrito en la Sección 2.3.2, el cual describe un punto cuántico conectado a dos reservorios.

Para el análisis de las fuerzas, especialmente para las fuerzas de equilibrio, es crucial tener una ocupación bien definida del sistema, no solo para los estados resonantes, sino también para estados localizados o incluso cuando se tiene que $V_L = V_R = 0$. Como se discutió en la Sección 2.3.3, cuando el sistema se encuentra en un estado localizado, los polos de la función de Green \mathbf{G}^r , o equivalentemente las auto-energías de \mathbf{H}_{eff} , son reales y se sitúan fuera de la banda. Esto significa que las componentes imaginarias de las auto-energías Γ son nulas. Lo mismo sucede para $V_L = V_R = 0$. Esta situación conduce a la condición no física para la cual los estados localizados no contribuyen a las fuerzas, o peor aún, que los sistemas aislados no presentan fuerzas en absoluto. Para resolver este problema, agregamos el tercer reservorio al modelo, el cual está determinado por la auto-energía Σ_η^r descrita en la Ec. (2.14). Asumiremos que su ocupación está dada por la función de distribución de equilibrio de Fermi-Dirac, determinada por:

$$f_0 = \frac{f_R + f_L}{2}.$$

Finalmente, tomaremos el límite $\Gamma_\eta \rightarrow 0$ para este tercer reservorio.

Dado el Hamiltoniano de la Ec. (2.12) y las definiciones de las funciones de Green adiabáticas \mathbf{G}^r , \mathbf{G}^a y $\mathbf{G}^<$, descritas por las Ecs. (2.4), (2.5) y (3.8), podemos expresar las funciones de Green mediante expresiones analíticas simples, las cuales se detallan en el Apéndice B.6. Como puede verse en las expresiones del Apéndice B.6, el tercer reservorio no afecta a los cálculos de las ocupaciones dentro de la banda, siempre que Γ_η sea lo

⁴ La notación utilizada para los valores de expectación de las FICs se debe a la necesidad de distinguir dichas magnitudes de los operadores.

suficientemente pequeño.

Por otro lado, la utilización de este reservorio ficticio permite el cálculo de la función de Green de equilibrio $\mathbf{G}^<$, por lo tanto, de las fuerzas de equilibrio, para cualquier condición. Entonces, todos los estados ocupados, independientemente de si están dentro o fuera de la banda, contribuyen a las fuerzas de equilibrio. Un punto importante a destacar es la contribución de no equilibrio de $\mathbf{G}^<$, y por consiguiente también de F_ν^{neq} , siempre es nula para estados fuera de la banda (estados localizados), o para la condición $V_L = V_R = 0$. Esto tendrá importantes consecuencias al estudiar la maximización del rotor en el cálculo de las fuerzas.

Según la Ec. (3.13), los elementos del Hamiltoniano electrónico dependen explícitamente de la forma funcional de los grados de libertad mecánicos, conduciendo a la necesidad de precisar el sistema físico particular que se desea analizar. Como las fuerzas se determinan a través del Hamiltoniano, también es importante establecer el sistema. Por lo tanto, para ganar generalidad, tomamos como variables «mecánicas» a los parámetros del Hamiltoniano tight-binding $X_\nu \in \{E_d, V_R, V_L\}$. Utilizando estas variables, las fuerzas adiabáticas F_ν quedan adimensionales (ver Apéndice B.5). Luego, conocida la dependencia de variables físicas q_μ con respecto a los parámetros del Hamiltoniano X_ν , las fuerzas adiabáticas se pueden evaluar fácilmente mediante la fórmula:

$$F_\mu(\vec{q}) = \sum_{X_\nu \in \{E_d, V_R, V_L\}} F_\nu(\vec{X}) \frac{\partial X_\nu}{\partial q_\mu}. \quad (3.25)$$

Por lo tanto, el uso de nuestra atípica elección de variables «mecánicas» en la Ec. (3.24) proporciona una herramienta útil para analizar de manera general el desempeño de dispositivos nanoelectromecánicos o máquinas cuánticas sin tener que especificar los detalles de su implementación física.

3.4 Resultados

En lo que resta, aplicaremos las fórmulas analíticas obtenidas para las fuerzas adiabáticas de equilibrio, el trabajo realizado por las fuerzas adiabáticas y el tensor de rozamiento simétrico de equilibrio al modelo de un punto cuántico conectado a dos reservorios, representado por el Hamiltoniano tight-binding propuesto en la Sección 3.3.4. Además, para el análisis dinámico, se usarán las TFDCs descritas en la Sección 2.3.3.

3.4.1 Potencial de equilibrio

Usando la Ec. (3.18) junto a las expresiones de las funciones de Green \mathbf{G}^r y \mathbf{G}^a enunciadas en el Apéndice B.6, hemos calculado el potencial de equilibrio para el sistema propuesto:

$$U^{eq} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} f_0(\epsilon, \epsilon_F) \ln(g(\epsilon, \epsilon_d, v)) d\epsilon, \quad (3.26)$$

donde:

$$g(\epsilon, \epsilon_d, v) = \frac{\det(\mathbf{G}^r)}{\det(\mathbf{G}^a)} = \frac{(\epsilon - \overline{\Sigma_0^r(\epsilon)})^2 [\epsilon - \epsilon_d - i\epsilon_\eta - v^2 \overline{\Sigma_0^r(\epsilon)}]}{(\epsilon - \Sigma_0^r(\epsilon))^2 [\epsilon - \epsilon_d + i\epsilon_\eta - v^2 \Sigma_0^r(\epsilon)]}. \quad (3.27)$$

Aquí, se aplicaron las propiedades de las funciones de Green y del determinante:

$$\det(\mathbf{G}^r) = \frac{1}{\det(\epsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_{eff}(\epsilon))}$$

$$\det(\mathbf{G}^a) = \frac{1}{\det(\epsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_{eff}^\dagger(\epsilon))},$$

y además se utilizaron las variables adimensionales dadas por las Ecs. (2.15) junto a las variables:

$$\epsilon = \frac{\epsilon - E_0}{V_0}, \quad \epsilon_F = \frac{\mu_0 - E_0}{V_0}, \quad \epsilon_\eta = \frac{\Gamma_\eta}{V_0}. \quad (3.28)$$

Cabe mencionar que la Ec. (3.26) también es válida para sistemas acoplados a más de dos reservorios, donde v^2 viene dada por la Ec. (2.19).

En la Fig. 3.1 mostramos la energía potencial para algunos valores representativos de la energía de Fermi normalizada ϵ_F . Las líneas verde y cian sobre los gráficos muestran las diferentes TFDCs, en las mismas no se aprecia una clara correlación entre ellas y el potencial de equilibrio. Sin embargo, las figuras muestran una

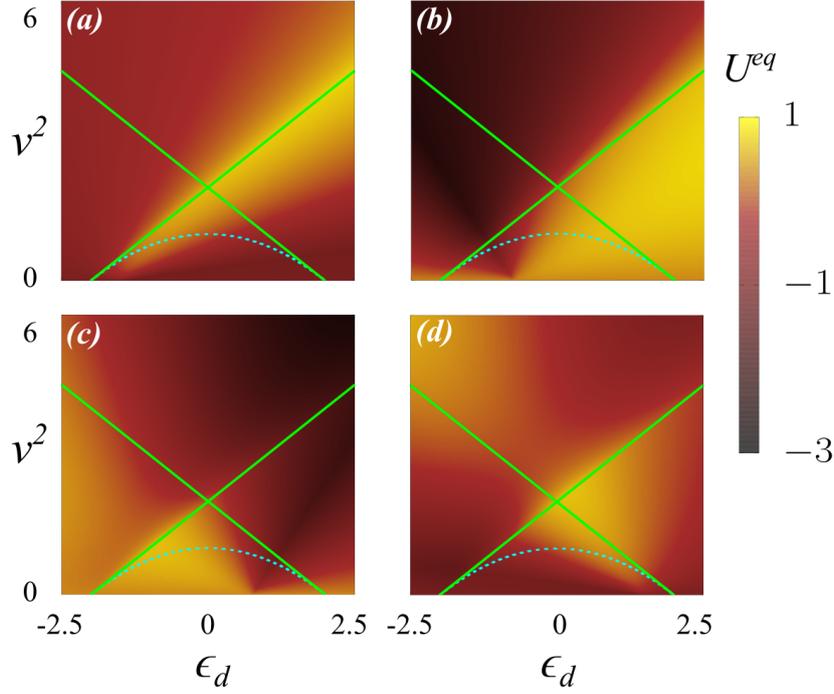


Figura 3.1: Potencial de Equilibrio U^{eq} en unidades de V_0 para $T_0 \rightarrow 0$ y calculado usando la Ec. (3.26) para: (a) $\epsilon_F = -1,5$, (b) $\epsilon_F = -0,75$, (c) $\epsilon_F = 0,75$ y (d) $\epsilon_F = 1,5$. Las líneas continuas verdes indican las TFDCs virtual-localizado (Ec. (2.18)) y las líneas punteadas de color cian exhiben las TFDCs resonante-virtual (Ec. (2.17)).

fuerte dependencia de U^{eq} con la energía de Fermi. Esta observación nos indica la posibilidad de controlar la posición de equilibrio del sistema modificando los potenciales químicos de los reservorios o, con las respectivas consideraciones del caso, manipular la dinámica del sistema. En este sentido, tener una expresión simple para U^{eq} puede resultar de gran utilidad.

3.4.2 Rotor de las fuerzas adiabáticas

Bajo nuestra elección de las coordenadas mecánicas, las matrices Λ_ν son (ver Sección 3.3.4):

$$\Lambda_{E_d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Lambda_{V_R} = - \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Lambda_{V_L} = - \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.29)$$

La función espectral puede ser calcular a partir de:

$$\mathbf{A} = 2\text{Im} \{ \mathbf{G}^r \}.$$

Usando esta expresión de la función espectral y la Ec. (3.24), es posible obtener una expresión simple para los elementos del rotor de las fuerzas (consultar el Apéndice B.7):

$$\nabla \times \vec{F} = \frac{1}{V_0} \int_{-\infty}^{\infty} \vec{g}(\epsilon) N_d(\epsilon) \bar{T}(\epsilon) (f_L - f_R) d\epsilon, \quad (3.30)$$

donde $\bar{T}(\epsilon)$ es el coeficiente de transmisión entre los reservorios y $N_d(\epsilon)$ es la densidad local de estados del punto cuántico y:

$$\vec{g}(\epsilon) = \left(2 \frac{(\epsilon - \epsilon_d)}{v_L v_R}, \frac{1}{v_R}, \frac{1}{v_L} \right).$$

Aquí, nuevamente, se utilizaron las variables adimensionales dadas por las Ecs. (2.15) y (3.28). Esta expresión

del rotor se puede expandir para pequeños desplazamientos del equilibrio y a bajas temperaturas:

$$\nabla \times \vec{F} \simeq \vec{g}(\epsilon_F) N_d(\epsilon_F) \bar{T}(\epsilon_F) \frac{\delta\mu}{V_0} + \frac{\pi^2}{3} \frac{1}{V_0} \frac{\partial}{\partial\epsilon} \left[\vec{g}(\epsilon) N_d(\epsilon) \bar{T}(\epsilon) \right] \Big|_{\epsilon=\epsilon_F} (k_B T_0)^2 \frac{\delta T}{T_0}, \quad (3.31)$$

donde:

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \frac{\mu_R + \mu_L}{2}, & T_0 &= \frac{T_R + T_L}{2}, \\ \delta\mu &= \mu_R - \mu_L, & \delta T &= T_L - T_R. \end{aligned}$$

Recordemos que el rotor de la fuerza representa el trabajo por unidad de área que, en nuestro caso, está dada en unidades de energía. Por lo tanto, el rotor de las fuerzas tiene unidades de uno sobre energía.

En la expansión del rotor, dada por la Ec. (3.31), el mismo está comprendido por tres coordenadas, donde cada una de estas componentes contiene dos variables de la expansión, uno para la diferencia de temperaturas δT y otro para la diferencia de potencial químico $\delta\mu$. Entonces, se tiene un total de seis componentes para la expansión de los rotores. Sin embargo, debido a la simetría del problema, los coeficientes de expansión de $(\nabla \times \vec{F})^{V_L}$ son equivalentes a los coeficientes de expansión de $(\nabla \times \vec{F})^{V_R}$ con V_L e V_R intercambiados. Por lo tanto, vamos a considerar solo cuatro coeficientes, a saber:

$$\begin{aligned} W_{V_L}^{(\delta\mu)} &= \frac{1}{V_R} N_d(\epsilon_F) \bar{T}(\epsilon_F) \\ W_{V_L}^{(\delta T)} &= \frac{\pi^2}{3} \frac{1}{V_R} \frac{\partial}{\partial\epsilon} (N_d(\epsilon) \bar{T}(\epsilon)) \Big|_{\epsilon=\epsilon_F} \\ W_{E_d}^{(\delta\mu)} &= \frac{2}{V_0} \frac{(\epsilon - \epsilon_d)}{v_L v_R} N_d(\epsilon_F) \bar{T}(\epsilon_F) \\ W_{E_d}^{(\delta T)} &= \frac{2\pi^2}{3V_0} \frac{1}{v_L v_R} \frac{\partial}{\partial\epsilon} ((\epsilon - \epsilon_d) N_d(\epsilon) \bar{T}(\epsilon)) \Big|_{\epsilon=\epsilon_F}. \end{aligned}$$

De esta forma, la expansión quede escrita como:

$$(\nabla \times \vec{F})^{V_L} \simeq W_{V_L}^{(\delta\mu)} \delta\mu + W_{V_L}^{(\delta T)} (k_B T_0)^2 \frac{\delta T}{T_0} \quad (3.32)$$

$$(\nabla \times \vec{F})^{E_d} \simeq W_{E_d}^{(\delta\mu)} \delta\mu + W_{E_d}^{(\delta T)} (k_B T_0)^2 \frac{\delta T}{T_0}, \quad (3.33)$$

Nótese que el término de la Ec. (3.32) es el trabajo realizado por unidad de área para un movimiento cíclico de las variables $\{E_d, V_R\}$, mientras que el dado en la Ec. (3.33) es el trabajo por unidad de área cuando se hacen variar cíclicamente las variables $\{V_L, V_R\}$.

Tener una expresión simple para los coeficientes $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$, $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$, $W_{V_L}^{(\delta T)}$ o $W_{E_d}^{(\delta T)}$ puede ser importante cuando se estudian diferentes formas de dispositivos nanoelectromecánicos, motores cuánticos adiabáticos o motores cuánticos de calor. Recordemos que debido a las relaciones recíprocas de Onsager, los coeficientes de expansión del trabajo en términos de $\delta\mu$ y δT dan la carga bombeada por bombas cuánticas adiabáticas y el calor bombeado por bombas de calor cuánticas adiabáticas respectivamente [163, 167]. Por lo tanto, las expresiones encontradas para los coeficientes y las conclusiones sobre su comportamiento general también son válidas para tales sistemas.

En la Fig. 3.2 mostramos algunos ejemplos del comportamiento de los coeficientes de la expansión del rotor. En general, su comportamiento es fuertemente dependiente de la energía de Fermi, tal como sucede para U^{eq} . Esta característica puede ser útil, pues nos permitiría controlar la dinámica de un sistema usando el voltaje como una perilla. De hecho, para una región determinada del espacio de los parámetros, es posible cambiar el signo de los coeficientes y, en consecuencia, la dirección de movimiento del sistema simplemente modificando ϵ_F .

Las líneas continuas verdes y las líneas discontinuas cian nos indican las TFDCs en la Fig. 3.2. Aunque no es obvio a simple vista, descubrimos que el comportamiento de los coeficientes W está relacionado con el tipo de polos de la función de Green del Hamiltoniano propuesto. Esto es así, porque la forma de la DLEs está caracterizada por el tipo de polo, los cuales a su vez dependen de los parámetros del Hamiltoniano. A continuación se discutirá más en detalle este punto.

Los coeficientes $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$ y $W_{V_L}^{(\delta T)}$ dependen del cuadrado de la DLEs⁵, o su derivada respectivamente. Por lo

⁵ Notar que, las componentes del rotor dependen de la DLEs y del coeficiente de transmisión, tal como se detalla en la Ec. (3.30). Pero además, dentro de una aproximación de banda ancha y para nuestro sistema en particular, la transmitancia $\bar{T}(\epsilon)$ es proporcional a la DLEs [18].

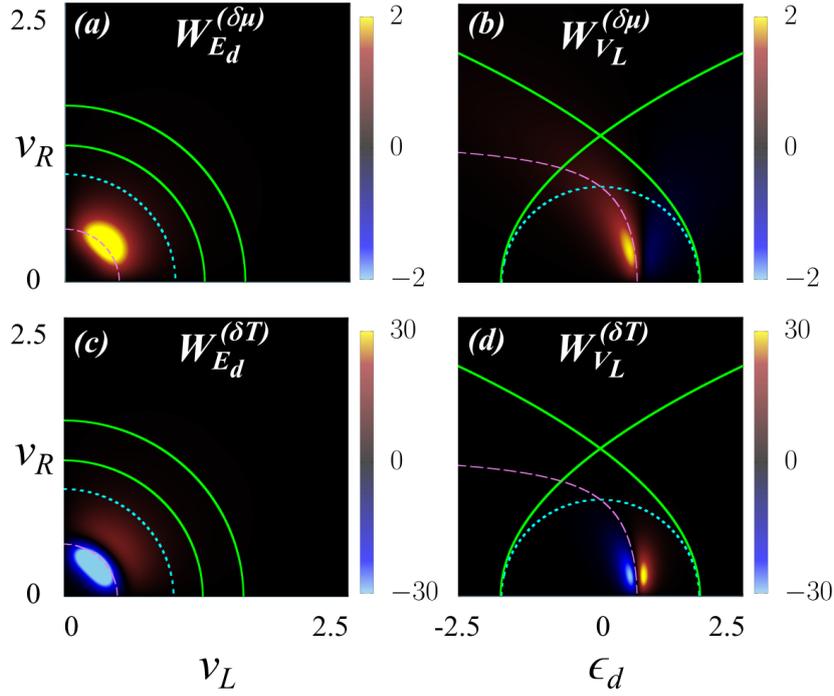


Figura 3.2: Coeficientes de la expansión del rotor $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$, $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$, $W_{V_L}^{(\delta T)}$ y $W_{E_d}^{(\delta T)}$ (ver Ecs. (3.32) y (3.33)), en unidades de $\frac{1}{V_0^2}$ para los términos asociados a $\delta\mu$ y $\frac{1}{V_0^3}$ para los términos con δT . Para todas las gráficas se tomó $\epsilon_F = 1,75$, donde las figuras las (a) y (c) se realizaron para $\epsilon_d = 0,5$, mientras que en las figuras (b) y (d) se escogió el valor $v_L = 0,5$. Las líneas continuas verdes corresponden a las TFDCs virtual-localizado, las líneas de puntos de color cian muestran las TFDCs resonante-virtual y las líneas discontinuas violetas indican la condición esperada que maximiza los coeficientes W .

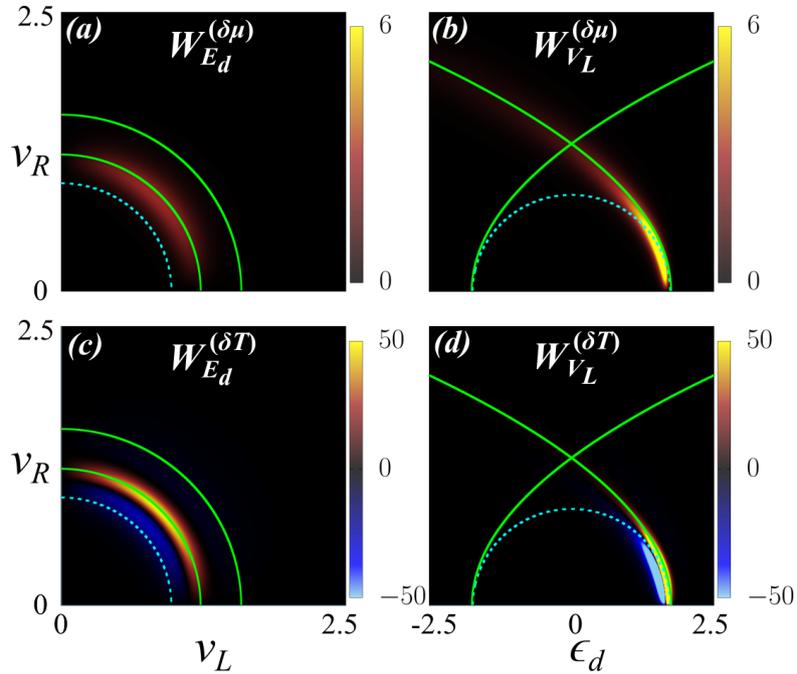


Figura 3.3: Coeficientes de la expansión del rotor $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$, $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$, $W_{V_L}^{(\delta T)}$ y $W_{E_d}^{(\delta T)}$ (ver Ecs. (3.32) y (3.33)), en unidades de $\frac{1}{V_0^2}$ para los términos asociados a $\delta\mu$ y $\frac{1}{V_0^3}$ para los términos con δT . A diferencia de las Figs. 3.2, aquí se utilizó el valor $\epsilon_F = 1,99$. Para las figuras (a) y (c) se tomaron los mismos valores, es decir, $\epsilon_d = 0,5$, y para las figuras (b) y (d) también se escogió el valor $v_L = 0,5$. Las líneas de diferentes colores tienen el mismo significado que en las Figs. 3.2.

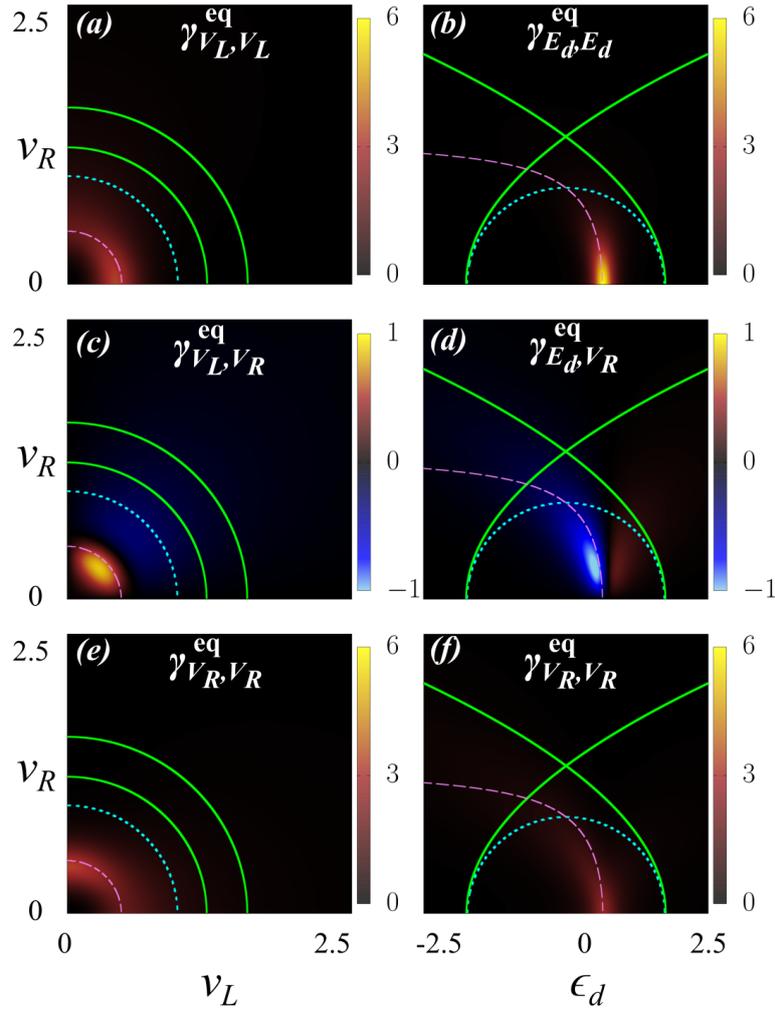


Figura 3.4: Elementos diagonales del tensor de rozamiento electrónico simétrico en equilibrio $\gamma^{s,eq}$ en la aproximación de bajas temperaturas, dadas por las Ecs. (3.37), (3.38), (3.39) bajo las mismas condiciones utilizadas en la Fig. 3.2. Cada una de las gráficas están en unidades de $\frac{\hbar}{V_0^2}$. Los paneles (a), (c) y (e) son los elementos diagonales del tensor cuando se modifican los parámetros V_L y V_R . Por lo tanto, deben compararse con los coeficientes $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$ y $W_{E_d}^{(\delta T)}$ de la Fig. 3.2. De manera similar, los paneles (b), (d) y (f) deben compararse con los coeficientes $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$ y $W_{V_L}^{(\delta T)}$ de la Fig. 3.2. En (a), (c) y (e) usamos $\epsilon_d = 0,5$, mientras que en (b), (d) y (f) utilizamos $v_L = 0,5$.

tanto, es de esperar una relación entre las regiones con los valores máximos de los coeficientes y las regiones con los valores máximos de la DLEs, tal como se puede ver en Ec. (3.31). De acuerdo con las discusiones de la Sección 2.3.1, para estados resonantes (ver la región encerrada por la línea discontinua cian en la Fig. 3.2), el máximo de la DLEs coincide aproximadamente (para polos no demasiado cerca de los bordes de la banda) con la parte real del polo, ver la Fig. 2.2-(c). En tal caso, se espera observar un máximo de los coeficientes $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$ y $W_{V_L}^{(\delta T)}$ para:

$$\epsilon_F = \text{Re}(\epsilon_{p,\pm}), \quad (3.34)$$

aquí debemos recordar que ϵ_p son los polos del sistema descritos por la Ecs. (2.16), o:

$$v_R^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{2(\frac{\epsilon_F}{\epsilon_d} - 1)}} - v_L^2, \quad (3.35)$$

donde hemos introducido la Ec. (2.16) para estados resonantes dentro de la Ec. (3.34). La ecuación anterior se representa en las Figs. 3.2-(b) y 3.2-(d) como líneas discontinuas de color violeta. Como puede verse, las regiones donde los coeficientes $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$ y $W_{V_L}^{(\delta T)}$ alcanzan los valores máximos están cerca de la línea descrita por la Ec. (3.35).

Para los coeficientes $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$ y $W_{E_d}^{(\delta T)}$ se puede hacer el mismo análisis, excepto que dependen del cuadrado de la DLEs multiplicado por el término $(\epsilon - \epsilon_d)$, desplazando el máximo de la función de $\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})$. En este caso, el valor máximo de los coeficientes debe estar cerca de las regiones donde la siguiente función es máxima:

$$q(\epsilon_F, \epsilon_d, \epsilon_{p,\pm}) = (\epsilon_F - \epsilon_d) \left(\frac{\text{Im}(\epsilon_{p,\pm})}{(\epsilon_F - \text{Re}(\epsilon_{p,\pm}))^2 + (\text{Im}(\epsilon_{p,\pm}))^2} \right)^2. \quad (3.36)$$

Para derivar esta ecuación hemos usado la aproximación de banda ancha y que la transmitancia se puede escribir proporcional a la DLEs. En este caso, la DLEs puede aproximarse a una función Lorentziana centrada en $\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})$ y con un ancho dado por $\text{Im}(\epsilon_{p,\pm})$. Usando esto en la Ec. (3.33) se deriva la condición 3.36. Tenga en cuenta que $\epsilon_{p,\pm}$ es una función de $\{\epsilon_d, v_L, v_R\}$, tal como se detalla en la Ec. (2.16). La condición 3.36, hallada numéricamente, se representa en las Figs. 3.2-(a) y 3.2-(c) como líneas discontinuas de color violeta. Como puede verse, las regiones donde los coeficientes $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$ y $W_{E_d}^{(\delta T)}$ alcanzan los valores máximos están cerca de esa línea.

Todas las discusiones anteriores son válidas siempre que:

$$|\epsilon_F| \ll 2.$$

Recordemos que sólo cuando $\epsilon_{p,\pm}$ está lejos de los bordes de la banda, la DLEs puede ser descripta por una función Lorentziana centrada en $\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})$. Cuando $\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})$ se acerca a uno de los bordes de la banda, es decir $|\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})| \approx 2$, la DLEs sufre una distorsión considerable, presentando un pico pronunciado cuyo máximo está desplazado hacia el borde de la banda más cercano. Si movemos el polo aún más, dejará de ser un estado resonante y se convertirá en un estado virtual (ver Fig. 2.2-(a)). Para estados virtuales, condición que corresponde a polos que cumplen:

$$|\text{Re}(\epsilon_{p,\pm})| \geq 2 \quad y \quad \text{Im}(\epsilon_{p,\pm}) = 0,$$

la DLEs presenta un máximo muy próximos a los bordes de la banda $\epsilon \approx \pm 2$, ver Fig. 2.2-(d). La altura de este máximo crece hasta llegar a la TFDC localizado-virtual (donde el máximo está exactamente en $\epsilon = \pm 2$) y luego disminuye. Por tanto, en todos estos casos se espera que el máximo de la DLEs coincida aproximadamente con uno de los bordes de la banda. Esta es la razón por la cual para los valores $\epsilon_F \approx \pm 2$, el máximo valor del rotor coincide aproximadamente con la TFDC virtual-localizado, ver Fig. 3.3. Para estados localizados, también existe un máximo fuera de la banda, ver Fig. 2.2-(e). Sin embargo, como se discutió en la Sección 3.3.4, los estados con energías que yacen fuera de la banda no contribuyen a las fuerzas de no-equilibrio. Nótese también que, la transmitancia $\bar{T}(\epsilon)$ es nula fuera de la banda, y de acuerdo a la Ec. (3.31), también lo es el rotor de la fuerza.

En resumen, como reglas generales podemos decir que:

- Cuando $|\epsilon_F| \ll 2$, las regiones del espacio de parámetros donde los coeficientes $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$ y $W_{V_L}^{(\delta T)}$ son máximos están dadas por la Ec. (3.35), mientras que para los coeficientes $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$ y $W_{E_d}^{(\delta T)}$ estas regiones están desplazadas y dadas por el máximo de la Ec. (3.36).
- Por otro lado, cuando $\epsilon_F \approx \pm 2$, las regiones del espacio de parámetros con los valores máximos de ambos coeficientes ($W_{V_L}^{(\delta\mu)}$, $W_{V_L}^{(\delta T)}$, $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$ y $W_{E_d}^{(\delta T)}$) coinciden aproximadamente con la TFDC virtual-localizado, dada por la Ec (2.18).

3.4.3 Tensor de rozamiento electrónico

También hemos obtenido expresiones analíticas para los elementos del tensor de rozamiento electrónico simétrico en equilibrio γ^{eq} en la aproximación de bajas temperaturas, consultar el Apéndice B.8. Los elementos del tensor simétrico están dados por:

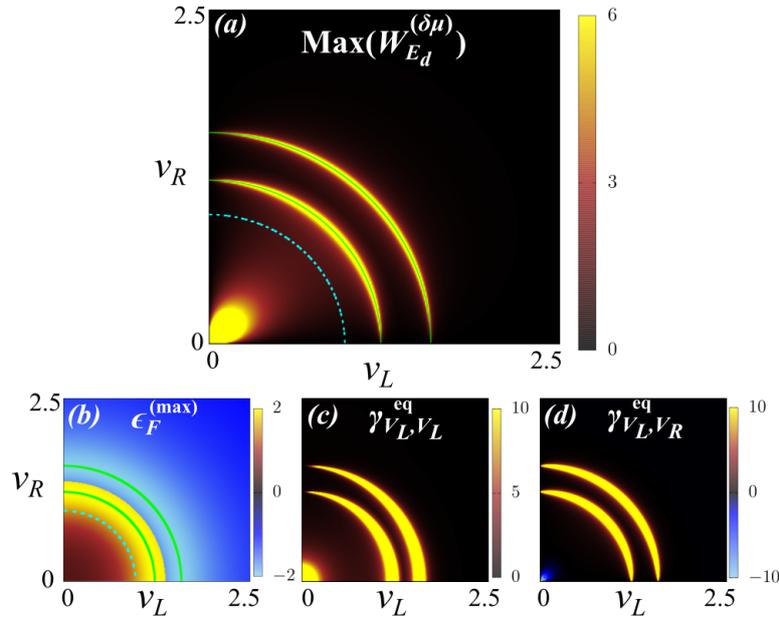


Figura 3.5: (a) Valor máximo del coeficiente $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$ el cual se obtiene realizando un barrido de la energía de Fermi ϵ_F en cada punto del espacio de parámetros. Las líneas continuas verdes muestran las TFDCs virtual-localizado y la línea de puntos cian indica el TFDCs resonante-virtual. (b) Valor de ϵ_F que maximiza $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$ ($\epsilon_F^{(Max)}$). (c) y (d) Ejemplos de algunos de los elementos del tensor de fricción electrónico calculado mediante el valor de $\epsilon_F^{(Max)}$.

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{E_d E_d}^{eq} = \pi \frac{\hbar}{V_0^2} N_d(\epsilon_F) N_d(\epsilon_F) \quad (3.37)$$

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{V_L V_L}^{eq} = 4\pi \frac{\hbar}{V_0^2} \frac{v_L^2}{(v_R^2 + v_L^2)^2} (\epsilon_F - \epsilon_d)^2 N_d(\epsilon_F) N_d(\epsilon_F) + \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar}{V_0^2} \frac{1}{v_L^2} \bar{T}(\epsilon_F) \quad (3.38)$$

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{V_R V_R}^{eq} = 4\pi \frac{\hbar}{V_0^2} \frac{v_R^2}{(v_R^2 + v_L^2)^2} (\epsilon_F - \epsilon_d)^2 N_d(\epsilon_F) N_d(\epsilon_F) + \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar}{V_0^2} \frac{1}{v_R^2} \bar{T}(\epsilon_F) \quad (3.39)$$

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{E_d V_L}^{eq} = 2\pi \frac{\hbar}{V_0^2} \frac{v_L}{v_L^2 + v_R^2} (\epsilon_F - \epsilon_d)^2 N_d(\epsilon_F) N_d(\epsilon_F) \quad (3.40)$$

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{E_d V_R}^{eq} = 2\pi \frac{\hbar}{V_0^2} \frac{v_R}{v_L^2 + v_R^2} (\epsilon_F - \epsilon_d)^2 N_d(\epsilon_F) N_d(\epsilon_F) \quad (3.41)$$

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{V_L V_R}^{eq} = 4\pi \frac{\hbar}{V_0^2} \frac{v_L v_R}{(v_R^2 + v_L^2)^2} (\epsilon_F - \epsilon_d)^2 N_d(\epsilon_F) N_d(\epsilon_F) - \frac{1}{2\pi} \frac{\hbar}{V_0^2} \frac{1}{v_L v_R} \bar{T}(\epsilon_F) \quad (3.42)$$

La Fig. 3.4 muestra algunos elementos del tensor γ^{eq} para las mismas condiciones utilizadas en la Fig. 3.2. Como se puede ver, las regiones en el espacio de parámetros que maximizan los coeficientes W coinciden, aproximadamente, con las regiones que maximizan los elementos del tensor γ^{eq} . Esto es razonable, ya que γ^{eq} muestra también una dependencia con la LDE y la transmitancia. Los elementos diagonales dependen del cuadrado de la DLEs, mientras que para los elementos no diagonales también debe considerarse un término más que contiene el coeficiente de transmisión, tal como se expone en las Ecs. (3.37), (3.38), (3.39), (3.40), (3.41) y (3.42). Por lo tanto, se pueden usar argumentos similares para explicar los criterios donde las regiones del espacio de parámetros presentan un máximo.

3.4.4 Maximización del trabajo por ciclo

Uno puede preguntarse cuáles son las regiones en el espacio de parámetros que maximizan los coeficientes W independientemente de ϵ_F . Es decir. Si uno pudiera modificar ϵ_F a voluntad, la pregunta es: ¿Cuál es el conjunto de parámetros del sistema para el cual el trabajo es máximo? Esto se muestra en las Figs. 3.5 y 3.6. No presentamos los coeficientes $W_{E_d}^{(\delta T)}$ y $W_{V_L}^{(\delta T)}$, ya que sus comportamientos son aproximadamente iguales que el mostrado para los coeficientes $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$ y $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$. Como puede observarse en las gráficas, las regiones que

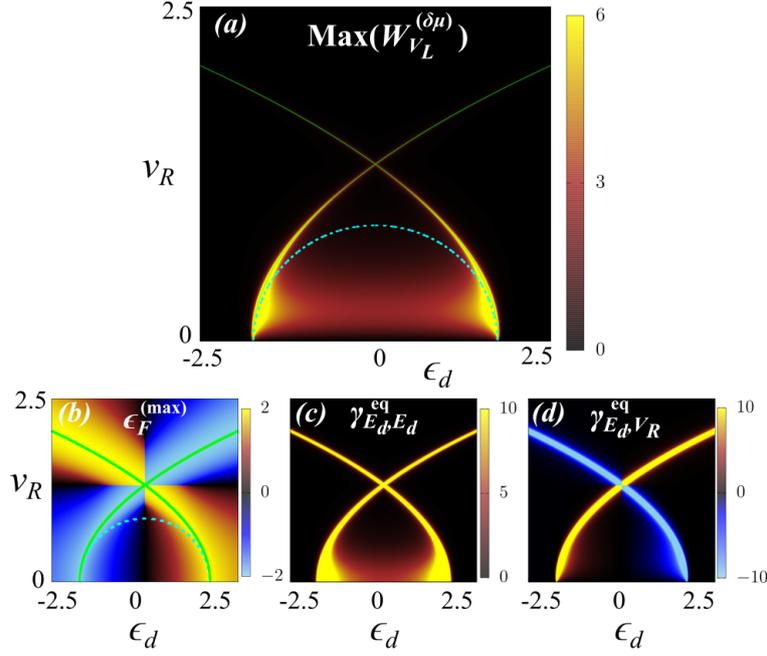


Figura 3.6: (a) Valor máximo del coeficiente $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$ el cual se obtiene realizando un barrido de la energía de Fermi ϵ_F en cada punto del espacio de parámetros. Las líneas continuas verdes muestran las TFDCs virtual-localizado y la línea de puntos cian indica el TFDCs resonante-virtual. (b) Valor de ϵ_F que maximiza $W_{V_L}^{(\delta\mu)}$ ($\epsilon_F^{(Max)}$). (c) y (d) Ejemplos de algunos de los elementos del tensor de fricción electrónico usando el valor de $\epsilon_F^{(Max)}$.

maximizan los coeficientes W coinciden, en general, con la TFDC virtual-localizado. Sin embargo, en la Fig. 3.5 se observa también una región cerca de los valores $v_L \approx v_R \approx 0$ donde los valores de $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$ son similares a los dados por las TFDCs virtual-localizado. En cuanto a los elementos del tensor de rozamiento electrónico, se puede ver un comportamiento aproximadamente similar al expuesto por los coeficientes W .

Finalmente, para ayudar a comprender mejor cómo se pueden aplicar los resultados anteriores a sistemas físicos reales, en el Apéndice B.9 se discute un ejemplo concreto de nanomotor basado en un átomo capaz de moverse libremente en la esquina de dos alambres conductores dispuestos en un cierto ángulo.

3.5 Conclusiones

Al diseñar o estudiar un dispositivo nanoelectromecánico o una máquina cuántica, es fundamental comprender el efecto de los parámetros del sistema en su rendimiento. Aquí, llevamos a cabo un estudio exhaustivo de las FICs en la aproximación adiabática y el tensor de fricción electrónico (primera corrección adiabática a las FICs), utilizando uno de los modelos Hamiltonianos más populares en el transporte cuántico [18, 124, 128]. Es importante mencionar que cualquier Hamiltoniano de una sola partícula, donde solo hay un estado relevante, puede reducirse al modelo utilizado aquí por medio de un procedimiento de decimación, ver Ref. [128].

Derivamos fórmulas analíticas para el potencial de equilibrio (Ecs. (3.18), (3.26) y (3.27)), el límite de bajas temperaturas del tensor de rozamiento electrónico (Ec. (3.21)) y el rotor de las FICs (Ecs. (3.24) y (3.30)). Para este último, implementamos además una expansión a bajas temperaturas y pequeño voltaje (Ec. (3.31)). Mostramos también, la conexión entre las TFDCs, el rotor de las FICs y el tensor de rozamiento electrónico. El conjunto de resultados obtenidos nos ofrece reglas generales para identificar las regiones del espacio de parámetros que se deberían escoger para maximizar el trabajo por ciclo realizado por distintos dispositivos nanoelectromecánicos. En este sentido, debido a la estrategia que utilizamos para realizar el análisis, nuestros resultados son independientes de los detalles de cómo los grados de libertad mecánicos se relacionan con los grados de libertad electrónicos.

Por otro lado, queremos enfatizar que, debido a las relaciones recíprocas de Onsager, nuestro análisis en relación a los términos de la expansión del rotor, $W_\rho^{(\delta\mu)}$ y $W_\rho^{(\delta T)}$, conjuntamente a las fórmulas exhibidas en las Ecs. (3.24) y (3.30), también son válidas para bombas cuánticas adiabáticas y bombas cuánticas de calor [163, 167].

Si bien nos centramos en proponer herramientas que ayuden a diseñar máquinas cuánticas más eficientes, estos resultados también pueden aplicarse a otros problemas de transporte cuántico. Por ejemplo, nuestros análisis también pueden ser útiles para comprender las fallas estructurales, originadas por las FICs, en dispositivos

conductores. Para adaptar este enfoque al desarrollo realizado, debemos interpretar al Hamiltoniano propuesto como un modelo mínimo de una impureza en un conductor unidimensional. Por lo tanto, según nuestros resultados, algunos valores particulares de los parámetros del sistema deberían aumentar drásticamente las fuerzas no conservativas, y en consecuencia el rotor de la fuerza, lo que en última instancia podría conducir a una falla mecánica. Sin embargo, cabe destacar que este razonamiento depende de la relación entre los modos vibracionales involucrados, la dinámica del sistema físico y las corrientes de cargas eléctricas [4].

Algunas direcciones atractivas para extender este trabajo incluyen el análisis de otros modelos Hamiltonianos comunes, como los puntos cuánticos dobles, y el estudio de sistemas en el régimen de bloqueo de Coulomb en transporte cuántico.

Las contribuciones originales de este capítulo fueron publicadas en: “*Current-induced forces in single-resonance systems*”. Sebastián E. Deghi, Lucas J. Fernández-Alcázar, Horacio M. Pastawski y Raúl A. Bustos-Marín. [Journal of Physics: Condensed Matter 33.17 \(2021\)](#).

Capítulo 4

Correcciones de orden superior a las corrientes de carga, calor y a las FICs

Para analizar las FGNEs aplicadas al transporte cuántico es conveniente utilizar la transformada de Weyl-Wigner, la cual nos permite descomponer las funciones de Green en dos escalas temporales y, mediante el producto de Moyal, realizar una expansión en términos de estas escalas. Las expansiones adiabáticas a primer orden, tanto de las corrientes de partículas o de energía, como de las FICs son bien conocidas. En este capítulo fuimos un paso más allá de esto y calculamos los términos a segundo orden para cada uno de los observables de interés en transporte cuántico. Luego, introducimos el modelo mínimo desarrollado anteriormente para ilustrar cada una de las contribuciones de la expansión.

4.1 Introducción

A pesar del progreso en la descripción teórica de sistemas tales como: máquinas cuánticas, SNEMs (sistemas nanoelectromecánicos), juntas moleculares, o polímeros conductores, la mayor parte de la investigación en ellos se ha centrado en condiciones en las que los parámetros del sistema se encuentran cerca del equilibrio termodinámico, es decir, pequeños voltajes de polarización, gradientes de temperatura o frecuencias de conducción externa [111, 114, 168, 169, 175]. Esto es razonable, ya que, en tales condiciones, el régimen de respuesta lineal de las fuentes en desequilibrio da una descripción precisa del problema, mientras que simplifica mucho su tratamiento general. Desde un punto de vista teórico fundamental, no resulta tan complejo extender la descripción de observables típicos como corrientes de partículas, calor y fuerzas inducidas por corrientes (FICs), a un régimen no-lineal de voltaje o temperatura [142, 176, 177]. Sin embargo, incluir términos de orden superior en las expansiones en frecuencia (más allá de primer orden [107, 142, 144, 177, 178]) es algo altamente no trivial y una tarea muy laboriosa, especialmente si lo que se pretende es encontrar expresiones generales y no solo expresiones particulares para sistemas de un solo sitio o similares [179, 180].¹

Extender las expansiones en frecuencia a órdenes superiores no solo permitiría ampliar el rango de validez de los tratamientos de tipo adiabáticos, sino que abriría las puertas al estudio de fenómenos excitantes como la aparición de múltiples estados estacionarios para un mismo conjunto de condiciones [169] o la posibilidad de la aparición de masas efectivas distintas a la masa en reposo del sistema.

En este capítulo, en la Sección 4.2, introduciremos el sistema abierto con el cual trabajaremos junto a una breve descripción de las funciones de Green de no equilibrio (FGNEs) que iremos usando a lo largo del capítulo. Luego, en la Sección 4.3 desarrollaremos los observables de Fuerza y sus correlaciones en las dispersiones, las corrientes de partículas, corriente de energía y por último la corriente de calor. Para cada uno de estos observables realizaremos una expansión adiabática a segundo orden, ofreciendo una expresión analítica para cada uno de los casos. Algunos de los resultados obtenidos serán ilustrados mediante un modelo mínimo en la Sección 4.4. En general, los resultados expuestos en cada una de las secciones requieren de una gran cantidad de cálculos algebraicos, por lo que en los Apéndices C.1, C.2, C.3, C.4, C.5, C.6 y C.7 expondremos, al menos, los pasos necesarios para llegar a cada uno de los resultados.

¹ Es posible dentro del régimen de bloqueo de Coulomb encontrar recursivamente los términos de orden superior de las expansiones en frecuencia [169]. Sin embargo, estas son solo válidas en el límite de acoplamiento débil sistema-reservorio.

4.2 Sistema cuántico abierto

El problema que estudiaremos corresponde a un sistema cuyo Hamiltoniano total depende del tiempo $\hat{H}(t)$, el cual puede expresarse de la forma:

$$\hat{H}(t) = \sum_{\alpha=1}^{N_R} \hat{H}_\alpha + \hat{H}_S(t) + \sum_{\alpha=1}^{N_R} \hat{V}_\alpha, \quad (4.1)$$

donde $\hat{H}_S(t)$ es el Hamiltoniano del sistema aislado, \hat{H}_α son los Hamiltonianos de los reservorios y \hat{V}_α son los operadores que describen el acople entre el sistema aislado y el reservorio α . Tenga en cuenta que hemos hecho explícito el parámetro de tiempo t para mostrar qué Hamiltonianos tienen una dependencia temporal.

En nuestro análisis consideraremos que solamente el Hamiltoniano aislado tiene una dependencia temporal a través de un vector multidimensional \vec{X} , de componentes $\{X_\nu : 1 \leq \nu \leq M\}$, que describe los grados de libertad mecánicos, los cuales se fijarán según sea el problema físico considerado. En la formulación de la segunda cuantización, el Hamiltoniano $\hat{H}_S(t)$ adquiere la siguiente forma:

$$\hat{H}_S(t) = \sum_{l=1}^{N_s} \sum_{s=1}^{N_s} h_{l,s}(\vec{X}(t)) d_l^\dagger d_s, \quad (4.2)$$

siendo d_l^\dagger y d_l , respectivamente, los operadores creación y destrucción de un fermión en el sistema aislado y $h_{i,j}(\vec{X}(t))$ es un elemento de matriz que depende de los grados de libertad mecánicos. Como tenemos $N_s \times N_s$ elementos de matriz, es conveniente expresarlos en forma matricial:

$$\mathbf{H}_S = \{h_{l,s} : 1 \leq l \leq N_s, 1 \leq s \leq N_s\}.$$

El Hamiltoniano de los reservorios, asumidos macroscópicos y de electrones no interactuantes, se describe por:

$$\hat{H}_\alpha = \sum_{k=1}^{\infty} \epsilon_{\alpha k} c_{\alpha k}^\dagger c_{\alpha k} \quad (4.3)$$

donde $c_{\alpha k}^\dagger$ es el operador creación de un fermión en el reservorio α en el estado k y $c_{\alpha k}$ es el operador aniquilación de un fermión dentro del mismo reservorio y estado.

Finalmente, tenemos los operadores de acoplamiento del sistema con los reservorios, los cuales toman la forma:

$$\hat{V}_\alpha = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \left(V_{\alpha k,l} c_{\alpha k}^\dagger d_l + V_{\alpha k,l}^* d_l^\dagger c_{\alpha k} \right), \quad (4.4)$$

aquí, los elementos de matriz $V_{\alpha k,l}$, y su respectiva compleja conjugada $V_{\alpha k,l}^*$, describen la amplitud de transición entre los estados k del reservorio α y el estado l del sistema aislado.

Los operadores creación y aniquilación, que constituyen los operadores Hamiltonianos, satisfacen las relaciones de anticonmutación:

$$\begin{aligned} \{c_{\alpha k}^\dagger, c_{\beta l}^\dagger\} &= 0, & \{d_s^\dagger, d_l^\dagger\} &= 0, & \{c_{\alpha k}^\dagger, d_l^\dagger\} &= 0, \\ \{c_{\alpha k}, c_{\beta l}\} &= 0, & \{d_s, d_l\} &= 0, & \{c_{\alpha k}, d_l\} &= 0, \\ \{c_{\alpha k}^\dagger, c_{\beta l}\} &= \delta_{\alpha\beta} \delta_{kl}, & \{d_s, d_l\} &= \delta_{sl}, & \{c_{\alpha k}^\dagger, d_l\} &= 0. \end{aligned} \quad (4.5)$$

4.2.1 Funciones de Green para sistemas abiertos fuera del equilibrio

En lo que sigue, haremos uso del formalismo de Schwinger-Keldysh para la descripción de las funciones de Green de no equilibrio (FGNEs) [18, 102, 181], para una breve introducción y motivación consultar el Apéndice C.1. Entonces, definiremos los elementos de las funciones de Green menor $\mathcal{G}^<$, la función de Green avanzada \mathcal{G}^a y la retardada \mathcal{G}^r para un sistema que evoluciona, no necesariamente mediante un proceso de equilibrio, de un

tiempo t' a un tiempo t , como:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{l,s}^r(t,t') &= -\frac{i}{\hbar} \Theta(t-t') \left\langle \left\{ d_s(t), d_l^\dagger(t') \right\} \right\rangle \\ \mathcal{G}_{s,l}^a(t',t) &= [\mathcal{G}_{l,s}^r(t,t')]^*, \end{aligned}$$

para estados correspondientes al Hamiltoniano aislado del sistema se tiene que el elemento de la función de Green menor $\mathcal{G}^<$ es:

$$\mathcal{G}_{l,s}^<(t,t') = \frac{i}{\hbar} \left\langle d_l^\dagger(t') d_s(t) \right\rangle, \quad (4.6)$$

mientras que para estados del sistema aislado que se propagan a los reservorios, y viceversa, se tiene que el elemento de la función de Green menor $\mathcal{G}^<$ queda:

$$\mathcal{G}_{l,\alpha k}^<(t,t') = \frac{i}{\hbar} \left\langle c_{\alpha k}^\dagger(t') d_l(t) \right\rangle. \quad (4.7)$$

Asumiremos que, las auto-energías para cada uno de los reservorios α no dependen del tiempo. Entonces, los elementos de la auto-energía retardada son:

$$\Sigma_{l,s}^r(t,t') = \sum_{\alpha=1}^{N_R} \sum_{k=1}^{\infty} V_{l,\alpha k} g_{\alpha k}^r(t,t') V_{\alpha k,s}, \quad (4.8)$$

donde, para un sistema de partículas no interactuante, los elementos diagonales de la función de Green retardada están dados por:

$$g_{\alpha l}^r(t,t') = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t-t') e^{-i\epsilon_{\alpha l}(t-t')}.$$

De manera análoga, la auto-energía avanzada es de la forma:

$$\Sigma_{l,s}^a(t,t') = \sum_{\alpha=1}^{N_R} \sum_{k=1}^{\infty} V_{l,\alpha k} g_{\alpha k}^a(t,t') V_{\alpha k,s}. \quad (4.9)$$

Por último, las auto-energías menores son:

$$\Sigma_{l,s}^<(t,t') = \sum_{\alpha=1}^{N_R} \sum_{k=1}^{\infty} V_{l,\alpha k} g_{\alpha k}^<(t,t') V_{\alpha k,s}, \quad (4.10)$$

para la cual, si las partículas son no interactuantes, los elementos diagonales de la función de Green menor son de la forma:

$$g_{\alpha k}^<(t,t') = \frac{2\pi i}{\hbar} f_{\alpha}(\epsilon_{\alpha k}) e^{-i\epsilon_{\alpha k}(t-t')},$$

siendo f_{α} las funciones de distribuciones de Fermi-Dirac del reservorio α y la energía $\epsilon_{\alpha k}$ es la auto-energía del estado k del reservorio (Ec. (4.3)). Nótese que, hasta aquí, hemos definido todas estos operadores como propagadores en la representación tiempo.

4.2.2 Ecuación de movimiento para la función de Green

A continuación, partiremos de la ecuación de Dyson para la función de Green retardada en la formulación diferencial [18, 142], la cual determina la ecuación de movimiento:

$$-i\hbar\partial_{t'}\mathcal{G}^r(t,t') = \delta(t-t') + \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \left[\mathcal{G}^r(t,t_1)\Sigma^r(t_1,t') + \mathcal{G}^r(t,t')\hat{H}_S(t') \right]. \quad (4.11)$$

Cabe destacar que la función de Green $\mathcal{G}^r(t,t')$ que satisface la Ec. (4.11) es en principio la exacta. Resolver esta ecuación integro-diferencial es un problema complicado en general; sin embargo, es mucho más complicado para el caso de Hamiltonianos dependientes del tiempo [15]. Para tratar estos últimos casos se suele realizar una expansión de las funciones de Green verdaderas, las cuales denotamos con letra caligráfica \mathcal{G} , en término de funciones de Green calculadas para Hamiltonianos independientes del tiempo mucho más fáciles de obtener

y denotadas simplemente como G . A esto se lo conoce como expansión adiabática de las funciones de Green y es a lo que dedicaremos el resto del capítulo.²

En primer lugar, haremos un cambio de coordenadas temporales pasando a la llamada «representación de Wigner»:

$$T = \frac{t + t'}{2} \quad (4.12)$$

$$\tau = t - t', \quad (4.13)$$

donde T se denomina tiempo *lento*, mientras que τ se llama tiempo *rápido*. Bajo este cambio vamos a aplicar la transformación de Weyl-Wigner para el tiempo-energía³ a la función de Green retardada y la auto-energía retardada (ver Apéndices C.2 y C.3). Luego, utilizando la notación para la transformación:

$$\begin{aligned} W[\mathcal{G}^r(t, t')](T, \varepsilon) &= W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) \\ W[\Sigma^r(t_1, t')](T, \varepsilon) &= W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon), \end{aligned}$$

aplicando la transformada de Weyl-Wigner y el producto de Moyal⁴ a la Ec. (4.11), resulta (ver Apéndice C.3):

$$\begin{aligned} 1 &= -\frac{1}{2}i\hbar\partial_T W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) - W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon)\varepsilon \\ &\quad - W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon)e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon\overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T\overrightarrow{\partial}_\varepsilon)}W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon) - W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon)e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon\overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T\overrightarrow{\partial}_\varepsilon)}\hat{H}_S(T), \end{aligned} \quad (4.14)$$

donde se usó la notación:

$$e^{-i\frac{\hbar}{2}(\partial_\varepsilon^A\partial_T^B - \partial_T^A\partial_\varepsilon^B)}W_AW_B \equiv W_Ae^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon\overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T\overrightarrow{\partial}_\varepsilon)}W_B.$$

Es importante mencionar que en la ecuación anterior no hemos implementado ninguna aproximación. La última ecuación de movimiento, dada por la Ec. (4.14), nos describe la evolución exacta en términos de una expansión infinita en series de la función de Green retardada. La ventaja del trabajar en la representación de Weyl-Wigner es la descomposición en las escalas de tiempo, siendo τ la escala temporal rápida necesaria para describir el comportamiento de los electrones, mientras que la escala temporal lenta T responde el movimiento de las coordenadas mecánicas o nucleares $\{X_\nu : 1 \leq \nu \leq M\}$. Es decir, hemos introducido una aproximación de Born-Oppenheimer de forma implícita, aplicando una transformada de Fourier solamente sobre la coordenada rápida, la cual resulta representada por la energía ε . Por lo tanto, podemos suponer que las variaciones de la función de Green retardada con respecto al tiempo lento T son muy pequeñas con respecto al tiempo rápido τ , lo que nos permite expandir a los operadores exponenciales como una serie convergente finita. En el Capítulo anterior hemos usado dicha expansión hasta el término de primer orden, no obstante aquí realizaremos la expansión hasta segundo orden aplicando un método iterativo (ver Apéndice C.4). Luego, definiendo la función de Green retardada adiabática como:

$$G^r(T, \varepsilon) = \left[\varepsilon - \hat{H}_S(T) - W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon) \right]^{-1},$$

y las derivadas del Hamiltoniano del sistema aislado:

$$\begin{aligned} \partial_T \hat{H}_S(T) &= \sum_{\nu=1}^M \Lambda_\nu \dot{X}_\nu, \\ \partial_T^2 \hat{H}_S(T) &= \sum_{\nu=1}^M \sum_{\mu=1}^M \Lambda_{\mu\nu} \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu + \sum_{\nu=1}^M \Lambda_\nu \ddot{X}_\nu, \end{aligned}$$

² Existen métodos numéricos relativamente eficientes para calcular las funciones de Green de no equilibrio, y por ende la Ec. (4.11) de forma exacta, ver por ejemplo Ref. [182, 183]. Sin embargo, para casos en los que hay una separación importante de escalas temporales entre grados de libertad mecánicos (o nucleares) y electrónicos, estos métodos resultan impracticables.

³ Dada una función $C(t, t')$, definida en t y t' , la transformada de Weyl-Wigner para el tiempo-energía de la misma $W_C(T, \varepsilon)$ es: $W_C(T, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} C(t, t') e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau$, mientras que la correspondiente inversa está dada por: $C(t, t') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_C(T, \varepsilon) e^{i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\varepsilon$.

⁴ El producto de Moyal se define como: $e^{-i\frac{\hbar}{2}(\partial_\varepsilon^A\partial_T^B - \partial_T^A\partial_\varepsilon^B)} \equiv \left[\sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-i\frac{\hbar}{2}\partial_\varepsilon^A\partial_T^B)^m}{m!} \right] \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\frac{\hbar}{2}\partial_T^A\partial_\varepsilon^B)^n}{n!} \right]$ donde ∂_ε^A (∂_T^A) corresponde a la derivada parcial sobre A con respecto a la variable ε (T) y ∂_ε^B (∂_T^B) corresponde a la derivada parcial sobre B con respecto a la variable ε (T).

donde:

$$\begin{aligned} \Lambda_\nu &= \frac{\partial \hat{H}_S}{\partial X_\nu}, \\ \Lambda_{\mu\nu} &= \frac{\partial^2 \hat{H}_S}{\partial X_\mu \partial X_\nu}, \end{aligned} \quad (4.15)$$

y aplicando el método iterativo dos veces, conservando solamente los términos a segundo orden de la serie, finalmente se obtiene la cuasi-distribución probabilista de Wigner para la función de Green retardada a segundo orden:

$$\begin{aligned} W_{G^r}(T, \varepsilon) &\simeq G^r + \frac{i\hbar}{2} \sum_{\nu=1}^M \{ \partial_\varepsilon G^r \Lambda_\nu G^r - G^r \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^r \} \dot{X}_\nu \\ &+ \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^2 \left\{ \sum_{\nu=1}^M \sum_{\mu=1}^M \{ \Xi_{\mu\nu}^r(T, \varepsilon) - G^r \Lambda_\mu \partial_\varepsilon^2 G^r \Lambda_\nu G^r \} \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu + \sum_{\nu=1}^M \Omega_\nu^r(T, \varepsilon) \ddot{X}_\nu \right\}, \end{aligned} \quad (4.16)$$

donde:

$$\begin{aligned} \Omega_\nu^r(T, \varepsilon) &= \frac{1}{2} \{ \partial_\varepsilon^2 G^r \Lambda_\nu G^r - 2\partial_\varepsilon G^r \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^r + G^r \Lambda_\nu \partial_\varepsilon^2 G^r \} \\ \Xi_{\mu\nu}^r(T, \varepsilon) &= \partial_\varepsilon^2 G^r K_{\mu\nu}^r G^r - 2\partial_\varepsilon G^r K_{\mu\nu}^r \partial_\varepsilon G^r + G^r K_{\mu\nu}^r \partial_\varepsilon^2 G^r, \end{aligned}$$

haciendo uso de:

$$K_{\mu\nu}^r = \Lambda_\nu G^r \Lambda_\mu + \frac{1}{2} \Lambda_{\mu\nu}. \quad (4.17)$$

Notar que G^r o $G^r(T, \varepsilon)$, función de Green usada y definida en los capítulos anteriores como $G^r(\varepsilon)$, es en un contexto más formal solo el término de orden cero de la transformada de Weyl-Wigner $W_{G^r}(T, \varepsilon)$ de la función de Green temporal exacta $\mathcal{G}^r(t, t')$. Por ese motivo se la denomina función de Green retardada, adiabática o congelada, ya que se la calcula como si el Hamiltoniano se encontrara «congelado» en una determinada posición. En varias referencias[18, 142, 184], se utiliza directamente $\mathcal{G}^r(T, \varepsilon)$ para denotar la transformada de Weyl-Wigner de $\mathcal{G}^r(t, t')$, aquí preferimos usar $W_{G^r}(T, \varepsilon)$ para enfatizar el origen de esta función.

La función de Green avanzada se relaciona con la función de Green retardada en la representación de Weyl-Wigner vía:

$$W_{G^a}(T, \varepsilon) = [W_{G^r}(T, \varepsilon)]^\dagger,$$

por lo que, de la misma forma, la cuasi-distribución probabilista de Wigner para la función de Green avanzada hasta el segundo orden queda:

$$\begin{aligned} W_{G^a}(T, \varepsilon) &\simeq G^a + \frac{i\hbar}{2} \sum_{\nu=1}^M (\partial_\varepsilon G^a \Lambda_\nu G^a - G^a \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^a) \dot{X}_\nu \\ &+ \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^2 \left\{ \sum_{\nu=1}^M \sum_{\mu=1}^M (\Xi_{\mu\nu}^a(T, \varepsilon) - G^a \Lambda_\mu \partial_\varepsilon^2 G^a \Lambda_\nu G^a) \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu + \sum_{\nu=1}^M \Omega_\nu^a(T, \varepsilon) \ddot{X}_\nu \right\}, \end{aligned} \quad (4.18)$$

donde:

$$\begin{aligned} \Omega_\nu^a(T, \varepsilon) &= \frac{1}{2} \{ \partial_\varepsilon^2 G^a \Lambda_\nu G^a - 2\partial_\varepsilon G^a \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^a + G^a \Lambda_\nu \partial_\varepsilon^2 G^a \} \\ \Xi_{\mu\nu}^a(T, \varepsilon) &= \partial_\varepsilon^2 G^a K_{\mu\nu}^a G^a - 2\partial_\varepsilon G^a K_{\mu\nu}^a \partial_\varepsilon G^a + G^a K_{\mu\nu}^a \partial_\varepsilon^2 G^a, \end{aligned}$$

habiendo tomado:

$$\begin{aligned} K_{\mu\nu}^a &= \Lambda_\nu G^a \Lambda_\mu + \frac{1}{2} \Lambda_{\mu\nu} \\ G^a(T, \varepsilon) &= [G^r(T, \varepsilon)]^\dagger. \end{aligned} \quad (4.19)$$

4.2.3 Función de Green menor

La función de Green menor, omitiendo las coordenadas espaciales, satisface la ecuación en su expresión integral [18, 102]:

$$\mathcal{G}^<(t, t') = \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \mathcal{G}^r(t, t_1) \Sigma^<(t_1, t_2) \mathcal{G}^a(t_2, t').$$

Luego, tomando el cambio de coordenadas de Wigner, Ecs. (4.12) y (4.13), podemos aplicar nuevamente la transformación de Weyl-Wigner a las funciones de Green retardada, avanzada y la auto-energía menor, tomando:

$$\begin{aligned} W[\mathcal{G}^a(t_2, t')](T, \varepsilon) &= W_{\mathcal{G}^a}(T, \varepsilon) \\ W[\mathcal{G}^<(t, t')](T, \varepsilon) &= W_{\mathcal{G}^<}(T, \varepsilon) \\ W[\Sigma^<(t_1, t_2)](T, \varepsilon) &= W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon), \end{aligned}$$

y usando el producto de Moyal. En resultado es (ver Apéndices C.2 y C.3):

$$W_{\mathcal{G}^<}(T, \varepsilon) = W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W_{\mathcal{G}^a}(T, \varepsilon).$$

Esta última expresión también es exacta, pero al igual que con la función de Green retardada, es dificultoso tratar directamente con esta serie infinita, por lo que debemos desarrollar la expansión en serie de los productos de Moyal y a continuación introducir las expansiones de las funciones de Green retardadas y avanzadas a segundo orden, Ecs. (4.16) y (4.18). Entonces, la función de Green menor hasta segundo orden queda expresada de la forma (ver Apéndice C.4):

$$W_{\mathcal{G}^<} \simeq G^< + \frac{i\hbar}{2} \sum_{\nu=1}^M \gamma_\nu^< \dot{X}_\nu + \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^2 \left\{ \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M \Upsilon_{\mu\nu}^<(T, \varepsilon) \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu + \sum_{\nu=1}^M \Omega_\nu^<(T, \varepsilon) \ddot{X}_\nu \right\}, \quad (4.20)$$

donde hemos definido los operadores:

$$\begin{aligned} \gamma_\nu^<(T, \varepsilon) &= \partial_\varepsilon G^r \Lambda_\nu G^< - G^< \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^a + \partial_\varepsilon G^< \Lambda_\nu G^a - G^r \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^< \\ \Upsilon_{\mu\nu}^<(T, \varepsilon) &= \Xi_{\mu\nu}^<(T, \varepsilon) - G^r \Lambda_\mu \partial_\varepsilon^2 G^< \Lambda_\nu G^a + \omega_\mu^<(T, \varepsilon) \Lambda_\nu G^a - G^r \Lambda_\mu \omega_\nu^<(T, \varepsilon) - 2\partial_\varepsilon G^r \Lambda_\mu G^< \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^a \\ \Omega_\nu^<(T, \varepsilon) &= \frac{1}{2} \left\{ \partial_\varepsilon^2 G^< \Lambda_\nu G^a - 2\partial_\varepsilon G^< \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^a + G^< \Lambda_\nu \partial_\varepsilon^2 G^a + \partial_\varepsilon^2 G^r \Lambda_\nu G^< - 2\partial_\varepsilon G^r \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^< + G^r \Lambda_\nu \partial_\varepsilon^2 G^< \right\}, \end{aligned}$$

para las cuales se utilizó las identidades:

$$\begin{aligned} \omega_\mu^<(T, \varepsilon) &= \partial_\varepsilon^2 G^r \Lambda_\mu G^< - G^< \Lambda_\mu \partial_\varepsilon^2 G^a \\ \Xi_{\mu\nu}^<(T, \varepsilon) &= \partial_\varepsilon^2 G^r K_{\mu\nu}^r G^< - 2\partial_\varepsilon G^r K_{\mu\nu}^r \partial_\varepsilon G^< + G^r K_{\mu\nu}^r \partial_\varepsilon^2 G^< + \partial_\varepsilon^2 G^< K_{\mu\nu}^a G^a - 2\partial_\varepsilon G^< K_{\mu\nu}^a \partial_\varepsilon G^a + G^< K_{\mu\nu}^a \partial_\varepsilon^2 G^a, \end{aligned}$$

siendo $K_{\mu\nu}^r$ y $K_{\mu\nu}^a$ dadas por las Ecs. (4.17) y (4.19) respectivamente, y la función de Green menor adiabática dada por:⁵

$$G^<(T, \varepsilon) = G^r(T, \varepsilon) W_{\Sigma^<}(\varepsilon) G^a(T, \varepsilon).$$

El término de orden cero de la expansión del operador de Green retardado (Ec. (4.16)) da como resultado las ecuaciones de movimiento bajo la aproximación adiabática, y el término de primer orden da las correcciones lineales. Bode y otros [142] obtuvieron la misma expresión para la corrección no adiabática de primer orden de la función de Green retardada y la función de Green menor en el estudio de fuerzas inducidas por corriente en conductores mesoscópicos. En particular, la función de Green retardada a segundo orden coincide con la derivada por Kershaw y otros [179], aunque en ese caso las expresiones derivadas para las funciones de Green y los observables estudiados son solo aplicables para el caso donde el sistema es de solo un sitio, esto es \mathbf{H}_S es una matriz de 1×1 y todas las funciones de Green son solo números.

Nos detendremos para caracterizar las auto-energías en el dominio de las energías. El elemento (l, s) de la

⁵ Nótese que al asumir que la dependencia temporal del Hamiltoniano está dada solo en el sistema y no en los reservorios o en el acoplamiento a ellos, se cumple que $W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon) = \Sigma^<(\varepsilon)$ y $W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon) = \Sigma^r(\varepsilon)$, esto es, solo los términos adiabáticos contribuye a las expansiones. Igualmente continuaremos usando la notación $W_{\Sigma^<}$ y W_{Σ^r} para hacer énfasis en el origen de estas funciones y dejar abierta la puerta a futuras extensiones de este trabajo.

auto-energía retardada del reservorio α , $W_{\Sigma_{\alpha l, s}^r}(\varepsilon)$, donde $W_{\Sigma_{l, s}^r}(\varepsilon) = \sum_{\alpha=1}^{N_R} W_{\Sigma_{\alpha l, s}^r}$, está dada por:

$$W_{\Sigma_{\alpha l, s}^r}(\varepsilon) = \Delta_{\alpha l, s}(\varepsilon) - i\Gamma_{\alpha l, s}(\varepsilon),$$

Su componente imaginaria, la cual nos determina la extensión en el espectro de las energías, es:

$$\Gamma_{\alpha l, s}(\varepsilon) = \pi \sum_{k=1}^{\infty} V_{l, \alpha k} \delta(\varepsilon - \epsilon_{\alpha k}) V_{\alpha k, s},$$

mientras que las funciones $\Delta_{\alpha k, m}(\varepsilon)$ se pueden calcular a partir de $\Gamma_{\alpha k, m}(\varepsilon)$ usando las relaciones de Kramers-Kroning [18]. Alternativamente, en el Capítulo II hemos visto un método, el cual puede ser numérico o analítico, que nos devuelve la auto-energía en la representación energía usando técnicas de decimación. Por otro lado, los elementos de la auto-energía avanzada se pueden obtener de la misma forma que hemos aplicado anteriormente para las funciones de Green:

$$W_{\Sigma^a} = W_{\Sigma^r}^\dagger.$$

Finalmente, los elementos de las auto-energías menores en la representación energía quedan:

$$W_{\Sigma_{\alpha l s}^<}(\varepsilon) = f_\alpha(\varepsilon) [W_{\Sigma_{\alpha l s}^r}(\varepsilon) - W_{\Sigma_{\alpha l s}^a}(\varepsilon)] = 2if_\alpha(\varepsilon)\Gamma_{\alpha l s}(\varepsilon).$$

4.3 Observables

A continuación, estudiaremos la fuerza ejercida por el sistema aislado descrito por el Hamiltoniano de la Ec. (4.1) en la Sección 4.2. Además, estamos pensando que dicha fuerza está actuando en un sistema nanoscópico o mesoscópico, donde los grados de libertad mecánicos o nucleares \vec{X} serán considerados como variables clásicas. Por lo tanto, como hemos asumido que la dinámica de nuestro sistema nanoscópico es lenta con respecto a los electrones, podemos obtener una ecuación de movimiento de Langevin para cada componente X_ν [8, 142, 184]:

$$M_\nu \ddot{X}_\nu + \frac{\partial U}{\partial X_\nu} = \mathcal{F}_\nu + \xi_\nu \quad \nu \in \{1, \dots, M\}. \quad (4.21)$$

Estas ecuaciones se componen de un potencial clásico externo $U(\vec{X})$ que solamente depende de las variables mecánicas lentas, y una fuerza \mathcal{F}_ν debido a las FICs junto a la fuerza estocástica asociada ξ_ν para un sistema que compromete una masa M_ν .

Para finalizar, también describiremos las corrientes de partículas, corrientes de energía y corrientes de calor del mismo sistema a segundo orden.

4.3.1 Fuerza generalizada

Consideraremos el sistema abierto descrito por la Ec. (4.1), donde el sistema aislado está descrito por la Ec. (4.2) y es el único que contiene la dependencia implícita del tiempo vía las variables mecánicas $\vec{X}(t)$. Luego, la fuerza está dada por [142, 179, 180]:

$$\mathcal{F}_\nu = \left\langle -\frac{\partial \hat{H}}{\partial X_\nu} \right\rangle \quad \text{donde } \nu \in \{1, \dots, M\}, \quad (4.22)$$

por lo que:

$$\frac{\partial \hat{H}}{\partial X_\nu} = \sum_{l=1}^{N_s} \sum_{s=1}^{N_s} \frac{\partial h_{l, s}}{\partial X_\nu} d_l^\dagger d_s.$$

Introduciendo este resultado dentro de la Ec. (4.22), tengo que:

$$\mathcal{F}_\nu = i\hbar \sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N \frac{\partial h_{l, s}}{\partial X_\nu} \left(\frac{i}{\hbar} \langle d_l^\dagger d_s \rangle \right).$$

Utilizando la formulación de Schwinger-Keldysh para las FGNEs (ver Apéndice C.1), el Hamiltoniano del sistema tiene asociado una función de Green menor que, en una dada base con elementos (l, s) , $[\mathcal{G}^<(t, t')]_{l, s}$ describe la evolución el sistema desde el estado s al tiempo t' al estado l al tiempo t para el sistema fuera de

equilibrio, ver Ec. (4.6). Entonces, usando la expresión de la Ec. (4.15), la fuerza es:

$$\mathcal{F}_\nu = i\hbar \text{tr} \{ \Lambda_\nu \mathcal{G}^<(t, t) \}.$$

Como la transformada de Weyl-Wigner inversa de la función de Green menor para tiempos idénticos está dada por (ver Apéndice C.2):

$$\mathcal{G}^<(t, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_{\mathcal{G}^<}(T, \varepsilon) d\varepsilon,$$

se tiene que la fuerza se puede expresar de la forma:

$$\mathcal{F}_\nu = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \{ \Lambda_\nu(T) W_{\mathcal{G}^<}(T, \varepsilon) \} d\varepsilon. \quad (4.23)$$

Abordar esta expresión de forma directa no es fácil en el caso general, por lo que procederemos a aplicar una expansión adiabática a segundo orden. Entonces, utilizando la función de Green menor a segundo orden, dada por la Ec. (4.20), la fuerza queda:

$$\mathcal{F}_\nu \simeq F_\nu - \sum_{\nu'=1}^M \gamma_{\nu\nu'} \dot{X}_{\nu'} + \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu'=1}^M I_{\nu\mu\nu'} \dot{X}_\mu \dot{X}_{\nu'} + \sum_{\nu'=1}^M m_{\nu\nu'} \ddot{X}_{\nu'}. \quad (4.24)$$

Aquí F_ν es la fuerza adiabática y $\gamma_{\nu\nu'}$ el tensor de rozamiento, ambos dados por [142, 184]:

$$F_\nu = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \{ \Lambda_\nu G^< \} d\varepsilon$$

$$\gamma_{\nu\nu'} = \frac{\hbar}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \{ \Lambda_\nu \gamma_{\nu'}^< \} d\varepsilon.$$

El término $m_{\nu\nu'}$, que está asociado a la aceleración $\ddot{X}_{\nu'}$, puede interpretarse como una corrección a la masa M_ν en la ecuación de Langevin (Ec. (4.21)). Este término se expresa como:

$$m_{\nu\nu'} = \frac{\hbar^2}{8\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \{ \Lambda_\nu \Omega_{\nu'}^< \} d\varepsilon,$$

Trabajando algebraicamente sobre esta expresión⁶, el término de la corrección de la masa al momento lineal total se puede expresar de forma compacta como:

$$m_{\nu\nu'} = -\frac{\hbar^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \{ \text{tr} \{ \partial_\varepsilon G^< \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^r \Lambda_{\nu'} \} \} d\varepsilon.$$

Por último, el término $I_{\nu\mu\nu'}$ puede interpretarse como un término inercial que está asociado a fuerzas de colores y centrípetas y está dado por:

$$I_{\nu\mu\nu'} = \frac{\hbar^2}{8\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \{ \Lambda_\nu \Upsilon_{\mu\nu'}^< \} d\varepsilon.$$

Definiendo el tensor $\omega_{\nu\mu\nu'}$:

$$\omega_{\nu\mu\nu'} = \frac{1}{2} (I_{\nu\mu\nu'} + I_{\nu\nu'\mu}),$$

⁶ Para alcanzar esta expresión debemos aplicar integración por partes reiteradas veces y el hecho de que la función de Green es de soporte compacto.

se encuentra que:

$$\omega_{\nu\mu\nu'} = \text{Re} \{ I_{\nu\mu\nu'} \},$$

y satisface la relación de simetría:

$$\omega_{\nu\mu\nu'} = \omega_{\nu\nu'\mu}.$$

lo que lo convierte en un tensor simétrico en los índices μ y ν' . Por lo tanto, esta contribución a la fuerza se puede reescribir como:

$$\sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu'=1}^M I_{\nu\mu\nu'} \dot{X}_\mu \dot{X}_{\nu'} = \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu'=1}^M \omega_{\nu\mu\nu'} \dot{X}_\mu \dot{X}_{\nu'},$$

por lo que el tensor $\omega_{\nu\mu\nu'}$ expresa la corrección a segundo orden mediante un tensor simétrico. Este tensor simétrico se puede seguir trabajando algebraicamente, hasta llegar a:

$$\omega_{\nu\mu\nu'} = -\frac{\hbar^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \{ \text{tr} \{ \Lambda_\nu (2\partial_\varepsilon G^r K_{\mu\nu'}^r \partial_\varepsilon G^< + \partial_\varepsilon G^r \Lambda_\mu G^< \Lambda_{\nu'} \partial_\varepsilon G^a) \} \} d\varepsilon.$$

Obtenidos todos los términos a segundo orden de la expansión adiabática, la ecuación de Langevin, Ec. (4.21), se puede finalmente escribir como:

$$(M_\nu - m_{\nu\nu}) \ddot{X}_\nu + \frac{\partial U}{\partial X_\nu} = F_\nu - \sum_{\nu'=1}^M \gamma_{\nu\nu'} \dot{X}_{\nu'} + \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu'=1}^M \omega_{\nu\mu\nu'} \dot{X}_\mu \dot{X}_{\nu'} + \sum_{\nu \neq \nu'=1}^M m_{\nu\nu'} \ddot{X}_{\nu'} + \xi_\nu \quad \nu \in \{1, \dots, M\},$$

donde la misma se ha escrito de manera que quede explícita la corrección a la masa, aunque también se podría haber escrito de manera compacta como:

$$(M - m) \ddot{X} = F - \gamma \dot{X} + \dot{X}^T \omega \dot{X} + \xi.$$

4.3.2 Fuerza estocástica en sistemas no interactuantes

En la Ec. (4.21), se introdujo el término ξ_ν , el cual representa la fuerza estocástica o *ruido* y está dado por las fluctuaciones simetrizadas térmicas y de no-equilibrio del operador fuerza, $\sum_{l=1}^{\Sigma} \sum_{s=1}^{\Sigma} (-\partial_\nu h_{l,s}) d_l^\dagger d_s$.⁷

La suposición más frecuente sobre ξ_ν es que sigue una distribución normal centrada en cero, $\langle \xi_\nu \rangle = 0$. En cuanto a las posibles correlaciones del ruido, se suele suponer a este descorrelacionado a tiempos distintos. Esto es consistente con la aproximación adiabática, donde las escalas temporales electrónicas (origen del ruido estocástico de las FICs) son mucho más rápidas que las escalas involucradas con la dinámica clásica de X_ν . Un ruido de este tipo tiene un espectro constante de frecuencias, y recibe el nombre de *ruido blanco*. Su función de correlación, local en el tiempo, usualmente es expresada de la forma:

$$\langle \xi_\mu(t) \xi_\nu(t') \rangle = D_{\mu\nu}(t) \delta(t - t'),$$

donde el parámetro $D_{\mu\nu}$ representa la varianza del ruido.

Utilizando el valor de expectación de la fuerza generalizada, Ec. (4.23), y puesto que estamos tratando con electrones no interactuantes, las fluctuaciones de las FICs se pueden expresar en términos de funciones de Green de una sola partícula utilizando el teorema de Wick. Entonces, se satisface:

$$\langle \mathcal{F}_\mu(t) \mathcal{F}_\nu(t') \rangle - \langle \mathcal{F}_\mu(t) \rangle \langle \mathcal{F}_\nu(t') \rangle = \hbar^2 \text{tr} \{ \Lambda_\nu \mathcal{G}^<(t', t) \Lambda_\mu \mathcal{G}^>(t, t') \},$$

y las fluctuaciones simetrizadas se puede expresar de la forma (ver Apéndice C.5):

$$\langle \xi_\mu(t) \xi_\nu(t') \rangle = \hbar^2 \text{tr} \{ \Lambda_\nu \mathcal{G}^<(t', t) \Lambda_\mu \mathcal{G}^>(t, t') \}_s,$$

⁷ En principio las fuerzas estocásticas pueden tener diversos orígenes. Sin embargo, en nuestro caso nos limitaremos a las fuerzas estocásticas de origen cuántico únicamente.

donde hemos usado la notación:

$$\{A_{\nu\mu}\}_s = \frac{A_{\nu\mu} + A_{\mu\nu}}{2}.$$

Nótese que las correlaciones de las fuerzas estocásticas están dadas a diferentes tiempos y para diferentes coordenadas. Sin embargo, es de interés calcular las correlaciones locales en el tiempo. Por lo que, considerando solo estas correlaciones, la varianza $D_{\mu\nu}$ de la fuerza, expandida adiabáticamente a primer orden⁸, se expresa de forma compacta como (consultar Apéndice C.5):

$$D_{\mu\nu}(T) \simeq D_{\mu\nu}^{(0)}(T) + \sum_{\lambda=1}^M D_{\mu\nu\lambda}^{(1)}(T) \dot{X}_\lambda,$$

donde:

$$D_{\mu\nu}^{(0)}(T) = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \{ \Lambda_\mu G^< \Lambda_\nu G^> \}_s d\varepsilon$$

$$D_{\mu\nu\lambda}^{(1)}(T) = -\frac{\hbar^2}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \left\{ \text{tr} \{ \Theta_{\mu\nu\lambda}^r \}_s \right\} d\varepsilon,$$

siendo:

$$\Theta_{\mu\nu\lambda}^r(T, \varepsilon) = \Lambda_\mu G^< \partial_\varepsilon K_{\nu\lambda}^r G^> - \Lambda_\mu G^< K_{\nu\lambda}^r \partial_\varepsilon G^> + \partial_\varepsilon K_{\mu\lambda}^r G^< \Lambda_\nu G^> - K_{\mu\lambda}^r \partial_\varepsilon G^< \Lambda_\nu G^>.$$

Aquí se utilizó la definición de los términos auxiliares $K_{\nu\lambda}^r$ dada por la Ec. (4.17). Además, se ha introducido el cambio de coordenadas de Wigner, Ecs. (4.12) y (4.13), y la transformada de Weyl-Wigner (ver Apéndice C.5).

4.3.3 Corriente de partículas

La corriente de partículas por el reservorio α está dada por el valor de expectación de la variación de partículas del reservorio con respecto al tiempo [18, 102]:

$$I_\alpha(t) = -e \langle \dot{N}_\alpha(t) \rangle,$$

luego, mediante el teorema de Ehrenfest, tenemos que:

$$I_\alpha(t) = i \frac{e}{\hbar} \langle [\hat{N}_\alpha, \hat{H}] \rangle. \quad (4.25)$$

Para calcular el conmutador de arriba, utilizaremos el operador número del reservorio α definido como:

$$\hat{N}_\alpha = \sum_{k=1}^{\infty} c_{\alpha k}^\dagger c_{\alpha k},$$

el Hamiltoniano total descrito por la Ec. (4.1) y las relaciones de anticonmutación de los operadores creación y aniquilación, Ecs. (4.5), conduciendo al resultado:

$$[\hat{N}_\alpha, \hat{H}] = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ V_{\alpha k, l} c_{\alpha k}^\dagger d_l - V_{l, \alpha k} d_l^\dagger c_{\alpha k} \right\},$$

por lo que la corriente de partículas por el reservorio α resulta:

$$I_\alpha(t) = e \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ V_{\alpha k, l} \frac{i}{\hbar} \langle c_{\alpha k}^\dagger d_l \rangle - V_{l, \alpha k} \frac{i}{\hbar} \langle d_l^\dagger c_{\alpha k} \rangle \right\}.$$

Utilizando la Ec.(4.7) de la función de Green menor que interacciones el sistema con el reservorio a igual

⁸ Como la expansión adiabática de la fuerza realizada es a segundo orden, por el teorema de fluctuación detallado, se debe tener en cuenta en la varianza términos hasta primer orden en la expansión, ver Ref. [185].

tiempo, podemos obtener:

$$\left[\mathcal{G}_{l,\alpha k}^<(t, t) \right]^* = -\frac{i}{\hbar} \left\langle d_l^\dagger(t) c_{\alpha k}(t) \right\rangle. \quad (4.26)$$

Entonces, usando estas expresiones, la corriente en el reservorio α queda de la forma:

$$I_\alpha(t) = 2e \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \text{Re} \left\{ V_{\alpha k, l} \mathcal{G}_{l,\alpha k}^<(t, t) \right\}. \quad (4.27)$$

Ahora, utilizaremos la técnica de Keldysh, donde consideraremos la función de Green para diferentes tiempos del contorno ordenado, ver Apéndice C.1:

$$\mathcal{G}_{l,\alpha k}(\tau, \tau') = -i \left\langle T_c \left\{ d_l(\tau) c_{\alpha k}^\dagger(\tau') \right\} \right\rangle,$$

entonces, se puede obtener el resultado [102]:

$$\mathcal{G}_{l,\alpha k}(\tau, \tau') = \sum_{s=1}^{\infty} \oint_C \mathcal{G}_{l,s}(\tau, \tau_1) V_{s,\alpha k} \mathcal{G}_{\alpha k}(\tau_1, \tau') d\tau_1,$$

donde:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{l,s}(\tau, \tau_1) &= -i \left\langle T_c \left\{ d_l(\tau) d_s^\dagger(\tau_1) \right\} \right\rangle \\ \mathcal{G}_{\alpha k}(\tau_1, \tau') &= -i \left\langle T_c \left\{ c_{\alpha k}(\tau_1) c_{\alpha k}^\dagger(\tau') \right\} \right\rangle, \end{aligned}$$

siendo C es el contorno de integración. Luego, utilizando el teorema de continuación analítica de Langreth [102, 181], la integral anterior se escribe de la forma:

$$\mathcal{G}_{l,\alpha k}^<(t, t') = \sum_{s=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \mathcal{G}_{l,s}^r(t, t_1) V_{s,\alpha k} g_{\alpha k}^<(t_1, t') + \mathcal{G}_{l,s}^<(t, t_1) V_{s,\alpha k} g_{\alpha k}^a(t_1, t') \right\} dt_1. \quad (4.28)$$

Para tiempos idénticos, tenemos que:

$$\mathcal{G}_{l,\alpha k}^<(t, t) = \sum_{s=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \mathcal{G}_{l,s}^r(t, t_1) V_{s,\alpha k} g_{\alpha k}^<(t_1, t) + \mathcal{G}_{l,s}^<(t, t_1) V_{s,\alpha k} g_{\alpha k}^a(t_1, t) \right\} dt_1. \quad (4.29)$$

Introduciendo este resultado dentro de la Ec. (4.27):

$$I_\alpha(t) = 2e \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{k=1}^{\infty} \text{Re} \left\{ \sum_{s=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \mathcal{G}_{l,s}^r(t, t_1) V_{s,\alpha k} g_{\alpha k}^<(t_1, t) V_{\alpha k, l} + \mathcal{G}_{l,s}^<(t, t_1) V_{s,\alpha k} g_{\alpha k}^a(t_1, t) V_{\alpha k, l} \right\} dt_1 \right\}.$$

Recordemos que los elementos de la auto-energía retardada $\Sigma_{\alpha sl}^r(t_1, t)$, que caracterizan el tuneo entre el sistema aislado y los reservorios, está dada por la Ec. (4.8), y que los elementos de la auto-energía avanzada $\Sigma_{\alpha sl}^a(t_1, t)$ se puede obtener usando la Ec. (4.9). Por otro lado, los elementos de la auto-energía menor $\Sigma_{\alpha sm}^<(t_1, t)$ está determinada por la Ec. (4.10). Entonces, podemos escribir las sumatorias de la Ec. (4.28) como trazas:

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \mathcal{G}_{l,s}^r(t, t_1) \Sigma_{\alpha s, l}^<(t_1, t) &= \text{tr} \left\{ \mathcal{G}^r(t, t_1) \Sigma_\alpha^<(t_1, t) \right\} \\ \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \mathcal{G}_{l,s}^<(t, t_1) \Sigma_{\alpha s, l}^a(t_1, t) &= \text{tr} \left\{ \mathcal{G}^<(t, t_1) \Sigma_\alpha^a(t_1, t) \right\}, \end{aligned}$$

Por consiguiente, la corriente de partículas resulta en la expresión compacta:

$$I_\alpha(t) = 2e \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \mathcal{G}^r(t, t_1) \Sigma_\alpha^<(t_1, t) + \mathcal{G}^<(t, t_1) \Sigma_\alpha^a(t_1, t) \right\} \right\} dt_1. \quad (4.30)$$

En esta última expresión las integrales están dadas en el tiempo. Luego, tomando el cambio de coordenadas temporales de Wigner, Ecs. (4.12) y (4.13), y aplicando la transformada de Weyl-Wigner junto al producto de Moyal (ver Apéndice C.6), la corriente de partículas se expresa⁹:

$$I_\alpha(T) = 2\frac{e}{\hbar} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i\hbar}{2}\right)^N \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \partial_T^N W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^N W_{\Sigma_\alpha^<}(\varepsilon) + \partial_T^N W_{G^<}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^N W_{\Sigma_\alpha^a}(\varepsilon) \right\} \right\} d\varepsilon.$$

Si bien esta expresión es exacta, nuevamente se presenta una ecuación compleja difícil de abordar. Por lo que procederemos introducir las funciones de Green expandidas a segundo orden de manera tal que la expansión adiabática de la corriente de partículas sea a segundo orden. Finalmente, el resultando es una corriente $I_\alpha(T)$ sobre el reservorio α , que a segundo orden dada por:

$$I_\alpha(T) \simeq I_\alpha^{(0)}(T) + I_\alpha^{(1)}(T) + I_\alpha^{(1,1)}(T) + I_\alpha^{(2)}(T), \quad (4.31)$$

en esta expresión podemos identificar los términos:

$$I_\alpha^{(0)}(T) = 2\frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + G^< W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} \right\} d\varepsilon \quad (4.32)$$

$$I_\alpha^{(1)}(T) = \frac{e}{\pi} \sum_{\nu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ i \text{tr} \left\{ \partial_\varepsilon G^r \Lambda_\nu (G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + G^< W_{\Sigma_\alpha^a}) + \partial_\varepsilon G^< \Lambda_\nu G^a W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} \right\} d\varepsilon \dot{X}_\nu \quad (4.33)$$

$$I_\alpha^{(2)}(T) = -\frac{e\hbar}{2\pi} \sum_{\nu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \partial_\varepsilon^2 G^r \Lambda_\nu (G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + G^< W_{\Sigma_\alpha^a}) + \partial_\varepsilon^2 G^< \Lambda_\nu G^a W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} \right\} d\varepsilon \ddot{X}_\nu \quad (4.34)$$

$$I_\alpha^{(1,1)}(T) = -\frac{e\hbar}{\pi} \sum_{\nu=1}^M \sum_{\mu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \Psi_{\mu\nu}(T, \varepsilon) (G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + G^< W_{\Sigma_\alpha^a}) + \Theta_{\mu\nu}(T, \varepsilon) G^a W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} \right\} d\varepsilon \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu, \quad (4.35)$$

donde, usando las definiciones de $K_{\mu\nu}^r$ y $K_{\mu\nu}^a$ dadas por las Ecs. (4.17) y (4.19) respectivamente, se tiene que:

$$\Theta_{\mu\nu}(T, \varepsilon) = \partial_\varepsilon (\partial_\varepsilon G^r \Lambda_\mu G^< \Lambda_\nu + \partial_\varepsilon G^< K_{\mu\nu}^a) \quad (4.36)$$

$$\Psi_{\mu\nu}(T, \varepsilon) = \partial_\varepsilon (\partial_\varepsilon G^r K_{\mu\nu}^r). \quad (4.37)$$

El término $I_\alpha^{(0)}(T)$ de la Ec. (4.31) es la corriente adiabática de partículas, la cual, después de algunos pasos algebraicos, conduce a la fórmula de Landauer [186], mientras que el término $I_\alpha^{(1)}(T)$ es la primera corrección a la corriente adiabática y es el primer término capaz de describir el bombeo cuántico [107]. La expresión obtenida de esta última también coincide con resultados previos, ver referencias [142, 184]. Los términos nuevos son $I_\alpha^{(1,1)}(T)$ y $I_\alpha^{(2)}(T)$, los cuales contienen las correcciones a segundo orden de la corriente adiabática. Estas últimas expresiones coinciden con los únicos resultados encontrados en bibliografía capaces de ser comparados [179, 180]. Aunque de nuevo se aclara que en esos trabajos solo se estudió el caso de sistemas de un solo sitio, donde H_S y G^r son solo números, lo cual simplifica enormemente las expresiones.

4.3.4 Corriente de energía

La corriente de energía por el reservorio α está dada por el valor de expectación de la variación temporal del Hamiltoniano del reservorio, dado por la Ec. (4.3), es:

$$E_\alpha(t) = \left\langle \dot{H}_\alpha(t) \right\rangle.$$

Luego, usando el teorema de Ehrenfest, la corriente de energía se reescribe como:

$$E_\alpha(t) = -\frac{i}{\hbar} \left\langle \left[\hat{H}_\alpha, \hat{H} \right] \right\rangle.$$

donde, debemos recordar, el Hamiltoniano del sistema total \hat{H} está dado por la Ec. (4.1). En este momento debemos implementar un proceso similar al realizado en la Sección 4.3.3 para las corrientes de partículas. Para ello, tenemos que hacer uso de las definiciones dadas en las Ecs. (4.2), (4.3) y (4.4) junto a las relaciones de

⁹ Luego de aplicar la transformación de Wigner, se tiene que el tiempo t es en realidad el tiempo lento T .

anticomutación dadas en las Ecs. (4.5), se llega, después de algunos pasos algebraicos, a la expresión:

$$E_\alpha(t) = -\frac{1}{\hbar} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ \epsilon_{\alpha k} V_{\beta k, l} \frac{i}{\hbar} \langle c_{\alpha k}^\dagger d_l \rangle - \epsilon_{\alpha k} V_{l, \alpha k} \frac{i}{\hbar} \langle d_l^\dagger c_{\alpha k} \rangle \right\}.$$

Luego, usando la definición del elemento de matriz de la función de Green menor, dada por la Ec. (4.7), en conjunto a la relación de su conjugado y suponiendo que las energías $\epsilon_{\alpha k} \in \mathbb{R}$, se tiene que:

$$E_\alpha(t) = -2 \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \operatorname{Re} \left\{ \epsilon_{\alpha k} V_{\alpha k, l} \mathcal{G}_{l, \alpha k}^<(t, t) \right\}. \quad (4.38)$$

En la Sección 4.3.3 se ha encontrado, aplicando teorema de continuación analítica de Langreth [102, 181], una expresión útil del elemento de la función de green menor que es independiente del observable, la misma está detallada en la Ec. (4.29). Introduciendo este resultado dentro de la Ec. (4.38) de la corriente de energía queda:

$$E_\alpha(t) = -2 \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \operatorname{Re} \left\{ \int (\mathcal{G}_{ls}^r(t, t_1) g_{\alpha sl}^<(t_1, t) + \mathcal{G}_{ls}^<(t, t_1) g_{\alpha sl}^a(t_1, t)) dt_1 \right\}, \quad (4.39)$$

donde hemos definido:

$$g_{\alpha s, l}^<(t_1, t) = \sum_{k=1}^{\infty} V_{s, \alpha k} (\epsilon_{\alpha k} g_{\alpha k}^<(t_1, t)) V_{\alpha k, l} \quad (4.40)$$

$$g_{\alpha s, l}^a(t_1, t) = \sum_{k=1}^{\infty} V_{s, \alpha k} (\epsilon_{\alpha k} g_{\alpha k}^a(t_1, t)) V_{\alpha k, l}. \quad (4.41)$$

Como los propagadores son funciones de Green, deben satisfacer las ecuaciones:

$$\begin{aligned} \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \epsilon_{\alpha k} \right) g_{\alpha k}^<(t_1, t) &= 0 \\ \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} - \epsilon_{\alpha k} \right) g_{\alpha k}^a(t_1, t) &= \delta(t_1 - t), \end{aligned}$$

entonces:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial g_{\alpha k}^<(t_1, t)}{\partial t_1} &= \epsilon_{\alpha k} g_{\alpha k}^<(t_1, t) \\ i\hbar \frac{\partial g_{\alpha k}^a(t_1, t)}{\partial t_1} - \delta(t_1 - t) &= \epsilon_{\alpha k} g_{\alpha k}^a(t_1, t), \end{aligned}$$

reemplazando estos resultados en las Ecs. (4.40) y (4.41), se obtiene:

$$g_{\alpha sl}^<(t_1, t) = i\hbar \sum_{k=1}^{\infty} V_{s, \alpha k} \frac{\partial g_{\alpha k}^<(t_1, t)}{\partial t_1} V_{\alpha k, l} \quad (4.42)$$

$$g_{\alpha sl}^a(t_1, t) = i\hbar \sum_{k=1}^{\infty} V_{s, \alpha k} \frac{\partial g_{\alpha k}^a(t_1, t)}{\partial t_1} V_{\alpha k, l} - \sum_{k=1}^{\infty} V_{s, \alpha k} \delta(t_1 - t) V_{\alpha k, l}. \quad (4.43)$$

Por otro lado, supondremos que se cumple:

$$\frac{\partial}{\partial t_1} (V_{s, \alpha k} V_{\alpha k, l}) = 0. \quad (4.44)$$

Nótese que este resultado no significa necesariamente que los acoples $V_{s, \alpha k}$ y $V_{\alpha k, l}$ sean independientes del tiempo, pues pueden tener la forma $V_{\beta km} = V_{\beta km}^{(0)} e^{if(t)}$. Luego, usando las definiciones de las auto-energías menor y avanzada de las Ecs. (4.9) y (4.10) respectivamente, y la condición de la Ec. (4.44), se puede demostrar

que:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t_1} \left(\Sigma_{\alpha s, l}^<(t_1, t) \right) &= \sum_{k=1}^{\infty} V_{s, \alpha k} \frac{\partial}{\partial t_1} \left(g_{\alpha k}^<(t_1, t) \right) V_{\alpha k, l} \\ \frac{\partial}{\partial t_1} \left(\Sigma_{\alpha s, l}^a(t_1, t) \right) &= \sum_{k=1}^{\infty} V_{s, \alpha k} \frac{\partial}{\partial t_1} \left(g_{\alpha k}^a(t_1, t) \right) V_{\alpha k, l}.\end{aligned}$$

Después de todo lo mencionado, usando estas últimas ecuaciones y las Ecs. (4.42) y (4.43), la corriente de energía de la Ec. (4.39) se reescribe de la forma:

$$\begin{aligned}E_{\alpha}(t) &= -2\text{Re} \left\{ i\hbar \int \left(\sum_{l=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \mathcal{G}_{l, s}^r(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} \left(\Sigma_{\alpha s, l}^<(t_1, t) \right) + \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \mathcal{G}_{l, s}^<(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} \left(\Sigma_{\alpha s, l}^a(t_1, t) \right) \right) dt_1 \right\} \\ &+ 2 \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \text{Re} \left\{ \int \mathcal{G}_{l, s}^<(t, t_1) \sum_{k=1}^{\infty} V_{s, \alpha k} \delta(t_1 - t) V_{\alpha k, l} dt_1 \right\}.\end{aligned}$$

Veamos que estas sumatorias se puede escribir como trazas de los operadores, es decir:

$$\sum_{l=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \mathcal{G}_{l, s}^r(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} \left(\Sigma_{\alpha s, l}^<(t_1, t) \right) = \text{tr} \left\{ \mathcal{G}^r(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} \left(\Sigma_{\alpha}^<(t_1, t) \right) \right\} \quad (4.45)$$

$$\sum_{l=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \mathcal{G}_{l, s}^<(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} \left(\Sigma_{\alpha s, l}^a(t_1, t) \right) = \text{tr} \left\{ \mathcal{G}^<(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} \left(\Sigma_{\alpha}^a(t_1, t) \right) \right\}, \quad (4.46)$$

por lo que la corriente de energía queda determinada por los operadores, mientras que el último término es nulo (ver Apéndice C.7):

$$E_{\alpha}(t) = -2\text{Re} \left\{ i\hbar \int \text{tr} \left\{ \mathcal{G}^r(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} \left(\Sigma_{\alpha}^<(t_1, t) \right) + \mathcal{G}^<(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} \left(\Sigma_{\alpha}^a(t_1, t) \right) \right\} dt_1 \right\}. \quad (4.47)$$

Tal como se viene trabajando, aplicaremos el cambio de coordenada de Wigner para luego introducir la transformada de Weyl-Wigner y el producto de Moyal, lo que da como resultado (ver Apéndice C.7):

$$\begin{aligned}E_{\alpha}(T) &= \frac{2}{h} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \text{Re} \left\{ \left(-\frac{i\hbar}{2} \right)^N \text{tr} \left\{ \partial_T^N W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) \partial_{\varepsilon}^N W_{\Sigma_{\alpha}^<}(\varepsilon) + \partial_T^N W_{\mathcal{G}^<}(T, \varepsilon) \partial_{\varepsilon}^N W_{\Sigma_{\alpha}^a}(\varepsilon) \right\} \right\} d\varepsilon \\ &+ \frac{2}{h} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ \left(-\frac{i\hbar}{2} \right)^{N+1} \text{tr} \left\{ \partial_T^{N+1} W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) \partial_{\varepsilon}^N W_{\Sigma_{\alpha}^<}(\varepsilon) + \partial_T^{N+1} W_{\mathcal{G}^<}(T, \varepsilon) \partial_{\varepsilon}^N W_{\Sigma_{\alpha}^a}(\varepsilon) \right\} \right\} d\varepsilon.\end{aligned}$$

Nuevamente, como en las expansiones en series infinitas que hemos dado para los casos anteriores, esta expresión para la corriente de energía es exacta, pero difícil de resolver, por lo que introduciremos los operadores de Green a segundo orden calculados en la Sección C.3. Haciendo uso del hecho que los reservorios no dependen del tiempo y que los operadores son de soporte compacto, después de mucha álgebra, se llega a:

$$E_{\alpha}(T) \simeq E_{\alpha}^{(0)}(T) + E_{\alpha}^{(1)}(T) + E_{\alpha}^{(1,1)}(T) + E_{\alpha}^{(2)}(T),$$

donde podemos identificar las diferentes contribuciones de las corrientes de energía:

$$E_\alpha^{(0)}(T) = 2\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + G^< W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} \right\} d\varepsilon \quad (4.48)$$

$$E_\alpha^{(1)}(T) = \frac{1}{\pi} \sum_{\nu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \text{Re} \left\{ i \text{tr} \left\{ \partial_\varepsilon G^r \Lambda_\nu \left(G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + G^< W_{\Sigma_\alpha^a} \right) + \partial_\varepsilon G^< \Lambda_\nu G^a W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} \right\} d\varepsilon \dot{X}_\nu \quad (4.49)$$

$$E_\alpha^{(2)}(T) = -\frac{\hbar}{2\pi} \sum_{\nu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \partial_\varepsilon^2 G^r \Lambda_\nu \left(G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + G^< W_{\Sigma_\alpha^a} \right) + \partial_\varepsilon^2 G^< \Lambda_\nu G^a W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} \right\} d\varepsilon \ddot{X}_\nu \quad (4.50)$$

$$E_\alpha^{(1,1)}(T) = -\frac{\hbar}{\pi} \sum_{\nu=1}^M \sum_{\mu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \Psi_{\mu\nu}(T, \varepsilon) \left(G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + G^< W_{\Sigma_\alpha^a} \right) + \Theta_{\mu\nu}(T, \varepsilon) G^a W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} \right\} d\varepsilon \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu, \quad (4.51)$$

donde los operadores $\Theta_{\mu\nu}(T, \varepsilon)$ y $\Psi_{\mu\nu}(T, \varepsilon)$ son los dados por las Ecs. (4.36) y (4.37) respectivamente. Análogamente, a las corrientes de partículas, el término $E_\alpha^{(0)}(T)$ es la corriente adiabática de energía, que se puede reescribir como la fórmula de Landauer para la corriente de energía. El término $E_\alpha^{(1)}(T)$ es la primera corrección adiabática de la corriente de energía y da cuenta del bombeo de energía a primer orden. Por último, los términos nuevos son $E_\alpha^{(2)}(T)$ y $E_\alpha^{(1,1)}(T)$, los cuales corresponden a las correcciones a segundo orden. El primero de ellos contiene las derivadas segundas de las variables mecánicas, mientras que el segundo solo tiene las derivadas primeras pero con términos cuadráticos.

Nótese que todos los núcleos¹⁰ de las corrientes de calor, para cada uno de los órdenes, son idénticos a los núcleos de las corrientes de partículas multiplicados por la energía, tal y como muestra la bibliografía previa con expresiones hasta primer orden [167]. Lograr expresar cada uno de estos términos con estas formas analíticas es relativamente fácil para los términos adiabático y su primera corrección. Sin embargo, estas expresiones no son triviales para los términos de segundo orden.

4.3.5 Corriente de calor

El último observable que consideraremos es la corriente de calor que circula por el reservorio α , para la cual, se propone el operador [111]:

$$\frac{d\hat{Q}_\alpha}{dt} = \frac{d\hat{H}_\alpha}{dt} + \mu_\alpha \frac{d\hat{N}_\alpha}{dt},$$

por lo que el valor de expectación para la corriente de calor es:

$$J_\alpha(t) = \left\langle \frac{d\hat{Q}_\alpha(t)}{dt} \right\rangle = \left\langle \frac{d\hat{H}_\alpha}{dt} \right\rangle + \mu_\alpha \left\langle \frac{d\hat{N}_\alpha}{dt} \right\rangle = E_\alpha(t) - \frac{\mu_\alpha}{e} I_\alpha(t).$$

Esto significa que la corriente de calor se presenta como una combinación lineal de la corriente de energía y la corriente de partículas, dadas por las Ecs. (4.47) y (4.30) respectivamente. Usando estos resultados, la corriente de calor se puede reescribir como:

$$J_\alpha(t) = -2\text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \int \left[\mathcal{G}^r(t, t_1) \left(\hat{S}_\alpha \Sigma_\alpha^<(t_1, t) \right) + \mathcal{G}^<(t, t_1) \left(\hat{S}_\alpha \Sigma_\alpha^a(t_1, t) \right) \right] dt_1 \right\} \right\},$$

donde, para simplificar la notación, hemos introducido el operador:

$$\hat{S}_\alpha = i\hbar \frac{\partial}{\partial t_1} + \mu_\alpha.$$

Para este observable, aplicaremos directamente la expansión adiabática a segundo orden usando los resultados encontrados previamente, es decir, necesitaremos de las Ecs. (4.32), (4.33), (4.34), (4.35), (4.48), (4.49), (4.50) y (4.51). Entonces, la corriente de calor a segundo orden se expresa de la forma:

$$J_\alpha(t) \simeq J_\alpha^{(0)}(t) + J_\alpha^{(1)}(t) + J_\alpha^{(1,1)}(t) + J_\alpha^{(2)}(t),$$

¹⁰ Le llamamos núcleo a las expresiones que, al ser integradas en la energía, nos devuelven un dado observable.

donde podemos identificar los términos de las corrientes de calor:

$$J_\alpha^{(0)}(T) = 2\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_\alpha) \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + G^< W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} \right\} d\varepsilon \quad (4.52)$$

$$J_\alpha^{(1)}(T) = \frac{1}{\pi} \sum_{\nu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_\alpha) \text{Re} \left\{ i \text{tr} \left\{ \partial_\varepsilon G^r \Lambda_\nu (G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + G^< W_{\Sigma_\alpha^a}) + \partial_\varepsilon G^< \Lambda_\nu G^a W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} \right\} d\varepsilon \dot{X}_\nu \quad (4.53)$$

$$J_\alpha^{(2)}(T) = -\frac{\hbar}{2\pi} \sum_{\nu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_\alpha) \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \partial_\varepsilon^2 G^r \Lambda_\nu (G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + G^< W_{\Sigma_\alpha^a}) + \partial_\varepsilon^2 G^< \Lambda_\nu G^a W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} \right\} d\varepsilon \ddot{X}_\nu \quad (4.54)$$

$$J_\alpha^{(1,1)}(T) = -\frac{\hbar}{\pi} \sum_{\nu=1}^M \sum_{\mu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_\alpha) \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \Psi_{\mu\nu}(T, \varepsilon) (G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + G^< W_{\Sigma_\alpha^a}) + \Theta_{\mu\nu}(T, \varepsilon) G^a W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} \right\} d\varepsilon \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu, \quad (4.55)$$

nuevamente, los operadores $\Theta_{\mu\nu}(T, \varepsilon)$ y $\Psi_{\mu\nu}(T, \varepsilon)$ están dados por las Ecs. (4.36) y (4.37) respectivamente. Por lo que se mencionó para las corrientes de partículas y energía, el término $J_\alpha^{(0)}(T)$ es la corriente adiabática de calor, $J_\alpha^{(1)}(T)$ es la primera corrección adiabática de la corriente de calor y los términos nuevos, $J_\alpha^{(2)}(T)$ y $J_\alpha^{(1,1)}(T)$, representan las correcciones a segundo orden de la corriente de calor.

4.4 Modelo tight-binding de un nanopilar

El estudio teórico desarrollado en las secciones anteriores es aplicable a una extensa variedad de nanodispositivos, algunos de ellos son de diseños teóricos con el objetivo de poder realizarse en un futuro, mientras que otros ya tienen implementaciones experimentales. Entre estos últimos dispositivos se encuentra los nanopilares, los cuales actualmente tienen diferentes aplicaciones. El principio físico de funcionamiento de un nanopilar, en el contexto de transporte cuántico, se muestra en la Fig. 4.1-a. En esta imagen se ilustra como un cilindro de un material flexible capaz de mantener un movimiento oscilatorio entre los reservorios L y R . Debido al tamaño nanométrico del nanopilar, el mismo admite valores discretos de energía, por lo que podemos asociarlo con un punto cuántico. Por otro lado, los acoples del nanopilar con los reservorios dependerá del movimiento mecánico y su distancia con los reservorios. La razón mecánica del movimiento oscilatorio se debe a la torsión del material, el cual al ser apartado de su posición de equilibrio surge una fuerza de torsión del material que lo devuelve a su posición inicial, tal como se ilustra en la Fig. 4.1-b. En el caso de existir un desbalance de ocupación ente los reservorios, tal como sucede cuando existe una diferencia de potencial entre los terminales, la torsión del nanopilar y la carga del mismo genera una competencia entre la fuerza mecánica y la fuerza eléctrica, resultando en un movimiento oscilatorio. Finalmente, la coordinación de estos desplazamientos da como resultado un movimiento de cargas de la forma que se observa en la Fig. 4.1-a.

En lo que sigue, utilizaremos los resultados obtenidos en las subsecciones 4.3.3 y 4.3.4, aplicándolas al sistema de un solo nanopilar aislado, el cual también se ha implementado experimentalmente, cuyo principio de funcionamiento es análogo al discutido en el nanopilar doble [187]. El punto cuántico está montado sobre el nanopilar y conectado a dos contactos eléctricos. Como resultado, la posición con respecto a los reservorios manifiesta un movimiento oscilatorio.

Para estudiar la dinámica del nanopilar recurriremos al modelo mínimo de un punto cuántico, representado por el sistema tight-binding, detallado en la Sección 2.3.2. Recordemos que el mismo consiste en un sistema tight-binding conformado por un sitio con energía E_d , que modela el punto cuántico, el cual se encuentra conectado a dos cadenas semi-infinitas mediante los acoples V_L y V_R . Cada una de estas cadenas representa un reservorio del sistema. Aquí, las coordenadas $\{E_d, V_R, V_L\}$ deben depender de las variables mecánicas físicas, según se analizó en la Sección 3.3.4. A diferencia del modelo del doble nanopilar, la propuesta del modelo físico para el nanopilar simple es elegir a los acoples de la forma:

$$V_L = t_{max} e^{a \left(1 - \frac{\Delta x_L}{x_L}\right)}$$

$$V_R = t_{max} e^{a \left(1 - \frac{\Delta x_R}{x_R}\right)},$$

siendo t_{max} la amplitud máxima de acople, a una constante de decaimiento, x_L la distancia mínima entre el punto cuántico y el último sitio del reservorio L , y x_R la distancia mínima entre el punto cuántico y el último sitio del reservorio R . Las variaciones Δx_R y Δx_L son las distancias desplazadas por el punto cuántico y el último sitio de los reservorios, por lo que, si colocamos el sistema de coordenadas en el punto medio, usando la

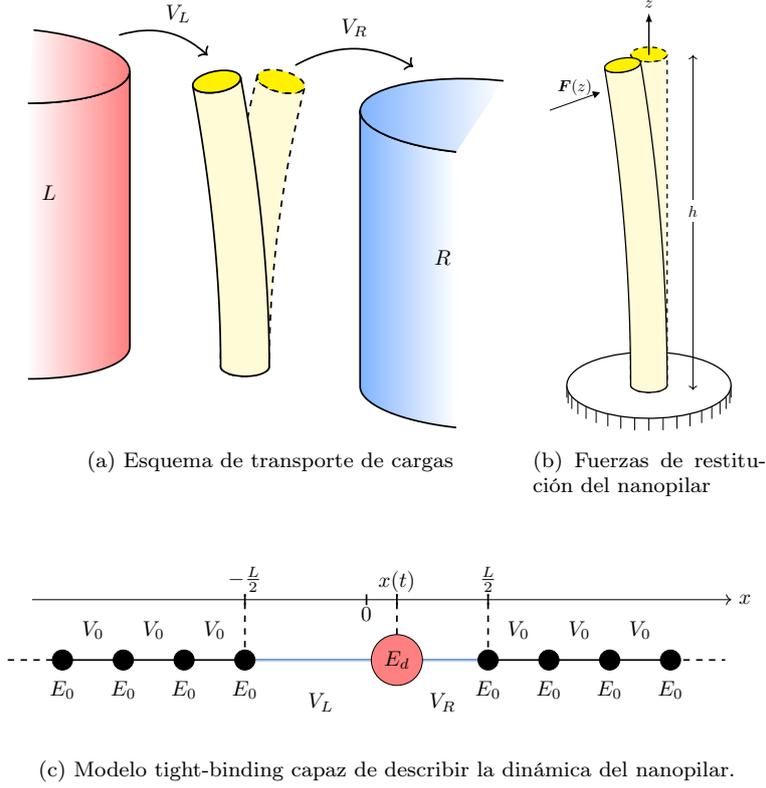


Figura 4.1

coordenada x , y suponemos que la distancia entre los sitios de los reservorios es L , se tiene que:

$$\Delta x_L = \frac{L}{2} + x,$$

$$\Delta x_R = \frac{L}{2} - x.$$

Por otro lado, supondremos que E_d es una constante de punto cuántico, la cual no necesariamente podemos controlar directamente, pero si podemos conocer su magnitud. En la Fig. 4.1-c se ilustra el esquema del modelo físico que deseamos calcular, donde se expone las distancias mencionadas junto al sistema de coordenadas y la cadena tight-binding, siendo E_0 la energía de los sitios de las cadenas y V_0 los correspondientes acoples entre los mismos. Como el nanopilar es en sí mismo un punto cuántico, el movimiento resultante del punto cuántico es periódico dentro del intervalo $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$.

En lo que sigue, supondremos que el movimiento del nanopilar está dado por la curva paramétrica:

$$x(t) = X_{max} \sin(\omega t),$$

por lo que las distancias mínimas quedan determinadas por:

$$x_L = \frac{L}{2} - X_{max},$$

$$x_R = \frac{L}{2} - X_{max}.$$

En lo que sigue, introduciremos este modelo físico para calcular las corrientes de partículas y corrientes de calor hasta el segundo orden, visualizando las diferentes contribuciones.

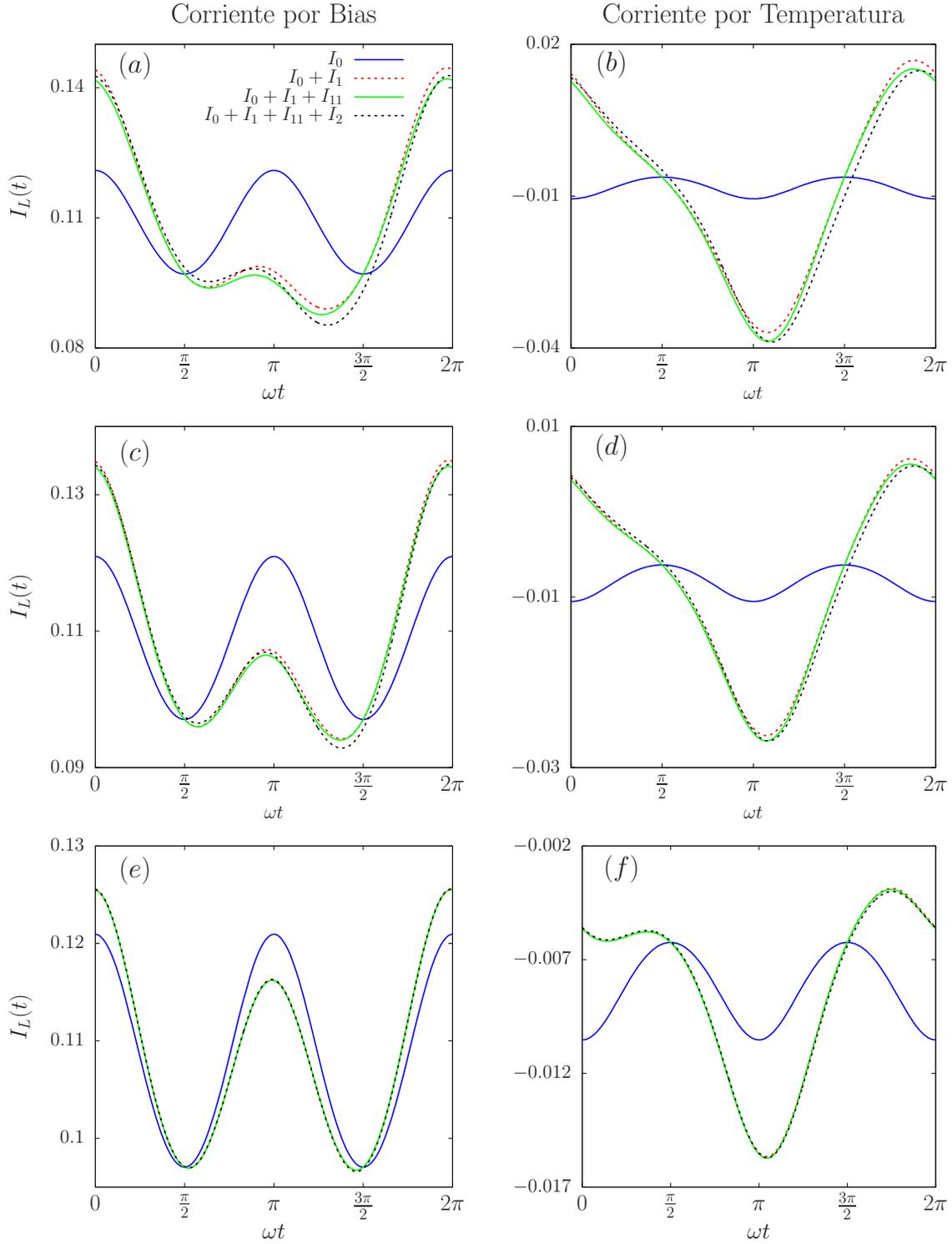


Figura 4.2: Corriente de partículas sobre el nanopilar, donde en todos los gráficos se expone las contribuciones de cada una de los términos y las correspondientes correcciones para los diferentes órdenes. La primera columna de figuras son las corrientes de partículas debido a un diferencial de potencial, para los cuales se tomó $\mu_L = 0,1$ y $\mu_R = -0,1$ usando una misma temperatura $k_B T_L = k_B T_R = 0,01$. Por otro lado, la segunda columna describe las corrientes de partículas debido a una diferencia de temperaturas, donde se escogieron los valores $k_B T_L = 0,1$ y $k_B T_R = 0,01$ y donde hemos utilizado el mismo potencial químico $\mu_L = \mu_R = 0$. Las frecuencias usadas son: (a) y (b) $\omega = 0,5$, (c) y (d) $\omega = 0,3$, y (e) y (f) $\omega = 0,1$.

4.4.1 Corrientes de partículas en el nanopilar

Para calcular la corriente de partículas en el reservorio L , la contribución adiabática está dada por la Ec. (4.32), mientras que, para la primera corrección, usaremos la Ec. (4.33), reescribiéndola como:

$$I_L^{(1)} = e \sum_{X_\nu \in \{V_L, V_R, E_d\}} \mathcal{I}_L^{(1,\nu)} \dot{X}_\nu,$$

donde:

$$\mathcal{I}_L^{(1,\nu)} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \left\{ \text{tr} \left\{ \Lambda_\nu \left[(G^r \Sigma_L^< + G^< \Sigma_L^a) \partial_\varepsilon G^r + G^a \Sigma_L^a \partial_\varepsilon G^< \right] \right\} \right\} d\varepsilon.$$

Las correcciones a segundo orden están dadas por las Ecs. (4.34) y (4.35), las cuales para nuestro modelo se reescriben de la forma:

$$I_L^{(2)} = e \sum_{X_\nu \in \{V_L, V_R, E_d\}} \mathcal{I}_L^{(2,\nu)} \ddot{X}_\nu$$

$$I_L^{(1,1)} = e \sum_{X_\mu \in \{V_L, V_R, E_d\}} \sum_{X_\nu \in \{V_L, V_R, E_d\}} \mathcal{I}_L^{(1,1,\mu\nu)} \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu$$

siendo:

$$\mathcal{I}_L^{(2,\nu)} = -\frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \Lambda_\nu \left[(G^r \Sigma_L^< + G^< \Sigma_L^a) \partial_\varepsilon^2 G^r + G^a \Sigma_L^a \partial_\varepsilon^2 G^< \right] \right\} \right\} d\varepsilon$$

$$\mathcal{I}_L^{(1,1,\mu\nu)} = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ (K_{\mu\nu}^r + K_{\nu\mu}^r) A + \partial_\varepsilon (\Lambda_\mu G^< \Lambda_\nu + \Lambda_\nu G^< \Lambda_\mu) B + (K_{\mu\nu}^a + K_{\nu\mu}^a) C \right\} \right\} d\varepsilon,$$

al que los términos A , B y C están determinados por:

$$A = \partial_\varepsilon (G^r \Sigma_L^< + G^< \Sigma_L^a) \partial_\varepsilon G^r \quad (4.56)$$

$$B = \partial_\varepsilon (G^a \Sigma_L^a) \partial_\varepsilon G^r \quad (4.57)$$

$$C = \partial_\varepsilon (G^a \Sigma_L^a) \partial_\varepsilon G^<. \quad (4.58)$$

Por lo tanto, las diferentes contribuciones de las corrientes para nuestro modelo son:

$$I_L^{(0)} = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} 4\text{tr} (\Gamma_L G^r \Gamma_R G^a) (f_L - f_R) d\varepsilon$$

$$I_L^{(1)} = e\omega A_{max} \left(-\mathcal{I}_L^{(1,V_L)} V_L + \mathcal{I}_L^{(1,V_R)} V_R \right) \cos(\omega t)$$

$$I_L^{(2)} = e\omega^2 \left[A_{max}^2 \left(\mathcal{I}_L^{(2,V_L)} V_L + \mathcal{I}_L^{(2,V_R)} V_R \right) \cos^2(\omega t) + A_{max} \left(\mathcal{I}_L^{(2,V_L)} V_L - \mathcal{I}_L^{(2,V_R)} V_R \right) \sin(\omega t) \right]$$

$$I_L^{(1,1)} = e\omega^2 A_{max}^2 \left[\mathcal{I}_L^{(1,1,V_L V_L)} (V_L)^2 + \mathcal{I}_L^{(1,1,V_R V_R)} (V_R)^2 + \mathcal{I}_L^{(1,1,V_R V_L)} 2V_L V_R \right] \cos^2(\omega t),$$

aquí hemos introducido el término:

$$A_{max} = \frac{aX_{max}}{\left(\frac{L}{2} - X_{max}\right)}. \quad (4.59)$$

En la Fig. 4.2 se ilustra el comportamiento de las correcciones para los diferentes órdenes, donde hemos tomado los valores:

$$\begin{aligned} t_{max} &= 0,75, & a &= 0,3, & E_d &= -0,5, \\ X_{max} &= 0,5, & L &= 2, & e &= h = 1. \end{aligned} \quad (4.60)$$

En todas las imágenes se observa que las correcciones de segundo orden son pequeñas frente a las de primer orden, y a medida que se disminuye ω , también se reducen las diferencias. También, como es esperable, las correcciones de segundo orden decaen más rápido que las de primer orden, al punto de ser imperceptibles para

muy pequeñas frecuencias. Finalmente, las figuras muestran que la contribución dominante a segundo orden está dada por la aceleración $I_L^{(2)}$.

4.4.2 Corrientes de calor en el nanopilar

De manera análoga al procedimiento previo de las corrientes de partículas, el cálculo de las corrientes de calor en el reservorio L está dado por cuatro contribuciones. El término adiabático está dada por la Ec. (4.52), mientras que la primera corrección se expresa por la Ec. (4.53), la cual reescribiremos como:

$$J_L^{(1)} = \sum_{X_\nu \in \{V_L, V_R, E_d\}} \mathcal{J}_L^{(1, \nu)} \dot{X}_\nu,$$

siendo:

$$\mathcal{J}_L^{(1, \nu)} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_L) \text{Im} \left\{ \text{tr} \left\{ A_\nu \left[(G^r \Sigma_L^< + G^< \Sigma_L^a) \partial_\varepsilon G^r + G^a \Sigma_L^a \partial_\varepsilon G^< \right] \right\} \right\} d\varepsilon.$$

Por otro lado, para las correcciones a segundo orden debemos utilizar las Ecs. (4.54) y (4.55), las cuales para nuestro modelo se reescriben de la forma:

$$\begin{aligned} J_L^{(2)} &= \sum_{X_\nu \in \{V_L, V_R, E_d\}} \mathcal{J}_L^{(2, \nu)} \ddot{X}_\nu \\ J_L^{(1, 1)} &= \sum_{X_\mu \in \{V_L, V_R, E_d\}} \sum_{X_\nu \in \{V_L, V_R, E_d\}} \mathcal{J}_L^{(1, 1, \mu\nu)} \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu, \end{aligned}$$

siendo:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_L^{(2, \nu)} &= -\frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_L) \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ A_\nu \left[(G^r \Sigma_L^< + G^< \Sigma_L^a) \partial_\varepsilon^2 G^r + G^a \Sigma_L^a \partial_\varepsilon^2 G^< \right] \right\} \right\} d\varepsilon \\ \mathcal{J}_L^{(1, 1, \mu\nu)} &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_L) \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ (K_{\mu\nu}^r + K_{\nu\mu}^r) A + (A_\mu G^< A_\nu + A_\nu G^< A_\mu) B + (K_{\mu\nu}^a + K_{\nu\mu}^a) C \right\} \right\} d\varepsilon, \end{aligned}$$

donde los términos A , B y C están determinados por las Ecs. (4.56), (4.57) y (4.58). Después de unos pasos algebraicos, las contribuciones de las corrientes para el modelo propuesto son:

$$\begin{aligned} J_L^{(0)} &= 4 \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_L) \text{tr} (\Gamma_L G^r \Gamma_R G^a) (f_L - f_R) d\varepsilon \\ J_L^{(1)} &= \omega A_{max} \left(-\mathcal{J}_L^{(1, V_L)} V_L + \mathcal{J}_L^{(1, V_R)} V_R \right) \cos(\omega t) \\ J_L^{(2)} &= \omega^2 A_{max} \left[A_{max} \left(\mathcal{J}_L^{(2, V_L)} V_L + \mathcal{J}_L^{(2, V_R)} V_R \right) \cos^2(\omega t) + \left(\mathcal{J}_L^{(2, V_L)} V_L - \mathcal{J}_L^{(2, V_R)} V_R \right) \sin(\omega t) \right] \\ J_L^{(1, 1)} &= \omega^2 A_{max}^2 \left[\mathcal{J}_L^{(1, 1, V_L V_L)} (V_L)^2 + \mathcal{J}_L^{(1, 1, V_R V_R)} (V_R)^2 + \mathcal{J}_L^{(1, 1, V_R V_L)} 2V_L V_R \right] \cos^2(\omega t), \end{aligned}$$

donde el término A_{max} es el presentado en la Ec. (4.59). La Fig. 4.2 ilustra el comportamiento de las correcciones para los diferentes órdenes, cuyos valores utilizados son los mismos que los usados para las corrientes de partículas, Ecs. (4.60). Todas las figuras presenta un comportamiento similar al observado en la Fig. 4.2, es decir, en general las correcciones de segundo orden son menores a las de primer orden y la contribución dominante a segundo orden es $J_L^{(2)}$.

4.5 Conclusión

A lo largo de este capítulo hemos descrito brevemente las herramientas formales de FGNEs para luego usarlas en el cálculo de los valores de expectación de las corrientes de partículas, energía y calor. Además, hemos determinado los valores medios de las FICs y las correspondientes correlaciones estocásticas, necesarias para la evolución dinámica en la ecuación de Langevin y el cumplimiento del teorema de fluctuación-disipación. Sobre cada uno de los valores de expectación estudiados se realizó una expansión adiabática a segundo orden donde, a diferencia de trabajos previos [179, 180], las expresiones obtenidas resultan totalmente generales. La

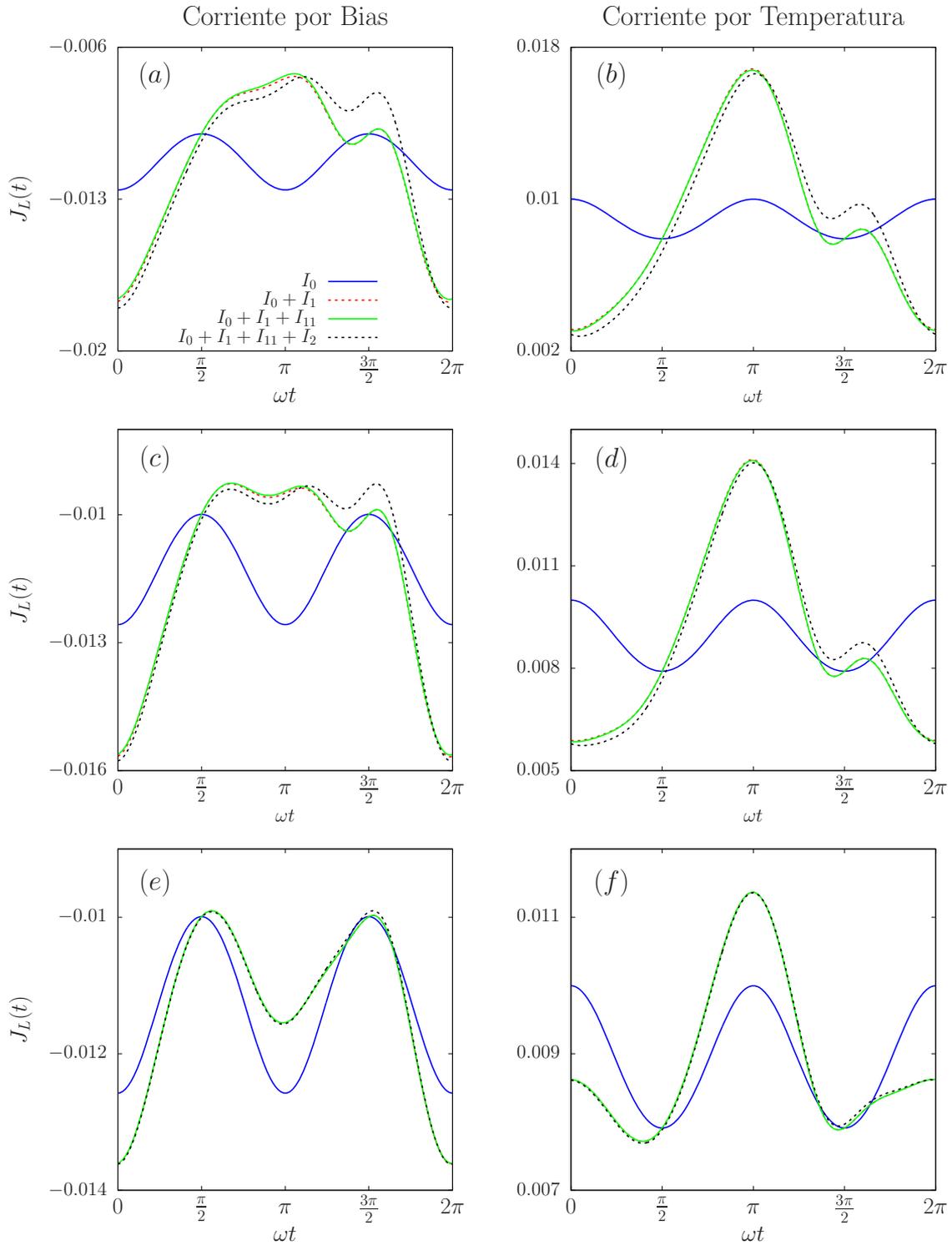


Figura 4.3: Corriente de calor sobre el nanopilar. La disposición de las figuras es idéntica a la de la Fig. 4.2 y los parámetros usados son los mismos.

única aproximación usada fue que los Hamiltonianos de los reservorios, así como el acoplamiento a ellos, es independiente del tiempo. Esto, en la mayoría de los casos, no resulta problemático, ya que se puede redefinir a lo que llamamos sistema para incluir una parte de los reservorios. Es importante aclarar además que, a pesar del modelo utilizado como ejemplo, en las expresiones obtenidas no se realizó ninguna suposición del tipo «partículas no interactuantes» para las funciones de Green, salvo para los reservorios, como es usual en el contexto del transporte cuántico. Tampoco se supuso condiciones de voltaje cero para los reservorios, como en la mayoría de las expresiones de corriente de bombeo encontradas en literatura [107].

Las expresiones obtenidas pueden tener una gran variedad de potenciales aplicaciones, las cuales van desde un método confiable para determinar el error cometido en la introducción de las correcciones adiabáticas de primer orden hasta el análisis de correcciones a las masas efectivas para sistemas fuera de equilibrio. También se pueden utilizar para analizar término a término y de manera detallada cómo la ruptura de adiabaticidad resulta perjudicial o favorable a fenómenos como el bombeo de carga o calor, o para el rendimiento de máquinas cuánticas [163, 169]. En conclusión, esperamos que las expresiones obtenidas proporcionen una puerta de entrada para estudiar una gran variedad de fenómenos en el contexto del transporte cuántico dependiente del tiempo que hasta el momento eran de difícil de acceso, permitiendo una separación sistemática y formal de escalas de tiempo entre grados de libertad electrónicos y mecánicos (o nucleares).

Capítulo 5

Corriente de entropía y eficiencia de máquinas cuánticas

Para un análisis completo de los nanodispositivos, además de estudiar su dinámica, es necesario abordarlos desde una perspectiva termodinámica. En el siguiente capítulo estudiaremos el rendimiento de las máquinas cuánticas impulsadas por combinaciones arbitrarias de reservorios de equilibrio y reservorios de partículas no interactuantes, pero cuyas funciones de distribución no son térmicas (reservorios incoherentes de no equilibrio o RINs). Para ello derivaremos fórmulas explícitas para calcular la corriente de entropía (o velocidad de producción de entropía por intercambio de partículas) de los RINs. Por último, ilustramos la metodología desarrollada a través de un modelo simple con solución analítica, donde el calor «espontáneamente» fluye contra un gradiente de temperatura.

5.1 Introducción

En los Capítulos 3 y 4 hemos realizado un cuidadoso y extenso estudio de distintos aspectos teóricos de máquinas cuánticas relacionados con su dinámica. En el presente capítulo abordaremos a estos dispositivos a través de un enfoque termodinámico. El objetivo es estudiar el rendimiento de estas máquinas cuánticas, las cuales pueden ser motores o bombas, pensándolas como máquinas térmicas. De esta forma, el rol de la corriente de energía o de calor y las configuraciones termodinámicas de los reservorios adquieren una importancia relevante. En particular, nos centraremos en la posibilidad de utilizar fuentes de energía no canónicas, como los reservorios de no equilibrio [78-84] o los demonios de Maxwell [85-90], los cuales se presentan como una dirección tentadora que puede, no solo, ofrecer formas alternativas de controlar las máquinas cuánticas, sino que también pueden esclarecer el comportamiento termodinámico de experimentos reales y teóricos.

En la literatura existen diferentes formas de «reservorios de diseño». Muchos de ellos involucran coherencias cuánticas o efectos de correlación [78, 80-82]. Aquí nos concentraremos en un tipo de reservorio de diseño algo más simple que llamaremos reservorios incoherentes de no equilibrio (RINs)¹. Estos reservorios consisten en partículas cuánticas no interactuantes (al igual que los habituales en el transporte cuántico [114, 167-169, 175]), pero en este caso las funciones de distribución son no térmicas. En el contexto del transporte cuántico, las distribuciones no térmicas en sistemas mesoscópicos no solo se han estudiado teóricamente [79, 91-94], sino que también se han observado experimentalmente, por ejemplo, en hilos mesoscópicos [95], en nanotubos de carbono [96, 99], en sistemas con efecto Hall [97] y en grafeno [98].

A pesar de ser más sencillos que otras propuestas, los RINs pueden dar lugar a fenómenos fascinantes. Por ejemplo, se ha demostrado que los RINs pueden actuar como una clase de demonio de Maxwell que, sin inyectar energía o partículas en un dispositivo, son capaces de controlar el flujo de calor entre reservorios termodinámicos conectados al sistema. Un ejemplo interesante de este comportamiento se ilustra en el bombeo de calor contra un gradiente de temperaturas estudiado por Sánchez y colaboradores [84]. Este tipo de dispositivos pueden tener aplicaciones importantes, como la posibilidad de construir un refrigerador de dimensiones nanométricas capaz de funcionar sin necesidad de inyectarle energía, la cual en algún momento debe disiparse como calor [169]. Más allá de esta propuesta, otras formas de dispositivos cuánticos, impulsados por combinaciones más generales de reservorios de equilibrio y no equilibrio, también son posibles e interesantes para estudiar. Sin embargo, no hay una descripción termodinámica capaz de generalizar esta extensa clase de dispositivos y esto conduce a inconvenientes al momento de tratarlos. Una dificultad surge cuando se desea calcular el rendimiento, ya que, por ejemplo, siguiendo tratamientos termodinámicos estándar [169], se necesitaría saber cómo están contruidos los RINs para evaluar la eficiencia de máquinas conectadas a ellos.

¹ Incluyo la palabra incoherente en el nombre de los reservorios incoherentes de no equilibrio para enfatizar la diferencia con otros tipos de reservorios de diseño que incluyen de coherencias cuánticas, ver [78, 80-82].

A continuación, discutiremos la termodinámica y la eficiencia de esta clase de dispositivos, pero bajo una descripción que solo requiere el conocimiento de la función de distribución de probabilidad de los RINs. Esta formulación se basa en el cálculo de una cantidad que aquí denominamos «corriente de entropía» y la cual se derivará desde un enfoque semiclásico en la próxima sección. Como aclaración, vale mencionar que esta cantidad también se puede denominar como velocidad de producción de entropía debido al intercambio de partículas. Sin embargo, preferimos el nombre corriente de entropía, ya que este pone en pie de igualdad la cantidad mencionada con las otras corrientes (energía y partículas) como responsables de impulsar las máquinas cuánticas, lo que puede ayudar a comprender más intuitivamente algunos fenómenos desconcertantes permitidos por los reservorios no térmicos.

5.2 Corriente de entropía

Comenzaremos considerando un reservorio con energía total U y un número de partículas indistinguibles no interactuantes N , el cual supondré que es lo suficientemente grande comparable al número de Avogadro. Dividiremos el espectro en grupos de niveles llamados «celdas» separadas por un intervalo de energía $\delta\varepsilon$. El número de estados posibles de la i -ésima celda es g_i , la energía media de la celda es ε_i y n_i es el número de partículas que ocupan los estados dentro de la i -ésima celda para una configuración particular del reservorio. La entropía S de este reservorio se puede calcular mediante la forma [188]:

$$S = k_B \ln \left(\sum_{j=1}^{N_s} W_j \{n_i\} \right),$$

siendo k_B la constante de Boltzman, $W_j \{n_i\}$ el número de estados del reservorio correspondiente al conjunto j de números de ocupaciones $\{n_i\}$, y la sumatoria (sobre la N_s configuraciones) contiene todos los conjuntos de ocupaciones compatibles con la energía total U y el número de partículas totales N del reservorio. Es importante destacar que asumiremos a las fluctuaciones en torno a un valor de n_i como despreciables, de esta forma puedo aproximar la sumatoria a un valor fijo. Por lo tanto, se tiene que:

$$\sum_{j=1}^{N_s} W_j \{n_i\} \approx W_0 \{n_i\}.$$

Aquí, $W_0 \{n_i\}$ está asociado al conjunto fijo de números de ocupación de estado estacionario, donde este estado estacionario está sostenido ya sea por un agente externo o por la maximización de la entropía del reservorio en el caso de reservorios termodinámicos. Como estamos tratando con partículas no interactuantes, tengo que:

$$W_0 \{n_i\} = \prod_{i=1}^N \omega_i,$$

donde ω_i denota el número de formas en que n_i partículas pueden asignarse a la i -ésima celda del reservorio con g_i estados. Entonces, para bosones y fermiones, se tiene la siguiente relación [188]:

$$\begin{aligned} \omega_i^{(b)} &= \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \rightarrow \text{bosones} \\ \omega_i^{(f)} &= \frac{n_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \rightarrow \text{fermiones} \end{aligned}$$

Luego, asumiendo que $g_i \gg 1$, tanto para bosones como para fermiones, y aplicando la aproximación de Stirling se obtiene:

$$\frac{\ln \left(\omega_i^{(b)} \right)}{g_i} \simeq \bar{n}_i \left(\ln \left(\frac{1}{\bar{n}_i} + 1 \right) + \frac{1}{\bar{n}_i} \ln (1 + \bar{n}) \right) \quad (5.1)$$

$$\frac{\ln \left(\omega_i^{(f)} \right)}{g_i} \simeq \bar{n}_i \left(\ln \left(\frac{1}{\bar{n}_i} - 1 \right) - \frac{1}{\bar{n}_i} \ln (1 - \bar{n}) \right), \quad (5.2)$$

siendo \bar{n}_i la ocupación media de la i -ésima celda dada por:

$$\bar{n}_i = \frac{n_i}{g_i}.$$

Entonces, para el reservorio α con $N^{(\alpha)}$ partículas se puede calcular su entropía S_α con la ayuda de las Ecs. (5.1) y (5.2) mediante:

$$S_\alpha = k_B \sum_{i=1}^{N^{(\alpha)}} \ln \omega_{i\alpha}. \quad (5.3)$$

Ahora, abandonaremos la condición de equilibrio y supondremos que existe un flujo de partículas por unidad de energía $\dot{n}_\alpha(\varepsilon_i)$ ingresando al reservorio. Entonces, la corriente de partículas se puede expresar proporcionalmente a las variaciones de las ocupaciones medias de las celdas $\dot{\bar{n}}_{i\alpha}$ tal que:

$$\dot{n}_\alpha(\varepsilon_i) = \dot{\bar{n}}_{i\alpha} \left(\frac{g_{i\alpha}}{\delta\varepsilon_i} \right), \quad (5.4)$$

donde asumimos que el espectro del reservorio $g_{i\alpha}$ es constante. A continuación, lo que deseamos conocer es el cambio por unidad de tiempo de la entropía como consecuencia de este flujo de partículas, el cual llamaremos «corriente de entropía». Derivando con respecto al tiempo, la Ec. (5.3) y utilizando la Ec. (5.4) se obtiene:

$$\begin{aligned} \dot{S}_\alpha &= k_B \sum_{i=1}^{N_R^{(\alpha)}} \frac{\partial \ln \omega_{i\alpha}}{\partial \bar{n}_{i\alpha}} \dot{\bar{n}}_{i\alpha} \\ &= k_B \sum_{i=1}^{N_R^{(\alpha)}} \frac{\partial \ln \omega_{i\alpha}}{\partial \bar{n}_{i\alpha}} \frac{\dot{n}_\alpha(\varepsilon_i)}{g_{i\alpha}} \delta\varepsilon_i. \end{aligned}$$

Por último, derivando las Ecs. (5.1) y (5.2) con respecto a la ocupación media se llega a la expresión:

$$\begin{aligned} \frac{1}{g_{i\alpha}} \frac{\partial \ln \omega_{i\alpha}^{(b)}}{\partial \bar{n}_{i\alpha}} &= \ln \left(\frac{1}{\bar{n}_{i\alpha}} + 1 \right) \\ \frac{1}{g_{i\alpha}} \frac{\partial \ln \omega_{i\alpha}^{(f)}}{\partial \bar{n}_{i\alpha}} &= \ln \left(\frac{1}{\bar{n}_{i\alpha}} - 1 \right), \end{aligned}$$

lo que conduce a los siguientes términos para las corrientes de entropía:

$$\begin{aligned} \dot{S}_\alpha^{(b)} &= k_B \sum_{i=1}^{N_R^{(\alpha)}} \ln \left(\frac{1}{\bar{n}_{i\alpha}} + 1 \right) \dot{n}_\alpha(\varepsilon_i) \delta\varepsilon_i \\ \dot{S}_\alpha^{(f)} &= k_B \sum_{i=1}^{N_R^{(\alpha)}} \ln \left(\frac{1}{\bar{n}_{i\alpha}} - 1 \right) \dot{n}_\alpha(\varepsilon_i) \delta\varepsilon_i. \end{aligned}$$

Dado que el reservorio es macroscópico, siempre podemos tomar al número de estados $g_{i\alpha}$ dentro del intervalo de energías $\delta\varepsilon_i$ (no importa cuán chico sea este último) lo suficientemente grande como para considerar $\bar{n}_{i\alpha}$ independiente del tiempo. Esto es:

$$\dot{\bar{n}}_{i\alpha} \tau \ll \bar{n}_{i\alpha},$$

donde τ es una escala de tiempo que tiene que ver con la duración del experimento o con el período de un cambio cíclico del sistema. Esto resultará útil más adelante al integrar la corriente de entropía sobre el tiempo.

Por lo que se propuso inicialmente, el número de partículas disponibles en cada uno de los reservorios es lo suficientemente grande como para poder transformar la sumatoria en una integral. Entonces, reemplazado $\bar{n}_{i\alpha}$ por la distribución de probabilidad $f_\alpha(\varepsilon)$ (para enfatizar el hecho que se está considerando reservorios

macroscópicos), se tiene que:

$$\begin{aligned}\dot{S}_\alpha^{(b)} &= k_B \int \ln \left(\frac{1}{f_\alpha^{(b)}(\varepsilon)} + 1 \right) \dot{n}_\alpha(\varepsilon) d\varepsilon \\ \dot{S}_\alpha^{(f)} &= k_B \int \ln \left(\frac{1}{f_\alpha^{(f)}(\varepsilon)} - 1 \right) \dot{n}_\alpha(\varepsilon) d\varepsilon.\end{aligned}\quad (5.5)$$

Estas expresiones son válidas para cualquier tipo de distribución de probabilidad de bosones o fermiones. En particular, si reemplazamos $f_\alpha(\varepsilon)$ por las distribuciones de Fermi-Dirac (o de Bose-Einstein) a un dado potencial químico μ_r y temperatura T_r , se tiene que la corriente de entropía (en ambos casos) resulta:

$$\dot{S}_r = \frac{1}{T_r} \int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_r) \dot{n}_\alpha(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Esta expresión coincide con la clásica fórmula de transporte cuántico que relaciona la corriente de calor J_r con corriente de entropía (o velocidad de producción de entropía), donde [114, 167-169, 175]:

$$\dot{S}_r = \frac{J_r}{T_r}.$$

En el Apéndice D.1 se describe una deducción alternativa de la Ec. 5.5 basada en la entropía Von Neumann, utilizando el marco formal de la mecánica estadística y la mecánica cuántica. En ese caso se expresa la corriente de entropía en término de una temperatura efectiva dependiente de la energía.

5.3 Eficiencias de máquinas cuánticas impulsadas por RINs

Consideraremos un sistema local conectado a un cierto número de reservorios en equilibrio, denotados por el subíndice r , pero también conectados a varios RINs, denotado por el subíndice l , tal como se ilustra en la Fig. 5.1. Para agregar generalidad, también incluiremos la posibilidad de que el sistema local esté conectado a un dispositivo mecánico. Por lo tanto, las fuerzas inducidas por corrientes (o las posibles fuerzas externas) deben también tenerse en cuenta [114, 144, 163, 167-169, 175]. Finalmente, para realizar las derivaciones supondremos a los reservorios como fermiónicos. Sin embargo, los resultados se pueden traducir fácilmente para el caso bosónico o incluso para reservorios mixtos (teniendo en cuenta de manera apropiada la conservación o no de partículas en este último caso).

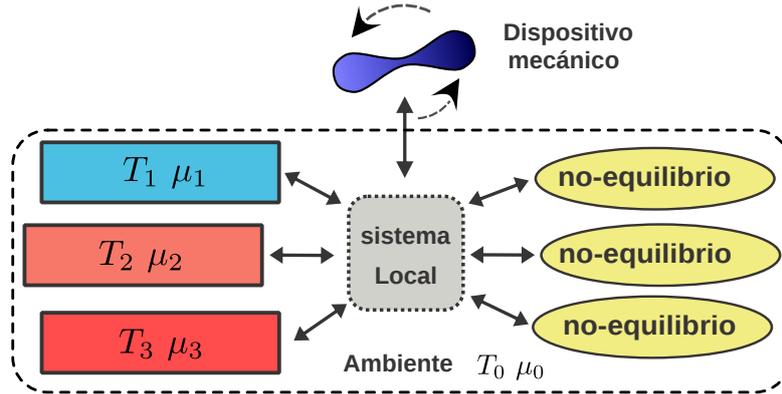


Figura 5.1: Esquema general del tipo de sistema tratado. Un sistema local, conectado (o no) a un dispositivo mecánico, que intercambia partículas con reservorios en equilibrio (a temperatura T_i y potencial químico μ_i) y reservorios incoherentes fuera del equilibrio.

Comenzaremos escribiendo la derivada temporal de la energía total U_{total} de los reservorios:

$$\dot{U}_{total} = \sum_{r=1}^{N_{Res}} (T_r \dot{S}_r + \dot{n}_r \mu_r) + \sum_{l=1}^{N_{RIN}} \dot{U}_l, \quad (5.6)$$

donde U_l es la energía interna del reservorio l . Los reservorios de equilibrio están caracterizados por una temperatura T_r , una entropía S_r , un número de partículas n_r y un potencial químico μ_r . Para estas expresiones se

usó la primera ley de la termodinámica:

$$\dot{U}_r = J_r + \dot{n}_r \mu_r,$$

donde he introducido la definición de la corriente de calor J_r :

$$J_r = T_r \dot{S}_r.$$

Ahora, defino las cantidades:

$$\begin{aligned} \delta T_r &= T_r - T_0 \\ \delta \mu_r &= \mu_r - \mu_0, \end{aligned}$$

donde T_0 y μ_0 son, respectivamente, la temperatura y potencial químico de referencia. En principio, T_0 y μ_0 son arbitrarias, pero por conveniencia identificaremos estas magnitudes con la temperatura y el potencial químico del ambiente circundante, tal como se ilustra en la Fig. 5.1.

La conservación de la energía impone la relación:

$$\sum_{r=1}^{N_{Res}} (\dot{U}_r + \dot{U}_{s,r}) + \sum_{l=1}^{N_{RIN}} (\dot{U}_l + \dot{U}_{s,l}) + \dot{U}_s = -\dot{W}_F,$$

siendo \dot{W}_F la potencia entregada por las fuerzas inducidas por corriente (o las fuerzas externas) que podrían estar actuando sobre el sistema local, \dot{U}_s es la corriente de energía del sistema local, por último, los términos $\dot{U}_{s,r}$ y $\dot{U}_{s,l}$ son las derivadas temporales de los acoples entre el sistema local y los reservorios.

Por otro lado, el principio de conservación de partículas impone la relación:

$$\sum_{r=1}^{N_{Res}} \dot{n}_r + \sum_{l=1}^{N_{RIN}} \dot{n}_l + \dot{n}_s = 0.$$

en la cual, \dot{n}_l son las corrientes de partículas en los RINs y \dot{n}_s es la corriente de partículas sobre el sistema local. La derivada temporal de la entropía de todos los reservorios está dada por:

$$\dot{S}_T = \sum_{r=1}^{N_{Res}} \dot{S}_r + \sum_{l=1}^{N_{RIN}} \dot{S}_l.$$

Esta expresión se obtiene usando la Ec. (5.6) y todas las expresiones anteriores, consultar Ref. [114, 167-169, 175]. La cantidad \dot{S}_T se puede descomponer linealmente como suma de una componente reversible $\dot{S}_T^{(rev)}$ y una componente irreversible $\dot{S}_T^{(irrev)}$. La tasa de producción de entropía del término irreversible está dada por:

$$T_0 \dot{S}_T^{(irrev)} = -\dot{W}_F - \sum_{r=1}^{N_{Res}} \left(\dot{n}_r \delta \mu_r + J_r \frac{\delta T_r}{T_r} \right) - \sum_{l=1}^{N_{RIN}} \left(\dot{U}_l - \mu_0 \dot{n}_r - T_0 \dot{S}_l \right), \quad (5.7)$$

mientras que la contribución reversible de \dot{S}_T es:

$$T_0 \dot{S}_T^{(rev)} = - \left(\sum_{r=1}^{N_{Res}} \dot{U}_{s,r} + \sum_{l=1}^{N_{RIN}} \dot{U}_{s,l} + \mu_0 \dot{n}_s \right)$$

La segunda ley de la termodinámica impone la condición (para una discusión al respecto, ver D.2):

$$\int_0^\tau \dot{S}_T^{(irrev)} dt \geq 0, \quad (5.8)$$

entonces, después de integrar la Ec. (5.7) sobre un ciclo de una máquina cuántica (con período τ) dentro del sistema local, se satisface la siguiente desigualdad:

$$0 \geq \frac{\mathcal{W}_F + \sum_{l=1}^{N_{RIN}} \Delta \mathcal{E}_l}{\tau} + \sum_{r=1}^{N_{Res}} \left(\langle \dot{n}_r \rangle \delta \mu_r + \langle J_r \rangle \frac{\delta T_r}{T_r} \right), \quad (5.9)$$

donde \mathcal{W}_F es el trabajo por ciclo realizado por la fuerzas inducidas por corrientes. Además, utilizaremos la definición del promedio por ciclo dada por $\langle \bullet \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \bullet dt$ y hemos definido la cantidad:

$$\Delta \mathcal{E}_l = \Delta U_l - \mu_0 \Delta n_l - T_0 \Delta S_l. \quad (5.10)$$

Para dar una primera interpretación del significado físico del término $\Delta \mathcal{E}_l$ vamos a considerar el siguiente proceso:

- (1) Primero, se convierte el estado inicial del RIN en un reservorio de equilibrio con la temperatura T_l y el potencial químico μ_l , mientras se mantienen constante U_l y n_l .
- (2) Luego, se induce el cambio de la energía y el número de partículas en una cantidad de ΔU_l y Δn_l , respectivamente.
- (3) Por último, se cambia el estado final del l -ésimo reservorio de «equilibrio» en el estado final deseado del RIN, mientras se mantienen constante U_l y n_l .

A partir del procedimiento mencionado, realizaremos las siguientes observaciones:

- El cambio de la energía del l -ésimo reservorio de equilibrio durante el paso (2) es de $\Delta S_l^{(eq)} \delta T_l + \Delta n_l \delta \mu_l$.
- El mínimo calor absorbido por el entorno (el cual se encuentra a temperatura T_0) durante los pasos (1) y (3) para transformar el reservorio de no-equilibrio en uno de equilibrio, y el proceso inverso, es $T_0 (\Delta S_l^{(eq)} - \Delta S_l)$.

Nótese que la suma de estas dos contribuciones mencionadas anteriormente conduce al resultado expuesto para $\Delta \mathcal{E}_l$. En el Apéndice D.3 se continúa con la discusión del significado físico de dicho término y se completa la demostración. Finalmente, debe notarse que \mathcal{E}_l es asemeja a un gran potencial (potencial macrocanónico o potencial de Landau) pero para RINs, donde T_0 y μ_0 se usan como la temperatura y el potencial químico del reservorio [111].

La Ec. (5.9) impone los límites de la eficiencia para una amplia clase de máquinas cuánticas. Por ejemplo, para motores cuánticos adiabáticos y bombas cuánticas adiabáticas, la Ec. (5.9) se expresa como:

$$1 \geq \frac{\mathcal{W}_F}{-\tau \sum_{r=1}^{N_{Res}} \langle \dot{n}_r \rangle \delta \mu_r - \sum_{l=1}^{N_{RLN}} \Delta \mathcal{E}_l} \quad (5.11)$$

$$1 \geq \frac{\tau \sum_{r=1}^{N_{Res}} \langle \dot{n}_r \rangle \delta \mu_r}{-\mathcal{W}_F - \sum_{l=1}^{N_{RLN}} \Delta \mathcal{E}_l}, \quad (5.12)$$

siendo la Ec. (5.11) la que satisfacen los motores cuánticos adiabáticos, para la cual $\mathcal{W}_F > 0$ es la energía de salida y $\sum_r \langle \dot{n}_r \rangle \delta \mu_r < 0$ es la energía de entrada. La Ec. (5.12) corresponde a las bombas cuánticas adiabáticas para la cual $\sum_r \langle \dot{n}_r \rangle \delta \mu_r > 0$ es la energía de salida y $\mathcal{W}_F < 0$ es la energía de entrada. En ambos casos se tiene que:

$$\sum_{r=1}^{N_{Res}} \langle J_r \rangle \frac{\delta T_r}{T_r} = 0.$$

Similarmente, para los motores cuánticos de calor y bombas cuánticas de calor, se obtiene:

$$1 \geq \frac{\mathcal{W}_F}{-\tau \sum_{r=1}^{N_{Res}} \langle J_r \rangle \frac{\delta T_r}{T_r} - \sum_{l=1}^{N_{RLN}} \Delta \mathcal{E}_l} \quad (5.13)$$

$$1 \geq \frac{\tau \sum_{r=1}^{N_{Res}} \langle J_r \rangle \frac{\delta T_r}{T_r}}{-\mathcal{W}_F - \sum_{l=1}^{N_{RLN}} \Delta \mathcal{E}_l}, \quad (5.14)$$

Al igual que en los casos anteriores, la Ec. (5.13) corresponde a los motores cuánticos de calor, siendo $\mathcal{W}_F > 0$ la energía de salida y $\sum_r \langle J_r \rangle \frac{\delta T_r}{T_r} < 0$ la energía de entrada. Mientras que las bombas cuánticas de

calor satisfacen la Ec. (5.14), donde $\sum_r \langle J_r \rangle \frac{\delta T_r}{T_r} > 0$ es la energía de salida y $\mathcal{W}_F < 0$ es la energía de entrada. En ambos casos se tiene que:

$$\sum_{r=1}^{N_{Res}} \langle \dot{n}_r \rangle \delta \mu_r = 0.$$

Debe tenerse en cuenta que, a excepción del término $\sum_l \Delta \mathcal{E}_l$, las Ecs. (5.11), (5.12), (5.13), y (5.14) son equivalentes a las fórmulas conocidas para la eficiencia de las máquinas cuánticas impulsadas solo por reservorios de equilibrio [114, 167-169, 175]. En el caso de ignorar el término $\sum_l \Delta \mathcal{E}_l$, en principio, pueden surgir violaciones de la segunda ley de la termodinámica, como eficiencias de máquinas cuánticas de calor mayores que el límite de Carnot (más allá de las eficiencias de Carnot) o calor que fluye espontáneamente contra el gradiente de temperatura (ruptura de la desigualdad de Clausius).

Aquí, hemos utilizado la convención de que tener $J_\alpha > 0$, $\dot{n}_\alpha > 0$ o $\dot{U}_\alpha > 0$ significa que el calor, las partículas o la energía están ingresando al α -ésimo reservorio respectivamente. Bajo este escenario, $\sum_l \Delta \mathcal{E}_l < 0$ significa que los RINs están actuando como fuentes de energía externas. Debe tenerse en consideración que, incluso cuando un reservorio fuera del equilibrio no intercambia energía o partículas con el sistema local, el cambio de su entropía puede actuar como una fuerza impulsora. De esta forma, se puede pensar que hay tres tipos de corrientes que pueden impulsar a las nanomáquinas: partículas, energía y entropía. Esta interpretación es la que nos lleva a nombrar a \dot{S} como la corriente de entropía.

Usando la Ec. (5.5) dentro de las Ecs. (5.11), (5.12), (5.13) y (5.14), donde ΔS_l se identifica con el término $\tau \langle \dot{S}_l \rangle$, se puede extraer una cota máxima de la eficiencia de las máquinas cuánticas. Esta cota máxima es una contribución al límite superior de las eficiencias, ya que otros procesos pueden contribuir a la tasa global de producción de entropía, por ejemplo, la relajación interna del RIN hacia su estado de equilibrio. Además, si el RIN proviene del estado estacionario de algún dispositivo mesoscópico, las fugas de corrientes podrían aumentar la tasa global de producción de entropía. Curiosamente, estos dos fenómenos se deberían volver despreciables en el límite $\tau \rightarrow 0$, donde la eficiencia de los dispositivos cuánticos deberían aproximarse a las Ecs. (5.11), (5.12), (5.13) y (5.14).

5.4 Formulación de Landauer-Büttiker aplicada a la corriente de entropía

En lo que sigue, nos centraremos únicamente en la conducción balística de electrones en conductores mesoscópicos. En este régimen, para un sistema local conectado a N reservorios, la corriente de partículas del l -ésimo reservorio está bien descrita por [184, 189]:

$$I_l = e\dot{N}_l = \frac{e}{h} \sum_{\alpha \neq l}^N \int_{-\infty}^{\infty} \bar{T}_{l,\alpha} (f_\alpha - f_l) d\varepsilon, \quad (5.15)$$

donde h es la constante de Planck, e es la carga del electrón, $\bar{T}_{l,\alpha}$ es el coeficiente de transmisión (o también llamada transmitancia) y $\{f_\alpha, f_l\}$ son las funciones de distribución de Fermi-Dirac de los reservorios, pues estamos considerando a una corriente de electrones. También hemos denotado a la variación de partículas por unidad de tiempo correspondiente al l -ésimo reservorios como \dot{N}_l . Observando detenidamente la Ec. (5.15), se puede reconocer el siguiente término dependiente de la energía:

$$\dot{n}_l(\varepsilon) = \frac{1}{h} \sum_{\alpha \neq l}^N \bar{T}_{l,\alpha} (f_\alpha - f_l),$$

el cual representa el número de partículas por unidad de energía y unidad de tiempo ingresando al l -ésimo reservorio. Entonces, insertando el anterior término dentro de la Ec. (5.5) y luego, integrando sobre un período τ , la fórmula de Landauer-Büttiker para el cambio de entropía del l -ésimo reservorio queda de la forma:

$$\Delta S_l = \frac{\tau k_B}{h} \sum_{\alpha \neq l}^N \int_{-\infty}^{\infty} \langle \bar{T}_{l,\alpha} \rangle (f_\alpha - f_l) \ln \left(\frac{1}{f_l(\varepsilon)} - 1 \right) d\varepsilon. \quad (5.16)$$

Si la interacción de los RINs con el sistema local involucra bombeo de corrientes, una expresión similar puede obtenerse usando las expresiones derivadas en las Ref. [107, 184]. Por último, cabe destacar que mediante un procedimiento similar al descrito para fermiones se obtiene la respectiva expresión para los bosones vía la

distribución de Bose-Einstein.

5.5 Ejemplo de un RIN

Consideraremos un sistema local acoplado a dos reservorios termodinámicos en equilibrio. A cada uno de ellos les asignaremos la etiqueta h para el de mayor temperatura y c para el de menor temperatura. Cada reservorio estará determinado por las funciones distribución de Fermi-Dirac f_h y f_c , las temperaturas T_h y T_c , y los potenciales químicos μ_h y μ_c respectivamente. Las condiciones que impondré sobre cada uno de los reservorios son:

$$\begin{aligned} T_h &> T_c \\ \mu_0 &= \mu_h = \mu_c. \end{aligned}$$

El sistema local también está acoplado a un tercer reservorio fuera de equilibrio con la función de distribución f_d , el cual, determinada la conexión con el sistema local, trabaja como un intermediario entre los reservorios de equilibrio, tal como se ilustra en la Fig. 5.2. Lo que nos interesa del problema es analizar al RIN como un demonio de Maxwell, más apropiadamente, como un demonio-N² [84]. La condición de «demonio» del reservorio fuera de equilibrio se manifiesta en una aparente «violación» de la segunda ley de la termodinámica. Sobre este reservorio, que representa el demonio, impondremos que no exista intercambio de energía o partículas con el sistema local, es decir:

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon}_d &= 0 \\ \dot{N}_d &= 0. \end{aligned}$$

Aunque la condición del demonio se parece a la condición del voltímetro, representada a través del modelo de prueba ficticia [190, 191], no debe confundirse con el esquema de medición-retroalimentación³ de un típico demonio de Maxwell [85-90].

Además, supondremos que el sistema local no intercambia partículas de forma neta con ninguno de los reservorios de equilibrio, es decir:

$$\begin{aligned} \dot{N}_h &= 0 \\ \dot{N}_c &= 0. \end{aligned}$$

Sin embargo, cada uno de los reservorios de equilibrio si intercambian energía con el sistema local tal que la corriente total de energía se conserva:

$$\begin{aligned} \dot{\varepsilon}_h &\neq 0 \\ \dot{\varepsilon}_c &\neq 0 \\ \dot{\varepsilon}_h + \dot{\varepsilon}_c &= 0. \end{aligned}$$

Para simplificar aún más el problema, consideraremos que los acoples del sistema local con el reservorio «caliente» está descrito por dos resonancias centradas en las energías ε_1 y ε_2 , cuyos canales tienen un ancho característico Γ . Además, tomaremos la precaución de que $|\varepsilon_1 - \varepsilon_2|$ sea mucho mayor que Γ , tal que, no se superpongan ambos canales. De igual forma, los acoples del sistema local con el reservorio «frío» están mediados por dos resonancias centradas en las energías ε_3 y ε_4 con el mismo ancho característico Γ . Para este reservorio también supondremos que $|\varepsilon_3 - \varepsilon_4| \gg \Gamma$.

En el marco de la formulación de Landauer-Büttiker, la condición del demonio y de los reservorios de equilibrio para las corrientes de partículas se deben calcular utilizando la Ec.(5.15), la cual para el demonio-N se reescribe de la forma:

$$I_l = e\dot{N}_l = \frac{e}{h} \sum_{r \in \{h,c,d\}} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{T}_{l,r}(\varepsilon) (f_r - f_l) d\varepsilon \quad \text{donde } l \in \{h, c, d\}, \quad (5.17)$$

² En inglés se denominan «N-demon» donde N refiere a «Non-equilibrium» [84]. Análogamente, aquí utilizamos la expresión demonio-N para un demonio con una función distribución de No equilibrio.

³ En inglés, la terminología popularmente utilizada dentro del área de termodinámica estocástica y demonios de Maxwell es «measurement-feedback». Para mayor detalles se puede consultar las Refs. [85-90].

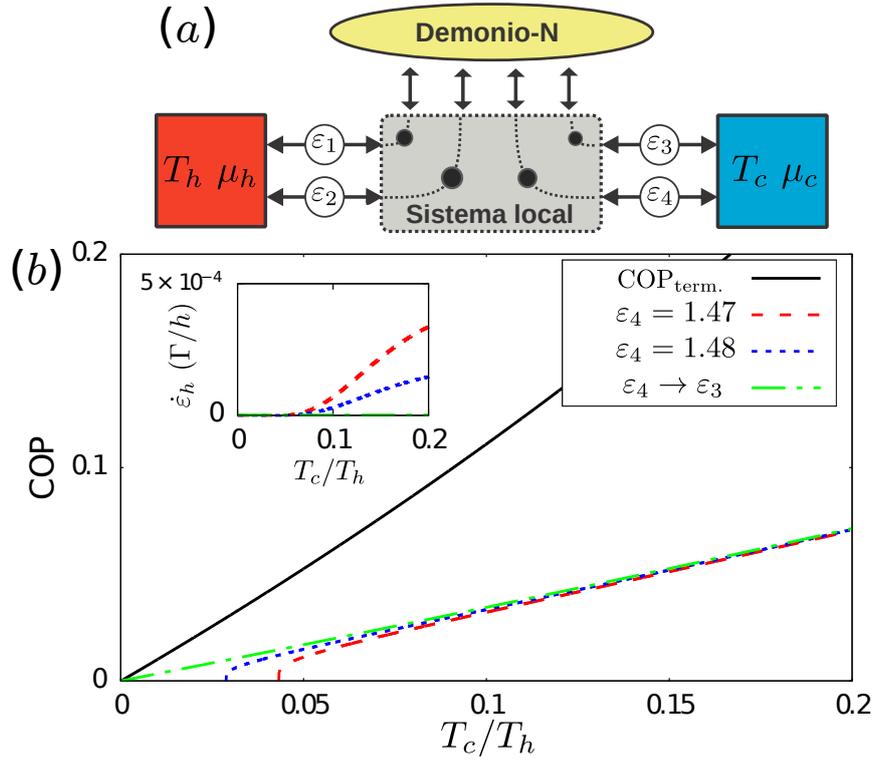


Figura 5.2: (a) Sistema local, constituido por cuatro puntos cuánticos. Cada uno de los puntos cuánticos tienen una resonancia angosta centrados en las energías $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4\}$, y están conectados a un RIN (el demonio-N) y dos reservorios de equilibrio, donde denotaremos por h (al reservorio «caliente») y c (al reservorio «frío»). Por la acción del demonio-N, el calor fluye «espontáneamente» del reservorio frío al caliente. (b) Coeficiente de Operatividad (COP) del dispositivo representado en la Fig. 5.2-(a). En el recuadro pequeño se muestra la potencia del dispositivo ($\dot{\varepsilon}_h$). Los parámetros usados son $k_B T_h = \mu_h = \mu_c = \varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$ y $\varepsilon_3 = 1,5$.

mientras tanto, las corrientes de energías están determinadas por la expresión:

$$\dot{\varepsilon}_l = \frac{1}{h} \sum_{r \in \{h, c, d\}} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \bar{T}_{l,r}(\varepsilon) (f_r - f_l) d\varepsilon = 0 \quad \text{donde } l \in \{h, c, d\}, \quad (5.18)$$

siendo esta última expresión la que utilizaremos para la condición de la corriente de energía del demonio y los reservorios de equilibrio. Por simplicidad, tanto para la Ec. (5.17) como para la Ec. (5.18), asumiremos que:

$$\bar{T}_{l,r} = \bar{T}_{r,l}.$$

Además, consideraremos que los picos de las transmitancias están determinadas por las energías de las resonancias $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4\}$, y que son lo suficientemente suaves frente a las funciones de distribución f_c , f_h y f_l . De esta manera, las integrales involucradas en el cálculo de todas las corrientes definidas por las Ecs. (5.17) y (5.18), se convierten en sumatorias donde las incógnitas ahora son $\{f_d(\varepsilon_1), f_d(\varepsilon_2), f_d(\varepsilon_3), f_d(\varepsilon_4)\}$, es decir, los valores de la distribución del demonio-N evaluadas en energías de las resonancias.

Determinado el sistema y las condiciones, el problema siguiente consiste en encontrar una función de distribución del demonio-N f_d (en el caso de que exista), tal que produzca el resultado no trivial:

$$\dot{\varepsilon}_h > 0. \quad (5.19)$$

Por la convención de signo considerada, la expresión anterior significa que la energía fluye del reservorio de menor temperatura hacia el reservorio de mayor temperatura. No obstante, se encontró que cuando el sistema local presenta cuatro resonancias diferentes, es posible reportar soluciones físicas, es decir, soluciones que satisfagan a relación:

$$0 \leq f_d(\varepsilon_r) \leq 1 \quad \forall r \in \{1, 2, 3, 4\}, \quad (5.20)$$

tal que se cumpla la Ec. (5.19). Se encontró infinitas soluciones para este caso particular, aunque una sola de

ellas garantiza la Ec. (5.19) para cualquier valor de μ_0 , T_h , T_c y de las energías resonantes (para mayor detalle, consultar el Apéndice D.4). Esta solución está dada por:

$$\begin{aligned} f_d(\varepsilon_1) &= f_h(\varepsilon_1) - \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right) (f_c(\varepsilon_3) - f_c(\varepsilon_4)) \\ f_d(\varepsilon_2) &= f_h(\varepsilon_2) + \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right) (f_c(\varepsilon_3) - f_c(\varepsilon_4)) \\ f_d(\varepsilon_3) &= 2f_c(\varepsilon_3) - f_c(\varepsilon_4) \\ f_d(\varepsilon_4) &= -f_c(\varepsilon_3) + 2f_c(\varepsilon_4), \end{aligned}$$

y la correspondiente corriente de energía para la distribución presentada es:

$$\dot{\varepsilon}_h = -\frac{\Gamma}{h} (\varepsilon_3 - \varepsilon_4) (f_c(\varepsilon_3) - f_c(\varepsilon_4))$$

Si bien la solución expuesta satisface la condición dada por la Ec. (5.19) para cualquier conjunto de parámetros, esta afirmación no es cierta para las Ecs. (5.20). Por lo que, si se observan valores no físicos de $f_d(\varepsilon_r)$ para cada $r \in \{1, 2, 3, 4\}$, significa que el demonio-N no puede bombear calor en las condiciones estudiadas. No obstante, si se imponen las siguientes aproximaciones, las soluciones serán siempre físicas:

$$\begin{aligned} 1 &\gg |\varepsilon_3 - \varepsilon_4| \\ |\varepsilon_1 - \varepsilon_2| &\gg 0. \end{aligned}$$

La eficiencia de una bomba de calor cuántica generalmente se analiza en términos de un coeficiente de operatividad, también llamado coeficiente de rendimiento⁴ (COP) [114, 168, 169]. El valor de COP es la relación entre el enfriamiento proporcionado y la energía requerida que, de acuerdo con las discusiones realizadas anteriormente, es:

$$COP = \frac{\dot{\varepsilon}_h}{T_0 \dot{S}_d}.$$

Para el modelo desarrollado, el coeficiente de rendimiento está dado por (ver Apéndice D.4):

$$COP = \frac{1}{\frac{k_B T_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \ln \left(\left(\frac{1 - f_d(\varepsilon_1)}{1 - f_d(\varepsilon_2)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_2)}{f_d(\varepsilon_1)} \right) + \frac{k_B T_0}{\varepsilon_3 - \varepsilon_4} \ln \left(\left(\frac{1 - f_d(\varepsilon_4)}{1 - f_d(\varepsilon_3)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_3)}{f_d(\varepsilon_4)} \right)},$$

donde he tomado:

$$\begin{aligned} T_h &= T_0 \\ \dot{S}_d &= \frac{\Delta S_d}{\tau}, \end{aligned}$$

y para el cálculo de la variación de entropía hemos utilizado la Ec. (5.16). Nótese que, de acuerdo a la Ec. (5.14), la eficiencia del dispositivo está acotado por:

$$0 \leq COP \leq \frac{T_c}{T_h - T_c}.$$

En la Fig. (5.2) se ilustra el COP y la potencia de la bomba cuántica de calor discutida anteriormente. Como era de esperar, las eficiencias siempre están por debajo del límite termodinámico:

$$COP_{term.} = \frac{T_c}{T_h - T_c}.$$

Además, las eficiencias tienden a cero cuando la temperatura del reservorio frío se aproxima al cero absoluto, de acuerdo con la tercera ley de la termodinámica. También está presente la típica compensación potencia/eficiencia de este tipo de máquina (comparar el panel central de la Fig. 5.2-(b) con la gráfica pequeña).

Por último, es interesante mencionar que existe una temperatura mínima, diferente de cero, debajo la cual el reservorio frío no puede enfriarse más. Esta temperatura límite se aproxima a cero solamente cuando $\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_4$,

⁴ Las siglas COP están en inglés y el significado es «coefficient of performance».

donde (consultar el Apéndice [D.4](#)):

$$COP = \frac{T_c}{3T_h - T_c}.$$

5.6 Conclusiones

A lo largo del estudio presentado, se ofrece un enfoque general para calcular, de manera termodinámicamente consistente, el límite superior de la eficiencia de las máquinas cuánticas impulsadas por RINs sin depender de ningún conocimiento de cómo se construyeron realmente los RINs. Esto puede contribuir a la comprensión y el desarrollo de una clase más amplia de máquinas cuánticas. En particular, este enfoque permite incluir corrientes de entropía en el análisis, además de corrientes de energía y de partículas, lo que puede ser clave para arrojar luz sobre fenómenos como las eficiencias más allá de Carnot o la ruptura de las desigualdades de Clausius.

Las contribuciones originales de este capítulo fueron publicadas en: “*Entropy current and efficiency of quantum machines driven by nonequilibrium incoherent reservoirs*”. Sebastián E. Deghi y Raúl A. Bustos-Marún. [Phys. Rev. B 102.4 \(2020\)](#).

Capítulo 6

Conclusiones generales

A lo largo de este trabajo hemos abordado diversos aspectos del transporte cuántico en sistemas con una fuerte interacción entre grados de libertad tratables clásicamente y grados de libertad propiamente cuánticos. En términos generales, podemos decir que hemos ido incrementando la complejidad de los formalismos usados en cada uno de los capítulos. Así, en el Capítulo 2 se desarrolló un método que permite, para Hamiltonianos generales independientes del tiempo con potencial central, analizar el problema de dispersión usando el formalismo de las funciones de Green. El método fue aplicado para encontrar estados metaestables en diferentes complejos colisionales, mostrando incluso una buena coincidencia con resultados experimentales. Luego, en el Capítulo 3 se trabajó con un modelo típico de transporte cuántico dado por un Hamiltoniano de un sitio conectado a dos reservorios, y en el cual analizamos en profundidad las fuerzas inducidas por corrientes (FICs). Entre otras cosas, se calculó el trabajo realizado por la contribución adiabática de las FICs en el caso particular de bajas temperaturas y pequeñas desviaciones del equilibrio termodinámico. Esto nos permitió, por ejemplo, obtener mapas completos del trabajo máximo esperable para distintas máquinas basadas en el Hamiltoniano estudiado, lo cual podría servir de guía para un diseño eficiente de las mismas. En el siguiente capítulo, nos adentramos aún más en el formalismo de funciones de Green de no equilibrio y en su expansión adiabática. Aquí, calculamos diversas magnitudes de interés en el área de transporte, tales como corrientes de partículas, corrientes de energía, corrientes de calor, FICs, y las correlaciones de las FICs. Todas estas magnitudes fueron calculadas a segundo orden en la expansión adiabática, desarrollando expresiones novedosas y generales de las mismas. Por último, en el Capítulo 5 abandonamos el enfoque en la dinámica para centrarnos en la termodinámica de distintas formas de máquinas cuánticas y analizar la cota máxima de la eficiencia de las mismas cuando se conectan a reservorios incoherentes, pero con distribuciones no térmicas.

Si bien se han realizado muchas contribuciones a las áreas abarcadas, los resultados de esta tesis abren diversas puertas a seguir explorando. Tal es el caso de las expresiones analíticas a segundo orden en las expansiones adiabáticas obtenidas en el Capítulo 4. Expresiones sobre las que queda aún mucho por discutir. Por ejemplo, se puede trabajar sobre la corrección de la masa o de las «fuerzas de colioris» distinguiendo cuando estas contribuciones son positivas o negativas. En particular, la potencial presencia o no de masas efectivas negativas es un tema interesante en sí mismo. También resta analizar en más detalle el comportamiento a segundo orden de las distintas corrientes y qué fenómenos nuevos, las mismas permitirían, por ejemplo, la posibilidad de la aparición de más de un estado estacionario para un sistema nanoelectromecánico. En particular, las corrientes de orden superior pueden resultar muy relevantes en sistemas donde las contribuciones de orden cero son prácticamente nulas, como en sistemas desordenados de dimensionalidad reducida. Por otro lado, en el Capítulo 3 solamente hemos trabajado con un modelo de un punto cuántico, por lo que sería interesante extender los resultados a otros sistemas simples como puntos cuánticos dobles. Algo similar se puede plantear con respecto al Capítulo 2, donde se aplicó la metodología desarrollada al estudio de complejos colisionales de sistemas con un solo estado asintótico posible. Resulta natural entonces preguntarse cómo extender la metodología para el estudio de sistemas en los que, como resultado de la colisión, se puedan producir distintos estados asintóticos. Con respecto al Capítulo 5, si bien hay diversas direcciones en las que se podría seguir, resulta particularmente interesante estudiar sistemas físicos más complejos y concretos. Esto incluye máquinas cuánticas de mayor complejidad, pero también una descripción más concreta de los reservorios de no-equilibrio, para de esta forma poder usar en un caso práctico las predicciones teóricas para optimizar el funcionamiento del dispositivo.

Para finalizar, queremos mencionar que esperamos que en un futuro no muy lejano los resultados de esta tesis contribuyan a la investigación de las ideas tratadas, o inspiren otras relacionadas, y de esta manera se aporte al desarrollo de máquinas nanométricas basadas en efectos cuánticos.

Apéndice A

Operadores de Green y método tight-binding

A.1 Funciones de Green y operadores de Green

En esta sección describiremos brevemente una introducción a los conceptos básicos de la teoría de las funciones y operadores de Green [101, 127, 192]. Lo cuales vienen en dos variedades, la dependiente del tiempo y la dependiente de la energía (o independiente del tiempo). Las funciones de Green dependientes del tiempo están estrechamente relacionadas con los propagadores, los cuales son útiles para resolver problemas dependientes del tiempo. Cabe destacar que, el tratamiento expuesto corresponde al de una sola partícula. No obstante, estos resultados también son válidos para partículas no interactuantes, que son el tipo de sistema que consideraremos.

A.1.1 Fuentes y ondas dispersadas en mecánica cuántica

Consideremos la dispersión de una partícula sin espín en tres dimensiones debido a un potencial V . Entonces, la ecuación de Schrödinger que deseamos resolver es:

$$(H_0 + V(\mathbf{x}))\psi(\mathbf{x}) = \varepsilon\psi(\mathbf{x}),$$

donde $\psi(\mathbf{x})$ es la función de onda independiente del tiempo, las energías ε son positivas para alguna solución dispersiva y:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m}.$$

Reordenando los términos:

$$(\varepsilon I - H_0)\psi(\mathbf{x}) = V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}), \quad (\text{A.1})$$

se tiene el operador de una partícula libre en el lado izquierdo, mientras que en el lado derecho tenemos un término proporcional al campo. La función de onda $\psi(\mathbf{x})$ puede verse como la suma de una onda incidente más una onda dispersada, siendo esta última producida por «fuentes» cuya «fuerza» en cualquier punto \mathbf{x} es $V(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x})$.

Para resolver la Ec. (A.1) requerimos de una función de Green para el operador $\varepsilon I - H_0$, que es un ejemplo de una función de Green dependiente de la energía. Sin embargo, antes de analizar las funciones de Green dependientes de la energía, primero debemos analizar las funciones de Green dependientes del tiempo.

A.1.2 Funciones de Green dependientes del tiempo en mecánica cuántica

Consideremos la ecuación de Schrödinger no homogénea dependiente del tiempo:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right] \psi(\mathbf{x}, t) = S(\mathbf{x}, t), \quad (\text{A.2})$$

donde $H(t)$ es un Hamiltoniano y $S(\mathbf{x}, t)$ es un término «fuente».¹ Para resolver esta ecuación requerimos una función de Green G dependiente del tiempo, es decir, una función que satisfaga la ecuación:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right] G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') = i\hbar \delta(t - t') \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (\text{A.3})$$

Cualquiera función $G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t')$ que satisfaga esta ecuación diferencial será considerada una función de Green para el operador $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(t)$. La función de Green G depende de un par de puntos del espacio-tiempo. Pensaremos en el primero de ellos, (\mathbf{x}, t) , como el punto «campo», y en el segundo, (\mathbf{x}', t') , como el punto «fuente».² Además, el operador Hamiltoniano \hat{H} solo actúa sobre las variables de campo.

Si podemos encontrar tal función de Green G , entonces la solución general de la Ec. (A.2) se puede escribir como:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_h(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3\mathbf{x}' G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') S(\mathbf{x}', t'), \quad (\text{A.4})$$

donde $\psi_h(\mathbf{x}, t)$ es una solución arbitraria de la ecuación homogénea:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(t) \right] \psi_h(\mathbf{x}, t) = 0.$$

La solución la dada en la Ec. (A.4) de la ecuación no homogénea no es única. Aunque en las aplicaciones físicas, normalmente elegimos la solución que deseamos imponiendo condiciones de contorno.

Observe que la expresión que define la función de Green, Ec. (A.2), es en sí misma una ecuación no homogénea, por lo que la solución G tampoco es única. Hay muchas funciones de Green para un operador dado, ya que las funciones de Green están asociadas a las condiciones de contorno que satisfacen.

A.1.3 Función de Green retardada dependiente del tiempo

Hay muchas funciones de Green dependientes del tiempo, pero la más importante para nuestros propósitos es la función de Green retardada, definida como:

$$G^r(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') = \Theta(t - t') \langle \mathbf{x} | U(t, t') | \mathbf{x}' \rangle, \quad (\text{A.5})$$

aquí $\Theta(t - t')$ es la función escalón de Heaviside y $U(t, t')$ es el operador evolución temporal, el cual depende del tiempo inicial t' y el tiempo final t , debido a que el Hamiltoniano es, en general, dependiente del tiempo. Este operador satisface la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{\partial U(t, t')}{\partial t} = H(t) U(t, t'),$$

con la condición inicial:

$$U(t', t') = I.$$

La función de Green retardada G^r satisface la Ec. (A.3), la cual se suele llamar el propagador retardado y también se suele expresar de la forma:

$$G^r(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') = \Theta(t - t') G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t'),$$

donde:

$$G(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') = \langle \mathbf{x} | U(t, t') | \mathbf{x}' \rangle.$$

Nótese que la función antes definida G no es una función de Green, por lo que no satisface la Ec. (A.3).

La función de Green Retardada G^r satisface algunas propiedades de nuestro interés:

- Debido a la función escalón de Heaviside, la función $G^r(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t')$ se anula para $t < t'$.
- La función $G^r(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t')$ es una solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo en las variables de campo (\mathbf{x}, t) para $t > t'$, ya que la función $\delta(t - t')$ en el lado derecho de la Ec. (A.3) se anula

¹ Este término fuente puede surgir de un tratamiento del tipo mostrado en la ec. A.1 como así también de tratamientos como el usado en el método de las funciones de onda para resolver problemas dentro del formalismo de Keldysh, ver Ref. [182].

² Debe tenerse cuidado con esta convención, porque algunos libros (por ejemplo, el Jackson) invierten estas interpretaciones a veces.

para $t > t'$. También satisface la ecuación de Schrödinger para $t < t'$, ya que $G^r = 0$ para este caso.

- Si permitimos que t se acerca a t' desde el lado positivo, entonces G^r se aproxima a $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$. Esto puede comprenderse mediante la definición de la función de Green retardada, Ec. (A.5), ya que $\Theta(t - t') = 1$ en el lado positivo, y $U(t', t') \rightarrow I$ en dicho límite. Es decir:

$$\lim_{t \rightarrow t'^+} G^r(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}').$$

Entonces, la función de Green retardada para $t > t'$ puede considerarse como la solución $\psi(\mathbf{x}, t)$ de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo con las condiciones iniciales singulares $\psi(\mathbf{x}, t) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ en $t = t'$.

Si usamos la función de Green saliente dependiente del tiempo $G^r(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t')$ para resolver la ecuación de Schrödinger, dada en la Ec. (A.2), la solución es:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \psi_h(\mathbf{x}, t) + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^3\mathbf{x}' G^r(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') S(\mathbf{x}', t'). \quad (\text{A.6})$$

Sin embargo, el factor $\Theta(t - t')$ que aparece en la definición de G^r significa que el integrando se anula para tiempos $t' > t$, por lo que el límite superior de la integración t en la Ec. (A.6) puede ser reemplazado por t . Además, impondremos la condición de *causalidad*, es decir, el campo $\psi(\mathbf{x}, t)$ es causado por la fuente $S(\mathbf{x}, t)$. Esto significa que si $S(\mathbf{x}, t) = 0$ para tiempos $t < t_0$, entonces debemos tener $\psi(\mathbf{x}, t) = 0$ para $t < t_0$. Así que estableciendo t en la Ec. (A.6) en algún momento $t < t_0$, el lado izquierdo se anula, al igual que la integral, porque la variable de integración t' debe satisfacer $t' < t < t_0$, por lo que $S(\mathbf{x}, t') = 0$. Por lo tanto, la solución homogénea $\psi_h(\mathbf{x}, t)$ también debe desaparecer para $t < t_0$. Pero esto significa que $\psi_h(\mathbf{x}, t) = 0$ para todo tiempo, ya que la solución de la ecuación homogénea está determinada por sus condiciones iniciales, que en este caso son cero. En conjunto, la solución que obtenemos usando la función de Green retardada es:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \int d^3\mathbf{x}' G^r(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') S(\mathbf{x}', t').$$

A.1.4 Función de Green dependiente del tiempo avanzada

Existe otra función de Green dependiente del tiempo de gran importancia, la función de Green avanzada, definida como:

$$G^a(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') = -\Theta(t' - t) \langle \mathbf{x} | U(t, t') | \mathbf{x}' \rangle. \quad (\text{A.7})$$

En comparación con la definición de la Ec. (A.5) de G^r , el argumento en la función escalonada se invierte, por lo que $G^a(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t')$ desaparece para los tiempos $t > t'$. Además, se tiene que G^a también satisface la Ec. (A.3).

La función de Green entrante G^a satisface la ecuación de Schrödinger en las variables (\mathbf{x}, t) tanto para $t < t'$ como para $t > t'$, en este último caso es trivial, ya que $G^a = 0$ para ese intervalo de tiempos. También tiene la forma límite cuando t tiende a t' del lado negativo:

$$\lim_{t \rightarrow t'^-} G^a(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') = -\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}').$$

A.1.5 Operadores de Green

Asociaremos las funciones de Green $G^r(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t')$ y $G^a(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t')$ con los *operadores* de Green $\hat{G}^r(t, t')$ y $\hat{G}^a(t, t')$ respectivamente, por:

$$\begin{aligned} G^r(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') &= \langle \mathbf{x} | \hat{G}^r(t, t') | \mathbf{x}' \rangle \\ G^a(\mathbf{x}, t; \mathbf{x}', t') &= \langle \mathbf{x} | \hat{G}^a(t, t') | \mathbf{x}' \rangle. \end{aligned}$$

Las funciones de Green son solo los elementos de la matriz del espacio posición de los operadores de Green. En este Apéndice, escribiremos los operadores de Green con sombrero y las funciones de Green sin sombrero³. Las

³ Distinguiremos con un sombrero a los operadores de las funciones de Green, simplemente para enfatizar que son diferentes objetos matemáticos. Sin embargo, en todo este trabajo solamente utilizaremos los operadores de Green.

definiciones dadas en la Ecs. (A.5) y (A.7) de las funciones de Green G^r y G^a son equivalentes a las definiciones de los operadores:

$$\begin{aligned}\hat{G}^r(t, t') &= \Theta(t - t') U(t, t') \\ \hat{G}^a(t, t') &= -\Theta(t' - t) U(t, t'),\end{aligned}$$

los cuales satisfacen las ecuaciones para los operadores:

$$\begin{aligned}\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right] \hat{G}^r(t, t') &= i\hbar \delta(t - t') \hat{I} \\ \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) \right] \hat{G}^a(t, t') &= i\hbar \delta(t - t') \hat{I}.\end{aligned}$$

Cuando introducimos en ambos lados de las expresiones anteriores los términos $\langle \mathbf{x} |$ y $| \mathbf{x} \rangle$, la función espacial $\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')$ aparece en el lado derecho, tal como sucede en la Ec. (A.3).

La notación de los operadores no solo es más compacta que la notación de función de onda, sino que también es más general, ya que no tenemos que ser específicos sobre la forma del Hamiltoniano o la naturaleza del espacio de Hilbert sobre el que actúa.

A.1.6 Hamiltonianos independientes del tiempo

En el caso particular en que el Hamiltoniano \hat{H} es independiente del tiempo, el operador de evolución temporal $U(t, t')$ depende únicamente del tiempo transcurrido $t - t'$. En este caso escribiremos $U(t)$ para el operador de evolución temporal, siendo ahora t el tiempo transcurrido, y por supuesto tenemos que:

$$U(t) = e^{-i\frac{t}{\hbar}\hat{H}}.$$

Luego, con un ligero cambio de notación, definimos los operadores:

$$\hat{G}^r(t) = \Theta(t) U(t) \tag{A.8}$$

$$\hat{G}^a(t) = -\Theta(-t) U(t), \tag{A.9}$$

los cuales satisfacen:

$$\begin{aligned}\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right] \hat{G}^r(t) &= i\hbar \delta(t) \hat{I} \\ \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} \right] \hat{G}^a(t) &= i\hbar \delta(t) \hat{I}.\end{aligned}$$

Diremos que:

$$\begin{aligned}G^r(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) &= \langle \mathbf{x} | \hat{G}^r(t) | \mathbf{x}' \rangle \\ G^a(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) &= \langle \mathbf{x} | \hat{G}^a(t) | \mathbf{x}' \rangle,\end{aligned}$$

para las funciones de Green en el caso de Hamiltonianos independientes del tiempo.

A.1.7 Funciones de Green dependientes de la energía

Ahora, consideremos la ecuación de Schrödinger inhomogénea e independiente del tiempo:

$$(\varepsilon I - H) \psi(\mathbf{x}) = S(\mathbf{x}), \tag{A.10}$$

donde H es un Hamiltoniano independiente del tiempo y $S(\mathbf{x})$ es una «fuente». Nótese que H representa el operador diferencial que actúa sobre las funciones de onda $\psi(\mathbf{x})$, mientras que \hat{H} representa el operador Hamiltoniano que actúa sobre los estados, los cuales son representados usando la notación bra-ket de Dirac. Para resolver la Ec. (A.10) requeriremos de una función de Green para el operador $(\varepsilon I - H)$, es decir, una función $G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \varepsilon)$ que satisfaga:

$$(\varepsilon I - H) G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \varepsilon) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'), \tag{A.11}$$

donde H actúa solo sobre la variable \mathbf{x} de G (el punto «campo»), mientras que \mathbf{x}' (el punto «fuente») y ε se considerará como parámetro. La función de Green depende de ε porque el operador $(\varepsilon I - H)$ depende de ε , a esta la llamaremos función de Green dependiente de la energía. Usaremos el símbolo $G(\varepsilon)$ para las funciones de Green dependientes de la energía y $G(t)$ para las funciones de Green dependientes del tiempo. La energía ε no es necesariamente un valor propio del Hamiltoniano H , sino que debe considerarse como un parámetro que podemos controlar. De hecho, puede tomar valores complejos.

Las funciones de Green no son únicas, pero si logramos encontrar una, podemos escribir la solución general de la Ec. (A.10) como:

$$\psi(\mathbf{x}) = \psi_h(\mathbf{x}) + \int d^3\mathbf{x}' G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \varepsilon) S(\mathbf{x}'),$$

donde $\psi_h(\mathbf{x})$ es la solución de la ecuación homogénea:

$$(\varepsilon I - H) \psi_h(\mathbf{x}) = 0.$$

Es decir, $\psi_h(\mathbf{x})$ es una función propia de H de energía ε . En particular, y si ε no es un autovalor de H , entonces $\psi_h(\mathbf{x}) = 0$.

A.1.8 Operador de Green retardado dependiente de la energía

Para expresar las funciones de Green dependientes de la energía discutidas anteriormente en términos de operadores, debemos tomar:

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \varepsilon) = \langle \mathbf{x} | \hat{G}(\varepsilon) | \mathbf{x}' \rangle.$$

Entonces, la Ec. (A.11) para una función de Green dependiente de la energía se puede escribir en forma de operador como:

$$(\varepsilon \hat{I} - \hat{H}) \hat{G}(\varepsilon) = \hat{I}.$$

La cual parecería tener la solución:

$$\hat{G}(\varepsilon) = (\varepsilon \hat{I} - \hat{H})^{-1}, \quad (\text{A.12})$$

pero, el operador $(\varepsilon \hat{I} - \hat{H})$ puede no tener inversa, o en el caso de que admita inversa, esta puede ser única o tener varias, dependiendo del valor ε . En un espacio vectorial de dimensión finita, un operador (es decir, una matriz) tiene un inverso si y solo si su determinante es distinto de cero, y si lo tiene, es único⁴. En espacios de dimensión infinita esto ya no es cierto. Las inversas múltiples que existen para $(\varepsilon \hat{I} - \hat{H})$ están relacionadas con las condiciones de borde.

Comenzaremos nuestro análisis de los operadores de Green dependientes de la energía, definiendo el que nos será más útil, el operador de Green retardado, el cual lo denotaremos como $\hat{G}^r(\varepsilon)$. Este operador, básicamente es la transformada de Fourier del operador de Green retardado dependiente del tiempo, cuyo Hamiltoniano no depende del tiempo:

$$\hat{G}^r(\varepsilon) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\frac{\varepsilon t}{\hbar}} \hat{G}^r(t).$$

A continuación, sustituiremos el operador $\hat{G}^r(t)$, dado por la Ec. (A.8), dentro de la expresión anterior. Entonces la integral queda:

$$\hat{G}^r(\varepsilon) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} dt e^{i\frac{\varepsilon t}{\hbar}} U(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} dt e^{i\frac{t}{\hbar}(\varepsilon \hat{I} - \hat{H})}.$$

Determinar esta integral, directamente tal como se expresa en la ecuación anterior, implica serias complicaciones. La mas importante de ellas es la determinación de la convergencia.

Una propuesta para determinar la convergencia de la integral corresponde a mantener el Hamiltoniano \hat{H}

⁴ Este es el tipo de problema que trabajaremos en el presente capítulo.

inalterado, pero reemplazar el parámetro de energía ε de la transformada de Fourier por $\varepsilon + i\eta$ siendo $\eta > 0$. Entonces, tomando $z = \varepsilon + i\eta$ podemos definir un operador de Green retardado para tales energías complejas de la forma:

$$\hat{G}^r(z) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{\infty} dt e^{i\frac{zt}{\hbar}} U(t) = (z\hat{I} - \hat{H})^{-1} \text{ con } \text{Im}(z) > 0. \quad (\text{A.13})$$

Por lo tanto, el operador de Green $\hat{G}^r(z)$ es simplemente la inversa del operador $z\hat{I} - \hat{H}$ para $\text{Im}(z) > 0$. Sin embargo, este operador no es Hermitiano, aunque tiene un conjunto completo de autofunciones ortonormales, determinadas por \hat{H} . Y dado que los autovalores de \hat{H} son todos reales, los valores propios de $z\hat{I} - \hat{H}$ siempre tienen una componente imaginaria distinta de cero y nunca se anulan. Así, para $\text{Im}(z) > 0$, el inverso de $z\hat{I} - \hat{H}$ existe y es único.

En lo que sigue, escribiremos la inversa de $z\hat{I} - \hat{H}$ en términos de los autovalores y los autoproyectores \hat{H} . Supongamos que \hat{H} tiene algunos autovalores negativos discretos $\varepsilon_n < 0$ con sus autoestados asociados $|n, \alpha\rangle$:

$$\hat{H} |n, \alpha\rangle = \varepsilon_n |n, \alpha\rangle,$$

donde α es un índice introducido que describe cualquier degeneración, y un espectro continuo de energías positivas $\varepsilon \geq 0$ y con sus autoestados asociados $|\varepsilon, \alpha\rangle$:

$$\hat{H} |\varepsilon, \alpha\rangle = \varepsilon |\varepsilon, \alpha\rangle.$$

Para simplificar, supongamos que α es un índice discreto (aunque en la práctica también puede ser continuo). Luego, los autoestados se pueden normalizar para satisfacer las condiciones de ortonormalidad:

$$\begin{aligned} \langle n, \alpha | n', \alpha' \rangle &= \delta_{n,n'} \delta_{\alpha,\alpha'} \\ \langle n, \alpha | n', \alpha' \rangle &= \delta_{\alpha,\alpha'} \delta(\varepsilon - \varepsilon') \\ \langle n, \alpha | \varepsilon, \alpha' \rangle &= 0, \end{aligned}$$

y la identidad:

$$\sum_{n,\alpha} |n, \alpha\rangle \langle n, \alpha| + \sum_{\alpha} \int_0^{\infty} d\varepsilon |\varepsilon, \alpha\rangle \langle \varepsilon, \alpha| = I.$$

Por lo que el operador de Green queda:

$$\hat{G}^r(\varepsilon + i\eta) = [(\varepsilon + i\eta)\hat{I} - \hat{H}]^{-1} = \sum_{n,\alpha} \frac{|n, \alpha\rangle \langle n, \alpha|}{\varepsilon + i\eta - \varepsilon_n} + \sum_{\alpha} \int_0^{\infty} d\varepsilon' \frac{|\varepsilon', \alpha\rangle \langle \varepsilon', \alpha|}{\varepsilon + i\eta - \varepsilon'}. \quad (\text{A.14})$$

Vemos que mientras $\eta > 0$, ninguno de los denominadores en la ecuación anterior desaparece. Por lo tanto, considerado como una función de la variable compleja z , la Ec. (A.12) es un operador bien definido en la mitad superior del plano complejo.

Una vez que hemos obtenido una expresión para el operador de Green que admita solución, debemos tomar el límite $\eta \rightarrow 0$ para obtener el operador de Green para valores físicos de la energía, lo cuales deben ser reales. Esto nos conduce a definir:

$$\hat{G}^r(\varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \hat{G}^r(\varepsilon + i\eta), \quad (\text{A.15})$$

en la medida en que este límite sea significativo. Para ello, nos interesa analizar los siguientes casos:

- (a) Si $\text{Re}(z) = \varepsilon$ no es igual a ninguno de los autovalores de \hat{H} , ya sea discreto o continuo. Esto significa que ε es una energía negativa que se localiza entre los autovalores discretos negativos ε_n . En este caso, cuando $\eta \rightarrow 0$ se tiene que ninguno de los denominadores en Ec. (A.14) se anula. Así, el límite está definido y el inverso de $(\varepsilon\hat{I} - \hat{H})$ es único para tales energías reales.
- (b) Si $\text{Re}(z)$ es igual a ε_n , es decir, a uno de los autovalores discretos y negativos de \hat{H} . En este caso, uno de los términos de la suma en la Ec. (A.14) diverge cuando $\eta \rightarrow 0$, de hecho, para pequeños η , la suma está dominada por un término que es proporcional al operador de proyección sobre el autoespacio

correspondiente a ε_n :

$$P_n = \sum_{\alpha} |n, \alpha\rangle \langle n, \alpha|.$$

Para tales valores de energías, el operador de Green $\hat{G}^r(\varepsilon)$ no existe, ya que es divergente. Estos puntos los denominaremos *polos* del operador de Green.

- (c) Si consideramos los puntos donde $\text{Re}(z) > 0$, nos acercaremos a uno de los autovalores positivos del espectro continuo de \hat{H} cuando $\eta \rightarrow 0$. En este caso, ninguno de los denominadores en la suma discreta en la Ec. (A.14) desaparece, pero el denominador debajo de la integral se aproxima a cero en $\varepsilon' = \varepsilon$, que es parte del rango de integración. Sin embargo, resulta que el límite de la integral como $\eta \rightarrow 0$ está definido, aunque no probaremos este hecho. Así, para $\varepsilon > 0$, el operador $\hat{G}^r(\varepsilon)$ está definido.

Entonces, cuando la función de Green retardada está definida, es decir, cuando ε no es igual a ninguno de los autovalores discretos ε_n de los estados ligados, en efecto es un operador de Green para la Ec. (A.14) usando la definición dada en la Ec. (A.15):

$$(\varepsilon \hat{I} - \hat{H}) \hat{G}^r(\varepsilon) = \hat{I}.$$

Puesto que $\hat{G}^r(\varepsilon)$, definido siempre que ε no sea igual a uno de los autovalores discretos de \hat{H} , es un operador de Green para el operador $(\varepsilon \hat{I} - \hat{H})$, se puede usar la función de Green correspondiente $G^r(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \varepsilon)$ para resolver la Ec. (A.10) para tales energías.

A.1.9 Operador de Green avanzado dependiente de la energía

El operador de Green avanzado dependiente de la energía, denotado $\hat{G}^a(\varepsilon)$, tal como sucede con el operador de Green retardado, se define como la transformada de Fourier del operador de Green retardado dependiente del tiempo $G^a(t)$:

$$\hat{G}^a(\varepsilon) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\frac{\varepsilon t}{\hbar}} \hat{G}^a(t), \quad (\text{A.16})$$

el cual también tiene problemas de convergencia. Utilizando la definición del operador $\hat{G}^a(t)$ dada por la Ec. (A.9), se tiene que:

$$\hat{G}^a(\varepsilon) = -\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt e^{i\frac{\varepsilon t}{\hbar}} \hat{U}(t) = -\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt e^{i\frac{t}{\hbar}(\varepsilon \hat{I} - \hat{H})}.$$

Al igual que en el caso del operador de Green retardado, la integral tiene problemas de convergencia. Para solucionar dicho problema se propone reemplazando ε por $\varepsilon - i\eta$ en la Ec. (A.16), empujando así la energía hacia la mitad inferior del plano complejo y conduciendo a la definición:

$$\hat{G}^a(z) = -\frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^0 dt e^{i\frac{zt}{\hbar}} \hat{U}(t) = (z \hat{I} - \hat{H})^{-1} \text{ con } \text{Im}(z) < 0,$$

donde ahora $z = \varepsilon - i\eta$. Nótese que, comparando con la Ec. (A.13), se obtiene la misma fórmula, pero las energías se encuentran en diferentes partes del plano complejo.

Analizando $\hat{G}^a(z)$ como hicimos anteriormente con $\hat{G}^r(z)$, encontramos que está bien definido en todo el semiplano inferior, es decir, $\text{Im}(z) < 0$. Para obtener un operador de Green definido para valores físicos (reales) de ε , debemos definir:

$$\hat{G}^a(\varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^-} \hat{G}^a(\varepsilon + i\eta), \quad (\text{A.17})$$

un límite que existe siempre que ε no sea igual a ninguno de los autovalores discretos de los estados ligados ε_n asociados a \hat{H} . Para aquellos valores en los cuales exista el límite, $\hat{G}^a(\varepsilon)$ es un operador de Green, es decir, satisface la ecuación:

$$\left(\varepsilon \hat{I} - \hat{H}\right) \hat{G}^a(\varepsilon) = \hat{I},$$

y así se puede utilizar para resolver la ecuación de Schrödinger no homogénea, dada por la Ec. (A.10).

A.2 Método de decimación

A continuación se presenta un resumen del método de decimación con su derivación y su consecuencia para las denominadas auto-energías. Para profundizar en la temática se puede acudir a las referencias [128, 129], por ejemplo.

Sea un Hamiltoniano que admite una representación matricial $\mathbf{H}^{(0)}$ de dimensión $n \times n$, al cual lo dividiremos en bloques de la forma:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{(0)} \equiv \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{[1:n-m],[1:n-m]}^{(0)} & \mathbf{V}_{[n-m+1:n],[1:n-m]}^{(0)} \\ \mathbf{V}_{[1:n-m],[n-m+1:n]}^{(0)} & \mathbf{E}_{[n-m+1:n],[n-m+1:n]}^{(0)} \end{pmatrix} \quad \text{con } 1 \leq m < n,$$

donde el bloque matricial $\mathbf{E}_{[1:n-m],[1:n-m]}^{(0)}$ contiene los elementos del Hamiltoniano $[\mathbf{H}^{(0)}]_{i,j}$ con $1 \leq i \leq n-m$ y $1 \leq j \leq n-m$ y el superíndice indica que el Hamiltoniano corresponde al original, es decir, aún no se ha aplicado el método iterativo de decimación. El resto de los bloques están determinados de forma análoga. A los bloques diagonales los hemos denotado por \mathbf{E} y a los no diagonales por \mathbf{V} .

Luego, supongo que el Hamiltoniano satisface la ecuación de autovalores:

$$\mathbf{H}^{(0)} \mathbf{v} = \varepsilon \mathbf{v},$$

entonces, se tiene que:

$$\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}^{(0)} = \begin{pmatrix} (\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E})_{[1:n-m],[1:n-m]}^{(0)} & -\mathbf{V}_{[n-m+1:n],[1:n-m]}^{(0)} \\ -\mathbf{V}_{[1:n-m],[n-m+1:n]}^{(0)} & (\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E})_{[n-m+1:n],[n-m+1:n]}^{(0)} \end{pmatrix}.$$

Luego, utilizando la expresión anterior, podemos calcular la resolvente, que nos determina el operador de Green (ver Apéndice A.1):

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}^{(0)} \equiv \left(\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}^{(0)}\right)^{-1}, \quad (\text{A.18})$$

la cual también se puede escribir por bloques, bajo la misma a notación anterior:

$$\mathbf{G}^{(0)} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_{[1:n-m],[1:n-m]}^{(0)} & -\mathbf{G}_{[n-m+1:n],[1:n-m]}^{(0)} \\ -\mathbf{G}_{[1:n-m],[n-m+1:n]}^{(0)} & \mathbf{G}_{[n-m+1:n],[n-m+1:n]}^{(0)} \end{pmatrix}.$$

En lo que sigue, solo resta establecer las relaciones entre los bloques del operador de Green $\mathbf{G}^{(0)}$ con los del Hamiltoniano $\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}^{(0)}$. Para llevar a cabo dicha tarea, aplicaremos iterativamente las reglas de la inversa de matrices por bloques, dadas por:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{B} \\ \mathbf{C} & \mathbf{D} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} [\mathbf{A} - \mathbf{B}\mathbf{D}^{-1}\mathbf{C}]^{-1} & -\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}[\mathbf{D} - \mathbf{C}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}]^{-1} \\ -\mathbf{D}^{-1}\mathbf{C}[\mathbf{A} - \mathbf{B}\mathbf{D}^{-1}\mathbf{C}]^{-1} & [\mathbf{D} - \mathbf{C}\mathbf{A}^{-1}\mathbf{B}]^{-1} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.19})$$

Primero, consideraré el caso $m = 1$, por lo que el operador de Green $\mathbf{G}^{(0)}$ y $\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}^{(0)}$ quedan expresados:

$$\mathbf{G}^{(0)} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_{[1:n-1],[1:n-1]}^{(0)} & -\mathbf{G}_{n,[1:n-1]}^{(0)} \\ -\mathbf{G}_{[1:n-1],n}^{(0)} & [\mathbf{G}^{(0)}]_{n,n} \end{pmatrix} \quad (\text{A.20})$$

$$\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}^{(0)} = \begin{pmatrix} (\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E})_{[1:n-1],[1:n-1]}^{(0)} & -\mathbf{V}_{n,[1:n-1]}^{(0)} \\ -\mathbf{V}_{[1:n-1],n}^{(0)} & [\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E}]_{n,n}^{(0)} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.21})$$

donde los últimos términos son escalares:

$$\begin{aligned} [\mathbf{G}^{(0)}]_{n,n} &= G_{n,n}^{(0)} \\ [\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E}^{(0)}]_{n,n} &= \varepsilon - E_{n,n}^{(0)}. \end{aligned}$$

Luego, aplicando la identidad de la Ec. (A.19) a la Ec. (A.18), usando las expresiones dadas por las Ecs. (A.20) y (A.21), se tiene que el primer bloque del operador de Green satisface la relación:

$$\mathbf{G}^{(1)} \equiv \mathbf{G}_{[1:n-1],[1:n-1]} = \left((\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E}^{(0)})_{[1:n-1],[1:n-1]} - \mathbf{V}_{n,[1:n-1]} \frac{1}{\varepsilon - E_{n,n}^{(0)}} \mathbf{V}_{[1:n-1],n} \right)^{-1},$$

donde para simplificar la notación asumimos que el operador identidad \mathbf{I} tiene la dimensión de la matriz del Hamiltoniano \mathbf{E} . A continuación, definimos el Hamiltoniano efectivos $\mathbf{H}^{(1)}$ como:

$$\mathbf{H}^{(1)} = \mathbf{E}_{[1:n-1],[1:n-1]} + \mathbf{V}_{n,[1:n-1]} \frac{1}{\varepsilon - E_{n,n}^{(0)}} \mathbf{V}_{[1:n-1],n},$$

cuyos elementos diagonales están dados por:

$$[\mathbf{H}^{(1)}]_{i,j} = \begin{cases} E_{i,i}^{(0)} + V_{i,n}^{(0)} \frac{1}{\varepsilon - E_{n,n}^{(0)}} V_{n,i}^{(0)} & \text{para } i = j \\ V_{i,j}^{(0)} + V_{i,n}^{(0)} \frac{1}{\varepsilon - E_{n,n}^{(0)}} V_{n,j}^{(0)} & \text{para } i \neq j \end{cases},$$

siendo $E_{i,i}^{(0)}$ los elementos diagonales de $\mathbf{H}^{(0)}$ y $V_{i,j}^{(0)}$ son los no diagonales. Este es un Hamiltoniano efectivo de un sistema de dimensión $n - 1$ que tiene la misma información que el Hamiltoniano original.

Esto es lo que llamamos *método de decimación* [128, 129], y consiste en reducir el tamaño de la matriz $\mathbf{H}^{(0)}$ sobre la que deseamos trabajar para encontrar algunos de los elementos de su operador de Green correspondiente. Este procedimiento es muy útil si no necesitamos conocer toda la matriz \mathbf{G} , sino solamente un bloque de ella. Como es el caso del problema típico en el contexto de transporte cuántico.

Si nos interesara continuar aplicando el procedimiento para obtener un bloque más pequeño, podemos repetir el mismo procedimiento, pero aplicándolo a $\mathbf{G}^{(1)}$:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^{(1)} &= \begin{pmatrix} \mathbf{G}_{[1:n-2],[1:n-2]}^{(1)} & -\mathbf{G}_{n-1,[1:n-2]}^{(1)} \\ -\mathbf{G}_{[1:n-2],n-1}^{(1)} & [\mathbf{G}^{(1)}]_{n-1,n-1} \end{pmatrix} \\ \varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}^{(1)} &= \begin{pmatrix} (\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E}^{(1)})_{[1:n-2],[1:n-2]} & -\mathbf{V}_{n,[1:n-2]}^{(1)} \\ -\mathbf{V}_{[1:n-2],n-1}^{(1)} & [\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E}^{(1)}]_{n-1,n-1} \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

donde, nuevamente, los últimos términos son escalares:

$$\begin{aligned} [\mathbf{G}^{(1)}]_{n-1,n-1} &= G_{n-1,n-1}^{(1)} \\ [\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E}^{(1)}]_{n-1,n-1} &= \varepsilon - E_{n-1,n-1}^{(1)}, \end{aligned}$$

entonces, el bloque matricial del operador de Green queda:

$$\mathbf{G}^{(2)} \equiv \mathbf{G}_{[1:n-2],[1:n-2]} = \left((\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E}^{(1)})_{[1:n-2],[1:n-2]} - \mathbf{V}_{n-1,[1:n-2]}^{(1)} \frac{1}{\varepsilon - E_{n-1,n-1}^{(1)}} \mathbf{V}_{[1:n-2],n-1}^{(1)} \right)^{-1},$$

lo que nos conduce a definir el Hamiltoniano efectivo en la representación matricial con dos columnas (o filas) decimadas:

$$\mathbf{H}^{(2)} = \begin{pmatrix} \mathbf{E}_{[1:n-2],[1:n-2]}^{(1)} + \mathbf{V}_{n-1,[1:n-2]}^{(1)} \frac{1}{\varepsilon - E_{n-1,n-1}^{(1)}} \mathbf{V}_{[1:n-2],n-1}^{(1)} \end{pmatrix}.$$

El procedimiento se puede continuar hasta llegar a obtener $\mathbf{H}^{(n-1)}$, la cual consiste en una matriz de un solo elemento, $E^{(n-1)}$, que corresponde a la energía efectiva del primer sitio. De esta forma, podemos calcular el elemento (1, 1) del operador de Green de forma exacta. En la Fig. A.1 se ilustra este procedimiento con los diferentes pasos.

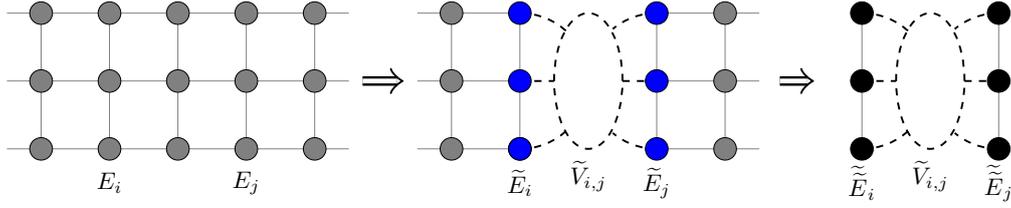


Figura A.1: Esquema del procedimiento típico de decimación cuando estamos interesados en la interacción entre dos filas de sitios, i y j . Primero se decima una fila de sitios entre las filas i y j , luego debemos decimar los sitios a izquierda de i y los sitios a derecha de j .

Nótese que aquí hemos ilustrado el método considerando solamente una columna (equivalentemente una fila) en cada paso. Sin embargo, también se podría haber decimado varias columnas simultáneamente.

A.2.1 Decimación en sistemas abiertos

Consideremos un Hamiltoniano constituido por una red tight-binding tal como se ilustra en la Fig. A.2. Al bloque que representa los elementos de matriz de la primera fila de sitios a la izquierda la llamaremos \mathbf{E}_1 , al bloque de la segunda fila \mathbf{E}_2 y así sucesivamente. Al bloque que contiene los elementos de matriz que me conectan las filas 1 y 2 lo denominaremos $\mathbf{V}_{1,2}$, al bloque que contiene los elementos de matriz que me conectan las filas 2 y 3 lo denotaremos $\mathbf{V}_{2,3}$, y así sucesivamente para el resto de los bloques. Vamos a considerar el caso donde estas matrices satisfacen:

$$\mathbf{V}_{j,i} = \mathbf{V}_{i,j}^T.$$

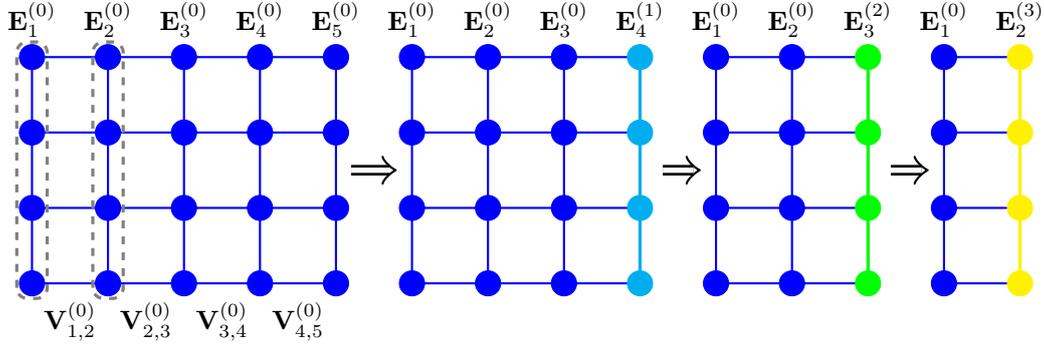


Figura A.2: Proceso de decimación. Fragmento de un sistema tight-binding finito bidimensional.

Supongamos que comenzamos el procedimiento de decimación sobre la última fila, la cual en la Fig. A.2 corresponde a la 5. Entonces, aplicando el método de decimación descrito anteriormente, se tiene que:

$$\mathbf{E}_4^{(1)} = \mathbf{E}_4^{(0)} + \mathbf{V}_{4,5}^{(0)} \left[\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E}_5^{(0)} \right]^{-1} \mathbf{V}_{5,4}^{(0)}.$$

Definiendo la auto-energía de la primera iteración:

$$\mathbf{\Sigma}^{(0)} = \mathbf{V}_{4,5}^{(0)} \left[\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E}_5^{(0)} \right]^{-1} \mathbf{V}_{5,4}^{(0)},$$

podemos escribir:

$$\mathbf{E}_4^{(1)} = \mathbf{E}_4^{(0)} + \mathbf{\Sigma}^{(0)}.$$

Repitiendo el procedimiento en la fila 4, sobre la fila 3, queda:

$$\mathbf{E}_3^{(2)} = \mathbf{E}_3^{(0)} + \mathbf{V}_{3,4}^{(0)} \left[\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E}_4^{(1)} \right]^{-1} \mathbf{V}_{4,3}^{(0)}.$$

Para esta segunda iteración también podemos definir una auto-energía:

$$\mathbf{\Sigma}^{(1)} = \mathbf{V}_{3,4}^{(0)} \left[\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E}_4^{(1)} \right]^{-1} \mathbf{V}_{4,3}^{(0)},$$

conduciendo al resultado:

$$\mathbf{E}_3^{(2)} = \mathbf{E}_3^{(0)} + \mathbf{\Sigma}^{(1)}.$$

Aplicando sucesivamente estos pasos se llega a:

$$\mathbf{E}_1^{(4)} = \mathbf{E}_1^{(0)} + \mathbf{\Sigma}^{(3)},$$

donde:

$$\mathbf{\Sigma}^{(3)} = \mathbf{V}_{1,2}^{(0)} \left[\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{E}_2^{(3)} \right]^{-1} \mathbf{V}_{2,1}^{(0)}.$$

Nótese que la última de auto-energía se puede reescribir en términos de la anterior, por lo que:

$$\mathbf{\Sigma}^{(3)} = \mathbf{V}_{1,2}^{(0)} \left[\varepsilon \mathbf{I} - \left(\mathbf{E}_2^{(0)} + \mathbf{\Sigma}^{(2)} \right) \right]^{-1} \mathbf{V}_{2,1}^{(0)}.$$

Una vez comprendido el procedimiento descrito, estamos en condiciones de generalizar el proceso a un sistema de dimensión $n + 1$. Para ilustrar el sistema, supongamos que la Fig. A.2 se continúan con las columnas $\mathbf{E}_6^{(0)}$, $\mathbf{E}_7^{(0)}$ y así hasta llegar a la columna $\mathbf{E}_n^{(0)}$, aplicando el procedimiento descrito se tiene que:

$$\mathbf{E}_1^{(n+1)} = \mathbf{E}_1^{(0)} + \mathbf{\Sigma}^{(n)},$$

donde:

$$\mathbf{\Sigma}^{(n)} = \mathbf{V}_{1,2}^{(0)} \left[\varepsilon \mathbf{I} - \left(\mathbf{E}_2^{(0)} + \mathbf{\Sigma}^{(n-1)} \right) \right]^{-1} \mathbf{V}_{2,1}^{(0)}.$$

Aquí observamos que la definición de la auto-energía $\mathbf{\Sigma}^{(n)}$ se puede interpretar como la corrección al bloque $\mathbf{E}_1^{(0)}$. Para llegar a este resultado debimos decimar el Hamiltoniano n veces, y de esta forma, alcanzando el bloque $\mathbf{E}_1^{(n+1)}$.

Pensemos por un momento el caso de un sistema infinito hacia la derecha, es decir, n tiende a infinito. Entonces $\mathbf{\Sigma}^{(n)}$ representa la corrección por los infinitos sitios hacia la derecha sobre el primer sitio de la izquierda, mientras que $\mathbf{\Sigma}^{(n-1)}$ reproduce la corrección de los infinitos sitios hacia la derecha, pero parándonos sobre el siguiente sitio contando desde la izquierda. Suponiendo el caso para el cual el sistema presenta simetría de traslación, se tiene que $\mathbf{\Sigma}^{(n)}$ y $\mathbf{\Sigma}^{(n-1)}$ deben ser iguales, por lo que:

$$\mathbf{\Sigma} = \lim_{n \rightarrow \infty} \mathbf{\Sigma}^{(n)},$$

y dicha auto-energía se consigue resolviendo la ecuación:

$$\mathbf{\Sigma} = \mathbf{V}_{1,2}^{(0)} \left[\varepsilon \mathbf{I} - \left(\mathbf{E}_2^{(0)} + \mathbf{\Sigma} \right) \right]^{-1} \mathbf{V}_{2,1}^{(0)}.$$

Con esta auto-energía, en la representación matricial, podríamos tomar entonces un Hamiltoniano que en principio es infinito y obtener un Hamiltoniano efectivo de dimensión finita. Por lo tanto, por la Ec. (A.18), el operador de Green también lo es.

En este caso solamente hemos considerado el proceso de decimación para una cadena que se extiende hacia la «derecha». No obstante, también se puede considerar una extensión de la cadena en varias direcciones, resultando en un sistema local descrito por un Hamiltoniano del sistema local y el resto de los sitios determinados por la auto-energía.

A.2.2 Cadena tight-binding unidimensional

Para aplicar los resultados previos, considero un Hamiltoniano tight-binding unidimensional independiente del tiempo dado por:

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^{\infty} E_0 |n\rangle \langle n| - V_0 (|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|),$$

cuya representación matricial está dada por:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} E_0 & -V_0 & 0 & 0 & \cdots \\ -V_0 & E_0 & -V_0 & 0 & \cdots \\ 0 & -V_0 & E_0 & -V_0 & \cdots \\ 0 & 0 & -V_0 & E_0 & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}.$$

Implementando el método de decimación a la cadena tight-binding, la auto-energía se obtiene de resolver la ecuación:

$$\Sigma = V_0 \frac{1}{\varepsilon - E_0 - \Sigma} V_0.$$

Esta ecuación conduce a varias soluciones, por lo que consideraremos las soluciones físicas aquellas que cumplen:⁵

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow \pm\infty} \Sigma(\varepsilon) = 0.$$

Debido a lo discutido en el Apéndice A.1 para los operadores de Green independientes del tiempo, los cuales hemos clasificado en retardados y avanzados dependiendo del signo de una pequeña contribución imaginaria, podemos retomar a la Ec. (A.18) y considerar dos tipos diferentes de auto-energías. Dada la Ec. (A.15) para el operador de Green retardado se tiene que:

$$\Sigma^r(\varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)}{2} - \operatorname{sgn}(\varepsilon - E_0) \sqrt{\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{2}\right)^2 - V_0^2}, \quad (\text{A.22})$$

donde $\varepsilon_0 = E_0 - i\eta$.⁶ Esta función es la auto-energía retardada, mientras que, por la Ec. (A.17), la auto-energía avanzada está dada por:

$$\Sigma^a(\varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^-} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)}{2} + \operatorname{sgn}(\varepsilon - \varepsilon_0) \sqrt{\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{2}\right)^2 - V_0^2}. \quad (\text{A.23})$$

De acuerdo a las Ecs. (A.22) y (A.23), existe un intervalo de energías dados por:

$$\left(\frac{\varepsilon - E_0}{2}\right)^2 - V_0^2 < 0,$$

para el cual $\Sigma^r(\varepsilon)$ y $\Sigma^a(\varepsilon)$ tienen una parte imaginaria, omitiendo la componente imaginaria η colocada artificialmente. Este intervalo define la banda o el intervalo de energías donde el continuo admite estados y, por lo tanto, la partícula puede escarpase. Para este caso unidimensional, el intervalo está dado por:

$$E_0 - 2|V_0| < \varepsilon < E_0 + 2|V_0|,$$

siendo los puntos $E_0 \pm 2|V_0|$, los bordes de banda.

A.3 Hojas de Riemann y polos del operador de Green

Las definiciones de las auto-energías retardadas y avanzadas de las Ecs. (A.22) y (A.23) respectivamente están definidas en el límite para η muy pequeño. Para extender las funciones de Green al plano complejo de las energías es necesario remover ese límite, pudiendo tomar η tanto valores positivos como negativos. Es en ese caso donde surgen dos posibilidades, ya que para cualquier valor de η la función de Green puede tomarse como

⁵ Una alternativa equivalente es considerar que la densidad de estados debe ser positiva.

⁶ Notar que resulta equivalente a incluir una parte imaginaria positiva sobre ε que negativa sobre ε_0 .

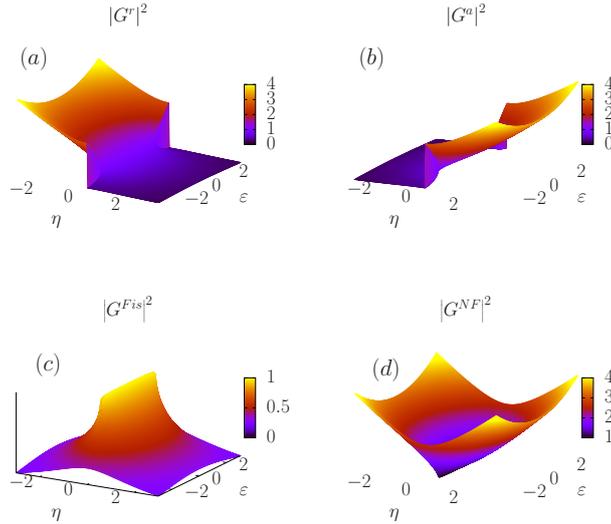


Figura A.3: Módulo cuadrado de las funciones de Green independientes del tiempo, para un sitio superficial de una cadena semi-infinita de sitios tight-binding, determinadas por la Ecs. (A.24), (A.25), (A.26) y (A.27) tomando $E_d = E_0 = 0$ y $V_d = V_0 = 1$. (a) Función de Green avanzada extendida sobre el plano complejo. (b) Función de Green retardada extendida sobre el plano complejo. (c) Función de Green física. (d) Función de Green no física.

la extensión al plano complejo de G^r o de G^a , ver ejemplo paneles (a) y (b) de la Fig. A.3. Sin embargo, por la discusión dada en las subsecciones A.1.8 y A.1.8, solo una de las dos superficies tendrá sentido Físico para un dado par (ε, η) . Esto nos lleva a definir dos nuevas auto-energías que surgen como combinaciones de las Σ^r y Σ^a . A una de ellas la denominaremos auto-energía física y la definiremos de la forma:

$$\Sigma^{Fis}(\varepsilon, \eta) = \frac{(\varepsilon + i\eta - E_0)}{2} - \text{sgn}(\eta) \text{sgn}(\varepsilon - E_0) \sqrt{\left(\frac{\varepsilon + i\eta - E_0}{2}\right)^2 - V_0^2}.$$

Tomando el límite cuando η tiende a cero por derecha o izquierda de Σ^{Fis} nos da Σ^r o Σ^a respectivamente. La otra solución de la ecuación cuadrática de Σ la denominaremos auto-energía no física:

$$\Sigma^{NF}(\varepsilon, \eta) = \frac{(\varepsilon + i\eta - E_0)}{2} + \text{sgn}(\eta) \text{sgn}(\varepsilon - E_0) \sqrt{\left(\frac{\varepsilon + i\eta - E_0}{2}\right)^2 - V_0^2}.$$

Diremos que la auto-energía no física está en otra hoja de Riemann con respecto a la auto-energía física. Esto es clave, porque estas definiciones facilitan la búsqueda numérica de polos.

Para ejemplificar lo anterior, mostramos el caso de una cadena tight-binding semi-infinita homogénea de energía E_0 y, acople V_0 conectada a un sitio de energía E_d con acople a la cadena V_d . Entonces, aplicamos decimación sobre la cadena homogénea hasta llegar al sitio E_d , por lo que, usando las definiciones de las Ecs. (A.15) y (A.17) de las funciones de Green retardada y avanzada respectivamente, se puede determinar el elemento de matriz del sitio E_d , tal que:

$$G^r(\varepsilon, \eta) = \left[\varepsilon + i\eta - E_d - \left(\frac{V_d}{V_0}\right)^2 \Sigma^r(\varepsilon, \eta) \right]^{-1} \quad (\text{A.24})$$

$$G^a(\varepsilon, \eta) = \left[\varepsilon + i\eta - E_d - \left(\frac{V_d}{V_0}\right)^2 \Sigma^a(\varepsilon, \eta) \right]^{-1}, \quad (\text{A.25})$$

donde hemos considerado a las funciones de Green antes de tomar el límite del η pequeño. De la misma forma,

definimos las funciones de Green G^{Fis} y G^{NF} sobre todo el plano complejo como:

$$G^{Fis}(\varepsilon, \eta) = \left[\varepsilon + i\eta - E_d - \left(\frac{V_d}{V_0} \right)^2 \Sigma^{Fis}(\varepsilon, \eta) \right]^{-1} \quad (\text{A.26})$$

$$G^{NF}(\varepsilon, \eta) = \left[\varepsilon + i\eta - E_d - \left(\frac{V_d}{V_0} \right)^2 \Sigma^{NF}(\varepsilon, \eta) \right]^{-1}. \quad (\text{A.27})$$

En la Fig. A.3 se ilustra las funciones de Green definidas anteriormente para una cadena homogénea, es decir, $E_d = E_0$ y $V_d = V_0$. En esta imagen se puede observar que las G^{Fis} y G^{NF} son continuas, cada una en una hoja de Riemann diferente, a diferencia de las G^r y G^a .

Como hemos definido las G^{Fis} y G^{NF} nos permite ahora encontrar de manera más fácil numéricamente los diferentes polos de las funciones de Green, ver Sección 2.3.3. En la primera columna, contando desde la izquierda de la Fig. A.4 se grafican las funciones de Green físicas y no físicas, Ecs. (A.26) y (A.27) respectivamente, para un estado localizado. Para el mismo se tomó $E_d = 1,9 V_0$. En la segunda columna se presentan las funciones de Green para un estado resonante, donde se tomó $E_d = 0,5 V_0$. La última columna se ilustran para un estado virtual, donde se eligió $E_d = 1,4 V_0$. Para todos los casos se tomó $V_d = 0,1 V_0$, $E_0 = 0$ y $V_0 = 1$.

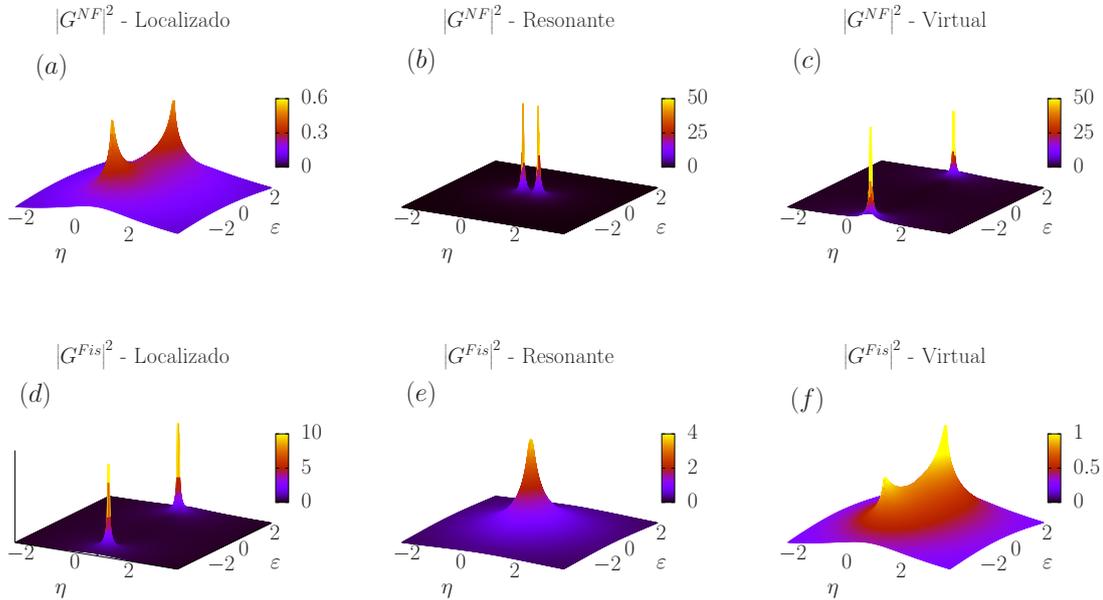


Figura A.4: Funciones de Green físicas y no físicas para los diferentes estados: resonantes, localizados y virtuales.

A.4 Sistema de dos cuerpos

Considero un sistema constituido por dos cuerpos interactuantes, cuyo Hamiltoniano es:

$$\hat{H}_{1,2} = \frac{1}{2m_1} \mathbf{p}_1^2 + \frac{1}{2m_2} \mathbf{p}_2^2 + U(\|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2\|), \quad (\text{A.28})$$

donde m_1 es la masa del primer cuerpo, \mathbf{p}_1 es el momento y \mathbf{r}_1 su respectiva posición, de forma análoga m_2 es la masa del segundo cuerpo siendo \mathbf{p}_2 su momento y \mathbf{r}_2 la posición. Además, hemos supuesto que el potencial solo depende de la distancia entre los cuerpos. Cabe mencionar que el Hamiltoniano del sistema actúa sobre el espacio de Hilbert $\mathcal{H}_{1,2}$.

Este Hamiltoniano se puede simplificar introduciendo la siguiente transformación para los operadores posición:

$$\mathbf{R}_{CM} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2,$$

siendo \mathbf{R} la posición del centro de masa y \mathbf{r} la posición relativa entre los cuerpos. Entonces, los correspondientes operadores de los momentos son:

$$\begin{aligned}\mathbf{P}_{CM} &= \mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 \\ \mathbf{p} &= \frac{m_1 \mathbf{p}_1 - m_2 \mathbf{p}_2}{m_1 + m_2},\end{aligned}$$

tal que \mathbf{P}_{CM} es el momento del centro de masa y \mathbf{p} el momento relativo entre los cuerpos. Bajo esta transformación, el Hamiltoniano para los dos cuerpos, Ec. A.28, se reescribe:

$$\hat{H}_{1,2} = \hat{H}_{CM} + \hat{H},$$

donde:

$$\begin{aligned}\hat{H}_{CM} &= \frac{1}{2M} \mathbf{P}^2 \\ \hat{H} &= \frac{1}{2\mu} \mathbf{p}^2 + U(\|\mathbf{r}\|),\end{aligned}$$

el término μ se denomina masa reducida y está dada por:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

El Hamiltoniano \hat{H}_{CM} nos determina la energía cinética del centro de masa, y el mismo actúa sobre el espacio de Hilbert \mathcal{H}_{CM} , mientras que \hat{H} contiene la interacción de los cuerpos actuando sobre el espacio de Hilbert \mathcal{H}_{rel} . Entonces, se tiene que:

$$\mathcal{H}_{1,2} = \mathcal{H}_{CM} \otimes \mathcal{H}_{rel}.$$

En lo que resta, solo analizaremos el Hamiltoniano \hat{H} , el cual, por conveniencia, lo expresaremos en coordenadas esféricas:

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + U(\hat{r}), \quad (\text{A.29})$$

donde \hat{L} es el operador momento angular, dado por:

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right). \quad (\text{A.30})$$

Dado el Hamiltoniano, el problema que debemos resolver es la ecuación de autovalores:

$$\hat{H} \psi_{n,l,m} = \varepsilon_{n,l} \psi_{n,l,m}, \quad (\text{A.31})$$

donde utilizamos los subíndices n , l y m , siendo el primer subíndice una referencia del espectro del operador \hat{H} , pues el mismo puede representar a estados ligados o un estado dispersivo. Además, consideraremos que las partículas no están sometidas a un campo magnético o interacción espín-órbita, por lo que las autoenergías del Hamiltoniano \hat{H} no dependerán del número cuántico m y el momento angular orbital se conservará.

A.4.1 Propiedades de los armónicos esféricos

Antes de comenzar el análisis, repasemos algunas propiedades de utilidad de los armónicos esféricos. El conjunto de funciones $\{Y_l^m(\theta, \phi) \mid (\theta, \phi) \in [0, \pi) \times [0, 2\pi), m, l \in \mathbb{N}, -l \leq m \leq l\}$ forman una base ortonormal sobre la esfera unidad $\Omega(\theta, \phi)$, con el producto interno dado por:

$$\langle g(\theta, \phi), f(\theta, \phi) \rangle_{\Omega} = \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} g^*(r, \theta, \phi) f(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi,$$

para dos funciones $f(\theta, \phi)$ y $g(\theta, \phi)$ tal que $(\theta, \phi) \in \Omega$. Entonces, los armónicos esféricos satisfacen la regla de ortogonalidad:

$$\left\langle Y_{l'}^{m'}(\theta, \phi), Y_l^m(\theta, \phi) \right\rangle_{\Omega} = \delta_{ll'} \delta_{mm'},$$

Luego, podemos expresar a una dada función $f(\theta, \phi)$ en la base ortonormal de armónicos esféricos de la forma:

$$f(\theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l a_{lm} Y_l^m(\theta, \phi),$$

siendo:

$$a_{lm} = \langle f(\theta, \phi), Y_l^m(\theta, \phi) \rangle_{\Omega}.$$

Además, los armónicos esféricos satisfacen la ecuación de autovalores:

$$\hat{L}^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (\text{A.32})$$

con $l \in \{1, 2, 3, 4, \dots\}$ y siendo \hat{L} el operador momento angular dado por la Ec. (A.30).

A.4.2 Soluciones de la ecuación radial

Para intentar resolver la ecuación de autovalores, con el operador \hat{H} dado en coordenadas esféricas, proponemos el ansatz:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = Y_l^m(\theta, \phi) R_{n,l}(r),$$

donde $Y_l^m(\theta, \phi)$ son los armónicos esféricos y $R_{n,l}(r)$ es una función a valores reales que solo dependen de la coordenada radial. Entonces, aplicando la solución propuesta a la Ec. (A.31) y utilizando el resultado de la Ec. (A.32) para el momento angular, se obtiene la ecuación para la función radial:

$$\hat{H}_R R_{n,l}(r) = \varepsilon_{n,l} R_{n,l}(r), \quad (\text{A.33})$$

siendo:

$$\hat{H}_R = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} + U(\hat{r}). \quad (\text{A.34})$$

A pesar de no especificar la forma funcional del potencial central del Hamiltoniano, diremos que las soluciones de la Ec. (A.33) satisfacen las relaciones de ortogonalidad:

$$\int_0^{\infty} R_{n',l'}^*(r) R_{n,l}(r) r^2 dr = \delta_{nn'} \delta_{ll'}, \quad (\text{A.35})$$

por lo tanto, las soluciones de la Ec. (A.31) puedan satisfacer la condición de ortonormalidad:

$$\langle \psi_{n',l',m'}(r, \theta, \phi), \psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{nn'}.$$

Entonces, las funciones $\{\psi_{n,l,m}\}$ forman una base ortonormal del espacio de Hilbert sobre el cual opera \hat{H} . En particular, el Hamiltoniano es diagonal en dicha base:

$$\langle \psi_{n',l',m'}, \hat{H} \psi_{n,l,m} \rangle = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \delta_{nn'} \varepsilon_{n,l,m}.$$

Además, impondremos a las soluciones $R_{n,l}(r)$ las siguiente propiedades:

(a) Las funciones radiales deben ser acotadas, es decir:

$$|r R_{n,l}(r)| < \infty \quad \forall r \in [0, \infty),$$

(b) También deben decaer polinomialmente más rápido que r , es decir:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} r R_{n,l}(r) = 0.$$

Estas condiciones junto a la integral para las funciones radiales, Ec. (A.35), nos sugiere realizar el cambio de variable:

$$u_{n,l}(r) = r R_{n,l}(r), \quad (\text{A.36})$$

a la ecuación para la función radial. Introduciendo este cambio, la Ec. (A.33) queda expresada de la forma:

$$\hat{H}_u u_{n,l}(r) = \varepsilon_{n,l} u_{n,l}(r), \quad (\text{A.37})$$

para este caso hemos tomado:

$$\hat{H}_u = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{U}_l^{(eff)}(r), \quad (\text{A.38})$$

donde hemos definido el potencial efectivo U de la forma:

$$\hat{U}_l^{(eff)}(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{l(l+1)}{r^2} + U(r).$$

Esta nueva función obedece la relación de ortonormalidad:

$$\int_0^\infty u_{n',l'}(r) u_{n,l}(r) dr = \delta_{nn'} \delta_{ll'},$$

y las propiedades, para la nueva función $u_{n,l}(r)$, quedan determinadas por:

- (a) $|u_{n,l}(r)| < \infty \forall r \in [0, \infty)$,
- (b) $\lim_{r \rightarrow \infty} u_{n,l}(r) = 0$.

En este momento es importante destacar que el problema de una partícula en un espacio tridimensional sometido al Hamiltoniano \hat{H} fue reducido a un problema unidimensional con un Hamiltoniano \hat{H}_u cuyo potencial está dado por $\hat{U}_l^{(eff)}(r)$, el cual dependerá del número cuántico l asociado al momento angular.

A.5 Diferencias finitas para un Hamiltoniano con potencial central

A continuación, aplicaremos una expansión de Taylor de la función $u_{n,l}(r)$ en torno de un punto r_0 con un desplazamiento de a , que hemos desarrollado en el Apéndice A.4. El desarrollo en serie será cortada en el segundo orden y el residuo lo describiremos mediante la fórmula del resto de Lagrange [193]. Entonces:

$$\begin{aligned} u_{n,l}(r_0 + a) &= u_{n,l}(r_0) + \left. \frac{\partial u_{n,l}}{\partial r} \right|_{r=r_0} a + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 u_{n,l}}{\partial r^2} \right|_{r=r_0} a^2 + \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 u_{n,l}}{\partial r^3} \right|_{r=\xi_+} a^3 + \frac{1}{24} \left. \frac{\partial^4 u_{n,l}}{\partial r^4} \right|_{r=\xi_+} a^4 \\ u_{n,l}(r_0 - a) &= u_{n,l}(r_0) - \left. \frac{\partial u_{n,l}}{\partial r} \right|_{r=r_0} a + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 u_{n,l}}{\partial r^2} \right|_{r=r_0} a^2 - \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 u_{n,l}}{\partial r^3} \right|_{r=\xi_+} a^3 + \frac{1}{24} \left. \frac{\partial^4 u_{n,l}}{\partial r^4} \right|_{r=\xi_-} a^4, \end{aligned}$$

donde $\xi_+ \in (r_0, r_0 + a)$ y $\xi_- \in (r_0 - a, r_0)$. Luego, sumando las dos ecuaciones anteriores y despejando el término de la derivada segunda, obtenemos:

$$\left. \frac{\partial^2 u_{n,l}}{\partial r^2} \right|_{r=r_0} = \frac{u_{n,l}(r_0 + a) - 2u_{n,l}(r_0) + u_{n,l}(r_0 - a)}{a^2} - \frac{a^4}{12} \left. \frac{\partial^4 u_{n,l}}{\partial r^4} \right|_{r=\xi_r},$$

aquí se tiene que $\xi_r \in (r_0 - a, r_0 + a)$. Después, convenientemente elegiremos a los valores de r_0 equiespaciados, es decir, tomaremos $r_0 = ka$ siendo k un entero positivo. Por lo tanto, una buena aproximación de la derivada segunda, con un error de a^4 , es:

$$\left. \frac{\partial^2 u_{n,l}}{\partial r^2} \right|_{r=ka} \simeq \frac{1}{a^2} \{u_{n,l}((k+1)a) - 2u_{n,l}(ka) + u_{n,l}((k-1)a)\}.$$

Por último, introduciendo la aproximación de la derivada segunda dentro de la Ec. (A.37), y definiendo las identidades:

$$\begin{aligned} u_{n,l}^{(k)} &= u_{n,l}(ka), & U_k &= U(ka), \\ E_k^{(l)} &= U_k + 2V_0 + V_0 \frac{l(l+1)}{k^2}, & V_0 &= \frac{\hbar^2}{2\mu a^2}, \end{aligned}$$

se llega a:

$$-V_0 u_{n,l}^{(k+1)} + E_k^{(l)} u_{n,l}^{(k)} - V_0 u_{n,l}^{(k-1)} = \varepsilon_{n,l} u_{n,l}^{(k)}.$$

Como $r \geq 0$, se tiene que $u_{n,l}^{(k)} = 0$ para k negativos, resultando en un sistema semi-infinito de ecuaciones:

$$\begin{pmatrix} E_0^{(l)} & -V_0 & 0 & 0 & \cdots \\ -V_0 & E_1^{(l)} & -V_0 & 0 & \cdots \\ 0 & -V_0 & E_2^{(l)} & -V_0 & \cdots \\ 0 & 0 & -V_0 & E_3^{(l)} & \ddots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{n,l}^{(0)} \\ u_{n,l}^{(1)} \\ u_{n,l}^{(2)} \\ u_{n,l}^{(3)} \\ \vdots \end{pmatrix} = \varepsilon_{n,l} \begin{pmatrix} u_{n,l}^{(0)} \\ u_{n,l}^{(1)} \\ u_{n,l}^{(2)} \\ u_{n,l}^{(3)} \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad (\text{A.39})$$

el cual se puede identificar con un sistema tight-binding donde las energías de sitio están determinadas por $E_k^{(l)}$ y los acoplos con V_0 . Sin embargo, las energías $E_k^{(l)}$ no son necesariamente iguales, por lo que impondremos al potencial central que satisfaga:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} U(r) = 0,$$

entonces, eligiendo un $r_m = k_m a$ tal que:

$$\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu (ak_m)^2} \ll 1,$$

podemos aproximar a las energías mayores a $E_{k_m}^{(l)}$ como constantes e iguales a:

$$E_k^{(l)} \simeq 2V_0 \quad \forall k \geq k_m.$$

Con esto en mente, y aplicando el método de decimación declarado en el Apéndice A.2, la Ec. (A.39) se reduce a un sistema de ecuaciones finito pero no lineal y no Hermitico, debido a la auto-energía:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_{n,l} - E_0^{(l)} & V_0 & 0 & \cdots & 0 \\ V_0 & \varepsilon_{n,l} - E_1^{(l)} & V_0 & \ddots & \vdots \\ 0 & V_0 & \ddots & V_0 & 0 \\ \vdots & \ddots & V_0 & \varepsilon_{n,l} - E_{k_m-1}^{(l)} & V_0 \\ 0 & \cdots & 0 & V_0 & \varepsilon_{n,l} - (E_{k_m}^{(l)} + \Sigma_0^r(\varepsilon_{n,l})) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{n,l}^{(0)} \\ u_{n,l}^{(1)} \\ \vdots \\ u_{n,l}^{(3)} \\ u_{n,l}^{(k_m)} \end{pmatrix} = \mathbf{0}.$$

A.6 Dinámica en sistema con potenciales centrales

Antes de comenzar con el análisis, asumiremos que la solución se puede expresar de la forma:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi, t) = Y_l^m(\theta, \phi) R_{n,l}(r, t),$$

donde hemos supuesto que la contribución de la función radial contiene la dependencia temporal, mientras que los armónicos esféricos son independientes del tiempo, esto se debe a que hemos supuesto que el momento se conserva.

Luego, introduciendo la solución propuesta en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo con el Hamiltoniano dado por la Ec. (A.29), se llega a:

$$i\hbar \frac{\partial R_{n,l}(r, t)}{\partial t} = \hat{H}_R R_l(r, t),$$

siendo el Hamiltoniano \hat{H}_R el dado en la Ec. (A.34). Aplicando el cambio de variables descrito por la Ec. (A.36), la ecuación anterior se escribe de la forma:

$$i\hbar \frac{\partial u_{n,l}(r,t)}{\partial t} = \hat{H}_u u_l(r,t), \quad (\text{A.40})$$

aquí el Hamiltoniano \hat{H}_u está determinado por la Ec. (A.38).

En lo que resta, aplicaremos el método de diferencias finitas. Para ello, el término de la derecha en la Ec. (A.40) utilizaremos el desarrollo de la Sección A.5 para el desarrollo de la coordenada espacial. Para el lado izquierdo, realizaremos una expansión de Taylor en el tiempo de la función $u_{n,l}(r,t)$ en torno a t_0 y un paso Δt . El desarrollo en serie, truncando con la fórmula del resto de Lagrange [193], es:

$$\left. \frac{\partial u_{n,l}}{\partial t} \right|_{t=t_0} = \frac{1}{2\Delta t} \{u_{n,l}(t_0 + \Delta t) - u_{n,l}(t_0 - \Delta t)\} - \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 u_{n,l}}{\partial t^3} \right|_{t=\xi_t} (\Delta t)^2,$$

donde $\xi_t \in (t_0 - \Delta t, t_0 + \Delta t)$. Entonces, podemos aproximar de la derivada primera de la forma:

$$\left. \frac{\partial u_{n,l}}{\partial t} \right|_{t=t_0} \simeq \frac{1}{2\Delta t} \{u_{n,l}(t_0 + \Delta t) - u_{n,l}(t_0 - \Delta t)\}.$$

Finalmente, la Ec. (A.40) en su forma discreta queda:

$$u_{n,l}(t_0 + \Delta t) = \frac{2\Delta t}{i\hbar} \left(-V_0 u_{n,l}^{(k+1)} + E_k^{(l)} u_{n,l}^{(k)} - V_0 u_{n,l}^{(k-1)} \right) + u_{n,l}(t_0 - \Delta t).$$

Apéndice B

Fuerzas inducidas por corrientes a primer orden

B.1 Potencial de equilibrio

Recordar que la fuerza adiabática está dada por:

$$F_\nu = - \int \frac{d\varepsilon}{2\pi i} \text{tr} \{ \Lambda_\nu \mathbf{G}^< \},$$

donde:

$$\Lambda_\nu = \frac{\partial \mathbf{H}_S}{\partial X_\nu},$$

siendo \mathbf{H}_S el Hamiltoniano del sistema aislado, X_ν la variable mecánica y $\mathbf{G}^<$ el adiabático de la función de Green menor:

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

Además, debemos recordar que $\Sigma^<$ es el término que contiene las componentes imaginarias de los N_R reservorios Γ_α con las respectivas distribuciones de Fermi-Dirac f_α :

$$\Sigma^< = 2i \sum_{\alpha=1}^{N_R} f_\alpha \Gamma_\alpha.$$

Considerando que las distribuciones f_α están dadas por un desplazamiento con respecto a una distribución de equilibrio f_0 :

$$f_\alpha = f_0 + \Delta f_\alpha,$$

el sigma menor se puede escribir de la forma:

$$\Sigma^< = 2if_0 \sum_{\alpha=1}^{N_R} \Gamma_\alpha + 2i \sum_{\alpha=1}^{N_R} \Delta f_\alpha \Gamma_\alpha.$$

Luego, definiendo el sigma menor de equilibrio y el sigma menor fuera de equilibrio como:

$$\begin{aligned} \Sigma_{eq}^< &= 2if_0 \sum_{\alpha=1}^{N_R} \Gamma_\alpha \\ \Sigma_{neq}^< &= 2i \sum_{\alpha=1}^{N_R} \Delta f_\alpha \Gamma_\alpha, \end{aligned}$$

Podemos expresar el sigma menor como una suma:

$$\Sigma^< = \Sigma_{eq}^< + \Sigma_{neq}^<.$$

A continuación, definiendo la función de Green menor de equilibrio y la función de Green menor fuera de equilibrio de la forma:

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_{eq}^{\leq} &= \mathbf{G}^r \Sigma_{eq}^{\leq} \mathbf{G}^a \\ \mathbf{G}_{neq}^{\leq} &= \mathbf{G}^r \Sigma_{neq}^{\leq} \mathbf{G}^a,\end{aligned}$$

la función de Green menor se reescribe:

$$\mathbf{G}^{\leq} = \mathbf{G}_{eq}^{\leq} + \mathbf{G}_{neq}^{\leq}.$$

Por último, definiendo las componentes de la fuerza adiabática de equilibrio y las componentes de la fuerza adiabática fuera de equilibrio de la forma:

$$\begin{aligned}F_{\nu}^{eq} &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \{ \Lambda_{\nu} \mathbf{G}_{eq}^{\leq} \} d\varepsilon \\ F_{\nu}^{neq} &= -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \{ \Lambda_{\nu} \mathbf{G}_{neq}^{\leq} \} d\varepsilon,\end{aligned}$$

se tiene que las componentes de la fuerza adiabática se descomponen linealmente:

$$F_{\nu} = F_{\nu}^{eq} + F_{\nu}^{neq}.$$

De aquí en adelante, solo trabajaremos sobre las componentes de la fuerza de equilibrio. Entonces, lo primero que realizaremos es considerar las funciones de Green expresadas de la forma:

$$\begin{aligned}[\mathbf{G}^r]^{-1} &= \left[\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_S - \sum_{\alpha=1}^{N_R} \Sigma_{\alpha}^r \right] \\ [\mathbf{G}^a]^{-1} &= \left[\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_S - \sum_{\alpha=1}^{N_R} \Sigma_{\alpha}^a \right],\end{aligned}$$

donde Σ_{α}^r es la auto-energía retardada del reservorio α y Σ_{α}^a es la auto-energía avanzada del mismo reservorio. Ambas están dadas por:

$$\begin{aligned}\Sigma_{\alpha}^r &= \Delta_{\alpha} - i\Gamma_{\alpha} \\ \Sigma_{\alpha}^a &= \Delta_{\alpha} + i\Gamma_{\alpha},\end{aligned}$$

por lo que:

$$[\mathbf{G}^r]^{-1} - [\mathbf{G}^a]^{-1} = 2i \sum_{\alpha=1}^{N_R} \Gamma_{\alpha}.$$

Luego, la auto-energía menor de equilibrio admite la expresión:

$$\Sigma_{eq}^{\leq} = f_0 \left([\mathbf{G}^r]^{-1} - [\mathbf{G}^a]^{-1} \right),$$

utilizando esta última expresión dentro de la Ec. (B.1), la función de Green menor de equilibrio se puede escribir:

$$\mathbf{G}_{eq}^{\leq} = f_0 (\mathbf{G}^a - \mathbf{G}^r).$$

Por lo tanto, la componente de la fuerza de equilibrio se expresa de la forma:

$$F_{\nu}^{eq} = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} f_0 \text{tr} \{ \Lambda_{\nu} (\mathbf{G}^a - \mathbf{G}^r) \} d\varepsilon. \quad (\text{B.2})$$

De aquí en adelante, consideraremos que \mathbf{G}^r es de dimensión finita, es decir, como una matriz $n \times n$. En lo que sigue, enunciaremos un lema sin demostración.

Lema: Sea $\mathbf{A} \in K^{n \times n}$ no singular y sea t un parámetro de \mathbf{A} , entonces:

i)

$$\frac{d\mathbf{A}^{-1}}{dt} = -\mathbf{A}^{-1} \frac{d\mathbf{A}}{dt} \mathbf{A}^{-1}.$$

ii)

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} = -\mathbf{A} \frac{d\mathbf{A}^{-1}}{dt} \mathbf{A}.$$

Aplicando el resultado del *Lema* en la Ec. (B.2), se obtiene:

$$F_{\nu}^{eq} = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} f_0 \left(\text{tr} \left\{ (\mathbf{G}^r)^{-1} \frac{\partial \mathbf{G}^r}{\partial X_{\nu}} \right\} - \text{tr} \left\{ (\mathbf{G}^a)^{-1} \frac{\partial \mathbf{G}^a}{\partial X_{\nu}} \right\} \right) d\varepsilon. \quad (\text{B.3})$$

A continuación, enunciaremos teoremas que utilizaremos posteriormente.

Teorema 1: Sean $\mathbf{A} \in K^{n \times n}$ no singular diagonalizable tal que $\exists \mathbf{P}$ no singular y \mathbf{D} diagonal tal que:

$$\mathbf{D} = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{P},$$

entonces:

$$\ln(\mathbf{D}) = \mathbf{P}^{-1} \ln(\mathbf{A}) \mathbf{P}.$$

Teorema 2: Sean $\mathbf{A} \in K^{n \times n}$ no singular diagonalizable y sea t un parámetro variable de \mathbf{A} , entonces:

$$\begin{aligned} \text{tr} \left(\mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) &= \frac{\partial}{\partial t} \text{tr}(\ln(\mathbf{A})) \\ &= \frac{\partial}{\partial t} \ln(\det(\mathbf{A})). \end{aligned}$$

Demostración del teorema 2: Veamos primero que:

$$\text{tr} \left(\mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = \frac{d}{dt} \text{tr}(\ln(\mathbf{A})).$$

Sea λ_i con $i \in \{1, \dots, n\}$ los autovalores asociados a la matriz \mathbf{A} . Luego, como \mathbf{A} es diagonalizable $\exists \mathbf{P}$ no singular y \mathbf{D} diagonal tal que:

$$\mathbf{D} = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{P},$$

entonces:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \mathbf{P} \mathbf{D} \mathbf{P}^{-1} \\ \mathbf{A}^{-1} &= \mathbf{P} \mathbf{D}^{-1} \mathbf{P}^{-1}. \end{aligned}$$

Utilizando el *Lema* se tiene que:

$$\mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = \mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \mathbf{P}^{-1} \mathbf{A} + \mathbf{P} \mathbf{D}^{-1} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \mathbf{P}^{-1} - \frac{d\mathbf{P}}{dt} \mathbf{P}^{-1},$$

por lo que:

$$\text{tr} \left(\mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = \text{tr} \left(\mathbf{D}^{-1} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right).$$

Como \mathbf{D}^{-1} y $\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ son diagonales, entonces $\mathbf{D}^{-1} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$ es diagonal, entonces:

$$\text{tr} \left(\mathbf{D}^{-1} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) = \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^n \ln(\lambda_i) \right),$$

donde λ_i son los elementos diagonales de \mathbf{D} (autovalores). Utilizando el teorema 3 tengo que:

$$\text{tr} \left(\mathbf{D}^{-1} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) = \frac{d}{dt} \text{tr} (\ln (\mathbf{D})),$$

por lo tanto:

$$\text{tr} \left(\mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = \text{tr} \left(\mathbf{D}^{-1} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) = \frac{d}{dt} \text{tr} (\ln (\mathbf{D})),$$

entonces, utilizando el *Teorema 1* tenemos que:

$$\text{tr} \left(\mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = \frac{d}{dt} \text{tr} (\ln (\mathbf{D})) = \frac{d}{dt} \text{tr} (\mathbf{P}^{-1} \ln (\mathbf{A}) \mathbf{P}) = \frac{d}{dt} \text{tr} (\ln (\mathbf{A})).$$

Veamos ahora que:

$$\text{tr} \left(\mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = \frac{d}{dt} \ln (\det (\mathbf{A})),$$

por lo que, como \mathbf{D} es una matriz diagonal tal que $\mathbf{D} = \{\lambda_i\}$, entonces:

$$\det (\mathbf{D}) = \prod_{i=1}^n \lambda_i,$$

mediante esta expresión se tiene que:

$$\text{tr} \left(\mathbf{D}^{-1} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) = \frac{d}{dt} \left(\sum_{i=1}^n \ln (\lambda_i) \right) = \frac{d}{dt} \ln \left(\prod_{i=1}^n \lambda_i \right) = \frac{d}{dt} \ln (\det (\mathbf{D})).$$

Como \mathbf{P} es no singular, entonces $\det (\mathbf{P}) \neq 0$. Luego, tengo que:

$$\det (\mathbf{D}) = \det (\mathbf{P}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{P}) = \det (\mathbf{A}),$$

entonces:

$$\text{tr} \left(\mathbf{A}^{-1} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \right) = \text{tr} \left(\mathbf{D}^{-1} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) = \frac{d}{dt} \ln (\det (\mathbf{D})) = \frac{d}{dt} \ln (\det (\mathbf{A})). \quad \square$$

Retomando las funciones de Green, podemos aplicar el resultado del *Teorema 2*, entonces:

$$\begin{aligned} \text{tr} \left\{ (\mathbf{G}^r)^{-1} \frac{\partial \mathbf{G}^r}{\partial X_\nu} \right\} &= \frac{\partial \ln (\det (\mathbf{G}^r))}{\partial X_\nu} \\ \text{tr} \left\{ (\mathbf{G}^a)^{-1} \frac{\partial \mathbf{G}^a}{\partial X_\nu} \right\} &= \frac{\partial \ln (\det (\mathbf{G}^a))}{\partial X_\nu}, \end{aligned}$$

entonces, la fuerza de equilibrio dada por la Ec. (B.3) se expresa de la forma:

$$F_\nu^{eq} = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} f_0 \frac{\partial}{\partial X_\nu} \{ \ln (\det (\mathbf{G}^r)) - \ln (\det (\mathbf{G}^a)) \} d\varepsilon = -\frac{\partial}{\partial X_\nu} \left\{ \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} f_0 \ln \left(\frac{\det (\mathbf{G}^r)}{\det (\mathbf{G}^a)} \right) d\varepsilon \right\}.$$

Definiendo el potencial:

$$U^{eq} = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} f_0 \ln \left(\frac{\det (\mathbf{G}^r)}{\det (\mathbf{G}^a)} \right) d\varepsilon,$$

tenemos el resultado que buscábamos:

$$F_\nu^{eq} = -\frac{\partial U^{eq}}{\partial X_\nu}.$$

Nótese que:

$$\left| \frac{\det(\mathbf{G}^r)}{\det(\mathbf{G}^a)} \right| = 1,$$

por lo que podemos tomar:

$$\frac{\det(\mathbf{G}^r)}{\det(\mathbf{G}^a)} = e^{i\chi},$$

considerando χ como el valor principal del logaritmo, se tiene:

$$\chi = \arctan \left(\frac{2\operatorname{Re}(\det(\mathbf{G}^r)) \operatorname{Im}(\det(\mathbf{G}^r))}{\operatorname{Re}(\det(\mathbf{G}^r))^2 - \operatorname{Im}(\det(\mathbf{G}^r))^2} \right).$$

Utilizando esta última expresión, el potencial de equilibrio puede reescribirse:

$$U^{eq} = \frac{1}{2\pi i} \int f_0 \chi(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Debe tenerse en cuenta que no es necesario integrar a lo largo de toda la recta real, sino solo sobre energías donde $\operatorname{Im}(\mathbf{G}^r) \neq 0$ (donde $\chi(\varepsilon) = 0$). Como la función arco-tangente está acotada y es monótonamente creciente, se cumplen las siguientes desigualdades:

$$\frac{1}{2} \int f_0 d\varepsilon \geq U^{eq} \geq -\frac{1}{2} \int f_0 d\varepsilon,$$

donde los intervalos de integración solo cubren los rangos de energía donde $\operatorname{Im}(\mathbf{G}^r) = 0$, o en otras palabras, las integrales solo recorren rangos de energía donde los canales soportan estados de propagación, o el sistema presenta estados localizados. Entonces, la ecuación anterior muestra que el potencial de equilibrio está acotado por la ocupación de los reservorios y del sistema. Por esta razón es fundamental que se pueda definir una ocupación del sistema para toda energía y es lo que llevó a incluir un reservorio extra al final de la subsección 2.3.2.

B.2 Expansión en serie de la fuerza de no equilibrio

Sea $\phi(\varepsilon) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ una función $C^\infty(\mathbb{R})$ (Continua e infinitamente diferenciable) de soporte compacto (o al menos que decaiga rápidamente a cero para valores grandes de ε). Luego, defino:

$$I(\mu, T) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu, k_B T) d\varepsilon, \quad (\text{B.4})$$

donde:

$$f(\varepsilon - \mu, k_B T) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}}, \quad (\text{B.5})$$

es la función distribución de Fermi-Dirac con el potencial químico μ , k_B es la constante de Boltzmann y la temperatura T .

En lo que sigue, subsección B.2.1, realizaremos una expansión en serie para el potencial químico a bajas temperaturas de la función:

$$F(\mu_L, \mu_R, T) = I(\mu_L, T) - I(\mu_R, T) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\varepsilon) \{f_L(\varepsilon - \mu_L, k_B T) - f_R(\varepsilon - \mu_R, k_B T)\} d\varepsilon, \quad (\text{B.6})$$

siendo $f_L(\varepsilon - \mu_L, k_B T)$ y $f_R(\varepsilon - \mu_R, k_B T)$ dos distribuciones de Fermi-Dirac con los potenciales químicos μ_L y μ_R respectivamente, ambas a la misma temperatura T .

Luego, subsección B.2.1, introduciremos una expansión asintótica para las temperaturas:

$$F(\mu, T_L, T_R) = I(\mu, T_L) - I(\mu, T_R) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\varepsilon) \{f_L(\varepsilon - \mu, k_B T_L) - f_R(\varepsilon - \mu, k_B T_R)\} d\varepsilon, \quad (\text{B.7})$$

en este caso $f_L(\varepsilon - \mu, T_L)$ y $f_R(\varepsilon - \mu, T_R)$ son dos distribuciones de Fermi-Dirac con las temperaturas T_L y T_R respectivamente, ambas al mismo potencial químico μ .

Por último, en la subsección B.2.3, se describirá la expansión a primer orden para ambas coordenadas:

$$F(\mu_L, \mu_R, T_L, T_R) = I(\mu_L, T_L) - I(\mu_R, T_R), \quad (\text{B.8})$$

donde solamente se comparte la función $\phi(\varepsilon)$.

B.2.1 Expansión en serie del potencial químico.

La distribución de Fermi-Dirac, cuya expresión está dada en la Ec. (B.5), satisface el límite:

$$\lim_{k_B T \rightarrow 0^+} f(\varepsilon - \mu, k_B T) = H(\varepsilon - \mu), \quad (\text{B.9})$$

siendo $H(\varepsilon - \mu)$ la función escalón de Heaviside, que en nuestro caso está dada por:

$$H(\varepsilon - \mu) = \begin{cases} 1 & \text{si } \varepsilon < \mu \\ \frac{1}{2} & \text{si } \varepsilon = \mu \\ 0 & \text{si } \varepsilon > \mu \end{cases}$$

Implementando la expansión en serie de Taylor a la distribución de Fermi-Dirac con respecto a la variable μ en torno al punto μ_0 se tiene que:

$$f(\varepsilon - \mu, k_B T) = f(\varepsilon - \mu, k_B T)|_{\mu=\mu_0} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^{(n)} f}{\partial \mu^{(n)}} \right|_{\mu=\mu_0} (\mu - \mu_0)^n,$$

tomando el límite de bajas temperaturas y aplicando el límite de la Ec. (B.9):

$$\lim_{k_B T \rightarrow 0^+} f(\varepsilon - \mu, k_B T) = H(\varepsilon - \mu)|_{\mu=\mu_0} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^{(n)} H(\varepsilon - \mu)}{\partial \mu^{(n)}} \right|_{\mu=\mu_0} (\mu - \mu_0)^n.$$

La derivada de la función escalón de Heaviside (en el sentido distribucional) es:

$$\frac{\partial H(\varepsilon - \mu)}{\partial \mu} = -\delta(\varepsilon - \mu) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial^{(n)} H(\varepsilon - \mu)}{\partial \mu^{(n)}} = (-1)^n \frac{\partial^{(n-1)} \delta(\varepsilon - \mu)}{\partial \mu^{(n-1)}},$$

por lo que, la expansión en serie de la distribución de Fermi-Dirac a bajas temperaturas queda:

$$\lim_{k_B T \rightarrow 0^+} f(\varepsilon - \mu, k_B T) = H(\varepsilon - \mu_0) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^{(n-1)} \delta(\varepsilon - \mu)}{\partial \mu^{(n-1)}} \right|_{\mu=\mu_0} (\mu - \mu_0)^n.$$

Retomando la Ec. (B.6), podemos calcular el siguiente límite para la diferencia entre las distribuciones de Fermi-Dirac:

$$\lim_{k_B T \rightarrow 0^+} \{f_L(\varepsilon - \mu_L, k_B T) - f_R(\varepsilon - \mu_R, k_B T)\} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^{(n-1)} \delta(\varepsilon - \mu)}{\partial \mu^{(n-1)}} \right|_{\mu=\mu_0} [(\mu_R - \mu_0)^n - (\mu_L - \mu_0)^n],$$

aquí hemos definido el potencial químico:

$$\mu_0 = \frac{\mu_L + \mu_R}{2},$$

y además consideramos el caso:

$$1 \gg |\mu_L - \mu_R|.$$

Luego, introduciendo este resultado dentro de la integral, se obtiene:

$$\lim_{k_B T \rightarrow 0^+} F(\mu_L, \mu_R, T) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)!} \left. \frac{\partial^{(n)} \phi(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^{(n)}} \right|_{\varepsilon=\mu_F} \left\{ (\mu_R - \mu_0)^{n+1} - (\mu_L - \mu_0)^{n+1} \right\}.$$

Como se cumple:

$$(\mu_R - \mu_0)^{n+1} - (\mu_L - \mu_0)^{n+1} = \left(\frac{\mu_R - \mu_L}{2} \right)^{n+1} \begin{cases} 2 & \text{si } n = 2k \\ 0 & \text{si } n = 2k + 1 \end{cases},$$

se tiene que:

$$\lim_{k_B T \rightarrow 0^+} F(\mu_L, \mu_R, T) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2^{-2k}}{(2k+1)!} \left. \frac{\partial^{(2k)} \phi(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^{(2k)}} \right|_{\varepsilon=\mu_F} (\mu_R - \mu_L)^{2k+1}. \quad (\text{B.10})$$

B.2.2 Expansión asintótica de la temperatura.

Antes de comenzar con el análisis, defino la siguiente función:

$$\Phi(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} \phi(x) dx,$$

luego, integrando por partes y usando el teorema fundamental del cálculo [194, 195], la función $I(\mu, T)$ dada en la Ec. (B.4) se puede expresar como:

$$I(\mu, T) = - \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\varepsilon) \frac{\partial}{\partial \varepsilon} f(\varepsilon - \mu, k_B T) d\varepsilon,$$

donde hemos tomado que¹:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \Phi(\varepsilon) f(\varepsilon - \mu, T) \Big|_{-R}^R = 0.$$

A continuación, realizaremos una expansión en serie de Taylor de $\Phi(\varepsilon)$ entorno a $\varepsilon = \mu$, lo que conduce a:

$$\Phi(\varepsilon) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^{(n)} \Phi(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^{(n)}} \right|_{\varepsilon=\mu} (\varepsilon - \mu)^n,$$

por lo tanto:

$$I(\mu, T) = - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^{(n)} \Phi(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^{(n)}} \right|_{\varepsilon=\mu} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f(\varepsilon - \mu, T)}{\partial \varepsilon} (\varepsilon - \mu)^n d\varepsilon \right]. \quad (\text{B.11})$$

Ahora, debemos calcular la derivada de la distribución de Fermi-Dirac (Ec. (B.5)) y calcular la integral que contiene a la misma. Entonces, después de un poco de álgebra, se llega a:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f(\varepsilon - \mu, T)}{\partial \varepsilon} (\varepsilon - \mu)^n d\varepsilon = \begin{cases} -(k_B T)^{2k} \lim_{\varepsilon_0 \rightarrow \infty} \int_{-\frac{\varepsilon_0 - \mu}{k_B T}}^{\frac{\varepsilon_0 - \mu}{k_B T}} \frac{e^z}{(e^z + 1)^2} z^{2k} dz & n = 2k \\ -(k_B T)^{2k+1} \lim_{\varepsilon_0 \rightarrow \infty} \int_{-\frac{\varepsilon_0 - \mu}{k_B T}}^{\frac{\varepsilon_0 - \mu}{k_B T}} \frac{e^z}{(e^z + 1)^2} z^{2k+1} dz & n = 2k + 1 \end{cases},$$

¹ Si $\phi(\varepsilon)$ es de soporte compacto, entonces $\Phi(\varepsilon)$ también lo es.

donde las paridades de cada uno de los términos es:

$$\begin{aligned} \frac{e^z}{(e^z + 1)^2} z^{2k+1} &\rightarrow \text{impar} \\ \frac{e^z}{(e^z + 1)^2} z^{2k} &\rightarrow \text{par}, \end{aligned}$$

por lo que:

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon_0 \rightarrow \infty} \left[- (k_B T)^{2k+1} \right] \int_{-\frac{\varepsilon_0 - \mu}{k_B T}}^{\frac{\varepsilon_0 - \mu}{k_B T}} \frac{e^z}{(e^z + 1)^2} z^{2k+1} dz &= 0 \quad \forall k \in \mathbb{N} \\ \lim_{\varepsilon_0 \rightarrow \infty} \int_{-\frac{\varepsilon_0 - \mu}{k_B T}}^{\frac{\varepsilon_0 - \mu}{k_B T}} \frac{e^z}{(e^z + 1)^2} z^{2k} dz &= 2 \int_0^{\infty} 2k \frac{z^{2k-1}}{e^z + 1} dz. \end{aligned}$$

Por lo tanto, la integral total está dada por:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} f(\varepsilon - \mu, T) (\varepsilon - \mu)^n d\varepsilon = \begin{cases} -2 (k_B T)^{2k} (2k) I_{2k} & n = 2k \\ 0 & n = 2k + 1 \end{cases}, \quad (\text{B.12})$$

aquí hemos introducido la integral:

$$I_{2k} = \int_0^{\infty} \frac{z^{2k-1}}{e^z + 1} dz.$$

Veamos la siguiente integral, que satisface:

$$I_x = \int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}}{e^z + 1} dz (1 - 2^{1-x}) \zeta(x) \Gamma(x),$$

donde $\zeta(x)$ es la función Z de Riemann y $\Gamma(x)$ es la función Gamma. Para números pares, la función Z de Riemann cumple:

$$\zeta(2k) = (-1)^{k+1} \frac{(2\pi)^{2k}}{2(2k)!} B_{2k} \quad \forall k \in \mathbb{N},$$

donde B_{2k} son los números de Bernoulli. Además, si $n \in \mathbb{N}$, la función Gamma $\Gamma(n)$ cumple:

$$\Gamma(n) = (n-1)!,$$

por lo tanto, la integral I_{2k} queda:

$$I_{2k} = (2^{2k} - 2) (-1)^{k+1} \frac{\pi^{2k}}{2(2k)!} B_{2k}. \quad (\text{B.13})$$

Finalmente, introduciendo las expresiones de las Ecs. (B.12) y (B.13) dentro de la integral de la Ec. (B.11), se obtiene la expansión en serie conocida como «Expansión de Sommerfeld»²:

$$I(\mu, T) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} \phi(x) dx + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} (-1)^{k+1} (2^{2k} - 2) \pi^{2k} B_{2k} \left. \frac{\partial^{(2k-1)} \phi(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^{(2k-1)}} \right|_{\varepsilon=\mu} (k_B T)^{2k}.$$

² Cabe destacar que esta expansión no es una serie de Taylor, sino una expansión asintótica para temperaturas que se acercan al cero absoluto, tal como lo mencionó Lev Landau [196].

Luego, retomando la Ec. (B.7) y suponiendo que:

$$\begin{aligned} 1 &\gg T_L \\ 1 &\gg T_R, \end{aligned}$$

se puede calcular:

$$F(\mu, T_L, T_R) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{(2k)!} (-1)^k (2^{2k} - 2) \pi^{2k} B_{2k} \left. \frac{\partial^{(2k-1)} \phi(\varepsilon)}{\partial \varepsilon^{(2k-1)}} \right|_{\varepsilon=\mu} \left[(k_B T_R)^{2k} - (k_B T_L)^{2k} \right]. \quad (\text{B.14})$$

B.2.3 Expansión en potencial químico y temperaturas a primer orden.

Observando detenidamente la Ec. (B.10), podemos concluir que la expansión de $F(\mu_L, \mu_R, T)$ a bajas temperaturas solo contiene términos impares., mientras que la expansión asintótica de $F(\mu, T_L, T_R)$ en la Ec. (B.14) solo tiene términos pares. Esto nos sugiere que los términos cruzados de la expansión de la función $F(\mu_L, \mu_R, T_L, T_R)$ en la Ec. (B.8), los cuales deberían ser de la forma $(k_B T)^{2k} (\mu_L - \mu_R)^{2k+1}$. Sin embargo, el término cruzado de menor orden es nulo, por lo que la expansión a primer orden en temperaturas y potencial químico es:

$$F(\mu_L, \mu_R, T_L, T_R) \simeq \phi(\mu_F) (\mu_R - \mu_L) - \frac{\pi^2}{6} \left. \frac{\partial \phi(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu_F} \left[(k_B T_R)^2 - (k_B T_L)^2 \right],$$

definiendo:

$$T_0 = \frac{T_R + T_L}{2},$$

se tiene que:

$$F(\mu_L, \mu_R, T_L, T_R) \simeq \phi(\mu_F) (\mu_R - \mu_L) - \frac{\pi^2}{3} \left. \frac{\partial \phi(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=\mu_F} (k_B T_0)^2 \frac{(T_R - T_L)}{T_0}.$$

B.3 Tensor de rozamiento de equilibrio

Las componentes del tensor de rozamiento $\{\gamma_{\nu\nu'} : 1 \leq \nu \leq N, 1 \leq \nu' \leq N\}$, mencionada en la Ec. (3.14), están dadas por:

$$\gamma_{\nu\nu'} = \frac{1}{2\pi} \int \text{tr} \{ \mathbf{G}^< \mathbf{\Lambda}_\nu (\partial_\varepsilon \mathbf{G}^r) \mathbf{\Lambda}_{\nu'} - \mathbf{G}^< \mathbf{\Lambda}_{\nu'} (\partial_\varepsilon \mathbf{G}^a) \mathbf{\Lambda}_\nu \} d\varepsilon.$$

Este tensor se puede descomponer en una contribución simétrica y otra antisimétrica, tal como se realizó en la Ec. (3.16). Cada una de las componentes están dadas por:

$$\begin{aligned} \gamma_{\nu\nu'}^s &= \frac{1}{4\pi} \int \text{tr} \{ (\mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{G}^< \mathbf{\Lambda}_{\nu'} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{G}^< \mathbf{\Lambda}_\nu) \partial_\varepsilon \mathbf{G}^> \} d\varepsilon \\ \gamma_{\nu\nu'}^a &= -\frac{1}{4\pi} \int \text{tr} \{ (\mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{G}^< \mathbf{\Lambda}_{\nu'} - \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{G}^< \mathbf{\Lambda}_\nu) \partial_\varepsilon (\mathbf{G}^r + \mathbf{G}^a) \} d\varepsilon. \end{aligned}$$

Sin embargo, como se ha mencionado, solamente estamos interesados en la componente simétrica del tensor de rozamiento electrónica en equilibrio. Bajo esta condición el tensor de rozamiento simétrico $\gamma_{\nu\nu'}^s$ queda expresado por la Ec. (3.19).

A continuación, como las funciones de Green menor y mayor están dadas por [18, 142]:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{eq}^< &= i f_0 \mathbf{A} \\ \mathbf{G}_{eq}^> &= -i (1 - f_0) \mathbf{A}, \end{aligned}$$

donde f_0 es la función de distribución de equilibrio de Fermi-Dirac descrita por el potencial de equilibrio μ_0 y la temperatura de equilibrio T_0 . Además, \mathbf{A} es la función espectral, dada por:

$$\mathbf{A} = i (\mathbf{G}^r - \mathbf{G}^a). \quad (\text{B.15})$$

Introduciendo estas expresiones dentro de la Ec. (3.19), el término simétrico del tensor de rozamiento en

equilibrio se puede escribir como³:

$$\gamma_{\nu\nu'}^{s,eq} = \frac{\hbar}{4\pi} \int f_0 [(\partial_\varepsilon (1 - f_0)) \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \} + (1 - f_0) \text{tr} \{ (\mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu) \partial_\varepsilon \mathbf{A} \}] d\varepsilon. \quad (\text{B.16})$$

A continuación, veamos las siguientes propiedades sin demostración rigurosa, que necesitaremos posteriormente:

Propiedad 1: Primero, consideremos la relación:

$$\text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \} = 2 \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \}.$$

Propiedad 2: Veamos que se cumple la relación:

$$\partial_\varepsilon (\text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \}) = 2 \text{tr} \{ (\mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu) \partial_\varepsilon \mathbf{A} \}.$$

Luego, usando la *propiedad 1* tenemos que:

$$\partial_\varepsilon \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \} = \text{tr} \{ (\mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu) \partial_\varepsilon \mathbf{A} \}.$$

Propiedad 3: Nótese que se satisface la relación:

$$\begin{aligned} \partial_\varepsilon ((1 - f_0) \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \}) &= (1 - f_0) (\text{tr} \{ (\mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu + \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'}) \partial_\varepsilon \mathbf{A} \}) \\ &\quad + \text{tr} \{ (\mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu) \partial_\varepsilon ((1 - f_0) \mathbf{A}) \}. \end{aligned}$$

Por lo que, usando la *propiedad 1* y *2*, se conduce al resultado:

$$2 \partial_\varepsilon ((1 - f_0) \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \}) = (1 - f_0) \partial_\varepsilon \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \} + \text{tr} \{ (\mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu) \partial_\varepsilon ((1 - f_0) \mathbf{A}) \}.$$

Propiedad 4: Por último, utilizando las *propiedades 1* y *3*, después de un poco de álgebra, trivialmente se obtiene:

$$\begin{aligned} 2 \partial_\varepsilon (f_0 (1 - f_0) \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \}) &= 2 (\partial_\varepsilon f_0) (1 - f_0) \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \} + f_0 (1 - f_0) \partial_\varepsilon \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \} + \\ &\quad + f_0 \text{tr} \{ (\mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu) \partial_\varepsilon ((1 - f_0) \mathbf{A}) \}. \end{aligned}$$

Entonces:

$$\begin{aligned} f_0 \text{tr} \{ (\mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} + \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_\nu) \partial_\varepsilon ((1 - f_0) \mathbf{A}) \} &= 2 \partial_\varepsilon (f_0 (1 - f_0) \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \}) - 2 (\partial_\varepsilon f_0) (1 - f_0) \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \} - \\ &\quad - f_0 (1 - f_0) \partial_\varepsilon \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \}. \end{aligned}$$

Introduciendo la *propiedad 4* en el tensor de rozamiento simétrico en equilibrio, dado por la Ec. (B.16), el mismo queda reescrito de la forma:

$$\begin{aligned} \gamma_{\nu\nu'}^{s,eq} &= \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{\hbar}{2\pi} f_0 (1 - f_0) \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \} \Bigg|_{-R}^R \\ &\quad - \frac{\hbar}{4\pi} \int [2 \partial_\varepsilon f_0 (1 - f_0) \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \} + f_0 (1 - f_0) \partial_\varepsilon (\text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \})] d\varepsilon. \end{aligned}$$

Suponiendo que el término $\text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \}$ es acotado y de soporte compacto (o al menos decaiga «rápidamente» a cero para «grandes» valores de energía), y utilizando los siguientes límites que involucran la distribución de Fermi-Dirac:

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow \infty} f_0(\varepsilon) &= 0 \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow \pm\infty} f_0(\varepsilon) (1 - f_0(\varepsilon)) &= 0, \end{aligned}$$

³ Aquí hemos utilizado la notación $\gamma_{\nu\nu'}^{s,eq}$ para el tensor de rozamiento simétrico en equilibrio, en vez de utilizar la notación $\gamma_{\nu\nu'}^{eq}$, para hacer énfasis de que se está trabajando con la componente simétrica.

se satisface la relación:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{\hbar}{2\pi} f_0 (1 - f_0) \operatorname{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \} \Big|_{-R}^R = 0.$$

Por lo tanto, el tensor de rozamiento simétrico en equilibrio es:

$$\gamma_{\nu\nu'}^{s,eq} = -\frac{\hbar}{2\pi} \int \partial_\varepsilon f_0 (1 - f_0) \operatorname{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \} d\varepsilon - \frac{\hbar}{4\pi} \int f_0 (1 - f_0) \partial_\varepsilon (\operatorname{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \}) d\varepsilon. \quad (\text{B.17})$$

Nuevamente, haciendo uso de las *propiedad 4* y un poco de álgebra, la Ec. (B.17) se puede expresar de la forma compacta:

$$\gamma_{\nu\nu'}^{s,eq} = \frac{1}{4\pi} \int (-\partial_\varepsilon f_0) \operatorname{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \} d\varepsilon. \quad (\text{B.18})$$

Nótese que la Ec. (B.18) es válida para cualquier variable mecánica y temperatura. No obstante, para bajas temperaturas se puede obtener una expresión aún más simple, tal como se detalla a continuación.

Límite de bajas temperaturas: Para analizar este comportamiento, partiremos de la Ec. (B.17) del correspondiente tensor de rozamiento. Luego, como la distribución de Fermi - Dirac satisface los siguientes límites, cuando la temperatura se aproxima asintóticamente al cero absoluto:

$$\begin{aligned} \lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} f_0(\varepsilon - \mu_0) &= \Theta(\mu_0 - \varepsilon) \\ \lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \frac{\partial f_0(\varepsilon - \mu_0)}{\partial \varepsilon} &= -\delta(\mu_0 - \varepsilon), \end{aligned}$$

donde la función escalón de Heaviside en el límite anterior queda:

$$\Theta(\mu_0 - \varepsilon) = \begin{cases} 0 & \varepsilon \geq \mu_0 \\ \frac{1}{2} & \varepsilon = \mu_0 \\ 1 & \varepsilon \leq \mu_0 \end{cases}.$$

Y, además, como se satisface:

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} f_0(\varepsilon - \mu) (1 - f_0(\varepsilon - \mu)) = 1,$$

y utilizando la suposición de que $\operatorname{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \}$ es de soporte compacto, se cumple la relación:

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \frac{\hbar}{4\pi} \int f_0 (1 - f_0) \partial_\varepsilon (\operatorname{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \}) d\varepsilon = 0.$$

Por lo tanto, en el límite de bajas temperaturas, la Ec. (B.17) queda:

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{\nu\nu'}^{s,eq} = \frac{\hbar}{4\pi} \operatorname{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \} \Big|_{\varepsilon=\mu_0}.$$

B.4 Expresión general del rotor

Nuestro objetivo es obtener una expresión cerrada para el rotor de las FICs adiabáticas para un sistema con tres variables mecánicas, las cuales están dadas por:

$$F_\nu = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{G}^< \} d\varepsilon \quad 1 \leq \nu \leq 3, \quad (\text{B.19})$$

donde:

$$\Lambda_\nu = \frac{\partial \mathbf{H}_S}{\partial X_\nu},$$

siendo \mathbf{H}_S el Hamiltoniano del sistema, $\{X_\nu : 1 \leq \nu \leq N\}$ una de las variables mecánicas que deseamos modificar. Además, si \mathbf{G}^r es la función de Green adiabática retardada y \mathbf{G}^a es la función de Green adiabática avanzada, la función de Green menor queda determinada por:

$$\mathbf{G}^< = \mathbf{G}^r \Sigma^< \mathbf{G}^a, \quad (\text{B.20})$$

para la cual, el sigma menor $\Sigma^<$ contiene las componentes imaginarias de las auto-energías Γ_α de los N reservorios conectados al sistema aislado, ponderadas con las funciones distribución de Fermi-Dirac f_α :

$$\Sigma^< = 2i \sum_{\alpha=1}^{N_R} f_\alpha \Gamma_\alpha. \quad (\text{B.21})$$

La condición que imponemos en el siguiente análisis es suponer que los reservorios no dependen de las variables mecánicas, esto significa que las auto-energías no dependerán de estas variables. Por lo que, observando la Ec. (B.21), se satisface la relación:

$$\frac{\partial \Sigma^<}{\partial X_\mu} = 0. \quad (\text{B.22})$$

Asimismo, dada la forma de las funciones de Green, se satisface las relaciones⁴:

$$\Lambda_\nu = \frac{\partial (\mathbf{G}^r)^{-1}}{\partial X_\nu} = \frac{\partial (\mathbf{G}^a)^{-1}}{\partial X_\nu}. \quad (\text{B.23})$$

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, el primer paso a realizar consiste en derivar la fuerza adiabática, determinada por la Ec. (B.19), con respecto a las variables mecánicas X_μ , entonces:

$$\partial_\mu F_\nu = \frac{\partial F_\nu}{\partial X_\mu} = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial \text{tr} \{ \Lambda_\nu \mathbf{G}^< \}}{\partial X_\mu} d\varepsilon.$$

Luego, como la derivada de la traza del operador es la derivada sobre los elementos diagonales, supondremos que se satisface la relación:

$$\frac{\partial \text{tr} \{ \Lambda_\nu \mathbf{G}^< \}}{\partial X_\mu} = \text{tr} \left\{ \frac{\partial \Lambda_\nu \mathbf{G}^<}{\partial X_\mu} \right\} = \text{tr} \left\{ \frac{\partial \Lambda_\nu}{\partial X_\mu} \mathbf{G}^< + \Lambda_\nu \frac{\partial \mathbf{G}^<}{\partial X_\mu} \right\}.$$

A continuación, haciendo uso del *lema* enunciado en el Apéndice B.1, calcularemos la derivada de la función de Green menor con respecto a X_μ , dada por la Ec. (B.20). Por lo tanto, aplicando la condición impuesta por la Ec. (B.22), se obtiene el resultado:

$$\frac{\partial \mathbf{G}^<}{\partial X_\mu} = \frac{\partial \mathbf{G}^r}{\partial X_\mu} \Sigma^< \mathbf{G}^a + \mathbf{G}^r \frac{\partial \Sigma^<}{\partial X_\mu} \mathbf{G}^a + \mathbf{G}^r \Sigma^< \frac{\partial \mathbf{G}^a}{\partial X_\mu} = -\mathbf{G}^r \Lambda_\mu \mathbf{G}^< - \mathbf{G}^< \Lambda_\mu \mathbf{G}^a,$$

donde hemos utilizado la Ec. (B.4), la cual nos conduce a la propiedad de nuestro interés:

$$\Lambda_\mu^\dagger = \Lambda_\mu,$$

y hemos aplicado la relación entre las funciones de Green adiabáticas dada por:

$$(\mathbf{G}^r)^\dagger = \mathbf{G}^a.$$

Finalmente, la derivada de la traza queda expresada:

$$\frac{\partial \text{tr} \{ \Lambda_\nu \mathbf{G}^< \}}{\partial X_\mu} = -\text{tr} \left\{ \left(\Lambda_\nu \mathbf{G}^r \Lambda_\mu + (\Lambda_\nu \mathbf{G}^r \Lambda_\mu)^\dagger - \frac{\partial \Lambda_\nu}{\partial X_\mu} \right) \mathbf{G}^< \right\}.$$

Finalmente, definiendo el siguiente elemento:

$$\Phi_{\mu\nu} = \Lambda_\nu \mathbf{G}^r \Lambda_\mu + (\Lambda_\nu \mathbf{G}^r \Lambda_\mu)^\dagger - \frac{\partial \Lambda_\nu}{\partial X_\mu},$$

⁴ Cabe destacar que las condiciones impuestas por las Ecs. (B.22) y (B.23) también fueron utilizadas para obtener la fórmula de la fuerza adiabática dada por la Ec. (B.19).

podemos escribir las componentes del rotor de las fuerzas en una forma compacta:

$$\left(\nabla \times \vec{F}\right)^\rho = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N \epsilon^{\rho\mu\nu} \partial_\mu F_\nu = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \left\{ \sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{\rho\mu\nu} \Phi_{\mu\nu} \mathbf{G}^< \right\} d\varepsilon. \quad (\text{B.24})$$

La Ec. (B.24) nos da una forma simple para calcular el rotor de las fuerzas adiabáticas. Sin embargo, esta expresión se puede reducir aún más. Para ello, debemos suponer que el Hamiltoniano del sistema aislado es continuo y diferenciable con respecto a las variables mecánicas X_μ y X_ν , tal que se satisfaga el *Teorema de Clariaut* [195]. Bajo esta situación, se tiene que:

$$\frac{\partial \Lambda_\nu}{\partial X_\mu} = \frac{\partial}{\partial X_\mu} \left(\frac{\partial \mathbf{H}_S}{\partial X_\nu} \right) = \frac{\partial}{\partial X_\nu} \left(\frac{\partial \mathbf{H}_S}{\partial X_\mu} \right) = \frac{\partial \Lambda_\mu}{\partial X_\nu},$$

seguidamente, considero el término $\Phi_{\mu\nu}$ para los casos en los que $\mu \neq \nu$. Dadas estas consideraciones, podemos observar que:

$$\begin{aligned} \Phi_{\mu\nu} - \Phi_{\nu\mu} &= \Lambda_\nu \mathbf{G}^r \Lambda_\mu + (\Lambda_\nu \mathbf{G}^r \Lambda_\mu)^\dagger - \frac{\partial \Lambda_\nu}{\partial X_\mu} - \Lambda_\mu \mathbf{G}^r \Lambda_\nu - (\Lambda_\mu \mathbf{G}^r \Lambda_\nu)^\dagger + \frac{\partial \Lambda_\mu}{\partial X_\nu} \\ &= \Lambda_\nu \mathbf{G}^r \Lambda_\mu + (\Lambda_\nu \mathbf{G}^r \Lambda_\mu)^\dagger - \Lambda_\mu \mathbf{G}^r \Lambda_\nu - (\Lambda_\mu \mathbf{G}^r \Lambda_\nu)^\dagger, \end{aligned}$$

para μ y ν diferentes. Por lo tanto, podemos redefinir el tensor de la forma:

$$\Pi_{\mu\nu} = \Lambda_\nu \mathbf{G}^r \Lambda_\mu + \Lambda_\mu \mathbf{G}^a \Lambda_\nu,$$

con lo cual, las componentes del rotor de las fuerzas quedan determinadas por:

$$\left(\nabla \times \vec{F}\right)^\rho = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \left\{ \left(\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{\rho\mu\nu} \Pi_{\mu\nu} \right) \mathbf{G}^< \right\} d\varepsilon.$$

B.5 Variables mecánicas y fuerzas inducidas por corrientes

Sean $\{X_\nu : 1 \leq \nu \leq N\}$ y $\{q_\mu : 1 \leq \mu \leq N\}$ dos conjuntos diferentes de variables mecánicas, las cuales están relacionadas mediante alguna expresión $q_\mu(X_\nu)$ que supondremos continua, pero no necesariamente lineal. Entonces, las fuerzas inducidas por corrientes se pueden expresar vía las variables $\{X_\nu\}$ de la forma $\mathcal{F}(X_\nu)$ o en términos de las variables $\{q_\mu\}$ mediante la formulación $\mathcal{F}(q_\mu)$. Luego, como se tiene que:

$$\Lambda_\nu = \frac{\partial \mathbf{H}_S}{\partial X_\nu} = \sum_{\mu=1}^N \frac{\partial \mathbf{H}_S}{\partial q_\mu} \frac{\partial q_\mu}{\partial X_\nu} = \sum_{\mu=1}^N \Lambda_\mu \frac{\partial q_\mu}{\partial X_\nu},$$

y utilizando la Ec. (3.13), se puede relacionar ambas descripciones de la forma:

$$\mathcal{F}(X_\nu) = - \int \frac{d\varepsilon}{2\pi i} \text{tr} \{ \Lambda_\nu \mathbf{G}^< \} = \sum_{\mu=1}^N \left(- \int \frac{d\varepsilon}{2\pi i} \text{tr} \{ \Lambda_\mu \mathbf{G}^< \} \right) \frac{\partial q_\mu}{\partial X_\nu} = \sum_{\mu=1}^N \mathcal{F}(q_\mu) \frac{\partial q_\mu}{\partial X_\nu}.$$

Ignorando la notación, el resultado anterior nos sugiere en pensar en una transformación de conjunto de variables como una variedad diferenciable hacia otra variedad [174].

El trabajo realizado por las fuerzas sobre un ciclo cerrado, determinado por la curva C en el espacio de las variables, es independiente de la elección del conjunto de variables mecánicas utilizadas para describir el sistema, como puede demostrarse fácilmente:

$$W(\vec{X}) = \int_{C(\vec{X})} \vec{\mathcal{F}} \cdot d\vec{X} = \sum_{\nu=1}^N \int_{C(\vec{X})} \mathcal{F}(X_\nu) dX_\nu = \sum_{\nu=1}^N \sum_{\mu=1}^N \int_{C(\vec{q})} \mathcal{F}(q_\mu) \frac{\partial q_\mu}{\partial X_\nu} dX_\nu = \sum_{\mu=1}^N \int_{C(\vec{q})} \mathcal{F}(q_\mu) dq_\mu = W(\vec{q}).$$

Esta propiedad nos permite, por ejemplo, elegir un conjunto de variables de conveniencia $\{X_\nu\}$ tal que las fuerzas $F(X_\nu)$ sean independientes de la forma particular en que las variables mecánicas afectan el Hamiltoniano electrónico. Luego, conociendo la relación $q_\mu(X_\nu)$, se puede determinar las fuerzas del sistema físico particular que se desee considerar.

Nótese que hemos realizado todo el análisis utilizando la fuerza general. No obstante, análogamente también se puede demostrar los mismos resultados para la fuerza adiabática dada por la Ec. (3.15).

B.6 Funciones de Green del sistema propuesto

Tal como se mencionó en la Sección 2.3.2, aplicando decimación sobre la Ec. (2.10) con el Hamiltoniano dado por la Ec. (2.9), se llega una ecuación de autovalores sobre los sitios $\{|-1\rangle, |0\rangle, |1\rangle\}$ cuya representación matricial es:

$$(\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_{eff}(\varepsilon)) |\psi_{eff}\rangle = \mathbf{0}$$

A partir de esta expresión, la función de Green retardada se puede calcular usando al resolvente:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}^r(\varepsilon) &= (\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_{eff}(\varepsilon))^{-1} \\ &= (\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_S - \Sigma_L^r(\varepsilon) + \Sigma_R^r(\varepsilon) - \Sigma_\eta^r)^{-1} \\ &= \begin{pmatrix} \varepsilon - (E_0 + \Sigma_0^r(\varepsilon)) & V_L & 0 \\ V_L & \varepsilon - E_d - \Sigma_\eta^r & V_R \\ 0 & V_R & \varepsilon - (E_0 + \Sigma_0^r(\varepsilon)) \end{pmatrix}^{-1}, \end{aligned}$$

donde las representaciones matriciales de las auto-energías retardadas están dadas por:

$$\Sigma_L^{(0)}(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \Sigma_0^r(\varepsilon) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \Sigma_R^{(0)}(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Sigma_0^r(\varepsilon) \end{pmatrix}, \quad \Sigma_\eta^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Sigma_\eta^r & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

siendo la función escalar de la auto-energía $\Sigma_0^r(\varepsilon)$ descrita por la Ec. (2.11), la cual se obtiene de aplicar el método de decimación, a saber:

$$\Sigma_0^r(\varepsilon) = \Delta_0(\varepsilon) - i\Gamma_0(\varepsilon), \quad (\text{B.25})$$

cuyas componentes son:

$$\Delta_0(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{\varepsilon - E_0}{2} - \sqrt{\left(\frac{\varepsilon - E_0}{2}\right)^2 - V_0^2} & \text{si } \varepsilon \geq E_0 + 2V_0 \\ \frac{\varepsilon - E_0}{2} & \text{si } E_0 + 2V_0 \geq \varepsilon \geq E_0 - 2V_0 \\ \frac{\varepsilon - E_0}{2} + \sqrt{\left(\frac{\varepsilon - E_0}{2}\right)^2 - V_0^2} & \text{si } E_0 - 2V_0 \geq \varepsilon \end{cases} \quad (\text{B.26})$$

$$\Gamma_0(\varepsilon) = \begin{cases} 0 & \text{si } \varepsilon \geq 2E_0 + 2V_0 \\ \sqrt{V_0^2 - \left(\frac{\varepsilon - E_0}{2}\right)^2} & \text{si } E_0 + 2V_0 \geq \varepsilon \geq E_0 - 2V_0, \\ 0 & \text{si } E_0 - 2V_0 \geq \varepsilon \end{cases} \quad (\text{B.27})$$

mientras que Σ_η^r corresponde al reservorio ficticio, el cual supondremos de la forma:

$$\Sigma_\eta^r = -i\Gamma_\eta,$$

donde Γ_η es constante y positiva.

Para calcular la función de Green retardada emplearemos la regla de Cramer [197]. Entonces, por un lado, se tiene el determinante de la resolvente:

$$\det(\varepsilon \mathbf{I} - \mathbf{H}_{eff}(\varepsilon)) = [\varepsilon - (E_0 + \Sigma_0^r(\varepsilon))]^2 \left(\varepsilon - E_d - \Sigma_\eta^r - \left(\frac{V_R^2 + V_L^2}{V_0^2} \right) \Sigma_0^r(\varepsilon) \right),$$

por lo tanto, la función de Green retardada queda:

$$\mathbf{G}^r = \frac{1}{\left(\varepsilon - E_d - \Sigma_\eta^r - \left(\frac{V_R^2 + V_L^2}{V_0^2} \right) \Sigma_0^r(\varepsilon) \right)} \begin{pmatrix} \frac{\varepsilon - E_d - \Sigma_\eta^r - \left(\frac{V_R}{V_0} \right)^2 \Sigma_0^r(\varepsilon)}{\varepsilon - (E_0 + \Sigma_0^r(\varepsilon))} & -\frac{V_L}{V_0^2} \Sigma_0^r(\varepsilon) & \frac{V_L}{V_0^2} \Sigma_0^r(\varepsilon) & \frac{V_R}{V_0^2} \Sigma_0^r(\varepsilon) \\ -\frac{V_L}{V_0^2} \Sigma_0^r(\varepsilon) & 1 & -\frac{V_R}{V_0^2} \Sigma_0^r(\varepsilon) & \\ \frac{V_L}{V_0^2} \Sigma_0^r(\varepsilon) & \frac{V_R}{V_0^2} \Sigma_0^r(\varepsilon) & -\frac{V_R}{V_0^2} \Sigma_0^r(\varepsilon) & \frac{\varepsilon - E_d - \Sigma_\eta^r - \left(\frac{V_L}{V_0} \right)^2 \Sigma_0^r(\varepsilon)}{\varepsilon - (E_0 + \Sigma_0^r(\varepsilon))} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.28})$$

en tanto que la función de Green avanzada se calcula usando la Ec. (2.13), es decir:

$$\mathbf{G}^a(\varepsilon) = [\mathbf{G}^r(\varepsilon)]^\dagger. \quad (\text{B.29})$$

Para el cálculo de las FICs, para las cuales se utilizó la formulación de Schwinger-Keldish, debemos introducir la función de Green menor dada por la Ec. (3.8), a saber:

$$\mathbf{G}^< = \mathbf{G}^r \mathbf{\Sigma}^< \mathbf{G}^a, \quad (\text{B.30})$$

donde $\mathbf{\Sigma}^<$ es la auto-energía menor dada por la Ec. (3.10). Entonces, para nuestro problema se tiene que:

$$\mathbf{\Gamma}_L^{(0)}(\varepsilon) = \begin{pmatrix} \Gamma_0(\varepsilon) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{\Gamma}_R^{(0)}(\varepsilon) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Gamma_0(\varepsilon) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{\Gamma}_\eta^{(0)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Gamma_\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.31})$$

por lo que:

$$\mathbf{\Sigma}^< = 2i \left(f_L \mathbf{\Gamma}_L^{(0)}(\varepsilon) + f_R \mathbf{\Gamma}_R^{(0)}(\varepsilon) + f_0 \mathbf{\Gamma}_\eta^{(0)} \right) \quad (\text{B.32})$$

siendo f_L y f_R las distribuciones de Fermi-Dirac de los reservorios:

$$\begin{aligned} f_L &= f_0 + \frac{\Delta f}{2}, & f_0 &= \frac{f_L + f_R}{2}, \\ f_R &= f_0 - \frac{\Delta f}{2}, & \Delta f &= f_L - f_R. \end{aligned}$$

Nótese que hemos asumido que el tercer reservorio se encuentra en equilibrio, mediante la distribución f_0 , y las distribuciones de los reservorios restantes están expresados en términos del apartamiento de la condición de equilibrio.

A continuación, escribiremos a la función de Green menor $\mathbf{G}^<$ como suma de un término con la distribución de Fermi-Dirac de equilibrio f_0 y otro que contiene la diferencia de las ocupaciones entre los reservorios Δf . Para ello debemos usar la Ec. (B.30), entonces:

$$\mathbf{G}^< = \mathbf{G}_{eq}^< + \mathbf{G}_{neq}^<$$

donde:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_{eq}^< &= \mathbf{G}^r \left[2if_0 \left(\mathbf{\Gamma}_L^{(0)}(\varepsilon) + \mathbf{\Gamma}_R^{(0)}(\varepsilon) + \mathbf{\Gamma}_\eta \right) \right] \mathbf{G}^a \\ \mathbf{G}_{neq}^< &= \mathbf{G}^r \left[2i\Delta f \left(\mathbf{\Gamma}_L^{(0)}(\varepsilon) - \mathbf{\Gamma}_R^{(0)}(\varepsilon) \right) \right] \mathbf{G}^a, \end{aligned}$$

por lo tanto, las contribuciones de no equilibrio $\mathbf{G}_{neq}^<$ no dependerán del reservorio ficticio $\mathbf{\Sigma}_\eta^r$, pero si las contribuciones de equilibrio $\mathbf{G}_{eq}^<$. Esto significa que el trabajo y las fuerzas de no equilibrio no dependen de la introducción del reservorio $\mathbf{\Sigma}_\eta^r$, pero si lo serán el potencial de equilibrio y el tensor de rozamiento simétrico de equilibrio, debiendo tener en cuenta los estados localizados fuera de la banda.

Por último, debemos mencionar algunas observaciones de interés:

- (1) El sistema fue decimado reduciéndolo hasta la base $B = \{|-1\rangle, |0\rangle, |1\rangle\}$, aunque podría haberse decimado hasta obtener una función escalar sobre el sitio $|0\rangle$. Sin embargo, las expresiones de las FICs que utilizaremos fueron derivadas, suponiendo que los reservorios son independientes de las variables mecánicas, las cuales en nuestro caso están dadas por $\{E_d, V_R, V_L\}$. Por lo tanto, el sistema más pequeño que puedo tomar corresponde al dado sobre la base B .
- (2) Otro requisito exigido en la derivación de las FICs, supone que las funciones de Green deben ser de soporte compacto, o al menos decaer a cero rápidamente para valores grandes de energía. Introduciendo las Ecs. (B.25), (B.26) y (B.27) dentro de la función de Green dada por la Ec. (B.28) podemos demostrar que se satisface esta condición. Luego, como la función de Green avanzada está determinada por la Ec. (B.29), la misma tendrá el mismo comportamiento asintótico que la retardada. Además, en particular, se tiene que la función de Green menor de no equilibrio es de soporte compacto.
- (3) Las variables utilizadas en las expresiones expuestas en este Apéndice son las propias del sistema, pero por simplicidad, en la Sección 3.4 se renormalizaron las variables para que sean adimensionales. Queda para el lector la demostración de la equivalencia entre ambas descripciones.

B.6.1 Componentes de las fuerzas

A lo largo de los apéndices subsiguientes, para el cálculo de las variables mecánicas de fuerzas tomaremos el siguiente orden:

$$\begin{aligned} E_d &\rightarrow 1 \\ V_L &\rightarrow 2 \\ V_R &\rightarrow 3. \end{aligned}$$

En consecuencia, como las FICs están determinadas por la Ec. (3.13), las fuerzas quedan expresadas mediante un vector de la forma:

$$\vec{\mathcal{F}}(T) = \begin{pmatrix} \mathcal{F}_{E_d}(T) \\ \mathcal{F}_{V_L}(T) \\ \mathcal{F}_{V_R}(T) \end{pmatrix},$$

donde las componentes del vector están dadas por:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{E_d}(T) &= \frac{1}{2\pi i} \int \text{tr} \{ -\Lambda_{E_d} \mathcal{G}^<(\varepsilon, T) \} d\varepsilon \\ \mathcal{F}_{V_L}(T) &= \frac{1}{2\pi i} \int \text{tr} \{ -\Lambda_{V_L} \mathcal{G}^<(\varepsilon, T) \} d\varepsilon \\ \mathcal{F}_{V_R}(T) &= \frac{1}{2\pi i} \int \text{tr} \{ -\Lambda_{V_R} \mathcal{G}^<(\varepsilon, T) \} d\varepsilon. \end{aligned}$$

Por lo tanto, realizando la expansión adiabática a primer orden dada por la Ec. (3.14), se puede escribir a las FICs:

$$\vec{\mathcal{F}}(T) = \vec{F} + \gamma \vec{X},$$

siendo:

$$\vec{F} = \begin{pmatrix} F_{E_d}(T) \\ F_{V_L}(T) \\ F_{V_R}(T) \end{pmatrix}, \quad \gamma = \begin{pmatrix} \gamma_{E_d, E_d} & \gamma_{E_d, V_L} & \gamma_{E_d, V_R} \\ \gamma_{V_L, E_d} & \gamma_{V_L, V_L} & \gamma_{V_L, V_R} \\ \gamma_{V_R, E_d} & \gamma_{V_R, V_L} & \gamma_{V_R, V_R} \end{pmatrix}, \quad \vec{X} = \begin{pmatrix} E_d \\ V_L \\ V_R \end{pmatrix}.$$

B.7 Elementos del rotor del modelo tight-binding

Para el cálculo del rotor de las fuerzas adiabáticas $\nabla \times \vec{F}$ tomaremos el sistema tight-binding de dos reservorios conectados a un punto cuántico descrito en la Sección 3.3.4 y el Apéndice B.6. Sin embargo, consideraremos la aproximación en la cual el reservorio ficticio es nulo:

$$\Sigma_\eta^r = 0, \tag{B.33}$$

esto es posible, pues sabemos que las fuerzas que contribuyen al trabajo son las de no equilibrio y, tal como se demostró en el Apéndice B.7, la función de Green menor $\mathbf{G}_{neq}^<$ es nula fuera de la banda de conducción.

Además, para el cálculo del rotor tomaremos el orden de las variables dado en el Apéndice B.1. Luego, los elementos del el rotor de la fuerza para el sistema propuesto están dados por (ver la Ec. (3.23)):

$$\left(\nabla \times \vec{F} \right)^\rho = \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \left\{ \left(\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{\rho\mu\nu} \Pi_{\mu\nu} \right) \mathbf{G}^< \right\} d\varepsilon \quad \forall \rho \in \{E_d, V_L, V_R\},$$

siendo:

$$\Pi_{\mu\nu} = \Lambda_\nu \mathbf{G}^r \Lambda_\mu + \Lambda_\mu \mathbf{G}^a \Lambda_\nu, \tag{B.34}$$

Entonces, cada una de las componentes del rotor de la fuerza adiabática para el sistema propuesto se pueden

expresar como:

$$\begin{aligned} (\nabla \times \vec{F})^{E_d} &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \left\{ \left(\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{E_d \mu\nu} \mathbf{\Pi}_{\mu\nu} \right) \mathbf{G}^< \right\} d\varepsilon \\ (\nabla \times \vec{F})^{V_L} &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \left\{ \left(\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{V_L \mu\nu} \mathbf{\Pi}_{\mu\nu} \right) \mathbf{G}^< \right\} d\varepsilon \\ (\nabla \times \vec{F})^{V_R} &= \frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \left\{ \left(\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{V_R \mu\nu} \mathbf{\Pi}_{\mu\nu} \right) \mathbf{G}^< \right\} d\varepsilon, \end{aligned}$$

donde, usando la Ec.(B.34), se tiene que:

$$\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{E_d \mu\nu} \mathbf{\Pi}_{\mu\nu} = \mathbf{\Lambda}_{V_R} (\mathbf{G}^r - \mathbf{G}^a) \mathbf{\Lambda}_{V_L} - \mathbf{\Lambda}_{V_L} (\mathbf{G}^r - \mathbf{G}^a) \mathbf{\Lambda}_{V_R}. \quad (\text{B.35})$$

$$\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{V_L \mu\nu} \mathbf{\Pi}_{\mu\nu} = \mathbf{\Lambda}_{E_d} (\mathbf{G}^r - \mathbf{G}^a) \mathbf{\Lambda}_{V_R} - \mathbf{\Lambda}_{V_R} (\mathbf{G}^r - \mathbf{G}^a) \mathbf{\Lambda}_{E_d} \quad (\text{B.36})$$

$$\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{V_R \mu\nu} \mathbf{\Pi}_{\mu\nu} = \mathbf{\Lambda}_{V_L} (\mathbf{G}^r - \mathbf{G}^a) \mathbf{\Lambda}_{E_d} - \mathbf{\Lambda}_{E_d} (\mathbf{G}^r - \mathbf{G}^a) \mathbf{\Lambda}_{V_L} \quad (\text{B.37})$$

Antes de comenzar a calcular, por simplicidad definiremos la notación:

$$\begin{aligned} \Sigma_L^r(\varepsilon) &= \left(\frac{V_L}{V_0} \right)^2 \Sigma_0^r(\varepsilon) \\ \Sigma_R^r(\varepsilon) &= \left(\frac{V_R}{V_0} \right)^2 \Sigma_0^r(\varepsilon), \end{aligned}$$

por lo tanto, tenemos que:

$$\begin{aligned} \Sigma_L^r(\varepsilon) &= \Delta_L(\varepsilon) - i\Gamma_L(\varepsilon) \\ \Sigma_R^r(\varepsilon) &= \Delta_R(\varepsilon) - i\Gamma_R(\varepsilon), \end{aligned}$$

siendo:

$$\begin{aligned} \Delta_L(\varepsilon) &= \left(\frac{V_L}{V_0} \right)^2 \Delta_0(\varepsilon), & \Delta_R(\varepsilon) &= \left(\frac{V_R}{V_0} \right)^2 \Delta_0(\varepsilon), \\ \Gamma_L(\varepsilon) &= \left(\frac{V_L}{V_0} \right)^2 \Gamma_0(\varepsilon), & \Gamma_R(\varepsilon) &= \left(\frac{V_R}{V_0} \right)^2 \Gamma_0(\varepsilon). \end{aligned}$$

Utilizando estas notaciones, podemos deducir los siguientes resultados que utilizaremos posteriormente:

$$\frac{1}{V_L^2} |\Sigma_L^r(\varepsilon)|^2 \Gamma_0(\varepsilon) = \Gamma_L(\varepsilon) \quad (\text{B.38})$$

$$\frac{1}{V_R^2} |\Sigma_R^r(\varepsilon)|^2 \Gamma_0(\varepsilon) = \Gamma_R(\varepsilon). \quad (\text{B.39})$$

B.7.1 Función de Green menor adiabática

Usando la condición del reservorio ficticio dada por la Ec. (B.33), las Ecs. (B.31) y (B.32) quedan expresadas de la forma:

$$\Sigma^< = 2i \begin{pmatrix} f_L \Gamma_0(\varepsilon) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f_R \Gamma_0(\varepsilon) \end{pmatrix}$$

Luego, introduciendo la función de Green retardada sobre los sitios $\{|-1\rangle, |0\rangle, |1\rangle\}$:

$$\mathbf{G}^r = \begin{pmatrix} G_{-1,-1}^r & G_{-1,0}^r & G_{-1,1}^r \\ G_{0,-1}^r & G_{0,0}^r & G_{0,1}^r \\ G_{1,-1}^r & G_{1,0}^r & G_{1,1}^r \end{pmatrix}, \quad (\text{B.40})$$

dentro de la Ec. (B.30), bajo la condición dada por la Ec. (B.33), la función de Green menor adiabática queda:

$$\mathbf{G}^< = 2i\mathbf{Q}, \quad (\text{B.41})$$

donde la función de Green avanzada fue calculada usando la Ec. (B.29) y los elementos de \mathbf{Q} están dados por:

$$Q_{ij} = \left\{ G_{i,-1}^r \bar{G}_{j,-1}^r f_L \Gamma_0(\varepsilon) + G_{i1}^r \bar{G}_{j1}^r f_R \Gamma_0(\varepsilon) \right\} \quad i, j \in \{-1, 0, 1\}. \quad (\text{B.42})$$

Nótese que los elementos de matriz $Q_{ij}^<$ satisfacen la relación:

$$\bar{Q}_{ij} = Q_{ji} \quad \forall i \leq j \quad i, j \in \{-1, 0, 1\},$$

por lo que la función de Green menor cumple con:

$$[\mathbf{G}^<]^\dagger = -\mathbf{G}^<.$$

B.7.2 Transmitancia y densidad local de estados

Ahora que hemos logrado determinar los elementos de la función de Green, tenemos lo necesario para calcular el coeficiente de transmisión, el cual se puede obtener mediante [18, 128]:

$$\bar{T}_{LR}(\varepsilon) = 4 \text{tr} \left\{ \Gamma_L^{(0)} \mathbf{G}^r \Gamma_R^{(0)} \mathbf{G}^a \right\}.$$

Usando la función de Green retardada dada por la Ec. (B.28), su relación con la función de Green avanzada determinada por la Ec. (B.29) y las Ecs. B.31 correspondientes a las partes imaginarias de las auto-energías, la transmitancia se expresa de la forma:

$$\bar{T}_{LR}(\varepsilon) = 4 \frac{\Gamma_L(\varepsilon) \Gamma_R(\varepsilon)}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_L(\varepsilon) - \Sigma_R(\varepsilon)|^2}. \quad (\text{B.43})$$

Por otro lado, también estamos en condiciones de calcular la densidad local de estados (LDE) sobre un sitio n de una cadena tight-binding, cuya definición está dada en la Ec. (2.6), a saber:

$$N_n(\varepsilon) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G_{nn}^r(\varepsilon + i\eta) \},$$

la cual en nuestro modelo, sobre el sitio del punto cuántico, es:

$$N_d(\varepsilon) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \{ G_{0,0}^r(\varepsilon) \}. \quad (\text{B.44})$$

B.7.3 Elemento del rotor de la fuerza para $\rho = E_d$

Usando el hecho de que la función de Green retardada en nuestro caso es simétrica, es decir:

$$[\mathbf{G}^r]^T = \mathbf{G}^r, \quad (\text{B.45})$$

la relación entre la función de Green retardada y avanzada dada por la Ec. (B.29), y las matrices dadas por las Ecs. (3.29), las cuales son:

$$\mathbf{\Lambda}_{E_d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{\Lambda}_{V_R} = -\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \mathbf{\Lambda}_{V_L} = -\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.46})$$

se calcula el término de la Ec. (B.35), obteniéndose:

$$\sum_{\mu=1\nu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{E_d\mu\nu} \mathbf{\Pi}_{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 0 & -a & -b \\ a & 0 & -c \\ b & c & 0 \end{pmatrix},$$

donde se definió:

$$\begin{aligned} a &= G_{0,1}^r - \bar{G}_{1,0}^r = 2i \text{Im} (G_{0,1}^r) \\ b &= G_{0,0}^r - \bar{G}_{0,0}^r = 2i \text{Im} (G_{0,0}^r) \\ c &= G_{-1,0}^r - \bar{G}_{-1,0}^r = 2i \text{Im} (G_{-1,0}^r). \end{aligned} \quad (\text{B.47})$$

Luego, utilizando el resultado anterior y la función de Green menor dada por la Ec. (B.41), se puede llegar a:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu=1\nu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \text{tr} \{ (\epsilon^{E_d\mu\nu} \mathbf{\Pi}_{\mu\nu}) \mathbf{G}^< \} &= 2i (G_{0,1}^r - \bar{G}_{1,0}^r) (Q_{-1,0} - \bar{Q}_{-1,0}) \\ &+ 2i (G_{0,0}^r - \bar{G}_{0,0}^r) (Q_{-1,1} - \bar{Q}_{-1,1}) \\ &+ 2i (G_{-1,0}^r - \bar{G}_{0,-1}^r) (Q_{0,1} - \bar{Q}_{0,1}), \end{aligned}$$

luego, introduciendo los elementos de matriz dados por la Ec. (B.42), se llega a:

$$\begin{aligned} \sum_{\mu=1\nu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \text{tr} \{ (\epsilon^{E_d\mu\nu} \mathbf{\Pi}_{\mu\nu}) \mathbf{G}^< \} &= -4 \text{Im} (G_{0,1}^r) \left[\text{Im} (G_{-1,-1}^r \bar{G}_{0,-1}^r) f_L \Gamma_0 (\varepsilon) + \text{Im} (G_{-1,1}^r \bar{G}_{0,1}^r) f_R \Gamma_0 (\varepsilon) \right] \\ &- 4 \text{Im} (G_{0,0}^r) \left[\text{Im} (G_{-1,-1}^r \bar{G}_{1,-1}^r) f_L \Gamma_0 (\varepsilon) + \text{Im} (G_{-1,1}^r \bar{G}_{1,1}^r) f_R \Gamma_0 (\varepsilon) \right] \\ &- 4 \text{Im} (G_{-1,0}^r) \left[\text{Im} (G_{0,-1}^r \bar{G}_{1,-1}^r) f_L \Gamma_0 (\varepsilon) + \text{Im} (G_{0,1}^r \bar{G}_{1,1}^r) f_R \Gamma_0 (\varepsilon) \right]. \end{aligned}$$

A continuación, reemplazaremos los elementos de matriz de la función de Green retardada por los dados en la Ec. (B.28), que son los elementos propios de nuestro modelo. Entonces:

$$\begin{aligned} \text{Im} (G_{-1,-1}^r \bar{G}_{0,-1}^r) f_L \Gamma_0 (\varepsilon) + \text{Im} (G_{-1,1}^r \bar{G}_{0,1}^r) f_R \Gamma_0 (\varepsilon) &= -\frac{1}{V_L} \frac{\Gamma_L (\varepsilon) \Gamma_R (\varepsilon)}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_L (\varepsilon) - \Sigma_R (\varepsilon)|^2} (f_L - f_R) \\ \text{Im} (G_{-1,-1}^r \bar{G}_{1,-1}^r) f_L \Gamma_0 (\varepsilon) + \text{Im} (G_{-1,1}^r \bar{G}_{1,1}^r) f_R \Gamma_0 (\varepsilon) &= \frac{(\varepsilon - E_d)}{V_L V_R} \frac{\Gamma_L (\varepsilon) \Gamma_R (\varepsilon)}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_L (\varepsilon) - \Sigma_R (\varepsilon)|^2} (f_L - f_R) \\ \text{Im} (G_{0,-1}^r \bar{G}_{1,-1}^r) f_L \Gamma_0 (\varepsilon) + \text{Im} (G_{0,1}^r \bar{G}_{1,1}^r) f_R \Gamma_0 (\varepsilon) &= -\frac{1}{V_R} \frac{\Gamma_L (\varepsilon) \Gamma_R (\varepsilon)}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_L (\varepsilon) - \Sigma_R (\varepsilon)|^2} (f_L - f_R), \end{aligned}$$

para obtener estas expresiones se utilizaron las propiedades dadas por las Ecs. (B.38) y (B.39). Por lo tanto, usando la Ec. (B.43) para el coeficiente de transmisión, se tiene que:

$$\sum_{\mu=1\nu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \text{tr} \{ (\epsilon^{E_d\mu\nu} \mathbf{\Pi}_{\mu\nu}) \mathbf{G}^< \} = 2i \left\{ \text{Im} (G_{0,1}^r) \frac{1}{V_L} - \text{Im} (G_{0,0}^r) \frac{1}{V_L V_R} (\varepsilon - E_d) + \text{Im} (G_{-1,0}^r) \frac{1}{V_R} \right\} \bar{T} (\varepsilon) (f_L - f_R),$$

nuevamente, usando los elementos de la función de Green retardada de nuestro modelo, los cuales están dados por la Ec. (B.28), y la definición de la DLEs, dada por la Ec. (B.44), se llega a:

$$\sum_{\mu=1\nu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \text{tr} \{ (\epsilon^{E_d\mu\nu} \mathbf{\Pi}_{\mu\nu}) \mathbf{G}^< \} = 4\pi i \frac{1}{V_L V_R} (\varepsilon - E_d) N_d (\varepsilon) \bar{T} (\varepsilon) (f_L - f_R).$$

Finalmente, el elemento del rotor de la fuerza para $\rho = E_d$ queda:

$$\left(\nabla \times \vec{F} \right)^{E_d} = \int_{-\infty}^{\infty} 2 \frac{(\varepsilon - E_d)}{V_L V_R} N_d (\varepsilon) \bar{T} (\varepsilon) (f_L - f_R) d\varepsilon.$$

B.7.4 Elemento del rotor de la fuerza para $\rho = V_L$

Aquí, nuevamente utilizaremos que la función de Green retardada es simétrica (Ec. (B.45)), la relación entre la función de Green retardada y avanzada (Ec. (B.29)) y las matrices Lambdas dadas por las Ecs. (B.46), se puede calcular el término de la Ec. (B.36), cuyo resultado final es:

$$\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{V_L \mu \nu} \mathbf{\Pi}_{\mu \nu} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -b \\ 0 & b & 0 \end{pmatrix},$$

donde b está definido en la Ec. (B.47). Posteriormente, usando el resultado anterior y la función de Green menor, la cual está determinada por la Ec. (B.41), se puede llegar a:

$$\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \text{tr} \{ (\epsilon^{V_L \mu \nu} \mathbf{\Pi}_{\mu \nu}) \mathbf{G}^< \} = 2i \left(G_{0,0}^r - \bar{G}_{0,0}^r \right) (Q_{0,1} - \bar{Q}_{0,1}),$$

luego, introduciendo los elementos de matriz dados por la Ec. (B.42), se llega a:

$$\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \text{tr} \{ (\epsilon^{V_L \mu \nu} \mathbf{\Pi}_{\mu \nu}) \mathbf{G}^< \} = -4 \text{Im} (G_{0,0}^r) \left[\text{Im} \left(G_{0,-1}^r \bar{G}_{1,-1}^r \right) f_L \Gamma_0 (\varepsilon) + \text{Im} \left(G_{0,1}^r \bar{G}_{1,1}^r \right) f_R \Gamma_0 (\varepsilon) \right].$$

En lo que sigue, reemplazaremos los elementos de matriz de la función de Green retardada de nuestro modelo (Ec. (B.28)), lo que se obtiene:

$$\text{Im} \left(G_{0,-1}^r \bar{G}_{1,-1}^r \right) f_L \Gamma_0 (\varepsilon) + \text{Im} \left(G_{0,1}^r \bar{G}_{1,1}^r \right) f_R \Gamma_0 (\varepsilon) = -\frac{1}{V_R} \frac{\Gamma_L (\varepsilon) \Gamma_R (\varepsilon)}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_L (\varepsilon) - \Sigma_R (\varepsilon)|^2} (f_L - f_R),$$

esta expresión fue obtenida mediante el uso de las propiedades dadas por las Ecs. (B.38) y (B.39). Por consiguiente, utilizando la Ec. (B.43) para el coeficiente de transmisión y la Ec. (B.44) para la DLEs, se llega a:

$$\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \text{tr} \{ (\epsilon^{V_L \mu \nu} \mathbf{\Pi}_{\mu \nu}) \mathbf{G}^< \} = 2\pi i \frac{1}{V_R} N_d (\varepsilon) \bar{T} (\varepsilon) (f_L - f_R).$$

Al final, el elemento del rotor de la fuerza para $\rho = V_L$ se expresa:

$$(\nabla \times \vec{F})^{V_L} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{V_R} N_d (\varepsilon) \bar{T} (\varepsilon) (f_L - f_R) d\varepsilon.$$

B.7.5 Elemento del rotor de la fuerza para $\rho = V_R$

Tal como se procedió en el cálculo de las componentes anteriores del rotor, haremos uso de la propiedad de simetría de la función de Green retardada (Ec. (B.45)), su relación con la función de Green avanzada (Ec. (B.29)) y las matrices Lambdas (Ecs. (B.46)), el término de la Ec. (B.37) queda:

$$\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \epsilon^{V_R \mu \nu} \mathbf{\Pi}_{\mu \nu} = \begin{pmatrix} 0 & -b & 0 \\ b & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

donde b está dado por la Ec. (B.47). Seguidamente, manipulando el resultado expuesto anteriormente y la función de Green menor (Ec. (B.41)), el resultado obtenido es:

$$\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \text{tr} \{ (\epsilon^{V_R \mu \nu} \mathbf{\Pi}_{\mu \nu}) \mathbf{G}^< \} = 2i \left(G_{0,0}^r - \bar{G}_{0,0}^r \right) (Q_{-1,0} - \bar{Q}_{-1,0}),$$

después, usando los elementos de la matriz \mathbf{Q} (Ec. (B.42)), se puede obtener la expresión:

$$\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \text{tr} \{ (\epsilon^{V_R \mu \nu} \mathbf{\Pi}_{\mu \nu}) \mathbf{G}^< \} = -4 \text{Im} (G_{0,0}^r) \left[\text{Im} \left(G_{-1,-1}^r \bar{G}_{0,-1}^r \right) f_L \Gamma_0 (\varepsilon) + \text{Im} \left(G_{-1,1}^r \bar{G}_{0,1}^r \right) f_R \Gamma_0 (\varepsilon) \right].$$

Para continuar con el cálculo, debemos reemplazar los elementos de matriz de la función de Green retardada de nuestro modelo (Ec. (B.28)), por lo que se llega a:

$$\text{Im} \left(G_{-1,-1}^r \bar{G}_{0,-1}^r \right) f_L \Gamma_0(\varepsilon) + \text{Im} \left(G_{-1,1}^r \bar{G}_{0,1}^r \right) f_R \Gamma_0(\varepsilon) = -\frac{1}{V_L} \frac{\Gamma_L(\varepsilon) \Gamma_R(\varepsilon)}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_L(\varepsilon) - \Sigma_R(\varepsilon)|^2} (f_L - f_R),$$

nuevamente, para el cálculo de la expresión anterior se necesitó de las propiedades dadas por las Ecs. (B.38) y (B.39). Luego, usando el coeficiente de transmisión y la DLEs (Ec. (B.43) y Ec. (B.44) respectivamente), se tiene:

$$\sum_{\mu=1}^3 \sum_{\nu=1}^3 \text{tr} \{ (\varepsilon^{V_R \mu \nu} \mathbf{\Pi}_{\mu \nu}) \mathbf{G}^< \} = 2\pi i \frac{1}{V_L} N_d(\varepsilon) \bar{T}(\varepsilon) (f_L - f_R).$$

Por último, el elemento del rotor de la fuerza para $\rho = V_R$ queda determinado por:

$$(\nabla \times \vec{F})^{V_R} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{V_L} N_d(\varepsilon) \bar{T}(\varepsilon) (f_L - f_R) d\varepsilon.$$

B.7.6 Expansión del rotor de la fuerza

Recolectando los resultados de las componentes del rotor de la fuerza adiabática, mediante el orden de las variables descrito al inicio del apéndice, se puede expresar el rotor de la forma vectorial:

$$\nabla \times \vec{F} = \int_{-\infty}^{\infty} \vec{g}(\varepsilon, E_d, V_L, V_R) N_d(\varepsilon) \bar{T}(\varepsilon) (f_L - f_R) d\varepsilon,$$

donde:

$$\vec{g}(\varepsilon, E_d, V_L, V_R) = \left(2 \frac{(\varepsilon - E_d)}{V_L V_R}, \frac{1}{V_R}, \frac{1}{V_L} \right).$$

Aplicando la expansión en serie descrita en el Apéndice B.2, el rotor de la fuerza se puede expandir en torno a la condición de equilibrio a bajas temperaturas, cuyos primeros términos están dados por:

$$\lim_{k_B T \rightarrow 0^+} \nabla \times \vec{F} \simeq \vec{g}(\mu_0) N_d(\mu_0) \bar{T}(\mu_0) \delta\mu - \frac{\pi^2}{3} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} (\vec{g}(\varepsilon) N_d(\varepsilon) \bar{T}(\varepsilon)) \Big|_{\varepsilon=\mu_0} (k_B T_0)^2 \frac{\delta T}{T_0},$$

siendo:

$$\begin{aligned} \mu_0 &= \frac{\mu_R + \mu_L}{2}, & T_0 &= \frac{T_R + T_L}{2}, \\ \delta\mu &= \mu_R - \mu_L, & \delta T &= T_R - T_L. \end{aligned}$$

B.8 Tensor de fricción electrónica en el modelo tight-binding

A igual que en el cálculo del trabajo realizado por las fuerzas adiabáticas, supondremos que el reservorio ficticio es nulo. Esto es razonable, pues solamente puede existir corrientes para las partículas cuya energía se encuentre dentro de la banda. Por fuera de la banda no hay corrientes de partículas, ya que los estados son localizados, ver Sección 2.3.3.

Además, usaremos el orden de las variables determinado en el Apéndice B.6.1. En el mismo se expresa al tensor de rozamiento como una matriz cuadrada de tres por tres.

Por otro lado, como el tensor de rozamiento en equilibrio (y bajas temperaturas) que deseamos calcular corresponde a una matriz simétrica (ver Ec. (3.21)):

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{\nu\nu'}^{eq} = \frac{\hbar}{4\pi} \text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_\nu \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{\nu'} \mathbf{A} \} \Big|_{\varepsilon=\mu_0}, \quad (\text{B.48})$$

solo necesitaremos obtener seis elementos para describirlo.

B.8.1 Función espectral

Tal como se muestra en la Ec. (B.48), el tensor de rozamiento simétrico en equilibrio a bajas temperaturas depende de la función espectral, la cual está definida en la Ec. (B.15). Entonces, usando la Ec. (B.40) para la función de Green retardada y la relación con la función de Green avanzada descrita por la Ec. (B.29), se tiene que la función espectral es:

$$\mathbf{A} = -2 \begin{pmatrix} \text{Im}(G_{-1,-1}^r) & \text{Im}(G_{-1,0}^r) & \text{Im}(G_{-1,1}^r) \\ \text{Im}(G_{0,-1}^r) & \text{Im}(G_{0,0}^r) & \text{Im}(G_{0,1}^r) \\ \text{Im}(G_{1,-1}^r) & \text{Im}(G_{1,0}^r) & \text{Im}(G_{1,1}^r) \end{pmatrix}.$$

A continuación, mediante las matrices Lambdas de las Ecs. (B.46), se puede calcular las siguientes expresiones útiles:

$$\begin{aligned} \Lambda_{E_d} \mathbf{A} &= -2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \text{Im}(G_{-1,0}^r) & \text{Im}(G_{0,0}^r) & \text{Im}(G_{0,1}^r) \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \Lambda_{V_L} \mathbf{A} &= 2 \begin{pmatrix} \text{Im}(G_{-1,0}^r) & \text{Im}(G_{0,0}^r) & \text{Im}(G_{0,1}^r) \\ \text{Im}(G_{-1,-1}^r) & \text{Im}(G_{-1,0}^r) & \text{Im}(G_{-1,1}^r) \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \Lambda_{V_R} \mathbf{A} &= 2 \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \text{Im}(G_{-1,1}^r) & \text{Im}(G_{0,1}^r) & \text{Im}(G_{1,1}^r) \\ \text{Im}(G_{-1,0}^r) & \text{Im}(G_{0,0}^r) & \text{Im}(G_{0,1}^r) \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Nótese que la función de Green es simétrica (Ec. (B.45)), por lo que usando las Ec. (B.29) y (B.15), sabemos que la función espectral también lo es. Esto significa que, solamente es necesario calcular seis elementos de la función espectral.

Por lo tanto, detallaré seis elementos de la función espectral utilizando los elementos de la función de Green retardada del sistema propuesto expuesta en la Ec. (B.28):

$$\text{Im}(G_{-1,-1}^r) = -\frac{1}{V_0^2} \frac{\left\{ (\varepsilon - E_d)^2 \left(\frac{V_0}{V_R} \right)^2 - 2(\varepsilon - E_d) \Delta_0 + \left\{ \left(\frac{V_R}{V_0} \right)^2 + \left(\frac{V_L}{V_0} \right)^2 \right\} |\Sigma_0^r|^2 \right\}}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_R - \Sigma_L|^2} \Gamma_R \quad (\text{B.49})$$

$$\text{Im}(G_{-1,0}^r) = -\frac{(\varepsilon - E_d) V_L}{V_L^2 + V_R^2} \text{Im}(G_{0,0}^r) \quad (\text{B.50})$$

$$\text{Im}(G_{-1,1}^r) = \frac{1}{V_L V_R} \frac{\left\{ -2(\varepsilon - E_d) \Delta_0 + |\Sigma_0^r|^2 \left\{ \left(\frac{V_R}{V_0} \right)^2 + \left(\frac{V_L}{V_0} \right)^2 \right\} \right\}}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_R - \Sigma_L|^2} \left(\frac{V_L}{V_0} \right)^2 \left(\frac{V_R}{V_0} \right)^2 \Gamma_0 \quad (\text{B.51})$$

$$\text{Im}(G_{0,0}^r) = -\frac{\Gamma_L + \Gamma_R}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_R - \Sigma_L|^2} \quad (\text{B.52})$$

$$\text{Im}(G_{0,1}^r) = -\frac{(\varepsilon - E_d) V_R}{V_L^2 + V_R^2} \text{Im}(G_{0,0}^r) \quad (\text{B.53})$$

$$\text{Im}(G_{1,1}^r) = -\frac{1}{V_0^2} \frac{\left\{ (\varepsilon - E_d)^2 \left(\frac{V_0}{V_L} \right)^2 - 2(\varepsilon - E_d) \Delta_0 + \left\{ \left(\frac{V_R}{V_0} \right)^2 + \left(\frac{V_L}{V_0} \right)^2 \right\} |\Sigma_0^r|^2 \right\}}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_R - \Sigma_L|^2} \Gamma_L \quad (\text{B.54})$$

B.8.2 Elemento del tensor de rozamiento $\gamma_{E_d E_d}^{s,eq}$

Veamos primero que:

$$\text{tr} \{ \Lambda_{E_d} \mathbf{A} \Lambda_{E_d} \mathbf{A} \} = 4 \text{Im}(G_{0,0}^r) \text{Im}(G_{0,0}^r),$$

luego, introduciendo la definición de la DLEs sobre el punto cuántico dada por la Ec. (B.44), se puede obtener el elemento diagonal:

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{E_d, E_d}^{eq} = \pi \hbar N_d(\mu_0) N_d(\mu_0).$$

B.8.3 Elemento del tensor de rozamiento $\gamma_{V_L V_L}^{s,eq}$

Después de algunos pasos algebraicos se puede demostrar:

$$\text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_{V_L} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{V_L} \mathbf{A} \} = 8 \left[\text{Im} (G_{-1,0}^r) \text{Im} (G_{-1,0}^r) + \text{Im} (G_{0,0}^r) \text{Im} (G_{-1,-1}^r) \right].$$

Usando las Ecs. (B.49), (B.50) y (B.52), se llega a:

$$\text{Im} (G_{-1,0}^r) \text{Im} (G_{-1,0}^r) + \text{Im} (G_{0,0}^r) \text{Im} (G_{-1,-1}^r) = 2 \left(\frac{(\varepsilon - E_d) V_L}{V_R^2 + V_L^2} \text{Im} (G_{0,0}^r) \right)^2 + \frac{1}{V_L^2} \frac{\Gamma_R \Gamma_L}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_R - \Sigma_L|^2},$$

nuevamente, usando la definición de la DLEs sobre el punto cuántico (Ec. (B.44)) y la definición del coeficiente de transmisión (Ec. (B.43)), se llega al elemento diagonal:

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{V_L V_L}^{s,eq} = 4\pi \left(\frac{(\mu_0 - E_d) V_L}{V_R^2 + V_L^2} \right)^2 N_d(\mu_0) N_d(\mu_0) + \frac{1}{2\pi} \frac{1}{V_R^2} \bar{T}(\mu_0).$$

B.8.4 Elemento del tensor de rozamiento $\gamma_{V_R V_R}^{s,eq}$

Al igual que en el elemento anterior, se demuestra que:

$$\text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_{V_R} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{V_R} \mathbf{A} \} = 8 \left[\text{Im} (G_{0,1}^r) \text{Im} (G_{0,1}^r) + \text{Im} (G_{0,0}^r) \text{Im} (G_{1,1}^r) \right].$$

Luego, utilizando las Ecs. (B.52), (B.53) y (B.54), se tiene que:

$$\text{Im} (G_{0,1}^r) \text{Im} (G_{0,1}^r) + \text{Im} (G_{0,0}^r) \text{Im} (G_{1,1}^r) = 2 \left(\frac{(\varepsilon - E_d) V_R}{V_R^2 + V_L^2} \text{Im} (G_{0,0}^r) \right)^2 + \frac{1}{V_R^2} \frac{\Gamma_R \Gamma_L}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_R - \Sigma_L|^2},$$

por lo que, usando la definición de la DLEs sobre el punto cuántico (Ec. (B.44)) y la definición del coeficiente de transmisión (Ec. (B.43)), se obtiene el último elemento diagonal:

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{V_R V_R}^{s,eq} = 4\pi \left(\frac{(\mu_0 - E_d) V_R}{V_R^2 + V_L^2} \right)^2 N_d(\mu_0) N_d(\mu_0) + \frac{1}{2\pi} \frac{1}{V_R^2} \bar{T}(\mu_0).$$

Es importante observar que, debido a la simetría del problema, este elemento del tensor es igual al elemento diagonal $\gamma_{V_L V_L}^{s,eq}$ pero reemplazando la variable V_L por V_R .

B.8.5 Elemento del tensor de rozamiento $\gamma_{E_p V_L}^{s,eq}$

Ahora, calcularemos el primer elemento no diagonal del tensor de rozamiento. Entonces, veamos que se satisface la relación:

$$\text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_{E_d} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{V_L} \mathbf{A} \} = -8 \text{Im} (G_{0,0}^r) \text{Im} (G_{-1,0}^r).$$

Aquí debemos utilizar la Ec. (B.50), lo que conduce a:

$$\text{Im} G_{0,0}^r \text{Im} G_{-1,0}^r = \frac{2(\mu - E_d) V_L}{\pi (V_L^2 + V_R^2)} \text{Im} (G_{0,0}^r) \text{Im} (G_{0,0}^r),$$

aquí debemos usar la definición de la DLEs, por lo que el elemento se expresa como:

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{E_p V_L}^{s,eq} = 2\pi \frac{(\mu_0 - E_d) V_L}{V_L^2 + V_R^2} N_d(\mu_0) N_d(\mu_0)$$

B.8.6 Elemento del tensor de rozamiento $\gamma_{E_p V_R}^{s,eq}$

El siguiente elemento no diagonal del tensor de rozamiento cumple con la relación:

$$\text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_{E_d} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{V_R} \mathbf{A} \} = -8 \text{Im} (G_{0,0}^r) \text{Im} (G_{0,1}^r).$$

En este caso se tiene que usar la Ec. (B.53), entonces:

$$\text{Im} G_{0,0}^r \text{Im} G_{0,1}^r = \frac{2(\mu - E_d) V_R}{\pi (V_L^2 + V_R^2)} \text{Im} (G_{0,0}^r) \text{Im} (G_{0,0}^r),$$

nuevamente tenemos que usar la definición de la DLEs. Por lo tanto, el elemento no diagonal queda dado por:

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{E_p V_R}^{s,eq} = 2\pi \frac{(\mu_0 - E_d) V_R}{V_L^2 + V_R^2} N_d(\mu_0) N_d(\mu_0).$$

Este elemento presenta, una vez más, otra simetría propia del problema, ya que este último elemento es idéntico al elemento no diagonal $\gamma_{E_p V_L}^{s,eq}$ pero reemplazando la variable V_L por V_R .

B.8.7 Elemento del tensor de rozamiento $\gamma_{V_L V_R}^{s,eq}$

Este es el último elemento del tensor de rozamiento que calcularemos, el cual es no diagonal y solo involucra los acoplos. Aplicando un poco de álgebra se puede llegar a:

$$\text{tr} \{ \mathbf{\Lambda}_{V_L} \mathbf{A} \mathbf{\Lambda}_{V_R} \mathbf{A} \} = 8 \left[\text{Im} (G_{0,0}^r) \text{Im} (G_{-1,1}^r) + \text{Im} (G_{-1,0}^r) \text{Im} (G_{0,1}^r) \right].$$

En lo que sigue, nos serviremos de la Ecs. (B.50), (B.51), (B.52) y (B.53), con las cuales se puede llegar a la expresión:

$$\text{Im} (G_{0,0}^r) \text{Im} (G_{-1,1}^r) + \text{Im} (G_{-1,0}^r) \text{Im} (G_{0,1}^r) = 2 \frac{(\varepsilon - E_d)^2 V_L V_R}{(V_R^2 + V_L^2)^2} \text{Im} (G_{0,0}^r) \text{Im} (G_{0,0}^r) - \frac{1}{V_L V_R} \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{|\varepsilon - E_d - \Sigma_R - \Sigma_L|^2},$$

usando la definición de la DLEs y la definición de la transmitancia, se tiene el elemento no diagonal:

$$\lim_{k_B T_0 \rightarrow 0^+} \gamma_{V_L V_R}^{s,eq} = 4\pi \frac{(\mu_0 - E_d)^2 V_L V_R}{(V_R^2 + V_L^2)^2} N_d(\mu_0) N_d(\mu_0) - \frac{1}{2\pi} \frac{1}{V_L V_R} \bar{T}(\mu_0)$$

Cabe destacar que este último elemento es invariante frente al intercambio de las variables V_L y V_R , tal como se espera por la simetría del problema.

B.9 Ejemplo concreto de un sistema tight-binding.

En esta sección, analizaremos un ejemplo tight-binding concreto con el fin de ilustrar a los lectores cómo implementar nuestros resultados en sistemas físicos. Nuestro ejemplo consiste en un alambre atómico recto con un pliegue abrupto, donde el átomo ubicado en la esquina del pliegue puede moverse libremente en el plano $x-y$. Este ejemplo ya se estudió en la Ref. [162], donde los autores manifiestan que las FICs no conservativas producen un movimiento elíptico del átomo situado en la esquina. Este tipo de sistema puede considerarse como un ejemplo de un motor cuántico adiabático [163]. No entraremos en los detalles experimentales de cómo realizar tal propuesta, ya que está más allá del objetivo de nuestro trabajo. Sin embargo, un buen candidato para extender el estudio de dicha propuesta podría ser un punto cuántico colocado sobre un nanopilar, acoplado a dos reservorios formando un ángulo. Otra posibilidad sería reemplazar el nanopilar por alguna molécula orgánica apropiada.

El Hamiltoniano electrónico del ejemplo es el mismo que se muestra en la Ec. (2.8) y la Fig. 2.1. El hecho de que los conductores formen un ángulo entre sí no modifica el Hamiltoniano electrónico. Para simplificar, supondremos que el ángulo α entre los reservorios es de 90° , donde el reservorio L se coloca a lo largo del eje "y", mientras que el reservorio R se lo ubica a lo largo del eje "x". Por lo general, los acoplos de los reservorios con el punto cuántico varían exponencialmente con la distancia, pero aquí tomaremos una aproximación lineal tal que:

$$\begin{aligned} V_R &= V_0 + V' \delta x \\ V_L &= V_0 + V' \delta y \end{aligned}$$

donde δx y δy son las desviaciones de la posición de equilibrio del punto a lo largo de los ejes "x" e "y" respectivamente. Debe tenerse en cuenta que la ecuación anterior se puede modificar fácilmente si se desea considerar un ángulo α diferente de 90° . Solo para poner algunos números, tomaremos los mismos parámetros

tight-binding dados en la Ref. [162]:

$$\begin{aligned} E_0 &= 0 \text{ eV} \\ V_0 &= -3,88 \text{ eV} \\ E_d &= 2 \text{ eV} \\ V' &= 4 \times \frac{3,88}{2,5} \frac{\text{eV}}{\text{Å}} \\ \epsilon_F &= E_0, \end{aligned}$$

es decir, las bandas de los reservorios se encuentran ocupadas hasta la mitad. Estos valores corresponden a los parámetros adimensionales:

$$\begin{aligned} \epsilon_d &= \frac{2}{3,88}, & v_R^{(\delta x=0)} &= 1, \\ \epsilon_F &= 0, & v_L^{(\delta y=0)} &= 1. \end{aligned}$$

De acuerdo a la Ec. (3.25), las FICs F_x y F_y actuando en las direcciones x e y respectivamente se relacionan con las fuerzas adimensionales F_{V_R} y F_{V_L} por:

$$\begin{aligned} F_x &= F_{V_R} V' \\ F_y &= F_{V_L} V'. \end{aligned}$$

Para desplazamientos pequeños con respecto a la posición de equilibrio, el trabajo realizado por el punto cuántico, debido a las FICs, a lo largo de una órbita periódica, se puede escribir como:

$$W = \left(\nabla \times \vec{F} \right)_z A \quad \text{donde} \quad A = \iint dxdy,$$

es el área encerrada por la curva obtenida por el movimiento del punto cuántico a lo largo de las coordenadas x e y (recordemos que una órbita en forma de ocho tiene una área nula).

Como se destaca en el Apéndice B.5, el trabajo W es independiente de cómo las variables del Hamiltoniano (V_R y V_L) dependen del movimiento de las variables mecánicas (δx y δy). Por lo tanto, suponiendo que E_d es constante a lo largo de la trayectoria, y además consideramos el límite de bajas temperaturas y pequeños voltajes bias, el trabajo da como resultado:

$$\begin{aligned} W &= \left(\nabla \times \vec{F} \right)_{E_d} \iint dV_R dV_L \\ &= \left(\nabla \times \vec{F} \right)_{E_d} (V')^2 A \\ &\simeq W_{E_d}^{(\delta\mu)} (V')^2 A \delta\mu \\ &\simeq 2 \left(\frac{\epsilon_F - \epsilon_d}{v_L v_R} \right) \bar{T}(\epsilon_F) N_d(\epsilon_F) (V')^2 A \delta \frac{\mu}{V_0}. \end{aligned}$$

Para los parámetros elegidos, encontramos numéricamente el punto para el cual se obtiene el trabajo óptimo (valores de v_L y v_R que maximizan $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$ donde se satisface $\epsilon_F = 0$). Estos valores son aproximadamente:

$$v_R = v_L = 0,51,$$

el cual corresponde a:

$$\delta x = \delta y = (0,51 - 1) \frac{V_0}{V'} = -0,306 \text{ Å}.$$

Tomando $\epsilon_F \approx 2$, valor para el cual el trabajo $W_{E_d}^{(\delta\mu)}$ crece dramáticamente, de acuerdo a lo discutido en la Sección 3.4, el punto donde se presenta el trabajo óptimo está cerca de la TFDC virtual-localizado, véase la Ec. (2.18). Esto ocurre para:

$$\begin{aligned} v_R^2 + v_L^2 &= 2 \mp \epsilon_d \\ (1 + 1,6 \delta x)^2 + (1 + 1,6 \delta y)^2 &= 2 \mp 0,515, \end{aligned}$$

donde el signo menos corresponde a $\epsilon_F \approx -2$ (energía de Fermi cerca del borde inferior de la banda), mientras

que el signo positivo corresponde a $\epsilon_F \approx 2$ (energía de Fermi cerca del borde superior de la banda).

Apéndice C

Expansiones adiabáticas de funciones de Green de no equilibrio

C.1 Funciones de Green de no equilibrio

El método de las funciones de Green de no equilibrio (FGNEs) es probablemente el enfoque más poderoso para describir el transporte cuántico a nanoescala. La corriente a través de un nanosistema, así como otros observables, se puede expresar de manera exacta con la ayuda de las FGNEs. El formalismo de Keldysh (también llamado Kadanoff-Baym-Keldysh o Schwinger-Keldysh) permite extender sistemáticamente la teoría de muchos cuerpos en equilibrio al caso de no equilibrio y así encontrar las FGNEs de problemas concretos. En lo que sigue, realizaremos una breve introducción a las FGNEs y al formalismo de Keldysh, para simplemente ilustrar el contexto sobre el cual estamos trabajando y así poder adentrarnos en las expansiones adiabáticas de las FGNEs y los distintos observables calculados a partir de ellas. Para profundizar en la temática se puede consultar las referencias [18, 102, 181] sobre las cuales se basan las dos primeras secciones de este apéndice.

En primer lugar, consideremos un sistema con un Hamiltoniano que se puede descomponer de la forma:

$$H = H_0 + V(t),$$

tal que H_0 sea una contribución independiente del tiempo a la cual llamaremos «libre», mientras que $V(t)$ contiene los términos interactuantes y cualquier dependencia temporal. Dado este Hamiltoniano, los operadores y las funciones de onda se pueden escribir en distintas representaciones: En la representación de Schrödinger las funciones de onda $\psi_S(t)$ son dependientes del tiempo mientras los operadores \hat{A} no; en la representación de Heisenberg las funciones de onda ψ_H son constantes ($\psi_H = \psi_S(0)$) mientras los operadores \hat{A}_H dependen del tiempo ($\hat{A}_H(t) = e^{iHt}\hat{A}e^{-iHt}$); en la representación de interacción las funciones de onda ψ_I evolucionan con V ($\psi_I(t) = e^{iH_0t}e^{-iHt}\psi_S(0)$) mientras los operadores \hat{A}_I evolucionan con H_0 ($\hat{A}_I(t) = e^{iH_0t}\hat{A}e^{-iH_0t}$).

En la representación de interacción, la evolución temporal se puede expresar como:

$$\psi_I(t) = S(t, t') \psi_I(t'),$$

donde S es la *matriz-S*. Este propagador cumple la propiedad $S(t, t') = S(t, t'')S(t'', t')$ y se puede expresar en término de un producto ordenado temporalmente:

$$S(t, t') = T \left[\exp \left(-i \int_{t'}^t V_I(u) du \right) \right],$$

donde $T[\dots]$ es el operador de ordenación temporal.

Usando la matriz-S, la relación entre operadores en representación de Heisenberg e interacción se puede escribir como:

$$\hat{A}_H(t) = S(0, t) \hat{A}_I(t) S(t, 0).$$

Finalmente, como en $t = 0$ todas las representaciones coinciden, se encuentra:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle_I &= S(t, 0) |\psi(0)\rangle_I = S(t, 0) |\psi\rangle_H \\ |\psi\rangle_H &= S(0, \pm\infty) |\psi(\pm\infty)\rangle_I. \end{aligned}$$

Volviendo ahora sí a las funciones de Green. Comencemos por la denominada función de Green a temperatura cero ordenada temporalmente, la cual se define como:

$$\mathcal{G}(x, t; x', t') = -\frac{i}{\hbar} \frac{\langle \psi_0 | T \left[\hat{\psi}_H(x, t) \hat{\psi}_H^\dagger(x', t') \right] | \psi_0 \rangle}{\langle \psi_0 | \psi_0 \rangle},$$

donde ψ_0 es la función de onda del estado fundamental del sistema con Hamiltoniano H y los operadores de campo $\hat{\psi}_H^\dagger(x', t')$ y $\hat{\psi}_H(x, t)$ respectivamente crean o destruyen una partícula en x' a tiempo t' y en x a tiempo t . Esta definición de la función de Green contiene un problema: implica conocer el estado fundamental exacto del sistema, lo cual, de conocerse, haría innecesario el uso de funciones de Green en primer lugar. Para superar ese problema, debemos expresar el estado fundamental exacto $|\psi_0\rangle$ en términos de cantidades que conocemos, por ejemplo, el estado fundamental para el sistema sin interacciones, $|\Phi_0\rangle$. Para ello vamos a suponer que la interacción es prendida adiabáticamente desde cero a tiempos muy alejados en el pasado ($t \rightarrow -\infty$) y luego apagada de nuevo adiabáticamente en el futuro ($t \rightarrow \infty$). Tomando $|\Phi_0\rangle$ igual, salvo una fase, a $|\psi(\pm\infty)\rangle_I$ ¹, y usando los resultados anteriores, se encuentra que:

$$\mathcal{G}(x, t; x', t') = -\frac{i}{\hbar} \frac{\langle \Phi_0 | T \left[S(\infty, -\infty) \hat{\psi}_I(x, t) \hat{\psi}_I^\dagger(x', t') \right] | \Phi_0 \rangle}{\langle \Phi_0 | S(\infty, -\infty) | \Phi_0 \rangle}.$$

Es decir, hemos transformado el valor medio sobre un estado que no conocíamos en un valor medio sobre el estado libre, el cual se supone es conocido. Este importante resultado genera el esquema de perturbación sistemática para la función de Green. El cálculo procede expandiendo la matriz-S (tanto en el numerador como en el denominador) en la perturbación V y el subsecuente uso del teorema de Wick para generar los diagramas de Feynman usuales [18, 199]. Estas expansiones se pueden expresar en término de la denominada ecuación de Dyson.

Sin entrar en detalles, simplemente diremos que a temperaturas finitas las funciones de Green se pueden calcular siguiendo un procedimiento similar al descrito más arriba, pudiéndose usar $\text{Tr}[\rho G] = \sum_i p_i \langle \psi_i | G | \psi_i \rangle$ o la coincidencia entre la forma funcional de la matriz densidad de equilibrio y el operador evolución para desarrollar un método más sofisticado [102, 199]. Sin embargo, al tratar con situaciones fuera de equilibrio, la técnica descrita más arriba falla, fundamentalmente porque los estados asintóticos fuera de equilibrio $\psi_I(-\infty)$ y $\psi_I(+\infty)$ no están relacionados de forma fácil. Esto es evidente desde el punto de vista físico, ya que cuando un sistema pierde el equilibrio, su futuro asintótico es bastante diferente de su preparación inicial en el pasado remoto. El propósito de los diversos contornos de no equilibrio, como el contorno de Schwinger-Keldysh de dos ramas, es precisamente evitar cualquier referencia al estado en el futuro asintótico y basar la expansión únicamente en el estado dado en el pasado asintótico.

El denominado *contorno cerrado* de Keldysh, se puede expresar como:

$$\mathcal{C}_K = \mathcal{C}_+ \cup \mathcal{C}_-,$$

y corresponde a un camino en tiempo τ que va desde t_0 hasta el último de los tiempos t y t' para luego volver a t_0 . La rama \mathcal{C}_+ corresponde a tiempos que van desde t_0 hasta $Max(t, t')$, mientras que \mathcal{C}_- corresponde a la rama que vuelve hasta t_0 . En este contorno también se define un operador de ordenación temporal T_K y la matriz-S, ahora S_K , se expresa como:

$$S_K = T_K \left[\exp \left(-i \int_{\mathcal{C}_K} V_I(t) dt \right) \right].$$

La función de Green de no equilibrio en el contorno cerrado de Keldysh se expresa como:

$$\mathcal{G}(x, \tau; x', \tau') = -\frac{i}{\hbar} \text{tr} \left\{ \rho(t_0) T_K \left[S_K(t_0, t_0) \hat{\psi}_i(x, \tau) \hat{\psi}_i^\dagger(x', \tau') \right] \right\},$$

donde $\rho(t_0)$ es la matriz densidad del sistema a tiempo t_0 y se toma el límite $t_0 \rightarrow -\infty$.

Como se puede demostrar [181], la función de Green ordenada por contornos tiene la misma expansión perturbativa que la correspondiente función de Green de equilibrio ordenada temporalmente. En consecuencia, asumiendo que se puede definir una auto-energía, la función de Green ordenada en el contorno de Keldysh tiene

¹ Este paso tiene diversas sutilezas que aquí omitimos pero se pueden encontrar en [102, 198].

la misma ecuación de Dyson que la correspondiente función de equilibrio:

$$\begin{aligned}\mathcal{G}(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &= \mathcal{G}_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') + \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \mathcal{G}_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1) \Sigma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \mathcal{G}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}') \\ &= \mathcal{G}_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}') + \int d\mathbf{x}_1 \int d\mathbf{x}_2 \mathcal{G}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1) \Sigma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \mathcal{G}_0(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}'),\end{aligned}\quad (\text{C.1})$$

donde $\mathcal{G}(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ es la función de Green exacta, $\mathcal{G}_0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$ es la función de Green sin perturbar, $\Sigma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ es la auto-energía de una partícula y todas estas funciones están definidas en el espacio de Keldysh. Notar que, para simplificar la notación, se definió la coordenada espacio-temporal \mathbf{x}_i , esto es $\mathbf{x}_i \rightarrow (\vec{x}_i, t_i)$

C.1.1 Funciones de Green en el espacio real y ecuación de Keldysh

Lo interesante de la curva \mathcal{C}_K , en la coordenada temporal, propuesta por Keldysh es que la expansión perturbativa de la función de Green resultante es equivalente a la situación de equilibrio [18, 181, 200]. En contraparte, debemos calcular varias funciones de Green. Para expresar cada una de ellas es conveniente introducir una estructura matricial en el llamado *espacio de Keldysh*. Esto nos ayudará a indicar a qué rama del contorno de Keldysh pertenecen los argumentos del tiempo y así poder definir las funciones de Green en el espacio real del tiempo. La función de Green queda entonces definida por la matriz:

$$\check{\mathcal{G}} = \begin{pmatrix} \mathcal{G}^T & \mathcal{G}^< \\ \mathcal{G}^> & \mathcal{G}^{\tilde{T}} \end{pmatrix},$$

donde:

$$\begin{aligned}\mathcal{G}^T(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2) &\equiv -\frac{i}{\hbar} \langle T [\Psi(\mathbf{x}_1, t_1) \Psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t_2)] \rangle && \text{si } t_1, t_2 \in \mathcal{C}_+ \\ \mathcal{G}^<(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2) &\equiv \frac{i}{\hbar} \langle \Psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t_2) \Psi(\mathbf{x}_1, t_1) \rangle && \text{si } t_1 \in \mathcal{C}_+, t_2 \in \mathcal{C}_- \\ \mathcal{G}^>(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2) &\equiv -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi(\mathbf{x}_1, t_1) \Psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t_2) \rangle && \text{si } t_1 \in \mathcal{C}_-, t_2 \in \mathcal{C}_+ \\ \mathcal{G}^{\tilde{T}}(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2) &\equiv -\frac{i}{\hbar} \langle \tilde{T} [\Psi(\mathbf{x}_1, t_1) \Psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t_2)] \rangle && \text{si } t_1, t_2 \in \mathcal{C}_-, \end{aligned}$$

siendo T el operador ordenación temporal y \tilde{T} el anti-ordenado temporalmente. Todas estas funciones de Green no son independientes y obedecen la *condición de causalidad*, la cual establece que:

$$\mathcal{G}^< + \mathcal{G}^> = \mathcal{G}^T + \mathcal{G}^{\tilde{T}}.$$

Como las componentes de $\check{\mathcal{G}}$ no son independientes, es conveniente transformar la matriz $\check{\mathcal{G}}$ de la forma:

$$\check{\mathcal{G}} \rightarrow \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \check{\mathcal{G}} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix},$$

en esta nueva representación, la función de Green queda dada por:

$$\check{\mathcal{G}} = \begin{pmatrix} \mathcal{G}^r & \mathcal{G}^K \\ \mathcal{G}^Z & \mathcal{G}^a \end{pmatrix},$$

donde las componentes rotadas son:²

$$\begin{aligned}\mathcal{G}^r(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2) &\equiv -\frac{i}{\hbar} \Theta(t_1 - t_2) \langle \Psi(\mathbf{x}_1, t_1) \Psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t_2) + \Psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t_2) \Psi(\mathbf{x}_1, t_1) \rangle \\ \mathcal{G}^a(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2) &\equiv \frac{i}{\hbar} \Theta(t_2 - t_1) \langle \Psi(\mathbf{x}_1, t_1) \Psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t_2) + \Psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t_2) \Psi(\mathbf{x}_1, t_1) \rangle \\ \mathcal{G}^K(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2) &\equiv -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi(\mathbf{x}_1, t_1) \Psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t_2) - \Psi^\dagger(\mathbf{x}_2, t_2) \Psi(\mathbf{x}_1, t_1) \rangle \\ \mathcal{G}^Z(\mathbf{x}_1, t_1; \mathbf{x}_2, t_2) &\equiv 0.\end{aligned}$$

Considerando los productos matriciales de las funciones de Green en la ecuación C.1 surgen las denominadas reglas de Langreth[102], de ellas se deduce la ecuación de Dyson para las funciones de Green retardadas y

² El término \mathcal{G}^Z no es necesariamente nulo si la evolución en los dos caminos del tiempo no es la misma, esto puede suceder en presencia de fluctuaciones cuánticas.[102]

avanzadas:

$$\begin{aligned}\mathcal{G}^{r/a} &= \mathcal{G}_0^{r/a} + \mathcal{G}_0^{r/a} \Sigma^{r/a} \mathcal{G}^{r/a} \\ &= \mathcal{G}_0^{r/a} + \mathcal{G}^{r/a} \Sigma^{r/a} \mathcal{G}_0^{r/a},\end{aligned}$$

donde las integrales sobre los tiempos y coordenadas intermedias están implícitas:

$$\mathcal{G}^{r/a} \Sigma^{r/a} \mathcal{G}_0^{r/a} = \int \int d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \mathcal{G}^{r/a}(\mathbf{x}, \mathbf{x}_1) \Sigma^{r/a}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \mathcal{G}^{r/a}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}').$$

Para calcular observables en general nos interesará conocer $\mathcal{G}^<$ (o $\mathcal{G}^>$) y para obtenerla se aplican también las reglas de Langreth. Al resultado, obtenido iterando a orden infinito (ver [102, 181]), se lo conoce como ecuación de Keldysh:

$$\mathcal{G}^{\lessgtr} = \mathcal{G}^r \Sigma^{\lessgtr} \mathcal{G}^a,$$

donde $\Sigma^<$ ($\Sigma^>$) es la auto-energía menor (mayor) y se han omitido las integrales intermedias. En el capítulo III partimos directamente de esta conocida ecuación cuya derivación recién ahora esquematizamos.

C.2 Transformada de Weyl-Wigner

Sea Γ el espacio de fases con coordenadas canónicamente conjugadas (p, q) y sea $f : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ una función real definida sobre el espacio de fases. Consideraremos los operadores $P, Q \in \mathcal{H}$ sobre el espacio de Hilbert que satisfacen las relaciones de conmutación canónicamente conjugadas en la representación de Schrödinger:

$$\left[\hat{P}, \hat{Q} \right] = i\hbar \hat{I}, \quad \left[\hat{P}, \hat{P} \right] = 0, \quad \left[\hat{Q}, \hat{Q} \right] = 0.$$

Entonces, la transformación de Weyl (o Cuantización de Weyl) de la función f está dada por el operador [201, 202]:

$$\Phi[f] = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint_{\Gamma} \hat{f}(a, b) e^{i(a\hat{Q}+b\hat{P})} da db,$$

donde $\hat{f}(a, b)$ es la transformada de Fourier de $f(q, p)$:

$$\hat{f}(a, b) = \iint_{\Gamma} f(q, p) e^{-i(aq+bp)} dq dp.$$

Es decir, esta transformación toma funciones y las convierte en operadores. La transformación inversa de Weyl se llama transformación de Wigner. En la representación posición de los elementos de los operadores, el mapa de Weyl está dado por:

$$\langle x | \Phi[f] | y \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} f\left(\frac{x+y}{2}, p\right) e^{i\frac{1}{\hbar}p(x-y)} dp,$$

y en la representación posición de los elementos de los operadores, el mapa inverso de Weyl, que corresponde al mapa de Wigner, está dado por:

$$f(q, p) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle q+y | \Phi[f] | q-y \rangle e^{-i\frac{2}{\hbar}py} dy.$$

Si bien hemos considerado las variables canónicamente conjugadas del espacio y momento, la transformación de Weyl-Wigner es válida para cualquier variable canónicamente conjugada, como por ejemplo el tiempo y las frecuencias.

Además, debemos observar que la transformación de Wigner es una buena candidata para considerar valores de expectación de operadores sobre el espacio de fases. Veamos ahora una aplicación de nuestro interés, para ello, considero la matriz densidad $\hat{\rho}$ asociada un sistema cuántico S el cual puede estar constituido por estados mixtos o puros. Considero la transformación, cuyo dominio son los operadores sobre el espacio de Hilbert \mathcal{H} y el soporte corresponde a funciones reales, donde el dominio son las variables clásicas canónicamente conjugadas.

Entonces, defino la distribución cuasi-probabilística de Wigner de la matriz densidad como:

$$W(x, p) = \frac{1}{\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \langle x + y | \hat{\rho} | x - y \rangle e^{-i\frac{2}{\hbar}py} dy,$$

la cual corresponde al mapa de Wigner en la representación posición de la transformación de Wigner.

Luego, consideremos el observable \hat{O} , el cual actúa sobre el espacio de Hilbert del sistema S . Entonces, el valor de expectación de los elementos del operador en la representación posición está dada por:

$$o(x, p) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle x + y | \hat{O} | x - y \rangle e^{-i\frac{2}{\hbar}py} dy.$$

Entonces, el valor de expectación del operador \hat{O} está dado por:

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{tr} \{ \hat{\rho} \hat{O} \} = \iint_{\Gamma} W(x, p) o(x, p) dx dp.$$

C.2.1 Distribución cuasi-probabilística de Wigner para tiempo-energía

En mecánica cuántica, el operador tiempo no está definido, por lo que no podemos construir una transformación de Weyl-Wigner. Sin embargo, si podemos definir una cuasi-distribución probabilista de Wigner debido al principio de incerteza de Heisenberg. Como existen muchas formas de definir la función de distribución de Wigner, para poder seguir trabajando adoptaremos una sola de ellas.

Consideremos una función correlación entres dos puntos espacio-temporales (t_1, x_1) y otro (t_2, x_2) dada por $C(t_2, x_2, t_1, x_1)$, entonces, realizando el cambio de coordenadas temporales:

$$t = \frac{t_1 + t_2}{2}$$

$$\tau = t_2 - t_1,$$

tenemos que:

$$t_2 = t + \frac{\tau}{2}$$

$$t_1 = t - \frac{\tau}{2}.$$

La expresión de la cuasi-distribución probabilista de Wigner para el tiempo-energía, omitiendo las coordenadas espaciales, es:

$$W_{C_x}(t, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} C_x\left(t + \frac{\tau}{2}, t - \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau = 2 \int_{-\infty}^{\infty} C_x(t + \tau, t - \tau) e^{-i\frac{2}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau,$$

y la correspondiente inversa está dada por:

$$C_x\left(t + \frac{\tau}{2}, t - \frac{\tau}{2}\right) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_{C_x}(t, \varepsilon) e^{i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\varepsilon.$$

C.2.2 Expansión en gradientes tiempo-energía.

Ahora, consideremos el propagador $B(t_2, \vec{x}_2, t_1, \vec{x}_1)$, el cual describe una evolución espacio-tiempo desde el punto (t_1, \vec{x}_1) hasta el punto (s, \vec{y}) , y el propagador $A(t_2, \vec{x}_2, s, \vec{y})$, el cual describe una evolución espacio-tiempo desde el punto (s, \vec{y}) hasta el punto (t_2, \vec{x}_2) . Entonces, el propagador:

$$C(t_2, \vec{x}_2, t_1, \vec{x}_1) = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}} A(t_2, \vec{x}_2, s, \vec{y}) B(s, \vec{y}, t_1, \vec{x}_1) ds d\vec{y},$$

describe una evolución espacio-tiempo desde el punto (t_1, \vec{x}_1) hasta el punto (t_2, \vec{x}_2) , considerando todas las trayectorias posibles. Por el momento, solo deseamos analizar la evolución temporal, por lo que expresaremos

el resultado anterior omitiendo las coordenadas espaciales:

$$C(t_2, t_1) = \int_{\mathbb{R}} A(t_2, s) B(s, t_1) ds. \quad (\text{C.2})$$

La ecuación anterior describe la evolución de los operadores mediada por una integración de tiempos intermedios. Nuestro motivo es saber cómo evolucionan las transformadas de Weyl-Wigner W_A , W_B y W_C sobre el espacio de fases tiempo-energía de los respectivos operadores A , B y C , dada la evolución anterior. Para ello, realizaremos un proceso de análisis caracterizado en diferentes pasos.

Teorema: Sean $W_A(T, \varepsilon)$ y $W_B(T, \varepsilon)$ las transformadas de Weyl-Wigner de los propagadores A y B respectivamente:

$$W_A(T, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} A\left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{2}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau$$

$$W_B(T, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} B\left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{2}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau,$$

donde se aplicó el cambio de variable:

$$T = \frac{t_1 + t_2}{2} \quad (\text{C.3})$$

$$\tau = t_2 - t_1, \quad (\text{C.4})$$

entonces:

$$\begin{aligned} W_C(T, \varepsilon) &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ \left(-\frac{i\hbar}{2}\right)^m \frac{1}{m!} \partial_T^n \partial_\varepsilon^m W_A(T, \varepsilon) \right\} \left\{ \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^n \frac{1}{n!} \partial_T^m \partial_\varepsilon^n W_B(T, \varepsilon) \right\} \\ &= \left[\sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-i\frac{\hbar}{2} \partial_\varepsilon^A \partial_T^B)^m}{m!} \right] \left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(i\frac{\hbar}{2} \partial_T^A \partial_\varepsilon^B)^n}{n!} \right] W_A(T, \varepsilon) W_B(T, \varepsilon) \\ &= e^{-i\frac{\hbar}{2} (\partial_\varepsilon^A \partial_T^B - \partial_T^A \partial_\varepsilon^B)} W_A(T, \varepsilon) W_B(T, \varepsilon), \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

siendo $W_C(T, \varepsilon)$ la transformada de Weyl-Wigner de C dado por la Ec. (C.2). La notación utilizada anteriormente significa que ∂_ε^A es la derivada sobre A con respecto a la variable ε y ∂_T^A corresponde a la derivada sobre A con respecto a la variable T . Las derivadas parciales ∂_ε^B y ∂_T^B están definidas de forma análoga, pero para B .

Para llegar a la expresión de $W_C(T, \varepsilon)$ mostrada en la Ec. (C.5), se expande $A(t_2, s)$ y $B(s, t_1)$ en término de los tiempos centrales de cada propagador. Luego, usando las sustituciones $s - t_1 = s'$ y $t_2 - s = t - s'$, se llega a:

$$C(t, T) = \sum_{n,m=0}^{\infty} \int ds' \left[\left(-\frac{1}{2}\right)^m \frac{[t-s']^m}{m!} \partial_{T_A}^n A(t-s', T) \right] \left[\left(\frac{1}{2}\right)^n \frac{[s']^n}{n!} \partial_{T_B}^m B(s', T) \right].$$

Finalmente, se aplica el teorema de convolución y se llega a la expresión deseada.

Otra notación alternativa, y más usada, para la Ec. C.5 está dada por:

$$W_C(T, \varepsilon) = W_A(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2} (\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W_B(T, \varepsilon).$$

Este resultado se conoce como *Regla del producto de Moyal*. Sin embargo, la expansión que usaremos con mayor frecuencia será:

$$W_C(T, \varepsilon) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i}{2\hbar}\right)^N C_N(T, \varepsilon), \quad (\text{C.6})$$

donde hemos definido el término:

$$C_N(T, \varepsilon) = \frac{1}{N!} \left(\frac{i}{2\hbar} \right)^N \left\{ \sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W_A(T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} W_B(T, \varepsilon) \right\}.$$

Lo que nos permite escribir la expansión a diferentes órdenes según el término N .

C.3 Transformada de Weyl-Wigner de la ecuación de Dyson

Tal como se mencionó en la Sección C.1 del Apéndice, la dinámica de un sistema fuera de equilibrio está determinada por una ecuación de Dyson que satisfacen las FGNEs [18, 181]. La misma se puede reescribir en una forma diferencial [142], la cual, usando el sistema y los Hamiltonianos definidos en la Sección 4.2, se expresa de la forma:

$$-i\hbar\partial_{t'}\mathcal{G}^r(t, t') = \delta(t - t') + \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 (\mathcal{G}^r(t, t_1) \Sigma^r(t_1, t') + \mathcal{G}^r(t, t') H_s(t')), \quad (\text{C.7})$$

donde $\mathcal{G}^r(t, t')$ es la función de Green retardada, $\Sigma^r(t_1, t')$ es la auto-energía retardada total y $\hat{H}_S(t')$ es el Hamiltoniano del sistema aislado, el cual depende del tiempo. Luego, como:

$$\mathcal{G}^r(t, t') H_s(t') = \int dt_2 \mathcal{G}^r(t, t_2) H_s(t_2) \delta(t_2 - t'),$$

defino el operador:

$$h(t_2, t') = H_s(t_2) \delta(t_2 - t'),$$

donde h es el operador con los elementos del Hamiltoniano aislado³. Luego, la Ec. (C.7) se puede reescribir como:

$$-i\hbar\partial_{t'}\mathcal{G}^r(t, t') = \delta(t - t') + \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \mathcal{G}^r(t, t_1) \Sigma^r(t_1, t') + \int_{-\infty}^{\infty} dt_2 \mathcal{G}^r(t, t_2) h(t_2, t'). \quad (\text{C.8})$$

Luego, tomando el cambio de coordenadas temporales de Wigner, las cuales son las dadas por las Ecs. (C.3) y (C.4), podemos aplicar la transformación de Weyl-Wigner a la función de Green retardada (ver Sección C.2):

$$W[\mathcal{G}^r(t, t')](T, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}^r\left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau, \quad (\text{C.9})$$

En lo que sigue, aplicaremos la transformada de Weyl-Wigner y el producto de Moyal a la Ec. (C.8). Para ello, previamente debemos obtener algunos resultados. Primero, tenemos que la cuasi-distribución probabilista de Weyl-Wigner para la delta de Dirac está dada por:

$$W[\delta(t - t')](T, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\tau) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau = 1.$$

Por otro lado, por la regla de la cadena se tiene que:

$$\partial_{t'}\mathcal{G}^r(t, t') = \frac{1}{2}\partial_T\mathcal{G}^r\left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}\right) - \partial_\tau\mathcal{G}^r\left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}\right).$$

Luego, como:

$$\partial_\tau \left\{ \mathcal{G}^r\left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} \right\} = \partial_\tau\mathcal{G}^r\left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} - i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\mathcal{G}^r\left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau},$$

³ Como este operador es de dimensión finita, podemos representarlo por una matriz.

nos permite aplicar la transformación de Weyl-Wigner a la derivada temporal de la función de Green retardada:

$$W [\partial_t \mathcal{G}^r(t, t')] (T, \varepsilon) = \frac{1}{2} \partial_T \{W [\mathcal{G}^r(t, t')] (T, \varepsilon)\} - \mathcal{G}^r \left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2} \right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} \Big|_{-\infty}^{\infty} - i\frac{1}{\hbar}\varepsilon W [\mathcal{G}^r(t, t')] (T, \varepsilon).$$

Suponiendo que los estados asintóticos de la función de Green son idénticos⁴, resulta que:

$$\mathcal{G}^r \left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2} \right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} \Big|_{\tau=-\infty}^{\tau=\infty} = 0.$$

Por lo que la transformación de Weyl-Wigner a la derivada temporal de la función de Green retardada se expresa de la forma:

$$W [\partial_t \mathcal{G}^r(t, t')] (T, \varepsilon) = \frac{1}{2} \partial_T \{W [\mathcal{G}^r(t, t')] (T, \varepsilon)\} - i\frac{1}{\hbar}\varepsilon W [\mathcal{G}^r(t, t')] (T, \varepsilon).$$

Por último, aplicamos la transformación de Weyl-Wigner a los términos integrales de la ecuación de Dyson diferencial, Ec. (C.7). Para calcularlos, utilizamos la regla de Moyal. Para la primera integral se tiene que:

$$W \left[\int dt_1 \mathcal{G}^r(t, t_1) \Sigma^r(t_1, t') \right] (T, \varepsilon) = W [\mathcal{G}^r(t, t')] (T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W [\Sigma^r(t, t')] (T, \varepsilon), \quad (\text{C.10})$$

y para la segunda integral:

$$W \left[\int dt_2 \mathcal{G}^r(t, t_2) \hat{h}(t_2, t') \right] (T, \varepsilon) = W [\mathcal{G}^r(t, t')] (T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W [h(t, t')] (T, \varepsilon). \quad (\text{C.11})$$

Como:

$$W [h(t, t')] (T, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} h \left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2} \right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} H_s \left(T + \frac{\tau}{2} \right) \delta(\tau) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau = H_s(T),$$

tenemos que la integral de la Ec. (C.11) se reescribe de la forma:

$$W \left[\int dt_2 \mathcal{G}^r(t, t_2) \hat{h}(t_2, t') \right] (T, \varepsilon) = W [\mathcal{G}^r(t, t')] (T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} H_s(T). \quad (\text{C.12})$$

Luego, definimos la notación compacta para las transformadas:

$$W [\mathcal{G}^r(t, t')] (T, \varepsilon) = W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) \quad (\text{C.13})$$

$$W [\Sigma^r(t_1, t')] (T, \varepsilon) = W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon). \quad (\text{C.14})$$

Por lo tanto, aplicando la transformación de Weyl-Wigner a la ecuación de Dyson diferencial bajo la expresión de la Ec. (C.8), resulta en:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} i\hbar \partial_T W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) - W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) \varepsilon &= 1 + W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon) \\ &\quad + W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} H_s(T), \end{aligned}$$

a dicha ecuación podemos expresarla de la forma:

$$\begin{aligned} 1 &= -\frac{1}{2} i\hbar \partial_T W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) - W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) \varepsilon \\ &\quad - W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon) - W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} H_s(T). \end{aligned}$$

Usando la expansión en serie del producto de Moyal dada por la Ec. (C.6), se tiene que los productos de

⁴ Aquí estamos pidiendo una condición débil, es decir, estados asintóticos en el tiempo de la función de Green sean iguales. Sin embargo, hemos impuesto que la función de Green sea de soporte compacto, por lo que esta condición se satisface trivialmente.

Moyal de las Ecs. (C.10) y (C.12) son:

$$W_{G^r}(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^N C_N^\Sigma(T, \varepsilon)$$

$$W_{G^r}(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} H_s(T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^N C_N^{H_s}(T, \varepsilon),$$

siendo:

$$C_N^\Sigma(T, \varepsilon) = \sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon) \quad (\text{C.15})$$

$$C_N^{H_s}(T, \varepsilon) = \sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} H_s(T). \quad (\text{C.16})$$

Luego, observando que el Hamiltoniano H_s no depende de la energía, el mismo satisface:

$$\partial_\varepsilon^{N-j} H_s(T) = 0 \quad \forall N > j \geq 0.$$

Por lo tanto, solo sobrevive el término $j = N$. Entonces, la Ec. (C.16) queda de la forma:

$$W_{G^r}(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} H_s(T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i\hbar}{2}\right)^N \partial_\varepsilon^N W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_T^N H_s(T).$$

Además, consideraremos que los reservorios no varían con el tiempo, por lo que se cumple:

$$\partial_T^j W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon) = 0 \quad \forall N \geq j > 1.$$

Entonces, solo sobrevive el término $j = 0$, y la serie de la Ec. (C.15) queda:

$$W_{G^r}(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^N \partial_T^N W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^N W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon).$$

Introduciendo estos resultados en la ecuación de Dyson:

$$1 = -\frac{1}{2} i\hbar \partial_T W_{G^r}(T, \varepsilon) - W_{G^r}(T, \varepsilon) \varepsilon$$

$$- \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^N \left\{ \partial_T^N W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^N W_{\Sigma^r}(T, \varepsilon) + (-1)^N \partial_\varepsilon^N W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_T^N H_s(T) \right\},$$

y realizando el cambio de variable $\varepsilon = -\epsilon$, se llega a:

$$1 = -\frac{1}{2} i\hbar \partial_T W_{G^r}(T, \epsilon) + W_{G^r}(T, \epsilon) \epsilon$$

$$- \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^N \left\{ (-1)^N \partial_T^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma^r}(T, \epsilon) + \partial_\epsilon^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_T^N H_s(T) \right\}. \quad (\text{C.17})$$

C.3.1 Expansión adiabática de los operadores de Green retardado y avanzado

Reordenando la sumatoria de la Ec. (C.17) en los términos de orden cero y primer orden, por un lado, mientras que los órdenes superiores los colocamos por otro en una sumatoria, se tiene que:

$$1 = W_{G^r}(T, \varepsilon) \{ \epsilon - H_s(T) - W_{\Sigma^r}(T, \epsilon) \} - \frac{i\hbar}{2} \partial_\epsilon W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_T H_s(T) - \frac{1}{2} i\hbar \partial_T W_{G^r}(T, \epsilon) \{ 1 - \partial_\epsilon W_{\Sigma^r}(T, \epsilon) \}$$

$$- \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^N \left\{ (-1)^N \partial_T^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma^r}(T, \epsilon) + \partial_\epsilon^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_T^N H_s(T) \right\}. \quad (\text{C.18})$$

La función de Green retardada para el sistema aislado, con la corrección debido a la auto-energía, en la

representación energía para tiempos lentos está dada por:

$$G^r(T, \epsilon) = [\epsilon - H_s(T) - W_{\Sigma^r}(T, \epsilon)]^{-1},$$

por lo que:

$$[G^r(T, \epsilon)]^{-1} = \epsilon - H_s(T) - W_{\Sigma^r}(T, \epsilon).$$

Entonces, utilizando las propiedades de los operadores invertibles, se tiene que:

$$\partial_\epsilon G^r(T, \epsilon) = -G^r(T, \epsilon) [1 - \partial_\epsilon W_{\Sigma^r}(T, \epsilon)] G^r(T, \epsilon).$$

Considerando que el conjunto de variables $\{X_\nu : \nu \in (1, 2, 3, \dots, M)\}$ dependen del tiempo lento, tenemos que:

$$\partial_T H_s(T) = \sum_{\nu=1}^M \frac{\partial H_s}{\partial X_\nu} \frac{\partial X_\nu}{\partial T} = \sum_{\nu=1}^M A_\nu \dot{X}_\nu,$$

donde hemos definido:

$$A_\nu = \frac{\partial H_s}{\partial X_\nu}.$$

Luego, la Ec. (C.18) queda:

$$\begin{aligned} 1 &= W_{G^r}(T, \epsilon) [G^r(T, \epsilon)]^{-1} - \frac{i\hbar}{2} \sum_{\nu=1}^M \partial_\epsilon W_{G^r}(T, \epsilon) A_\nu \dot{X}_\nu - \frac{i\hbar}{2} \partial_T W_{G^r}(T, \epsilon) (1 - \partial_\epsilon W_{\Sigma^r}(T, \epsilon)) \\ &\quad - \sum_{N=2}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^N \left\{ (-1)^N \partial_T^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma^r}(T, \epsilon) + \partial_\epsilon^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_T^N H_s(T) \right\}. \end{aligned}$$

Multiplicando $G^r(T, \epsilon)$ en ambo lados de la ecuación anterior, se llega a:

$$\begin{aligned} G^r(T, \epsilon) &= W_G(T, \epsilon) - \frac{i\hbar}{2} \sum_{\nu=1}^M \partial_\epsilon W_{G^r}(T, \epsilon) A_\nu G^r(T, \epsilon) \dot{X}_\nu + \frac{i\hbar}{2} \partial_T W_{G^r}(T, \epsilon) [G^r(T, \epsilon)]^{-1} \partial_\epsilon G^r(T, \epsilon) \\ &\quad - \sum_{N=2}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^N \left\{ (-1)^N \partial_T^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma^r}(T, \epsilon) G^r(T, \epsilon) + \partial_\epsilon^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_T^N H_s(T) G^r(T, \epsilon) \right\}, \end{aligned}$$

dando vuelta los términos, obtenemos la cuasi-distribución probabilista de Wigner de la función de Green retardada:

$$\begin{aligned} W_{G^r}(T, \epsilon) &= G^r(T, \epsilon) + \frac{i\hbar}{2} \left\{ \sum_{\nu=1}^M \partial_\epsilon W_{G^r}(T, \epsilon) A_\nu G^r(T, \epsilon) \dot{X}_\nu - \partial_T W_{G^r}(T, \epsilon) [G^r(T, \epsilon)]^{-1} \partial_\epsilon G^r(T, \epsilon) \right\} \quad (\text{C.19}) \\ &\quad + \sum_{N=2}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^N \left\{ (-1)^N \partial_T^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma^r}(T, \epsilon) G^r(T, \epsilon) + \partial_\epsilon^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_T^N H_s(T) G^r(T, \epsilon) \right\}. \end{aligned}$$

La función de Green Avanzada se relaciona con la función de Green Retardada en la representación energía de la forma:

$$W_{G^a}(T, \epsilon) = [W_{G^r}(T, \epsilon)]^\dagger,$$

como se cumple que:

$$\begin{aligned} H_s(T) &= [H_s(T)]^\dagger \\ A_\nu &= [A_\nu]^\dagger \\ G^a(T, \epsilon) &= [G^r(T, \epsilon)]^\dagger, \end{aligned}$$

tenemos la función de Green avanzada en términos de la función de Green del sistema aislado es:

$$\begin{aligned}
 W_{\mathcal{G}^a}(T, \varepsilon) = & G^a(T, \varepsilon) + \frac{i\hbar}{2} \left\{ \partial_\varepsilon W_{\mathcal{G}^a}(T, \varepsilon) [G^a(T, \varepsilon)]^{-1} \partial_T W_{\mathcal{G}^a}(T, \varepsilon) - \sum_{\nu=1}^M G^a(T, \varepsilon) \Lambda_\nu \partial_\varepsilon W_{\mathcal{G}^a}(T, \varepsilon) \dot{X}_\nu \right\} \\
 & + \sum_{N=2}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^N \left\{ (-1)^N G^a(T, \varepsilon) \partial_T^N H_s(T) \partial_\varepsilon^N W_{\mathcal{G}^a}(T, \varepsilon) + G^a(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^N W_{\Sigma^a}(T, \varepsilon) \partial_T^N W_{\mathcal{G}^a}(T, \varepsilon) \right\}.
 \end{aligned} \tag{C.20}$$

C.3.2 Expansión adiabática del operador de Green menor

Ignorando las coordenadas espaciales, la función de Green menor satisface la ecuación en su expresión integral [18, 102, 181]:

$$\mathcal{G}^<(t, t') = \int dt_1 \int dt_2 \mathcal{G}^r(t, t_1) \Sigma^<(t_1, t_2) \mathcal{G}^a(t_2, t'),$$

siendo $\Sigma^<(t_1, t')$ la auto-energía menor. En lo que sigue, nos conviene definir:

$$\mathcal{B}(t_1, t') = \int dt_2 \Sigma^<(t_1, t_2) \mathcal{G}^a(t_2, t'),$$

por lo que la función de Green menor se reescribe de la forma:

$$\mathcal{G}^<(t, t') = \int dt_1 \mathcal{G}^r(t, t_1) \mathcal{B}(t_1, t').$$

Ahora estamos en condiciones de introducir el cambio de coordenadas temporales de Wigner dada por las Ecs. (C.3) y (C.4). De esta forma, usando la definición de la Ec. (C.9) y aplicando la transformación de Weyl-Wigner a la función de Green avanzada, a la auto-energía menor y al término $\mathcal{B}(t_1, t')$:

$$\begin{aligned}
 W[\mathcal{G}^a(t, t')](T, \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{G}^a\left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau \\
 W[\Sigma^<(t, t')](T, \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} \Sigma^<\left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau \\
 W[\mathcal{B}(t, t')](T, \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{B}\left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau,
 \end{aligned}$$

nos permite emplear el producto de Moyal a la función $\mathcal{G}^<(t, t')$, entonces:

$$W[\mathcal{G}^<(t, t')](T, \varepsilon) = W[\mathcal{G}^r(t, t_1)](T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W[\mathcal{B}(t_1, t')](T, \varepsilon).$$

De la misma forma, aplicamos la regla de Moyal a la función $\mathcal{B}(t_1, t')$, se obtiene:

$$W[\mathcal{B}(t_1, t')](T, \varepsilon) = W[\Sigma^<(t_1, t_2)](T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W[\mathcal{G}^a(t_2, t')](T, \varepsilon).$$

Luego, definiendo:

$$\begin{aligned}
 W[\mathcal{G}^a(t_2, t')](T, \varepsilon) &= W_{\mathcal{G}^a}(T, \varepsilon), & W[\Sigma^<(t_1, t_2)](T, \varepsilon) &= W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon), \\
 W[\mathcal{G}^<(t, t')](T, \varepsilon) &= W_{\mathcal{G}^<}(T, \varepsilon), & W[\mathcal{B}(t_1, t')](T, \varepsilon) &= W_{\mathcal{B}}(T, \varepsilon),
 \end{aligned}$$

y utilizando la notación compacta para las transformadas dadas en las Ecs. (C.13) y (C.14), podemos expresar la regla de Moyal de forma compacta:

$$W_{\mathcal{G}^<}(T, \varepsilon) W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W_{\mathcal{G}^a}(T, \varepsilon),$$

entonces, la expansión en serie de la regla de Moyal da como resultado:

$$\begin{aligned} W_{G^<}(T, \varepsilon) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^N \sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} W_B(T, \varepsilon) \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{N!K!} \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^{N+K} \sum_{j=0}^N \sum_{l=0}^K (-1)^{j+l} \binom{N}{j} \binom{K}{l} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W_{G^r}(T, \varepsilon) C_{N,j,K,l}(T, \varepsilon), \end{aligned}$$

donde:

$$C_{N,j,K,l}(T, \varepsilon) = \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} \{ \partial_T^{K-l} \partial_\varepsilon^l W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon) \partial_T^l \partial_\varepsilon^{K-l} W_{G^a}(T, \varepsilon) \}.$$

Luego, aplicando la suposición de que los reservorios no dependen del tiempo, se tiene que:

$$\partial_T^{K-l} W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon) = 0 \quad \forall N - l \neq 0.$$

Introduciendo este resultado dentro la cuasi-distribución probabilista de Wigner de la función de Green menor, queda:

$$W_{G^<}(T, \varepsilon) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{K=0}^{\infty} \frac{(-1)^K}{N!K!} \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^{N+K} \sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} \{ \partial_\varepsilon^K W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon) \partial_T^K W_{G^a}(T, \varepsilon) \}.$$

Expandiendo la derivada utilizando combinatorias:

$$\partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} \{ \partial_\varepsilon^K W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon) \partial_T^K W_{G^a}(T, \varepsilon) \} = \sum_{s=0}^{N-j} \sum_{m=0}^j \binom{N-j}{s} \binom{j}{m} \partial_\varepsilon^{K+N-(j+s)} \partial_T^{j-m} W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^s \partial_T^{K+m} W_{G^a}(T, \varepsilon),$$

y utilizando la hipótesis de que los reservorios no varían con el tiempo, tenemos que:

$$\partial_T^{j-m} W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon) = 0 \quad \forall j - m \neq 0,$$

conduce al resultado:

$$W_{G^<}(T, \varepsilon) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{N!K!} \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^{N+K} (-1)^K \sum_{j=0}^N \sum_{s=0}^{N-j} (-1)^j \binom{N}{j} \binom{N-j}{s} C_{N,K,j,s}(T, \varepsilon),$$

siendo:

$$C_{N,K,j,s}(T, \varepsilon) = \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^{K+N-(j+s)} W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^s \partial_T^{K+j} W_{G^a}(T, \varepsilon).$$

A continuación, primero realizamos el cambio de índices de los sumatorios dobles para una función arbitraria $f_{a,b}$ arbitraria:

$$\sum_{N=0}^{\infty} \sum_{K=0}^{\infty} f_{N,K} = \sum_{Q=0}^{\infty} \sum_{N=0}^Q f_{N,Q-N} \quad \text{donde } Q = N + K,$$

después de implementar este cambio, de nuevo introducimos el cambio de índices de los sumatorios dobles:

$$\sum_{N=0}^Q \sum_{j=0}^N f_{N,j} = \sum_{q=0}^Q \sum_{j=0}^{Q-q} f_{q+j,j} \quad \text{donde } N = q + j,$$

tenemos que:

$$W_{G^<}(T, \varepsilon) = \sum_{Q=0}^{\infty} \frac{1}{Q!} \left(-\frac{i\hbar}{2} \right)^Q F_Q(T, \varepsilon),$$

siendo:

$$F_Q(T, \varepsilon) = \sum_{q=0}^Q \sum_{s=0}^q \sum_{j=0}^{Q-q} (-1)^{-q} \binom{Q}{q+j} \binom{q+j}{j} \binom{q}{s} \partial_T^q \partial_\varepsilon^j W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^{Q-(j+s)} W_{\Sigma^<}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^s \partial_T^{Q-q} W_{G^a}(T, \varepsilon).$$

Realizando el cambio de variable $\varepsilon = -\epsilon$, la cuasi-distribución probabilista de Wigner de la función de Green menor expandida en serie es de la forma:

$$W_{G^<}(T, \epsilon) = \sum_{Q=0}^{\infty} \frac{1}{Q!} \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^Q F_Q^<(T, \epsilon), \quad (\text{C.21})$$

donde:

$$F_Q^<(T, \epsilon) = \sum_{q=0}^Q (-1)^q \left\{ \sum_{s=0}^q \sum_{j=0}^{Q-q} \binom{Q}{q+j} \binom{q+j}{j} \binom{q}{s} \partial_T^q \partial_\epsilon^j W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^{Q-(j+s)} W_{\Sigma^<}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^s \partial_T^{Q-q} W_{G^a}(T, \epsilon) \right\}.$$

De esta forma, podemos calcular la expansión en serie a diferentes órdenes según Q .

C.4 Solución Iterativa de la Cuasi-distribución de Wigner para las funciones de Green

Retomando la cuasi-distribución probabilista de Wigner de la función de Green retardada, dada por la Ec. (C.19), podemos identificarla como una ecuación no lineal e infinita de operadores evaluados en dos variables. Esto la convierte en una ecuación difícil de resolver, por lo que afrontaremos esta ecuación proponiendo un método iterativo, tal que en cada iteración se pueda escribir la solución en términos del término adiabático $G^r(T, \epsilon)$ [142, 179]. Sin embargo, la solución iterativa también es difícil de obtener de forma completa, lo que nos conduce a considerar una solución aproximada truncando la serie infinita en algún término de orden N_{max} .

El estado inicial sobre el cual comenzaremos a iterar es:

$$W_{G^r}^{(0)} = W_{G^r}(T, \epsilon),$$

luego, por simplicidad definimos el término:

$$\mathcal{O}_1^{(0,1)}(T, \epsilon) = \frac{i\hbar}{2} \left\{ \sum_{\nu=1}^M \partial_\epsilon W_{G^r}(T, \epsilon) \Lambda_\nu G^r(T, \epsilon) \dot{X}_\nu - \partial_T W_{G^r}(T, \epsilon) [G^r(T, \epsilon)]^{-1} \partial_\epsilon G^r(T, \epsilon) \right\},$$

de igual manera, consideramos las siguientes definiciones:

$$\mathcal{O}_N^{(0,N)}(T, \epsilon) = \frac{1}{N!} \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^N \left\{ (-1)^N \partial_T^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma^r}(T, \epsilon) G^r(T, \epsilon) + \partial_\epsilon^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_T^N H_s(T) G^r(T, \epsilon) \right\}.$$

Aquí hemos utilizado una convención en la notación. Para comprenderla, primero debemos definir el término general de la forma $\mathcal{O}_N^{(n,N)}$, donde el subíndice N representa el orden del término del factor $\frac{i\hbar}{2}$, el cual nos determina las unidades. Además, el supraíndice n corresponde al número de la iteración y el supraíndice N al orden de la derivada con respecto a la energía⁵. Entonces, la función de Green sin iterar se expresa como:

$$W_{G^r}^{(0)} = G^r(T, \epsilon) + \mathcal{O}_1^{(0,1)}(T, \epsilon) + \sum_{N=2}^{\infty} \mathcal{O}_N^{(0,N)}(T, \epsilon).$$

Tomando las derivadas primeras con respecto a la energía y al tiempo lento, ambas a primer orden, se cumple que:

$$\begin{aligned} \partial_\epsilon \mathcal{O}_1^{(0,1)}(T, \epsilon) &= \mathcal{O}_1^{(1,2)}(T, \epsilon) \\ \partial_T \mathcal{O}_1^{(0,1)}(T, \epsilon) &= \mathcal{O}_1^{(1,1)}(T, \epsilon), \end{aligned}$$

donde el término $\mathcal{O}_1^{(1,2)}(T, \epsilon)$ contendrá la derivada de la función de Green adiabática $\partial_\epsilon G^r(T, \epsilon)$ y el término $\mathcal{O}_1^{(1,1)}(T, \epsilon)$ contendrá las derivadas temporales de las coordenadas \dot{X}_ν . Este último enunciado se puede demostrar observando que la derivada con respecto al tiempo lento de la función de Green retardada $\partial_T G^r$, es proporcional a la derivada con respecto al tiempo de las variables mecánicas \dot{X}_ν .

Las derivadas de órdenes superiores con respecto a la energía y al tiempo lento, junto a los términos cruzados

⁵ Estamos contando el número total de derivadas con respecto a la variable de la energía, y para el término que no presenta derivada se cuenta como cero.

de órdenes superiores, cumplen la relación:

$$\begin{aligned}\partial_\epsilon^N \mathcal{O}_1^{(0,1)}(T, \epsilon) &= \mathcal{O}_1^{(1, N+1)}(T, \epsilon) \\ \partial_T^N \mathcal{O}_1^{(0,1)}(T, \epsilon) &= \mathcal{O}_1^{(1, 1)}(T, \epsilon) \\ \partial_T^L \partial_\epsilon^S \mathcal{O}_1^{(0,1)}(T, \epsilon) &= \mathcal{O}_1^{(1, S+1)}(T, \epsilon).\end{aligned}$$

Introduciendo estos resultados dentro de $W_{G^r}^{(0)}(T, \epsilon)$, y separando las derivadas del orden N_{max} con las de órdenes superiores, se obtiene:

$$W_{G^r}^{(1)}(T, \epsilon) = G^r(T, \epsilon) + \sum_{i=1}^{N_{max}} \mathcal{O}_i^{(1, i)}(T, \epsilon) + \sum_{i=N_{max}+1}^{\infty} \mathcal{O}_i^{(1, i)}(T, \epsilon).$$

Nótese que esta última expresión contiene la función $G^r(T, \epsilon)$ y la derivada $\partial_\epsilon G^r(T, \epsilon)$. Además, contiene la derivada primera de las coordenadas \dot{X}_ν .

Continuado este procedimiento iterativamente, el cual consiste en introducir el término $W_{G^r}^{(n)}(T, \epsilon)$ dentro del término $W_{G^r}^{(n+1)}(T, \epsilon)$, hasta llegar a la iteración N_{max} , llegamos a:

$$W_{G^r}^{(N_{max})}(T, \epsilon) = G^r(T, \epsilon) + \sum_{i=1}^{N_{max}} \mathcal{O}_i^{(N_{max}, i)}(T, \epsilon) + \sum_{i=N_{max}+1}^{\infty} \mathcal{O}_i^{(1, i)}(T, \epsilon).$$

Truncando en este orden, la solución se puede expresar solamente en términos de $W_{\Sigma^r}(T, \epsilon)$, $G^r(T, \epsilon)$ y sus respectivas derivadas con respecto a la energía $\partial_\epsilon^j G^r(T, \epsilon)$ con $j \in \{1, \dots, N_{max}\}$, como:

$$W_{G^r}^{(N_{max})}(T, \epsilon) \simeq G^r(T, \epsilon) + \sum_{i=1}^{N_{max}} \mathcal{O}_i^{(N_{max}, i)}(T, \epsilon).$$

También se tiene que la ecuación anterior depende de la derivada N -ésima de las coordenadas mecánicas X_ν , además de los órdenes menores y los términos cruzados.

C.4.1 Función de Green retardada y avanzada a segundo orden

A continuación, aplicaremos este método hasta obtener una función de Green retardada a segundo orden en la derivada de la energía de $G^r(T, \epsilon)$, o equivalentemente, segundo orden en la derivada temporal de las coordenadas mecánicas. Entonces, expandiendo en serie la cuasi-distribución probabilista de Wigner de la función de Green retardada hasta el orden dos, omitiendo las variables, resulta en:

$$W_{G^r} \simeq G^r + \frac{i\hbar}{2} \left\{ \sum_{\nu=1}^M \partial_\epsilon W_{G^r} \Lambda_\nu G^r \dot{X}_\nu - \partial_T W_{G^r} [G^r]^{-1} \partial_\epsilon G^r \right\} + \frac{1}{2!} \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^2 \left\{ \partial_T^2 W_{G^r} \partial_\epsilon^2 W_{\Sigma^r} G^r + \partial_\epsilon^2 W_{G^r} \partial_T^2 H_s G^r \right\}.$$

Como la derivada segunda del Hamiltoniano aislado con respecto a la energía está dada por:

$$\partial_T^2 H_s = \sum_{\nu=1}^M \sum_{\mu=1}^M \Lambda_{\mu\nu} \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu + \sum_{\nu=1}^M \Lambda_\nu \ddot{X}_\nu,$$

donde:

$$\Lambda_{\mu\nu} = \frac{\partial^2 \hat{H}_S}{\partial X_\mu \partial X_\nu},$$

y usando la expresión:

$$\partial_\epsilon G^r + G^r [1 - \partial_\epsilon W_{\Sigma^r}] G^r = 0,$$

la cuasi-distribución de Wigner de la función de Green retardada a segundo orden es:

$$W_{G^r}(T, \varepsilon) \simeq G^r + \frac{i\hbar}{2} \sum_{\nu=1}^M \{ \partial_\varepsilon G^r \Lambda_\nu G^r - G^r \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^r \} \dot{X}_\nu + \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^2 \left\{ \sum_{\nu=1}^M \sum_{\mu=1}^M \{ \Xi_{\mu\nu}^r(T, \varepsilon) - G^r \Lambda_\mu \partial_\varepsilon^2 G^r \Lambda_\nu G^r \} \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu + \sum_{\nu=1}^M \Omega_\nu^r(T, \varepsilon) \ddot{X}_\nu \right\}, \quad (\text{C.22})$$

donde:

$$\begin{aligned} \Omega_\nu^r(T, \varepsilon) &= \frac{1}{2} \{ \partial_\varepsilon^2 G^r \Lambda_\nu G^r - 2\partial_\varepsilon G^r \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^r + G^r \Lambda_\nu \partial_\varepsilon^2 G^r \} \\ \Xi_{\mu\nu}^r(T, \varepsilon) &= \partial_\varepsilon^2 G^r K_{\mu\nu}^r G^r - 2\partial_\varepsilon G^r K_{\mu\nu}^r \partial_\varepsilon G^r + G^r K_{\mu\nu}^r \partial_\varepsilon^2 G^r \\ K_{\mu\nu}^r &= \Lambda_\nu G^r \Lambda_\mu + \frac{1}{2} \Lambda_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

De la misma forma, usando la Ec. (C.20), la función de Green avanzada a segundo orden en la derivada de la energía es:

$$W_{G^a}(T, \varepsilon) \simeq G^a + \frac{i\hbar}{2} \sum_{\nu=1}^M (\partial_\varepsilon G^a \Lambda_\nu G^a - G^a \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^a) \dot{X}_\nu + \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^2 \left\{ \sum_{\nu=1}^M \sum_{\mu=1}^M (\Xi_{\mu\nu}^a(T, \varepsilon) - G^a \Lambda_\mu \partial_\varepsilon^2 G^a \Lambda_\nu G^a) \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu + \sum_{\nu=1}^M \Omega_\nu^a(T, \varepsilon) \ddot{X}_\nu \right\}, \quad (\text{C.24})$$

donde:

$$\begin{aligned} \Omega_\nu^a(T, \varepsilon) &= \frac{1}{2} \{ \partial_\varepsilon^2 G^a \Lambda_\nu G^a - 2\partial_\varepsilon G^a \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^a + G^a \Lambda_\nu \partial_\varepsilon^2 G^a \} \\ \Xi_{\mu\nu}^a(T, \varepsilon) &= \partial_\varepsilon^2 G^a K_{\mu\nu}^a G^a - 2\partial_\varepsilon G^a K_{\mu\nu}^a \partial_\varepsilon G^a + G^a K_{\mu\nu}^a \partial_\varepsilon^2 G^a \\ K_{\mu\nu}^a &= \Lambda_\nu G^a \Lambda_\mu + \frac{1}{2} \Lambda_{\mu\nu}. \end{aligned} \quad (\text{C.25})$$

C.4.2 Función de Green menor a segundo orden

Introduciendo las funciones de Green retardadas y avanzadas a segundo orden, Ec. (C.22) y (C.24) respectivamente, dentro de la expansión en serie de la Ec. (C.21), luego de varios pasos algebraicos se llega a:

$$W_{G^<} \simeq G^< + \frac{i\hbar}{2} \sum_{\nu=1}^M \gamma_\nu^< \dot{X}_\nu + \left(\frac{i\hbar}{2} \right)^2 \left\{ \sum_{\mu=1}^M \sum_{\nu=1}^M \Upsilon_{\mu\nu}^<(T, \varepsilon) \dot{X}_\mu \dot{X}_\nu + \sum_{\nu=1}^M \Omega_\nu^<(T, \varepsilon) \ddot{X}_\nu \right\}, \quad (\text{C.26})$$

donde:

$$\begin{aligned} \gamma_\nu^<(T, \varepsilon) &= \partial_\varepsilon G^r \Lambda_\nu G^< - G^< \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^a + \partial_\varepsilon G^< \Lambda_\nu G^a - G^r \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^< \\ \Upsilon_{\mu\nu}^<(T, \varepsilon) &= \Xi_{\mu\nu}^<(T, \varepsilon) - G^r \Lambda_\mu \partial_\varepsilon^2 G^< \Lambda_\nu G^a + \omega_\mu^<(T, \varepsilon) \Lambda_\nu G^a - G^r \Lambda_\mu \omega_\nu^<(T, \varepsilon) - 2\partial_\varepsilon G^r \Lambda_\mu G^< \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^a \\ \Omega_\nu^<(T, \varepsilon) &= \frac{1}{2} \{ \partial_\varepsilon^2 G^< \Lambda_\nu G^a - 2\partial_\varepsilon G^< \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^a + G^< \Lambda_\nu \partial_\varepsilon^2 G^a + \partial_\varepsilon^2 G^r \Lambda_\nu G^< - 2\partial_\varepsilon G^r \Lambda_\nu \partial_\varepsilon G^< + G^r \Lambda_\nu \partial_\varepsilon^2 G^< \} \\ \omega_\mu^<(T, \varepsilon) &= \partial_\varepsilon^2 G^r \Lambda_\mu G^< - G^< \Lambda_\mu \partial_\varepsilon^2 G^a \\ \Xi_{\mu\nu}^<(T, \varepsilon) &= \partial_\varepsilon^2 G^r K_{\mu\nu}^r G^< - 2\partial_\varepsilon G^r K_{\mu\nu}^r \partial_\varepsilon G^< + G^r K_{\mu\nu}^r \partial_\varepsilon^2 G^< + \partial_\varepsilon^2 G^< K_{\mu\nu}^a G^a - 2\partial_\varepsilon G^< K_{\mu\nu}^a \partial_\varepsilon G^a + G^< K_{\mu\nu}^a \partial_\varepsilon^2 G^a, \end{aligned}$$

siendo los términos $K_{\mu\nu}^r$ y $K_{\mu\nu}^a$ dados por la Ecs. (C.23) y (C.25). Además, la función de green menor adiabática es:

$$G^< = G^r W_{\Sigma^<} G^a.$$

C.5 Fuerzas Estocásticas

Las correlaciones de las fuerzas inducidas por corrientes son de la forma: [142, 179, 184]:

$$\langle \xi_\mu(t) \xi_\nu(t') \rangle = \{ \langle F_\mu(t) F_\nu(t') \rangle - \langle F_\mu(t) \rangle \langle F_\nu(t') \rangle \}_s. \quad (\text{C.27})$$

donde $\{\dots\}_s$ indica que la cantidad entre llaves está simetrizada, esto es $\{A_{\nu,\mu}\} = (A_{\nu,\mu} + A_{\mu,\nu})/2$, y además hemos hecho la distinción entre el operador y el valor medio de la fuerza, F_ν y $\langle F_\nu \rangle$ respectivamente.

Usando el sistema descrito en la Sección 4.2 y la definición de la fuerza, se tiene que:

$$F_\nu(t) = -\frac{\partial H}{\partial X_\nu} = -\sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N \frac{\partial h_{l,s}}{\partial X_\nu} d_l^\dagger d_s = -\sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N [\Lambda_\nu]_{l,s} d_l^\dagger d_s,$$

siendo H el operador del sistema total dado por la Ec. (4.1), $h_{l,s}$ el elemento de matriz del Hamiltoniano aislado de la Ec. (4.2) y $[\Lambda_\nu]_{l,s}$ es el elemento (l, s) de la matriz Λ_ν definida previamente. Por otro lado, el correspondiente valor de expectación de la fuerza está dado por:

$$\mathcal{F}_\nu = \left\langle -\frac{\partial H}{\partial X_\nu} \right\rangle = \langle F_\nu \rangle.$$

Para calcular las correlaciones de las fuerzas, primero veamos que:

$$\langle F_\mu(t) F_\nu(t') \rangle = \sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N [\Lambda_\mu]_{l,s} [\Lambda_\nu]_{m,n} \left\langle d_l^\dagger(t) d_s(t) d_m^\dagger(t') d_n(t') \right\rangle,$$

Luego, como el valor de expectación de los operadores creación y destrucción están dados por el propagador:

$$\left\langle d_l^\dagger(t) d_s(t) d_m^\dagger(t') d_n(t') \right\rangle = \left\langle 0 \left| T \left\{ d_l^\dagger(t) d_s(t) d_m^\dagger(t') d_n(t') \right\} \right| 0 \right\rangle,$$

donde T es el operador ordenador temporal:⁶

$$T \left\{ d_l^\dagger(t) d_s(t) d_m^\dagger(t') d_n(t') \right\} = \Theta(t-t') d_l^\dagger(t) d_s(t) d_m^\dagger(t') d_n(t') + \Theta(t-t') d_l^\dagger(t') d_s(t') d_m^\dagger(t) d_n(t),$$

se puede aplicar el teorema de Wick para obtener el propagador. Entonces:

$$\left\langle 0 \left| T \left\{ d_l^\dagger(t) d_s(t) d_m^\dagger(t') d_n(t') \right\} \right| 0 \right\rangle = D_{ls} D_{mn} + D_{lm} D_{sn} + D_{ln} D_{sm},$$

siendo:

$$\begin{aligned} D_{ls} &= \left\langle 0 \left| T \left\{ d_l^\dagger(t) d_s(t) \right\} \right| 0 \right\rangle, & D_{lm} &= \left\langle 0 \left| T \left\{ d_l^\dagger(t) d_m^\dagger(t') \right\} \right| 0 \right\rangle, & D_{ln} &= \left\langle 0 \left| T \left\{ d_l^\dagger(t) d_n(t') \right\} \right| 0 \right\rangle, \\ D_{mn} &= \left\langle 0 \left| T \left\{ d_m^\dagger(t') d_n(t') \right\} \right| 0 \right\rangle, & D_{sn} &= \left\langle 0 \left| T \left\{ d_s(t) d_n(t') \right\} \right| 0 \right\rangle, & D_{sm} &= \left\langle 0 \left| T \left\{ d_s(t) d_m^\dagger(t') \right\} \right| 0 \right\rangle. \end{aligned}$$

Luego, como:

$$\left\langle 0 \left| d_l^\dagger d_m^\dagger \right| 0 \right\rangle = 0, \quad \left\langle 0 \left| d_l^\dagger d_m^\dagger \right| 0 \right\rangle = 0, \quad \left\langle 0 \left| d_m^\dagger d_l^\dagger \right| 0 \right\rangle = 0, \quad \left\langle 0 \left| d_m^\dagger d_l^\dagger \right| 0 \right\rangle = 0,$$

entonces:

$$D_{lm} = 0, \quad D_{sn} = 0.$$

Por otro lado, utilizando la definición:

$$\begin{aligned} D_{ls} &= \left\langle d_l^\dagger(t) d_s(t) \right\rangle = -i\hbar \mathcal{G}_{s,l}^<(t, t), & D_{ln} &= \left\langle d_l^\dagger(t) d_n(t') \right\rangle = -i\hbar \mathcal{G}_{n,l}^<(t', t), \\ D_{mn} &= \left\langle d_m^\dagger(t') d_n(t') \right\rangle = -i\hbar \mathcal{G}_{n,m}^<(t', t'), & D_{sm} &= \left\langle d_s(t) d_m^\dagger(t') \right\rangle = i\hbar \mathcal{G}_{s,m}^>(t, t'), \end{aligned}$$

y reemplazando estos resultados se llega a:

$$\left\langle d_l^\dagger(t) d_s(t) d_m^\dagger(t') d_n(t') \right\rangle = -\hbar^2 \mathcal{G}_{s,l}^<(t, t) \mathcal{G}_{n,m}^<(t', t') + \hbar^2 \mathcal{G}_{n,l}^<(t', t) \mathcal{G}_{s,m}^>(t, t').$$

⁶ Asumiendo $t > t'$. En caso contrario, se usaría el operador anti-ordenador temporal con resultados equivalentes. Igual, recordar que en la expresión final de $\langle \xi_\mu(t) \xi_\nu(t') \rangle$, es necesario simetrizar respecto al intercambio de variables.

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \langle F_\mu(t) F_\nu(t') \rangle &= -\hbar^2 \left(\sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N [A_\mu]_{l,s} \mathcal{G}_{s,l}^<(t, t) \right) \left(\sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N [A_\nu]_{m,n} \mathcal{G}_{n,m}^<(t', t') \right) \\ &+ \hbar^2 \sum_{m=1}^N \sum_{l=1}^N \sum_{n=1}^N \sum_{s=1}^N [A_\nu]_{m,n} \mathcal{G}_{n,l}^<(t', t) [A_\mu]_{l,s} \mathcal{G}_{s,m}^>(t, t'). \end{aligned}$$

Como:

$$\begin{aligned} \sum_{l=1}^N \sum_{s=1}^N [A_\mu]_{l,s} \mathcal{G}_{s,l}^<(t, t) &= \sum_{l=1}^N [A_\mu \mathcal{G}^<(t, t)]_{l,l} = \text{tr} \{ A_\mu \mathcal{G}^<(t, t) \} \\ \sum_{m=1}^N \sum_{n=1}^N [A_\nu]_{m,n} \mathcal{G}_{n,m}^<(t', t') &= \sum_{m=1}^N [A_\nu \mathcal{G}^<(t', t')]_{m,m} = \text{tr} \{ A_\nu \mathcal{G}^<(t', t') \} \\ \sum_{m=1}^N \sum_{l=1}^N \sum_{n=1}^N \sum_{s=1}^N [A_\nu]_{m,n} \mathcal{G}_{n,l}^<(t', t) [A_\mu]_{l,s} \mathcal{G}_{s,m}^>(t, t') &= \sum_{m=1}^N [A_\nu \mathcal{G}^<(t', t) A_\mu \mathcal{G}^>(t, t')]_{m,m} \\ &= \text{tr} \{ A_\nu \mathcal{G}^<(t', t) A_\mu \mathcal{G}^>(t, t') \}. \end{aligned}$$

tenemos que:

$$\langle F_\mu(t) F_\nu(t') \rangle = \langle F_\mu(t) \rangle \langle F_\nu(t') \rangle + \hbar^2 \text{tr} \{ A_\nu \mathcal{G}^<(t', t) A_\mu \mathcal{G}^>(t, t') \}.$$

Finalmente, la amplitud de fluctuación está dada por:

$$\langle F_\mu(t) F_\nu(t') \rangle - \langle F_\mu(t) \rangle \langle F_\nu(t') \rangle = \hbar^2 \text{tr} \{ A_\nu \mathcal{G}^<(t', t) A_\mu \mathcal{G}^>(t, t') \},$$

por lo que, usando la definición de la Ec. (C.27), las correlaciones están dadas por:

$$\langle \xi_\mu(t) \xi_\nu(t') \rangle = \hbar^2 \text{tr} \{ A_\nu \mathcal{G}^<(t', t) A_\mu \mathcal{G}^>(t, t') \}_s. \quad (\text{C.28})$$

Nótese que las correlaciones de las fuerzas estocásticas están correlacionadas a diferentes tiempos y para diferentes coordenadas. Sin embargo, es de interés calcular las correlaciones locales en el tiempo. Además, se puede encontrar el término $\mathcal{G}^>(t, t')$ llamado función de Green mayor [18, 102, 181], que hasta aquí solamente la habíamos mencionado en el Apéndice C.1.

C.5.1 Transformada de Weyl-Wigner de la correlación de las fuerzas estocásticas

Definimos el operador:

$$A_{\nu\mu}(t', t) = A_\nu(t') \mathcal{G}^<(t', t) A_\mu(t) \mathcal{G}^>(t, t'),$$

al cual le aplicamos el cambio de coordenadas temporales de Wigner, dadas por las Ecs. (C.3) y (C.4). De esta forma, aplicamos la transformación de Weyl-Wigner a la función $A_{\nu\mu}(t', t)$:

$$W[A_{\nu\mu}(t', t)](T, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} A_\nu\left(T + \frac{\tau}{2}\right) \mathcal{G}^<\left(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}\right) A_\mu\left(T - \frac{\tau}{2}\right) \mathcal{G}^>\left(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau.$$

Como el Hamiltoniano aislado solamente depende del tiempo lento, consideraremos las siguientes expansiones en términos de los tiempos lentos:

$$\begin{aligned} A_\nu\left(T + \frac{\tau}{2}\right) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^n A_\nu(x)}{\partial x^n} \right|_{\frac{\tau}{2}=0} \left(\frac{\tau}{2}\right)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\partial^n A_\nu(T)}{\partial T^n} \left(\frac{\tau}{2}\right)^n \\ A_\mu\left(T - \frac{\tau}{2}\right) &= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \left. \frac{\partial^m A_\mu(x)}{\partial x^m} \right|_{-\frac{\tau}{2}=0} \left(-\frac{\tau}{2}\right)^m = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} \frac{\partial^m A_\mu(T)}{\partial T^m} \left(-\frac{\tau}{2}\right)^m. \end{aligned}$$

Introduciendo estos resultados dentro de la transformada:

$$W [A_{\nu\mu}(t', t)](T, \varepsilon) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^m \frac{1}{n!} \frac{1}{m!} \left(\frac{1}{2}\right)^{n+m} C_{n,m}^{(1)}(T, \varepsilon),$$

siendo:

$$C_{n,m}^{(1)}(T, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^n \Lambda_{\nu}(T)}{\partial T^n} \mathcal{G}^<(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}) \frac{\partial^m \Lambda_{\mu}(T)}{\partial T^m} \mathcal{G}^>(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}) \tau^{n+m} e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau,$$

A continuación, realizaremos un cambio en las sumatorias dobles. Para ello, consideraremos el siguiente cambio de índices para una función $f_{a,b}$ arbitraria:

$$\sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} f_{m,n} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{m=0}^N f_{N-m,m} \quad \text{donde } N = m + n.$$

Luego, aplicando el cambio a la serie infinita de la distribución cuasi-probabilista de Wigner, tenemos que:

$$W [A_{\nu\mu}(t', t)](T, \varepsilon) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^2 \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \sum_{m=0}^N (-1)^m \binom{N}{m} C_{N,m}^{(2)}(T, \varepsilon), \quad (\text{C.29})$$

donde:

$$C_{N,m}^{(2)}(T, \varepsilon) = (2\pi\hbar)^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^{N-m} \Lambda_{\nu}(T)}{\partial T^{N-m}} \mathcal{G}^<(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}) \frac{\partial^m \Lambda_{\mu}(T)}{\partial T^m} \mathcal{G}^>(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}) \tau^N e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} d\tau.$$

En esta instancia, introduciremos la inversa de la transformación inversa de Weyl-Wigner de las funciones de Green menor y mayor, dadas por:

$$\mathcal{G}^<(T + \frac{\tau}{2}, T - \frac{\tau}{2}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_{\mathcal{G}^<}(T, \varepsilon_1) e^{i\frac{1}{\hbar}\varepsilon_1\tau} d\varepsilon_1$$

$$\mathcal{G}^>(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_{\mathcal{G}^>}(T, \varepsilon_2) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon_2\tau} d\varepsilon_2,$$

entonces:

$$C_{N,m}^{(2)}(T, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^{N-m} \Lambda_{\nu}(T)}{\partial T^{N-m}} W_{\mathcal{G}^<}(T, \varepsilon_1) \frac{\partial^m \Lambda_{\mu}(T)}{\partial T^m} W_{\mathcal{G}^>}(T, \varepsilon_2) \tau^N e^{i\frac{1}{\hbar}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon)\tau} d\tau d\varepsilon_1 d\varepsilon_2.$$

Por simplicidad, definimos el operador:

$$B_{\nu\mu}^{(N,m)}(T, \varepsilon_1, \varepsilon_2) = \frac{\partial^{N-m} \Lambda_{\nu}(T)}{\partial T^{N-m}} W_{\mathcal{G}^<}(T, \varepsilon_1) \frac{\partial^m \Lambda_{\mu}(T)}{\partial T^m} W_{\mathcal{G}^>}(T, \varepsilon_2),$$

por lo que:

$$C_{N,m}^{(2)}(T, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} B_{\nu\mu}^{(N,m)}(T, \varepsilon_1, \varepsilon_2) \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \tau^N e^{i\frac{1}{\hbar}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon)\tau} d\tau \right\} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2.$$

Sobre esta última expresión, primero, aplicamos el cambio de coordenadas:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2},$$

lo que conlleva a:

$$C_{N,m}^{(2)}(T, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} B_{\nu\mu}^{(N,m)} \left(T, \frac{1}{2}\varepsilon_1 + \varepsilon_2, -\frac{1}{2}\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \right) \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \tau^N e^{i\frac{1}{\hbar}(\varepsilon_1 - \varepsilon)\tau} d\tau \right\} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2.$$

en lo que sigue, aplicamos el segundo cambio de coordenadas, dado por:

$$\omega = \frac{\tau}{\hbar},$$

por lo que:

$$C_{N,m}^{(2)}(T, \varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} B_{\nu\mu}^{(N,m)} \left(T, \frac{1}{2}\varepsilon_1 + \varepsilon_2, -\frac{1}{2}\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \right) \left\{ \hbar \int_{-\infty}^{\infty} \omega^N e^{i(\varepsilon_1 - \varepsilon)\omega} d\omega \right\} d\varepsilon_1 d\varepsilon_2.$$

Recordar que la transformada de Fourier satisface:

$$\mathcal{F}[\omega^N](\varepsilon - \varepsilon_1) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^N e^{i(\varepsilon_1 - \varepsilon)\omega} d\omega = 2\pi i^N \frac{\partial^N \delta(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{\partial \varepsilon_1^N}.$$

Por lo que, reemplazando este resultado en la transformada de Weyl-Wigner se llega a:

$$C_{N,m}^{(2)}(T, \varepsilon) = 2\pi\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^N}{\partial \varepsilon^N} \left\{ B_{\nu\mu}^{(N,m)} \left(T, \varepsilon_2 + \frac{1}{2}\varepsilon, \varepsilon_2 - \frac{1}{2}\varepsilon \right) \right\} d\varepsilon_2.$$

Luego, como la derivada cumple:

$$\frac{\partial^N}{\partial \varepsilon^N} \left\{ B_{\nu\mu}^{(N,m)} \right\} = \sum_{s=0}^N \binom{N}{s} \partial_T^{N-m} \Lambda_\nu(T) \partial_\varepsilon^{N-s} W_{G<} \left(T, \varepsilon_2 + \frac{1}{2}\varepsilon \right) \partial_T^m \Lambda_\mu(T) \partial_\varepsilon^s W_{G>} \left(T, \varepsilon_2 - \frac{1}{2}\varepsilon \right).$$

Por lo tanto:

$$C_{N,m}^{(2)}(T, \varepsilon) = 2\pi\hbar \sum_{s=0}^N \binom{N}{s} \int_{-\infty}^{\infty} \partial_T^{N-m} \Lambda_\nu(T) \partial_\varepsilon^{N-s} W_{G<} \left(T, \varepsilon_2 + \frac{1}{2}\varepsilon \right) \partial_T^m \Lambda_\mu(T) \partial_\varepsilon^s W_{G>} \left(T, \varepsilon_2 - \frac{1}{2}\varepsilon \right) d\varepsilon_2. \quad (\text{C.30})$$

Ahora, considero las siguientes expansiones en términos de la energía de las transformadas de Weyl-Wigner de las funciones de Green menor y mayor:

$$W_{G<} \left(T, \varepsilon_2 + \frac{1}{2}\varepsilon \right) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \left. \frac{\partial^l W_{G<}}{\partial y^l} \left(T, \varepsilon_2 + y \right) \right|_{\frac{\varepsilon}{2}=0} \left(\frac{\varepsilon}{2} \right)^l = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \left(\frac{1}{2} \right)^l \frac{\partial^l W_{G<}}{\partial \varepsilon_2^l} \left(T, \varepsilon_2 \right) \varepsilon^l$$

$$W_{G>} \left(T, \varepsilon_2 - \frac{1}{2}\varepsilon \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left. \frac{\partial^k W_{G>}}{\partial y^k} \left(T, \varepsilon_2 + y \right) \right|_{-\frac{\varepsilon}{2}=0} \left(-\frac{\varepsilon}{2} \right)^k = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(-\frac{1}{2} \right)^k \frac{\partial^k W_{G>}}{\partial \varepsilon_2^k} \left(T, \varepsilon_2 \right) \varepsilon^k,$$

entonces:

$$\partial_\varepsilon^{N-s} W_{G<} \left(T, \varepsilon_2 + \frac{1}{2}\varepsilon \right) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} \left(\frac{1}{2} \right)^l \frac{\partial^l W_{G<}}{\partial \varepsilon_2^l} \left(T, \varepsilon_2 \right) \partial_\varepsilon^{N-s} [\varepsilon^l]$$

$$\partial_\varepsilon^s W_{G>} \left(T, \varepsilon_2 - \frac{1}{2}\varepsilon \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left(-\frac{1}{2} \right)^k \frac{\partial^k W_{G>}}{\partial \varepsilon_2^k} \left(T, \varepsilon_2 \right) \partial_\varepsilon^s [\varepsilon^k].$$

En este momento, usaremos los siguientes resultados, lo cuales se pueden demostrar sin mucha dificultad:

$$\partial_\varepsilon^{N-s} [\varepsilon^l] = \frac{l!}{(l+s-N)!} \varepsilon^{l+s-N} \Theta(l+s-N)$$

$$\partial_\varepsilon^s [\varepsilon^k] = \frac{k!}{(k-s)!} \varepsilon^{k-s} \Theta(k-s),$$

por lo que:

$$\partial_\varepsilon^{N-s} W_{G^<} \left(T, \varepsilon_2 + \frac{1}{2}\varepsilon \right) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{\Theta(l+s-N)}{(l+s-N)!} \left(\frac{1}{2} \right)^l \frac{\partial^l W_{G^<}(T, \varepsilon_2)}{\partial \varepsilon_2^l} \varepsilon^{l+s-N} \quad (\text{C.31})$$

$$\partial_\varepsilon^s W_{G^>} \left(T, \varepsilon_2 - \frac{1}{2}\varepsilon \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Theta(k-s)}{(k-s)!} \left(-\frac{1}{2} \right)^k \frac{\partial^k W_{G^>}(T, \varepsilon_2)}{\partial \varepsilon_2^k} \varepsilon^{k-s}. \quad (\text{C.32})$$

Aquí, debemos reemplazar las Ecs. (C.31) y (C.32) dentro del término dado por la Ec. (C.30), el cual, a su vez, introduciremos dentro de la Ec. (C.29). Al resultado obtenido, nuevamente le introduciremos el cambio en el orden de las sumatorias dada por:

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} g_{l,k} = \sum_{S=0}^{\infty} \sum_{k=0}^S g_{M-k,k} \quad \text{donde} \quad S = l+k,$$

Lo que finalmente conduce al resultado para la transformada de Weyl-Wigner:

$$W_{A_{\nu\mu}}(T, \varepsilon) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{S=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i\hbar}{2} \right)^N \left(\frac{1}{2} \right)^S \varepsilon^{S-N} C_{N,S}^{(3)}(T), \quad (\text{C.33})$$

siendo:

$$C_{N,S}^{(3)}(T) = \sum_{m=0}^N \sum_{s=0}^N \sum_{k=0}^S (-1)^{m+k} \binom{N}{m} \binom{N}{s} \frac{\Theta(S-N-(k-s)) \Theta(k-s)}{(S-N-(k-s))! (k-s)!} I_{N,S,m,k}(T), \quad (\text{C.34})$$

$$I_{N,S,m,k}(T) = \int_{-\infty}^{\infty} \partial_T^{N-m} A_\nu(T) \partial_{\varepsilon_2}^{S-k} W_{G^<}(T, \varepsilon_2) \partial_T^m A_\mu(T) \partial_{\varepsilon_2}^k W_{G^>}(T, \varepsilon_2) d\varepsilon_2. \quad (\text{C.35})$$

Nótese que hemos expresado la transformada como un polinomio en la energía ε , por lo que el resto de los términos solamente dependen del tiempo lento T . Además, introducimos la notación compacta:

$$W_{A_{\nu\mu}}(T, \varepsilon) = W[A_{\nu\mu}(t', t)](T, \varepsilon).$$

C.5.2 Fuerzas estocásticas: Correlaciones locales en el tiempo

En esta instancia, cuando ya hemos obtenido una relación para la transformada $W_{A_{\nu\mu}}(T, \varepsilon)$, implementaremos la transformada de Weyl-Wigner inversa:

$$A_{\nu\mu}(t', t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_{A_{\nu\mu}} \left(\frac{t'+t}{2}, \varepsilon \right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon(t'-t)} d\varepsilon,$$

entonces:

$$A_{\nu\mu}(t', t) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^2 \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{S=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i\hbar}{2} \right)^N \left(\frac{1}{2} \right)^S F_{N-S}(t'-t) C_{N,S}^{(3)}(T),$$

donde hemos usado la definición de la Ec. (C.34) y tomado:

$$F_{N-S}(t'-t) = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^{S-N} e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon(t'-t)} d\varepsilon. \quad (\text{C.36})$$

Después de varios pasos, la integral de la Ec. (C.36) queda determinada por:

$$F_{N-S}(t'-t) = (2\pi\hbar) (i\hbar)^{S-N} \begin{cases} \frac{\partial^{S-N} \delta(t'-t)}{\partial t'^{S-N}} & S \geq N \\ \frac{1}{(N-S-1)!} \frac{(t'-t)^{N-S}}{2|t'-t|} & S < N \end{cases},$$

reemplazando este valor dentro de la antitransformada de Weyl-Wigner, finalmente obtenemos el operador expandido en términos de deltas de Dirac y un polinomio:

$$\begin{aligned}
 A_{\nu\mu}(t', t) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{S=N}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{1}{2}\right)^N \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^S C_{N,S}^{(3)}(T) \frac{\partial^{S-N} \delta(t' - t)}{\partial t'^{S-N}} \\
 &+ \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{S=0}^{N-1} \frac{1}{N!(N-S-1)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \left(\frac{i\hbar}{2}\right)^M C_{N,S}^{(3)}(T) \frac{(t' - t)^{N-S}}{2|t' - t|}. \quad (\text{C.37})
 \end{aligned}$$

Aquí, consideraremos solamente los términos localmente correlacionados, es decir, tomaremos el caso particular en el cual $M = N$. Por lo tanto, la segunda sumatoria de la Ec. (C.37) desaparece, y para la primera sumatoria tomamos:

$$\frac{\partial^{S-N} \delta(t' - t)}{\partial t'^{S-N}} = \delta_{S,N} \delta(t' - t).$$

Luego, usando la expresión anterior y la identidad:

$$\Theta(s - k) \Theta(k - s) = \delta_{k,s},$$

se llega a:

$$A_{\nu\mu}(t', t) \simeq \frac{1}{2\pi\hbar} \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i\hbar}{4}\right)^N D_{\nu\mu}^{(N)}(T) \right\} \delta(t' - t),$$

siendo:

$$D_{\nu\mu}^{(N)}(T) = \sum_{m=0}^N \sum_{k=0}^N (-1)^{m+k} \binom{N}{m} \binom{N}{k} I_{N,m,k}(T).$$

Aquí se utilizó la definición de la Ec. (C.35). De esta forma, usando la Ec. (C.28), las correlaciones locales quedan determinadas por:

$$\langle \xi_{\mu}(t) \xi_{\nu}(t') \rangle \simeq D_{\nu\mu}(T) \delta(t' - t),$$

donde:

$$D_{\nu\mu}(T) = \frac{\hbar}{2\pi} \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i\hbar}{4}\right)^N D_{\nu\mu}^{(N)}(T) \right\}_s. \quad (\text{C.38})$$

C.5.3 Expansión de la correlación de las fuerzas Estocásticas a primer orden

La cuasi-distribución probabilista de Wigner para la función de Green menor y mayor hasta primer orden son:

$$\begin{aligned}
 W_{G^<}(T, \epsilon) &\simeq G^<(T, \epsilon) + \frac{i\hbar}{2} \sum_{\lambda=1}^M \gamma_{\lambda}^<(T, \epsilon) \dot{X}_{\lambda} \\
 W_{G^>}(T, \epsilon) &\simeq G^>(T, \epsilon) + \frac{i\hbar}{2} \sum_{\lambda=1}^M \gamma_{\lambda}^>(T, \epsilon) \dot{X}_{\lambda},
 \end{aligned}$$

donde:

$$\begin{aligned}
 \gamma_{\lambda}^<(T, \epsilon) &= \partial_{\epsilon} G^r \Lambda_{\lambda} G^< - G^< \Lambda_{\lambda} \partial_{\epsilon} G^a + \partial_{\epsilon} G^< \Lambda_{\lambda} G^a - G^r \Lambda_{\lambda} \partial_{\epsilon} G^< \\
 \gamma_{\lambda}^>(T, \epsilon) &= \partial_{\epsilon} G^r \Lambda_{\lambda} G^> - G^> \Lambda_{\lambda} \partial_{\epsilon} G^a + \partial_{\epsilon} G^> \Lambda_{\lambda} G^a - G^r \Lambda_{\lambda} \partial_{\epsilon} G^>.
 \end{aligned}$$

Introduciendo estos resultados dentro de la Ec. (C.38) y después de un poco de álgebra, se obtiene el resultado final a primer orden:

$$D_{\mu\nu}(T) \simeq D_{\mu\nu}^{(0)}(T) + \sum_{\lambda=1}^M D_{\mu\nu\lambda}^{(1)}(T) \dot{X}_{\lambda},$$

tal que:

$$D_{\mu\nu}^{(0)}(T) = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \{ \Lambda_{\mu} G^{<} \Lambda_{\nu} G^{>} \}_s d\varepsilon$$

$$D_{\mu\nu\lambda}^{(1)}(T) = -\frac{\hbar^2}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \left\{ \text{tr} \{ \Theta_{\mu\nu\lambda}^r \}_s \right\} d\varepsilon,$$

siendo:

$$\Theta_{\mu\nu\lambda}^r(T, \varepsilon) = \Lambda_{\mu} G^{<} \partial_{\varepsilon} K_{\nu\lambda}^r G^{>} - \Lambda_{\mu} G^{<} K_{\nu\lambda}^r \partial_{\varepsilon} G^{>} + \partial_{\varepsilon} K_{\mu\lambda}^r G^{<} \Lambda_{\nu} G^{>} - K_{\mu\lambda}^r \partial_{\varepsilon} G^{<} \Lambda_{\nu} G^{>}.$$

donde hemos utilizado la definición de los términos auxiliares $K_{\nu\lambda}^r$ dada por la Ec. (C.23). Nótese que el término de orden cero es idéntico al presentado por la Refs. [142, 179].

C.6 Expansión adiabática de la corriente de partículas

La corriente de partículas por el reservorio α está dado por la Ec. (4.30), es decir:

$$I_{\alpha}(t) = 2e \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \int \mathcal{G}^r(t, t_1) \Sigma_{\alpha}^{<}(t_1, t) dt_1 + \int \mathcal{G}^{<}(t, t_1) \Sigma_{\alpha}^a(t_1, t) dt_1 \right\} \right\}. \quad (\text{C.39})$$

Aquí, tomaremos las siguientes integrales:

$$A_{\alpha}(t, t) = \int \mathcal{G}^r(t, t_1) \Sigma_{\alpha}^{<}(t_1, t) dt_1$$

$$B_{\alpha}(t, t) = \int \mathcal{G}^{<}(t, t_1) \Sigma_{\alpha}^a(t_1, t) dt_1,$$

y:

$$C_{\alpha}(t, t) = \int \mathcal{G}^r(t, t_1) \Sigma_{\alpha}^{<}(t_1, t) dt_1 + \int \mathcal{G}^{<}(t, t_1) \Sigma_{\alpha}^a(t_1, t) dt_1,$$

entonces:

$$C_{\alpha}(t, t) = A_{\alpha}(t, t) + B_{\alpha}(t, t).$$

Primero, aplicaremos el cambio de coordenadas temporales de Wigner, dadas por las Ecs. (C.3) y (C.4). Acto seguido, empleamos la transformada de Weyl-Wigner (ver Apéndice C.2). Entonces, usando el producto de Moyal y su correspondiente expansión en serie, las funciones $A_{\alpha}(t, t)$, $B_{\alpha}(t, t)$ quedan:

$$W[A_{\alpha}(t, t)](T, \varepsilon) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i}{2\hbar} \right)^N \left\{ \sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_{\varepsilon}^j W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_{\varepsilon}^{N-j} W_{\Sigma_{\alpha}^{<}}(T, \varepsilon) \right\}$$

$$W[B_{\alpha}(t, t)](T, \varepsilon) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i}{2\hbar} \right)^N \left\{ \sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_{\varepsilon}^j W_{\mathcal{G}^{<}}(T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_{\varepsilon}^{N-j} W_{\Sigma_{\alpha}^a}(T, \varepsilon) \right\},$$

por lo que la función $C_{\alpha}(t, t)$ está dada por:

$$W_{C_{\alpha}}^{(N)}(T, \varepsilon) = W[C_{\alpha}(t, t)](T, \varepsilon) = W[A_{\alpha}(t, t)](T, \varepsilon) + W[B_{\alpha}(t, t)](T, \varepsilon) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i}{2\hbar} \right)^N W_{C_{\alpha}}^{(N)}(T, \varepsilon),$$

donde se definió el término:

$$W_{C_{\alpha}}^{(N)}(T, \varepsilon) = \sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \left\{ \partial_T^{N-j} \partial_{\varepsilon}^j W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_{\varepsilon}^{N-j} W_{\Sigma_{\alpha}^{<}}(T, \varepsilon) + \partial_T^{N-j} \partial_{\varepsilon}^j W_{\mathcal{G}^{<}}(T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_{\varepsilon}^{N-j} W_{\Sigma_{\alpha}^a}(T, \varepsilon) \right\}.$$

Utilizando el criterio en el cual los reservorios no varían con el tiempo, se cumple:

$$\begin{aligned}\partial_T^j W_{\Sigma_\alpha^r}(T, \varepsilon) &= 0 \quad \forall N \geq j \geq 1 \\ \partial_T^j W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \varepsilon) &= 0 \quad \forall N \geq j \geq 1 \\ \partial_T^j W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \varepsilon) &= 0 \quad \forall N \geq j \geq 1.\end{aligned}$$

Por lo tanto, el término $W_{C_\alpha}^{(N)}(T, \varepsilon)$ queda:

$$W_{C_\alpha}^{(N)}(T, \varepsilon) = \partial_T^N W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^N W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \varepsilon) + \partial_T^N W_{G^<}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^N W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \varepsilon).$$

A continuación, realizamos el cambio de variable $\varepsilon = -\epsilon$, por lo que nos queda:

$$W_{C_\alpha}(T, \epsilon) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i}{2}\hbar\right)^N \left\{ \partial_T^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \epsilon) + \partial_T^N W_{G^<}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \epsilon) \right\}.$$

Como la transformada de Weyl-Wigner inversa para diferentes tiempos está dada por⁷:

$$C_\alpha(t_1, t_2) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_{C_\alpha}\left(\frac{t_1+t_2}{2}, \epsilon\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\epsilon(t_1-t_2)} d\epsilon, \quad (\text{C.40})$$

entonces, para igual tiempo:

$$C_\alpha(t, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_{C_\alpha}(t, \epsilon) d\epsilon. \quad (\text{C.41})$$

Introduciendo este término en la expansión, tenemos que:

$$C_\alpha(t, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i\hbar}{2}\right)^N \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \partial_T^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \epsilon) + \partial_T^N W_{G^<}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \epsilon) \right\} d\epsilon.$$

Por lo que, la corriente por el reservorio α , determinada por la Ec. (C.39), es:

$$I_\alpha(t) = 2\frac{e}{h} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \text{Re} \left\{ \left(-\frac{i\hbar}{2}\right)^N \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \left\{ \partial_T^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \epsilon) + \partial_T^N W_{G^<}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \epsilon) \right\} d\epsilon \right\}. \quad (\text{C.42})$$

C.6.1 Expansión de la corriente de partículas a segundo orden

Para calcular la corriente de partículas a segundo orden en la expansión adiabática debemos introducir las expansiones a segundo orden de las funciones de Green retardada y avanzada, determinadas por las Ecs. (C.22) y (C.24) respectivamente, además de la función de Green menor dada por la Ec. (C.26), dentro de la Ec. (C.42). Haciendo uso de la integración por partes y la suposición de que las funciones de Green sean de soporte compacto, después de una gran cantidad de pasos algebraicos, se obtiene la corriente de partículas $I_\beta(t)$ sobre el reservorio β a segundo orden de forma compacta:

$$I_\alpha(T) \simeq I_\alpha^{(0)}(T) + I_\alpha^{(1)}(T) + I_\alpha^{(11)}(T) + I_\alpha^{(2)}(T),$$

⁷ Nótese que hemos introducido la variable $-\epsilon$ en la antitransformada, en vez de colocar ε .

donde podemos identificar los diferentes términos de las corrientes de partículas dados por:

$$I_{\alpha}^{(0)}(T) = 2\frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ G^r W_{\Sigma_{\alpha}^<} + G^< W_{\Sigma_{\alpha}^a} \right\} \right\} d\varepsilon \quad (\text{C.43})$$

$$I_{\alpha}^{(1)}(T) = \frac{e}{\pi} \sum_{\nu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ i \text{tr} \left\{ \partial_{\varepsilon} G^r \Lambda_{\nu} (G^r W_{\Sigma_{\alpha}^<} + G^< W_{\Sigma_{\alpha}^a}) + \partial_{\varepsilon} G^< \Lambda_{\nu} G^a W_{\Sigma_{\alpha}^a} \right\} \right\} d\varepsilon \dot{X}_{\nu} \quad (\text{C.44})$$

$$I_{\alpha}^{(2)}(T) = -\frac{e\hbar}{2\pi} \sum_{\nu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \partial_{\varepsilon}^2 G^r \Lambda_{\nu} (G^r W_{\Sigma_{\alpha}^<} + G^< W_{\Sigma_{\alpha}^a}) + \partial_{\varepsilon}^2 G^< \Lambda_{\nu} G^a W_{\Sigma_{\alpha}^a} \right\} \right\} d\varepsilon \ddot{X}_{\nu}$$

$$I_{\alpha}^{(1,1)}(T) = -\frac{e\hbar}{\pi} \sum_{\nu=1}^M \sum_{\mu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} \text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \Psi_{\mu\nu}(T, \varepsilon) (G^r W_{\Sigma_{\alpha}^<} + G^< W_{\Sigma_{\alpha}^a}) + \Theta_{\mu\nu}(T, \varepsilon) G^a W_{\Sigma_{\alpha}^a} \right\} \right\} d\varepsilon \dot{X}_{\mu} \dot{X}_{\nu},$$

donde:

$$\begin{aligned} \Theta_{\mu\nu}(T, \varepsilon) &= \partial_{\varepsilon} (\partial_{\varepsilon} G^r \Lambda_{\mu} G^< \Lambda_{\nu} + \partial_{\varepsilon} G^< K_{\mu\nu}^a) \\ \Psi_{\mu\nu}(T, \varepsilon) &= \partial_{\varepsilon} (\partial_{\varepsilon} G^r K_{\mu\nu}^r). \end{aligned}$$

C.6.2 Corriente de partículas adiabática $I_{\alpha}^{(0)}$

Si consideramos las distribuciones f_{β} están dadas por un desplazamiento con respecto a una distribución f_{α} de la forma:

$$f_{\beta} = f_{\alpha} + \Delta f_{\beta},$$

donde:

$$\Delta f_{\beta} = f_{\beta} - f_{\alpha},$$

usando las expresiones de la auto-energía menor (ver Sección 4.2):

$$\Sigma^< = 2i \sum_{\mu=1}^N f_{\mu} \Gamma_{\mu},$$

y el resultado:

$$[G^r]^{-1} - [G^a]^{-1} = 2i \sum_{\mu=1}^N \Gamma_{\mu}$$

entonces, la corriente de partículas adiabática, dada por la Ec. (C.43), luego de unos pasos algebraicos se puede reescribir como:

$$I_{\alpha}^{(0)} = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{T}_{\alpha\beta}(\varepsilon) (f_{\alpha} - f_{\beta}) d\varepsilon,$$

donde se ha definido el coeficiente de transmisión:

$$\bar{T}_{\alpha\beta}(\varepsilon) = 4\text{tr} (\Gamma_{\alpha} G^r \Gamma_{\beta} G^a).$$

Esta forma de expresar la corriente adiabática corresponde a la corriente de Landauer [102, 142, 168].

C.6.3 Corrección a primer orden $I_{\alpha}^{(1)}$ en la aproximación de banda ancha

La corrección de la corriente a primer orden está dada por la Ec. (C.44). Luego, integrando por partes la traza, considerando a las funciones de Green con soporte compacto y usando $\partial_{\varepsilon} \Lambda_{\nu} = 0$, la corriente de partículas

a primer orden se expresa como:

$$I_\alpha^{(1)} = \text{Re} \left\{ \frac{ie}{\pi} \sum_{\nu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \left\{ \partial_\epsilon G^r \Lambda_\nu G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + (\partial_\epsilon G^< \Lambda_\nu G^a - G^r \Lambda_\nu \partial_\epsilon G^<) W_{\Sigma_\alpha^a} - G^r \Lambda_\nu G^< \partial_\epsilon W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} d\epsilon \dot{X}_\nu \right\}.$$

En la aproximación de banda ancha debemos tomar:

$$\partial_\epsilon W_{\Sigma_\alpha^a} = 0,$$

por lo tanto, la primera corrección a la corriente adiabática, en la aproximación banda ancha, queda:

$$I_\alpha^{(1)} = \text{Re} \left\{ \frac{ie}{\pi} \sum_{\nu=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} \text{tr} \left\{ \partial_\epsilon G^r \Lambda_\nu G^r W_{\Sigma_\alpha^<} + (\partial_\epsilon G^< \Lambda_\nu G^a - G^r \Lambda_\nu \partial_\epsilon G^<) W_{\Sigma_\alpha^a} \right\} d\epsilon \dot{X}_\nu \right\}.$$

Esta última expresión es la obtenida por Bode y colaboradores en las Refs. [142, 184].

C.7 Corrientes de energía

Tal como se demostró en la Sección 4.3.4, la corriente de energía se puede expresar como en la Ec. (4.47), la cual usando las trazas de las Ecs. (4.45) y (4.46), se reescribe de la forma:

$$E_\alpha(t) = -2\text{Re} \left\{ i\hbar \int \text{tr} \left\{ \mathcal{G}^r(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} (\Sigma_\alpha^<(t_1, t)) + \mathcal{G}^<(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} (\Sigma_\alpha^a(t_1, t)) \right\} dt_1 \right\} + E_\alpha^0(t),$$

donde el término adicional $E_\alpha^0(t)$ está dado por:

$$\begin{aligned} E_\alpha^0(t) &= 2 \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \text{Re} \left\{ \int \mathcal{G}_{m,s}^<(t, t_1) \sum_{k=1}^{\infty} V_{s,\alpha k} \delta(t_1 - t) V_{\alpha k, m} dt_1 \right\} \\ &= 2\text{Re} \left\{ \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \mathcal{G}_{m,s}^<(t, t) \sum_{k=1}^{\infty} V_{s,\alpha k} V_{\alpha k, m} \right\}. \end{aligned}$$

Esto nos sugiere definir el operador:

$$\Sigma_{(\alpha)s,m}^0 = \sum_{k=1}^{\infty} V_{s,\alpha k} V_{\alpha k, m} I,$$

lo que conduce a:

$$\sum_{m=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \mathcal{G}_{m,s}^<(t, t) \sum_{k=1}^{\infty} V_{s,\alpha k} V_{\alpha k, m} = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \mathcal{G}_{m,s}^<(t, t) \Sigma_{(\alpha)s,m}^0 = \text{tr} \left\{ \mathcal{G}^<(t, t) \Sigma_\alpha^0 \right\}.$$

En esta última expresión hemos obtenido el operador Σ_α^0 , el cual trivialmente se demuestra que es autoadjunto:

$$(\Sigma_\alpha^0)^\dagger = \Sigma_\alpha^0.$$

Reemplazando en el término $E_\alpha^0(t)$, rápidamente se tiene que:

$$E_\alpha^0(t) = 2\text{Re} \left\{ \text{tr} \left\{ \mathcal{G}^<(t, t) \Sigma_\alpha^0 \right\} \right\}.$$

Luego, como la función de Green menor es anti-autoadjunta (si fuera a valores reales sería antisimétrica), es decir:

$$[\mathcal{G}^<(t, t)]^\dagger = -\mathcal{G}^<(t, t),$$

tenemos que:

$$\begin{aligned}
 E_\alpha^0(t) &= \text{tr} \{ \mathcal{G}^<(t, t) \Sigma_\alpha^0 \} + [\text{tr} \{ \mathcal{G}^<(t, t) \Sigma_\alpha^0 \}]^* \\
 &= \text{tr} \{ \mathcal{G}^<(t, t) \Sigma_\alpha^0 \} + \text{tr} \{ \Sigma_\alpha^0 (-\mathcal{G}^<(t, t)) \} \\
 &= \text{tr} \{ \mathcal{G}^<(t, t) \Sigma_\alpha^0 \} - \text{tr} \{ \mathcal{G}^<(t, t) \Sigma_\alpha^0 \} \\
 &= 0.
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, la corriente de energía se expresa como en la Ec. (4.30), a saber:

$$E_\alpha(t) = -2\text{Re} \left\{ i\hbar \int \text{tr} \left\{ \mathcal{G}^r(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} (\Sigma_\alpha^<(t_1, t)) + \mathcal{G}^<(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} (\Sigma_\alpha^a(t_1, t)) \right\} dt_1 \right\}. \quad (\text{C.45})$$

C.7.1 Expansión adiabática de la corriente de energía.

Tal como se procedió en la subsección C.6.1, tomaremos los operadores:

$$\begin{aligned}
 A_\alpha(t, t) &= \int \mathcal{G}^r(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} (\Sigma_\alpha^<(t_1, t)) dt_1 \\
 B_\alpha(t, t) &= \int \mathcal{G}^<(t, t_1) \frac{\partial}{\partial t_1} (\Sigma_\alpha^a(t_1, t)) dt_1,
 \end{aligned}$$

y el operador:

$$C_\alpha(t, t) = A_\alpha(t, t) + B_\alpha(t, t),$$

Luego, introducimos el cambio de coordenadas de Wigner usando las Ecs. (C.3) y (C.4), lo que nos posibilita la implementación de la transformación de Weyl-Wigner a las funciones $A_\beta(t, t)$, $B_\beta(t, t)$, para luego llevar a cabo el producto de Moyal. Entonces:

$$\begin{aligned}
 W_{A_\alpha}(T, \varepsilon) &= W[\mathcal{G}^r(t, t_1)](T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W \left[\frac{\partial}{\partial t_1} (\Sigma_\alpha^<(t_1, t)) \right] (T, \varepsilon) \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i}{2\hbar} \right)^N \left(\sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W[\mathcal{G}^r(t, t_1)](T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} W \left[\frac{\partial}{\partial t_1} (\Sigma_\alpha^<(t_1, t)) \right] (T, \varepsilon) \right) \\
 W_{B_\alpha}(T, \varepsilon) &= W[\mathcal{G}^<(t, t_1)](T, \varepsilon) e^{-i\frac{\hbar}{2}(\overleftarrow{\partial}_\varepsilon \overrightarrow{\partial}_T - \overleftarrow{\partial}_T \overrightarrow{\partial}_\varepsilon)} W \left[\frac{\partial}{\partial t_1} (\Sigma_\alpha^a(t_1, t)) \right] (T, \varepsilon) \\
 &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i}{2\hbar} \right)^N \left(\sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W[\mathcal{G}^<(t, t_1)](T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} W \left[\frac{\partial}{\partial t_1} (\Sigma_\alpha^a(t_1, t)) \right] (T, \varepsilon) \right).
 \end{aligned}$$

Para calcular la transformada de una derivada primero debemos realizar algunos pasos previos. Con este objetivo, aplicamos la regla de la cadena a la derivada de la auto-energía avanzada y a la auto-energía menor, obteniendo:

$$\begin{aligned}
 \partial_{t_1} \Sigma_\alpha^<(t_1, t) &= \frac{\partial}{\partial t_1} \Sigma_\alpha^<(t_1(T, \tau), t(T, \tau)) = \frac{1}{2} \partial_T \Sigma_\alpha^<\left(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}\right) - \partial_\tau \Sigma_\alpha^<\left(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}\right) \\
 \partial_{t_1} \Sigma_\alpha^a(t_1, t) &= \frac{\partial}{\partial t_1} \Sigma_\alpha^a(t_1(T, \tau), t(T, \tau)) = \frac{1}{2} \partial_T \Sigma_\alpha^a\left(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}\right) - \partial_\tau \Sigma_\alpha^a\left(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}\right),
 \end{aligned}$$

como:

$$\begin{aligned}
 \partial_\tau \left\{ \Sigma_\alpha^<\left(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} \right\} &= \partial_\tau \Sigma_\alpha^<\left(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} - i\frac{1}{\hbar}\varepsilon \Sigma_\alpha^<\left(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} \\
 \partial_\tau \left\{ \Sigma_\alpha^a\left(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} \right\} &= \partial_\tau \Sigma_\alpha^a\left(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau} - i\frac{1}{\hbar}\varepsilon \Sigma_\alpha^a\left(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}\right) e^{-i\frac{1}{\hbar}\varepsilon\tau},
 \end{aligned}$$

la transformada de Weyl-Wigner de la derivada temporal es:

$$\begin{aligned}
 W [\partial_{t_1} \Sigma_\alpha^<(t_1, t)] (T, \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2} \partial_T \Sigma_\alpha^<(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}) - \partial_\tau \Sigma_\alpha^<(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}) \right\} e^{-i\frac{1}{\hbar} \varepsilon \tau} d\tau \\
 &= \frac{1}{2} \partial_T \left\{ W [\Sigma_\beta^<(t_1, t)] (T, \varepsilon) \right\} - \Sigma_\alpha^<(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}) e^{-i\frac{1}{\hbar} \varepsilon \tau} \Big|_{-\infty}^{\infty} - i\frac{1}{\hbar} \varepsilon W [\Sigma_\alpha^<(t_1, t)] (T, \varepsilon) \\
 W [\partial_{t_1} \Sigma_\alpha^a(t_1, t)] (T, \varepsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{1}{2} \partial_T \Sigma_\alpha^a(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}) - \partial_\tau \Sigma_\beta^a(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}) \right\} e^{-i\frac{1}{\hbar} \varepsilon \tau} d\tau \\
 &= \frac{1}{2} \partial_T \left\{ W [\Sigma_\alpha^a(t_1, t)] (T, \varepsilon) \right\} - \Sigma_\alpha^a(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}) e^{-i\frac{1}{\hbar} \varepsilon \tau} \Big|_{-\infty}^{\infty} - i\frac{1}{\hbar} \varepsilon W [\Sigma_\alpha^a(t_1, t)] (T, \varepsilon).
 \end{aligned}$$

Suponiendo que los estados asintóticos de la auto-energía avanzada y la auto-energía menor decaen a cero, tenemos que:

$$\begin{aligned}
 \Sigma_\alpha^<(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}) e^{-i\frac{1}{\hbar} \varepsilon \tau} \Big|_{\tau=-\infty}^{\tau=\infty} &= 0 \\
 \Sigma_\alpha^a(T - \frac{\tau}{2}, T + \frac{\tau}{2}) e^{-i\frac{1}{\hbar} \varepsilon \tau} \Big|_{\tau=-\infty}^{\tau=\infty} &= 0,
 \end{aligned}$$

por lo que la transformada de Weyl-Wigner queda:

$$\begin{aligned}
 W [\partial_{t_1} \Sigma_\alpha^<(t_1, t)] (T, \varepsilon) &= \frac{1}{2} \partial_T \left\{ W [\Sigma_\alpha^<(t_1, t)] (T, \varepsilon) \right\} - i\frac{1}{\hbar} \varepsilon W [\Sigma_\alpha^<(t_1, t)] (T, \varepsilon) \\
 W [\partial_{t_1} \Sigma_\alpha^a(t_1, t)] (T, \varepsilon) &= \frac{1}{2} \partial_T \left\{ W [\Sigma_\alpha^a(t_1, t)] (T, \varepsilon) \right\} - i\frac{1}{\hbar} \varepsilon W [\Sigma_\alpha^a(t_1, t)] (T, \varepsilon),
 \end{aligned}$$

Ahora podemos calcular la transformada de Weyl-Wigner de la función $C_\beta(t, t)$, la cual está dada por:

$$W [C_\alpha(t, t)] (T, \varepsilon) = W [A_\alpha(t, t)] (T, \varepsilon) + W [B_\alpha(t, t)] (T, \varepsilon).$$

Usando la notación compacta de la subsección C.6.1, tenemos que la transformada de Weyl-Wigner de $C_\alpha(t, t)$ queda dada por:

$$W_{C_\alpha}(T, \varepsilon) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{i}{\hbar} \varepsilon \right)^N W_{C_\alpha}^{(N)}(T, \varepsilon), \quad (\text{C.46})$$

donde:

$$\begin{aligned}
 W_{C_\alpha}^{(N)}(T, \varepsilon) &= \sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W [\mathcal{G}^r(t, t_1)] (T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} W \left[\frac{\partial}{\partial t_1} (\Sigma_\alpha^<(t_1, t)) \right] (T, \varepsilon) \\
 &+ \sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W [\mathcal{G}^<(t, t_1)] (T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} W \left[\frac{\partial}{\partial t_1} (\Sigma_\alpha^a(t_1, t)) \right] (T, \varepsilon) \\
 &= \sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W_{\mathcal{G}^r}(T, \varepsilon) \left(\frac{1}{2} \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} (\partial_T W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \varepsilon)) - i\frac{1}{\hbar} \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} (\varepsilon W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \varepsilon)) \right) \\
 &+ \sum_{j=0}^N (-1)^j \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W_{\mathcal{G}^<}(T, \varepsilon) \left(\frac{1}{2} \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} (\partial_T W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \varepsilon)) - i\frac{1}{\hbar} \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} (\varepsilon W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \varepsilon)) \right).
 \end{aligned}$$

En esta instancia es conveniente recordar que los reservorios no varían con el tiempo, por lo que satisfacen las relaciones:

$$\begin{aligned}
 \partial_T^j W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \varepsilon) &= 0 \quad \forall N \geq j \geq 1 \\
 \partial_T^j W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \varepsilon) &= 0 \quad \forall N \geq j \geq 1,
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, el término $W_{C_\alpha}^{(N)}(T, \varepsilon)$ queda:

$$\begin{aligned} W_{C_\alpha}^{(N)}(T, \varepsilon) &= \frac{i}{\hbar} \sum_{j=0}^N (-1)^{j+1} \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} (\varepsilon W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \varepsilon)) \\ &\quad + \frac{i}{\hbar} \sum_{j=0}^N (-1)^{j+1} \binom{N}{j} \partial_T^{N-j} \partial_\varepsilon^j W_{G^<}(T, \varepsilon) \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} (\varepsilon W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \varepsilon)). \end{aligned}$$

Por otro lado, usando nuevamente el hecho de que los reservorios no varían con el tiempo, se tiene que:

$$\begin{aligned} \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} (\varepsilon W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \varepsilon)) &= \partial_\varepsilon^{N-j} (\varepsilon W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \varepsilon)) \delta_{j0} \\ \partial_T^j \partial_\varepsilon^{N-j} (\varepsilon W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \varepsilon)) &= \partial_\varepsilon^{N-j} (\varepsilon W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \varepsilon)) \delta_{j0}, \end{aligned}$$

entonces:

$$W_{C_\alpha}^{(N)}(T, \varepsilon) = -\frac{i}{\hbar} \left\{ \partial_T^N W_{G^r}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^N (\varepsilon W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \varepsilon)) + \partial_T^N W_{G^<}(T, \varepsilon) \partial_\varepsilon^N (\varepsilon W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \varepsilon)) \right\}.$$

A continuación, del mismo modo que se realizó en las secciones anteriores, aplicamos el cambio de variable $\varepsilon = -\epsilon$, lo que devuelve el valor:

$$W_{C_\alpha}(T, \epsilon) = \left(\frac{i}{\hbar} \right) \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i\hbar}{2} \right)^N \left\{ \partial_T^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N (\epsilon W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \epsilon)) + \partial_T^N W_{G^<}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N (\epsilon W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \epsilon)) \right\}.$$

Ahora, calcularemos la transformada de Weyl-Wigner inversa, dada por la Ec. (C.40) para diferentes tiempos. Sin embargo, nosotros utilizaremos la anti-transformada para tiempos iguales, descrita por la Ec. (C.41). Entonces, colocando la Ec. (C.46) dentro de la transformada inversa, se llega a:

$$\begin{aligned} C_\alpha(t, t) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} W_{C_\alpha}(t, \epsilon) d\epsilon \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\frac{i}{\hbar} \right) \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i\hbar}{2} \right)^N I_{\alpha, N}(T, \epsilon), \end{aligned}$$

donde:

$$I_{\alpha, N}(T, \epsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \partial_T^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N (\epsilon W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \epsilon)) + \partial_T^N W_{G^<}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N (\epsilon W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \epsilon)) \right\} d\epsilon.$$

Por lo tanto, la corriente de energía por el reservorio β , dada por la Ec. (C.45), es:

$$E_\alpha(t) = \frac{1}{\pi\hbar} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \operatorname{Re} \left\{ \left(-\frac{i\hbar}{2} \right)^N \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{tr} \left\{ \partial_T^N W_{G^r}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N (\epsilon W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \epsilon)) + \partial_T^N W_{G^<}(T, \epsilon) \partial_\epsilon^N (\epsilon W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \epsilon)) \right\} d\epsilon \right\}.$$

Nótese que esta expresión para la corriente de energía es similar a dada para la corriente de partículas. Ahora, si deseo expandir la derivada en la energía» tengo que considerar las siguientes identidades:

$$\begin{aligned} \partial_\epsilon^N (\epsilon W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \epsilon)) &= \sum_{s=0}^N \binom{N}{s} (\partial_\epsilon^{N-s} \epsilon) \partial_\epsilon^s W_{\Sigma_\alpha^<}(T, \epsilon) \\ \partial_\epsilon^N (\epsilon W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \epsilon)) &= \sum_{s=0}^N \binom{N}{s} (\partial_\epsilon^{N-s} \epsilon) \partial_\epsilon^s W_{\Sigma_\alpha^a}(T, \epsilon). \end{aligned}$$

Y como se cumple:

$$\partial_\epsilon^{N-s} \epsilon = \epsilon \delta_{N, s} + \delta_{N-1, s},$$

entonces:

$$\begin{aligned}\partial_\epsilon^N (\epsilon W_{\Sigma_\alpha^<} (T, \epsilon)) &= \epsilon \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^<} (T, \epsilon) + N \partial_\epsilon^{N-1} W_{\Sigma_\alpha^<} (T, \epsilon) \\ \partial_\epsilon^N (\epsilon W_{\Sigma_\alpha^>} (T, \epsilon)) &= \epsilon \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^>} (T, \epsilon) + N \partial_\epsilon^{N-1} W_{\Sigma_\alpha^>} (T, \epsilon).\end{aligned}$$

Reemplazando estos resultados en $C_\alpha(t, t)$, luego de algunos pasos algebraicos, se puede obtener la expresión:

$$\begin{aligned}C_\alpha(t, t) &= \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\frac{i}{\hbar}\right) \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i\hbar}{2}\right)^N \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon (\partial_T^N W_{\mathcal{G}^r} (T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^<} (T, \epsilon) + \partial_T^N W_{\mathcal{G}^<} (T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^>} (T, \epsilon)) d\epsilon \\ &+ \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\frac{i}{\hbar}\right) \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(-\frac{i\hbar}{2}\right)^{N+1} \int_{-\infty}^{\infty} (\partial_T^{N+1} W_{\mathcal{G}^r} (T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^<} (T, \epsilon) + \partial_T^{N+1} W_{\mathcal{G}^<} (T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^>} (T, \epsilon)) d\epsilon.\end{aligned}$$

Por lo tanto, la corriente de energía por el reservorio α queda dada por:

$$\begin{aligned}E_\alpha(t) &= \frac{2}{h} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon \operatorname{Re} \left\{ \left(-\frac{i\hbar}{2}\right)^N \operatorname{tr} \left\{ \partial_T^N W_{\mathcal{G}^r} (T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^<} (T, \epsilon) + \partial_T^N W_{\mathcal{G}^<} (T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^>} (T, \epsilon) \right\} \right\} d\epsilon + \\ &+ \frac{2}{h} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{Re} \left\{ \left(-\frac{i\hbar}{2}\right)^{N+1} \operatorname{tr} \left\{ \partial_T^{N+1} W_{\mathcal{G}^r} (T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^<} (T, \epsilon) + \partial_T^{N+1} W_{\mathcal{G}^<} (T, \epsilon) \partial_\epsilon^N W_{\Sigma_\alpha^>} (T, \epsilon) \right\} \right\} d\epsilon.\end{aligned}$$

Apéndice D

Reservorios incoherentes de no equilibrio (RINs)

D.1 Corrientes de entropía utilizando temperaturas efectivas

Antes de comenzar, determinaremos las condiciones del problema. Para ello, considero un sistema de N_R reservorios, cada uno de ellos con N_α partículas no interactuantes, conectados a un sistema local. Luego asumimos que la matriz densidad total puede escribirse en término del producto de las matrices densidad reducidas de cada reservorio. Ahora elijamos el reservorio particular α al que se le está inyectando una pequeña cantidad de partículas y calculemos el cambio de entropía del mismo. Debido a la condición de muchos cuerpos no interactuantes, la matriz densidad de ese reservorio se puede escribir, a su vez, como el producto de la matriz densidad de una partícula ρ_α . Usando esto, podemos definir la contribución a la entropía total de cada partícula del reservorio α , $S_{\alpha(1)}$, en término de la entropía de Von Neumann de ρ_α :

$$S_{\alpha(1)} = -k_B \text{tr}(\rho_\alpha \ln \rho_\alpha).$$

A continuación, derivando $S_{\alpha(1)}$ con respecto al tiempo y utilizando las propiedades del operador densidad junto a los teoremas que satisface el logaritmo de una matriz, se tiene que:

$$\begin{aligned} \dot{S}_{\alpha(1)} &= -k_B \sum_{i=1}^{N_\alpha(1)} \dot{\rho}_{\alpha,i} \ln \rho_{\alpha,i} - k_B \sum_{i=1}^{N_\alpha(1)} \dot{\rho}_{\alpha,i} \\ &= -k_B \sum_{i=1}^{N_\alpha(1)} \dot{\rho}_{\alpha,i} \ln \rho_{\alpha,i} - k_B \frac{\partial}{\partial t} \{\text{tr}(\rho_\alpha)\}, \end{aligned}$$

donde hemos considerado que el operador densidad es diagonalizable, siendo $\{\rho_{\alpha,i}\}$ los autovalores del operador densidad (base energía). Luego, por propiedad del operador densidad, se cumple:

$$\frac{\partial}{\partial t} \{\text{tr}(\rho_\alpha)\} = 0,$$

lo que conduce a:

$$\dot{S}_{\alpha(1)} = -k_B \sum_{i=1}^{N_\alpha(1)} \dot{\rho}_{\alpha,i} \ln \rho_{\alpha,i}. \quad (\text{D.1})$$

El reservorio α no está necesariamente en equilibrio, pero por conveniencia, vamos a tomarlo de la siguiente forma funcional genérica para $\rho_{\alpha,i}$, cuya interpretación es la probabilidad de encontrar la partícula en el autoestado $|i\rangle$ en el reservorio α :

$$\rho_{\alpha,i} \equiv \frac{e^{-\beta_\alpha(\varepsilon_i)(\varepsilon_i - \varepsilon_{\alpha F})}}{Z_\alpha}, \quad (\text{D.2})$$

donde ε_i es la i -ésima autoenergía del Hamiltoniano de la partícula perteneciente al reservorio α , $\beta_\alpha(\varepsilon_i)$ no es una función constante, sino una función arbitraria dependiente de ε_i , por el momento $\varepsilon_{\alpha F}$ es una constante arbitraria sin una interpretación física y Z_α es la constante de normalización. En la condición de equilibrio, Z_α corresponde a la función partición. Notar que, si bien la Ec. D.1 es general, la forma de la ecuación D.2 implica

una matriz densidad diagonal en la base de energía.

Introduciendo la Ec. (D.2) en la Ec. (D.1) se obtiene:

$$\begin{aligned}\dot{S}_{\alpha(1)} &= k_B \sum_{i=1}^{N_{\alpha(1)}} \dot{\rho}_{\alpha,i} \beta_{\alpha}(\varepsilon_i) (\varepsilon_i - \varepsilon_{\alpha F}) + k_B \ln Z_{\alpha} \frac{\partial}{\partial t} \{\text{tr}(\rho_{\alpha})\} \\ &= k_B \sum_{i=1}^{N_{\alpha(1)}} \dot{\rho}_{\alpha,i} \beta_{\alpha}(\varepsilon_i) (\varepsilon_i - \varepsilon_{\alpha F}).\end{aligned}\quad (\text{D.3})$$

Ahora, nos preguntamos como $\rho_{\alpha,i}$ se relaciona con $n_{\alpha,i}$ (el número de partículas en el reservorio α dentro del intervalo de energías $\delta\varepsilon$ en torno a la energía ε_i). Esta relación está dada por:

$$\rho_{\alpha,i} \approx \frac{n_{\alpha,i}}{N_{\alpha}}. \quad (\text{D.4})$$

Nótese que en la expresión anterior asumimos que $\delta\varepsilon$ es lo suficientemente pequeño tal que:

$$\rho_{\alpha,i} \left(\varepsilon_i - \frac{\delta\varepsilon}{2} \right) \approx \rho_{\alpha,i} \left(\varepsilon_i + \frac{\delta\varepsilon}{2} \right).$$

Además, también asumiremos que $n_{\alpha,i}$ es lo suficientemente grande tal que el error estadístico es despreciable. Aquí de nuevo, podemos apelar al concepto de reservorio macroscópico, donde el número de estados dentro del intervalo $\delta\varepsilon$ es siempre muy grande (tiende a infinito) independientemente del valor del intervalo de energía tomado.

Derivando con respecto al tiempo, la Ec. (D.4) queda expresada como:

$$\dot{\rho}_{\alpha,i} \approx \frac{\left(\dot{n}_{\alpha,i} - n_{\alpha,i} \frac{\dot{N}_{\alpha}}{N_{\alpha}} \right)}{N_{\alpha}}.$$

Como estamos interesados en el límite de reservorios macroscópicos, entonces:

$$\frac{\dot{N}_{\alpha}}{N_{\alpha}} \approx 0,$$

luego, reemplazando estos resultados en la Ec. (D.3), la corriente de entropía queda determinada por:

$$\dot{S}_{\alpha(1)} = \frac{1}{N_{\alpha}} k_B \sum_{i=1}^{N_{\alpha(1)}} \dot{n}_{\alpha,i} \beta_{\alpha}(\varepsilon_i) (\varepsilon_i - \varepsilon_{\alpha F}).$$

El cambio total de entropía del reservorio α , el cual está compuesto por N_{α} partículas no interactuantes, es:

$$\dot{S}_{\alpha} = N_{\alpha} \dot{S}_{\alpha(1)},$$

entonces, definiendo la densidad de corriente de partículas:

$$\dot{n}_{\alpha}(\varepsilon_i) = \frac{\dot{n}_{\alpha,i}}{\delta\varepsilon},$$

y convirtiendo la sumatoria en una integral, el cambio de entropía total del reservorio es:

$$\dot{S}_{\alpha} = k_B \int \beta_{\alpha}(\varepsilon) (\varepsilon - \varepsilon_{\alpha F}) \dot{n}_{\alpha}(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Esta ecuación se puede reescribir como:

$$\dot{S}_{\alpha} = \int \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha F})}{T_{eff}(\varepsilon)} \dot{n}_{\alpha}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (\text{D.5})$$

donde $T_{eff}(\varepsilon)$ es una temperatura efectiva dada por:

$$T_{eff}(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha F})}{\ln\left(\frac{1}{f_{\alpha}^{(b)}(\varepsilon)} + 1\right)} & \text{para bosones} \\ \frac{(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha F})}{\ln\left(\frac{1}{f_{\alpha}^{(f)}(\varepsilon)} - 1\right)} & \text{para fermiones} \end{cases}.$$

Como se puede ver, la Ec. D.5 es formalmente equivalente a la Ec 5.5. En particular, la expresión para bosones es la misma que la derivada en la Ref. [79] para osciladores armónicos en contacto con baños térmicos en equilibrio. Finalmente, se puede notar que para los casos particulares de las distribuciones de Fermi-Dirac $f_{\alpha}^{(f)}$ y Bose-Einstein $f_{\alpha}^{(b)}$, el término $\beta_{\alpha}(\varepsilon)$ adquiere la forma $1/k_B T$.

D.2 Menciones sobre segunda Ley

Estamos considerando a la entropía como una propiedad extensiva donde podemos separarla en distintas contribuciones:

$$\dot{S}_T = \sum_{r=1}^{N_{Res}} \dot{S}_r + \sum_{l=1}^{N_{RIN}} \dot{S}_l + \dot{S}_s,$$

donde por simplicidad vamos a considerar en esta sección que el sistema local incluye a los contactos con los reservorios y contribuye con \dot{S}_s a la velocidad de cambio total de entropía \dot{S}_T . Además, recordemos que el subíndice r corresponde a los reservorios en equilibrio, mientras que el subíndice l describe a los RINs. Ahora analicemos cada uno de los términos:

Término \dot{S}_s : Estamos interesados en estados estacionarios del sistema local, lo cual implica por definición:

$$\int_0^{\tau} \dot{S}_s dt \equiv 0,$$

siendo τ es el período del ciclo que puede sufrir el sistema local en estado estacionario o la duración del experimento. Por lo tanto, el sistema o los contactos sistema-reservorios no pueden contribuir en estado estacionario a la parte irreversible de la velocidad de producción de entropía:

$$\dot{S}_T^{(irrev)} = \sum_{r=1}^{N_{Res}} \dot{S}_r^{(irrev)} + \sum_{l=1}^{N_{RIN}} \dot{S}_l^{(irrev)}.$$

Término \dot{S}_r : Los reservorios termodinámicos están en equilibrio por definición, por lo que siempre podríamos escribir $\dot{S}_r = \frac{J_r}{T_r}$ donde J_r es la corriente de calor y T_r la temperatura del reservorio.

Término \dot{S}_l : La velocidad de producción de entropía de los RINs, al no estar en equilibrio, puede tomar cualquier valor en principio. Sin embargo, la función de distribución de los RINs no es espontánea y, sin un mecanismo o agente externo que la compense, la interacción del sistema local con los mismos cambia en una cantidad $\int_0^{\tau} \dot{f}_l(\varepsilon) dt$. Restaurar esa distribución al final del experimento o del ciclo implica que el ambiente, el cual si está en equilibrio, debe absorber o liberar calor para compensar a los RINs y que estos vuelvan a su estado inicial.

Tomando en cuenta lo anterior, vemos que al final de un ciclo (donde los RINs vuelven a su estado inicial) los únicos cambios en la entropía se producen en reservorios de equilibrio (los reservorios de equilibrio o el ambiente), todos en equilibrio termodinámico, por lo que podemos escribir la segunda ley como:

$$\sum_{r=1}^{N_{Res}} \Delta S_r + \Delta S_0 \geq 0,$$

siendo ΔS_0 el incremento de entropía correspondiente al ambiente.

Ahora, asumiendo como caso más favorable que el proceso por el cual los reservorios de no equilibrio retornan a sus estados iniciales involucra cambios reversibles de calor con el ambiente, entonces:

$$\Delta S_0 = \sum_{l=1}^{N_{RIN}} -(S_l|_{t=0} - S_l|_{t=\tau}),$$

donde queremos llevar el reservorio l al estado inicial $S_l|_{t=0}$ desde el estado final del experimento (o ciclo)

$S_l|_{t=\tau}$. Por lo tanto, se puede escribir:

$$\sum_{r=1}^{N_{Res}} \Delta S_r + \sum_{l=1}^{N_{RIN}} \Delta S_l \geq \sum_{r=1}^{N_{Res}} \Delta S_r + \Delta S_0 \geq 0,$$

donde $\Delta S_l = S_l|_{\tau=0} - S_l|_{t=\tau}$, expresión que es equivalente a la Ec. 5.8.

D.3 Interpretación del término $\Delta \mathcal{E}$.

Comenzaremos desde la expresión para $\Delta \mathcal{E}_l$, dada por la Ec. (5.10). A saber:

$$\Delta \mathcal{E}_l = \Delta U_l - \mu_0 \Delta n_l - T_0 \Delta S_l. \quad (\text{D.6})$$

Ahora impondremos valores arbitrarios de temperatura T_l y de potencial químico μ_l para el l -ésimo reservorio, tal que:

$$\Delta U_l \equiv \Delta S_l^{(eq)} T_l + \Delta n_l \mu_l,$$

equivalentemente:

$$\Delta S_l^{(eq)} \equiv \frac{1}{T_l} (\Delta U_l - \Delta n_l \mu_l).$$

Introduciendo estas expresiones en la Ec. (D.6), se logra llegar a:

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{E}_l &= \Delta S_l^{(eq)} T_l + \Delta n_l \mu_l - \mu_0 \Delta n_l - T_0 \Delta S_l \\ &= \Delta S_l^{(eq)} \delta T_l + \Delta n_l \delta \mu_l + T_0 (\Delta S_l^{(eq)} - \Delta S_l), \end{aligned}$$

donde hemos utilizado:

$$\begin{aligned} \delta T_l &= T_l - T_0 \\ \delta \mu_l &= \mu_l - \mu_0. \end{aligned}$$

Los términos $\Delta S_l^{(eq)} \delta T_l$ y $\Delta n_l \delta \mu_l$ del lado derecho de la ecuación corresponden a la variación de energía del l -ésimo reservorio de equilibrio con temperatura T_l y potencial químico μ_l . El cambio de entropía del último término de la ecuación se puede reescribir de la forma:

$$- (\Delta S_l^{(eq)} - \Delta S_l) = (S_{l-ini}^{(eq)} - S_{l-ini}) + (S_{l-fin} - S_{l-fin}^{(eq)}).$$

Nótese que el lado derecho de la ecuación anterior produce el cambio de entropía del l -ésimo reservorio cuando este evoluciona del estado inicial de no-equilibrio al estado inicial de equilibrio, sumado al cambio de entropía del l -ésimo reservorio del estado final de equilibrio al estado final de no-equilibrio. Ahora considerando (como caso más favorable) que el cambio total de la entropía del universo es cero durante la transformación de ida y vuelta del reservorio l a su versión de equilibrio, se encuentra que el término $(\Delta S_l^{(eq)} - \Delta S_l)$ es el cambio de la entropía del medio ambiente durante estas transformaciones. Por lo tanto, el término $T_0 (\Delta S_l^{(eq)} - \Delta S_l)$ puede ser interpretado como el calor mínimo absorbido (o liberado) por el ambiente durante el proceso.

D.4 Ejemplo de demonio-N

Para el ejemplo de un demonio-N, consideraremos un sistema local acoplado a dos reservorios en equilibrio termodinámico a las temperaturas $\{T_h, T_c\}$ y potenciales químicos $\{\mu_h, \mu_c\}$, tales que:

$$\begin{aligned} T_h &> T_c \\ \mu_0 &= \mu_h = \mu_c, \end{aligned}$$

donde cada uno de los reservorios tiene asociado una función de distribución de Fermi-Dirac:

$$f_h(\varepsilon, \mu_h, T_h) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu_h}{k_B T_h}\right) + 1}$$

$$f_c(\varepsilon, \mu_c, T_c) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu_c}{k_B T_c}\right) + 1}.$$

Posteriormente, introduciremos un tercer reservorio fuera de equilibrio con una función de distribución $f_d(\varepsilon)$ representado al demonio-N. Debido a la configuración del sistema local, el demonio-N actúa como intermediario entre los reservorios en equilibrio termodinámico a través de dos resonancias para cada reservorio, tal como se ilustra en la Fig. 5.2-(a). Con esta configuración, y dentro de la formulación de Landauer-Büttiker del transporte cuántico, las corrientes de partículas y de energía para los reservorios se expresan:

$$\dot{N}_r = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{T}_{r,d} [f_d(\varepsilon) - f_r(\varepsilon)] d\varepsilon \quad (\text{D.7})$$

$$\dot{\varepsilon}_r = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \bar{T}_{r,d} [f_d(\varepsilon) - f_r(\varepsilon)] d\varepsilon \quad r \in \{h, c\}. \quad (\text{D.8})$$

En cambio, para el demonio se tiene que:

$$\dot{N}_d = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \{\bar{T}_{d,c} [f_c(\varepsilon) - f_d(\varepsilon)] + \bar{T}_{d,h} [f_h(\varepsilon) - f_d(\varepsilon)]\} d\varepsilon \quad (\text{D.9})$$

$$\dot{\varepsilon}_d = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \{\bar{T}_{d,c} [f_c(\varepsilon) - f_d(\varepsilon)] + \bar{T}_{d,h} [f_h(\varepsilon) - f_d(\varepsilon)]\} d\varepsilon, \quad (\text{D.10})$$

siendo:

- h es la constante de Planck.
- \dot{N}_r con $r \in \{h, c\}$ es la variación total de partículas (fermiones) con respecto al tiempo a través del r -ésimo reservorio y \dot{N}_d es la variación total de partículas (fermiones) a través del demonio. Nótese que la corriente total sobre cada reservorio está dada por $I_r = e\dot{N}_r$.
- $\dot{\varepsilon}_r$ con $r \in \{h, c\}$ es la variación total de energía con respecto al tiempo a través del r -ésimo reservorio y $\dot{\varepsilon}_d$ es la variación total de energía a través del demonio.
- $\bar{T}_{h,d}$ es el coeficiente de transmisión del reservorio *caliente* al *demonio* y $\bar{T}_{d,h}$ es el coeficiente de transmisión del *demonio* al reservorio *caliente*.
- $\bar{T}_{c,d}$ es el coeficiente de transmisión del reservorio *frío* al *demonio* y $\bar{T}_{d,c}$ es el coeficiente de transmisión del *demonio* al reservorio *frío*.

Nótese que las ecuaciones anteriores naturalmente satisfacen las leyes de conservación de partículas y energía:

$$\dot{N}_h + \dot{N}_c + \dot{N}_d = 0$$

$$\dot{\varepsilon}_h + \dot{\varepsilon}_c + \dot{\varepsilon}_d = 0.$$

Además, hemos considerado a los coeficientes de transmisión como recíprocos, es decir:

$$\bar{T}_{h,d} = \bar{T}_{d,h}$$

$$\bar{T}_{c,d} = \bar{T}_{d,c}.$$

La condición del demonio impone los requisitos sobre las corrientes de partículas y de energía dados por:

$$I_d = e\dot{N}_d = 0 \quad (\text{D.11})$$

$$\dot{\varepsilon}_d = 0. \quad (\text{D.12})$$

Para simplificar el problema, supondremos que los reservorios no intercambian partículas de forma neta, es decir:

$$\dot{N}_h = 0 \quad (\text{D.13})$$

$$\dot{N}_c = 0, \quad (\text{D.14})$$

y sin pérdida de generalidad, asumimos la siguiente forma funcional para los coeficientes de transmisión:

$$\bar{T}_{h,d} = \sum_{i=1}^2 \Theta \left(\varepsilon - \left(\varepsilon_i - \frac{\Gamma}{2} \right) \right) - \Theta \left(\varepsilon - \left(\varepsilon_i + \frac{\Gamma}{2} \right) \right) \quad (\text{D.15})$$

$$\bar{T}_{c,d} = \sum_{i=3}^4 \Theta \left(\varepsilon - \left(\varepsilon_i - \frac{\Gamma}{2} \right) \right) - \Theta \left(\varepsilon - \left(\varepsilon_i + \frac{\Gamma}{2} \right) \right), \quad (\text{D.16})$$

siendo $\Theta(\varepsilon)$ la función escalón de Heaviside, ε_i para $i \in \{1, 2, 3, 4\}$ son los centros de las i -ésimas resonancias, y Γ es el ancho característico de las resonancias, el cual asumimos idénticos para todas las energías. Finalmente, consideramos que Γ es lo suficientemente pequeños tal que:

$$\begin{aligned} \Gamma &< |\varepsilon_1 - \varepsilon_2| \\ \Gamma &< |\varepsilon_3 - \varepsilon_4|, \end{aligned}$$

y las funciones distribución $f_h(\varepsilon)$, $f_c(\varepsilon)$ y $f_d(\varepsilon)$ pueden ser consideradas constantes dentro de los intervalos:

$$\varepsilon_i - \frac{\Gamma}{2} \leq \varepsilon \leq \varepsilon_i + \frac{\Gamma}{2} \quad \forall i \in \{1, 2, 3, 4\}.$$

Introduciendo las condiciones del demonio, dadas por las Ecs. (D.11) y (D.12), y las condiciones impuestas para los reservorios de equilibrio, dadas por las Ecs. (D.13) y (D.14) dentro de las corrientes de partículas y energía determinadas por las Ecs. (D.7), (D.8), (D.9) y (D.10) utilizando los coeficientes de transmisión dados por las Ecs. (D.15) y (D.16) se obtienen las expresiones:

$$\begin{aligned} 0 &= f_d(\varepsilon_1) - f_h(\varepsilon_1) + f_d(\varepsilon_2) - f_h(\varepsilon_2) \\ 0 &= f_d(\varepsilon_3) - f_c(\varepsilon_3) + f_d(\varepsilon_4) - f_c(\varepsilon_4) \\ 0 &= \varepsilon_1 [f_d(\varepsilon_1) - f_h(\varepsilon_1)] + \varepsilon_2 [f_d(\varepsilon_2) - f_h(\varepsilon_2)] + \varepsilon_3 [f_d(\varepsilon_3) - f_c(\varepsilon_3)] + \varepsilon_4 [f_d(\varepsilon_4) - f_c(\varepsilon_4)]. \end{aligned}$$

Luego, manipulando algebraicamente las ecuaciones anteriores, se puede calcular la distribución del demonio-N evaluado en las resonancias:

$$\begin{aligned} f_d(\varepsilon_1) &= f_h(\varepsilon_1) - \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right) (f_c(\varepsilon_4) - f_d(\varepsilon_4)) \\ f_d(\varepsilon_2) &= f_h(\varepsilon_1) + \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right) (f_c(\varepsilon_4) - f_d(\varepsilon_4)) \\ f_d(\varepsilon_3) &= f_c(\varepsilon_3) + f_c(\varepsilon_4) - f_d(\varepsilon_4). \end{aligned}$$

Nótese que el término $f_d(\varepsilon_4)$ queda indeterminado, generando un conjunto infinito de soluciones posibles. Cabe destacar que la mayoría de las soluciones encontradas no son válidas para cualquier valor de $f_d(\varepsilon_4)$, donde no válidas hace referencia a la condición física de las funciones de distribución $0 \leq f(\varepsilon) \leq 1$. No obstante, escogiendo el término libre de la forma particular:

$$f_d(\varepsilon_4) = -f_c(\varepsilon_3) + 2f_c(\varepsilon_4), \quad (\text{D.17})$$

el resto de las distribuciones del demonio-N evaluadas en las resonancias quedan de la forma:

$$f_d(\varepsilon_1) = f_h(\varepsilon_1) - \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right) (f_c(\varepsilon_3) - f_c(\varepsilon_4)) \quad (\text{D.18})$$

$$f_d(\varepsilon_2) = f_h(\varepsilon_2) + \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right) (f_c(\varepsilon_3) - f_c(\varepsilon_4)) \quad (\text{D.19})$$

$$f_d(\varepsilon_3) = 2f_c(\varepsilon_3) - f_c(\varepsilon_4). \quad (\text{D.20})$$

D.4.1 Potencia

La potencia del refrigerador, en el formalismo de Landauer-Büttiker, está determinada por la corriente de energía sobre los reservorios mediante la Ec. (D.8). Considerando la corriente de energía que circula por el reservorio caliente, y aplicando las aproximaciones y condiciones mencionadas, se obtiene:

$$\dot{\varepsilon}_h = \frac{\Gamma}{h} (\varepsilon_1 [f_d(\varepsilon_1) - f_h(\varepsilon_1)] + \varepsilon_2 [f_d(\varepsilon_2) - f_h(\varepsilon_2)]).$$

A continuación, insertaremos la distribución del demonio-N utilizando los valores descritos por las Ecs. (D.18), (D.19), (D.20) y (D.17) en la corriente de energía del reservorio caliente. Estos cálculos conducen al resultado:

$$\dot{\varepsilon}_h = -\frac{\Gamma}{h} (\varepsilon_3 - \varepsilon_4) (f_c(\varepsilon_3) - f_c(\varepsilon_4)). \quad (\text{D.21})$$

Como $f_c(\varepsilon)$ es una función de distribución de equilibrio:

- Si $\varepsilon_3 > \varepsilon_4$, entonces $f_c(\varepsilon_3) < f_c(\varepsilon_4)$ por lo que $\dot{\varepsilon}_h > 0$.
- Si $\varepsilon_3 < \varepsilon_4$, entonces $f_c(\varepsilon_3) > f_c(\varepsilon_4)$ por lo que $\dot{\varepsilon}_h > 0$.

De esta forma, la solución propuesta satisface la condición deseada:

$$\dot{\varepsilon}_h \geq 0 \quad \forall \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \mu_0, T_h, T_c \in (0, \infty),$$

es decir, el calor fluye contra el gradiente de temperaturas. Por otro lado, las condiciones que deben cumplir las energías $\{\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4\}$ para que los valores $\{f_d(\varepsilon_1), f_d(\varepsilon_2), f_d(\varepsilon_3), f_d(\varepsilon_4)\}$ correspondan a probabilidades son poco restrictivas, a saber:

$$1 \gg |\varepsilon_3 - \varepsilon_4|,$$

además de que:

$$|\varepsilon_1 - \varepsilon_2| \gg 0,$$

pues no está definido el conjunto de soluciones en el punto $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$. En particular, para valores en los cuales ε_1 y ε_2 están próximos, los valores $\{f_d(\varepsilon_1), f_d(\varepsilon_2), f_d(\varepsilon_3), f_d(\varepsilon_4)\}$ dejan de corresponder a probabilidades, $0 \leq f(\varepsilon) \leq 1$.

D.4.2 Coeficiente de rendimiento para el demonio-N

En el ejemplo de demonio-N desarrollado, el coeficiente de operatividad (o coeficiente de rendimiento) está definido como:

$$COP = \frac{\dot{\varepsilon}_h}{T_0 \dot{S}_d},$$

donde la expresión para $\dot{\varepsilon}_h$ está dada por la Ec. (D.21), mientras que la expresión para \dot{S}_d puede derivarse usando la Ec. (5.16), adaptándola al ejemplo propuesto. Entonces, aplicando las aproximaciones consideradas anteriormente con el coeficiente de transmisión dado por la Ecs. (D.15) y (D.16), se deduce que:

$$\begin{aligned} \dot{S}_d &= \frac{\Delta S_l}{\tau} \\ &= \frac{k_B}{h} \sum_{l \in \{h,c\}} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{T}_{d,l} (f_l - f_d) \ln \left(\frac{1}{f_d(\varepsilon)} - 1 \right) d\varepsilon \\ &\simeq \frac{\Gamma k_B}{h} \left([f_h(\varepsilon_1) - f_d(\varepsilon_1)] \ln \left(\frac{1}{f_d(\varepsilon_1)} - 1 \right) + [f_h(\varepsilon_2) - f_d(\varepsilon_2)] \ln \left(\frac{1}{f_d(\varepsilon_2)} - 1 \right) \right) \\ &\quad + \frac{\Gamma k_B}{h} \left([f_c(\varepsilon_3) - f_d(\varepsilon_3)] \ln \left(\frac{1}{f_d(\varepsilon_3)} - 1 \right) + [f_c(\varepsilon_4) - f_d(\varepsilon_4)] \ln \left(\frac{1}{f_d(\varepsilon_4)} - 1 \right) \right). \end{aligned}$$

Ahora, introduciendo las Ecs. (D.18), (D.19), (D.20) y (D.17) (correspondientes a las distribuciones del

demonio-N) en la expresión anterior, se tiene que:

$$\begin{aligned}\dot{S}_d &\simeq \frac{\Gamma k_B}{h} \left(\left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right) (f_c(\varepsilon_4) - f_d(\varepsilon_4)) \left(\ln \left(\frac{1}{f_d(\varepsilon_1)} - 1 \right) - \ln \left(\frac{1}{f_d(\varepsilon_2)} - 1 \right) \right) \right) \\ &+ \frac{\Gamma k_B}{h} \left((f_c(\varepsilon_4) - f_d(\varepsilon_4)) \left(\ln \left(\frac{1}{f_d(\varepsilon_4)} - 1 \right) - \ln \left(\frac{1}{f_d(\varepsilon_3)} - 1 \right) \right) \right) \\ &\simeq -\frac{\Gamma k_B}{h} (\varepsilon_4 - \varepsilon_3) (f_c(\varepsilon_4) - f_d(\varepsilon_4)) \left[\frac{\ln \left(\left(\frac{1-f_d(\varepsilon_1)}{1-f_d(\varepsilon_2)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_2)}{f_d(\varepsilon_1)} \right)}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} + \frac{\ln \left(\left(\frac{1-f_d(\varepsilon_4)}{1-f_d(\varepsilon_3)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_3)}{f_d(\varepsilon_4)} \right)}{\varepsilon_3 - \varepsilon_4} \right].\end{aligned}$$

Luego, usando la Ec. (D.21) de la corriente de energía, la corriente de entropía del demonio-N queda:

$$\dot{S}_d \simeq k_B \dot{\varepsilon}_h \left[\frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \ln \left(\left(\frac{1-f_d(\varepsilon_1)}{1-f_d(\varepsilon_2)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_2)}{f_d(\varepsilon_1)} \right) + \frac{1}{\varepsilon_3 - \varepsilon_4} \ln \left(\left(\frac{1-f_d(\varepsilon_4)}{1-f_d(\varepsilon_3)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_3)}{f_d(\varepsilon_4)} \right) \right].$$

Finalmente, el coeficiente de rendimiento se puede determinar mediante siguiente fórmula:

$$COP = \left[\frac{k_B T_0}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \ln \left(\left(\frac{1-f_d(\varepsilon_1)}{1-f_d(\varepsilon_2)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_2)}{f_d(\varepsilon_1)} \right) + \frac{k_B T_0}{\varepsilon_3 - \varepsilon_4} \ln \left(\left(\frac{1-f_d(\varepsilon_4)}{1-f_d(\varepsilon_3)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_3)}{f_d(\varepsilon_4)} \right) \right]^{-1}. \quad (D.22)$$

D.4.3 Coeficiente de rendimiento en el límite de $\varepsilon_4 \rightarrow \varepsilon_3$

Comenzaremos reescribiendo las funciones logarítmicas de la Ec. (D.22) de la siguiente manera:

$$\ln \left(\left(\frac{1-f_d(\varepsilon_1)}{1-f_d(\varepsilon_2)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_2)}{f_d(\varepsilon_1)} \right) = 2 \operatorname{arctanh} \left(\frac{\tanh \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2k_B T_h} \right) \left\{ 1 - 2 \frac{J_c}{J_h} \right\}}{\frac{\tanh \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k_B T_h} \right)}{\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{k_B T_h} \right)} J_c \left\{ \frac{J_c}{J_h} - 1 \right\} + 1} \right) \quad (D.23)$$

$$\ln \left(\left(\frac{1-f_d(\varepsilon_4)}{1-f_d(\varepsilon_3)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_3)}{f_d(\varepsilon_4)} \right) = 2 \operatorname{arctanh} \left(\frac{-3 \tanh \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{2k_B T_c} \right)}{2 \frac{\tanh \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{2k_B T_c} \right)}{\left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{2k_B T_c} \right)} J_c + 1} \right), \quad (D.24)$$

donde hemos definido los términos:

$$\begin{aligned}J_h &= \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2k_B T_h} \right) \left(\tanh \left(\frac{\varepsilon_1 - \mu_0}{2k_B T_h} \right) - \tanh \left(\frac{\varepsilon_2 - \mu_0}{2k_B T_h} \right) \right) \\ J_c &= \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{2k_B T_c} \right) \left(\tanh \left(\frac{\varepsilon_3 - \mu_0}{2k_B T_c} \right) - \tanh \left(\frac{\varepsilon_4 - \mu_0}{2k_B T_c} \right) \right).\end{aligned}$$

Para la deducción de las expresiones anteriores hemos utilizado las Ecs. (D.18), (D.19), (D.20) y D.17). Además, aplicamos los siguientes resultados complementarios:

$$\begin{aligned}\tanh \left(\frac{\varepsilon_i - \mu_0}{2k_B T_h} \right) &= 1 - 2f_h(\varepsilon_i) \quad \forall i \in \{1, 2\} \\ \tanh \left(\frac{\varepsilon_j - \mu_0}{2k_B T_c} \right) &= 1 - 2f_c(\varepsilon_j) \quad \forall j \in \{3, 4\}.\end{aligned}$$

Antes de analizar el límite del coeficiente de rendimiento para $\varepsilon_4 \rightarrow \varepsilon_3$, es conveniente advertir los siguientes comportamientos asintóticos:

$$\begin{aligned}\lim_{\Delta \rightarrow 0} \left[\tanh \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{2k_B T_c} \right) \right] &\asymp \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{2k_B T_c} \right) \quad \text{donde } \Delta = \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{2k_B T_c} \right). \\ \lim_{\Delta \rightarrow 0} [J_c] &\asymp 0\end{aligned}$$

Usando estos comportamientos asintóticos en la Ec. (D.23), se llega a:

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \ln \left(\left(\frac{1 - f_d(\varepsilon_1)}{1 - f_d(\varepsilon_2)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_2)}{f_d(\varepsilon_1)} \right) \right] &\asymp \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} 2 \operatorname{arctanh} \left(\tanh \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2k_B T_h} \right) \right) \right] \\ &\asymp \frac{1}{k_B T_h}. \end{aligned}$$

Por otro lado, usando los comportamientos asintóticos en la Ec. (D.24), se obtiene el resultado:

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\varepsilon_3 - \varepsilon_4} \ln \left(\left(\frac{1 - f_d(\varepsilon_4)}{1 - f_d(\varepsilon_3)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_3)}{f_d(\varepsilon_4)} \right) \right] \asymp \lim_{\Delta \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\varepsilon_3 - \varepsilon_4} 2 \operatorname{arctanh} \left(-3 \tanh \left(\frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_4}{2k_B T_c} \right) \right) \right].$$

Finalmente, con la ayuda de la expresión:

$$2 \operatorname{arctanh}(-3 \tanh(x)) = -6x + \mathcal{O}(x^3),$$

se puede calcular el comportamiento asintótico:

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \left[\frac{1}{\varepsilon_3 - \varepsilon_4} \ln \left(\left(\frac{1 - f_d(\varepsilon_4)}{1 - f_d(\varepsilon_3)} \right) \frac{f_d(\varepsilon_3)}{f_d(\varepsilon_4)} \right) \right] \asymp -\frac{3}{k_B T_c}.$$

En este momento tenemos todas las herramientas para evaluar el comportamiento asintótico del COP para $\varepsilon_4 \rightarrow \varepsilon_3$, el cual, utilizando todos los resultados anteriores, se expresa de la forma:

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} [COP] \asymp \frac{T_c T_h}{T_0 (3T_h - T_c)},$$

donde para el caso particular en el cual $T_0 = T_h$, el comportamiento asintótico correspondiente es:

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} [COP] \asymp \frac{T_c}{3T_h - T_c}.$$

Bibliografia

- [1] B. C. Stipe et al. “Single-Molecule Dissociation by Tunneling Electrons”. In: *Phys. Rev. Lett.* 78.23 (1997), pp. 4410–4413. DOI: [10.1103/PhysRevLett.78.4410](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4410).
- [2] Tamar Seideman. “Current-driven dynamics in molecular-scale devices”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 15.14 (2003), R521–R549. DOI: [10.1088/0953-8984/15/14/201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/14/201).
- [3] F. Pistolesi et al. “Self-consistent theory of molecular switching”. In: *Phys. Rev. B* 78.8 (2008), p. 085127. DOI: [10.1103/PhysRevB.78.085127](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.085127).
- [4] Jing-Tao Lü et al. “Blowing the Fuse: Berry’s Phase and Runaway Vibrations in Molecular Conductors”. In: *Nano Letters* 10.5 (2010), pp. 1657–1663. DOI: [10.1021/nl904233u](https://doi.org/10.1021/nl904233u).
- [5] Alan A. Dzhioev et al. “Kramers problem for nonequilibrium current-induced chemical reactions”. In: *The Journal of Chemical Physics* 135.7 (2011), p. 074701. DOI: [10.1063/1.3626521](https://doi.org/10.1063/1.3626521).
- [6] Jing-Tao Lü et al. “Laserlike Vibrational Instability in Rectifying Molecular Conductors”. In: *Phys. Rev. Lett.* 107.4 (2011), p. 046801. DOI: [10.1103/PhysRevLett.107.046801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.046801).
- [7] R. Härtle et al. “Vibrational instabilities in resonant electron transport through single-molecule junctions”. In: *Phys. Rev. B* 83.12 (2011), p. 125419. DOI: [10.1103/PhysRevB.83.125419](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.125419).
- [8] Jing-Tao Lü et al. “Current-induced atomic dynamics, instabilities, and Raman signals: Quasiclassical Langevin equation approach”. In: *Phys. Rev. B* 85.24 (2012), p. 245444. DOI: [10.1103/PhysRevB.85.245444](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.245444).
- [9] Lena Simine et al. “Vibrational cooling, heating, and instability in molecular conducting junctions: full counting statistics analysis”. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14.40 (2012), pp. 13820–13834. DOI: [10.1039/C2CP40851A](https://doi.org/10.1039/C2CP40851A).
- [10] Alan A. Dzhioev et al. “Out-of-equilibrium catalysis of chemical reactions by electronic tunnel currents”. In: *The Journal of Chemical Physics* 138.13 (2013), p. 134103. DOI: [10.1063/1.4797495](https://doi.org/10.1063/1.4797495).
- [11] Albert C. Aragonès et al. “Electrostatic catalysis of a Diels–Alder reaction”. In: *Nature* 531.7592 (2016), pp. 88–91. DOI: [10.1038/nature16989](https://doi.org/10.1038/nature16989).
- [12] Haixing Li et al. “Mechanism for Si–Si Bond Rupture in Single Molecule Junctions”. In: *Journal of the American Chemical Society* 138.49 (2016), pp. 16159–16164. DOI: [10.1021/jacs.6b10700](https://doi.org/10.1021/jacs.6b10700).
- [13] Giuseppe Foti et al. “Origin of Vibrational Instabilities in Molecular Wires with Separated Electronic States”. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9.11 (2018), pp. 2791–2796. DOI: [10.1021/acs.jpcllett.8b00940](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00940).
- [14] David Gelbwaser-Klimovsky et al. “High-Voltage-Assisted Mechanical Stabilization of Single-Molecule Junctions”. In: *Nano Letters* 18.8 (2018), pp. 4727–4733. DOI: [10.1021/acs.nanolett.8b01127](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b01127).
- [15] Horacio M. Pastawski. “Classical and quantum transport from generalized Landauer–Büttiker equations. II. Time-dependent resonant tunneling”. In: *Phys. Rev. B* 46.7 (1992), pp. 4053–4070. DOI: [10.1103/PhysRevB.46.4053](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.4053).
- [16] T. Dittrich et al. *Quantum Transport and Dissipation*. Wiley, 1998.
- [17] Y. Imry. *Introduction to Mesoscopic Physics*. 2nd ed. Mesoscopic physics and nanotechnology. Oxford University Press, 2002.
- [18] Hartmut Haug et al. *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*. 2nd ed. Solid-State Sciences 123. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008. DOI: [10.1007/978-3-540-73564-9](https://doi.org/10.1007/978-3-540-73564-9).
- [19] Dmitry Ryndyk. *Theory of Quantum Transport at Nanoscale: An Introduction*. 1st ed. Springer Series in Solid-State Sciences. Springer International Publishing Switzerland, 2016. DOI: [10.1007/978-3-319-24088-6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-24088-6).
- [20] Michael Galperin et al. “Hysteresis, Switching, and Negative Differential Resistance in Molecular Junctions: A Polaron Model”. In: *Nano Letters* 5.1 (2005), pp. 125–130. DOI: [10.1021/nl1048216c](https://doi.org/10.1021/nl1048216c).

- [21] Jens Koch et al. “Franck-Condon Blockade and Giant Fano Factors in Transport through Single Molecules”. In: *Phys. Rev. Lett.* 94.20 (2005), p. 206804. DOI: [10.1103/PhysRevLett.94.206804](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.206804).
- [22] Alex Zazunov et al. “Phonon-mediated negative differential conductance in molecular quantum dots”. In: *Phys. Rev. B* 73.11 (2006), p. 115405. DOI: [10.1103/PhysRevB.73.115405](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.115405).
- [23] Gemma C. Solomon et al. “Understanding the inelastic electron-tunneling spectra of alkanedithiols on gold”. In: *The Journal of Chemical Physics* 124.9 (2006), p. 094704. DOI: [10.1063/1.2166362](https://doi.org/10.1063/1.2166362).
- [24] Zvi Ioffe et al. “Detection of heating in current-carrying molecular junctions by Raman scattering”. In: *Nature Nanotechnology* 3.12 (2008), pp. 727–732. DOI: [10.1038/nnano.2008.304](https://doi.org/10.1038/nnano.2008.304).
- [25] Michael Galperin et al. “Cooling mechanisms in molecular conduction junctions”. In: *Phys. Rev. B* 80.11 (2009), p. 115427. DOI: [10.1103/PhysRevB.80.115427](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.115427).
- [26] Rainer Härtle et al. “Communication: Mode-selective vibrational excitation induced by nonequilibrium transport processes in single-molecule junctions”. In: *The Journal of Chemical Physics* 133.8 (2010), p. 081102. DOI: [10.1063/1.3474464](https://doi.org/10.1063/1.3474464).
- [27] R. Härtle et al. “Resonant electron transport in single-molecule junctions: Vibrational excitation, rectification, negative differential resistance, and local cooling”. In: *Phys. Rev. B* 83.11 (2011), p. 115414. DOI: [10.1103/PhysRevB.83.115414](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.115414).
- [28] M. A. Reed et al. “Conductance of a Molecular Junction”. In: *Science* 278.5336 (1997), pp. 252–254. DOI: [10.1126/science.278.5336.252](https://doi.org/10.1126/science.278.5336.252).
- [29] V. J. Langlais et al. “Spatially Resolved Tunneling along a Molecular Wire”. In: *Phys. Rev. Lett.* 83.14 (1999), pp. 2809–2812. DOI: [10.1103/PhysRevLett.83.2809](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.2809).
- [30] R. H. M. Smit et al. “Measurement of the conductance of a hydrogen molecule”. In: *Nature* 419.6910 (2002), pp. 906–909. DOI: [10.1038/nature01103](https://doi.org/10.1038/nature01103).
- [31] Marcel Mayor et al. “Electric Current through a Molecular Rod-Relevance of the Position of the Anchor Groups”. In: *Angewandte Chemie International Edition* 42.47 (2003), pp. 5834–5838. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200352179>.
- [32] H. Vazquez et al. “Probing the conductance superposition law in single-molecule circuits with parallel paths”. In: *Nature Nanotechnology* 7.10 (2012), pp. 663–667. DOI: [10.1038/nnano.2012.147](https://doi.org/10.1038/nnano.2012.147).
- [33] Mark Ratner. “A brief history of molecular electronics”. In: *Nature Nanotechnology* 8.6 (2013), pp. 378–381. DOI: [10.1038/nnano.2013.110](https://doi.org/10.1038/nnano.2013.110).
- [34] Hezy Cohen et al. “Direct measurement of electrical transport through single DNA molecules of complex sequence”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102.33 (2005), pp. 11589–11593. DOI: [10.1073/pnas.0505272102](https://doi.org/10.1073/pnas.0505272102).
- [35] N. J. Tao. “Electron transport in molecular junctions”. In: *Nature Nanotechnology* 1.3 (2006), pp. 173–181. DOI: [10.1038/nnano.2006.130](https://doi.org/10.1038/nnano.2006.130).
- [36] Latha Venkataraman et al. “Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation”. In: *Nature* 442.7105 (2006), pp. 904–907. DOI: [10.1038/nature05037](https://doi.org/10.1038/nature05037).
- [37] Anders Borges et al. “The Role of Through-Space Interactions in Modulating Constructive and Destructive Interference Effects in Benzene”. In: *Nano Letters* 17.7 (2017), pp. 4436–4442. DOI: [10.1021/acs.nanolett.7b01592](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b01592).
- [38] H. G. Craighead. “Nanoelectromechanical Systems”. In: *Science* 290.5496 (2000), pp. 1532–1535. DOI: [10.1126/science.290.5496.1532](https://doi.org/10.1126/science.290.5496.1532).
- [39] Michael Roukes. “Nanoelectromechanical systems face the future”. In: *Physics World* 14.2 (2001), pp. 25–32. DOI: [10.1088/2058-7058/14/2/29](https://doi.org/10.1088/2058-7058/14/2/29).
- [40] E. M. Weig et al. “Single-Electron-Phonon Interaction in a Suspended Quantum Dot Phonon Cavity”. In: *Phys. Rev. Lett.* 92.4 (2004), p. 046804. DOI: [10.1103/PhysRevLett.92.046804](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.046804).
- [41] B. J. LeRoy et al. “Electrical generation and absorption of phonons in carbon nanotubes”. In: *Nature* 432.7015 (2004), pp. 371–374. DOI: [10.1038/nature03046](https://doi.org/10.1038/nature03046).
- [42] J. Scott Bunch et al. “Electromechanical Resonators from Graphene Sheets”. In: *Science* 315.5811 (2007), pp. 490–493. DOI: [10.1126/science.1136836](https://doi.org/10.1126/science.1136836).
- [43] I. V. Krive et al. “Resonant tunneling of electrons in quantum wires (Review)”. In: *Low Temperature Physics* 36.2 (2010), pp. 119–141. DOI: [10.1063/1.3319350](https://doi.org/10.1063/1.3319350).
- [44] Michael Galperin et al. “Molecular transport junctions: vibrational effects”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 19.10 (2007), p. 103201. DOI: [10.1088/0953-8984/19/10/103201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/10/103201).

- [45] H Park et al. “Nanomechanical oscillations in a single-C60 transistor”. In: *Nature* 407.6800 (2000), pp. 57–60. DOI: [10.1038/35024031](https://doi.org/10.1038/35024031).
- [46] Kilho Eom et al. “Nanomechanical resonators and their applications in biological/chemical detection: Nanomechanics principles”. English. In: *Physics Reports* 503.4–5 (2011), pp. 115–163. DOI: [10.1016/j.physrep.2011.03.002](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2011.03.002).
- [47] A. Naik et al. “Cooling a nanomechanical resonator with quantum back-action”. In: *Nature* 443.7108 (2006), pp. 193–196. DOI: [10.1038/nature05027](https://doi.org/10.1038/nature05027).
- [48] Joel Stettenheim et al. “A macroscopic mechanical resonator driven by mesoscopic electrical back-action”. In: *Nature* 466.7302 (2010), pp. 86–90. DOI: [10.1038/nature09123](https://doi.org/10.1038/nature09123).
- [49] V. May. “Electron transfer through a molecular wire: Consideration of electron-vibrational coupling within the Liouville space pathway technique”. In: *Phys. Rev. B* 66.24 (2002), p. 245411. DOI: [10.1103/PhysRevB.66.245411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.245411).
- [50] A. Mitra et al. “Phonon effects in molecular transistors: Quantal and classical treatment”. In: *Phys. Rev. B* 69.24 (2004), p. 245302. DOI: [10.1103/PhysRevB.69.245302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.245302).
- [51] Bijay Kumar Agarwalla et al. “Full counting statistics of vibrationally assisted electronic conduction: Transport and fluctuations of thermoelectric efficiency”. In: *Phys. Rev. B* 92.24 (2015), p. 245418. DOI: [10.1103/PhysRevB.92.245418](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.245418).
- [52] C. Schinabeck et al. “Hierarchical quantum master equation approach to electronic-vibrational coupling in nonequilibrium transport through nanosystems”. In: *Phys. Rev. B* 94.20 (2016), p. 201407. DOI: [10.1103/PhysRevB.94.201407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.201407).
- [53] Daniel S. Kosov. “Waiting time distribution for electron transport in a molecular junction with electron-vibration interaction”. In: *The Journal of Chemical Physics* 146.7 (2017), p. 074102. DOI: [10.1063/1.4976561](https://doi.org/10.1063/1.4976561).
- [54] Lothar Mühlbacher et al. “Real-Time Path Integral Approach to Nonequilibrium Many-Body Quantum Systems”. In: *Phys. Rev. Lett.* 100.17 (2008), p. 176403. DOI: [10.1103/PhysRevLett.100.176403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.176403).
- [55] Alan A Dzhioev et al. “Nonequilibrium configuration interaction method for transport in correlated quantum systems”. In: *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* 47.9 (2014), p. 095002. DOI: [10.1088/1751-8113/47/9/095002](https://doi.org/10.1088/1751-8113/47/9/095002).
- [56] Alan A Dzhioev et al. “Superoperator coupled cluster method for nonequilibrium density matrix”. In: *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical* 48.1 (2014), p. 015004. DOI: [10.1088/1751-8113/48/1/015004](https://doi.org/10.1088/1751-8113/48/1/015004).
- [57] M. Čížek et al. “Theory of vibrationally inelastic electron transport through molecular bridges”. In: *Phys. Rev. B* 70.12 (2004), p. 125406. DOI: [10.1103/PhysRevB.70.125406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.125406).
- [58] H. Ness et al. “Vibrational inelastic scattering effects in molecular electronics”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102.25 (2005), pp. 8826–8831. DOI: [10.1073/pnas.0500389102](https://doi.org/10.1073/pnas.0500389102).
- [59] Maytal Caspary Toroker et al. “Electronic transport through molecular junctions with nonrigid molecule-leads coupling”. In: *The Journal of Chemical Physics* 127.15 (2007), p. 154706. DOI: [10.1063/1.2759916](https://doi.org/10.1063/1.2759916).
- [60] Natalya A. Zimbovskaya et al. “Vibration-induced inelastic effects in the electron transport through multisite molecular bridges”. In: *The Journal of Chemical Physics* 131.11 (2009), p. 114703. DOI: [10.1063/1.3231604](https://doi.org/10.1063/1.3231604).
- [61] C Caroli et al. “A direct calculation of the tunnelling current: IV. Electron-phonon interaction effects”. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 5.1 (1972), pp. 21–42. DOI: [10.1088/0022-3719/5/1/006](https://doi.org/10.1088/0022-3719/5/1/006).
- [62] Dmitry A. Ryndyk et al. “Nonequilibrium resonant spectroscopy of molecular vibrons”. In: *Phys. Rev. B* 76.15 (2007), p. 155430. DOI: [10.1103/PhysRevB.76.155430](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.155430).
- [63] Thomas Frederiksen et al. “Inelastic transport theory from first principles: Methodology and application to nanoscale devices”. In: *Phys. Rev. B* 75.20 (2007), p. 205413. DOI: [10.1103/PhysRevB.75.205413](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.205413).
- [64] R. Härtle et al. “Multimode vibrational effects in single-molecule conductance: A nonequilibrium Green’s function approach”. In: *Phys. Rev. B* 77.20 (2008), p. 205314. DOI: [10.1103/PhysRevB.77.205314](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.205314).
- [65] Eli Y. Wilner et al. “Nonequilibrium quantum systems with electron-phonon interactions: Transient dynamics and approach to steady state”. In: *Phys. Rev. B* 89.20 (2014), p. 205129. DOI: [10.1103/PhysRevB.89.205129](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.205129).
- [66] A. Erpenbeck et al. “Effect of nonadiabatic electronic-vibrational interactions on the transport properties of single-molecule junctions”. In: *Phys. Rev. B* 91.19 (2015), p. 195418. DOI: [10.1103/PhysRevB.91.195418](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.195418).

- [67] Haobin Wang et al. “Numerically exact, time-dependent treatment of vibrationally coupled electron transport in single-molecule junctions”. In: *The Journal of Chemical Physics* 135.24 (2011), p. 244506. DOI: [10.1063/1.3660206](https://doi.org/10.1063/1.3660206).
- [68] Haobin Wang et al. “Numerically exact, time-dependent study of correlated electron transport in model molecular junctions”. In: *The Journal of Chemical Physics* 138.13 (2013), p. 134704. DOI: [10.1063/1.4798404](https://doi.org/10.1063/1.4798404).
- [69] Eli Y. Wilner et al. “Bistability in a nonequilibrium quantum system with electron-phonon interactions”. In: *Phys. Rev. B* 88.4 (2013), p. 045137. DOI: [10.1103/PhysRevB.88.045137](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.045137).
- [70] Haobin Wang et al. “On the accuracy of the noninteracting electron approximation for vibrationally coupled electron transport”. In: *Chemical Physics* 481 (2016). Quantum Dynamics and Femtosecond Spectroscopy dedicated to Prof. Vladimir Y. Chernyak on the occasion of his 60th birthday, pp. 117–123. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.06.002>.
- [71] L. H. Yu et al. “Inelastic Electron Tunneling via Molecular Vibrations in Single-Molecule Transistors”. In: *Phys. Rev. Lett.* 93.26 (2004), p. 266802. DOI: [10.1103/PhysRevLett.93.266802](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.266802).
- [72] S. Sapmaz et al. “Tunneling in Suspended Carbon Nanotubes Assisted by Longitudinal Phonons”. In: *Phys. Rev. Lett.* 96.2 (2006), p. 026801. DOI: [10.1103/PhysRevLett.96.026801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.026801).
- [73] Jens Koch et al. “Theory of the Franck-Condon blockade regime”. In: *Phys. Rev. B* 74.20 (2006), p. 205438. DOI: [10.1103/PhysRevB.74.205438](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.205438).
- [74] Renaud Leturcq et al. “Franck-Condon blockade in suspended carbon nanotube quantum dots”. In: *Nature Physics* 5.5 (2009), pp. 327–331. DOI: [10.1038/nphys1234](https://doi.org/10.1038/nphys1234).
- [75] G. A. Steele et al. “Strong Coupling Between Single-Electron Tunneling and Nanomechanical Motion”. In: *Science* 325.5944 (2009), pp. 1103–1107. DOI: [10.1126/science.1176076](https://doi.org/10.1126/science.1176076).
- [76] Benjamin Lassagne et al. “Coupling Mechanics to Charge Transport in Carbon Nanotube Mechanical Resonators”. In: *Science* 325.5944 (2009), pp. 1107–1110. DOI: [10.1126/science.1174290](https://doi.org/10.1126/science.1174290).
- [77] Raúl A. Bustos-Marín et al. “Thermodynamics and Steady State of Quantum Motors and Pumps Far from Equilibrium”. In: *Entropy* 21.9 (2019). DOI: [10.3390/e21090824](https://doi.org/10.3390/e21090824).
- [78] Marlan O. Scully et al. “Extracting Work from a Single Heat Bath via Vanishing Quantum Coherence”. In: *Science* 299.5608 (2003), pp. 862–864. DOI: [10.1126/science.1078955](https://doi.org/10.1126/science.1078955).
- [79] Robert Alicki et al. “Non-equilibrium quantum heat machines”. In: *New Journal of Physics* 17.11 (2015), p. 115012. DOI: [10.1088/1367-2630/17/11/115012](https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/11/115012).
- [80] Gonzalo Manzano et al. “Entropy production and thermodynamic power of the squeezed thermal reservoir”. In: *Phys. Rev. E* 93.5 (2016), p. 052120. DOI: [10.1103/PhysRevE.93.052120](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.93.052120).
- [81] Gianluca Francica et al. “Daemonic ergotropy: enhanced work extraction from quantum correlations”. In: *npj Quantum Information* 3.1 (2017), p. 12. DOI: [10.1038/s41534-017-0012-8](https://doi.org/10.1038/s41534-017-0012-8).
- [82] A. Ghosh et al. “Thermodynamic principles and implementations of quantum machines.” In: *Thermodynamics in the Quantum Regime: Fundamental Aspects and New Directions*. Ed. by F. Binder et al. 1st ed. Springer, Cham, Switzerland, 2018.
- [83] Rogério J. de Assis et al. “Efficiency of a Quantum Otto Heat Engine Operating under a Reservoir at Effective Negative Temperatures”. In: *Phys. Rev. Lett.* 122.24 (2019), p. 240602. DOI: [10.1103/PhysRevLett.122.240602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.240602).
- [84] Rafael Sánchez et al. “Nonequilibrium System as a Demon”. In: *Phys. Rev. Lett.* 123.21 (2019), p. 216801. DOI: [10.1103/PhysRevLett.123.216801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.216801).
- [85] J. V. Koski et al. “Experimental Observation of the Role of Mutual Information in the Nonequilibrium Dynamics of a Maxwell Demon”. In: *Phys. Rev. Lett.* 113.3 (2014), p. 030601. DOI: [10.1103/PhysRevLett.113.030601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.030601).
- [86] Patrice A. Camati et al. “Experimental Rectification of Entropy Production by Maxwell’s Demon in a Quantum System”. In: *Phys. Rev. Lett.* 117.24 (2016), p. 240502. DOI: [10.1103/PhysRevLett.117.240502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.240502).
- [87] Mihai D. Vidrighin et al. “Photonic Maxwell’s Demon”. In: *Phys. Rev. Lett.* 116.5 (2016), p. 050401. DOI: [10.1103/PhysRevLett.116.050401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.050401).
- [88] Kensaku Chida et al. “Power generator driven by Maxwell’s demon”. In: *Nature Communications* 8.1 (2017), p. 15310. DOI: [10.1038/ncomms15301](https://doi.org/10.1038/ncomms15301).

- [89] Y. Masuyama et al. “Information-to-work conversion by Maxwell’s demon in a superconducting circuit quantum electrodynamical system”. In: *Nature Communications* 9.1 (2018), p. 1291. DOI: [10.1038/s41467-018-03686-y](https://doi.org/10.1038/s41467-018-03686-y).
- [90] Philipp Strasberg et al. “Thermodynamics of a Physical Model Implementing a Maxwell Demon”. In: *Phys. Rev. Lett.* 110.4 (2013), p. 040601. DOI: [10.1103/PhysRevLett.110.040601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.040601).
- [91] Torsten Karzig et al. “Energy Relaxation and Thermalization of Hot Electrons in Quantum Wires”. In: *Phys. Rev. Lett.* 105.22 (2010), p. 226407. DOI: [10.1103/PhysRevLett.105.226407](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.226407).
- [92] D. L. Kovrizhin et al. “Relaxation in Driven Integer Quantum Hall Edge States”. In: *Phys. Rev. Lett.* 109.10 (2012), p. 106403. DOI: [10.1103/PhysRevLett.109.106403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.106403).
- [93] Shigeru Ajisaka et al. “Nonequilibrium mesoscopic Fermi-reservoir distribution and particle current through a coherent quantum system”. In: *Phys. Rev. B* 87.19 (2013), p. 195114. DOI: [10.1103/PhysRevB.87.195114](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.195114).
- [94] Thomas Stegmann et al. “Nonequilibrium distribution functions in electron transport: decoherence, energy redistribution and dissipation”. In: *New Journal of Physics* 20.4 (2018), p. 043039. DOI: [10.1088/1367-2630/aab530](https://doi.org/10.1088/1367-2630/aab530).
- [95] H. Pothier et al. “Energy Distribution Function of Quasiparticles in Mesoscopic Wires”. In: *Phys. Rev. Lett.* 79.18 (1997), pp. 3490–3493. DOI: [10.1103/PhysRevLett.79.3490](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.3490).
- [96] Yung-Fu Chen et al. “Nonequilibrium Tunneling Spectroscopy in Carbon Nanotubes”. In: *Phys. Rev. Lett.* 102.3 (2009), p. 036804. DOI: [10.1103/PhysRevLett.102.036804](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.036804).
- [97] C. Altimiras et al. “Non-equilibrium edge-channel spectroscopy in the integer quantum Hall regime”. In: *Nature Physics* 6.1 (2010), pp. 34–39. DOI: [10.1038/nphys1429](https://doi.org/10.1038/nphys1429).
- [98] J. Voutilainen et al. “Energy relaxation in graphene and its measurement with supercurrent”. In: *Phys. Rev. B* 84.4 (2011), p. 045419. DOI: [10.1103/PhysRevB.84.045419](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.045419).
- [99] Nicholas Bronn et al. “Spatial dependence of electron interactions in carbon nanotubes”. In: *Phys. Rev. B* 88.16 (2013), p. 161409. DOI: [10.1103/PhysRevB.88.161409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.161409).
- [100] L.D. Landau et al. *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*. Teoreticheskia fizika. Elsevier Science, 2013.
- [101] Eleftherios N. Economou. *Green’s Functions in Quantum Physics*. 3rd ed. Solid-state sciences. Springer Berlin, Heidelberg, Alemania, 2006. DOI: [10.1007/978-3-662-11900-6](https://doi.org/10.1007/978-3-662-11900-6).
- [102] Joseph Maciejko. “An introduction to nonequilibrium many-body theory”. In: *Lecture Notes, Springer* (2007).
- [103] C Caroli et al. “A direct calculation of the tunnelling current. II: Free electron description”. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics* 4.16 (1971), pp. 2598–2610. DOI: [10.1088/0022-3719/4/16/025](https://doi.org/10.1088/0022-3719/4/16/025).
- [104] Horacio M. Pastawski. “Classical and quantum transport from generalized Landauer-Büttiker equations”. In: *Phys. Rev. B* 44.12 (1991), pp. 6329–6339. DOI: [10.1103/PhysRevB.44.6329](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.6329).
- [105] Yigal Meir et al. “Landauer formula for the current through an interacting electron region”. In: *Phys. Rev. Lett.* 68.16 (1992), pp. 2512–2515. DOI: [10.1103/PhysRevLett.68.2512](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.2512).
- [106] R. Landauer. “Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction”. In: *IBM J. Res. Dev.* 32.3 (1988), pp. 306–316. DOI: [10.1147/rd.323.0306](https://doi.org/10.1147/rd.323.0306).
- [107] P. W. Brouwer. “Scattering approach to parametric pumping”. In: *Phys. Rev. B* 58.16 (1998), R10135–R10138. DOI: [10.1103/PhysRevB.58.R10135](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.R10135).
- [108] Lucas J. Fernández-Alcázar et al. “Nonequilibrium current-induced forces caused by quantum localization: Anderson adiabatic quantum motors”. In: *Phys. Rev. B* 99.4 (2019), p. 045403. DOI: [10.1103/PhysRevB.99.045403](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.045403).
- [109] Massimiliano Di Ventra et al. “Hellmann-Feynman theorem and the definition of forces in quantum time-dependent and transport problems”. In: *Phys. Rev. B* 61.23 (2000), pp. 16207–16212. DOI: [10.1103/PhysRevB.61.16207](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.16207).
- [110] Sebastián E Deghi et al. “Current-induced forces in single-resonance systems”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 33.17 (2021), p. 175303. DOI: [10.1088/1361-648x/abe266](https://doi.org/10.1088/1361-648x/abe266).
- [111] Massimiliano Esposito et al. “Quantum Thermodynamics: A Nonequilibrium Green’s Function Approach”. In: *Phys. Rev. Lett.* 114.8 (2015), p. 080602. DOI: [10.1103/PhysRevLett.114.080602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.080602).
- [112] Sebastián E. Deghi et al. “Entropy current and efficiency of quantum machines driven by nonequilibrium incoherent reservoirs”. In: *Phys. Rev. B* 102.4 (2020), p. 045415. DOI: [10.1103/PhysRevB.102.045415](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.045415).

- [113] María Florencia Ludovico et al. “Periodic Energy Transport and Entropy Production in Quantum Electronics”. In: *Entropy* 18.419 (2016). DOI: [10.3390/e18110419](https://doi.org/10.3390/e18110419).
- [114] R. S. Whitney et al. “Quantum Thermodynamics of Nanoscale Thermoelectrics and Electronic Devices.” In: *Thermodynamics in the Quantum Regime. Fundamental Theories of Physics*. Ed. by F. Binder et al. 1st ed. Vol. 195. Springer, Cham, 2018.
- [115] Hernán L. Calvo et al. “Dynamical phase transition in vibrational surface modes”. In: *Braz. J. Phys.* 36.3b (2006), pp. 963–966. DOI: [10.1590/S0103-97332006000600044](https://doi.org/10.1590/S0103-97332006000600044).
- [116] Axel D. Dente et al. “Dynamical regimes of a quantum SWAP gate beyond the Fermi golden rule”. In: *Phys. Rev. A* 78.6 (2008), p. 062116. DOI: [10.1103/PhysRevA.78.062116](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.78.062116).
- [117] Raúl A. Bustos-Marín et al. “Buffering plasmons in nanoparticle waveguides at the virtual-localized transition”. In: *Phys. Rev. B* 82.3 (2010), p. 035434. DOI: [10.1103/PhysRevB.82.035434](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.035434).
- [118] E. Rufeil Fiori et al. “Non-Markovian decay beyond the Fermi Golden Rule: Survival collapse of the polarization in spin chains”. In: *Chemical Physics Letters* 420.1 (2006), pp. 35–41. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.12.025>.
- [119] A. D. Dente et al. “Non-Markovian decay and dynamics of decoherence in private and public environments”. In: *Phys. Rev. A* 84.4 (2011), p. 042104. DOI: [10.1103/PhysRevA.84.042104](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.84.042104).
- [120] H. Hogreve. “On the (de) stabilization of quantum mechanical binding by potential barriers”. In: *Physics Letters A* 201.2 (1995), pp. 111–118. DOI: [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(95\)00254-Z](https://doi.org/10.1016/0375-9601(95)00254-Z).
- [121] Alberto García-Vela et al. “The role of orbiting resonances in the vibrational relaxation of $I_2(B, v' = 21)$ by collisions with He at very low energies: a theoretical and experimental study”. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14.16 (2012), pp. 5570–5580. DOI: [10.1039/C2CP24061K](https://doi.org/10.1039/C2CP24061K).
- [122] Iván Cabanillas-Vidosa et al. “Direct evidences of scattering resonances enhancement in the vibrational relaxation of $I^2(B^3\Pi_{0u}^+, v' = 21)$ by collisions with He at very low temperatures”. In: *Chemical Physics Letters* 429.1 (2006), pp. 27–31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.07.089>.
- [123] Iván Cabanillas-Vidosa et al. “Vibrational energy transfer between $I^2(B^3\Pi_{0u}^+, v' = 21)$ and He at very low temperatures: Impulsive versus complex formation mechanisms assisted by tunneling through the centrifugal barrier”. In: *The Journal of Chemical Physics* 129.14 (2008), p. 144303. DOI: [10.1063/1.2987706](https://doi.org/10.1063/1.2987706).
- [124] Natalya A. Zimbovskaya. *Transport Properties of Molecular Junctions*. 1st. Springer Tracts in Modern Physics. Springer, New York, NY, 2013. DOI: [10.1007/978-1-4614-8011-2](https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8011-2).
- [125] Eugen Merzbacher. *Quantum Mechanics*. 3rd ed. Quantum Physics and Field Theory. John Wiley and Sons, Hoboken, 1998.
- [126] A. Messiah. *Quantum Mechanics*. Dover Books on Physics. Dover Publications, 2014.
- [127] J.R. Taylor. *Scattering Theory: The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions*. Dover Books on Engineering. Dover Publications, 2006. DOI: [10.1063/1.3128052](https://doi.org/10.1063/1.3128052).
- [128] H. M. Pastawski et al. “‘Tight-Binding’ methods in quantum transport through molecules and small devices: From the coherent to the decoherent description”. In: *Rev. Mex. Fis.* 47S1 (2001), pp. 1–23. DOI: [10.48550/arXiv.cond-mat/0103219](https://doi.org/10.48550/arXiv.cond-mat/0103219).
- [129] Carlos J Cattena et al. “Generalized multi-terminal decoherent transport: recursive algorithms and applications to SASER and giant magnetoresistance”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 26.34 (2014), p. 345304. DOI: [10.1088/0953-8984/26/34/345304](https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/34/345304).
- [130] Raúl A. Bustos-Marín et al. “Tailoring Optical Fields Emitted by Subwavelength Nanometric Sources”. In: *Plasmonics* 9.4 (2014), pp. 925–934. DOI: [10.1007/s11468-014-9698-z](https://doi.org/10.1007/s11468-014-9698-z).
- [131] Horacio M. Pastawski. “Revisiting the Fermi Golden Rule: Quantum dynamical phase transition as a paradigm shift”. In: *Physica B: Condensed Matter* 398.2 (2007), pp. 278–286. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2007.05.024>.
- [132] Ingrid Rotter. “Dynamical Phase Transitions in Quantum Systems”. In: *Journal of Modern Physics* 1.5 (2010), pp. 303–311. DOI: [10.4236/jmp.2010.15043](https://doi.org/10.4236/jmp.2010.15043).
- [133] Savannah Garmon et al. “Analysis Technique for Exceptional Points in Open Quantum Systems and QPT Analogy for the Appearance of Irreversibility”. In: *International Journal of Theoretical Physics* 51.11 (2012), pp. 3536–3550. DOI: [10.1007/s10773-012-1240-5](https://doi.org/10.1007/s10773-012-1240-5).
- [134] I Rotter et al. “A review of progress in the physics of open quantum systems: theory and experiment”. In: *Reports on Progress in Physics* 78.11 (2015), p. 114001. DOI: [10.1088/0034-4885/78/11/114001](https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/11/114001).

- [135] Andres Ruderman et al. “Molecular dissociation in presence of a catalyst: II. The bond breaking role of the transition from virtual to localized states”. In: *Materials Research Express* 3.8 (2016), p. 085017. DOI: [10.1088/2053-1591/3/8/085017](https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/8/085017).
- [136] E. Sánchez-Burillo et al. “Dynamical signatures of bound states in waveguide QED”. In: *Phys. Rev. A* 96.2 (2017), p. 023831. DOI: [10.1103/PhysRevA.96.023831](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.96.023831).
- [137] A. A. Gorbatshevich et al. “Unified theory of resonances and bound states in the continuum in Hermitian tight-binding models”. In: *Phys. Rev. B* 96.20 (2017), p. 205441. DOI: [10.1103/PhysRevB.96.205441](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.205441).
- [138] Savannah Garmon et al. “Non-Markovian dynamics revealed at a bound state in the continuum”. In: *Phys. Rev. A* 99.1 (2019), p. 010102. DOI: [10.1103/PhysRevA.99.010102](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.99.010102).
- [139] Gonzalo A. Álvarez et al. “Environmentally induced quantum dynamical phase transition in the spin swapping operation”. In: *The Journal of Chemical Physics* 124.19 (2006), p. 194507. DOI: [10.1063/1.2193518](https://doi.org/10.1063/1.2193518).
- [140] M. F. Mesleh et al. “Structural Information from Ion Mobility Measurements: Effects of the Long-Range Potential”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100.40 (1996), pp. 16082–16086. DOI: [10.1021/jp961623v](https://doi.org/10.1021/jp961623v).
- [141] Barry J. Cox et al. “Mechanics of atoms and fullerenes in single-walled carbon nanotubes. I. Acceptance and suction energies”. In: *Proc. R. Soc. A* 463 (2007), pp. 461–477. DOI: [10.1098/rspa.2006.1771](https://doi.org/10.1098/rspa.2006.1771).
- [142] Niels Bode et al. “Scattering Theory of Current-Induced Forces in Mesoscopic Systems”. In: *Phys. Rev. Lett.* 107.3 (2011), p. 036804. DOI: [10.1103/PhysRevLett.107.036804](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.036804).
- [143] Lucas J. Fernández-Alcázar et al. “Decoherence in current induced forces: Application to adiabatic quantum motors”. In: *Phys. Rev. B* 92.7 (2015), p. 075406. DOI: [10.1103/PhysRevB.92.075406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.075406).
- [144] Hernán L. Calvo et al. “Real-time diagrammatic approach to current-induced forces: Application to quantum-dot based nanomotors”. In: *Phys. Rev. B* 96.16 (2017), p. 165309. DOI: [10.1103/PhysRevB.96.165309](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.165309).
- [145] María Florencia Ludovico et al. “Enhanced performance of a quantum-dot-based nanomotor due to Coulomb interactions”. In: *Phys. Rev. B* 98.23 (2018), p. 235409. DOI: [10.1103/PhysRevB.98.235409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.235409).
- [146] M. Hopjan et al. “Molecular junctions and molecular motors: Including Coulomb repulsion in electronic friction using nonequilibrium Green’s functions”. In: *Phys. Rev. B* 98.4 (2018), p. 041405. DOI: [10.1103/PhysRevB.98.041405](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.041405).
- [147] Feng Chen et al. “Current-Induced Forces for Nonadiabatic Molecular Dynamics”. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 123.3 (2019), pp. 693–701. DOI: [10.1021/acs.jpca.8b09251](https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b09251).
- [148] A. M. Fennimore et al. “Rotational actuators based on carbon nanotubes”. In: *Nature* 424.6947 (2003), pp. 408–410. DOI: [10.1038/nature01823](https://doi.org/10.1038/nature01823).
- [149] Pawel Utko et al. “Nanoelectromechanical coupling in fullerene peapods probed by resonant electrical transport experiments”. In: *Nature Communications* 1.1 (2010), p. 37. DOI: [10.1038/ncomms1034](https://doi.org/10.1038/ncomms1034).
- [150] J. O. Island et al. “Few-Hundred GHz Carbon Nanotube Nanoelectromechanical Systems (NEMS)”. In: *Nano Letters* 12.9 (2012), pp. 4564–4569. DOI: [10.1021/nl3018065](https://doi.org/10.1021/nl3018065).
- [151] R. Hoffmann-Vogel. “Electromigration and the structure of metallic nanocontacts”. In: *Applied Physics Reviews* 4.3 (2017), p. 031302. DOI: [10.1063/1.4994691](https://doi.org/10.1063/1.4994691).
- [152] A Chatterjee et al. “Electromigration and morphological changes in Ag nanostructures”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 30.8 (2018), p. 084002. DOI: [10.1088/1361-648x/aaa80a](https://doi.org/10.1088/1361-648x/aaa80a).
- [153] Brian Cunningham et al. “Nonconservative dynamics in long atomic wires”. In: *Phys. Rev. B* 90.11 (2014), p. 115430. DOI: [10.1103/PhysRevB.90.115430](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.115430).
- [154] Enrique Burzurí et al. “Franck–Condon Blockade in a Single-Molecule Transistor”. In: *Nano Letters* 14.6 (2014), pp. 3191–3196. DOI: [10.1021/nl500524w](https://doi.org/10.1021/nl500524w).
- [155] Bailey C. Hsu et al. “Effects of Current-Induced Forces on Pt–Benzene–Pt Single-Molecule Junctions”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.5 (2014), pp. 2245–2252. DOI: [10.1021/jp4073284](https://doi.org/10.1021/jp4073284).
- [156] Jing-Tao Lü et al. “Current-Induced Forces and Hot Spots in Biased Nanojunctions”. In: *Phys. Rev. Lett.* 114.9 (2015), p. 096801. DOI: [10.1103/PhysRevLett.114.096801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.096801).
- [157] Lei Gu et al. “Current-induced enhancement of DNA bubble creation”. In: *New Journal of Physics* 18.5 (2016), p. 053032. DOI: [10.1088/1367-2630/18/5/053032](https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/5/053032).
- [158] Jing-Tao Lü et al. “Electron and phonon drag in thermoelectric transport through coherent molecular conductors”. In: *Phys. Rev. B* 93.20 (2016), p. 205404. DOI: [10.1103/PhysRevB.93.205404](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205404).

- [159] Chit Siong Lau et al. “Redox-Dependent Franck–Condon Blockade and Avalanche Transport in a Graphene–Fullerene Single-Molecule Transistor”. In: *Nano Letters* 16.1 (2016), pp. 170–176. DOI: [10.1021/acs.nanolett.5b03434](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03434).
- [160] Jonathan Brand et al. “Nonequilibrium Bond Forces in Single-Molecule Junctions”. In: *Nano Letters* 19.11 (2019), pp. 7845–7851. DOI: [10.1021/acs.nanolett.9b02845](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02845).
- [161] Christopher McCooey et al. “Curl maps in nanowires”. In: *Phys. Rev. B* 102.11 (2020), p. 115403. DOI: [10.1103/PhysRevB.102.115403](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.115403).
- [162] Daniel Dundas et al. “Current-driven atomic waterwheels”. In: *Nature Nanotechnology* 4.2 (2009), pp. 99–102. DOI: [10.1038/nnano.2008.411](https://doi.org/10.1038/nnano.2008.411).
- [163] Raúl Bustos-Marín et al. “Adiabatic Quantum Motors”. In: *Phys. Rev. Lett.* 111.6 (2013), p. 060802. DOI: [10.1103/PhysRevLett.111.060802](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.060802).
- [164] A Celestino et al. “Rotational directionality via symmetry-breaking in an electrostatic motor”. In: *New Journal of Physics* 18.6 (2016), p. 063001. DOI: [10.1088/1367-2630/18/6/063001](https://doi.org/10.1088/1367-2630/18/6/063001).
- [165] Lucas J. Fernández-Alcázar et al. “Dynamics and decoherence in nonideal Thouless quantum motors”. In: *Phys. Rev. B* 95.15 (2017), p. 155410. DOI: [10.1103/PhysRevB.95.155410](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.155410).
- [166] H. H. Lin et al. “Current-induced rotations of molecular gears”. In: *Journal of Physics Communications* 3.2 (2019), p. 025011. DOI: [10.1088/2399-6528/ab0731](https://doi.org/10.1088/2399-6528/ab0731).
- [167] María Florencia Ludovico et al. “Adiabatic response and quantum thermoelectrics for ac-driven quantum systems”. In: *Phys. Rev. B* 93.7 (2016), p. 075136. DOI: [10.1103/PhysRevB.93.075136](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.075136).
- [168] Giuliano Benenti et al. “Fundamental aspects of steady-state conversion of heat to work at the nanoscale”. In: *Physics Reports* 694 (2017). Fundamental aspects of steady-state conversion of heat to work at the nanoscale, pp. 1–124. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2017.05.008>.
- [169] Raúl A. Bustos-Marín et al. “Thermodynamics and Steady State of Quantum Motors and Pumps Far from Equilibrium”. In: *Entropy* 21.824 (2019). DOI: [10.3390/e21090824](https://doi.org/10.3390/e21090824).
- [170] Natalya A. Zimbovskaya et al. “Energy, Work, Entropy, and Heat Balance in Marcus Molecular Junctions”. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 124.13 (2020), pp. 2632–2642. DOI: [10.1021/acs.jpcc.0c00059](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00059).
- [171] Franco Chiaravalloti et al. “A rack-and-pinion device at the molecular scale”. In: *Nature Materials* 6.1 (2007), pp. 30–33. DOI: [10.1038/nmat1802](https://doi.org/10.1038/nmat1802).
- [172] Tibor Kudernac et al. “Electrically driven directional motion of a four-wheeled molecule on a metal surface”. In: *Nature* 479.7372 (2011), pp. 208–211. DOI: [10.1038/nature10587](https://doi.org/10.1038/nature10587).
- [173] Heather L. Tierney et al. “Experimental demonstration of a single-molecule electric motor”. In: *Nature Nanotechnology* 6.10 (2011), pp. 625–629. DOI: [10.1038/nnano.2011.142](https://doi.org/10.1038/nnano.2011.142).
- [174] R.M. Wald. *General Relativity*. University of Chicago Press, 1984.
- [175] María Florencia Ludovico et al. “Dynamics of energy transport and entropy production in ac-driven quantum electron systems”. In: *Phys. Rev. B* 94.3 (2016), p. 035436. DOI: [10.1103/PhysRevB.94.035436](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.035436).
- [176] P N Butcher. “Thermal and electrical transport formalism for electronic microstructures with many terminals”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 2.22 (1990), pp. 4869–4878. DOI: [10.1088/0953-8984/2/22/008](https://doi.org/10.1088/0953-8984/2/22/008).
- [177] F. Haupt et al. “Heat, molecular vibrations, and adiabatic driving in non-equilibrium transport through interacting quantum dots”. In: *physica status solidi (b)* 250.11 (2013), pp. 2315–2329. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.201349219>.
- [178] Federico D. Ribetto et al. “Role of coherence in quantum-dot-based nanomachines within the Coulomb blockade regime”. In: *Phys. Rev. B* 103.15 (2021), p. 155435. DOI: [10.1103/PhysRevB.103.155435](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.155435).
- [179] Vincent F. Kershaw et al. “Nonequilibrium Green’s function theory for nonadiabatic effects in quantum electron transport”. In: *The Journal of Chemical Physics* 147.22 (2017), p. 224109. DOI: [10.1063/1.5007071](https://doi.org/10.1063/1.5007071).
- [180] Vincent F. Kershaw et al. “Non-adiabatic effects of nuclear motion in quantum transport of electrons: A self-consistent Keldysh-Langevin study”. In: *The Journal of Chemical Physics* 153.15 (2020), p. 154101. DOI: [10.1063/5.0023275](https://doi.org/10.1063/5.0023275).
- [181] A. P. Jauho. “Introduction to the Keldysh Nonequilibrium Green Function Technique”. In: *Lect. notes* 17 (2006).
- [182] Benoit Gaury et al. “Numerical simulations of time resolved quantum electronics”. In: *Physics Reports* 534 (2014), pp. 1–37. DOI: [10.1016/j.physrep.2013.09.001](https://doi.org/10.1016/j.physrep.2013.09.001).

- [183] Thomas Kloss et al. “Tkwant: a software package for time-dependent quantum transport”. In: *New Journal of Physics* 23 (2021). DOI: [10.1088/1367-2630/abddf7](https://doi.org/10.1088/1367-2630/abddf7).
- [184] Niels Bode et al. “Current-induced forces in mesoscopic systems: A scattering-matrix approach”. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 3 (2012), pp. 144–162. DOI: [10.3762/bjnano.3.15](https://doi.org/10.3762/bjnano.3.15).
- [185] Massimiliano Esposito et al. “Nonequilibrium fluctuations, fluctuation theorems, and counting statistics in quantum systems”. In: *Rev. Mod. Phys.* 81.4 (2009), pp. 1665–1702. DOI: [10.1103/RevModPhys.81.1665](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.1665).
- [186] Supriyo Datta. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press, 2005. DOI: [10.1017/CB09781139164313.012](https://doi.org/10.1017/CB09781139164313.012).
- [187] Dominik V. Scheible et al. “Silicon nanopillars for mechanical single-electron transport”. In: *Applied Physics Letters* 84.23 (2004), pp. 4632–4634. DOI: [10.1063/1.1759371](https://doi.org/10.1063/1.1759371).
- [188] Kerson Huang. *Introduction to statistical physics*. 2nd ed. Chapman and Hall/CRC, 2009. DOI: [10.1201/9781439878132](https://doi.org/10.1201/9781439878132).
- [189] M. Büttiker et al. “Generalized many-channel conductance formula with application to small rings”. In: *Phys. Rev. B* 31.10 (1985), pp. 6207–6215. DOI: [10.1103/PhysRevB.31.6207](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.6207).
- [190] M. Büttiker. “Role of quantum coherence in series resistors”. In: *Phys. Rev. B* 33.5 (1986), pp. 3020–3026. DOI: [10.1103/PhysRevB.33.3020](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.3020).
- [191] Jorge L. D’Amato et al. “Conductance of a disordered linear chain including inelastic scattering events”. In: *Phys. Rev. B* 41.11 (1990), pp. 7411–7420. DOI: [10.1103/PhysRevB.41.7411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7411).
- [192] G. Barton et al. *Elements of Green’s Functions and Propagation: Potentials, Diffusion, and Waves*. Oxford science publications. Clarendon Press, 1989.
- [193] Richard L. Burden et al. *Numerical Analysis*. 10th ed. Cengage Learning, 2015.
- [194] Michael Spivak. *Calculus*. 4th. Cambridge University Press, 2012.
- [195] James Stewart. *Multivariable Calculus*. 9th. Cengage Learning, 2015.
- [196] N.W. Ashcroft et al. *Solid State Physics*. HRW international editions. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [197] K. Hoffman et al. *Linear Algebra*. Prentice-Hall, 1971.
- [198] Murray Gell-Mann et al. “Bound States in Quantum Field Theory”. In: *Phys. Rev.* 84.2 (1951), pp. 350–354. DOI: [10.1103/PhysRev.84.350](https://doi.org/10.1103/PhysRev.84.350).
- [199] R.D. Mattuck. *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-body Problem*. Dover Books on Physics Series. Dover Publications, 1992.
- [200] Alex Kamenev. *Field Theory of Non-Equilibrium Systems*. Cambridge University Press, 2011. DOI: [10.1017/CB09781139003667](https://doi.org/10.1017/CB09781139003667).
- [201] M. W. Wong. *Weyl Transforms*. 1st ed. Universitext. Springer New York, NY, 1998. DOI: [10.1007/b98973](https://doi.org/10.1007/b98973).
- [202] Thomas L. Curtright et al. “Quantum Mechanics in Phase Space”. In: *Asia Pacific Physics Newsletter* 01.01 (2012), pp. 37–46. DOI: [10.1142/S2251158X12000069](https://doi.org/10.1142/S2251158X12000069).