

# **UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

## **TRANSPORTE ELECTRÓNICO EN MOLÉCULAS MAGNÉTICAS**

### **Tesis**

Para Obtener el Grado de  
Maestro en Ciencias Aplicadas  
CIACYT  
Posgrado en Ciencias Aplicadas:  
Nanociencia, Nanotecnología y Energías Alternativas

**Francisco Javier Anaya García**

Asesor(es):

Dr. Gabriel González Contreras

Dr. Daniel Ignacio Salgado Blanco

San Luis Potosí, SLP., 2 de febrero de 2022

## RESUMEN

En esta tesis se llevó a cabo el estudio del transporte electrónico a través de estructuras de puntos cuánticos y moléculas magnéticas, mediante soluciones numéricas y analíticas de las ecuaciones maestras, incorporando factores como la interacción Coulombiana y la polarización en los contactos tipo fuente y drenaje unidos a las estructuras. Se encontró que, al aplicar un campo magnético transversal a este tipo de sistemas, se manifiesta un fenómeno conocido como Dark State, en un número que está directamente relacionado con el spin de las moléculas, además de que la posición en la que aparecen depende únicamente de la anisotropía y el spin de la molécula. Esto puede interpretarse como un bloqueo en la fase de Berry debido a la interferencia destructiva entre los caminos de spin. De esta manera, al ser posible manipular la interferencia de la fase de Berry mediante la modulación de campos magnéticos, es posible utilizar a este tipo de moléculas como interruptores nanométricos.

*A mis padres y a todos quienes trabajan día a día para combatir la pandemia.*

*" Research is what I'm doing when I don't know what I'm doing".*

*Werner von Braun.*

## Agradecimientos

La escritura de este trabajo significa para mí la culminación de una etapa importante en mi vida, en la cual recibí el apoyo de muchas personas e instituciones y me gustaría expresarles aquí mi gratitud.

En primer lugar, quiero agradecer a mis asesores: los Doctores Gabriel González Contreras y Daniel Salgado Blanco por su apoyo, paciencia y consejos a lo largo de los últimos años. Gracias por los cursos y lecciones extra, por las nuevas ideas y perspectivas, y sobre todo por aceptarme para trabajar en el proyecto.

Gracias a mis padres Rosa Irene García Alvarado y Martín Anaya Chávez por su apoyo incondicional desde que tomé la decisión de cambiar de ciudad, y durante todo el proceso que se extendió al último par de años. Por hacerme quien soy hoy y darme la libertad para elegir mi camino. A mi familia y en especial a mi hermano Marco Tulio Anaya García por estar siempre atentos y dispuestos a darme una mano cuando lo necesito.

Al Dr. Edgar López Luna por todas sus atenciones desde que ingresé al programa y al resto de mis profesores en CIACYT. Al Dr. Florentino López Urías por aceptar ser mi sinodal. A mis compañeros y amigos en San Luis Potosí, en especial a Adela, Grecia y Maldonado, iniciando la maestría nos prometimos que ninguno se quedaría en el camino y estamos muy cerca de cumplirlo.

A Claudia Puga por su compañía, por su amistad incondicional y por no rendirse conmigo. A Katya Cordova, quien dejó plasmada su huella en este trabajo con los bellos esquemas de su autoría. A mis amigos de siempre, a los nuevos que hice en el camino y a los que perdí. A Geovani, Plata, René, Santi, Luigi, Jasmín, Raúl, Nayetzi, Luis, Frankie, Carlos, Adrián, Abril, Roberto, Uriel, Adri, Orlando y Ray. No han sido un par de años sencillos, y su compañía siempre me ha reconfortado.

Le agradezco al Centro Nacional de Supercomputo del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica los recursos computacionales para realizar esta investigación, bajo el número TKII-2018-DSB1. Agradezco el apoyo económico a CONACYT por la beca de Maestría Núm. 1007058 que me permitió efectuar mi maestría. Agradezco el acceso al Laboratorio Nacional de Ciencia y Tecnología de Terahertz y al Laboratorio Nacional de Análisis Físicos Químicos y Biológicos de la CIACYT-UASLP, ya que gracias a ello efectúe mi proyecto de tesis.

# Contenido General

	Pag.
<b>Resumen</b> . . . . .	I
<b>Lista de figuras</b> . . . . .	VII
<b>Simbología</b> . . . . .	X
<b>1. Introducción</b> . . . . .	1
<b>2. Marco Teórico</b> . . . . .	5
2.1. Transporte Electrónico . . . . .	5
2.1.1. Dark States e Interferencia Cuántica . . . . .	6
2.2. Ecuaciones Maestras . . . . .	7
2.2.1. Ecuación de Redfield . . . . .	7
2.2.2. Ecuación de Lindblad . . . . .	10
2.3. QmeQ . . . . .	12
2.4. Puntos Cuánticos . . . . .	16
2.5. Moléculas Magnéticas . . . . .	17
<b>3. Metodología y Resultados</b> . . . . .	28
3.1. Moléculas Magnéticas . . . . .	28
3.1.1. Temperaturas Bajas . . . . .	28
3.1.2. Aproximación Perturbativa . . . . .	34
3.1.3. Desfase (Dephasing) . . . . .	38
<b>4. Conclusiones</b> . . . . .	44
<b>Bibliografía</b> . . . . .	45
<b>Apéndices</b>	
Apéndice A:. Formulación Matricial . . . . .	51
Apéndice B:. Operadores de Spin . . . . .	53

	Pag.
Apéndice C.: Matriz de Densidad . . . . .	56
Apéndice D.: Transporte Electrónico en Puntos Cuánticos . . . . .	58

## Lista de figuras

Figura	Pag.
2.1. Isla conectada a dos contactos tipo fuente y drenaje. Para que exista el transporte electrónico, debe existir un gradiente de energía entre los potenciales químicos de los contactos, representado por la barra cian, en la cual descansan los niveles de energía disponibles de la isla. . . . .	6
2.2. Un sistema descrito por la matriz de densidad $\rho_T$ , con una dinámica determinada por el Hamiltoniano $H_T$ , dividido en el subsistema de estudio y el ambiente. . . . .	8
2.3. Representación esquemática de los niveles de energía en una molécula magnética sin presencia de campo magnético. Las líneas horizontales representan los niveles de energía degenerados. . . . .	15
2.4. Representación del proceso de re-ocupación de los niveles energéticos en una molécula magnética tras aplicar un campo magnético. En a) se presentan los niveles de una molécula magnética sin presencia de perturbaciones, asemejándose a un doble pozo de potencial. En b) se aprecia el desface en los niveles debido a la presencia del campo magnético, y finalmente en c) se muestra el camino que siguen los electrones para re-ocupar los niveles energéticos tras retirar el campo magnético. . . . .	18
2.5. Esquema que muestra los niveles de energía de una molécula magnética con spin 3 y las transiciones entre ellos, siguiendo el Hamiltoniano de la ecuación 2.27. Las $\Omega$ representan las constantes que definen las transiciones entre los niveles de energía. . . . .	22
2.6. Cruce entre distintos niveles de spin para la ecuación (2.44) para una molécula magnética con spin $s = 9/2$ . . . . .	26
3.1. Representación esquemática de una molécula con spin $s=1$ unida a contactos tipo fuente y drenaje. . . . .	29
3.2. Comparativa de los resultados obtenidos haciendo uso del paquete QmeQ, frente a la solución analítica de la ecuación de Lindblad para una molécula de spin $s=1$ . Se eligieron los valores de $K = 0.06$ meV, $K_z = 1$ meV, $\mu_1 = 5\Gamma$ , $\mu_2 = 15\Gamma$ , $U_{1221} = U_{1331} = U_{2332} = 15.09\Gamma$ y $\Gamma = 0.39$ . . . . .	31

Figura	Pag.
3.3. Comparativa de los resultados obtenidos haciendo uso del paquete QmeQ, frente a la solución analítica de la ecuación de Lindblad para una molécula de spin $s=1$ en escala logarítmica. Se eligieron los valores de $K = 0.06$ meV, $K_z = 1$ meV, $\mu_1 = 5\Gamma$ , $\mu_2 = 15\Gamma$ , $U_{1221} = U_{1331} = U_{2332} = 15.09\Gamma$ y $\Gamma = 0.39$ . . . . .	32
3.4. Diferencia Relativa de los resultados obtenidos haciendo uso del paquete QmeQ y la solución analítica perturbativa respecto a la solución analítica de la ecuación de Lindblad para una molécula de spin $s=1$ . Se eligieron los valores de $K = 0.002$ , $K_z = 1$ , $\mu_1 = 5\Gamma$ , $\mu_2 = 15\Gamma$ , $U_{1221} = U_{1331} = U_{2332} = 15.09\Gamma$ y $\Gamma = 0.39$ . . . . .	33
3.5. Representación esquemática de una molécula en el régimen del bloqueo de Coulomb unida a contactos tipo fuente y drenaje en presencia de un campo magnético con componentes en dirección paralela y transversal a la anisotropía. Se puede apreciar cómo se emparejan los niveles $-s$ y $s - n$ , con $n = 1, 2, 3, \dots$ tal que $n \ll s$ . . . . .	35
3.6. Solución analítica para la ecuación maestra de Lindblad en el caso de spin $s = 2$ , $s = 5/2$ y $s = 3$ , con $K = 0.06$ meV, $K_z = 1$ meV y $\Gamma = 0.38$ . . . . .	37
3.7. Resultados obtenidos haciendo uso del paquete QmeQ para resolver la ecuación maestra de Lindblad para spines 2 (línea color rojo), $5/2$ (línea color amarillo) y 3 (línea color azul), con $K = 0.06$ meV, $K_z = 1$ meV, $\mu_1 = -13.16\Gamma$ , $\mu_2 = 13.16\Gamma$ , $U_{1221} = 26.32\Gamma$ y $\Gamma = 0.38$ . . . . .	39
3.8. Comparativa de los resultados obtenidos con las soluciones analíticas (líneas color azul) y numéricas (líneas color rojo) de la ecuación maestra de Lindblad para spines $1/2$ , 2, $5/2$ y 3, con $K = 0.06$ meV, $K_z = 1$ meV, $\mu_1 = -13.16\Gamma$ , $\mu_2 = 13.16\Gamma$ , $U_{1221} = 26.32\Gamma$ y $\Gamma = 0.38$ . . . . .	40
3.9. Diferencia relativa de los resultados obtenidos con las soluciones numéricas de la ecuación maestra de Lindblad para spines $1/2$ , 2, $5/2$ y 3 respecto a las soluciones analíticas, con $K = 0.002$ , $K_z = 1$ , $\mu_1 = -13.16\Gamma$ , $\mu_2 = 13.16\Gamma$ , $U_{1221} = 26.32\Gamma$ y $\Gamma = 0.38$ . . . . .	41
3.10. Esquema de una molécula magnética conectada a contactos tipo fuente y drenaje, bajo la influencia de un campo magnético con componentes paralela y transversal a la anisotropía, tomando en cuenta el efecto del desfase provocado por el ruido que aparece debido a la carga. . . . .	42
3.11. Comparativa en los valores de la corriente estacionaria para una molécula con spin $s = 3$ , $\Gamma = 0.38$ , $E_m = 0$ , $K = 0.06$ meV $K_z = 1$ meV, $\gamma = 0$ y $\gamma = 100$ . . . . .	43

Figura	Pag.
D.1. Representación esquemática de un sistema de tres puntos cuánticos, en el que cada uno contiene un nivel de energía. . . . .	58
D.2. Comparativa de los resultados obtenidos haciendo uso del paquete QmeQ, frente a la solución analítica para un punto cuántico triple unido a dos contactos tipo fuente y uno tipo drenaje, como el que se muestra en la Fig. D.1, donde $\Omega_{12} = \Omega_{23} = \Gamma$ . Los parámetros empleados para el sistema en QmeQ son $\mu_{fuente} = 15\Gamma$ , $\mu_{drenaje} = 5\Gamma$ , $U = 15.35\Gamma$ , $t = 0.1\Gamma$ . . . . .	61

## Simbología

$\mu_0$	Permeabilidad Magnética del Espacio Libre.
$B$	Intensidad del Campo Magnético.
$\mu$	Potencial Químico.
$H$	Hamiltoniano.
$I$	Intensidad de Corriente.
$T$	Temperatura.
$\hbar$	Constante de Planck.
$K$	Anisotropía del Medio.
$c^\dagger$	Operador de creación en las guías.
$c$	Operador de aniquilación en las guías.
$D$	Ancho de banda de las guías.
$t$	Amplitud de túnel.
$\Gamma$	Tasa de Túnel.
$d^\dagger$	Operador de creación en un orbital.
$d$	Operador de aniquilación en un orbital.

$\varepsilon$	Energía del orbital.
$\Omega$	Tasa de transición entre estados.
$\Delta E$	Separación de niveles de energía.
$U_{lkmn}$	Elemento de la matriz de Colulomb.
$\gamma$	Tasa de decoherencia.

# Capítulo 1

## Introducción

El desarrollo de dispositivos electrónicos ha alcanzado un punto en el que no es posible seguir despreciando los efectos de las interacciones cuánticas, pues las tecnologías emergentes requieren de la manipulación de propiedades eléctricas a niveles cada vez más pequeños. Por ejemplo, los últimos procesadores incluyen transistores de alrededor de 7nm [1], sin embargo, empresas como IBM y TSMC han anunciado dispositivos de hasta 2nm para los próximos meses. El transporte electrónico mediante la manipulación de impulsos electromagnéticos aplicados a moléculas magnéticas es entonces una alternativa en el desarrollo de la electrónica convencional, y tiene ya varios años en investigación [2–4]. Las moléculas magnéticas en específico, han atraído un gran interés en las últimas décadas debido al surgimiento de la magneto-electrónica, mejor conocida como spintrónica.

Una de las características más destacables de las moléculas magnéticas es que por su naturaleza nanométrica, son parte importante en el proceso de registro magnético, el cual es básico en la tecnología moderna. Este tipo de sistemas, también tiene potencial para formar qubits de 2 niveles en cómputo cuántico. Además, poseen ciertas características que pueden aprovecharse para desarrollar dispositivos de refrigeración magnética [5].

Existen diferentes enfoques para abordar el problema del transporte electrónico, tales como la renormalización numérica de grupo de estados dispersados [6] o las funciones de Green para el desequilibrio [7, 8]. En específico, uno de los caminos más empleados para estudiar este problema es mediante el estudio de las ecuaciones maestras. La línea que suele seguirse es la siguiente. Usando una *isla* (que puede representar desde una región de material semiconductor, hasta

un conglomerado de moléculas) para describir la estructura sobre la cual nos interesa conocer el comportamiento del transporte, se resuelven de manera simultánea y consistente las ecuaciones de Poisson y de Schrödinger con las condiciones frontera adecuadas, para así obtener una base de eigenfunciones electrónicas. Posteriormente se realiza el cálculo de las tasas de transición entre estos estados, utilizando la regla de oro de Fermi dentro del límite de dispersión débil teniendo en cuenta el número de guías o contactos y su rol de fuente o drenaje de electrones. Finalmente, se utiliza a las ecuaciones maestras como una expresión dinámica para describir la población de los eigenestados, iterando las ecuaciones de Poisson, de Schrödinger y maestra en bucle [9]. El flujo de corriente que atraviesa la isla se obtiene al conocer la probabilidad de ocupación de los eigenestados que cuentan con portadores de carga.

Se ha demostrado que las ecuaciones maestras por sí mismas describen de buena manera el enfoque irreversible o disipativo del equilibrio de un sistema bajo el efecto de una perturbación, siempre y cuando el estado inicial sea expresado mediante la superposición de estados del Hamiltoniano sin perturbar y los resultados que se esperan sean de naturaleza estacionaria [10]. No obstante, cuando se hace referencia a las ecuaciones maestras, al tratarse de descripciones de la evolución temporal de la matriz densidad, por lo que para obtener una solución es necesario resolver un conjunto de ecuaciones diferenciales acopladas, cuyo número depende de las dimensiones de la matriz densidad, que a su vez está relacionado con el número de niveles de energía disponibles del sistema. Si en el modelado de estructuras de este tipo agregamos además factores como la polarización de los contactos, la interacción de Coulomb o la temperatura, encontrar una solución analítica para las ecuaciones maestras se vuelve prácticamente imposible. Es por ello que se han desarrollado herramientas para aprovechar el poder de procesamiento actual con el propósito de encontrar soluciones numéricas para este tipo de problemas.

QmeQ es un paquete escrito en lenguaje Python que permite crear modelos numéricos para estudiar el transporte electrónico en puntos cuánticos conectados a contactos o guías, basándose en los paquetes de NumPy, Cython y SciPy para encontrar soluciones a las ecuaciones maestras de Pauli, Lindblad, Redfield y von Newmann (de primer y segundo orden) [11]. Este paquete incorpora además, entre otros, factores como la temperatura, el potencial químico de las guías y la

interacción Coulombiana entre los distintos niveles energéticos disponibles, con lo que es posible enriquecer el modelado de estos sistemas.

Existen ya algunos trabajos que hacen uso de esta herramienta para realizar estudio de transporte desde diferentes enfoques [12–14], demostrando la versatilidad del paquete. Como no todas las ecuaciones maestras funcionan para los mismos entornos, QmeQ abre un mar de posibilidades para explorar la física de los puntos cuánticos. No obstante, como ya se mencionó, es posible utilizar los mismos principios físicos que describen el transporte en este tipo de sistemas para modelar prácticamente cualquier grupo pequeño de átomos.

Como los puntos cuánticos generalmente son fabricados como nano-estructuras o moléculas acopladas con guías de onda, es posible aprovechar las soluciones que provee este paquete para estudiar el transporte electrónico en moléculas magnéticas. Pero para ello, primero es necesario resolver el Hamiltoniano de las moléculas y obtener sus niveles de energía. Sin embargo, las moléculas magnéticas son estructuras que se caracterizan por tener spines relativamente grandes, lo que puede aprovecharse para impulsar el desarrollo de nuevas tecnologías.

La manipulación, almacenamiento y transporte de información mediante el grado de libertad de spin de un portador de carga es el objeto de estudio de la spintrónica [15]. Con ella se busca mejorar algunas propiedades como la velocidad de procesamiento de información en señales o la eficiencia en el consumo de energía de ciertos dispositivos [16]. Incluso se ha propuesto utilizar este tipo de sistemas como elementos base en el cómputo cuántico [17].

En 2007 se demostró que la presencia de un campo magnético puede alterar la coherencia de fases que mantiene al Dark State en una estructura de puntos cuánticos, dando lugar a oscilaciones en la corriente [18]. Si se logran encontrar estas mismas oscilaciones en moléculas magnéticas y es posible manipularlas mediante la modulación de un campo magnético externo, el fenómeno tendría el potencial para ser aplicado en el diseño de transistores moleculares que lleven el desarrollo de la electrónica a un nuevo nivel.

Las propiedades de transporte en moléculas magnéticas ya han sido exploradas experimentalmente [19–22]. No obstante, no existe aún una metodología que nos permita modelar numéricamente el transporte electrónico en estructuras de este tipo tomando en cuenta factores como la temperatura o la interacción de Coulomb, por lo que se propone diseñar un algoritmo para obtener

los estados energéticos y las tasas de transición entre ellos en moléculas magnéticas, para incorporar esta información en el paquete QmeQ, y así estudiar el transporte electrónico en este tipo de sistemas con las consideraciones ya mencionadas.

## Capítulo 2

# Marco Teórico

### 2.1. Transporte Electrónico

Cuando se trabaja a una temperatura lo suficientemente baja para encontrarse en el régimen del bloqueo de Coulomb y se tiene una estructura como la que se muestra en la Figura 2.1, en la cual los estados en las guías dependen de los potenciales químicos de las mismas, la condición para que el transporte electrónico ocurra es que el número de estados disponibles en la isla que se encuentran dentro del rango de energía entre los valores de los potenciales químicos de las guías sea distinto de cero [23]. Esto quiere decir que entre los potenciales químicos de las guías fuente y drenaje debe existir un gradiente de energía para que se dé el transporte electrónico a través de la isla. En el caso de los puntos cuánticos, esta diferencia de energía en los potenciales suele manipularse mediante la aplicación de un voltaje externo. Para las moléculas magnéticas, en cambio, esta diferencia se da mediante la polarización en los spines de las guías.

En particular, cuando se tiene un punto cuántico como isla conectada a los contactos fuente y drenaje, las interacciones de Coulomb entre los electrones en el punto y en el ambiente suelen parametrizarse mediante una capacitancia  $C$ . De esta forma, cuando un electrón llega al punto cuántico, el potencial químico del mismo cambia como función de la separación en los niveles de energía  $\Delta E$  y de  $C$ . Es posible entonces, distinguir tres regímenes de temperatura [24]:

I)  $\frac{e^2}{C} \ll k_B T$  donde no es posible detectar la discretización de la carga.

II)  $\Delta E \ll k_B T \ll \frac{e^2}{C}$  donde muchos niveles son excitados debido a fluctuaciones térmicas, conocido como el régimen del bloqueo de Coulomb clásico o metálico.

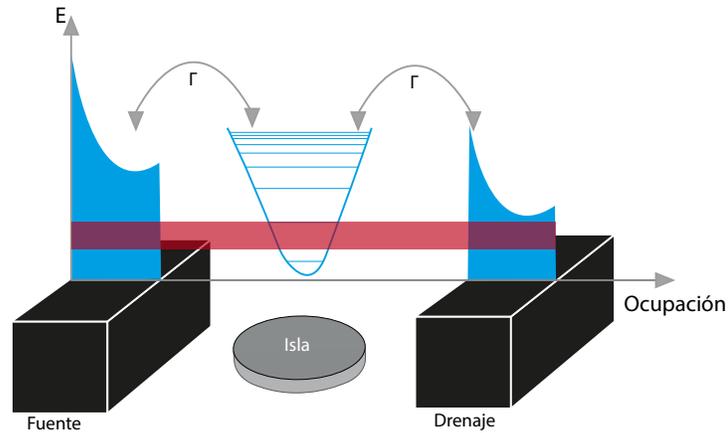


Figura 2.1: Isla conectada a dos contactos tipo fuente y drenaje. Para que exista el transporte electrónico, debe existir un gradiente de energía entre los potenciales químicos de los contactos, representado por la barra cyan, en la cual descansan los niveles de energía disponibles de la isla.

III)  $k_B T \ll \Delta E < \frac{e^2}{C}$  donde sólo unos cuantos niveles participan en el transporte, conocido como el régimen del bloqueo de Coulomb.

Los sistemas a analizar en esta tesis se encuentran el régimen de temperaturas lo suficientemente bajas para localizarse en el bloqueo de Coulomb. Para distinguir entre un pico 'cuántico' y uno 'clásico' de la conductancia en la zona del bloqueo de Coulomb se debe observar si éste disminuye con el incremento de la temperatura. Si esto sucede, se trata de un pico 'cuántico', mientras que si se mantiene constante, se trata de un pico 'clásico'. Los picos en la conductancia aparecen debido a la discretización de los niveles de energía disponibles en este tipo de sistemas [25].

### 2.1.1. Dark States e Interferencia Cuántica

La interferencia cuántica en el transporte electrónico en ocasiones puede llegar a interrumpir el paso de corriente. [26]. A este fenómeno se le conoce como Dark State, en analogía con un fenómeno óptico-cuántico en el cual no se permite hacer una transición energética entre los niveles

energéticos de un átomo o molécula, debido a que éste no puede emitir o absorber electrones como consecuencia de la superposición de las funciones de onda [27].

Se ha encontrado que la presencia de un campo magnético transversal en sistemas con spin provoca oscilaciones en la tasa de tunelamiento, que la llevan a desvanecerse para ciertos valores del campo [28]. Esto implica la posibilidad de la aparición de Dark States mediante la manipulación de un campo magnético con las características adecuadas.

Una de las aproximaciones utilizadas para estudiar las propiedades de transporte en estos sistemas es mediante las ecuaciones maestras [29], que son conjuntos de ecuaciones diferenciales que describen la evolución temporal de la matriz de densidad (ver Apéndice C) del sistema.

## 2.2. Ecuaciones Maestras

La matriz de densidad de un ensamble de sistemas sintetiza la información principal del sistema, con las poblaciones de estados y las superposiciones entre ellos. Al resolver las ecuaciones maestras se obtiene la evolución temporal de la matriz densidad, permitiendo que se conozcan valores como la intensidad de corriente estacionaria que fluye por el sistema. En este trabajo se emplearon las aproximaciones correspondientes a las ecuaciones maestras de Redfield y Lindblad, que toman en cuenta la interacción del sistema con el ambiente que lo rodea.

### 2.2.1. Ecuación de Redfield

Consideremos un sistema total definido por un subsistema viviendo en él y el ambiente que lo rodea, como se observa en la Figura 2.2. El Hamiltoniano  $H_T$  del sistema puede escribirse como:

$$\hat{H}_T = \hat{H}_S \otimes \hat{\mathbb{I}}_\epsilon + \hat{\mathbb{I}}_S \otimes \hat{H}_\epsilon + \alpha \hat{H}_I \quad (2.1)$$

donde  $\hat{H}_S$  es el Hamiltoniano del subsistema,  $\hat{H}_\epsilon$  el del ambiente,  $\otimes$  el producto tensorial,  $\hat{\mathbb{I}}_{\epsilon,S}$  los operadores identidad del ambiente y el subsistema en sus respectivos espacios de Hilbert. El parámetro  $\alpha$  es una medida de la fuerza entre la interacción del subsistema y el ambiente, dada por:

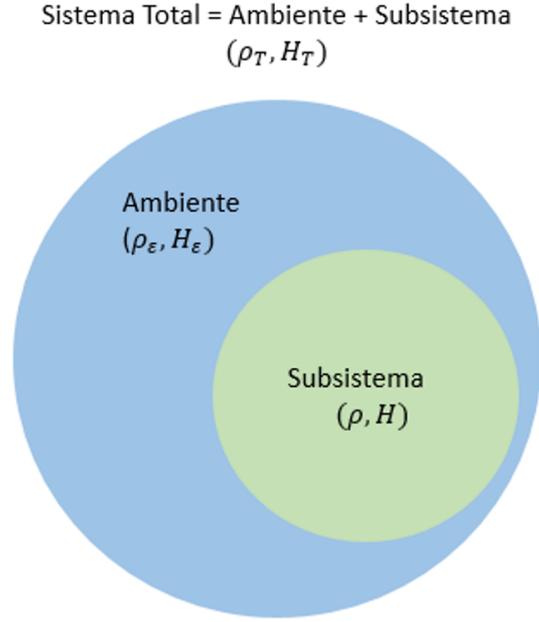


Figura 2.2: Un sistema descrito por la matriz de densidad  $\rho_T$ , con una dinámica determinada por el Hamiltoniano  $H_T$ , dividido en el subsistema de estudio y el ambiente.

$$\hat{H}_I = \sum_i \hat{S}_i \otimes \hat{\epsilon}_i \quad (2.2)$$

siendo  $\hat{S}_i$  el operador sistema-ambiente, y  $\hat{\epsilon}_i$  el operador ambiente. La evolución temporal del sistema total viene dada por la ecuación de von Neumann [30]:

$$\dot{\hat{\rho}}_T(t) = -i\alpha \left[ \hat{H}_I(t), \hat{\rho}_T(t) \right] \quad (2.3)$$

donde  $\hat{\rho}_T$  la matriz densidad (ver Apéndice C) del sistema total. Integrando de 0 a  $t$  para sustituir  $\hat{\rho}_T(t)$  en la ecuación (2.3), tenemos

$$\hat{\rho}_T(t) = \hat{\rho}_T(0) - i\alpha \int_0^t ds \left[ \hat{H}_I(s), \hat{\rho}_T(s) \right] \quad (2.4)$$

El procedimiento se repite con la expresión que resulta, para obtener:

$$\frac{d\hat{\rho}_T(t)}{dt} = -i\alpha \left[ \hat{H}_I(t), \hat{\rho}_T(0) \right] - \alpha^2 \int_0^t ds \left[ \hat{H}_I(t), \left[ \hat{H}_I(s), \hat{\rho}_T(s) \right] \right] + O(\alpha^3) \quad (2.5)$$

donde  $O(\alpha^3)$  incluye a todos los términos que contienen un  $\alpha$  de orden 3 o mayor. Si consideramos que la interacción entre el sistema y el ambiente es pequeña, este término puede despreciarse. Como nos interesa la ecuación de movimiento para  $\rho$ , se toma la traza sobre los grados de libertad del ambiente (de ahí el subíndice  $\varepsilon$ ):

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\rho}_t(t)}{dt} &= \text{Tr}_\varepsilon \left[ \frac{d\hat{\rho}_T(t)}{dt} \right] \\ &= -i\alpha \text{Tr}_\varepsilon \left[ \hat{H}_I(t), \hat{\rho}_T(0) \right] - \alpha^2 \int_0^t ds \text{Tr}_\varepsilon \left[ \hat{H}_I(t), \left[ \hat{H}_I(s), \hat{\rho}_T(s) \right] \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

Se asume que el subsistema y el ambiente no han interactuado previamente o que las interacciones entre ellos tienen un periodo de vida muy corto, es decir, que no hay correlaciones entre el subsistema y el ambiente. Matemáticamente  $\hat{\rho}_T(t) = \hat{\rho}(0) \otimes \hat{\rho}_\varepsilon(0)$ . También se supone que el estado inicial del sistema es térmico, por lo que  $\hat{\rho}_\varepsilon(0) = e^{-\hat{H}_\varepsilon/T} / \text{Tr} [e^{-\hat{H}_\varepsilon/T}]$ .

Como  $\langle \hat{\varepsilon}_i \rangle = \text{Tr} [\varepsilon_i \rho_\varepsilon(0)] = 0$  para todos los valores de  $i$  [30], utilizando la propiedad cíclica de la traza, el primer término de la ecuación (2.6) es cero, pues:

$$\text{Tr}_\varepsilon \left[ \hat{H}_I(t), \hat{\rho}_T(0) \right] = \sum_i \left( \hat{S}_i(t) \hat{\rho}(0) \text{Tr}_\varepsilon [\hat{\varepsilon}_i(t) \hat{\rho}_\varepsilon(0)] - \hat{\rho}(0) \hat{S}_i(t) \text{Tr}_\varepsilon [\hat{\rho}_\varepsilon(0) \hat{\varepsilon}_i(t)] \right) \quad (2.7)$$

De esta manera, la ecuación (2.6) se reduce a:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\alpha^2 \int_0^t ds \text{Tr}_E \left[ \hat{H}_I(t), \left[ \hat{H}_I(s), \hat{\rho}_T(t) \right] \right]. \quad (2.8)$$

Suponiendo que el subsistema y el ambiente no están correlacionados en ningún momento de la evolución temporal, además de que las escalas temporales de correlación y relajación del ambiente son mucho menores que la escala temporal del sistema, es posible asumir que el estado del ambiente siempre es térmico, y desacoplado del estado del sistema,  $\hat{\rho}_T(t) = \hat{\rho}(t) \otimes \hat{\rho}_\varepsilon(0)$ . Con esto, la ecuación para  $\dot{\hat{\rho}}$  del subsistema, se vuelve independiente del sistema y local en el tiempo. Como el kernel en la integración decae lo suficientemente rápido, es posible extender el límite superior de la integral hasta el infinito sin alterar el resultado. Al hacer el cambio de variable  $s \rightarrow t - s$  se obtiene la **ecuación maestra de Redfield**:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -\alpha^2 \int_0^\infty ds \text{Tr}_E \left[ \hat{H}_I(t), \left[ \hat{H}_I(s - t), \hat{\rho}(t) \otimes \hat{\rho}_\varepsilon(0) \right] \right]. \quad (2.9)$$

### 2.2.2. Ecuación de Lindblad

La ecuación de Lindblad es una ecuación de movimiento efectivo para un subsistema que pertenece a un sistema más complicado [11]. Es útil preferentemente cuando los efectos de coherencia entre estados son importantes, además de que el tunelamiento sea dominado por fenómenos secuenciales, es decir cuando el transporte está dominado por saltos independientes de electrones de un nivel energético a su vecino más cercano [31].

Para empezar, se hace uso de la aproximación de onda rotante a la ecuación de Redfield, mediante el espectro del superoperador  $\tilde{H}\hat{A} \equiv [\hat{H}, \hat{A}], \forall \hat{A}$  en el espacio de Hilbert del sistema [30]. Esto con el fin de asegurar la positividad del mapeo. Escribiendo los operadores sistema-ambiente en la base de los eigenvectores del superoperador, se tiene:

$$\begin{aligned}\hat{S}_i &= \sum_{\omega} \hat{S}_i(\omega) \\ [\hat{H}, \hat{S}_i(\omega)] &= -\omega \hat{S}_i(\omega) \\ [\hat{H}, \hat{S}_i^\dagger(\omega)] &= \omega \hat{S}_i^\dagger(\omega)\end{aligned}\tag{2.10}$$

con  $\omega$  los eigenvalores de  $\tilde{H}$ . Usando el esquema de Schrödinger para el término de interacción del Hamiltoniano actuando en el espacio de Hilbert del sistema ( $\hat{S}_k = e^{it\tilde{H}} \hat{S}_k e^{-it\tilde{H}}$ ), la ecuación (2.2) puede escribirse como:

$$\tilde{H}_i(t) = \sum_{k,\omega} e^{-i\omega t} \hat{S}_k(\omega) \otimes \tilde{\varepsilon}_k(t) = \sum_{k,\omega} e^{i\omega t} \hat{S}_k^\dagger(\omega) \otimes \tilde{\varepsilon}_k^\dagger(t).\tag{2.11}$$

Combinando esta expresión con la ecuación de Redfield, la propiedad de permutación de la traza y el hecho de que  $[\hat{H}_\varepsilon, \hat{\rho}_\varepsilon(0)] = 0$ , se tiene que:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \sum_{\omega,\omega',k,l} \left( e^{i(\omega'-\omega)t} \hat{\Gamma}_{k,l}(\omega) \left[ \hat{S}_l(\omega) \hat{\rho}(t), \hat{S}_k^\dagger(\omega') \right] + e^{i(\omega-\omega')t} \hat{\Gamma}_{k,l}^*(\omega') \left[ \hat{S}_l(\omega), \hat{\rho}(t) \hat{S}_k^\dagger(\omega') \right] \right)\tag{2.12}$$

donde los efectos del ambiente se han incluido dentro de los términos:

$$\hat{\Gamma}_{kl}(\omega) = \int_0^\infty ds e^{i\omega s} \text{Tr}_\varepsilon \left[ \tilde{\varepsilon}_k^\dagger(t) \tilde{\varepsilon}_l(t-s) \hat{\rho}_\varepsilon(0) \right].\tag{2.13}$$

con los operadores de ambiente escritos en la forma de interacción  $\hat{\varepsilon}_l(t) = e^{i\hat{H}_\varepsilon t} \varepsilon_l e^{-iH_\varepsilon t}$ . Debido a la dependencia temporal, los términos con  $|\omega - \omega'| \gg \alpha^2$  oscilarán mucho más rápidamente que la escala típica de evolución del sistema, y por tanto, no contribuyen a la evolución del sistema. Si además estamos en el régimen de acoplamiento débil ( $\alpha \rightarrow 0$ ) sólo se toman en cuenta las contribuciones a la dinámica de los términos resonantes con  $\omega = \omega'$ . Así

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = \sum_{\omega, k, l} \left( \hat{\Gamma}_{k,l}(\omega) \left[ \hat{S}_l(\omega) \hat{\rho}(t), \hat{S}_k^\dagger(\omega) \right] + \hat{\Gamma}_{k,l}^*(\omega) \left[ \hat{S}_l(\omega), \hat{\rho}(t), \hat{S}_k^\dagger(\omega) \right] \right) \quad (2.14)$$

Al separar los operadores  $\hat{\Gamma}_{k,l}$  en sus partes hermitiana y no-hermitiana,  $\hat{\Gamma}_{k,l} = \frac{1}{2} \hat{\gamma}_{k,l}(\omega) + i \hat{\pi}_{k,l}$ , con  $\hat{\gamma}_{k,l} \equiv \hat{\Gamma}_{k,l}(\omega) + \hat{\Gamma}_{k,l}^*(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} ds e^{i\omega s} \text{Tr} \left[ \hat{\varepsilon}_k^\dagger(s) \hat{\varepsilon}_l \hat{\rho}_\varepsilon(0) \right]$ , y  $\hat{\pi}_{k,l} \equiv -\frac{i}{2} \left( \hat{\Gamma}_{k,l}(\omega) - \hat{\Gamma}_{k,l}^*(\omega) \right)$ , la dinámica se divide en Hamiltoniana y no-Hamiltoniana, por lo que al sustituir se obtiene:

$$\dot{\hat{\rho}}(t) = -i \left[ \hat{H} + \hat{H}_{L_s}, \hat{\rho}(t) \right] + \sum_{\omega, k, l} \hat{\gamma}_{k,l}(\omega) \left( \hat{S}_l(\omega) \hat{\rho}(t) \hat{S}_k^\dagger(\omega) - \frac{1}{2} \left\{ \hat{S}_k^\dagger \hat{S}_l(\omega), \hat{\rho}(t) \right\} \right) \quad (2.15)$$

donde se define el Hamiltoniano *Lamb shift*,  $\hat{H}_{L_s} = \sum_{\omega, k, l} \hat{\pi}_{k,l}(\omega) \hat{S}_k^\dagger(\omega) \hat{S}_l(\omega)$ , con el fin de re-normalizar los niveles de energía del sistema debido a la interacción con el ambiente.

Como la matriz formada por los coeficientes  $\hat{\gamma}_{k,l}$  es positiva, es posible diagonalizarla para escribir la ecuación 2.15 en su forma diagonal. Si además se asume el caso más sencillo en el que sólo existe una frecuencia  $\omega$  de relevancia en el sistema, se llega a la **Ecuación Maestra de Lindblad**:

$$\frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = -i \left[ \hat{H} + \hat{H}_{L_s}, \hat{\rho}(t) \right] + \sum_i \left( \hat{D}_i \hat{\rho}(t) \hat{D}_i^\dagger - \frac{1}{2} \left\{ \hat{D}_i^\dagger \hat{D}_i, \hat{\rho}(t) \right\} \right) \equiv \hat{\mathcal{L}} \hat{\rho}(t) \quad (2.16)$$

donde  $\hat{\mathcal{L}}$  es la representación matricial de un superoperador en el espacio de Fock-Liouville, y los  $\hat{D}_i$  son los operadores de salto. [30].

Resolver una de las ecuaciones maestras nos lleva a conocer la matriz de densidad, la cual condensa toda la información del sistema. Es por ello que esta aproximación es muy común en estudios para conocer el flujo de corriente a través de sistemas como puntos cuánticos o pequeños

cúmulos de moléculas. Sin embargo, al tomar en cuenta factores como la interacción de Coulomb entre los puntos cuánticos, encontrar una solución analítica a estas ecuaciones se vuelve prácticamente imposible. Es por ello que una aproximación numérica parece la mejor opción para estudiar este tipo de estructuras.

La evolución constante de los equipos de cómputo ha sido clave para el perfeccionamiento de aproximaciones numéricas que involucran un mayor número de cálculos y de mayor dificultad. Python ofrece una gran variedad de paquetes (aparte de los que incluye en su librería estándar) de uso libre que han sido desarrollados por grupos de científicos alrededor del mundo para realizar cálculos numéricos que permitan resolver todo tipo de problemas. Uno de estos paquetes es el QmeQ (Quantum master equation for Quantum dot transport calculations) [11], que permite el modelado numérico del transporte electrónico a través de puntos cuánticos mediante la especificación de diversos parámetros del sistema para dar solución a las ecuaciones maestras. Debido a que prácticamente cualquier grupo pequeño de átomos que pueda conectarse a contactos de tipo fuente y drenado tiene propiedades de transporte que se pueden modelar utilizando un marco teórico similar al de los puntos cuánticos, en esta tesis se propone un modelo para extender el uso del paquete QmeQ para el cálculo numérico de corrientes que fluyen a través de una molécula magnética.

### 2.3. QmeQ

Diseñado en 2017, el paquete QmeQ tiene como objetivo modelar el transporte electrónico a través de puntos cuánticos con interacciones fuertes electrón-electrón, mediante el cálculo de corrientes estacionarias a través de la diagonalización del Hamiltoniano de la estructura y la solución numérica de las ecuaciones maestras de Pauli, Lindblad, Redfield de primer orden y von Newmann de primer y segundo orden (dependiendo de las condiciones que se estén tomando en cuenta en el modelo), tratando como perturbación al efecto túnel.

Para utilizar el paquete es necesario especificar algunos parámetros mínimos del sistema, como lo son la amplitud de túnel, los potenciales químicos y temperaturas de las guías, la interacción de Coulomb (incluida en el Hamiltoniano del punto), los niveles de energía y la tasa de interacción

entre ellos. Con ello se “construye” el sistema y es suficiente para calcular propiedades como la corriente estacionaria, el flujo de energía y de calor entre muchas otras.

El modelado en QmeQ requiere separar el Hamiltoniano en 3 contribuciones: la de los electrones en las guías, la de los electrones en los puntos cuánticos y la de los electrones haciendo túnel entre las guías y los puntos. En este trabajo se hace uso de este esquema para estudiar el transporte tanto en sistemas de puntos cuánticos como de moléculas magnéticas, por lo que se usa el término *isla* para representar el término del Hamiltoniano que corresponde a los puntos cuánticos o a la molécula magnética, dependiendo del sistema en estudio. Es indispensable dilucidar que todos los cálculos presentados en esta tesis se llevaron a cabo haciendo uso de unidades atómicas. Un ejemplo de ello es que el campo magnético siempre estará dado en unidades de 2.35052 T. El Hamiltoniano queda entonces de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{H}_{guias} + \hat{H}_{tunel} + \hat{H}_{isla}. \quad (2.17)$$

La parte que corresponde a las guías es descrita como electrones que no interactúan entre sí:

$$\hat{H}_{guias} = \sum_{\alpha k} \epsilon_{\alpha k} \hat{c}_{\alpha k}^{\dagger} \hat{c}_{\alpha k} \quad (2.18)$$

con  $\hat{c}_{\alpha k}^{\dagger}$  ( $\hat{c}_{\alpha k}$ ) el operador que crea (aniquila) un electrón en el canal de la guía  $\alpha$ , y  $k$  un número cuántico que se refiere a un continuo de energía. Las guías siguen la función de ocupación de Fermi-Dirac

$$f_{\alpha}(E) = 1 / [e^{(E-\mu_{\alpha})/T_{\alpha}} + 1]$$

con temperatura  $T_{\alpha}$  y potencial químico  $\mu_{\alpha}$ . Además, para realizar las k-sumas se considera que las guías poseen una densidad de estados constante  $\nu(E) \approx \nu(E_F) = \nu_F$  (donde  $F$  se refiere al nivel de Fermi), de manera que  $\sum_k f_k \rightarrow \int_{-D}^{+D} dE \nu(E) f(E)$ , con  $D$  el ancho de banda de las guías. Dependiendo del sistema que se tenga en consideración, el índice  $\alpha$  puede indicar una guía tipo fuente/drenaje, o el estado de spin de un electrón.

Para escribir la parte del Hamiltoniano que corresponde a los electrones haciendo túnel entre los puntos y las guías se tiene:

$$\hat{H}_{tunnel} = \sum_{\alpha k j} t_{\alpha k, j} \hat{d}_j^\dagger \hat{c}_{\alpha k} + H.C., \quad (2.19)$$

donde el operador  $\hat{d}_j^\dagger$  crea un electrón en el orbital  $j$  disponible, al mismo tiempo que el operador  $\hat{c}_{\alpha k}$  lo aniquila en el canal de la guía  $\alpha$ , es decir que el primer término indica las transiciones que van de las guías hacia los orbitales. El parámetro  $t_{\alpha k, j}$  es la amplitud de túnel entre el canal  $\alpha$  y el orbital  $j$ . Las siglas  $H.C.$  representan al hermitiano conjugado del primer término, por lo que en esta parte es donde se incluyen las transiciones que van de los orbitales a las guías.

A partir de la amplitud de túnel se define la tasa de túnel  $\Gamma$ , un parámetro fundamental en la construcción de los sistemas en QmeQ:

$$\Gamma_{\alpha k, i}(E) = 2\pi \sum_k |t_{\alpha k, i}|^2 \delta(E - \epsilon_{\alpha k}), \quad (2.20)$$

El último componente del Hamiltoniano, correspondiente a la isla, puede dividirse en dos partes.

$$\hat{H}_{isla} = \hat{H}_{single} + \hat{H}_{coulomb} \quad (2.21)$$

La primera es una matriz cuyos elementos sobre la diagonal principal contienen los distintos niveles de energía u orbitales disponibles. Las tasas de transición entre ellos se encuentran en el resto de los elementos. Se hará un mayor énfasis en este término en las siguientes secciones.

El segundo elemento es el que incluye la interacción de Coulomb entre los electrones presentes en los distintos orbitales  $n, m, k$  y  $l$ :

$$\hat{H}_{coulomb} = \sum_{m n k l} U_{m n k l} \hat{d}_n^\dagger \hat{d}_m^\dagger \hat{d}_k \hat{d}_l, \quad m < n. \quad (2.22)$$

Los elementos de la matriz de Coulomb  $U_{m n k l}$  pueden escribirse como [32]:

$$U_{m n k l} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{\varphi_m^*(\mathbf{r})\varphi_n^*(\mathbf{r}')\varphi_k(\mathbf{r}')\varphi_l(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.23)$$

con  $\varphi_m$  la parte espacial de la partícula en el estado  $m$ ,  $\epsilon_r$  la permeabilidad eléctrica relativa y  $\epsilon_0$  la del vacío.

Para definir los elementos de la matriz de Coulomb que son distintos de cero en un sistema de múltiples puntos cuánticos, existen algunas reglas para despreciar a los términos cuyas contribuciones son demasiado pequeñas. En primer lugar, se desprecian aquellos términos en los que  $m$  y  $l$  o  $k$  y  $n$  pertenecen a puntos cuánticos diferentes, al igual que los que involucran elementos en puntos cuánticos que estén más alejados que los primeros vecinos, pues su contribución es insignificante. El resto de los elementos puede separarse en contribuciones intra-punto e inter-punto. El primero hace referencia a los términos en los cuales todos los niveles  $m, n, k, l$  se encuentran en el mismo punto cuántico, mientras que el segundo incluye las interacciones entre puntos vecinos.

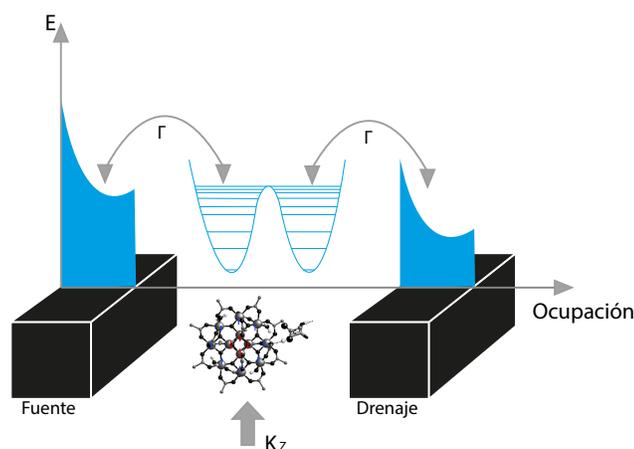


Figura 2.3: Representación esquemática de los niveles de energía en una molécula magnética sin presencia de campo magnético. Las líneas horizontales representan los niveles de energía degenerados.

Tomando en cuenta que el comportamiento del espectro energético de una molécula magnética (ver Figura 2.3) es de la forma de un doble pozo de potencial, en esta tesis los sistemas de moléculas magnéticas se modelarán como si se trataran de un punto cuántico doble en el caso de moléculas con spines semienteros (uno conteniendo todos los estados con  $m_s < 0$  y otro con los estados que cumplen con  $m_s > 0$ ), o triple para moléculas con spines enteros (donde el punto adicional contiene el estado con  $m_s = 0$ ).

Finalmente, para encontrar la corriente eléctrica que fluye a través de la guía  $\alpha$ , QmeQ realiza el cálculo para un estado estacionario:

$$I_\alpha = -i \left[ \hat{H}, \sum_k \hat{c}_{\alpha k}^\dagger \hat{c}_{\alpha k} \right] = -\frac{\partial}{\partial t} \left\langle \sum_k \hat{c}_{\alpha k}^\dagger \hat{c}_{\alpha k} \right\rangle \quad (2.24)$$

## 2.4. Puntos Cuánticos

Los puntos cuánticos son pequeñas regiones de un semiconductor del orden de 100 nm que presentan propiedades sumamente interesantes. Desde sus primeros estudios, los puntos cuánticos (también conocidos como átomos artificiales) han demostrado ser de gran utilidad en el estudio de diversos fenómenos físicos, porque básicamente cualquier grupo pequeño de átomos (como sistemas moleculares y pequeños conglomerados de átomos metálicos) que pueda conectarse a contactos de tipo fuente y drenado, tiene propiedades de transporte que se pueden modelar utilizando un marco teórico similar al de estas estructuras [24].

Cuando en el sistema que se está simulando en QmeQ, la *isla* es un número determinado de puntos cuánticos unidos a una cierta cantidad de contactos tipo fuente y drenaje, el término  $H_{single}$  del Hamiltoniano en la ecuación 2.21, se define de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{single} = \sum_j \epsilon_j \hat{d}_j^\dagger \hat{d}_j + \sum_{i \neq j} \Omega_{ij} \hat{d}_i^\dagger \hat{d}_j, \quad (2.25)$$

con  $\epsilon_j$  la energía del orbital  $j$  y  $\Omega_{ij}$  la tasa de transición entre los estados  $i$  y  $j$ . Recordando que  $\hat{d}^\dagger$  y  $\hat{d}$  son los operadores de creación y aniquilación, el primer término se interpreta como la contribución de los electrones presentes en cada uno de los niveles de energía, mientras que el segundo se refiere a las transiciones entre ellos.

La ecuación (2.25) tiene una representación matricial en la que los elementos sobre la diagonal principal representan los niveles de energía disponibles, y el resto las distintas transiciones entre niveles. Se trata de una matriz simétrica, como se observa en la ecuación (2.26).

$$\hat{H}_{single} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \Omega_{12} & \cdots & \Omega_{1n} \\ \Omega_{12} & \varepsilon_2 & \cdots & \Omega_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Omega_{1n} & \Omega_{2n} & \cdots & \varepsilon_n \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

Los cálculos para el transporte electrónico a través de puntos cuánticos que se hicieron en esta tesis, se presentan en el Apéndice D.

## 2.5. Moléculas Magnéticas

Las moléculas magnéticas o SMM's (Single-Molecule Magnets) pueden definirse como un grupo de átomos magnéticos interactuando entre ellos, cuyo comportamiento puede ser descrito mediante las interacciones de sus spines [17]. Se trata de nanopartículas magnéticas cuyos núcleos poseen spines considerablemente grandes [5]. Su nombre se debe a que bajo la influencia de un campo magnético externo, los spines pueden hacer túnel entre diferentes estados magnéticos, como consecuencia de un peculiar efecto de histéresis magnética [33].

Debido a la anisotropía, consecuencia de la estructura magneto-cristalina de la molécula, existe una barrera de energía que separa los niveles energéticos con spines opuestos [34]. Cuando no hay presencia de campo magnético, las moléculas magnéticas poseen dos direcciones opuestas de momento magnético que poseen el mismo nivel de energía. El campo magnético rompe esta simetría, lo que provoca que los niveles mínimos de energía magnética sean diferentes para cada dirección de spin, lo que lleva a los spines a tomar una orientación preferencial. No obstante, al retirar el campo magnético (si la temperatura es lo suficientemente baja), las orientaciones magnéticas de los spines se mantienen durante cierto tiempo, debido al costo energético necesario para cruzar la barrera potencial que separa los spines opuestos del sistema. Así entonces, la forma en la que ambas direcciones de momento magnético son repobladas es vía túnel (sólo entre niveles cuyas energías coincidan [5]) o por transiciones entre niveles vecinos [35]. En la Figura 2.4 se puede apreciar una representación de este fenómeno.

Si se toma una molécula magnética y se conecta a dos guías de onda que funjan como fuente y drenaje de electrones, es posible observar estructuras tipo diamantes de Coulomb [36], como

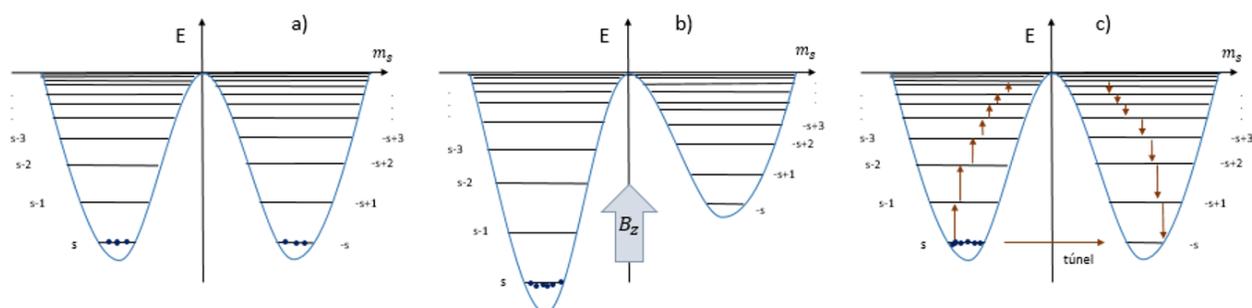


Figura 2.4: Representación del proceso de re-ocupación de los niveles energéticos en una molécula magnética tras aplicar un campo magnético. En a) se presentan los niveles de una molécula magnética sin presencia de perturbaciones, asemejándose a un doble pozo de potencial. En b) se aprecia el desdoble en los niveles debido a la presencia del campo magnético, y finalmente en c) se muestra el camino que siguen los electrones para re-ocupar los niveles energéticos tras retirar el campo magnético.

las que se manifiestan en los diagramas de estabilidad pertenecientes a experimentos de puntos cuánticos [37].

Los sistemas con spin sólo son capaces de exhibir tunelamiento cuántico si existe una degeneración entre los niveles de energía. Sin embargo, en ocasiones la tasa de tunelamiento puede desvanecerse debido a interferencias destructivas de fases de spin (o fases de Berry), y por consiguiente impedir la circulación de corriente en el sistema [38]. Si el sistema se encuentra en el régimen del bloqueo de Coulomb, el tunelamiento entre los niveles de energía más bajos es el único medio de transporte disponible para los electrones, por lo que un bloqueo de la fase de Berry eliminaría la degeneración entre estos niveles.

Con el objetivo de estudiar las propiedades de transporte de las moléculas magnéticas bajo la influencia de perturbaciones externas, como primer paso se hace uso del Hamiltoniano que describe el tunelamiento cuántico ante la presencia de un campo magnético transversal a la anisotropía de la molécula [39]:

$$\hat{\mathcal{H}} = -K_z \hat{S}_z^2 - \hat{S}_x B_x + K \left( \hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2 \right) \quad (2.27)$$

El primer elemento de esta ecuación corresponde a la anisotropía uniaxial, y surge como resultado de las interacciones órbita-spin y genera un eje magnético para el momento magnético de los nanomagnetos.

El Hamiltoniano que se obtiene tras realizar los productos matriciales con los operadores correspondientes, es una matriz de  $(2s + 1) \times (2s + 1)$  que presenta elementos distintos de cero sólo en algunas diagonales. Para apreciar esto más claramente, se calcula el valor esperado del Hamiltoniano para el caso general. Primero se reescribe la expresión 2.27 en función de los operadores de subida y bajada.

$$\hat{\mathcal{H}} = -K_z \hat{S}_z^2 - \left( \frac{\hat{S}_+ + \hat{S}_-}{2} \right) B_x + \left( \frac{\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2}{2} \right) K \quad (2.28)$$

Tomando los eigenvalores de  $\hat{S}_z$ ,  $\hat{S}_+$  y  $\hat{S}_-$  (ver Apéndice B):

$$\hat{S}_z |s m_s\rangle = \hbar m |s m_s\rangle \quad (2.29)$$

$$\hat{S}_{\pm} |s m_s\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)} |s(m_s \pm 1)\rangle \quad (2.30)$$

Así entonces, el valor esperado de  $H$  estará dado por:

$$\begin{aligned} \langle s' m'_s | \hat{H} |s m_s\rangle = & \\ & \langle s' m'_s | \{ -\hbar^2 m_s^2 K_z |s m_s\rangle \\ & - \frac{\hbar}{2} B_x \left( \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)} |s(m_s+1)\rangle + \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s-1)} |s(m_s-1)\rangle \right) \\ & + \frac{\hbar^2}{2} K \left( \sqrt{[s(s+1) - m_s(m_s+1)][s(s+1) - (m_s+1)(m_s+2)]} |s(m_s+1)\rangle \right. \\ & \left. + \sqrt{[s(s+1) - m_s(m_s-1)][s(s+1) - (m_s-1)(m_s-2)]} |s(m_s-1)\rangle \right) \} \\ & = -\hbar^2 m_s^2 K_z \delta_{s,s'} \delta_{m_s,m'_s} \\ & - \frac{\hbar}{2} B_x \left( \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s+1)} \delta_{s,s'} \delta_{m_s,m'_s+1} + \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s-1)} \delta_{s,s'} \delta_{m_s,m'_s-1} \right) \\ & + \frac{\hbar^2}{2} K \left( \sqrt{[s(s+1) - m_s(m_s+1)][s(s+1) - (m_s+1)(m_s+2)]} \delta_{s,s'} \delta_{m_s,m'_s+2} \right. \\ & \left. + \sqrt{[s(s+1) - m_s(m_s-1)][s(s+1) - (m_s-1)(m_s-2)]} \delta_{s,s'} \delta_{m_s,m'_s-2} \right) \quad (2.31) \end{aligned}$$

Por las deltas que aparecen en la ecuación (2.31), podemos intuir que el factor de la anisotropía uniaxial va a determinar los niveles energéticos disponibles en la molécula magnética, pues los elementos de la diagonal principal en el Hamiltoniano dependerán únicamente de este parámetro. Por otro lado, las deltas que multiplican a la intensidad de campo magnético en dirección transversal representan la comunicación entre los primeros vecinos, por lo que esta sólo se verá afectada al variar esta cantidad. Finalmente, las deltas que tienen como factor a la anisotropía espacial indican la tasa de comunicación entre segundos vecinos, lo que implica que esta será una magnitud característica de cada material.

De manera más gráfica se puede utilizar la representación matricial de este operador, como aparece en la ecuación (2.32) para especificar cómo se vería un sistema como el que aparece en la Figura ??.

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{pmatrix} a_1 K_z & b_1 B_x & c_1 K & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ b_1 B_x & a_2 K_z & b_2 B_x & c_2 K & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ c_1 K & b_2 B_x & a_3 K_z & b_3 B_x & \ddots & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & c_2 K & b_3 B_x & a_4 K_z & b_4 B_x & \ddots & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & \ddots & b_4 B_x & a_4 K_z & b_3 B_x & c_2 K & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & \ddots & b_3 B_x & a_3 K_z & b_2 B_x & c_1 K \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & c_2 K & b_2 B_x & a_2 K_z & b_1 B_x \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & c_1 K & b_1 B_x & a_1 K_z \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Los coeficientes  $a_i, b_i, c_i$  con  $i = 0, 1, 2, \dots, s$  para spines enteros o  $i = 0, 1, 2, \dots, s - \frac{1}{2}$  para spines semienteros, son constantes cuyo valor depende únicamente del spin de la molécula. Los elementos sobre la diagonal principal representan los niveles de energía disponibles, por lo que podemos observar la degeneración del sistema. Por ejemplo, los elementos de la diagonal que se encuentran en el primer y el último renglón, o los que se encuentran en el segundo y el penúltimo renglón de la matriz. Además, los valores de los niveles de energía dependen únicamente del spin de la molécula y de la anisotropía transversal. Las segundas diagonales están dominadas por la magnitud del campo magnético transversal presente y las terceras diagonales por la anisotropía espacial. Recordando que los elementos fuera de la diagonal principal representan las transiciones entre los distintos niveles de energía, podemos intuir que éstas ocurrirán solamente entre los niveles de energía primeros o segundos vecinos.

Como se mencionó en la sección 2.5, debido a las propiedades de su espectro de energía, las moléculas magnéticas pueden verse como si se tratara de dos pozos separados por una barrera potencial, cada uno concentrando las direcciones opuestas del spin.

Para construir un sistema en QmeQ que simule el transporte a través de una molécula magnética (o *isla*) conectada a guías tipo fuente y drenaje, basta con sustituir el Hamiltoniano de la ecuación (2.32) como  $\hat{H}_{single}$  en la ecuación (2.21). Los valores de  $K$  y  $K_z$  se pueden tomar de la literatura. Por ejemplo, en el caso de una molécula de  $Mn_{12}$ ,  $K_z = 0.548$  meV [40]. Sin embargo, como se puede ver en la ecuación 2.32, al incrementar el spin de la molécula, también lo harán el número

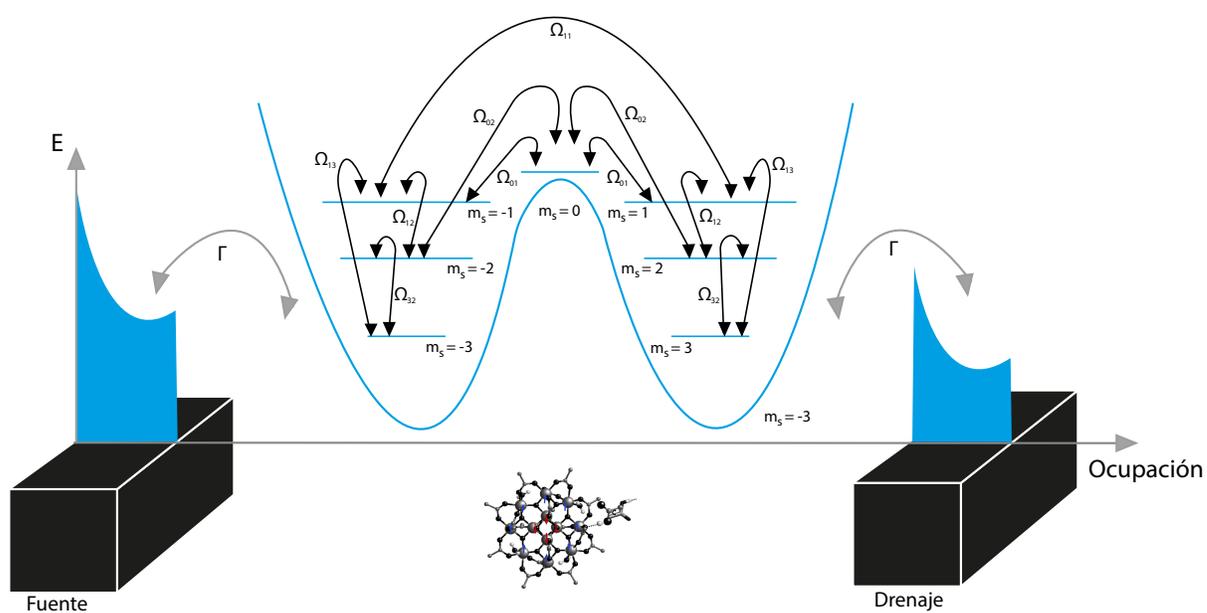


Figura 2.5: Esquema que muestra los niveles de energía de una molécula magnética con spin 3 y las transiciones entre ellos, siguiendo el Hamiltoniano de la ecuación 2.27. Las  $\Omega$  representan las constantes que definen las transiciones entre los niveles de energía.

de elementos en la matriz del Hamiltoniano, con lo cual crecerá de forma exponencial la dificultad para resolver el sistema. Es entonces necesario buscar un modelo cuya complejidad no se vea afectada por spines más grandes.

Cuando la temperatura baja hasta el punto del régimen del bloqueo de Coulomb y se aplica un campo magnético en la dirección de la anisotropía ( $B_z$ ), los niveles de energía de la molécula cambian de un lado del pozo (como se puede ver en la figura 2.4). Al conectar la molécula a contactos tipo fuente y drenaje bajo la influencia de un campo magnético, el transporte quedará definido por la separación entre estos dos niveles de energía, que son las eigenenergías más bajas bajo la transformación  $\psi_{-m_s} \rightarrow \psi_{m_s}$ . Si consideramos un enfoque en el que tanto la anisotropía uniaxial como el campo magnético son perturbaciones, la separación depende únicamente de éstos parámetros y del spin de la molécula [41]. Al tratarse de una aproximación en la que tanto  $\tilde{B}_x$  como  $\tilde{K}$  son perturbaciones simultáneas, ambas comparten un coeficiente:

$$\tilde{B}_x = \lambda B_x \quad (2.33)$$

$$\tilde{K} = \lambda K \quad (2.34)$$

Tomando un Hamiltoniano que nos permita describir la fase de Berry del tunelamiento cuántico en moléculas magnéticas en unidades atómicas[42]:

$$\hat{\mathcal{H}} = -K_z \hat{S}_{q,z}^2 - \left( B_z \hat{S}_{q,z} + \tilde{B}_x \hat{S}_{q,x} \right) + \tilde{K} (\hat{S}_{q,x}^2 - \hat{S}_{q,y}^2) + J_{\parallel} \hat{S}_{q,z} (n_{\uparrow} - n_{\downarrow}) + J_{\perp} (\hat{S}_q^+ \hat{d}_{\downarrow}^{\dagger} \hat{d}_{\uparrow} + \hat{S}_q^- \hat{d}_{\uparrow}^{\dagger} \hat{d}_{\downarrow}), \quad (2.35)$$

donde  $\hat{S}_{q,x}$ ,  $\hat{S}_{q,y}$  y  $\hat{S}_{q,z}$  son los operadores de spin de la molécula cargada eléctricamente con un electrón ( $q = 1$ ) o descargados ( $q = 0$ ),  $n_{\sigma} = \hat{d}_{\sigma}^{\dagger} \hat{d}_{\sigma}$  es el operador de número de electrones, con  $\sigma$  el spin del electrón;  $\hat{S}_q^{\pm} = \hat{S}_{q,x} \pm i \hat{S}_{q,y}$  son los operadores de cambio del spin de la molécula, y  $J_{\parallel}$  y  $J_{\perp}$  son las interacciones de intercambio longitudinal y transversal.

Se considera que el acoplamiento de intercambio entre el electrón y la molécula es altamente anisótropo, de forma que no existe cambio de spin entre el electrón y la molécula. Esto implica que  $J_{\perp} = 0$  [15]. Si se asume que la molécula está unida a contactos que cuentan con el spin

polarizado, y el sistema además se encuentra en el régimen de Bloqueo de Coulomb fuerte, en el cual existe a lo mucho un electrón en exceso en la molécula, es posible reescribir el Hamiltoniano como:

$$\hat{\mathcal{H}} = -K_z \hat{S}_{q,z}^2 - \left( B_z \hat{S}_{q,z} + \tilde{B}_x \hat{S}_{q,x} \right) + \tilde{K} (\hat{S}_{q,x}^2 - \hat{S}_{q,y}^2) + J_{\parallel} \hat{S}_{1,z} |1\rangle \langle 1| \otimes (|\uparrow\rangle \langle \uparrow| - |\downarrow\rangle \langle \downarrow|) \quad (2.36)$$

donde  $\{|0\rangle, |1\rangle\}$  representan los estados sin carga y con carga de la molécula respectivamente, y  $\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$  los del spin del electrón. Recordando que al ser una aproximación doblemente perturbativa,  $\tilde{B}_x$  y  $\tilde{K}$  son pequeños, por lo que es posible reescribir la ecuación (2.35) como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \delta\hat{\mathcal{H}} \quad (2.37)$$

donde la parte "no-perturbada" del Hamiltoniano está dada por:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = -K_z \hat{S}_{q,z}^2 - B_z \hat{S}_{q,z} + J_{\parallel} \hat{S}_{1,z} |1\rangle \langle 1| \otimes (|\uparrow\rangle \langle \uparrow| - |\downarrow\rangle \langle \downarrow|) \quad (2.38)$$

mientras que la perturbación  $\delta\hat{\mathcal{H}}$  está dada por:

$$\delta\hat{\mathcal{H}} = -B_x \hat{S}_{q,x} + K (\hat{S}_{q,x}^2 - \hat{S}_{q,y}^2) \quad (2.39)$$

Cuando la molécula está cargada  $q = 1$ , las energías de  $\hat{\mathcal{H}}_0$  son una función de  $S_{1,z} = m_1$ , de forma que

$$E_{m_1, \sigma}^{(0)} = -K_z m_1^2 - B_z m_1 + J_{\parallel} m_1 (\delta_{\sigma, \uparrow} - \delta_{\sigma, \downarrow}) \quad (2.40)$$

Debido a que los contactos fuente y drenaje están polarizados con spines opuestos, es posible asumir sin pérdida de generalidad que los electrones que salten de la guía hacia la molécula tendrán un spin positivo  $\sigma = \uparrow$ , por lo que es posible ajustar el campo magnético longitudinal  $B_z$  de manera que exista un tunelamiento de resonancia entre las dos proyecciones distintas de spin  $m_1 > 0$  y  $m'_1 < 0$ , respectivamente. Así, la degeneración entre  $m_1$  y  $m'_1$  ocurrirá si

$$E_{m_1, \uparrow}^{(0)} - E_{m'_1, \downarrow}^{(0)} = 0 \quad (2.41)$$

Con esta condición, la degeneración debido a la presencia del campo magnético longitudinal ocurrirá cuando

$$B_z = -K_z(m_1 + m'_1) + J_{\parallel} \left( \frac{m_1 - |m'_1|}{m_1 + |m'_1|} \right) \quad (2.42)$$

Debido a la presencia del campo magnético en  $z$ ,  $m_1 = s - n$  y  $m'_1 = -s$ , con  $n = 1, 2, 3, \dots$  pequeño, y, recordando que al estar lidiando con moléculas magnéticas  $2s \gg n$ , es posible definir una  $K_z^{(eff)} = K_z \left( 1 - \frac{J_{\parallel}}{2sK_z} \right)$  de forma que

$$\frac{B_z}{K_z^{(eff)}} = n \quad (2.43)$$

Es posible entonces, escribir la ecuación (2.40) como

$$E_{m_1, \sigma}^{(0)} = -K_z m_1^2 - m_1 B_z + \frac{J_{\parallel} n}{2s} \quad (2.44)$$

Para un spin fijo se obtiene una serie de líneas rectas al graficar  $B_z$  contra  $E$ , como puede observarse en la Figura 2.6, donde la degeneración de los niveles de energía provocada por la presencia del campo magnético en dirección paralela a la anisotropía se da en las intersecciones entre las líneas. En otras palabras, es posible predecir el campo magnético para el que se van a alinear dos niveles de spin diferentes.

De esta manera, cuando se satisface la condición de la ecuación (2.42), el Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  es una matriz diagonal dada por:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \begin{matrix} & |s_1, m_1\rangle|1\rangle|\uparrow\rangle & |s_1, m_1\rangle|1\rangle|\downarrow\rangle \\ \langle s_1, m_1|\langle 1|\langle \uparrow| & \left( \begin{array}{cc} E_{m_1, \uparrow}^{(0)} & 0 \\ 0 & E_{m_1, \downarrow}^{(0)} \end{array} \right) & \\ \langle s_1, m_1|\langle 1|\langle \downarrow| & & \end{matrix} \quad (2.45)$$

Es posible retirar la degeneración en el Hamiltoniano de la ecuación (2.45) usando la perturbación  $\delta\hat{\mathcal{H}}$ , la cual no conmuta con  $\hat{S}_{1,z}$ . La separación de los niveles de energía inducida por el tunelamiento cuántico del spin puede obtenerse al aplicar la teoría de perturbaciones al Hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}_0$ , dado por [39, 41]

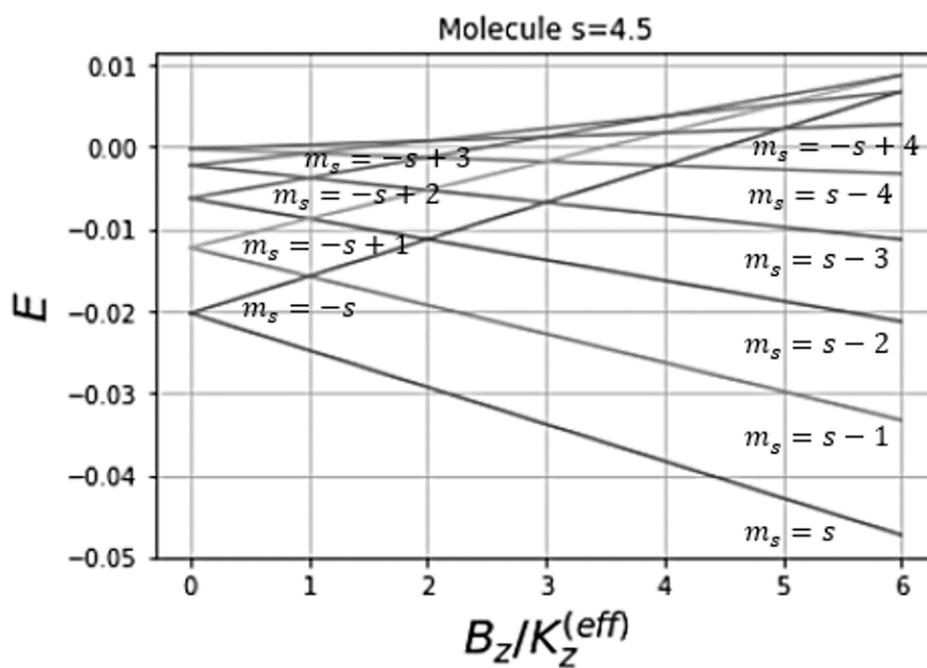


Figura 2.6: Cruce entre distintos niveles de spin para la ecuación (2.44) para una molécula magnética con spin  $s = 9/2$ .

$$\Delta E = \frac{4s}{2^{2s}(2s-1)!K_z^{2s-1}} \prod_{n=1}^{2s} (B_x - (2s+1-2n)B_a), \quad (2.46)$$

$$B_a = \sqrt{2KK_z} \quad (2.47)$$

con  $s$  el estado base de spin de la molécula. De la ecuación 2.46 se obtiene que la separación entre los niveles de energía es cero cuando  $B_x^{(n)} = (2s+1-2n)B_a$ , para  $n = 1, 2, \dots, 2s$ . Este fenómeno se debe a que para ciertos valores del campo magnético, se genera interferencia destructiva entre los diferentes caminos de túnel del spin. De esta manera, se obtiene un Hamiltoniano efectivo de dos niveles para el sistema, dado por

$$\hat{\mathcal{H}} = \begin{array}{c} |s_1, m_1\rangle|1\rangle|\uparrow\rangle \quad |s_1, m_1\rangle|1\rangle|\downarrow\rangle \\ \langle s_1, m_1| \langle 1| \langle \uparrow| \quad \left( \begin{array}{cc} E_{m_1, \uparrow}^{(0)} & \Delta E \\ \Delta E & E_{m_1, \downarrow}^{(0)} \end{array} \right) \\ \langle s_1, m_1| \langle 1| \langle \downarrow| \end{array} \quad (2.48)$$

Para complementar el modelo con el desfase producido por el ruido que provoca la carga basta con modificar levemente los operadores de salto  $D_i^\gamma$  de la ecuación de Lindblad (ecuación (2.16)) [18]:

$$D_i^\gamma = \sqrt{\gamma} |i\rangle \langle i| \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.49)$$

con  $\gamma$  la tasa de decoherencia, que, por simplicidad, se considera la misma para cada pozo de potencial, nivel energético o punto cuántico, según sea el caso.

## Capítulo 3

# Metodología y Resultados

### 3.1. Moléculas Magnéticas

Para pasar del modelado numérico de transporte en puntos cuánticos al de transporte en moléculas magnéticas, es necesario adaptar el Hamiltoniano utilizado para describir el sistema. En esta sección se presentan dos aproximaciones para realizar el estudio del transporte en este tipo de sistemas. El primer acercamiento aborda el modelado de moléculas magnéticas a bajas temperaturas unidas a contactos tipo fuente y drenado, contrastando las soluciones numéricas con las analíticas. Sin embargo, el tiempo de cómputo necesario para calcular las corrientes estacionarias que fluyen a través de estos sistemas crece exponencialmente al incrementar el spin de la molécula, por lo que esta aproximación sólo aborda spines pequeños. En la segunda parte se presenta un estudio del transporte electrónico en moléculas magnéticas con spines grandes en el de temperatura del bloqueo de Coulomb, con una aproximación perturbativa del campo magnético y la anisotropía uniaxial del material bajo análisis.

#### 3.1.1. Temperaturas Bajas

Como primer caso de análisis, se toma una molécula con spin  $s = 1$ , que tiene 3 niveles de energía disponibles y que se encuentra conectada a un contacto tipo fuente y a otro tipo drenaje, como se puede apreciar en la figura 3.1. Tomando el Hamiltoniano de la ecuación 2.32 y aplicándolo a este sistema, se tiene:

$$H = \begin{pmatrix} -K_z & -\frac{B_x}{\sqrt{2}} & K \\ -\frac{B_x}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{B_x}{\sqrt{2}} \\ K & -\frac{B_x}{\sqrt{2}} & -K_z \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

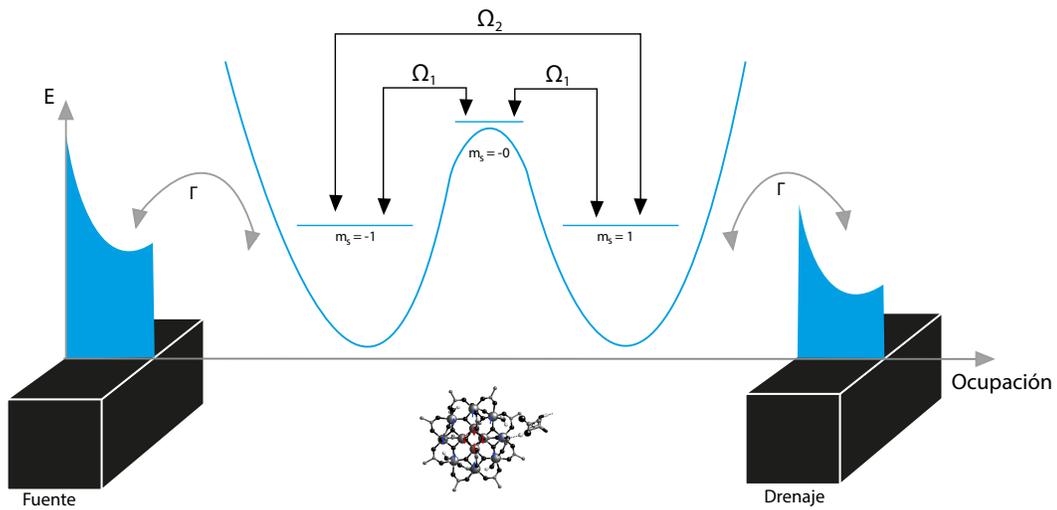


Figura 3.1: Representación esquemática de una molécula con spin  $s=1$  unida a contactos tipo fuente y drenaje.

Para resolver la ecuación analítica de Lindblad de forma analítica, se toma el Hamiltoniano de la ecuación (3.1) y se le agrega un renglón y una columna para que sus dimensiones coincidan con las de la matriz de densidad (ver Apéndice C):

$$H = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -K_z & -\frac{B_x}{\sqrt{2}} & K \\ 0 & -\frac{B_x}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{B_x}{\sqrt{2}} \\ 0 & K & -\frac{B_x}{\sqrt{2}} & -K_z \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Al estar el sistema unido a un contacto fuente y a otro drenaje, los operadores de salto  $D_1$  que va del contacto fuente al nivel  $m_s = -1$ , y  $D_2$  que val del nivel  $m_s = 1$  al contacto drenaje, se definen de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} D_1 &= \sqrt{\Gamma_1} |1\rangle \langle 0|, \\ D_2 &= \sqrt{\Gamma_2} |0\rangle \langle 3| \end{aligned} \quad (3.3)$$

con  $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma$ . La ecuación maestra de Lindblad para este sistema se escribe entonces como:

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H, \rho] + D_1\rho D_1^\dagger + D_2\rho D_2^\dagger - \frac{1}{2} \left[ D_1^\dagger D_1 \rho D_2^\dagger D_2 \rho \right] - \frac{1}{2} \left[ \rho D_1^\dagger D_1 + \rho D_2^\dagger D_2 \right] = \mathcal{L}\rho. \quad (3.4)$$

Resolviendo la ecuación de Lindblad se obtiene una expresión para la corriente estacionaria que fluye a través de la molécula:

$$\langle I \rangle = \frac{\Gamma \left[ \frac{B_x^2}{2} - K(K + K_z) \right]^2}{B_x^2 \left[ \frac{\Gamma^3}{4} + 2K^2 - 4\Gamma K(K + K_z) \right] + \Gamma \left[ \frac{\Gamma}{2} \left( K^2 + KK_z + \frac{K_z^2}{2} \right) + 4K^2(K + K_z)^2 \right]} \quad (3.5)$$

En la ecuación (3.5) claramente se nota que deben aparecer dos Dark States, cuando el campo toma los valores  $B_x = \pm\sqrt{2K(K + K_z)}$ , lo cual era de esperarse, pues en el Hamiltoniano (ecuación (3.1)), las interacciones entre los niveles de energía primeros y segundos vecinos (que son las principales responsables del transporte) están determinados únicamente por el campo magnético y la anisotropía de la molécula. Para el modelado numérico se eligen las ecuaciones maestras de Redfield y de Lindblad. El sistema se *construyó* en QmeQ haciendo uso de los siguientes parámetros:  $K = 0.06$  meV,  $K_z = 1$  meV,  $\mu_1 = 5\Gamma$ ,  $\mu_2 = 15\Gamma$ ,  $U_{1221} = U_{1331} = U_{2332} = 15.09\Gamma$  y  $\Gamma = 1$ . Para definir el  $H_{single}$  se toma la ecuación (3.1).

En la Figura 3.2 se puede apreciar la comparativa entre las aproximaciones numéricas perturbativas y las soluciones analíticas en la escala lineal, mientras que en la Figura 3.3 se muestran los resultados en escala logarítmica. El Dark State aparece en la posición que se predijo teóricamente

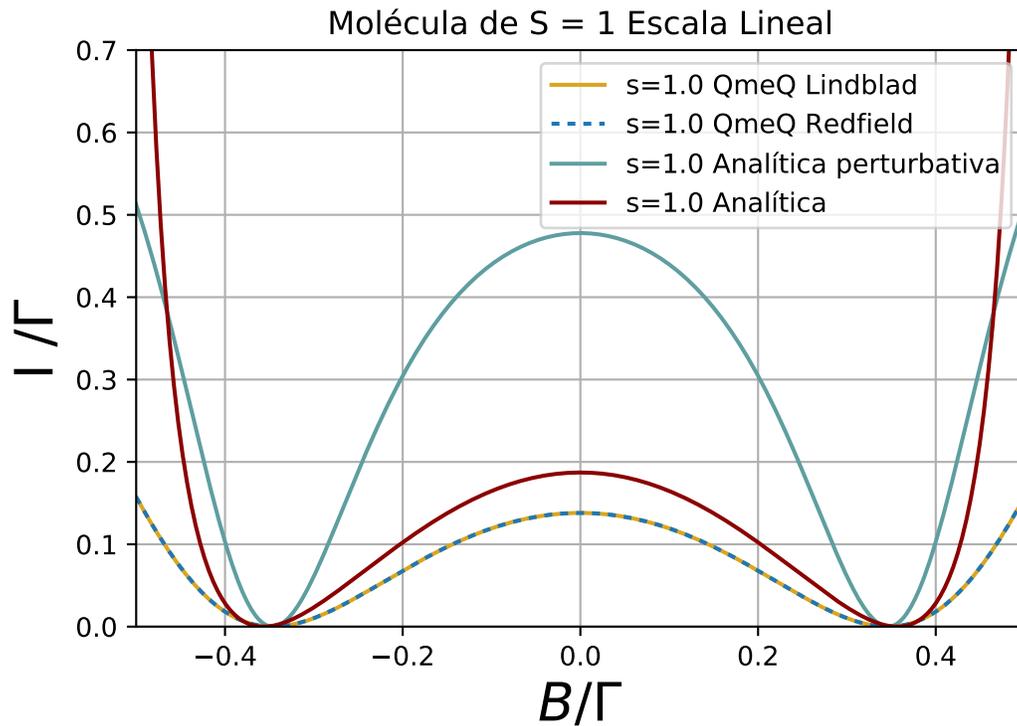


Figura 3.2: Comparativa de los resultados obtenidos haciendo uso del paquete QmeQ, frente a la solución analítica de la ecuación de Lindblad para una molécula de spin  $s=1$ . Se eligieron los valores de  $K = 0.06$  meV,  $K_z = 1$  meV,  $\mu_1 = 5\Gamma$ ,  $\mu_2 = 15\Gamma$ ,  $U_{1221} = U_{1331} = U_{2332} = 15.09\Gamma$  y  $\Gamma = 0.39$ .

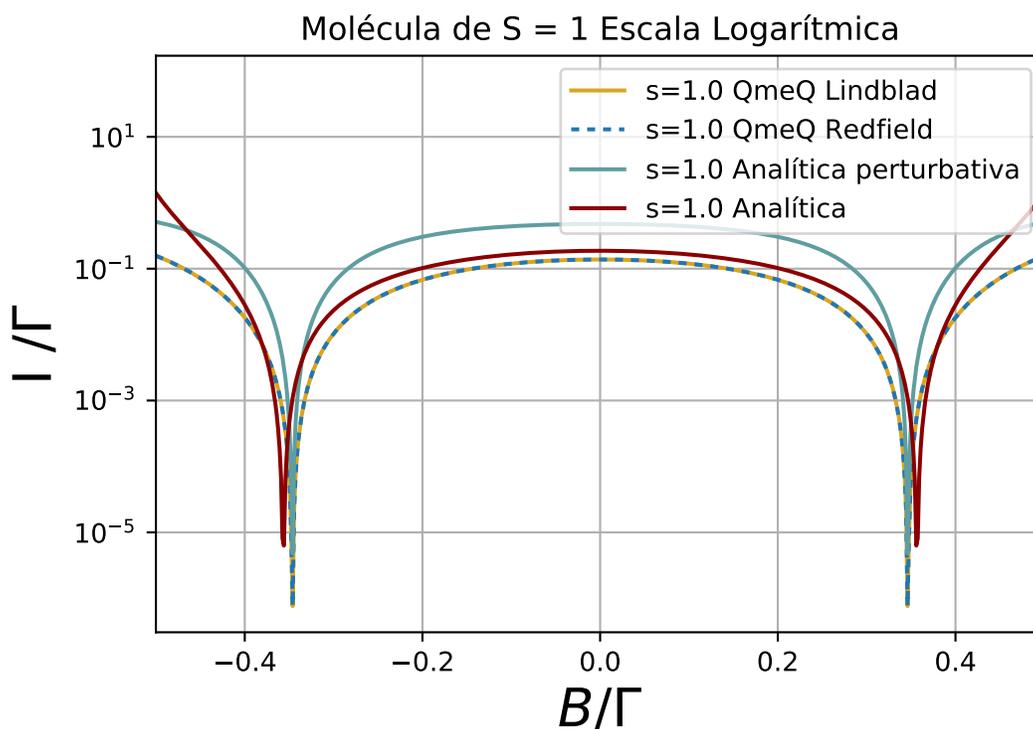


Figura 3.3: Comparativa de los resultados obtenidos haciendo uso del paquete QmeQ, frente a la solución analítica de la ecuación de Lindblad para una molécula de spin  $s=1$  en escala logarítmica. Se eligieron los valores de  $K = 0.06$  meV,  $K_z = 1$  meV,  $\mu_1 = 5\Gamma$ ,  $\mu_2 = 15\Gamma$ ,  $U_{1221} = U_{1331} = U_{2332} = 15.09\Gamma$  y  $\Gamma = 0.39$ .

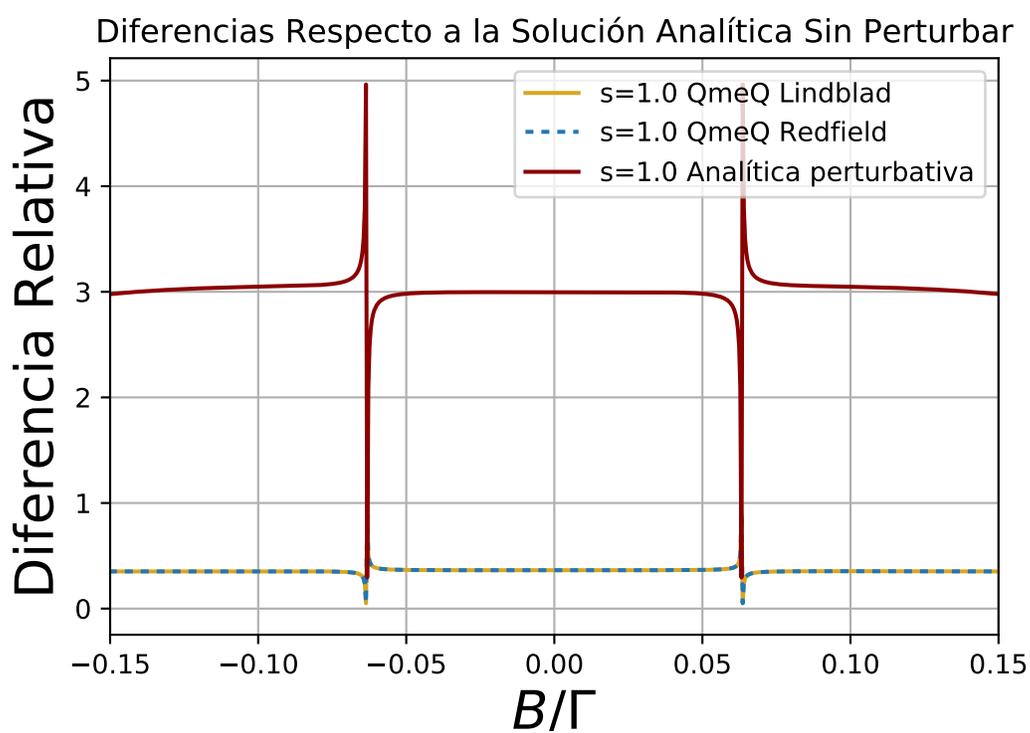


Figura 3.4: Diferencia Relativa de los resultados obtenidos haciendo uso del paquete QmeQ y la solución analítica perturbativa respecto a la solución analítica de la ecuación de Lindblad para una molécula de spin  $s=1$ . Se eligieron los valores de  $K = 0.002$ ,  $K_z = 1$ ,  $\mu_1 = 5\Gamma$ ,  $\mu_2 = 15\Gamma$ ,  $U_{1221} = U_{1331} = U_{2332} = 15.09\Gamma$  y  $\Gamma = 0.39$ .

en todos los casos. Se observa además en la Figura 3.4 que la aproximación perturbativa que se llevó a cabo en QmeQ se aproxima más a la solución analítica del caso sin perturbar que la solución analítica del enfoque perturbativo. Esto puede adjudicarse a los factores que se toman en cuenta en el paquete de Python que la solución analítica no suele incluir, como la interacción de Coulomb, y la polarización en los contactos. Sin embargo, es claro que todas las soluciones tienen la misma forma, pues las diferencias relativas entre ellas son casi constantes, excepto en los puntos donde se localizan los Dark States (cuando la corriente tiende a cero), debido al error numérico asociado a dividir entre valores muy pequeños (que es un paso necesario al estar calculando el la diferencia relativa).

No obstante, al incrementar el spin de la molécula, las dimensiones del Hamiltoniano también crecen, lo cual eleva el tiempo de cálculo de forma exponencial. Las moléculas magnéticas se caracterizan por tener spines grandes, por lo que un modelo como este requiere de procesadores muy poderosos y tiempos de cálculos demasiado grandes. Es por ello que se recurre a la aproximación perturbativa a temperaturas en el régimen del bloqueo de Coulomb, como el Hamiltoniano del modelo que se propone en la ecuación (2.45).

### 3.1.2. Aproximación Perturbativa

Aplicando un campo magnético paralelo a la dirección de la anisotropía a un sistema que se encuentra en el régimen del bloqueo de Coulomb, los únicos niveles disponibles para el transporte son los de menor energía que se emparejan debido a la presencia del campo, es decir  $m_{-s} = -s$  y  $m_{s-1} = s - 1$ . Una molécula magnética a bajas temperaturas conectada a un contacto tipo fuente y a otro drenaje, como el que se muestra en la Figura 3.5, sólo presentará transporte vía túnel cuando exista una separación entre los niveles de energía.

Para resolver analíticamente la ecuación de Lindblad, al Hamiltoniano de la ecuación (2.48) se le debe agregar un renglón y una columna, de manera que sus dimensiones coincidan con la matriz de densidad del sistema (ver Apéndice C):

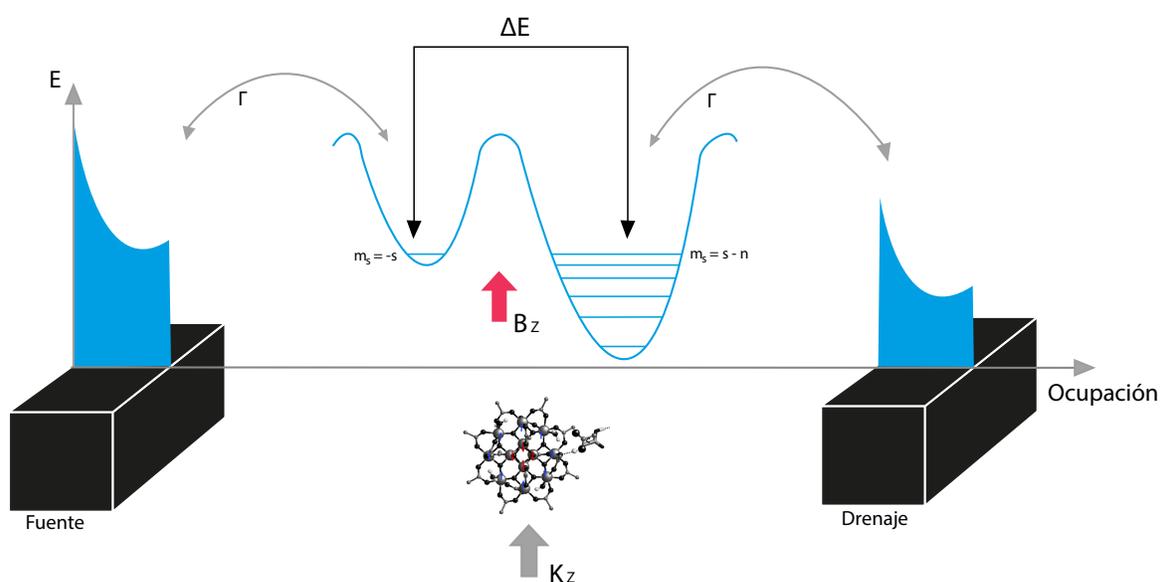


Figura 3.5: Representación esquemática de una molécula en el régimen del bloqueo de Coulomb unida a contactos tipo fuente y drenaje en presencia de un campo magnético con componentes en dirección paralela y trasversal a la anisotropía. Se puede apreciar cómo se emparejan los niveles  $-s$  y  $s - n$ , con  $n = 1, 2, 3, \dots$  tal que  $n \ll s$

$$H = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & E_{m_{-s}} & \Delta E \\ 0 & \Delta E & E_{m_{s-n}} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

Por su parte, los operadores de Lindblad  $D_1$  que va del contacto fuente al nivel  $m_{-s} = -s$ , y  $D_2$  que va del contacto drenaje al nivel  $m_{s-1} = s - 1$ , se definen como:

$$\begin{aligned} D_1 &= \sqrt{\Gamma_1} |1\rangle \langle 0|, \\ D_2 &= \sqrt{\Gamma_2} |0\rangle \langle 2|. \end{aligned} \quad (3.7)$$

La ecuación de Lindblad para el sistema, tiene la misma forma que la ecuación (3.4), pero con Hamiltoniano y operadores de salto diferentes. Para encontrar la corriente estacionaria que fluye a través de la molécula, se resuelve la ecuación diferencial (3.4) con la matriz de densidad correspondiente al nuevo sistema, y los operadores de salto definidos en la ecuación (3.7). La expresión que se obtiene es la siguiente:

$$\langle I \rangle = \frac{4\Delta E^2}{\Gamma^2 + 12\Delta E^2} \quad (3.8)$$

De esta expresión es claro que no existirá paso de corriente cuando  $\Delta E = 0$ . Recordando que  $\Delta E$  está dado por la ecuación (2.46), la intensidad de corriente debería disminuir al incrementar el spin, debido a los factores extra que aparecerían en el productorio incluido en la separación de los niveles de energía. Las soluciones para moléculas con spines diferentes y es función del spin y la anisotropía de la molécula se pueden apreciar en la Figura 3.6. Se tomaron los valores de  $K = 0.06$  meV,  $K_z = 1$  meV, y  $\Gamma = 0.38$ .

Como la teoría lo predice, el número de Dark States se incrementa con el spin, y sus posiciones están determinadas por los puntos en los que el campo magnético toma los valores  $B = (2s + 1 - 2n)B_a$ , con  $n = 1, \dots, 2s$ ; cuando el spin interfiere destructivamente consigo mismo, suprimiendo el paso de la corriente. También se aprecia el decremento en la intensidad del flujo de corriente al incrementar el spin de la molécula.

Para construir el sistema en QmeQ, se toma como  $H_{single}$  al Hamiltoniano de la ecuación (2.48). Los parámetros empleados para el estudio de las moléculas son:  $K = 0.06$  meV,  $K_z = 1$  meV,

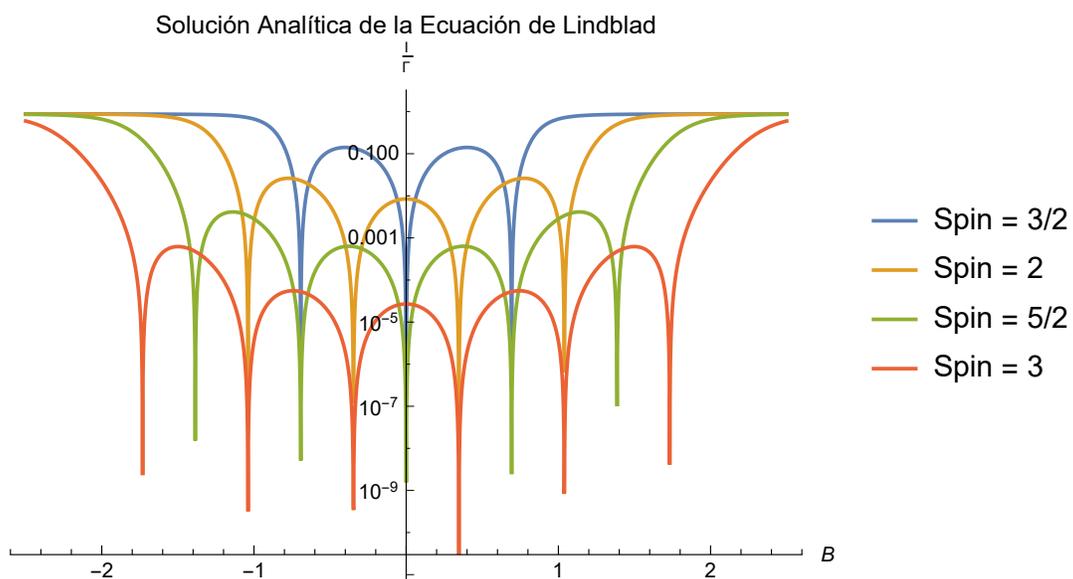


Figura 3.6: Solución analítica para la ecuación maestra de Lindblad en el caso de spin  $s = 2$ ,  $s = 5/2$  y  $s = 3$ , con  $K = 0.06$  meV,  $K_z = 1$  meV y  $\Gamma = 0.38$

$\mu_1 = -13.16\Gamma$ ,  $\mu_2 = 13.16\Gamma$ ,  $U_{1221} = 26.32\Gamma$  y  $\Gamma = 0.38$ , para moléculas con spines de 2, 5/2 y 3. En la Figura 3.7 puede observarse que la posición y el número de los Dark States se mantiene con las mismas especificaciones que en el caso de la solución analítica. La pequeña diferencia en la altura de las curvas puede atribuirse a la inclusión de la interacción de Coulomb en los cálculos, en adición a el error numérico intrínseco en los cálculos de este tipo y otros factores que no se toman en cuenta en la solución analítica, como lo son la polarización de los contactos tipo fuente y drenaje.

Para tener una mejor referencia en cuanto a las diferencias que surgen al usar el método analítico y el numérico desde el enfoque doblemente perturbativo, en la Figura 3.8 se aprecia la comparación de los resultados obtenidos para los 4 casos analizados. En la Figura 3.9, en cambio, se muestra la diferencia relativa entre las soluciones analíticas y numéricas. En general la diferencia se mantiene constante, salvo en los puntos donde se encuentran los Dark States (al igual que en el caso de la molécula con spin 1). Esto se debe a que el valor que alcanza la corriente en estos puntos es tan pequeño y cercano a cero, que al calcular la diferencia relativa (específicamente, al dividir por el valor de la corriente), el resultado numérico crece drásticamente. No obstante, como se puede ver en las gráficas de la Figura (3.8) los Dark States coinciden en todos los casos, en posición y número.

### 3.1.3. Desfase (Dephasing)

Finalmente, para estudiar el efecto del desfase provocado por el ruido que aparece debido a la carga en este modelo, basta con introducir los operadores de salto de la ecuación (2.49) en la ecuación de Lindblad (ecuación (2.16)), obteniendo lo siguiente:

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H, \rho] + D_1^\gamma \rho D_1^{\gamma\dagger} + D_2^\gamma \rho D_2^{\gamma\dagger} - \frac{1}{2} \left[ D_1^{\gamma\dagger} D_1^\gamma \rho D_2^{\gamma\dagger} D_2^\gamma \right] - \frac{1}{2} \left[ \rho D_1^{\gamma\dagger} D_1^\gamma + \rho D_2^{\gamma\dagger} D_2^\gamma \right] = \mathcal{L}^\gamma \rho. \quad (3.9)$$

En este caso particularmente, sólo se obtuvo una solución analítica a la ecuación de Lindblad para el caso general. En la Figura 3.11 se muestra la comparativa en los valores de la corriente estacionaria para una molécula con spin  $s = 3$ ,  $\Gamma = 0.38$ ,  $E_m = 0$  y  $K = 0.06\text{meV}$ ,  $K_z = 1\text{ meV}$  para distintos valores de la tasa de decoherencia  $\gamma$ .

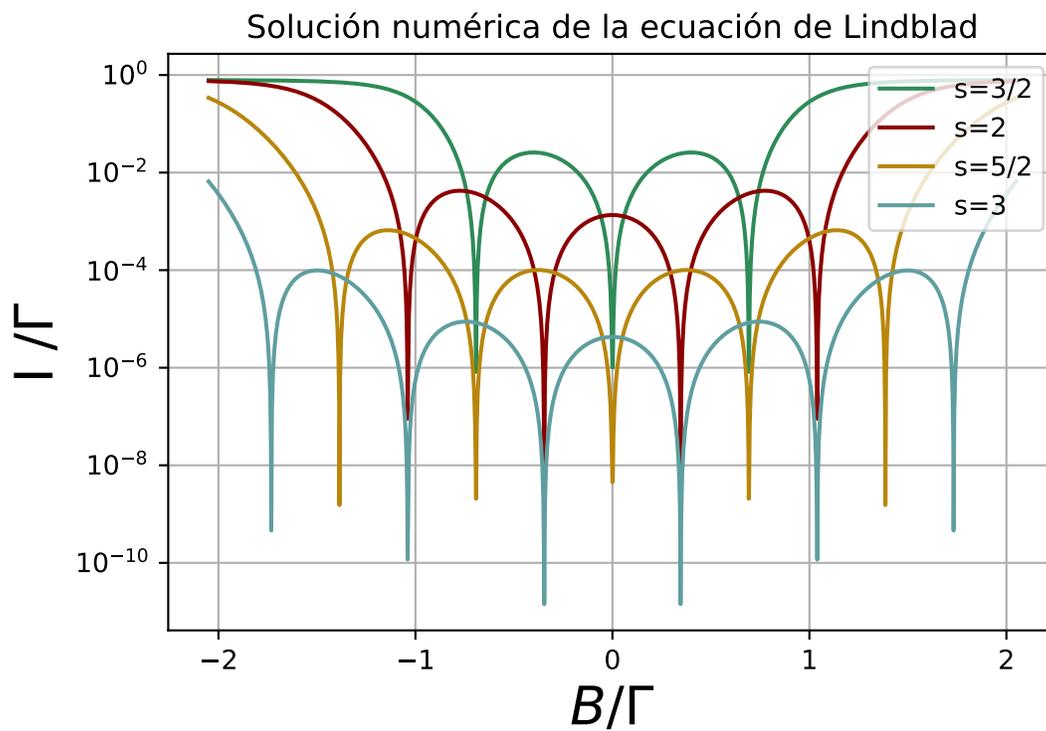


Figura 3.7: Resultados obtenidos haciendo uso del paquete QmeQ para resolver la ecuación maestra de Lindblad para spines 2 (línea color rojo), 5/2 (línea color amarillo) y 3 (línea color azul), con  $K = 0.06$  meV,  $K_z = 1$  meV,  $\mu_1 = -13.16\Gamma$ ,  $\mu_2 = 13.16\Gamma$ ,  $U_{1221} = 26.32\Gamma$  y  $\Gamma = 0.38$

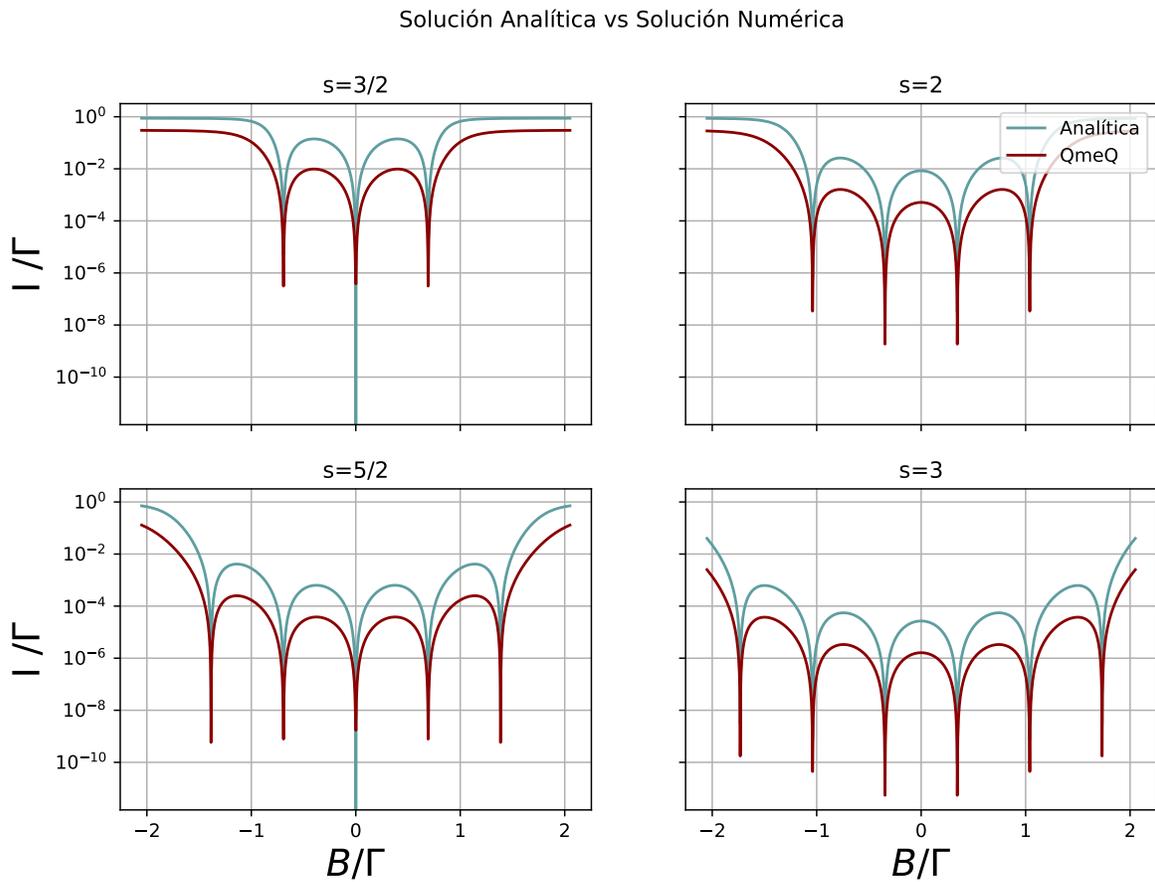


Figura 3.8: Comparativa de los resultados obtenidos con las soluciones analíticas (líneas color azul) y numéricas (líneas color rojo) de la ecuación maestra de Lindblad para espines  $1/2$ ,  $2$ ,  $5/2$  y  $3$ , con  $K = 0.06 \text{ meV}$ ,  $K_z = 1 \text{ meV}$ ,  $\mu_1 = -13.16\Gamma$ ,  $\mu_2 = 13.16\Gamma$ ,  $U_{1221} = 26.32\Gamma$  y  $\Gamma = 0.38$

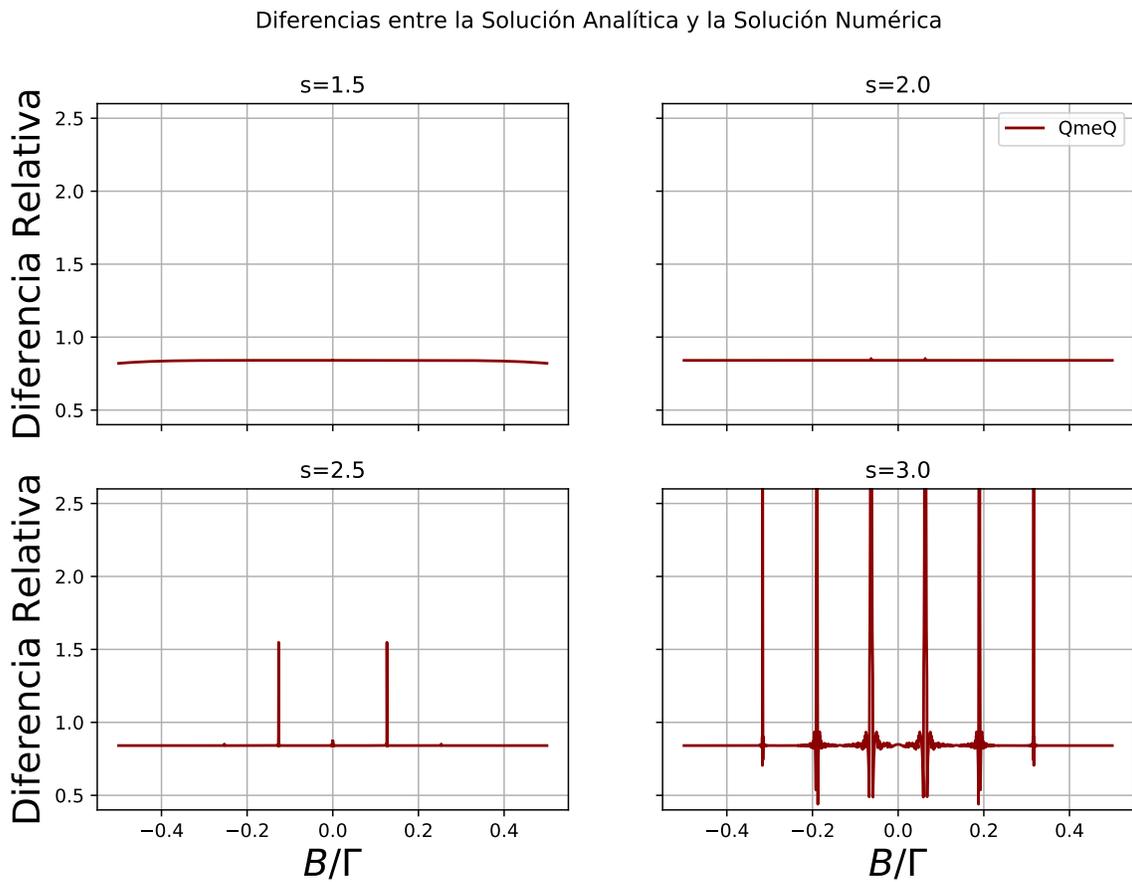


Figura 3.9: Diferencia relativa de los resultados obtenidos con las soluciones numéricas de la ecuación maestra de Lindblad para spines  $1/2$ ,  $2$ ,  $5/2$  y  $3$  respecto a las soluciones analíticas, con  $K = 0.002$ ,  $K_z = 1$ ,  $\mu_1 = -13.16\Gamma$ ,  $\mu_2 = 13.16\Gamma$ ,  $U_{1221} = 26.32\Gamma$  y  $\Gamma = 0.38$

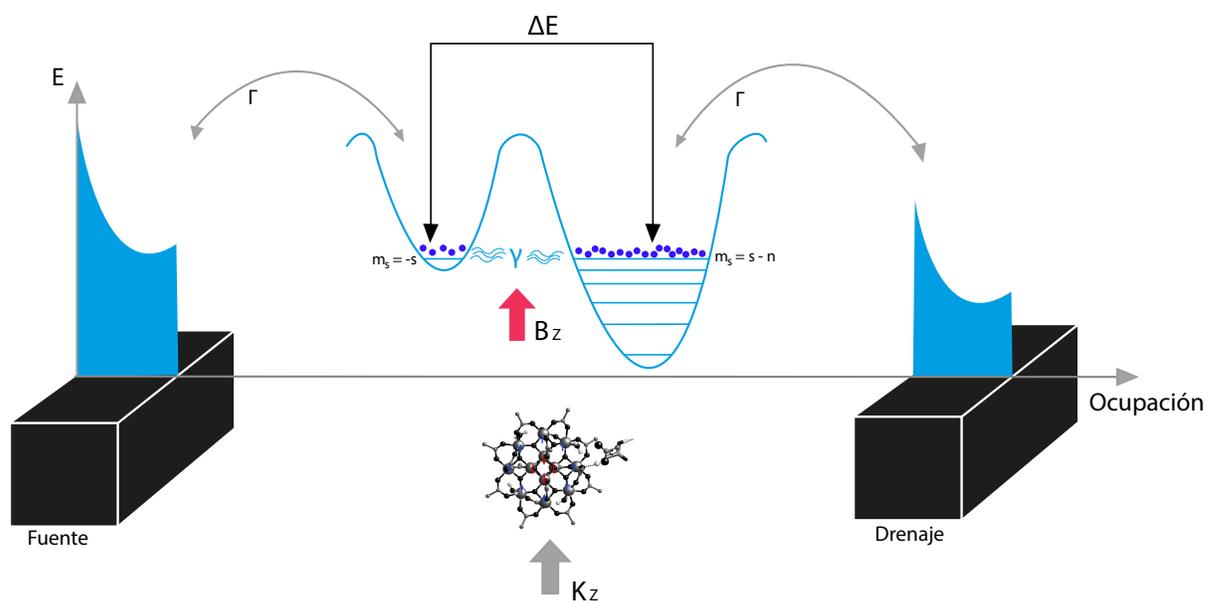


Figura 3.10: Esquema de una molécula magnética conectada a contactos tipo fuente y drenaje, bajo la influencia de un campo magnético con componentes paralela y transversal a la anisotropía, tomando en cuenta el efecto del desfase provocado por el ruido que aparece debido a la carga.

En el gráfico es posible ver que la influencia del ruido provocado por la carga tiene un impacto muy pequeño en los valores de la corriente que fluye a través del sistema. Es necesario tomar valores de  $\gamma$  relativamente mas grandes (en este caso con dos órdenes de magnitud de diferencia) para notar un cambio considerable en la corriente. Sin embargo, la posición y el número de Dark States en el sistema permanecen inalterados.

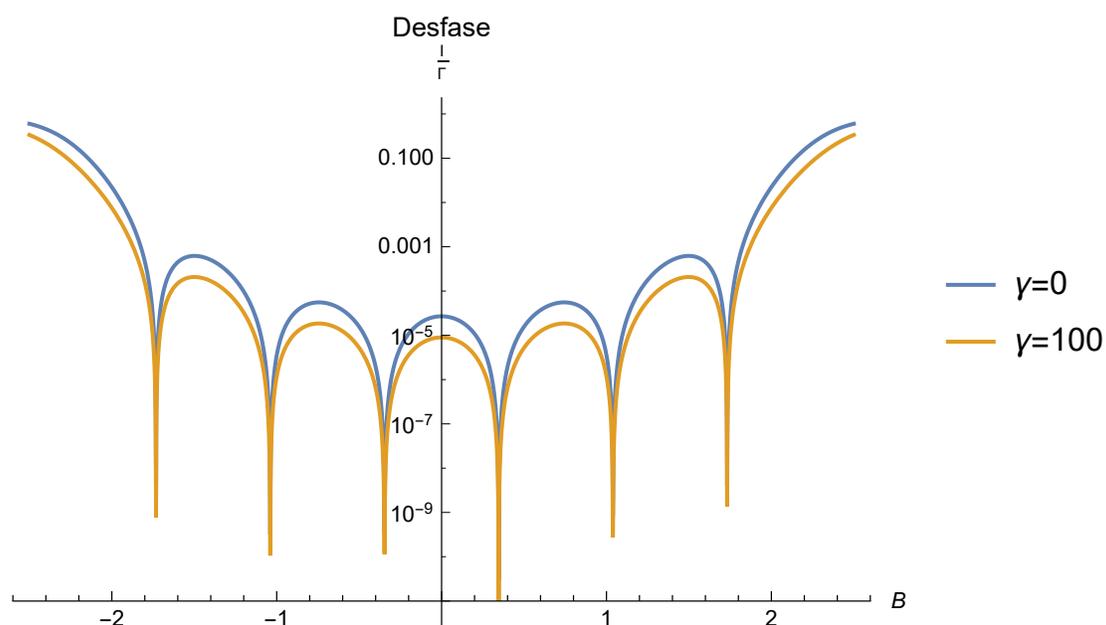


Figura 3.11: Comparativa en los valores de la corriente estacionaria para una molécula con spin  $s = 3$ ,  $\Gamma = 0.38$ ,  $E_m = 0$ ,  $K = 0.06$  meV  $K_z = 1$  meV,  $\gamma = 0$  y  $\gamma = 100$

## Capítulo 4

# Conclusiones

Fue posible trasladar la metodología del cálculo de corrientes estacionarias a través de puntos cuánticos a sistemas de moléculas magnéticas mediante la solución analítica a la ecuación maestra de Lindblad, y aproximaciones doblemente perturbativas a las soluciones analíticas y numéricas de las ecuaciones maestras de Lindblad y Redfield, adaptando el Hamiltoniano a las condiciones del problema y polarizando los contactos de las guías tipo fuente y drenaje. Se logró incorporar, además, la interacción de Coulomb a la simulación de estos sistemas.

Con una aproximación doblemente perturbativa a temperaturas en el régimen del bloqueo de Coulomb, fue posible calcular el transporte electrónico a través de moléculas magnéticas con spins más grandes ante la presencia de un campo magnético paralelo a la dirección de la anisotropía, demostrando que el número de Dark States incrementa con el spin, y que la posición de estos depende de las características de la molécula, en específico de la anisotropía. Además, se observa que la intensidad de magnitud de corriente disminuye también al incrementar el spin de la molécula, lo cual es coherente con las predicciones del modelo.

Los resultados se mantuvieron tanto en la solución analítica de la ecuación de Lindblad, como en las soluciones numéricas a las ecuaciones maestras. Las diferencias en la magnitud de la intensidad de corriente se atribuyen a los factores que se incluyen en las simulaciones numéricas y que no son tomados en cuenta en los cálculos de la solución analítica, como la interacción de Coulomb y la polarización en los contactos tipo fuente y drenaje, además de los errores numéricos intrínsecos asociados a manejar cantidades tan pequeñas.

Al tener en cuenta el desfase que provoca el ruido consecuencia de la presencia de la carga en el modelo de la doble aproximación perturbativa no se notó un cambio en la posición ni en el número de Dark States del sistema, y para notar un cambio considerable en los valores de la corriente, fue necesario incrementar dos órdenes de magnitud en el valor de la tasa de decoherencia.

Se presentó una metodología que permite modular los Dark States en una molécula magnética conectada a contactos tipo fuente y drenaje, al aplicar un campo magnético mediante una aproximación doblemente perturbativa. Con esto es posible proponer a los sistemas de este tipo como interruptores nanométricos, lo cual deja abierta la posibilidad para una gran variedad de estudios a futuro.

## Bibliografía

- [1] Y. Sun, N. B. Agostini, S. Dong, and D. Kaeli, “Summarizing CPU and GPU Design Trends with Product Data,” *arXiv*, vol. 2, no. abs/1911.11313, 2020.
- [2] J. F. Nossa, M. F. Islam, C. M. Canali, and M. R. Pederson, “Electric control of a  $\text{Fe}_{12}$  single-molecule magnet in a single-electron transistor,” *Phys. Rev. B*, vol. 224423, no. 88, pp. 1–16, 2013.
- [3] K. Hymas and A. Soncini, “Molecular spintronics using single-molecule magnets under irradiation,” *Phys. Rev. B*, vol. 245404, no. May 2018, pp. 1–9, 2019.
- [4] M. L. Ladrón de Guevara and P. A. Orellana, “Electronic transport through a parallel-coupled triple quantum dot molecule: Fano resonances and bound states in the continuum,” *Arxiv*, vol. 2, no. 058727, p. 20, 2018.
- [5] J. Bartolomé, F. Luis, and J. F. Fernández, *Molecular Magnets*. Springer, 2014.
- [6] F. B. Anders, “Steady-state currents through nanodevices: A scattering-states numerical renormalization-group approach to open quantum systems,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, p. 066804, Aug 2008.
- [7] Y. Meir and N. S. Wingreen, “Landauer formula for the current through an interacting electron region,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 2512–2515, Apr 1992.
- [8] O. Kühn, N. Došlić, G. M. Krishnan, H. Fidder, and K. Heyne, “Anharmonic vibrational dynamics of dna oligomers,” *Energy Transfer Dynamics in Biomaterial Systems*, p. 143–164, 2009.

- [9] M. V. Fischetti, “Theory of electron transport in small semiconductor devices using the Pauli master equation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 270, no. 83, pp. 270–291, 1998.
- [10] L. van Hove, “Quantum-mechanical perturbations giving rise to a statistical transport equation,” *Physica*, vol. 21, no. 1, pp. 517–540, 1954.
- [11] G. Kiršanskas, J. N. Pedersen, O. Karlström, M. Leijnse, and A. Wacker, “Qmeq 1.0: An open-source python package for calculations of transport through quantum dot devices,” *Computer Physics Communications*, vol. 221, pp. 317–342, 2017.
- [12] Z.-Z. Li and M. Leijnse, “Quantum interference in transport through almost symmetric double quantum dots,” *Phys. Rev. B*, vol. 99, p. 125406, Mar 2019.
- [13] B. Goldozian, G. Kiršanskas, F. A. Dantje, and A. Wacker, “Quantifying the impact of phonon scattering on electrical and thermal transport in quantum dots,” *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 1967, no. 227, pp. 1959–1967, 2019.
- [14] S. Dorsch, A. Svilans, M. Josefsson, B. Goldozian, M. Kumar, C. Thelander, A. Wacker, and A. Burke, “Heat driven transport in serial double quantum dot devices,” *Nano Letters*, vol. 21, no. 2, pp. 988–994, 2021. PMID: 33459021.
- [15] G. Gonzalez, “Berry-Phase in a Periodically Driven Single Molecule Magnet Transistor,” *Phys. Status Solidi B*, vol. 256, no. 8, p. 1800725, 2019.
- [16] S. Bandyopadhyay and M. Cahay, *Introduction to Spintronics*. CRC Press, 2008.
- [17] D. Stepanenko, M. Trif, and D. Loss, “Quantum computing with molecular magnets,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 361, pp. 3740–3745, 2008.
- [18] C. Emary, “Dark states in the magnetotransport through triple quantum dots,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 245319, pp. 1–6, 2007.
- [19] C. Romeike, M. R. Wegewijs, W. Hofstetter, and H. Schoeller, “Quantum tunneling induced kondo effect in single molecular magnets,” *arXiv*, pp. 1–5, 2006.

- [20] M. R. Wegewijs, C. Romeike, H. Schoeller, and W. Hofstetter, “Magneto-transport through single-molecule magnets: Kondo-peaks, zero-bias dips, molecular symmetry and Berry’s phase,” *New J. Phys.*, vol. 079501, no. 13, 2011.
- [21] M. A. Reed, M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour, “Conductance of a Molecular Junction,” *Science*, vol. 278, no. 1997, 2012.
- [22] C. Godfrin, A. Ferhat, R. Ballou, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, and F. Balestro, “Operating Quantum States in Single Magnetic Molecules : Implementation of Grover ’ s Quantum Algorithm,” *Physical Review Letters*, vol. 187702, no. 119, pp. 1–5, 2017.
- [23] H. Grabert and M. H. Devoret, *Single Charge Tunneling*. Springer US, 1st ed., 1992.
- [24] L. E. O. P. Kouwenhoven, C. M. Marcus, P. L. Mceuen, S. Tarucha, and M. Robert, *Electron transport in quantum dots*. Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [25] Y. Meir, N. S. Wingreen, and P. A. Lee, “Transport through a strongly interacting electron system: Theory of periodic conductance oscillations,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 66, pp. 3048–3051, Jun 1991.
- [26] K. Wrześniewski and I. Weymann, “Influence of Magnetic Field on Dark States in Transport through Triple Quantum Dots,” *Acta Phys. Pol. A*, vol. 132, no. 1, pp. 109–111, 2017.
- [27] E. Arimondo and G. Orriolss, “Nonabsorblng Atomic Coherences by Coherent Two-Photon Transitions in a Three-Level Optical Pumping .,” *Lett. al Nuovo Cim. Soc. Ital. Fis.*, vol. 17, no. 1, pp. 1–6, 1976.
- [28] W. Wernsdorferl and R. Sessoli, “Quantum Phase Interference and Parity Effects in Magnetic Molecular Clusters,” *Science (80-. )*, vol. 284, no. April, pp. 133–135, 1999.
- [29] C. Timm, “Tunneling through molecules and quantum dots: Master-equation approaches,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 195416, May 2008.
- [30] D. Manzano, “A short introduction to the Lindblad master equation A short introduction to the Lindblad master equation,” *Math. Phys.*, vol. 025106, no. June 2019, p. 15, 2020.

- [31] T. B. Tran, I. S. Beloborodov, J. Hu, X. M. Lin, T. F. Rosenbaum, and H. M. Jaeger, “Sequential tunneling and inelastic cotunneling in nanoparticle arrays,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 075437, Aug 2008.
- [32] B. Goldozian, F. A. Damtie, G. Kiršanskas, and A. Wacker, “Transport in serial spinful multiple-dot systems : The role of electron-electron interactions and coherences,” *Sci. Rep.*, no. February, pp. 1–10, 2016.
- [33] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo, “Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, pp. 3830–3833, May 1996.
- [34] K. Hymas, *Quantum Spin Dynamics of Molecular Spintronic Devices Based on Single-molecule Nanomagnets*. PhD thesis, University of Melbourne, 2020.
- [35] A. L. Barra, D. Gatteschi, and R. Sessoli, “High-frequency epr spectra of a molecular nanomagnet: Understanding quantum tunneling of the magnetization,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 8192–8198, Oct 1997.
- [36] J. J. Henderson, C. M. Ramsey, E. del Barco, A. Mishra, and G. Christou, “Fabrication of nanogapped single-electron transistors for transport studies of individual single-molecule magnets,” *Journal of Applied Physics*, vol. 101, no. 9, p. 09E102, 2007.
- [37] R. Hanson, L. P. Kouwenhoven, J. R. Petta, S. Tarucha, and L. M. K. Vandersypen, “Spins in few-electron quantum dots,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 79, pp. 1217–1265, Oct 2007.
- [38] A. Garg, “Topologically Quenched Tunnel Splitting in Spin Systems without Kramers’ Degeneracy .,” *Eur. Lett.o*, vol. 22, no. 3, pp. 205–210, 1993.
- [39] M. Krizanac, E. Y. Vedmedenko, and R. Wiesendanger, “Perturbative calculations of quantum spin tunneling in effective spin systems with a transversal magnetic field and transversal anisotropy,” *New Journal of Physics*, vol. 19, p. 013032, jan 2017.

- [40] S.-K. Yoo and C.-S. Park, “Perturbative calculation of resonant tunneling in single-molecule  $\text{mn}_{12}$  with transverse anisotropy,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 012409, Jan 2005.
- [41] A. Garg, “Comment on ‘perturbative calculations of quantum spin tunneling in effective spinsystems with a transversal magnetic field and transversal anisotropy’,” *New Journal of Physics*, vol. 19, p. 088001, 08 2017.
- [42] D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain, *Molecular Nanomagnets*. New York: Oxford University Press, 2006.
- [43] D. J. Griffiths, *Introduction to Quantum Mechanics*. Estados Unidos de América: International, Pearson Education, 2nd ed., 2005.
- [44] R. Shankar, *Principles of Quantum Mechanics*. New York: Kluwer Academic Publishers/Plenum Publishers, second ed., 1994.
- [45] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*. Springer, 3rd ed., 2012.



## Apéndice A: Formulación Matricial

En esta sección se presentan las definiciones esenciales para entender la notación matricial de la mecánica cuántica empleada en los cálculos de esta tesis. Para una mayor extensión y rigor en las explicaciones se sugiere consultar las referencias [43] [44].

Se define a los vectores como el conjunto de objetos  $|V_1\rangle, |V_2\rangle, \dots, |V_i\rangle$  que forman un espacio vectorial, es decir, que siguen reglas determinadas para la suma vectorial y el producto por un escalar (tales como cerradura, conmutatividad, asociatividad, etc.). En la notación de Dirac, los vectores se denotan mediante el símbolo  $|V\rangle$ , llamado *ket*  $V$ .

En un espacio  $n$  dimensional, un conjunto de  $n$  vectores linealmente independientes forma una base. Sea  $|i\rangle_{i=1}^n$  un conjunto de vectores que forma una base de un espacio  $n$  dimensional. Es posible escribir a cualquier elemento del espacio como combinación lineal de los vectores de la base

$$|V\rangle = \sum_{i=1}^n v_i |i\rangle = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{bmatrix}. \quad (\text{A.1})$$

Los coeficientes de expansión  $v_i$  se conocen como componentes del vector. Cada ket tiene un adjunto, o transpuesto conjugado llamado *bra* ( $\langle V|$ ). Ahora se tienen dos espacios vectoriales, el espacio de los kets y un espacio dual formado por los bras. El producto interno queda entonces definido sólo entre bras y kets, como:

$$\langle V|W\rangle = [v_1^* \ v_2^* \ \dots \ v_n^*] \cdot \begin{bmatrix} w_1 \\ w_2 \\ \vdots \\ w_n \end{bmatrix}. \quad (\text{A.2})$$

Al ir de la base de los kets a la de los bras, es posible observar que el producto por un escalar  $a$  cumple con:

$$\langle aV| = \langle V| a^*, \quad (\text{A.3})$$

y así se puede expandir un bra en términos de una base como:

$$\langle V| = \sum_{i=1}^n \langle i| v_i^*, \quad (\text{A.4})$$

donde las componentes pueden expresarse como

$$\begin{aligned} v_i &= \langle i|V\rangle \\ \text{o } v_i^* &= \langle V|i\rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Los operadores pueden ser presentados como matrices de  $n \times n$  que dependen de la base que se elija. Un operador puede actuar sobre un bra o un ket de la siguiente manera:

$$\Omega |V\rangle = |V'\rangle \quad , \quad \langle V'|\Omega = \langle V''|. \quad (\text{A.6})$$

Dado un ket  $\Omega |V\rangle = |\Omega V\rangle$ , el bra correspondiente es  $\langle \Omega V| = \langle V|\Omega^\dagger$ , donde  $\Omega^\dagger$  es el adjunto o transpuesto conjugado de  $\Omega$ . El orden de los operadores es importante, por lo que se define al conmutador de dos operadores como

$$[\Omega, \Lambda] \equiv \Omega\Lambda - \Lambda\Omega. \quad (\text{A.7})$$

## Apéndice B: Operadores de Spin

Además del momento angular  $\mathbf{L}$ , las partículas elementales poseen una forma de momento angular intrínseco  $\mathbf{S}$  que no está asociado a su movimiento orbital, llamado Spin. Sus componentes siguen la regla de conmutación :

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i\hbar \sum_k \varepsilon_{ijk} \hat{S}_k \quad (\text{B.1})$$

Se definen los operadores de subida y bajada, que son muy útiles para la construcción de las matrices de Spin:

$$\hat{S}_{\pm} \equiv \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y \quad (\text{B.2})$$

Los eigenvectores de los operadores de Spin satisfacen [43]:

$$\hat{S}^2 |s m\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s m\rangle, \quad (\text{B.3})$$

$$\hat{S}_z |s m\rangle = \hbar m |s m\rangle, \quad (\text{B.4})$$

$$\hat{S}_{\pm} |s m\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m(m \pm 1)} |s (m \pm 1)\rangle, \quad (\text{B.5})$$

donde

$$s = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots; \quad m = -s, -s+1, \dots, s-1, s. \quad (\text{B.6})$$

Dado que  $s$  es fijo, los elementos matriciales de  $\hat{S}_z$  estarán dados por:

$$S_{z;m,m'} = \langle s, m' | S_z |s, m\rangle = \hbar m \langle m' | m\rangle = \hbar m \delta_{m',m} \quad (\text{B.7})$$

Se trata de una matriz, cuyos elementos en la diagonal son los posibles valores de  $m$  (que se muestran en la ecuación B.6) multiplicados por  $\hbar$ :

$$S_z = \hbar \begin{pmatrix} s & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & s-1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & s-2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & -s \end{pmatrix} \quad (\text{B.8})$$

Siguiendo el mismo procedimiento con los operadores de subida y bajada se obtiene:

$$S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & b_s & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & b_{s-1} & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b_{s-2} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & b_{-s+1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.9})$$

$$S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ b_s & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & b_{s-1} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & b_{-s+1} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.10})$$

donde

$$b_m \equiv \sqrt{(s+m)(s+1-m)} \quad (\text{B.11})$$

Finalmente, de las definiciones en la ecuación B.2, se obtiene que

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-), \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-),$$

por lo que utilizando las matrices recién encontradas:

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & b_s & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ b_s & 0 & b_{s-1} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & b_{s-1} & 0 & b_{s-2} & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & b_{s-2} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & b_{-s+1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & b_{-s+1} & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.12})$$

$$S_y = \frac{\hbar}{2i} \begin{pmatrix} 0 & b_s & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ -b_s & 0 & b_{s-1} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -b_{s-1} & 0 & b_{s-2} & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -b_{s-2} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & b_{-s+1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & -b_{-s+1} & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.13})$$

## Apéndice C: Matriz de Densidad

Considera un ensamble de  $N$  sistemas, de los cuales  $n_i$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ ) están en el estado  $|i\rangle$ . El ensamble está entonces descrito por  $k$  kets  $|1\rangle, |2\rangle, \dots, |k\rangle$ , y  $k$  números de ocupación  $n_1, n_2, \dots, n_k$ . La matriz de densidad es una forma conveniente de reunir toda esta información [34]:

$$\rho = \sum_i p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i| \quad (\text{C.1})$$

donde  $p_i = n_i/N$  es la probabilidad de que un sistema del ensamble elegido de forma aleatoria se encuentre en el estado  $|\psi_i\rangle$ , que obedece la ecuación de Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d|\psi_i(t)\rangle}{dt} = H(t) |\psi_i(t)\rangle \quad (\text{C.2})$$

La probabilidad de encontrar el sistema en un eigenestado  $|a\rangle$  que sigue la ecuación de eigenvalores  $A|a\rangle = a|a\rangle$  está dada por el elemento diagonal:

$$\langle a|\rho|a\rangle = \sum_i^n p_i |\langle a|\psi_i(t)\rangle|^2 \quad (\text{C.3})$$

Los elementos diagonales de la matriz de densidad son llamados poblaciones, mientras que el resto son llamados coherencias que representan la superposición entre dos eigenestados  $|a\rangle$  y  $|a'\rangle$  diferentes. Si el sistema en estudio tiene  $n$  estados excitados disponibles, la matriz densidad tiene un tamaño de  $n + 1 \times n + 1$ . El primer elemento diagonal representa la probabilidad de encontrar al sistema en su estado base, mientras que la primera columna y el primer renglón indican la interferencia entre los estados excitados con el estado base [45].

El valor promedio del operador  $A$  en el ensamble es

$$\langle \bar{A} \rangle = \sum_i p_i \langle \psi_i| A |\psi_i\rangle. \quad (\text{C.4})$$

La barra en  $\langle \bar{A} \rangle$  indica que hay dos tipos de promedio en cuestión. Un promedio cuántico  $\langle \bar{A} \rangle$  para cada sistema en  $|\psi_i\rangle$ , y un promedio clásico sobre los sistemas en diferentes estados  $|\psi_i\rangle$ . Aplicando un poco de álgebra, se obtiene:

$$\begin{aligned}
\langle \bar{A} \rangle &= \sum_i \langle \psi_i | A | \psi_i \rangle p_i = \sum_i \sum_j \langle \psi_i | | \psi_j \rangle \langle \psi_j | A | \psi_i \rangle p_i \\
&= \sum_i \sum_j \langle \psi_j | A | \psi_i \rangle \langle \psi_i | | \psi_j \rangle p_i = \sum_j \langle \psi_j | A \rho | \psi_j \rangle = Tr(A\rho)
\end{aligned}
\tag{C.5}$$

Algunas propiedades de la matriz de densidad son las siguientes [44]:

i)  $\rho^\dagger$

ii)  $Tr(\rho) = 1$

iii)  $\rho^2 = \rho$  para un ensemble puro

iv)  $\rho = (1/k)I$  para un ensemble distribuido uniformemente en k estados.

v)  $Tr(\rho^2) \leq 1$

## Apéndice D: Transporte Electrónico en Puntos Cuánticos

### D.1. Punto Cuántico Triple

Como primer paso para validar el modelo numérico que se propone en esta tesis, se hizo uso del paquete QmeQ para reproducir los resultados expuestos por Émary para un punto cuántico triple [18]. En la Figura D.1 se muestra el sistema en cuestión.

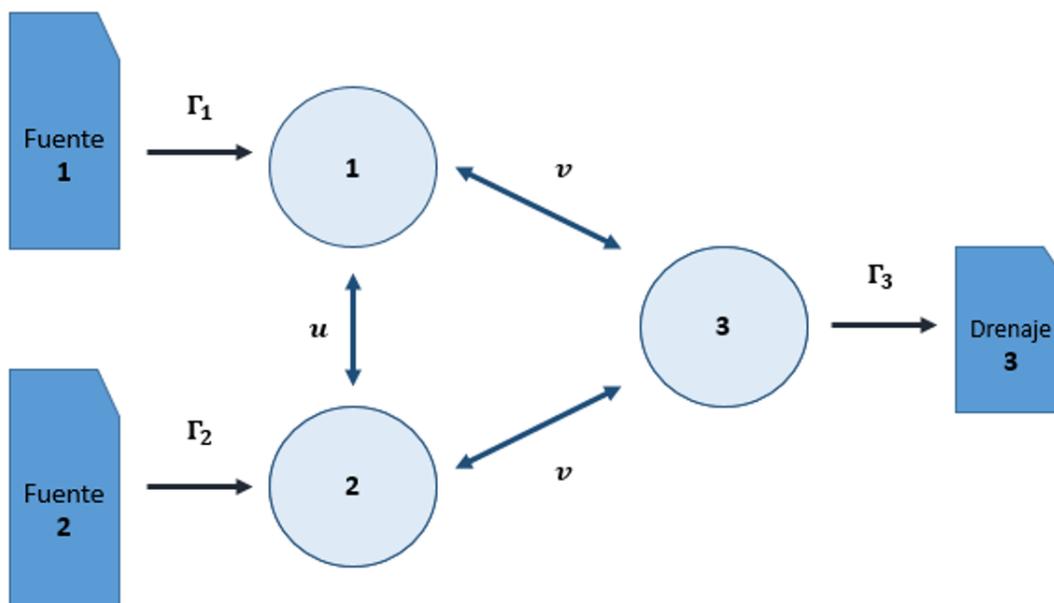


Figura D.1: Representación esquemática de un sistema de tres puntos cuánticos, en el que cada uno contiene un nivel de energía.

Pero primero, es necesario resolver el problema de forma analítica. Utilizando el software Wolfram Matemática se resuelve la ecuación maestra de Lindblad. Para empezar, se define el Hamiltoniano del sistema (de la misma forma en la que aparece en el artículo citado).

$$H = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta & v & u \\ 0 & v & -\Delta & u \\ 0 & u & u & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (\text{D.1})$$

El primer elemento diagonal (como se explica en el Apéndice C) representa el estado base del sistema, es decir, cuando aún no hay transporte. El resto de los elementos sobre la diagonal simboliza a los niveles de energía disponibles en los puntos cuánticos. Como se puede ver en la Figura D.1, la  $v$  es la tasa de transición entre los puntos cuánticos 1 y 2, mientras que la  $u$  representa lo mismo, pero entre los puntos 1 y 3, y 2 y 3.

Luego se definen los operadores de salto  $D_1$  que va del contacto fuente 1 al punto cuántico 1,  $D_2$  que va del contacto fuente 2 al punto cuántico 2 y  $D_3$  que va del punto cuántico 3 al contacto drenaje.

$$\begin{aligned} D_1 &= \sqrt{\Gamma_1} |1\rangle \langle 0|, \\ D_2 &= \sqrt{\Gamma_2} |2\rangle \langle 0|, \\ D_3 &= \sqrt{\Gamma_3} |0\rangle \langle 3|. \end{aligned} \quad (\text{D.2})$$

Luego, con la matriz de transferencia  $\rho$  de 4x4, la ecuación de Lindblad (ecuación 2.16) queda como

$$\begin{aligned} \frac{d\rho}{dt} &= -i[H, \rho] + D_1\rho D_1^\dagger + D_2\rho D_2^\dagger + D_3\rho D_3^\dagger - \frac{1}{2} \left[ D_1^\dagger D_1 \rho D_2^\dagger D_2 + D_3^\dagger D_3 \rho \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \left[ \rho D_1^\dagger D_1 + \rho D_2^\dagger D_2 + \rho D_3^\dagger D_3 \right] \\ &= \mathcal{L}\rho. \end{aligned} \quad (\text{D.3})$$

Al resolver la ecuación diferencial, con los valores  $\varepsilon = 0$ ,  $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma_3 = 0$ ,  $u = 1$  y  $v = 1$ , la corriente promedio estacionaria se obtiene con el eigenvector de  $\mathcal{L}$  correspondiente al eigenvalor cero [18].

Como siguiente paso, para resolver el sistema mediante la aproximación numérica, se empieza por construir un sistema homólogo especificando las características numéricas mínimas que exige QmeQ. Para definir el hamiltoniano se usa el mismo de la ecuación (D.1), sólo que retirando el

primer renglón y la primera columna, es decir, el estado base del sistema. Los potenciales químicos toman los valores  $\mu_1 = \mu_2 = 5\Gamma$ ,  $\mu_3 = 15\Gamma$  y las interacciones de Coulomb  $U_{1221} = U_{1331} = U_{2332} = 15.35\Gamma$ . Se considera una temperatura en las guías de 0.1 K.

Resolviendo analíticamente la ecuación de Lindblad para el punto cuántico triple que se muestra en la Figura D.1, se obtuvo la siguiente expresión para la corriente:

$$\langle I \rangle = \frac{4\Delta^2}{4\Delta^4 + 15\Delta^2 + 1} \quad (\text{D.4})$$

Al realizar el gráfico de  $\frac{\Delta}{\Gamma}$  vs  $\frac{I}{\Gamma}$  y comparar los resultados obtenidos con las soluciones numéricas de las ecuaciones de Redfield y Lindblad (como se muestra en la Figura D.2), podemos ver que ambas exhiben el Dark State en la posición predicha por la solución analítica, además de mantener la misma forma. Con esto, se da validez al uso del paquete QmeQ para el cálculo de corrientes estacionarias a través de puntos cuánticos conectados a contactos tipo fuente y drenaje.

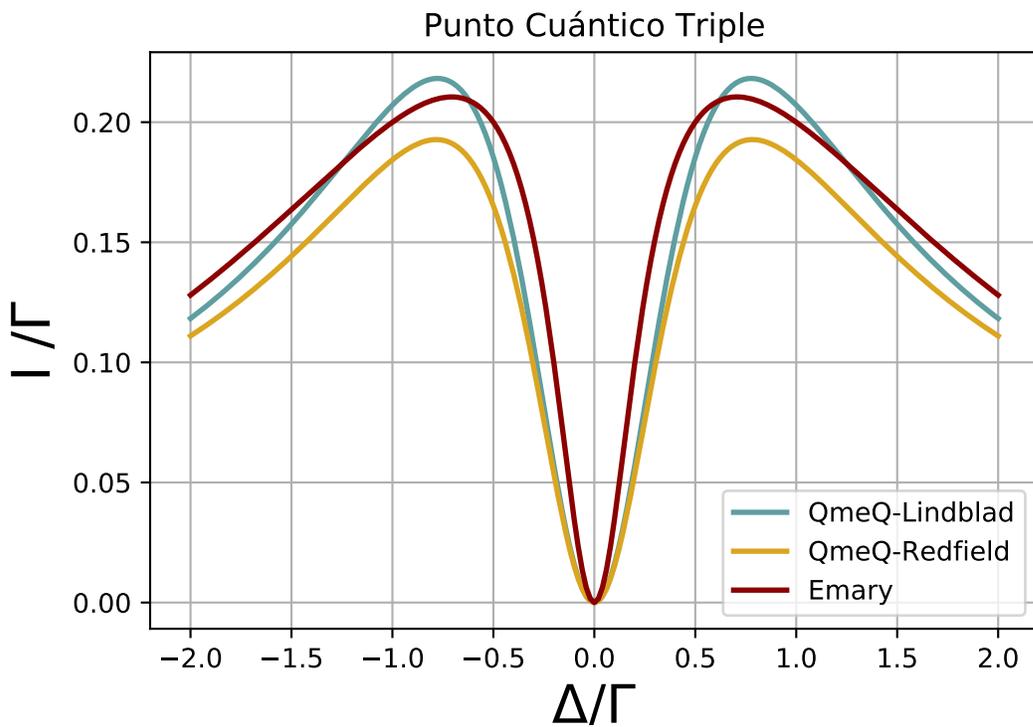


Figura D.2: Comparativa de los resultados obtenidos haciendo uso del paquete QmeQ, frente a la solución analítica para un punto cuántico triple unido a dos contactos tipo fuente y uno tipo drenaje, como el que se muestra en la Fig. D.1, donde  $\Omega_{12} = \Omega_{23} = \Gamma$ . Los parámetros empleados para el sistema en QmeQ son  $\mu_{fuente} = 15\Gamma$ ,  $\mu_{drenaje} = 5\Gamma$ ,  $U = 15.35\Gamma$ ,  $t = 0.1\Gamma$ .