

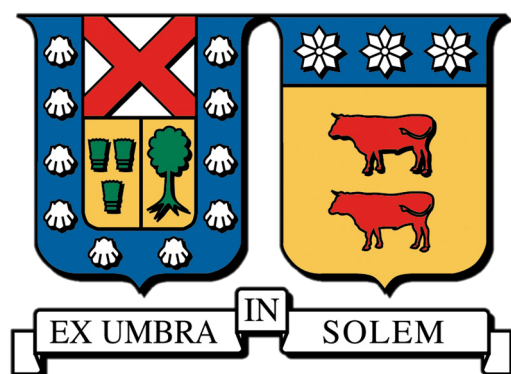
Propiedades de Transporte en Anillos de Carbono

CARLOS ERNESTO ROJAS LEIVA

Director de Tesis: PEDRO ORELLANA DINAMARCA

Directora de Tesis: LEONOR CHICO GÓMEZ

Universidad Técnica Federico Santa María



Deseo dedicar este trabajo a mi familia, cuyo constante apoyo ha sido fundamental a lo largo de mis estudios y trayectoria profesional. Expreso mi profundo agradecimiento a mis respetados tutores, cuya paciencia y palabras de aliento han sido indispensables para mi crecimiento. Mi gratitud también se extiende a mis amigos y amigas, cuya energía positiva y consejos oportunos siempre han sido un faro en momentos de necesidad. De manera especial, quiero reconocer a Santiago, quien generosamente me abrió las puertas de su hogar, brindándome un refugio invaluable en este camino. Cada uno de ustedes ha dejado una huella imborrable en este logro, y por ello les estoy infinitamente agradecido.

Índice general

1. Introducción	3
2. Transporte Electrónico y Efectos de Interferencia	8
2.1. Efecto Fano	11
2.2. Estados Ligados en el Continuo	12
2.3. Formalismo de Funciones de Green	13
2.3.1. Función de Green Retardada y Avanzada	14
2.3.2. Ecuacion de Dyson	21
2.3.3. Autoenergías	23
2.4. Cantidades Físicas de Interés	25
2.4.1. Conductancia	25
2.4.2. Densidad de Estados	27
3. Propiedades de Transporte de Anillos de Carbono	28
3.1. Modelo	28
3.2. Resultados	30
3.2.1. Geometría Cumulénica	31
3.2.2. Geometría Poliacetilénica	36
4. Ajuste de la Conductancia con Impurezas y Campos Eléctricos	41
4.1. Modelo	41
4.2. Resultados	42
4.2.1. Efectos por Impureza: Geometría Cumulénica	42
4.2.2. Efectos por Impureza: Geometría Poliacetilénica	44
4.2.3. Efectos por Campo Eléctrico Externo: Geometría Cumulénica	45
4.2.4. Efectos por campo Eléctrico Externo: Geometría Poliacetilénica	48
5. Conclusiones	53
A. Cálculo de la Función de Green \tilde{G}_{1N}	55
B. Contribución del Campo Eléctrico en la Energía de Sitio del Anillo	57
B.1. Configuración Cumulénica	57
B.2. Configuración Poliacetilénica	58
C. Teoría de Perturbaciones para la Impureza	60

1

Introducción

Actualmente, los componentes activos de circuitos integrados fabricados comercialmente tienen dimensiones típicas de aproximadamente 10 nanómetros, las cuales disminuirán suponiendo que la tasa actual de miniaturización también se pueda lograr en el futuro. Los elementos más pequeños solo pueden realizarse si logra hacerse uso de la estructura atomística de la materia. Luego, los dispositivos tendrán que construirse en complejos de un solo átomo o molécula. Hay reportes de innovadores chip de memoria cuyos bits se almacenan usando moléculas organizadas en monocapas autoensambladas [1]. Se puede lograr una mayor miniaturización de dicho chip de memoria utilizando cada vez menos moléculas para almacenar información. En principio, una sola molécula sería suficiente. En consecuencia, la investigación científica de las propiedades de moléculas y estructuras moleculares para su posible uso en el almacenamiento de datos o como componentes de construcción de dispositivos electrónicos en general no solo es de fundamental interés científico sino también de gran relevancia tecnológica. La reducción de las dimensiones de los dispositivos a escalas de los nanómetros ofrece la posibilidad de realizar una gama de nuevas tecnologías, basadas en la explotación de los fenómenos de transporte mecánico-cuántico. Mucha de la física relevante para la comprensión del transporte de carga a través de moléculas individuales, se puede tomar prestada de la física mesoscópica de otras estructuras como los puntos cuánticos. Conceptos físicos como transmisión resonante y no resonante a través de niveles de energía individuales de la molécula, tunelización secuencial y bloqueo de Coulomb entre otros son una lista de aspectos importantes para el transporte en moléculas. Además pueden exhibir propiedades de simetría y tienden a tener estructuras relativamente flexibles. Por lo tanto, el acoplamiento de grados de libertad electrónicos a la estructura de red atómica de la molécula debería ser bastante fuerte. Finalmente, las estructuras moleculares se pueden diseñar a voluntad, ofreciendo un campo de juego casi ilimitado no solo para efectos físicos exóticos, sino también para la funcionalidad.

Es por esto que durante las últimas décadas, ha habido un creciente interés en el estudio de dispositivos electrónicos moleculares, dominado por las leyes mecánico-cuánticas en la escala de moléculas singulares. En este aspecto, estructuras basadas en carbono son de gran importancia debido a que este tiene la capacidad para unirse en una amplia variedad de formas con muchos elementos químicos, incluido él mismo. Además, los enlaces carbono-carbono son lo suficientemente fuertes para ser estables pero no tan fuertes como para que no puedan romperse y reorganizarse, lo que los hace excelentes bloques de construcción.

Las estructuras o formas en que un elemento puede organizarse se conoce como alótopos de ese elemento. Hay alótopos del carbono que se pueden encontrar de forma natural en la Tierra, como el diamante y el grafito. El diamante tiene una estructura espacial en la que los átomos de carbono, que forman fuertes enlaces químicos entre sí, están orientados en tres dimensiones en lugar de en un plano formando un tetraedro. Por otra parte, la estructura del grafito es hexagonal, donde los átomos forman enlaces químicos fuertes con otros átomos ubicados en el mismo plano, mientras que los enlaces químicos con los átomos más cercanos en una capa adyacente son relativamente débiles. La tendencia del carbono a formar diversas estructuras se manifiesta de manera aún más llamativa con el descubrimiento de nuevos alótopos sintéticos de este elemento como los fullerenos [2, 3], nanotubos de carbono [4, 5] y grafeno [6, 7], los cuales han abierto nuevos caminos para el avance de la electrónica.

Los anillos de átomos de carbono llamados ciclocarbonos C_n son una familia alternativa de alótopos de carbono; sin embargo, solo ha habido reportes de la existencia de ciclocarbonos en fases gaseosas, los cuales juegan un rol importante en la formación de fullerenos. Como estas especies de ciclocarbono son altamente reactivas, no han sido caracterizadas estructuralmente ni estudiadas en fases condensadas. En este contexto, hay resultados que demuestran de manera concluyente que una vía para la formación fullerenos es la coalescencia de especies de ciclocarbonos. De hecho, la distribución de fullerenos se ve afectada directamente por propiedades de sus precursores como el tamaño de los ciclocarbonos. Se ha reportado que grupos de carbono en fase gaseosa se desarrollan desde cadenas lineales del orden de C_{10} hasta sistemas de anillos planos entre C_{20} a C_{30} para llegar finalmente a fullerenos a medida que los anillos aumentan su tamaño, esto se lleva a cabo aumentando la temperatura de estos grandes sistemas de anillos por encima de su punto de fusión, conduciendo a la formación de fullerenos acompañada de la evaporación de un pequeño fragmento de carbono (C_1 , C_2 , C_3) [8, 9].

En cuanto a los ciclocarbonos, una pregunta fundamental y controversial se refiere a si estos presentan una estructura poliacetilénica, es decir, con enlaces simples y triples alternados, o cumulénica, con enlaces dobles consecutivos. Debido a esto la electrónica y estructura molecular de los ciclocarbonos ha sido tópicos de debate teórico y los resultados dependen del nivel de teoría empleados, por ejemplo, resultados usando un método de Monte Carlo indican que la estructura del estado base tiene geometría alternada, mientras que isómeros cumulénicos son solamente un estado estructural de transición. La mayoría de las teorías de Funcional de la Densidad (DFT de sus siglas en inglés *density functional theory*) tiende a favorecer estructuras electrónicas homogeneizadas con estados deslocalizados donde de manera consistente se converge a geometrías cumulénicas; resultados distintos aparecen en el método de Hartree-Fock (HF) donde los cálculos son altamente compatibles para una estructura de enlaces alternados de tipo acetilénico, mientras que cálculos usando Moller-Plesset (MP2) resultan en estructuras simétricas [10, 11, 12, 13]. Por este motivo la caracterización estructural inequívoca de una molécula de ciclocarbono requiere de una síntesis para determinar su física y química. La mayoría de los intentos para sintetizar ciclocarbonos consisten en trabajar con estructuras alquinas como elementos precursores que contienen el patrón cíclico de los ciclocarbonos. Varios son los métodos para transformar estos precursores en ciclocarbonos. Se han realizado análisis a partir del calentamiento por *flash* láser de un precursor de anuleno a partir de espectroscopia de

tiempo de vuelo (TOF) que muestra una secuencia de reacciones inversa de Diels-Alder que conducen a una molécula de C_{18} como el patrón de fragmentación predominante [14]. También hay reportes de síntesis de estructuras C_{18} estabilizadas a partir de un metal de transición como complejos de coordinación de hexacobalto, en donde un grupo de elementos (ligante) se separa de una estructura central metálica, proceso conocido como descomplejación [15]. Otros procedimientos involucran descarbonilación, que consiste en una reacción química en la que se elimina monóxido de carbono en un compuesto orgánico, en este caso precursores de óxidos de carbono $C_{24}O_6$, $C_{32}O_8$ y $C_{40}O_{10}$, cuyos patrones de fragmentación son investigados a partir de espectroscopia de masas. Estos estudios muestran que los óxidos mencionados son precursores ideales de los ciclocarbonos C_{18} , C_{24} y C_{30} [16]. Todos estos intentos en la síntesis de este tipo de estructuras ha dado vislumbres tentadores sobre ciclocarbonos en fases gaseosas, pavimentando camino a preguntas más allá de su síntesis, como por ejemplo, el estudio del espectro en fase gaseosa de C_{18} y C_{22} obtenidos a partir de la ablación láser de una muestra de grafito [17]. Sin embargo, las dudas respecto a si los ciclocarbonos tienen estructura cumulénica o poliacetilénica seguían vigentes. La elección de ciertos ciclocarbonos como potenciales objetivos para síntesis se basa en la evaluación de su estabilidad química y en la disponibilidad de una secuencia sintética adecuada. La estabilidad de estructuras cíclicas se reconoce en la literatura como aromaticidad, que en términos simples indica que los compuestos cíclicos con enlaces π conjugados poseen una mayor estabilidad, esta se identifica a partir de la regla de Hückel, la cual establece que un sistema es aromático si el número de electrones π presentes que están deslocalizados es $4n + 2$ donde n es un número entero. Además de esto, la molécula en cuestión debe ser plana, por tanto, discusiones al respecto surgen especialmente para los ciclocarbonos C_6 , C_{10} , C_{14} , C_{18} , etc. En particular, los primeros estudios se centran en la estabilidad del C_{18} realizados por Hoffmann en 1966 [18]. Más tarde se descubrió que esta molécula podría exhibir doble estabilización aromática asociada a dos sistemas de electrones π conjugados y ortogonales [19] (ver Figura 1.1), desde entonces, se han reportado un gran número de publicaciones incluyendo tópicos que van desde el estudio de la geometría [20, 21], energía [11, 13, 10], correlación electrónica [12], aromaticidad [19, 21], efecto túnel [22] y transferencia electrónica [23, 24].

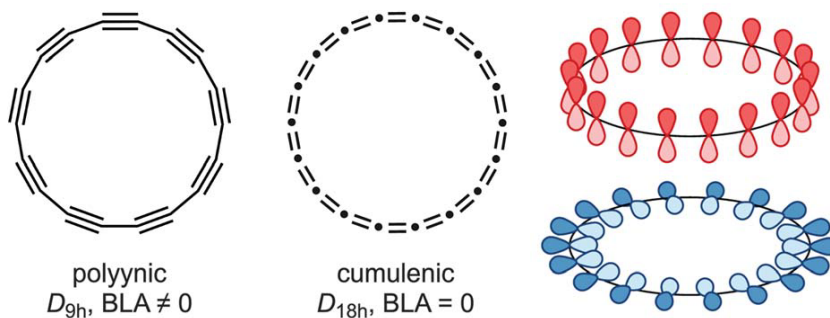


Figura 1.1: Configuraciones poliacetilénica con simetría D_{9h} y cumulénica con simetría D_{18h} , junto con las visualizaciones de sus dos posibles sistemas de enlaces π conjugados [25].

No fue hasta el año 2019 (ver Figura 1.2), en que un grupo de científicos logró sintetizar una molécula de C_{18} en fase condensada [25]. Esto se realizó tomando un enfoque

alternativo para estudiar moléculas altamente reactivas, el cual consiste en aislarlas sobre una superficie inerte a baja temperatura. Este reporte indica que por medio de manipulación atómica se remueven grupos de moléculas de monóxido de carbono desde precursores de $C_{24}O_6$ dando como resultado una estructura de C_{18} cuyo estado base presenta enlaces alternados (BLA de sus siglas en inglés *bond length alternation*) favoreciendo una estructura poliacetilénica (ver Figura 1.3). Estos precursores fueron sublimados desde películas de silicio a una superficie de cobre Cu(III) parcialmente cubierta de islas bicapa de NaCl a una temperatura de $T \simeq 10$ K. Todas las moléculas fueron estudiadas sobre esta bicapa de NaCl la cual proporciona una superficie inerte donde los radicales y polienos son estables y pueden ser observados, mientras que la caracterización e imágenes fueron obtenidas a partir de un sistema combinado de microscopía de efecto túnel (STM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) operando en condiciones de ultra alto vacío ($p \simeq 10^{-10}$ mbar) y bajas temperaturas ($T \simeq 5$ K).



Figura 1.2: Portada de la revista Science 20 de septiembre de 2019.

Creemos que la síntesis del C_{18} es un hito importante para el progreso en el estudio de nanoestructuras debido a la potencial aplicación de los ciclocarbonos en dispositivos moleculares, por lo que es natural y oportuno el estudio de los comportamientos de transporte en este tipo de sistemas. Tomando como inspiración este hecho, en este trabajo de tesis, hemos decidido estudiar las propiedades de transporte electrónico que se manifiestan en estas estructuras cíclicas en las dos posibles configuraciones estables de los ciclocarbonos: cumulénica y poliacetilénica, con el objetivo de proporcionar una guía teórica para ex-

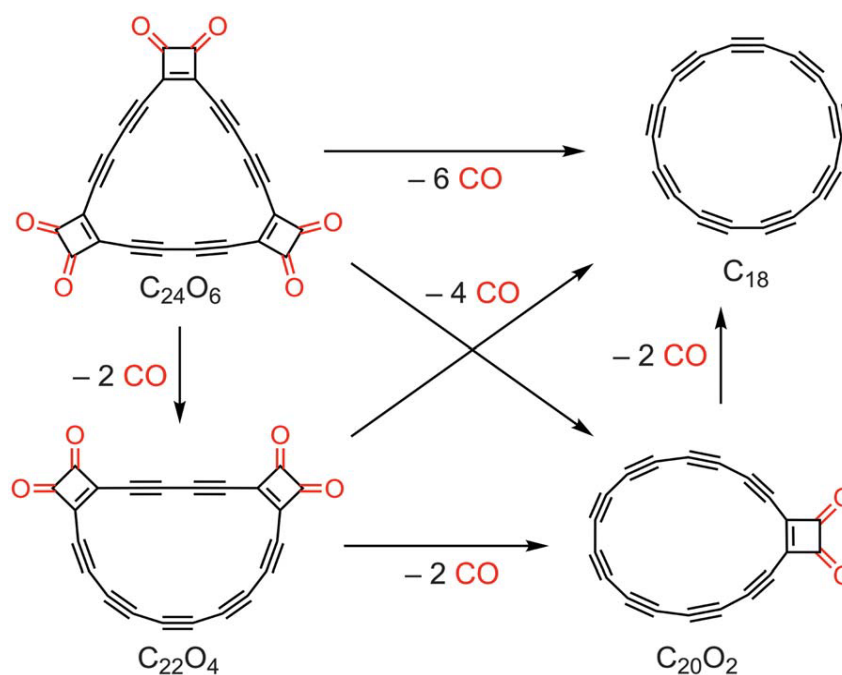


Figura 1.3: Esquema de reacción para la formación de C₁₈. La descarbonilación se logró a través de pulsos de voltaje que resultaron en la pérdida de dos, cuatro o seis moléculas de CO [25].

plorar los dispositivos moleculares de próxima generación basados en estas estructuras de carbono.

Continuando con esta tesis, en el capítulo 2, introducimos de manera sencilla algunos de los conceptos básicos y los formalismos usados para el cálculo de las cantidades de interés en nuestro sistema molecular descrito en el capítulo 3, donde se discuten las cualidades de transporte de ciclocarbonos en sus configuraciones cumulénica y poliacetilénica. En el capítulo 4 extendemos estas ideas y estudiamos los cambios en las propiedades de estos anillos cuando están en presencia de campos eléctricos e impurezas. Finalmente el capítulo 5 resumimos las conclusiones más importantes de este trabajo.

2

Transporte Electrónico y Efectos de Interferencia

Desde un punto de vista simple, el transporte se refiere al estudio de como las partículas cargadas fluyen a través de un conductor. El ejemplo más básico de transporte es cuando se conecta una batería a un resistor para luego medir la corriente que fluye a través del resistor. La teoría clásica que explica la conducción eléctrica fue desarrollada alrededor del 1900 por Paul Drude, basado en la aplicación de la teoría cinética de los gases de Boltzmann descrita a principios del siglo XIX. En el caso de este transporte clásico, los electrones que viajan a través de un resistor a temperatura ambiente pueden ser modelados como pequeñas partículas que viajan con cierta velocidad y chocan con las paredes de la cavidad en la que se encuentran. Este modelo predice razonablemente bien valores de cantidades físicas como la conductividad eléctrica y conductividad térmica, entregando resultados consistentes experimentalmente con la ley de conductividad de Wiedemann-Franz. Sin embargo, deja de ser válido cuando se estudian sistemas a escalas pequeñas. De hecho, a medida que las técnicas experimentales para la medición de estructuras en el dominio microscópico se fue desarrollando, la física clásica no proporciona una descripción apropiada no solo para el transporte sino también para una variedad de nuevos fenómenos descubiertos, como el efecto fotoeléctrico, la radiación de cuerpo negro, la estabilidad atómica y su espectroscopia. Con el nacimiento de las teorías cuánticas el avance en la descripción de sistemas a escalas pequeñas fue posible. En este enfoque, los electrones deben comportarse como objetos mecánico-cuánticos, donde es indispensable tener en cuenta que estas partículas presentan fenómenos ondulatorios como interferencia o fenómenos únicos como el efecto túnel, indicios claros de la dualidad onda-partícula presente en las partículas subatómicas. Una descripción apropiada del transporte en este contexto es describir a la cavidad con una función de onda formada por la interferencia de los electrones que viven en ella, una partícula que entra en esta cavidad tiene cierto tiempo de vida y luego tunelea fuera de ella, así, con una sonda podríamos mapear esta función de onda de la cavidad, e indicar donde tiene sus máximos y mínimos. Los límites en que los electrones se tratan como partículas clásicas o cuánticas depende en general del tamaño de la cavidad. Por ejemplo, si la cavidad se encoge hasta alcanzar dimensiones cercanas o menores a la longitud de onda de los electrones, se empiezan a observar fenómenos cuánticos; otro parámetro es la temperatura, la cual se puede considerar como una escala de energía, en donde a altas temperaturas los efectos cuánticos de las partículas se

difuminan y los electrones se comportan como objetos clásicos, por tanto, ocurren fenómenos cuánticos si se disminuye la temperatura del sistema tal que la escala de energía relacionada a la función de onda sea más grande que la temperatura. Con estos dos ejemplos se infiere que para estudiar el transporte cuántico tenemos que estar probablemente a bajas temperaturas o estudiar objetos pequeños en el orden de nanoescala.

Los conductores con dimensiones intermedias entre lo microscópico y lo macroscópico se denominan mesoscópicos. Son mucho más grandes que los objetos microscópicos como los átomos, pero no lo suficientemente grandes como para ser óhmicos. Un conductor suele mostrar un comportamiento óhmico si sus dimensiones son mucho mayores que algunas de las llamadas escalas de longitud característica: la longitud de onda de de Broglie, que está relacionada con la energía cinética de los electrones, el camino libre medio L_m , que es la distancia que recorre un electrón antes de que se destruya su momento inicial y la longitud de relajación de fase L_φ , que es la distancia que recorre un electrón antes de que se destruya su fase inicial. El comportamiento mesoscópico es usualmente observado cuando el tamaño de la muestra es más pequeño que una o más de estas escalas de longitud característica, las cuales varían mucho de un material a otro y también se ven muy afectadas por la temperatura, los campos magnéticos, etc. Por este motivo, se han observado fenómenos de transporte mesoscópico en conductores que tienen un amplio rango de dimensiones desde unos pocos nanómetros hasta cientos de micrómetros. En estas dimensiones, la elaboración de materiales semiconductores desempeña un papel fundamental en nuestra sociedad actual y son de vital importancia en numerosos aspectos de la tecnología moderna. Estos materiales poseen características únicas que los sitúan en un punto intermedio entre los conductores y aislantes, permitiendo controlar y manipular corrientes eléctricas de manera más precisa. Los dispositivos basados en semiconductores como transistores y diodos [26, 27] son esenciales para la creación de microprocesadores, que son la base de las computadoras, teléfonos inteligentes y otros dispositivos electrónicos avanzados. En esta misma línea, el desarrollo de dispositivos electrónicos ha tomado moléculas orgánicas como potenciales bloques de construcción [28, 29], lo que se conoce como electrónica molecular, al cual proporciona una ventana ideal para explorar las propiedades intrínsecas de los materiales en el nivel molecular. Dentro de este régimen se encuentran materiales como el grafeno, fullerenos, y en el caso específico de este trabajo, los ciclocarbonos; además, la interacción de estas moléculas con otros componentes basados en semiconductores como nanocables [30] es importante al momento de integrar varias moléculas en algún dispositivo electrónico.

En general, la conducción electrónica en semiconductores puede tener lugar tanto a partir de los electrones en la banda de conducción o a través de los huecos en la banda de valencia. Sin embargo la mayoría de los experimentos en conductores mesoscópicos involucra el flujo de electrones en la banda de conducción; en este trabajo asumiremos que este es el caso.

La densidad de corriente \mathbf{J} en un conductor pequeño está usualmente expresada como el producto de la densidad de electrones n y la velocidad de deriva \mathbf{v}_d :

$$\mathbf{J} = en\mathbf{v}_d. \quad (2.1)$$

Esta ecuación transmite la impresión de que todos los electrones de conducción se desplazan y contribuyen a la corriente. Sin embargo, esta imagen es algo engañosa para un

gas degenerado a bajas temperaturas. Si tuviéramos que medir la corriente transportada por los electrones a diferentes energías, encontraríamos que la corriente neta es distinta de cero solo dentro de unos pocos $k_B T$ de la energía de Fermi E_F , siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura del sistema.

Vale la pena mencionar que en equilibrio, los estados disponibles en un conductor se llenan acorde a la función de Fermi

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]} \quad (2.2)$$

donde E_F es la energía de Fermi. El nivel más alto que un electrón puede ocupar a temperatura cero kelvin es conocido como el nivel de Fermi, cuya energía es justamente E_F . Para situaciones fuera del equilibrio, el sistema no tiene una energía de Fermi bien definida, pero a menudo se habla en términos de cuasi-niveles de Fermi denotados como F_n , los cuales varían espacialmente y pueden ser diferentes para diferentes grupos de estados. Así se reserva el término E_F para la energía de Fermi en equilibrio.

Hay dos límites en los que la función de Fermi (2.2) se puede simplificar un poco, lo que facilita la realización de cálculos numéricos. Uno es el límite de alta temperatura o de conductor no degenerado donde

$$\exp(E - E_f)/k_B T \gg 1 \quad \rightarrow \quad f_0(E) \approx \exp[-(E - E_f)/k_B T]. \quad (2.3)$$

El otro es el límite de bajas temperaturas o de conductor degenerado donde

$$\exp(E - E_F)/k_B T \ll 1 \quad \rightarrow \quad f_0(E) \approx \Theta(E_F - E) \quad (2.4)$$

siendo Θ la función escalón de Heaviside. En este trabajo consideraremos este límite de conductor degenerado para discutir los resultados del transporte de nuestro sistema molecular.

El hecho de que la corriente sea distinta de cero alrededor de unos pocos $k_B T$ respecto a la energía de Fermi lleva a una gran simplificación conceptual porque significa que para entender las propiedades de conducción a bajas temperaturas no necesitamos preocuparnos por la dinámica de todo el mar de electrones; basta con comprender la dinámica de los electrones que tienen energías cercanas a la energía de Fermi, donde podemos considerar que la corriente es transportada por una pequeña fracción del total de electrones que se mueven con una velocidad de Fermi v_F . Este es un punto central en este trabajo al comparar resultados con cálculos DFT que involucran la dinámica del sistema en su totalidad.

Este capítulo tiene como objetivo resumir el material de referencia necesario para comprender los cálculos en este trabajo, presentando primero una descripción de los fenómenos de interferencia que subyacen en nuestros resultados para luego continuar con algunos aspectos del formalismo de transmisión, que es ampliamente utilizado al describir el transporte mesoscópico. Particularmente para el cálculo de cantidades físicas importantes como la conductancia, se empleará una perspectiva comúnmente conocida como el enfoque de Landauer [31], el cual ha demostrado ser sumamente efectivo en la descripción del transporte mesoscópico mientras el transporte en el conductor sea coherente. En este régimen, para observar claros efectos de interferencia es necesario que las dimensiones del dispositivo sean comparables al largo de relajación de fase L_φ , esto a menudo requiere que

los experimentos respectivos se realicen a bajas temperaturas. En este marco, la corriente que fluye a través de un conductor se expresa en función de la probabilidad de que un electrón pueda atravesarlo. Rolf Landauer estableció una conexión entre la conductancia de respuesta lineal y la probabilidad de transmisión, destacando las sutiles interrogantes que surgen al aplicar esta relación a conductores con probabilidades de transmisión cercanas a la unidad. La transmisión puede ser calculada a partir de la ecuación de Schrödinger, usando enfoques fenomenológicos o en algunos casos puede ser evaluada a partir de un enfoque semiclásico. En este trabajo se evaluará a partir del formalismo de funciones de Green, el cual ha ganado bastante popularidad y cuyas bases se tratarán de explicar de manera simple e intuitiva relacionándolo con el formalismo de transmisión.

2.1. Efecto Fano

Este fenómeno fue descrito por primera vez por Fano [32, 33] al ser atraído por inusuales máximos agudos en los espectros de absorción de gases nobles observados por Beutler [34]. Fano sugirió la primera explicación teórica de este efecto y sugirió una fórmula que predice la forma de las líneas espectrales basándose en un principio de superposición de la mecánica cuántica. El fenómeno físico se encapsuló en unos pocos parámetros clave, lo que hizo que esta fórmula se empleara en muchos campos de la física. La interpretación proporcionada por Fano de estas formas de líneas de absorción espectral se basa en la interacción de un estado de salida discreto de un átomo con un continuo que comparte el mismo nivel de energía, lo que resulta en fenómenos de interferencia (ver Figura 2.1).

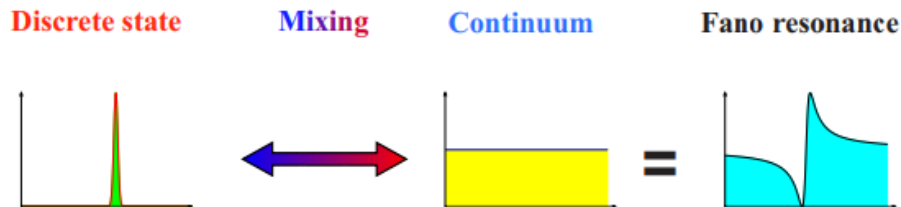


Figura 2.1: Superposición de un nivel discreto con un continuo de estados, dando como resultado una resonancia Fano [35].

Fano utilizó un método perturbativo para explicar la aparición de resonancias asimétricas. Como resultado, obtuvo la fórmula para la forma del perfil de resonancia de una sección transversal de dispersión cuya dependencia energética viene dada por las formas de línea normalizadas de Fano

$$F(q; \epsilon) = \frac{1}{1 + q^2} \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2}, \quad (2.5)$$

donde $\epsilon = 2(E - E_R)/\Gamma$ es la energía reducida adimensional, que mide la energía relativa a la posición de la resonancia E_R en unidades de amplitud de resonancia Γ , y q es un parámetro adimensional que determina la forma de las líneas de Fano. Para valores pequeños de este parámetro, ($q \rightarrow 0$) la función (2.2) describe una caída casi simétrica a cero alrededor de la energía de la resonancia. En el límite $|q| \rightarrow \infty$ la transición al continuo es muy

débil, y la forma de la línea está completamente determinada por la transición a través del estado discreto solo con el perfil Lorentziano estándar de una resonancia Breit-Wigner centrada en la energía de este estado. Cuando el parámetro de asimetría q es del orden de la unidad, tanto el continuo como la transición discreta son de la misma fuerza resulta en un perfil asimétrico, como muestra la Figura 2.2. Este tipo de curva se identifica en nuestro trabajo para un sistema molecular de anillos de carbono [36].

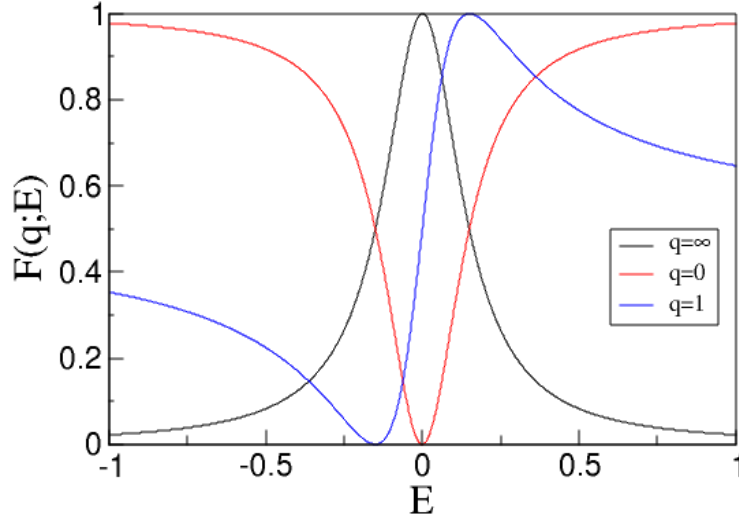


Figura 2.2: Curvas Fano normalizadas en función de la energía para para tres valores del parámetro q .

2.2. Estados Ligados en el Continuo

Un conjunto completo de funciones de onda que describen una partícula cuántica en un pozo de potencial consta de dos tipos de estados: estados localizados con energías discretas y ondas que se propagan desde una banda de energía continua. En 1929, sin embargo, John von Neumann y Eugene Wigner [37] encontraron una solución especial de la ecuación de Schrödinger con propiedades sorprendentemente diferentes, específicamente, una solución en la que residen energías discretas positivas dentro del espectro continuo, tal como muestra la Figura 2.3.

En este caso especial, el estado localizado aparece debido a múltiples interferencias provenientes del potencial oscilante y da como resultado la supresión completa de la fuga de energía. Como resultado, los estados ligados en el continuo (ELC) forman los estados espacialmente localizados de electrones, en el ejemplo de von Neumann y Wigner.

Pero los ELC no son simplemente un truco matemático, son un fenómeno ondulatorio general y se han identificado en ondas electromagnéticas, ondas acústicas en el aire, ondas de agua y ondas elásticas en sólidos [39, 40, 41, 42]. Estos estados se han estudiado en una amplia gama de sistemas materiales, como materiales piezoeléctricos, cristales fotónicos dieléctricos, guías de ondas y fibras ópticas, puntos cuánticos, grafeno y aisladores topológicos [43, 44, 45, 46, 47].

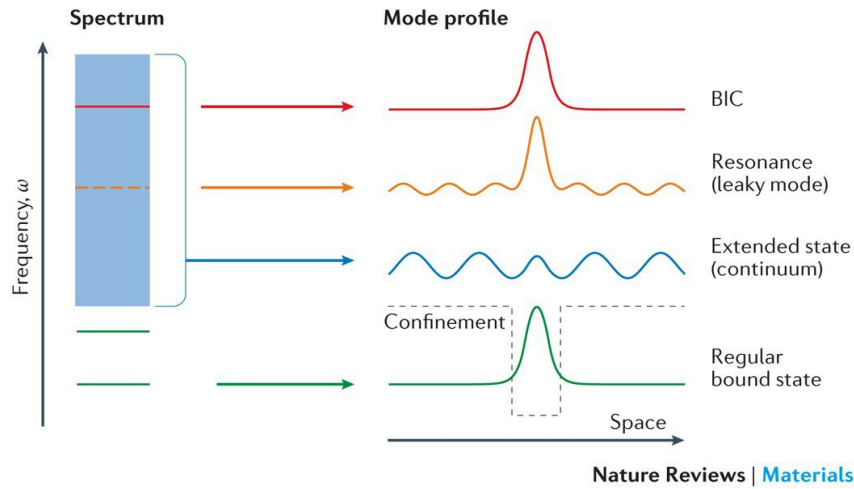


Figura 2.3: Ilustración de un ELC. Un sistema abierto tiene un espectro continuo de frecuencias con estados extendidos (azul) y estados ligados (verde) debido a un potencial (línea negra punteada). Una resonancia con fugas de energía (naranja) ocurre cuando estados en el espectro continuo se acoplan a las ondas extendidas, mientras que un ELC (rojo) permanece localizado y sin radiación [38].

Los ELC, siendo reconocido como un fenómeno generalizado de naturaleza ondulatoria, también son omnipresentes en la electrónica molecular. Un ELC puede ser considerado simultáneamente ya sea como una resonancia o una antirresonancia con ancho cero en el espectro de transmisión, estas pueden revelarse también como resonancias Fano estrechas en el espectro de transmisión al perturbar la simetría de la molécula [48, 49].

2.3. Formalismo de Funciones de Green

El cálculo de las propiedades de transporte de un sistema desde un punto de vista microscópico involucra resolver un problema de muchos cuerpos, el cual es intrínsecamente bastante complicado. El espectro de energía de estos sistemas es prácticamente continuo, y las funciones de onda correspondientes a estos niveles de energía son complicadas en términos de las coordenadas de las partículas, por tanto, es esperable que este problema no tenga una solución exacta.

En experimentos típicos que involucren muchas partículas, generalmente es más útil considerar un sistema en equilibrio el cual se ve perturbado de diferentes maneras para luego enfocarse en como el sistema responde a tales perturbaciones externas, como pueden ser adherir o quitar partículas, aplicar campos electromagnéticos débiles, o también establecer gradientes de temperatura a través del sistema. Un acercamiento común a este propósito es el formalismo de funciones de Green, de hecho, proporciona un marco general para el transporte cuántico en sistemas de interacción débil similar al proporcionado por el formalismo de Boltzmann para el transporte semiclásico. Para transporte no interactuante, las únicas excitaciones por las que hay que preocuparse son aquellas debido a las funciones de onda de los electrones incidentes en un conductor, sin embargo, el verdadero poder de las funciones de Green es innegable cuando tratamos de incluir efectos

de interacciones que producen excitaciones dentro del conductor como electrón-electrón o electrón-fonón.

En esta sección se presentan los conceptos matemáticos importantes que involucran una parte del método de funciones de Green a partir del cual se obtuvieron las cantidades físicas de interés analizadas en este trabajo.

2.3.1. Función de Green Retardada y Avanzada

Matemáticamente las funciones de Green pueden ser definidas como soluciones de ecuaciones diferenciales inhomogéneas del tipo

$$[z - L(\mathbf{r})] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.6)$$

sujeto a ciertas condiciones de contorno para \mathbf{r} o \mathbf{r}' que yacen sobre la superficie S de algún dominio Ω de \mathbf{r} o \mathbf{r}' [50]. Aquí z es una variable compleja con $\lambda \equiv \text{Re}\{z\}$ y $L(\mathbf{r})$ es independiente del tiempo, lineal y un operador diferencial hermítico que posee un conjunto completo de autofunciones $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$, es decir,

$$L(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}) = \lambda_n\phi_n(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

donde $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ satisface las mismas condiciones de contorno que $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; z)$. El subíndice n puede representar más de un índice que especifica de forma única cada autofunción y su autovalor correspondiente. El conjunto $\{\phi_n\}$ puede ser considerado como ortonormal sin pérdida de generalidad

$$\int_{\Omega} \phi_n^*(\mathbf{r})\phi_m(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{nm}. \quad (2.8)$$

La completitud del conjunto $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ significa que

$$\sum_n \phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.9)$$

Trabajar con las funciones de Green se facilita enormemente al introducir un vector abstracto utilizando la notación de brakets de Dirac, según la cual se puede escribir

$$\phi_n(\mathbf{r}) = \langle \mathbf{r} | \phi_n \rangle, \quad (2.10)$$

$$\phi_n^*(\mathbf{r}) = \langle \phi_n | \mathbf{r} \rangle, \quad (2.11)$$

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')L(\mathbf{r}) \equiv \langle \mathbf{r} | L | \mathbf{r}' \rangle, \quad (2.12)$$

$$G(\mathbf{r}\mathbf{r}', z) \equiv \langle \mathbf{r} | G(z) | \mathbf{r}' \rangle, \quad (2.13)$$

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{r}' \rangle = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.14)$$

$$\int d\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle\langle \mathbf{r}| = 1, \quad (2.15)$$

donde $|\mathbf{r}\rangle$ es el autovector del operador posición; en esta nueva notación podemos escribir las ecuaciones anteriores como sigue:

$$(z - L)G(z) = 1, \quad (2.16)$$

$$L|\phi_n\rangle = \lambda_n|\phi_n\rangle, \quad (2.17)$$

$$\langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{nm}, \quad (2.18)$$

$$\sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = 1. \quad (2.19)$$

Si los autovalores de $z - L$ son distintos de cero, es decir, $z \neq \langle\lambda_n\rangle$, entonces

$$G(z) = [z - L]^{-1}. \quad (2.20)$$

Si la descripción de un sistema cuántico se realiza a partir de la ecuación de Schrödinger, nuestro problema puede ser expresado como

$$[E - H]\Psi = 0 \quad (2.21)$$

donde Ψ es la función de onda. La correspondiente función de Green puede ser escrita como

$$G = [E - H]^{-1} \quad (2.22)$$

donde H es el operador Hamiltoniano

$$H = \frac{(i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2}{2m} + U(\mathbf{r}). \quad (2.23)$$

Pero la inversa de un operador diferencial no se especifica de forma única hasta que especificamos las condiciones de contorno. En este contexto, es conveniente definir dos funciones de Green diferentes, llamadas la función de Green retardada y función de Green avanzada, correspondientes a dos diferentes condiciones de contorno. Para apreciar su diferencia se hará uso de un ejemplo sencillo.

Considere un cable unidimensional simple con un potencial constante U_0 y vector potencial $\mathbf{A} = 0$. Podemos escribir

$$G = \left[E - U_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right]^{-1} \quad (2.24)$$

que satisface la ecuación

$$\left(E - U_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) G(x, x') = \delta(x, x'). \quad (2.25)$$

Esto luce tal como la ecuación de Schrödinger

$$\left(E - U_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right) \Psi(x) = 0 \quad (2.26)$$

excepto por el término $\delta(x, x')$ en la derecha. Podríamos ver a la función de Green como la función de onda en x resultante de una excitación unitaria aplicada en x' . Físicamente, esperamos que tal excitación dé lugar a dos ondas que viajen hacia afuera desde el punto de excitación, cuyas amplitudes denotaremos A^+ y A^- , tal como muestra la Figura 2.4 .

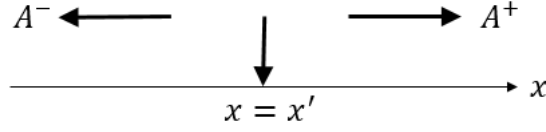


Figura 2.4: Función de Green retardada unidimensional como ondas salientes desde una excitación desde $x = x'$.

Podemos escribir entonces

$$\begin{aligned} G(x, x') &= A^+ \exp [ik(x - x')], & x > x' \\ G(x, x') &= A^- \exp [-ik(x - x')], & x < x' \end{aligned} \quad (2.27)$$

donde $k = \sqrt{2m(E - U_0)}/\hbar$. Independientemente de lo que pueda ser A^+ y A^- , esta solución satisface la ecuación (2.25) en todos los puntos excepto en $x = x'$. Para satisfacer esta ecuación en $x = x'$, la función de Green debe ser continua

$$[G(x, x')]_{x=x'+} = [G(x, x')]_{x=x'-} \quad (2.28)$$

mientras que la derivada debe ser discontinua por $2m/\hbar^2$

$$\left[\frac{\partial G(x, x')}{\partial x} \right]_{x=x'+} - \left[\frac{\partial G(x, x')}{\partial x} \right]_{x=x'-} = \frac{2m}{\hbar^2}. \quad (2.29)$$

Sustituyendo obtenemos que las amplitudes son

$$A^+ = A^- = -\frac{i}{\hbar v} \quad \text{donde} \quad v = \frac{\hbar k}{m} \quad (2.30)$$

y la función de Green viene dada en forma compacta por

$$G(x, x') = -\frac{i}{\hbar v} \exp [ik|x - x'|]. \quad (2.31)$$

Es importante notar que existe otra solución

$$G(x, x') = +\frac{i}{\hbar v} \exp [-ik|x - x'|] \quad (2.32)$$

que satisface igualmente la ecuación (2.25). Esta solución consiste en ondas entrantes que desaparecen en el punto de excitación en lugar de ondas salientes que se originan en el punto de excitación. Las dos soluciones se denominan función de Green avanzada (G^A) y función de Green retardada (G^R):

$$G^R(x, x') = -\frac{i}{\hbar v} \exp [ik|x - x'|] \quad (2.33)$$

$$G^A(x, x') = +\frac{i}{\hbar v} \exp [-ik|x - x'|]. \quad (2.34)$$

Ambas soluciones satisfacen la misma ecuación pero corresponden a diferentes condiciones de contorno: la función retardada corresponde a las ondas salientes mientras que la función avanzada corresponde a las ondas entrantes (lejos de la fuente).

Una forma de incorporar las condiciones de contorno en la ecuación misma es agregar una parte imaginaria infinitesimal a la energía. En lugar de la ecuación (2.25) escribimos ($\eta > 0$)

$$\left(E - U_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + i\eta\right) G^R(x, x') = \delta(x, x') \quad (2.35)$$

para la función retardada. La pequeña parte imaginaria de la energía introduce una componente imaginaria positiva al número de onda

$$\begin{aligned} k' &= \frac{\sqrt{2m(E + i\eta - U_0)}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2m(E - U_0)}}{\hbar} \sqrt{1 + \frac{i\eta}{E - U_0}} \\ &\approx \frac{\sqrt{2m(E - U_0)}}{\hbar} \left[1 + \frac{i\eta}{2(E - U_0)}\right]. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Esta parte imaginaria hace que la función avanzada crezca indefinidamente a medida que nos alejamos del punto de excitación. Esto hace que la función retardada sea la única solución aceptable, ya que una solución adecuada debe estar acotada. De manera similar, la función avanzada es la única solución aceptable de la ecuación ($\eta > 0$)

$$\left(E - U_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - i\eta\right) G^A(x, x') = \delta(x, x'). \quad (2.37)$$

En general la función de Green retardada se define como

$$G^R = [E - H + i\eta]^{-1}, \quad (\eta \rightarrow 0^+), \quad (2.38)$$

mientras que la función de Green avanzada está definida como

$$G^A = [E - H - i\eta]^{-1}, \quad (\eta \rightarrow 0^+). \quad (2.39)$$

Finalmente terminamos esta parte derivando un resultado que es a menudo utilizado para calcular funciones de Green. La idea básica es que para cualquier estructura, si conocemos las autofunciones y autovalores del operador Hamiltoniano

$$H\phi_n(\mathbf{r}) = E_n\phi_n(\mathbf{r}) \quad (2.40)$$

podemos obtener la función de Green en términos de las autofunciones y autovalores. Primero debemos tener en cuenta que las autofunciones forman un conjunto completo de funciones ortonormales

$$\int \phi_m^*(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \delta_{mn} \quad (2.41)$$

tal que podemos expandir la función de Green retardada en la forma

$$G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_n C_n(\mathbf{r}') \phi_n(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

donde los coeficientes C_n tienen que ser determinados apropiadamente. Reemplazando esto en la ecuación para la función de Green obtenemos

$$(E - H + i\eta)G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.43)$$

$$\sum_n (E - E_n + i\eta)C_n \phi_n(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.44)$$

Multiplicando esta última ecuación por $\phi_n^*(\mathbf{r})$, integrando sobre r y haciendo uso de la relación de ortogonalidad obtenemos los coeficientes

$$C_n = \frac{\phi_n^*(\mathbf{r}')}{E - E_n + i\eta} \quad (2.45)$$

obteniendo la función de Green retardada

$$G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{E - E_n + i\eta}. \quad (2.46)$$

De manera similar se puede mostrar que

$$G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{E - E_n - i\eta}. \quad (2.47)$$

De estas últimas dos expresiones es directo ver que

$$G^A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = [G^R(\mathbf{r}', \mathbf{r})]^* \rightarrow G^A = [G^R]^\dagger \quad (2.48)$$

de modo que la función avanzada es el hermítico conjugado de la función retardada.

Desde el punto de vista de segunda cuantización, las funciones de Green vienen definidas como un valor de expectación de dos o más operadores de campo. Estos últimos se escriben de forma conveniente en términos de operadores de aniquilación y creación. Si el operador $c_n(c_n^\dagger)$ destruye(crea) una partícula en cierto estado $|n\rangle$, la función de onda de una partícula correspondiente a ese estado es $\phi_n(\mathbf{r})$. Además, si estas funciones forman un conjunto completo, los operadores de campo vendrán definidos como

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}) &= \sum_n \phi_n(\mathbf{r}) c_n, \\ \Psi^\dagger(\mathbf{r}) &= \sum_n \phi_n^*(\mathbf{r}) c_n^\dagger, \end{aligned} \quad (2.49)$$

los cuales aniquilan o crean una partícula en el punto \mathbf{r} , respectivamente. Como estamos tratando con fermiones, las relaciones de anticonmutación se imponen para los operadores c_n y c_n^\dagger

$$\begin{aligned} \{c_n^\dagger, c_{n'}\} &= \delta_{n,n'}, \\ \{c_n^\dagger, c_{n'}^\dagger\} &= \{c_n, c_{n'}\} = 0, \end{aligned} \quad (2.50)$$

donde $\{A, B\} = AB + BA$. Por tanto, las mismas relaciones de anticonmutación se cumplen para los operadores de campo

$$\begin{aligned}\{\Psi^\dagger(\mathbf{r}), \Psi(\mathbf{r}')\} &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \\ \{\Psi^\dagger(\mathbf{r}), \Psi^\dagger(\mathbf{r}')\} &= \{\Psi(\mathbf{r}), \Psi(\mathbf{r}')\} = 0.\end{aligned}\tag{2.51}$$

En la literatura nos podemos encontrar con varios tipos de funciones de Green donde se incluyen la función retardada y avanzada. Cada una de ellas es útil para situaciones específicas, en este trabajo hicimos énfasis particularmente en la función de Green retardada (G^R), debido a que esta relaciona la respuesta de un sistema a sondas externas. Pero también puede ser usada para extraer la probabilidad de transmisión de los portadores de carga a través del sistema. Además de esta función retardada, son destacables las funciones de Green menor ($G^<$) y mayor ($G^>$). Las definiciones de este conjunto vienen dadas por [51]:

$$G^R(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle \{\Psi(\mathbf{r}t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}'t')\} \rangle,\tag{2.52}$$

$$G^A(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \frac{i}{\hbar} \Theta(t' - t) \langle \{\Psi(\mathbf{r}t), \Psi^\dagger(\mathbf{r}'t')\} \rangle,\tag{2.53}$$

$$G^<(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \frac{i}{\hbar} \langle \Psi^\dagger(\mathbf{r}'t') \Psi(\mathbf{r}t) \rangle,\tag{2.54}$$

$$G^>(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -\frac{i}{\hbar} \langle \Psi(\mathbf{r}t) \Psi^\dagger(\mathbf{r}'t') \rangle.\tag{2.55}$$

Vale la pena mencionar que en las funciones de Green retardada y avanzada involucran funciones de campo en distintos tiempos y no pueden ser evaluadas directamente usando (2.51).

El valor de expectación de estos operadores se calculan considerando un sistema de partículas interactuantes con un Hamiltoniano independiente del tiempo H a cierta temperatura T . Este es parte de un colectivo gran canónico, permitiendo que el número de partículas en el sistema varíe, lo que es conveniente para este trabajo ya que el sistema bajo estudio intercambia energía y partículas con dos reservorios de electrones. De esta forma, cualquier operador A representado en términos de los operadores de aniquilación y creación c y c^\dagger será escrito en el marco modificado de Heisenberg como sigue:

$$A(t) = \exp\{i\bar{H}t/\hbar\} A \exp\{-i\bar{H}t/\hbar\},\tag{2.56}$$

donde $\bar{H} = H - \mu N$, siendo N el operador número de partículas y μ el potencial químico, que obedece la ecuación de movimiento

$$i\hbar \frac{\partial A(t)}{\partial t} = [A(t), \bar{H}],\tag{2.57}$$

donde $[A, B] = AB - BA$, mientras que su valor de expectación vendrá dado por

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}(e^{-\beta\bar{H}} A(t)).\tag{2.58}$$

Aquí $\beta = 1/k_B T$, k_B es la constante de Boltzmann, $Z = \text{Tr}(e^{-\beta \bar{H}})$ es la función de partición gran canónica y Tr representa la traza.

En equilibrio y en situaciones estacionarias tanto dentro como fuera del equilibrio, las funciones de Green se basan únicamente en diferencias temporales y no en momentos específicos t y t' , $G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t')$. Para situaciones de este tipo, es conveniente utilizar una función de Green que dependa de la energía, lo cual se logra mediante una transformación de Fourier,

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar}Et} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) dt. \quad (2.59)$$

La transformada de Fourier inversa viene dada por

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t - t') = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t')} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E). \quad (2.60)$$

Como ejemplo, a continuación se calcula la función de Green retardada para el caso particular de un sistema no interactuante para obtener esta función en términos de los autovalores del Hamiltoniano al igual que en la sección anterior. Este viene dado por

$$\bar{H} = \sum_n (E_n - \mu) c_n^\dagger c_n = \sum_n \bar{E}_n c_n^\dagger c_n, \quad (2.61)$$

donde \bar{E} es el autovalor de energía de una partícula relativa al potencial químico. Haciendo uso de (2.49), la dependencia temporal de los operadores de campo en el marco modificado de Heisenberg vienen dados por

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}, t) &= e^{-\frac{i}{\hbar}\bar{H}t} \Psi(\mathbf{r}) e^{\frac{i}{\hbar}\bar{H}t} = \sum_n \phi_n(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}\bar{H}t} c_n e^{\frac{i}{\hbar}\bar{H}t} = \sum_n \phi_n(\mathbf{r}) c_n(t), \\ \Psi^\dagger(\mathbf{r}, t) &= e^{-\frac{i}{\hbar}\bar{H}t} \Psi^\dagger(\mathbf{r}) e^{\frac{i}{\hbar}\bar{H}t} = \sum_n \phi_n^*(\mathbf{r}) e^{-\frac{i}{\hbar}\bar{H}t} c_n^\dagger e^{\frac{i}{\hbar}\bar{H}t} = \sum_n \phi_n^*(\mathbf{r}) c_n^\dagger(t). \end{aligned} \quad (2.62)$$

Con esto podemos escribir la función de Green retardada como

$$G^R(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \sum_{n,m} \phi_n(\mathbf{r}) \phi_m^*(\mathbf{r}') \langle \{c_n(t), c_m^\dagger(t')\} \rangle, \quad (2.63)$$

aquí podemos hacer uso de la ecuación de movimiento (2.57) para encontrar los operadores de aniquilación y creación, por ejemplo

$$i\hbar \frac{\partial c_n(t)}{\partial t} = [c_n(t), \bar{H}] = E_n c_n(t), \quad (2.64)$$

donde hicimos uso de las relaciones de anticonmutación (2.50). La solución a esta ecuación diferencial es bastante sencilla:

$$c_n(t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\bar{E}_n t} c_n(0), \quad (2.65)$$

y si tomamos el adjunto obtenemos además

$$c_n^\dagger(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\bar{E}_n t} c_n^\dagger(0). \quad (2.66)$$

La expresión para la función de Green retardada queda

$$\begin{aligned}
G^R(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') &= -\frac{i}{\hbar} \Theta(t-t') \sum_{n,m} \phi_n(\mathbf{r}) \phi_m^*(\mathbf{r}') e^{-\frac{i}{\hbar} \bar{E}_n t} e^{\frac{i}{\hbar} \bar{E}_m t'} \langle \{c_n(0), c_m^\dagger(0)\} \rangle \\
&= -\frac{i}{\hbar} \Theta(t-t') \sum_{n,m} \phi_n(\mathbf{r}) \phi_m^*(\mathbf{r}') e^{-\frac{i}{\hbar} (\bar{E}_n t - \bar{E}_m t')} \langle \delta_{n,m} \rangle \\
&= -\frac{i}{\hbar} \Theta(t-t') \sum_{n,m} \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') e^{-\frac{i}{\hbar} \bar{E}_n (t-t')}.
\end{aligned} \tag{2.67}$$

Para calcular la función de Green retardada dependiente de la energía, utilizamos la siguiente representación de la función de Heaviside:

$$\Theta(t) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} E' t} \frac{dE'}{E' + i\eta}, \tag{2.68}$$

donde η representa un valor positivo infinitesimalmente pequeño. Llegamos finalmente a la transformada de Fourier (2.59)

$$\begin{aligned}
G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar} E t} G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) dt \\
&= \frac{1}{2\pi \hbar} \sum_n \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') \int_{-\infty}^{\infty} dE' \int_{-\infty}^{\infty} e^{\frac{i}{\hbar} (E - E_n - E') t} \frac{dt}{E' + i\eta} \\
&= \sum_n \phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E - E_n - E') \frac{dE'}{E' + i\eta} \\
&= \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}')}{E - E_n + i\eta}.
\end{aligned} \tag{2.69}$$

Esta expresión puede ser escrita en forma más compacta si hacemos uso del operador identidad,

$$G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \left\langle \mathbf{r} \left| \frac{|\phi_n\rangle \langle \phi_n|}{E - E_n + i\eta} \right| \mathbf{r}' \right\rangle \tag{2.70}$$

$$= \left\langle \mathbf{r} \left| \left(\frac{1}{E - \bar{H} + i\eta} \right) \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \right| \mathbf{r}' \right\rangle \tag{2.71}$$

$$= \left\langle \mathbf{r} \left| (E - \bar{H} + i\eta)^{-1} \right| \mathbf{r}' \right\rangle. \tag{2.72}$$

Podemos concluir entonces que la ecuación de Green retardada contiene toda la información del espectro de energía y de sus autofunciones, al menos en el contexto de sistemas en equilibrio y sin interacciones.

2.3.2. Ecuación de Dyson

La ecuación de Dyson es una de las herramientas útiles que ofrece el formalismo de funciones de Green, con aplicaciones en varias áreas de física teórica. En palabras sencillas,

es la ecuación de movimiento correspondiente a las funciones de Green y proporciona una forma de relacionar la función de Green de un sistema interactuante con la función de Green de un sistema no interactuante. Esto es de vital importancia para este trabajo debido a que el sistema bajo estudio se puede considerar como la unión de múltiples subsistemas cada uno con un gran número de partículas. Un acercamiento sencillo para obtener dicha ecuación es considerar un sistema cuyo Hamiltoniano representa a una partícula libre H_0 , donde la ecuación de Schrödinger correspondiente viene dada por

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_0(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H_0(\mathbf{r}) \Psi_0(\mathbf{r}, t). \quad (2.73)$$

Por definición, la solución fundamental a esta ecuación $G_0(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$ satisface

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H_0(\mathbf{r}) \right) G_0(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (2.74)$$

Aquí es natural pensar que el operador $(i\hbar \partial_t - H_0)$ actúa como la inversa de $G_0(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$. De esta manera podemos escribir

$$G_0^{-1}(\mathbf{r}, t) = \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H_0(\mathbf{r}) \right), \quad (2.75)$$

$$G_0^{-1}(\mathbf{r}, t) G_0(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (2.76)$$

Nótese además que la función de Schrödinger puede escribirse usando $G_0^{-1}(\mathbf{r}, t)$:

$$G_0^{-1}(\mathbf{r}, t) \Psi_0(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.77)$$

Suponiendo ahora que el Hamiltoniano contenga un término más complejo, tal como una perturbación que depende del tiempo $V(\mathbf{r}, t)$, la nueva solución fundamental $G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$ a la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = (H_0(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}, t)) \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.78)$$

satisface

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H_0(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}, t) \right) G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'), \quad (2.79)$$

aquí nuevamente podemos identificar la función inversa a la solución $G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t')$ y escribir

$$G^{-1}(\mathbf{r}, t) = \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H_0(\mathbf{r}) - V(\mathbf{r}, t) \right), \quad (2.80)$$

$$G^{-1}(\mathbf{r}, t) G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (2.81)$$

A partir de esto, se puede escribir una expresión autoconsistente para la ecuación (2.78) como

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0(\mathbf{r}, t) + \int dr' \int dt' G_0(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') V(\mathbf{r}') \Psi(\mathbf{r}'t'), \quad (2.82)$$

que también puede ser escrita en términos de la función de Green total

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0(\mathbf{r}, t) + \int dr' \int dt' G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') V(\mathbf{r}') \Psi_0(\mathbf{r}'t'). \quad (2.83)$$

Esta integral puede resolverse iterativamente:

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_0 + G_0 V \Psi \\ &= \Psi_0 + G_0 V \Psi_0 + G_0 V G_0 V \Psi \\ &= \Psi_0 + G_0 V \Psi_0 + G_0 V G_0 V \Psi_0 + G_0 V G_0 V G_0 V \Psi + \dots \\ &= \Psi_0 + (G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots) V \Psi_0, \end{aligned} \quad (2.84)$$

donde hemos escrito los términos de forma compacta omitiendo las variables de integración. Por comparación con la ecuación (2.83) vemos que el termino en paréntesis es la función de Green total G :

$$G = G_0 + G_0 V G_0 + G_0 V G_0 V G_0 + \dots \quad (2.85)$$

$$= G_0 + G_0 V (G_0 + G_0 V G_0 + \dots). \quad (2.86)$$

Pero el termino en paréntesis es nuevamente la función G , por lo que podemos escribir finalmente la ecuación de Dyson como:

$$G = G_0 + G_0 V G. \quad (2.87)$$

2.3.3. Autoenergías

Considérese un conductor conectado a un cable p . Puede dividir la función de Green general del sistema

$$G^R = [(E + i\eta)I - H]^{-1} \quad (2.88)$$

en submatrices como sigue:

$$\begin{bmatrix} G_p & G_{pC} \\ G_{Cp} & G_C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (E + i\eta)I - H_p & \tau_p \\ \tau_p^\dagger & EI - H_C \end{bmatrix}^{-1} \quad (2.89)$$

donde la matriz $[(E + i\eta)I - H_p]$ representa el cable aislado y la matriz $[EI - H_C]$ representa el conductor aislado, mientras que la matriz de acople τ_p tiene elementos diferentes de cero V_p para puntos adyacentes entre el conductor (i) y el cable (p_i), esto es,

$$\tau_p(p_i, i) = V_p.$$

Si multiplicamos la ecuación (2.89) en ambas partes por la inversa de la matriz del lado derecho en (2.89), podemos escribir

$$[(E + i\eta)I - H_p] G_{pC} + [\tau_p] G_C = 0 \quad (2.90)$$

$$[EI - H_C] G_C + [\tau_p^\dagger] G_{pC} = I \quad (2.91)$$

y de la ecuación (2.90) obtenemos

$$G_{pC} = -g_p^R \tau_p G_C, \quad \text{donde} \quad g_p^R = [(E + i\eta)I - H_p]^{-1}$$

es la función de Green del cable aislado. A partir del sistema de ecuaciones anterior también podemos obtener

$$G_C = [EI - H_C - \tau_p^\dagger g_p^R \tau_p]^{-1}. \quad (2.92)$$

La influencia del cable en la función de Green del conductor se tiene en cuenta exactamente a partir del término $\tau_p^\dagger g_p^R \tau_p$, mientras que g_p^R representa la función de Green para el cable aislado. Si la matriz de acople τ_p es cero para todos los puntos en el cable excepto para aquellos (p_i, p_j) que son adyacentes a los puntos (i, j) dentro del conductor, podemos escribir

$$[\tau_p^\dagger g_p^R \tau_p]_{i,j} = |V_p|^2 g_p^R(p_i, p_j). \quad (2.93)$$

Suponiendo además que los diferentes cables que puedan estar conectados al conductor son independientes de tal manera que sus efectos son aditivos, puede escribirse

$$G^R = [EI - H_C - \Sigma^R]^{-1} \quad (2.94)$$

donde

$$\Sigma^R = \sum_p \Sigma_p^R \quad \text{y} \quad \Sigma_p^R(i, j) = |V_p|^2 g_p^R(p_i, p_j). \quad (2.95)$$

En la expresión para la función de Green del conductor G_C la hemos denotado simplemente como G^R , debido a que representa la propagación de electrones entre dos puntos dentro del conductor y es la única componente de la función de Green del sistema que usaremos en este trabajo. El efecto de los cables se tiene en consideración a partir del término Σ^R , más conocido en la literatura como autoenergía.

El término Σ^R puede ser visto como un Hamiltoniano efectivo que surge a partir de la interacción del conductor con los cables. Siendo rigurosos, las autoenergías incluyen también las interacciones entre electrones con fonones y otros electrones, los cuales en este estudio estamos descuidando, por tanto, es más apropiado referirnos a Σ^R como la autoenergía debido a los cables. Sin embargo, las autoenergías usualmente solo proporcionan una descripción aproximada de las interacciones electrón-electrón y electrón-fonón, las cuales involucran sistemas complicados con grados de libertad internos. Los cables, por otro lado, son simplemente objetos inertes cuyo efecto viene descrito exactamente por Σ^R .

2.4. Cantidades Físicas de Interés

2.4.1. Conductancia

Considere un sistema molecular conectado a dos grandes reservorios de electrones a través de unos cables los cuales se suponen como conductores balísticos, tal como muestra la Figura 2.5. Los electrones no colisionan con objetos en el cable que cambien su energía o momento, por lo cual, la fuente dominante de dispersión de electrones se encuentra en los límites del dispositivo. Bajo estas consideraciones, debemos tener en cuenta la inyección de electrones desde los dos cables. \bar{T} es la probabilidad promedio de que un electrón inyectado en el cable 1 se transmita al cable 2, y \bar{T}' es la probabilidad promedio de que un electrón inyectado en el cable 2 se transmita al cable 1. Los estados de los electrones en el contacto 1 tienen un potencial químico μ_1 , similarmente los estados de los electrones en el contacto 2 tienen un potencial químico μ_2 [52].

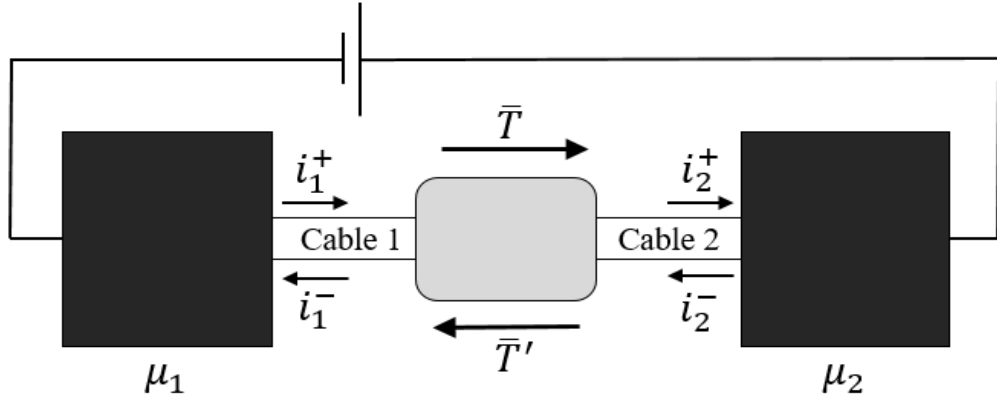


Figura 2.5: Conductor conectado a dos reservorios de electrones a través de cables balísticos.

El flujo de entrada de los electrones por unidad de energía desde el cable 1 viene dado por

$$i_1^+(E) = \frac{2e}{h} f_1(E),$$

mientras que el flujo de entrada desde el cable 2 viene dado por

$$i_2^-(E) = \frac{2e}{h} f_2(E),$$

donde $f_1(E)$ y $f_2(E)$ son las funciones de distribución de Fermi, que indican la probabilidad de que un electrón tenga energía E en los contactos 1 y 2 respectivamente. El flujo de salida al cable 2 se escribe como

$$i_2^+(E) = \bar{T}i_1^+(E) + (1 - \bar{T}')i_2^-(E),$$

mientras que el flujo de salida al el cable 1 se escribe como

$$i_1^-(E) = (1 - \bar{T})i_1^+(E) + \bar{T}'i_2^-(E).$$

La densidad de corriente neta $i(E)$ en cualquier punto del dispositivo viene dada por

$$\begin{aligned} i(E) &= i_1^+ - i_1^- = i_2^+ - i_2^- \\ &= \bar{T}i_1^+ - \bar{T}'i_2^- \\ &= \frac{2e}{h} [\bar{T}(E)f_1(E) - \bar{T}'(E)f_2(E)]. \end{aligned}$$

La corriente total puede ser escrita como

$$I = \int i(E)dE \quad \text{donde} \quad i(E) = \frac{2e}{h}\bar{T}(E)[f_1(E) - f_2(E)] \quad (2.96)$$

si suponemos que $\bar{T}(E) = \bar{T}'(E)$. Podemos argumentar que las transmisiones deben ser iguales para asegurar que no haya corriente en el estado de equilibrio (esto es $i(E) = 0$ cuando $f_1(E) = f_2(E)$). Sin embargo, esto solo demuestra que las transmisiones deben ser iguales solo en equilibrio. En general, para situaciones fuera del equilibrio un voltaje aplicado podría cambiar las dos funciones de transmisión, así $\bar{T}(E) \neq \bar{T}'(E)$. Sin embargo, si suponemos que no hay dispersión inelástica dentro del dispositivo, entonces $\bar{T}(E) = \bar{T}'(E)$ para un dispositivo con dos terminales, donde el sistema no toma una dirección privilegiada para el flujo de electrones de un contacto a otro.

Si ambos contactos se mantienen al mismo potencial, entonces $\mu_1 = \mu_2$ y la ecuación (2.96) predice corriente igual a cero, como esperaríamos: $f_1(E) = f_2(E) \rightarrow I = 0$. Para pequeñas desviaciones desde el estado de equilibrio, un pequeño voltaje aplicado al sistema será proporcional a la corriente, y la energía asociada a esta diferencia de potencial es igual a una pequeña diferencia de potencial químico entre los contactos 1 y 2 (esto es, $e\delta V = \mu_1 - \mu_2$). De la ecuación (2.96) podemos escribir

$$\delta I = \frac{2e}{h} \int \left([\bar{T}(E)]_{eq} \delta [f_1 - f_2] + [f_1 - f_2]_{eq} \delta [\bar{T}(E)] \right) dE.$$

El segundo término es claramente cero debido a que las funciones de distribución en equilibrio de ambos contactos corresponden a la función de Fermi $f_0(E)$ en equilibrio

$$f_0(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_F)/k_B T]}.$$

Podemos simplificar el primer término usando una expansión en serie de Taylor:

$$\delta [f_1 - f_2] \approx [\mu_1 - \mu_2] \left(\frac{\partial f}{\partial \mu} \right)_{eq} = \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) [\mu_1 - \mu_2].$$

Con esto podemos encontrar la respuesta lineal (a temperatura nula) o conductancia como sigue:

$$G = \frac{\delta I}{\delta V} = \frac{2e^2}{h} \int \bar{T}(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE. \quad (2.97)$$

Sin embargo, para bajas temperaturas,

$$f_0(E) \approx \Theta(E_F - E) \rightarrow -\frac{\partial f_0}{\partial E} \approx \delta(E - E_F) \quad (2.98)$$

de modo que la ecuación (2.97) se reduce a la respuesta lineal a temperatura cero dando como resultado:

$$G = \frac{2e^2}{h} \bar{T}(E_f). \quad (2.99)$$

En la sección 2.3.3 mostramos como un conductor conectado a cables puede reemplazarse por un sistema equivalente a un conductor finito con los efectos de los cables incorporados a través las autoenergías Σ^R y Σ^A . Esto provee un método conveniente para evaluar la transmisión las funciones de Green numéricamente y la transmisión puede ser calculada en términos de estas cantidades en una forma bastante compacta a través de la relación de Fisher-Lee, que proporciona como resultado la transmisión de un conductor entre dos terminales:

$$\bar{T} = \text{Tr} \left[\Gamma_1 G^R \Gamma_2 G^A \right], \quad (2.100)$$

donde los elementos de matriz $\Gamma_{1(2)}$ vienen dados por

$$\Gamma_{1(2)} = i \left[\Sigma_{1(2)}^R - \Sigma_{1(2)}^A \right] \quad (2.101)$$

donde la autoenergía avanzada ($\Sigma_{1(2)}^A$) es el hermítico conjugado de la autoenergía retardada ($\Sigma_{1(2)}^R$).

El significado físico de la ecuación (2.100) no es muy transparente, pero provee una expresión compacta para el cálculo de la función de transmisión. La función de Green G^R describe la dinámica de los electrones dentro del conductor tomando en cuenta los efectos de los cables a través de la autoenergía Σ^R , y la función Γ describe el acople entre el conductor y los cables.

2.4.2. Densidad de Estados

Terminamos introduciendo la función espectral, definida como

$$A = i \left[G^R - G^A \right], \quad (2.102)$$

que es de gran importancia en este trabajo, ya que la traza de esta función representa la densidad de estados:

$$N(E) = \frac{1}{2\pi} \text{Tr} [A(E)] \quad (2.103)$$

mientras que los elementos diagonales de la función espectral nos proporciona la densidad local de estados

$$\rho(\mathbf{r}, E) = \frac{1}{2\pi} A(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \right]. \quad (2.104)$$

3

Propiedades de Transporte de Anillos de Carbono

3.1. Modelo

El sistema en consideración consiste de un anillo y un cable cuántico, este último representado por una cadena lineal homogénea de átomos. Se define N y M como el número de sitios atómicos en el cable y en el anillo respectivamente. El anillo está conectado a un sitio arbitrario de la cadena denotado por j . El cable también actúa como un puente acoplado en serie con unos contactos izquierdo y derecho, que aproximamos como un continuo de estados libres, imitando la presencia de dos reservorios de electrones. El sistema completo está ilustrado en la Figura 3.1.

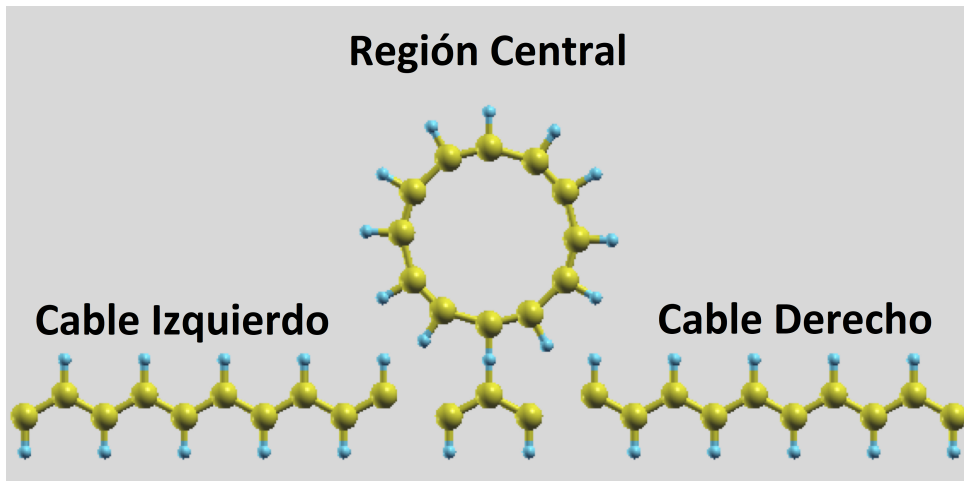


Figura 3.1: Representación esquemática del sistema, donde $N = 3$ y $M = 12$.

Dentro de la aproximación de enlace fuerte (TB de sus siglas en inglés *tight binding*), el Hamiltoniano del sistema es:

$$H = H_W + H_R + H_{WR} + H_I. \quad (3.1)$$

El primer término es el Hamiltoniano de la cadena y viene dado por

$$H_W = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i c_i^\dagger c_i - t \sum_{i=1}^{N-1} (c_{i+1}^\dagger c_i + c_i^\dagger c_{i+1}), \quad (3.2)$$

donde c_i^\dagger (c_i) es el operador de creación(anihilación) de un electrón en el sitio i de la cadena. Por simplicidad se supondrá que la energía de sitio de los átomos de la cadena ε_i es cero, mientras que la energía de interacción (*hopping*) entre estos átomos viene dada por t . El segundo término es el Hamiltoniano de el anillo aislado:

$$H_R = \sum_{n=1}^M \varepsilon_n d_n^\dagger d_n - \sum_{n=1}^{M-1} v_n (d_{n+1}^\dagger d_n + \text{h.c.}), \quad (3.3)$$

donde $v_n = v_1, v_2$ si n es impar o par respectivamente. Aquí d_n^\dagger (d_n) es el operador de creación(anihilación) de un electrón donde asumiremos de nuevo que la energía de sitio en el anillo ε_p es cero; $v_{1,2}$ son la interacción (*hopping*) entre los átomos del anillo. Para modelar la geometría cumulénica del anillo fijaremos $v_1 = v_2 = t$, mientras que para la forma poliacetilénica tendrán valores diferentes $v_1 = t$ y $v_2 = 0,75t$. El tercer término en el Hamiltoniano es el acople entre la cadena y el anillo, dado por

$$H_{WR} = -V (c_j^\dagger d_1 + d_1^\dagger c_j), \quad (3.4)$$

donde V representa el parámetro de acople entre el sitio j en la cadena y el sitio 1 del anillo. Finalmente el último término en el Hamiltoniano representa la interacción con los contactos:

$$H_I = - \sum_{k_L} V_{k_L}^L (f_{k_L}^\dagger c_1 + c_1^\dagger f_{k_L}) - \sum_{k_R} V_{k_R}^R (f_{k_R}^\dagger c_N + c_N^\dagger f_{k_R}), \quad (3.5)$$

donde $f_{k_\alpha}^\dagger$ (f_{k_α}) es el operador de creación(anihilación) de un electrón con numero de onda k_α y el acople entre los contactos y la cadena viene dado por el término V_α , donde $\alpha = L, R$.

Estudiamos el transporte a través del formalismo de Landauer, que relaciona la conductancia de un conductor cuántico con sus propiedades de dispersión de electrones. Para este caso sencillo de dos terminales la conductancia es simplemente proporcional a la suma de todas las posibilidades de transmisión de un electrón que se propaga a energía igual a la energía de Fermi:

$$\mathcal{G} = \frac{e^2}{\pi \hbar} T(E_F). \quad (3.6)$$

La función de transmisión puede ser calculada a partir de de los niveles de energía de los distintos elementos del sistema, expresando la matriz de función de Green \tilde{G} del problema completo y usando la ecuación de Dyson $\tilde{G} = G + G (\Sigma^L + \Sigma^R) \tilde{G}$, donde G es la función de Green del subsistema aislado cadena-anillo y Σ^L y Σ^R son las autoenergías de los contactos izquierdo y derecho, respectivamente. Haciendo uso de la relación de Fisher-Lee; se obtiene la siguiente expresión para la transmisión:

$$T = 4 \text{Tr} \{ \Gamma^L \tilde{G} \Gamma^R \tilde{G}^\dagger \}, \quad (3.7)$$

donde $\Gamma^{L(R)}$ es el elemento de matriz de la densidad espectral:

$$\Gamma^\alpha = \frac{i}{2} (\Sigma^\alpha - \Sigma^{\alpha\dagger}). \quad (3.8)$$

Para el sistema investigado, donde solo el primer y último átomo de la cadena están acoplados a los contactos, la expresión para la transmisión se simplifica a:

$$T = 4\Gamma^L\Gamma^R|\tilde{G}_{1,N}|^2 \quad (3.9)$$

donde A

$$\tilde{G}_{1,N} = \frac{G_{1,N}}{(1 - G_{1,1}\Sigma^L)(1 - G_{N,N}\Sigma^R) - G_{1,N}G_{N,1}\Sigma^L\Sigma^R}. \quad (3.10)$$

Los elementos de matriz $G_{n,n'}$ involucrados en la expresión anterior se obtienen usando la ecuación de Dyson en términos de la función de Green de la cadena aislada y el anillo aislado, al igual que las autoenergías, las cuales están relacionadas con los acoples a la cadena y los elementos de la función de Green de los contactos:

$$\begin{aligned} \Sigma^L &= \sum_{k_L} |V_{k_R}|^2 g_{k_L} \\ \Sigma^R &= \sum_{k_R} |V_{k_R}|^2 g_{k_R}, \end{aligned} \quad (3.11)$$

donde usamos la aproximación de banda ancha ($\Sigma^L = \Sigma^R = -i\Gamma$) para entender de manera concreta en primera instancia como el anillo contribuye a la conductancia del sistema.

También se realizaron cálculos DFT, donde se obtuvieron las propiedades electrónicas de los sistemas usando el código OPENMX [53], basado en orbitales pseudoatómicos (PAOs) [54] y pseudopotenciales conservantes de norma [55]. Los PAO de los átomos de carbono constan de dos orbitales s y dos orbitales p . Se utiliza la función de correlación de intercambio de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [56] derivada dentro del GGA, con un corte de energía igual a 150 Ry y un criterio de convergencia. de 10^{-8} hartree. Para los cálculos de la estructura de bandas electrónicas, se eligieron 50 k puntos a lo largo de cada línea de alta simetría ($\Gamma - X$ línea) en la primera zona de Brillouin. Se utiliza una malla de espacio k Monkhorst-Pack de $50 \times 50 \times 1$ para discretizar la primera zona de Brillouin. Los métodos gaussiano y tetraédrico se emplean para los cálculos de DOS [57]. La energía de Fermi calculada mediante el método DFT entra en los cálculos estrictos como un parámetro libre.

3.2. Resultados

Una vez obtenidas las funciones de Green, podemos calcular la conductancia como función de la energía. Para empezar, nos centraremos en el estudio de la cadena con el objetivo de discriminar los efectos que tienen la cadena y el anillo en la conductancia. La figura 3.2 muestra la conductancia y la densidad de estados del sistema sin el anillo, es decir, la cadena con los dos contactos, todo en unidades de energía t .

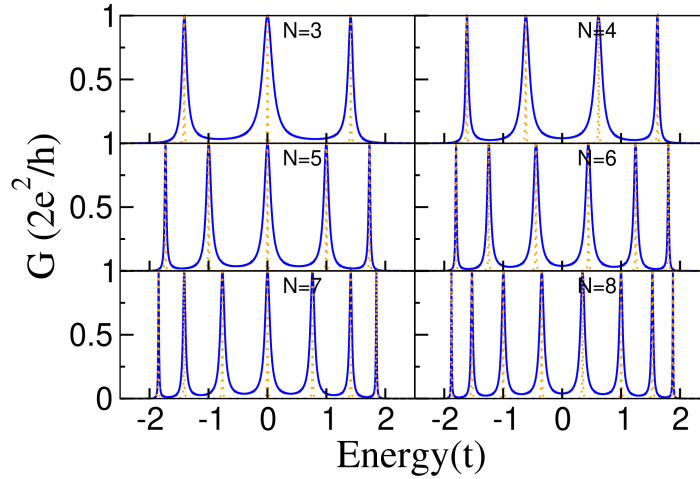


Figura 3.2: Conductancia (azul) y densidad de estados (naranja) de la cadena en función de la energía para distintos valores de N .

Observamos que el número de *peaks* resonantes equivale al número de sitios en la cadena y sus posiciones revela su espectro de energía. Cabe destacar que para N impar, la cadena genera un *peak* resonante en $E = 0$. Para eventualmente enfocarnos en el estudio de los anillos, trabajaremos con un sistema cuyo número de sitios en la cadena es $N = 3$, se usó esta elección debido a que tiene el espectro de energía más sencillo como también presentar la ocurrencia de un *peak* resonante en el nivel de Fermi.

3.2.1. Geometría Cumulénica

Para esta estructura hemos fijado que los parámetros de *hopping* del anillo son iguales entre cada sitio y equivalentes a t , el *hopping* de los átomos de la cadena. La conductancia para distintos valores de M se muestra en la Figura 3.3, fijando la conexión con la cadena en el sitio central $j = 2$ y restringiéndonos a anillos con un número par de sitios. Esta elección viene motivada por la reciente síntesis de la molécula de ciclocarbono C_{18} y también además porque las moléculas C_n son particularmente estables cuando $n = 4k + 2$ (con k entero), según la predicción de Pitzer y Clementi en 1959.

El sistema exhibe un patrón oscilante de resonancias y antirresonancias. Las antirresonancias que aparecen en el nivel de Fermi para anillos con número de sitios $M = 4m$ (con m entero) están relacionadas con el espectro de los anillos, tal como observamos en la cadena. Por este motivo es importante analizar el espectro de energía de los anillos aislados, que se muestra en la Figura 3.4, obtenida a partir del modelo de enlace fuerte.

Podemos verificar que hay una caída a cero en la conductancia para energías coincidentes con los niveles del anillo. Por ejemplo, para el anillo de $M = 4$ sitios hay una antirresonancia fija en $E = 0$, mientras que la conductancia es cero para $E = -2t$ y $E = 2t$, además, nuevos *peaks* resonantes surgen en las cercanías de estos valores de energía. También podemos observar los *peaks* resonantes debido a la cadena, cuyas posiciones son en el nivel de Fermi y alrededor de $E = \pm 1,5t$. Estas son claramente reconocibles para la curva de $M = 4$; sin embargo, para anillos más grandes hay un reajuste en la

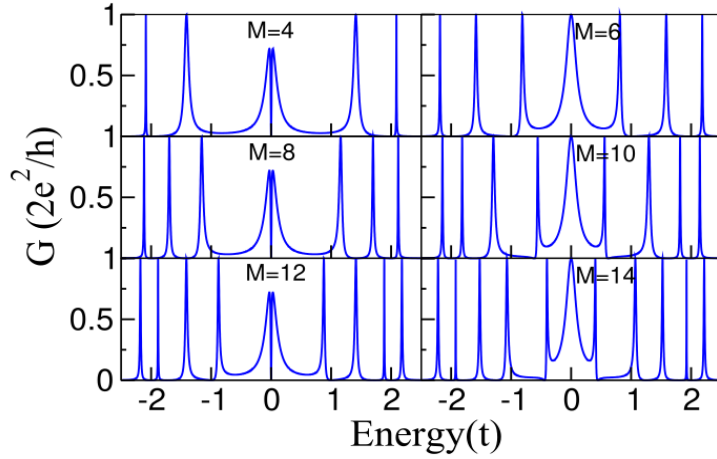


Figura 3.3: Conductancia en función de la energía para varios anillos en la configuración cumulénica.

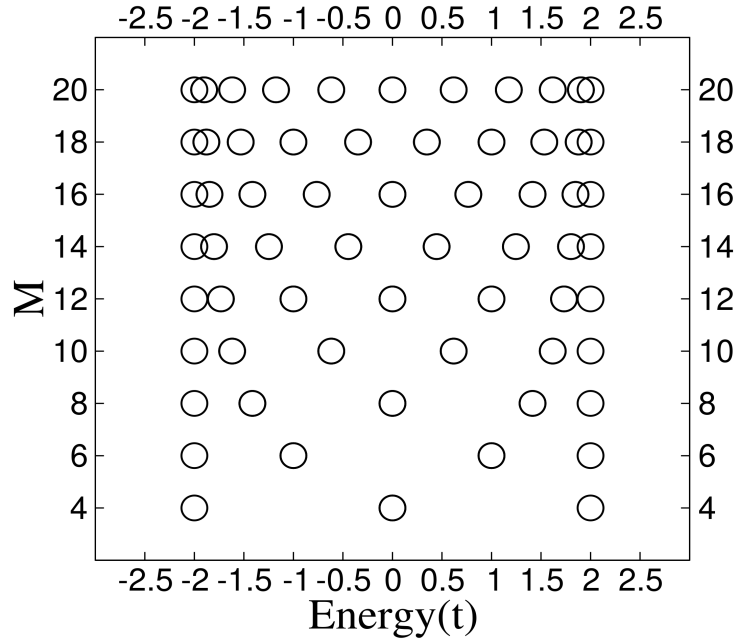


Figura 3.4: Espectro de energía de anillos aislados desde $M = 4$ a $M = 20$ para la configuración cumulénica en el modelo de enlace fuerte.

posición de las resonancias de la cadena debido a la cercanía que tienen con los niveles de energía del anillo, consecuencia de la hibridación de los estados de los subsistemas, estas resonancias agudas se reconocen como estados ligados en el continuo. Por ejemplo, para $M = 8$ las resonancias de la cadena se desplazan hacia $E = \pm t$ aproximadamente. Tanto las resonancias del anillo como las resonancias de la cadena pueden ser explicadas por el efecto Fano, donde la interferencia entre dos amplitudes de dispersión, una proveniente de un continuo de estados (contactos) y una segunda debido a la excitación de algún estado discreto (cadena y anillo).

El característico perfil resonante en el nivel de Fermi ocurre para todos los anillos con número de sitios M múltiplo de cuatro. Esto se debe a la estructura de niveles de energía de los anillos, que puede ser obtenida analíticamente y viene dada por

$$\varepsilon_n = -2t \cos\left(\frac{2\pi n}{M}\right), \quad n = 1, 2, \dots, M. \quad (3.12)$$

Con esto, es fácil ver por ejemplo que siempre hay un nivel de energía en $-2t$ cuando $n = M$. Más aún, si M es par, hay un estado con energía $2t$ ($n = M/2$). Además, podemos demostrar de manera directa que existe una antirresonancia en el nivel de Fermi para anillos múltiplos de cuatro escribiendo $M = 4m$ donde $m \in \mathbb{N}$, luego $\varepsilon_n = -2t \cos(n\pi/2m)$, $n = 1, 2, \dots, 4m$, entonces si n/m es un entero impar, ε_n coincide con la energía de Fermi. Esto ocurre para $n = m$ y $n = 3m$; así, todos los anillos con $M = 4m$ tendrán un nivel doblemente degenerado en el nivel de Fermi, que se ve reflejado como una antirresonancia en la conductancia para $E = 0$. En general, si $M = pm$,

$$\varepsilon_n = -2t \cos\left(\frac{2\pi}{p} \frac{n}{m}\right), \quad n = 1, 2, \dots, pm, \quad (3.13)$$

siempre hay dos estados degenerados con energía $\varepsilon_p = -2t \cos(2\pi/p)$ para $n = m$ y $n = (p-1)m$.

Un voltaje de puerta puede ser usado para mover los niveles de energía del anillo al nivel de Fermi. Esto puede ser modelado como una variación de la energías de sitio en el anillo, lo que produce una antirresonancia en la conductancia del sistema tal como se representa en la Figura 3.5, la cual muestra la conductancia fijada en $E = 0$ como función de la energía de sitio de los átomos del anillo. De esta forma, el espectro de energía de cualquier anillo puede ser conocido a partir del análisis de las propiedades de transporte de un conductor acoplado al anillo. Las antirresonancias que aparecen en la conductancia del sistema son características de la configuración de enlaces y el número de átomos de la estructura.

También realizamos una comparación entre los resultados ya presentados con el modelo de enlace fuerte y cálculos DFT. De esta forma, podemos evaluar la validez de usar un modelo simple para explicar fenómenos de transporte en sistemas cuánticos. Antes de enseñar la conductancia de todo el sistema, primero consideraremos los subsistemas cadena y anillo aislados. Para esta comparación, el parámetro de ajuste principal es t , es decir, el *hopping* entre los átomos de la cadena, que tiene un valor alrededor de $t = 3$ eV. Para el ajuste, hay que tener en cuenta que el modelo DFT considera un mayor número de estados, las diferencias de energía entre algunos de estos estados corresponde a la misma diferencia de energía de los estados en el modelo de enlace fuerte. Además, los estados en el modelo DFT que corresponden a los del modelo TB no tienen el mismo valor de energía, esto se traduce en que los *peaks* en la conductancia debido a la cadena están desplazados una cierta cantidad finita en el eje de energía, es por ello que se usa a ε_n como parámetro libre de energía para el ajuste de las curvas, este parámetro solo modifica la posición de los *peaks* que genera el anillo. Se encontró que este parámetro es diferente para algunos de los anillos. La Figura 3.6 muestra la conductancia de la cadena, donde puede comprobarse que los cálculos DFT se ajustan bastante bien al modelo de enlace fuerte cerca del nivel de Fermi y para valores positivos de energía.

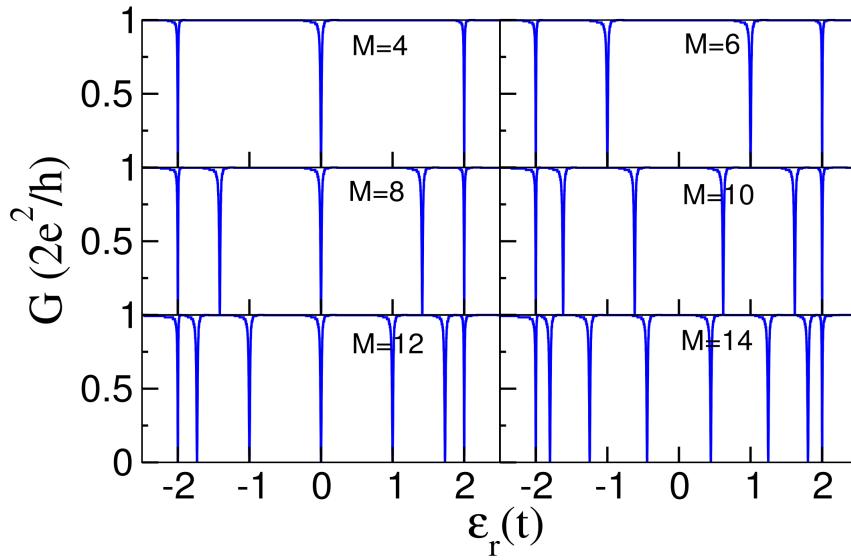


Figura 3.5: Conductancia en función de la energía de sitio para varios anillos en la configuración cumulénica.

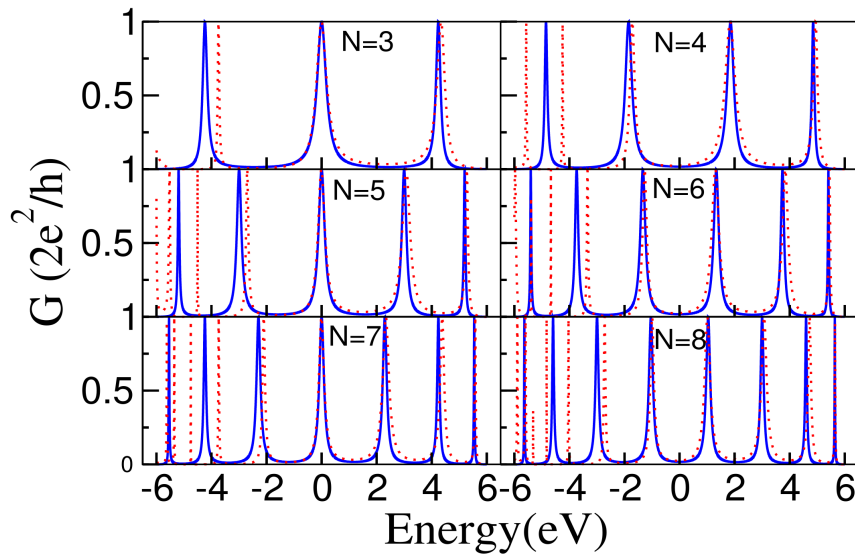


Figura 3.6: Comparación entre el modelo de enlace fuerte (azul) y cálculos DFT (rojo) para la conductancia de la cadena aislada.

Por otra parte, la Figura 3.7 muestra el espectro de energía de los anillos aislados en un rango de energía cercano al nivel de Fermi, donde se observa una notable similitud entre los resultados de los dos modelos. Además es importante mencionar que en DFT hay un mayor número de estados que en TB, por lo que la identificación de estos estados para el contraste entre los modelos se realizó comparando las diferencias de energía entre estados. Para cada anillo los niveles cuya diferencia de energía correspondía a la del modelo TB estaban desplazados en cierta cantidad de energía, cuyo ajuste se realizó a partir del

parámetro libre ε_n . Este ajuste no fue necesario para anillos con $M = 4m$, ya que en estos anillos los estados tenían los mismos valores de energía en ambos modelos.

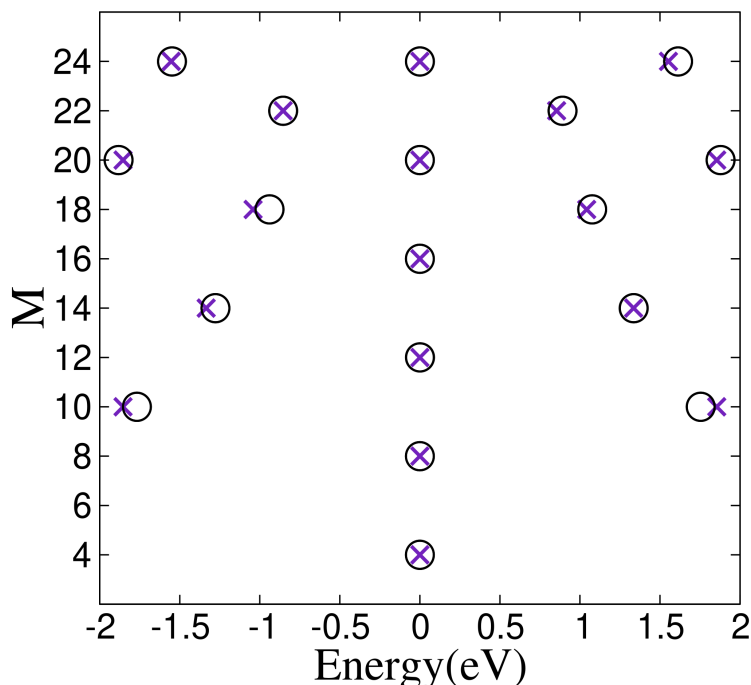


Figura 3.7: Comparación entre el modelo de enlace fuerte (cruces) y cálculos DFT (círculos) para el espectro de energía de anillos aislados entre $M = 4$ y $M = 24$ cerca del nivel de Fermi en la configuración cumulénica.

Adicionalmente, los cálculos DFT nos permitieron obtener los orbitales moleculares de los estados HOMO (de sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (de sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) para un anillo de $M = 12$ sitios, los cuales se muestran en la Figura 3.8; esta revela la naturaleza antienlazante de los estados a energía cero. Los nodos y los signos positivos/negativos de la función de onda pueden ser explicados tomando en consideración que los anillos presentan una simetría de inversión espacial.

En particular, para $M = 12$ y todos los anillos múltiplos de cuatro, tenemos un estado degenerado en el nivel de Fermi. Como discutimos previamente con la ecuación (3.12), $\varepsilon_n = 0$ para dos valores del vector de onda: $k = \pi/2$ y $k = 3\pi/2$. A pesar de que las correspondientes autofunciones no tienen una paridad bien definida, podemos construir combinaciones lineales de estas autofunciones con paridad definida. Las combinaciones simétrica y antisimétrica representadas por funciones seno y coseno explican el signo de las funciones de onda en la Figura 3.8, de tal manera que $\cos(\pi j/2)$ es cero para j impar, y es igual a ± 1 para j par, lo que explica la presencia de seis nodos, tres valores positivos y tres valores negativos para la función de onda. También podemos ver que donde existe un nodo en el estado HOMO, la función de onda es diferente de cero para el estado LUMO, podemos verificarlo al considerar la parte antisimétrica de la función de onda $\sin(\pi j/2)$, la cual es cero para j par, e igual a ± 1 para j impar.

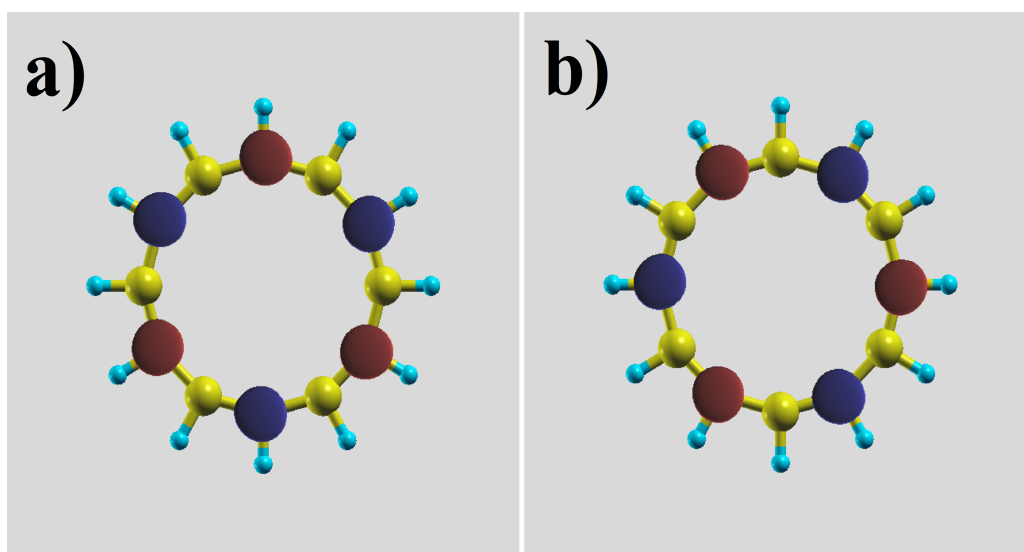


Figura 3.8: Orbitales moleculares para los estados (a)HOMO y (b)LUMO para un anillo de $M = 12$ sitios en la configuración cumulénica. Los colores representan los signos de la autofunción: rojo para valores positivos y azul para valores negativos.

Finalmente, la Figura 3.9 muestra la comparación entre las conductancias obtenidas a partir de los dos modelos alrededor del nivel de Fermi. La observación más importante referente a la conductancia del sistema es la clara antirresonancia que aparece en el nivel de Fermi para anillos múltiples de cuatro $M = 4m$ en ambos modelos.

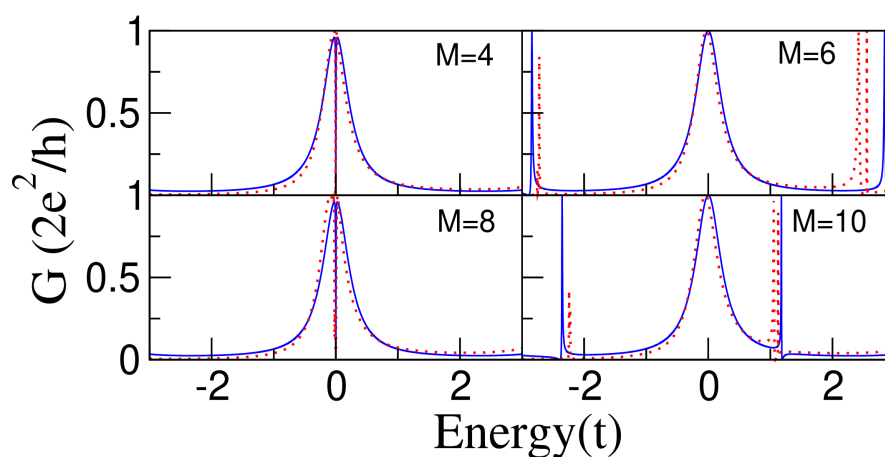


Figura 3.9: Comparación de la conductancia entre modelo de enlace fuerte (azul) y cálculos DFT (rojo) para la configuración cumulénica.

3.2.2. Geometría Poliacetilénica

Para la forma poliacetilénica del anillo, debemos considerar la diferencia entre la distancia interatómica de los enlaces simples y triples alternados. Esto se modela con una

diferencia en el parámetro de *hopping* v_r del Hamiltoniano del anillo H_r . Como en la sección anterior, las energías vienen dadas en términos de t , fijando $v_1 = t$ y $v_2 = 0,75t$. La conductancia para anillos con estas características y la densidad de estados de los anillos aislados se muestran en la Figura 3.10.

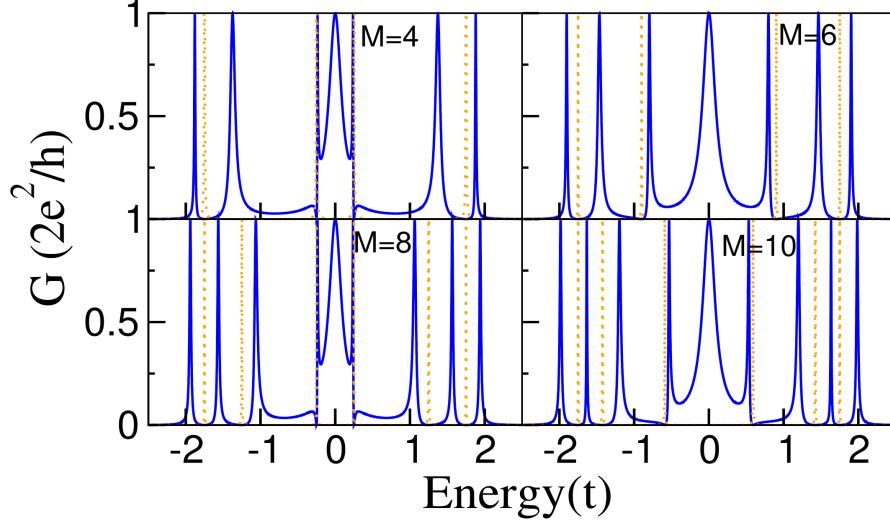


Figura 3.10: Conductancia en función de la energía (azul) y densidad de estados en función de la energía de los anillos aislados (naranja) para la geometría poliacetilénica.

En la configuración cumulénica, podemos observar que el anillo genera una antirresonancia cuyas posiciones corresponden a su espectro de energía. La diferencia más notable en la conductancia respecto al caso alternado es que la antirresonancia correspondiente al nivel de Fermi para anillos múltiplos de cuatro $M = 4m$ desaparece. Esto se debe al cambio en el *hopping* entre los átomos del anillo, que produce un espectro de energía completamente distinto:

$$\varepsilon_n = \pm t \sqrt{1 + r^2 + 2r \cos\left(\frac{4\pi n}{M}\right)}, \quad (3.14)$$

donde $r = v/t$ es la razón entre el *hopping* del anillo y el *hopping* de la cadena. Para un anillo con $M = 4m$, si $n = m$ los estados LUMO y HOMO son $\varepsilon_{LUMO} = t(1 - r)$ y $\varepsilon_{HOMO} = -t(1 - r)$ respectivamente. Esta propiedad del espectro se observa en la Figura 3.11, debido a que no hay ningún valor de n para el que la energía sea cero. Por consiguiente no habrá antirresonancia en el nivel de Fermi: por ejemplo para $M = 4$, el anillo tiene energías $E = \pm 0,25t$ y $E = \pm 0,75t$. Podemos observar además que la diferencia de energía entre los estados más cercanos al nivel de Fermi es la misma para todos los anillos múltiplos de cuatro $M = 4m$; esta propiedad se ve tanto en la curva de conducción como en el espectro de energía de los anillos aislados.

La Figura 3.12 muestra la conductancia para la energía $E = 0$ como función de la energía de sitio de los átomos del anillo. El corrimiento en los niveles de energía del anillo hacia el nivel de Fermi produce una antirresonancia en la conductancia. Así, podemos concluir nuevamente que la medición de la conductancia podría constituir como una manera alternativa para evaluar el espectro de energía del anillo.

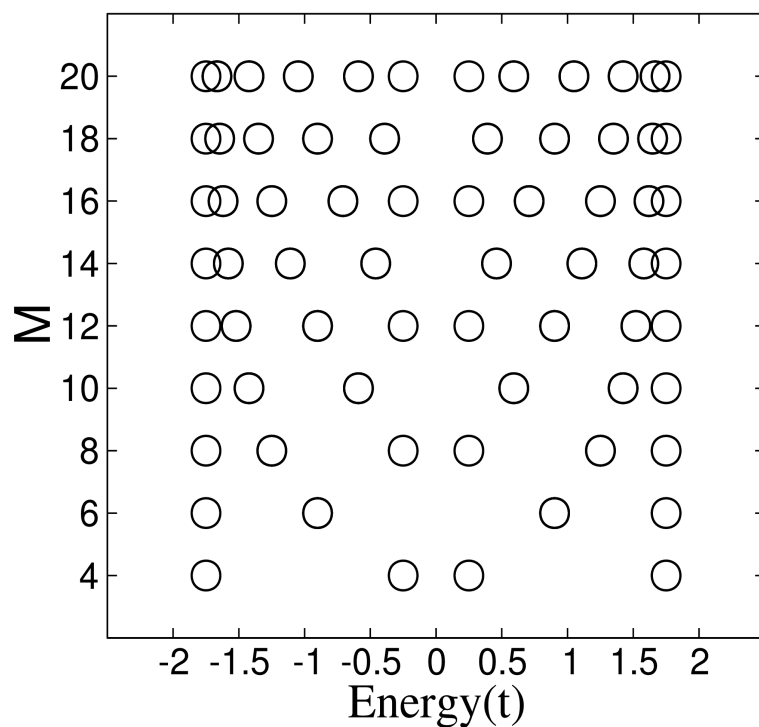


Figura 3.11: Espectro de energía de los anillos aislados desde $M = 4$ a $M = 20$ para la configuración poliacetilénica en el modelo de enlace fuerte.

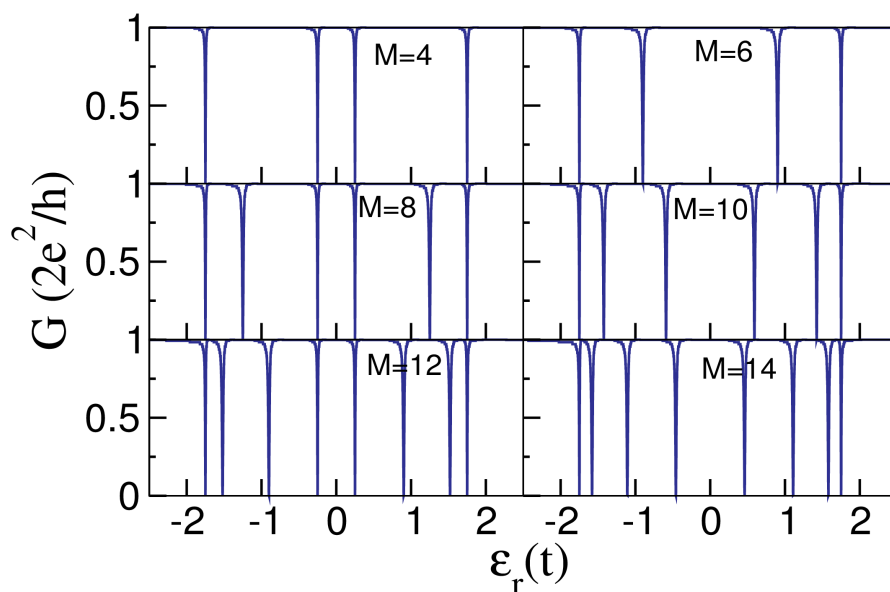


Figura 3.12: Conductancia en función de la energía de sitio para varios anillos en la configuración poliacetilénica.

Se realizaron cálculos DFT también para este caso. La Figura 3.13 muestra la comparación del espectro de energía del anillo entre los dos modelos, y al igual que en el caso cumulénico, los espectros de los anillos se ajustan satisfactoriamente. La Figura 3.14 muestra los orbitales HOMO y LUMO para un anillo aislado de $M = 12$ sitios.

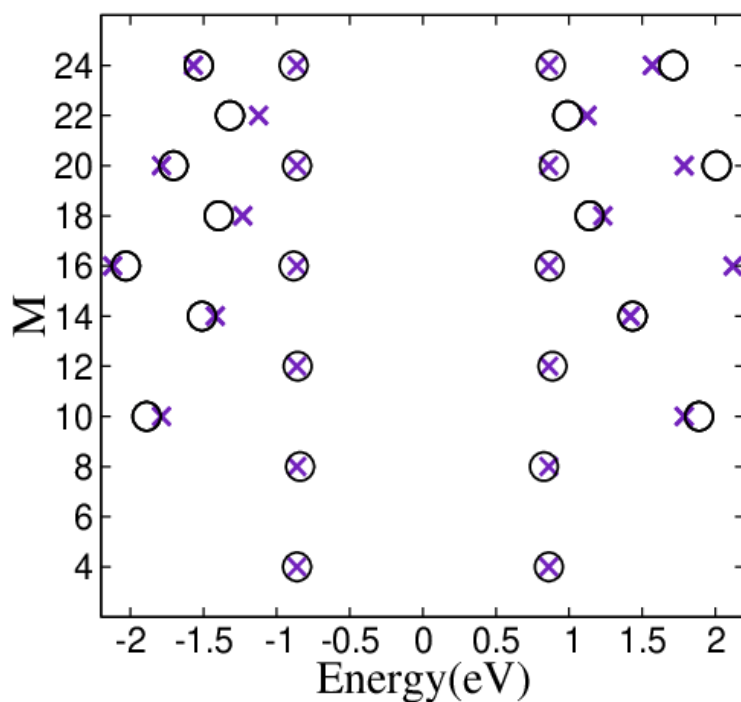


Figura 3.13: Comparación del espectro de anillos aislados desde $M = 4$ a $M = 24$ entre el modelo de enlace fuerte (azul) y cálculos DFT (rojo) cerca del nivel de Fermi en la configuración poliacetilénica.

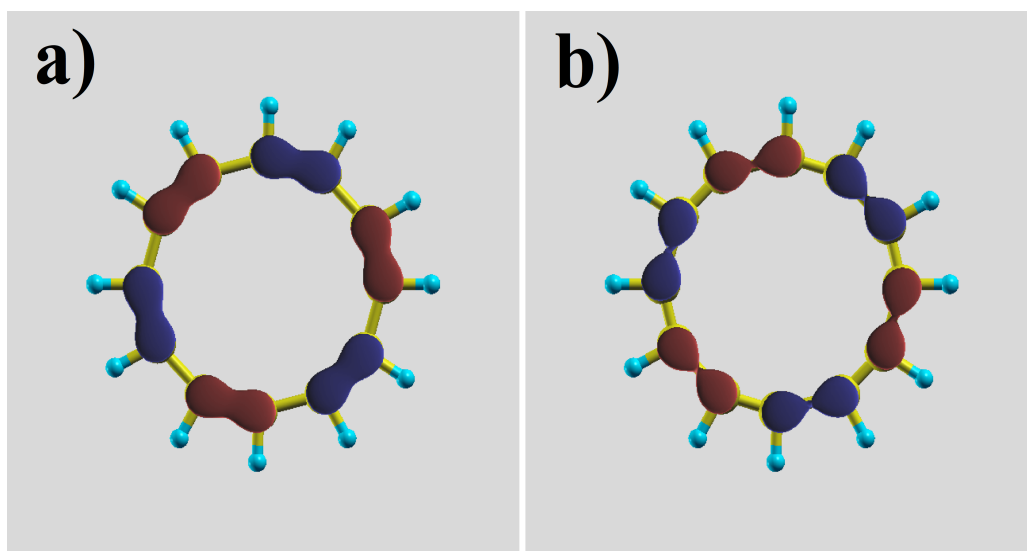


Figura 3.14: Orbitales moleculares para los estados (a)HOMO y (b)LUMO para un anillo de $M = 12$ sitios en la configuración poliacetilénica.

Por último, la Figura 3.15 muestra los resultados de la comparación de la conductancia del sistema. Como se esperaba, no hay antirresonancias en el nivel de Fermi, sin embargo, se observa una alta asimetría en las posiciones de los *peaks* del anillo respecto a la curva de enlace fuerte, como en los anillos de $M = 8$ y $M = 12$ sitios, las cuales presentan

una antirresonancia muy cercana a $E = 0$. Es de esperar que existan diferencias entre las curvas para los dos modelos debido a que los cálculos DFT representan una descripción más completa del sistema. Adicionalmente considerando interacción a segundos vecinos en el modelo de enlace fuerte pueda explicar esta asimetría, sin embargo, cabe destacar que la diferencia de energía entre los *peaks* resonantes en los dos modelos es aproximadamente la misma.

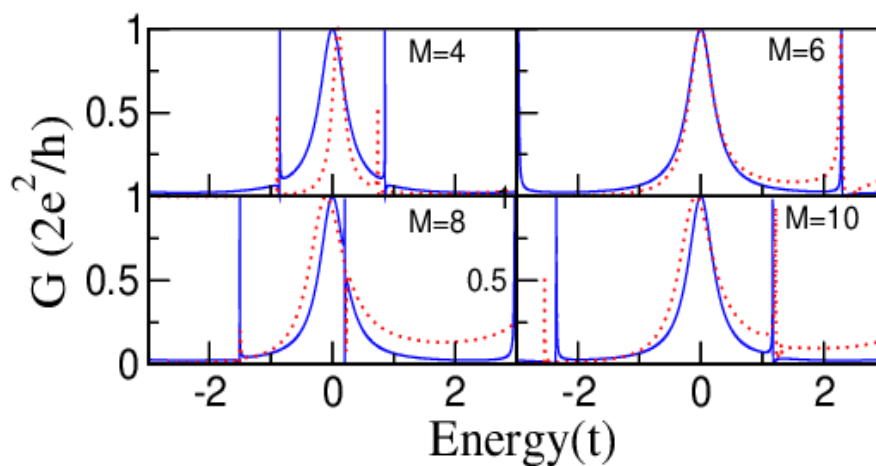


Figura 3.15: Comparación de la conductancia del sistema entre modelo de enlace fuerte (azul) y cálculos DFT (rojo) para la configuración poliacetilénica.

4

Ajuste de la Conductancia con Impurezas y Campos Eléctricos

4.1. Modelo

Consideraremos el mismo modelo del capítulo 3, pero en este capítulo induciremos un campo eléctrico externo en el plano del anillo, y aplicado perpendicularmente a la cadena, como se muestra en la Figura 4.1. Además, se busca modelar la presencia de una pequeña impureza en el anillo. El objetivo es modificar las características del sistema mediante agentes externos.

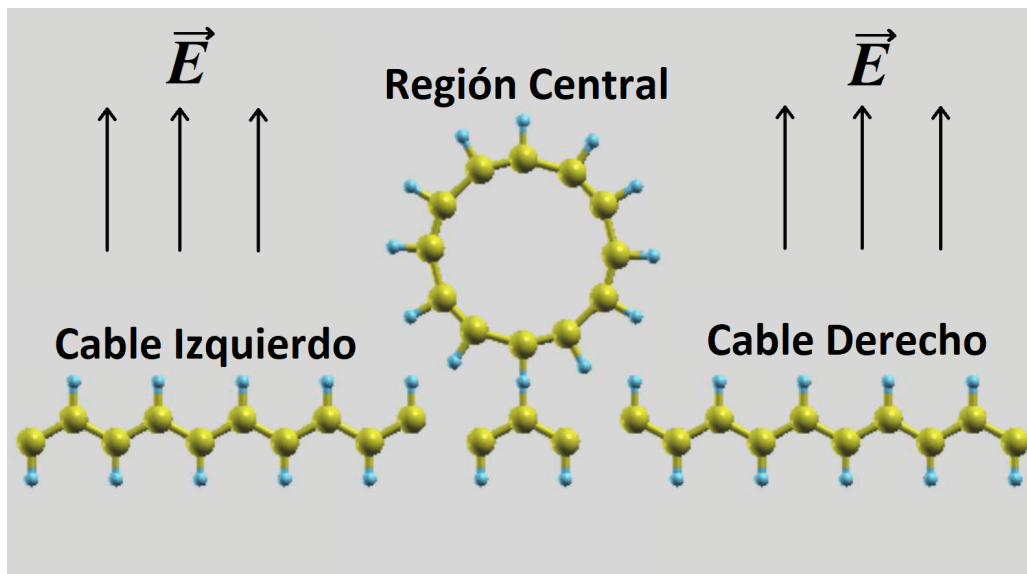


Figura 4.1: Representación esquemática del sistema, donde $N = 3$ y $M = 12$ en presencia de un campo eléctrico externo.

El Hamiltoniano del sistema sigue teniendo la misma forma que la ecuación (3.1); la diferencia principal se centra en el Hamiltoniano del anillo:

$$H_R = \sum_{n=1}^M (\varepsilon_{n0} + eER \cos(\phi_n)) d_n^\dagger d_n - \sum_{n=1}^{M-1} v_n (d_{n+1}^\dagger d_n + \text{h.c.}), \quad (4.1)$$

donde $v_n = v_1, v_2$ si n es impar o par respectivamente; $d_n^\dagger (d_n)$ es el operador de creación (aniquilación) de un electrón, y $v_{1,2}$ son los parámetros de *hopping* entre los átomos del anillo; ε_{n0} es la contribución de la energía de sitio de un átomo del anillo en ausencia de campo eléctrico. Este valor de energía se fija como cero para todos nuestros cálculos, a excepción de cierto átomo arbitrario del anillo r cuya energía de sitio es ε_{r0} . De esta forma modelamos una impureza como una perturbación local en el potencial del anillo, esta modificación la representaremos mediante un cambio en la energía de sitio $\varepsilon_{r0} = s$ del átomo con la impureza, donde s es el parámetro de energía que introduce la impureza en los cálculos. Además, al igual que en el capítulo 3, ε_{n0} será usado como parámetro libre para los ajustes con las curvas realizadas con DFT.

El termino a la derecha de ε_{n0} es la contribución a la energía de sitio debido a la presencia del campo eléctrico de magnitud E ; R es la magnitud del vector posición para cada sitio del anillo tomando como origen el centro del anillo y ϕ es el ángulo entre este vector y el campo eléctrico \vec{E} . De nuevo, la geometría cumulénica será modelada fijando $v_1 = v_2 = t$, mientras que para la configuración poliacetilénica $v_1 = t$ y $v_2 = 0,75t$.

4.2. Resultados

4.2.1. Efectos por Impureza: Geometría Cumulénica

La Figura 4.2 presenta los resultados para la conductancia del sistema con una impureza pequeña de $s = 0,1t$ en el anillo conectado a la parte central de la cadena de $N = 3$ sitios para diferentes valores de M . Se ha fijado la posición de la impureza en el sitio 1 del anillo y agregamos los resultados de la Figura 3.3 correspondientes a la conductancia del sistema sin impureza del capítulo 3 con el objetivo de comparar las curvas. El sistema exhibe una serie de resonancias y antirresonancias. Las antirresonancias que aparecen en el nivel de Fermi para anillos múltiplos de cuatro $M = 4m$ están relacionados con el espectro de energía de los anillos aislados. Más aún, un *peak* resonante adicional aparece en el nivel de Fermi para anillos con $M = 4m$ y *peaks* adicionales en algunos valores de energía donde la conductancia es cero sin la presencia de la impureza.

Para analizar estos aspectos de la conductancia, se muestra el espectro de energía de los anillos con la impureza en la Figura 4.3, derivado a partir del modelo de enlace fuerte.

El efecto principal de la impureza en esta configuración es que rompe la degeneración de los estados del anillo, justificando así la aparición de nuevos *peaks* resonantes en la conductancia, no solo en el nivel de Fermi, pero también a otras energías donde existe degeneración. Ejemplos claros son el *peak* en el nivel de Fermi para $M = 4$ y los *peaks* adicionales para el anillo de $M = 8$ sitios alrededor de $\varepsilon = \pm 1,5t$. Puede apreciarse que mientras más grande sea el valor de M , más *peaks* adicionales aparecen en la conductancia debido al mayor número de estados que comparten el mismo valor de energía.

La Figura 4.4 muestra un zoom en la conductancia alrededor del nivel de Fermi con el objetivo de visualizar de manera más clara lo que sucede a $E = 0$ en anillos con $M = 4m$ sitios. Se observa que aparece una nueva caída a cero en la conductancia para

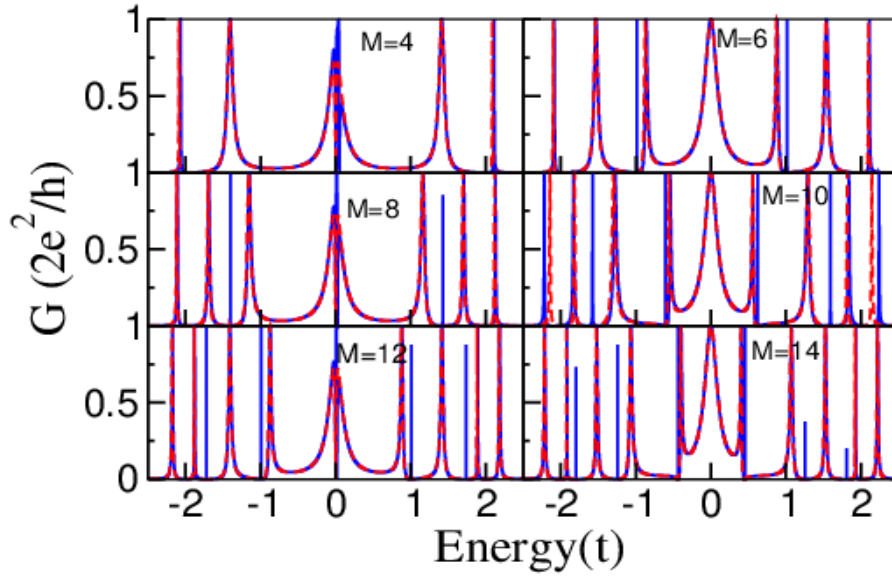


Figura 4.2: Conductancia en función energía para varios anillos en la configuración cumulénica con una impureza de $s = 0,1t$ (azul) y sin impureza (rojo).

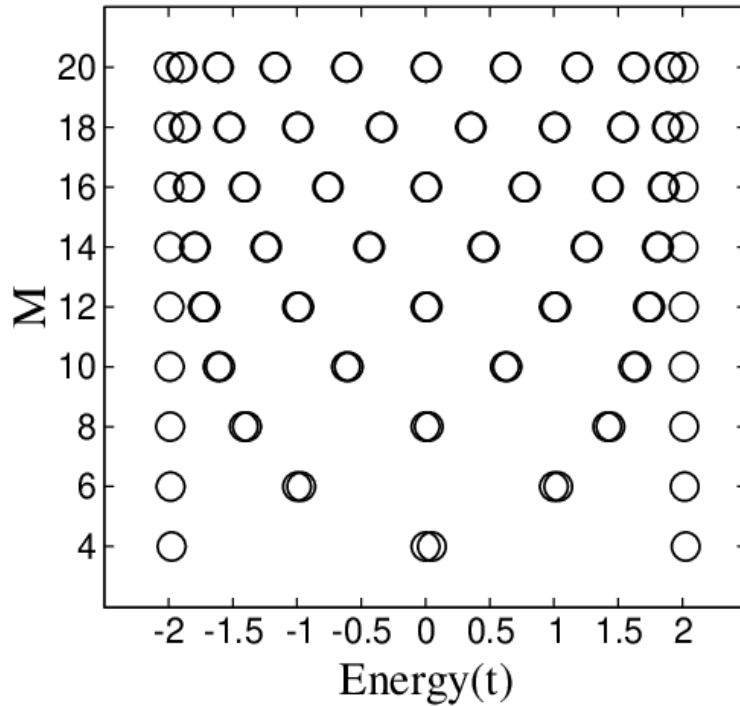


Figura 4.3: Espectro de energía de anillos aislados desde $M = 4$ a $M = 20$ sitios con una impureza de energía de sitio $s = 0,1t$ en la configuración cumulénica usando el modelo de enlace fuerte.

todos los anillos, una antirresonancia exactamente en $E = 0$ y otra antirresonancia cuya posición se aleja de $E = 0$ a medida que el tamaño del anillo aumenta. El anillo prístino tiene dos estados degenerados con energía cero y la presencia de la impureza rompe la

degeneración de estos estados. En consecuencia, estos estados aparecen a energías distintas y las correspondientes antirresonancias en el espectro de conducción se desplazan de modo que sus posiciones revelan el espectro de energía del anillo.

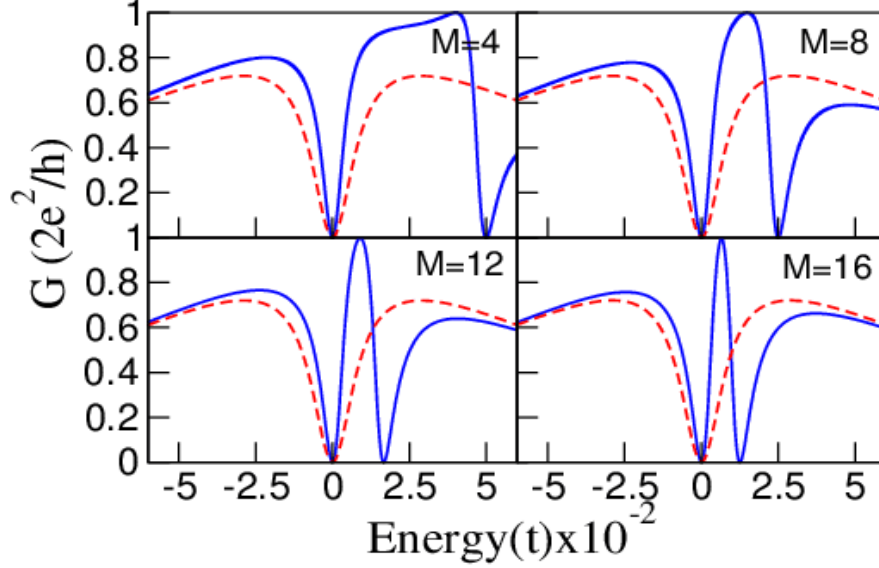


Figura 4.4: Conductancia en función de la energía para anillos de $M = 4, 8, 12, 16$ sitios en la configuración cumulénica alrededor del nivel de Fermi con una impureza de $s = 0,1t$ (azul) y sin impureza (rojo).

Puede predecirse la diferencia de energía entre estos estados previamente degenerados en el nivel de Fermi realizando un cálculo perturbativo C. La diagonalización de la matriz de perturbaciones asociada al Hamiltoniano perturbativo $\hat{H}_p = s |1\rangle\langle 1|$ viene dada por

$$\begin{vmatrix} \hat{H}_{p_{m,m}} - \varepsilon_n^{(1)} & \hat{H}_{p_{m,3m}} \\ \hat{H}_{p_{3m,m}} & \hat{H}_{p_{3m,3m}} - \varepsilon_n^{(1)} \end{vmatrix} = 0,$$

donde los elementos de matriz son $\hat{H}_{p_{\alpha,\beta}} = \langle \phi_{n_\alpha} | \hat{H}_p | \phi_{n_\beta} \rangle$, y los diferentes autoestados $|\phi_{n_\alpha}\rangle = M^{-1/2} \exp[i2\pi n/M]$ que corresponden al mismo nivel de energía ε_n con $\alpha, \beta = m, 3m$. Las correcciones de energía para los estados más próximos al nivel de Fermi son $\varepsilon_n^{(1)} = 0$ y $\varepsilon_n^{(1)} = s/2m$. Nótese que estas correcciones de la energía no solo dependen del número de sitios atómicos, sino también de la energía de sitio de la impureza s . A medida que aumenta s , la diferencia de energía entre los estados previamente degenerados con energía cero también aumenta. Por ejemplo, para $M = 4$ se tiene que $m = 1$ y con $s = 0,1t$, las correcciones de la energía son $\varepsilon_n^{(1)} = 0$ y $\varepsilon_n^{(1)} = 0,05t$. Esta predicción es bastante exacta, como puede verse comparando con la Figura 4.4.

4.2.2. Efectos por Impureza: Geometría Poliacetilénica

En este caso usamos las mismas consideraciones que en la sección anterior, esto es, la impureza pequeña de $s = 0,1t$ se ha fijado el sitio 1 del anillo, el cual está conectado a la parte central de la cadena de $N = 3$ sitios, con la excepción de que $v_1 = t$ y $v_2 = 0,75t$.

Los resultados para la conductancia son mostrados en la Figura 4.5 comparados con el caso sin impureza.

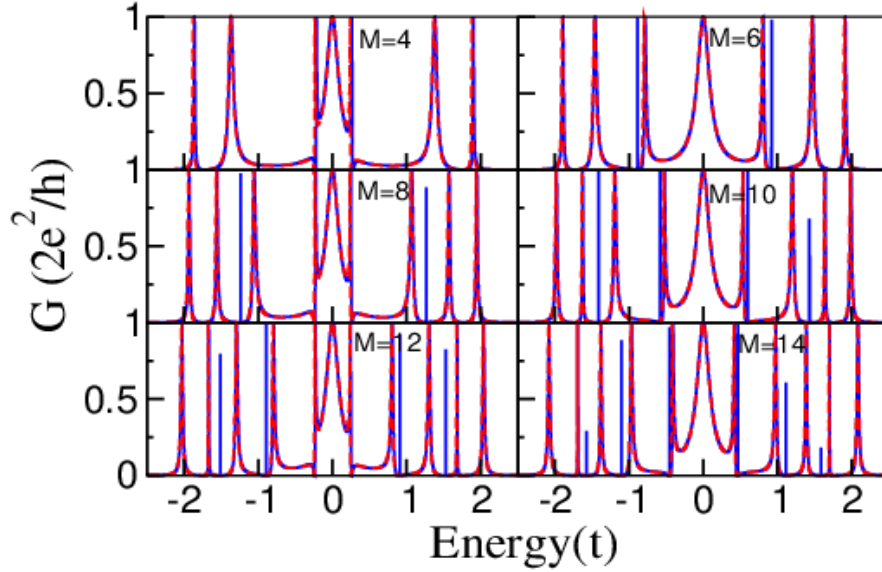


Figura 4.5: Conductancia en función energía para varios anillos en la configuración poli-acetilénica con una impureza de $s = 0,1t$ (azul) y sin impureza (rojo).

En la configuración cumulénica, observamos que la presencia de la impureza rompe la degeneración de los estados del anillo. Esperamos lo mismo en el caso poli-acetilénico, pero no tendremos un *peak* cerca de $E = 0$. En este caso aparecen *peaks* adicionales en la conductancia a excepción del caso con $M = 4$ sitios, cuyo espectro es prácticamente el mismo. Esto se explica al analizar el espectro de energía de los anillos aislados con impureza, mostrado en la Figura 4.6.

La mayoría de los anillos prístinos pares tienen estados degenerados, y la impureza rompe esta degeneración, resultando en *peaks* adicionales en la conductancia. Observamos además que el anillo con $M = 4$ sitios no tiene estados degenerados, por tanto, no hay *peaks* adicionales en la conductancia debido a la impureza. A pesar de esto, podemos ver una leve asimetría en el perfil alrededor de $E = 0$, la cual podría estar asociada al cambio leve en el espectro de energía de este anillo.

4.2.3. Efectos por Campo Eléctrico Externo: Geometría Cumulénica

Usando el Hamiltoniano del anillo, se puede demostrar que la dependencia de la energía de sitio del anillo con el campo eléctrico E tiene la forma

$$\varepsilon_n = \frac{vE^*M}{2\pi} \cos\left(\frac{2\pi}{M}(n-1)\right), \quad (4.2)$$

donde $n = 1, \dots, M$; $E^* = eEa/v$ se define como un campo eléctrico adimensional y a es la constante del red del anillo. La Figura 4.7 compara la conductancia del sistema con y sin campo eléctrico.

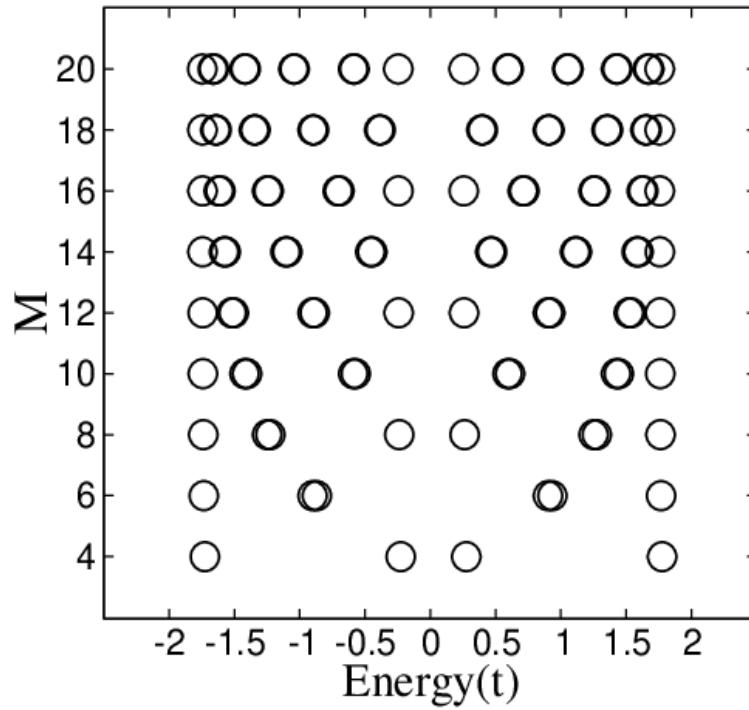


Figura 4.6: Espectro de energía de anillos aislados desde $M = 4$ a $M = 20$ sitios con una impureza de energía de sitio $s = 0,1t$ en la configuración poliacetilénica usando el modelo de enlace fuerte.

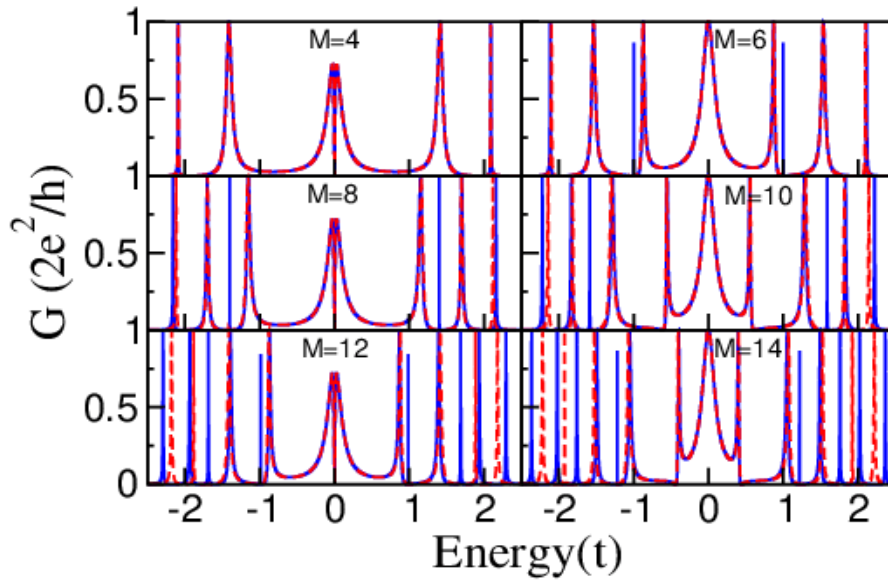


Figura 4.7: Conductancia en función de la energía para varios anillos en la configuración cumulénica con un campo de $E^* = 0,2$ (azul) y sin campo eléctrico (rojo).

El efecto principal del campo en la conductancia es la aparición de nuevos *peaks* para la mayoría de los anillos. Se observa que para $M = 4$ sitios la conductancia permanece sin cambios. Este resultado es similar al caso con impureza; sin embargo, existe una diferencia

notoria, ya que en este caso no hay un *peak* resonante en el nivel de Fermi para anillos con $M = 4m$ sitios.

Para entender estos resultados, es conveniente analizar el espectro de energía de los anillos aislados, mostrado en la Figura 4.8, comparándolo con el espectro en ausencia del campo eléctrico.

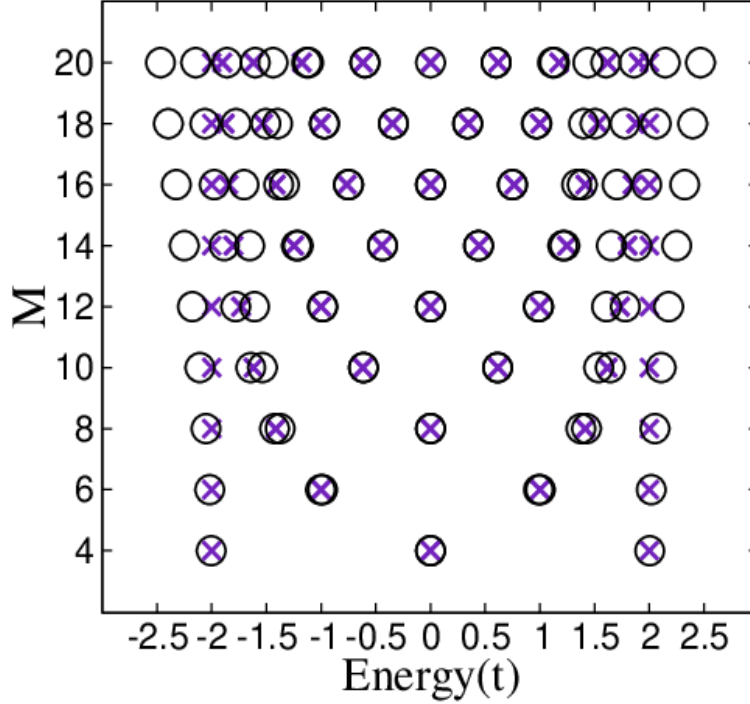


Figura 4.8: Espectro de energía de anillos aislados desde $M = 4$ a $M = 20$ sitios con $E^* = 0,2$ (círculos) y sin campo eléctrico (cruces) en la configuración cumulénica, obtenida mediante el modelo de enlace fuerte.

Se observa que los estados con energía $E = 0$ permanecen inalterados, mientras que la degeneración de los demás estados laterales se rompe. Por otra parte, para anillos con $M = 4m$ sitios bajo la influencia del campo eléctrico, nuevamente un calculo perturbativo confirma la invariancia de los niveles de energía en $E = 0$. Siguiendo el mismo procedimiento realizado con la impureza; teniendo en cuenta que ahora el Hamiltoniano perturbativo es $\hat{H}_p = \sum_{n=1}^M \frac{2vE^*m}{\pi} \cos\left(\frac{\pi}{2m}(n-1)\right) |n\rangle\langle n|$, las correcciones de la energía son cero.

Otra característica que se observa en la Figura 4.8 es el aumento en el valor absoluto de las energías de los estados más alejados al nivel de Fermi, para rangos de energía $|\varepsilon_n| > t$ aproximadamente. Este efecto es más intenso a medida que el número de sitios M en el anillo aumenta. Esta característica también puede observarse si la magnitud del campo eléctrico aumenta. Por ejemplo, la Figura 4.9 muestra como cambia el espectro de energía de un anillo de $M = 8$ sitios para distintos valores del campo eléctrico, donde se observa que el valor absoluto de las energías de los estados laterales aumenta a medida que el campo aumenta.

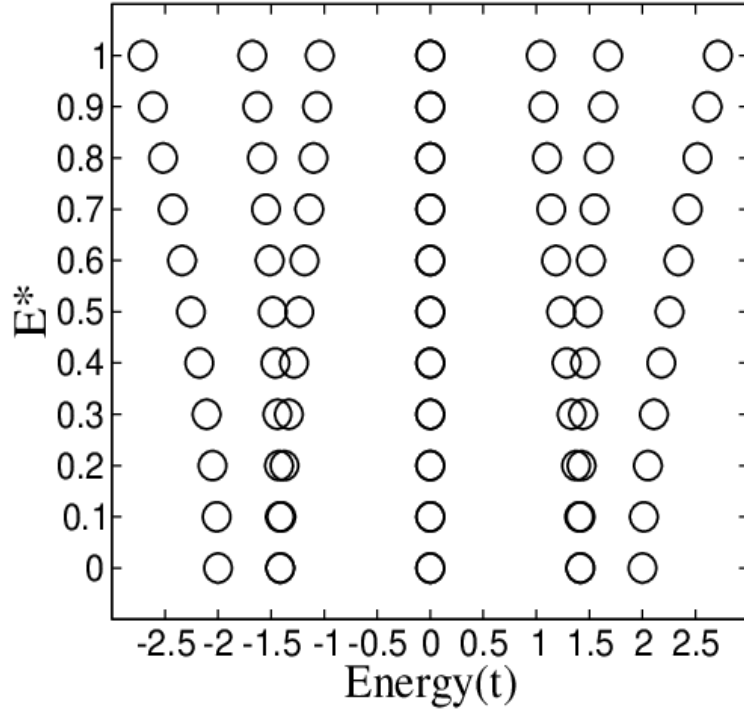


Figura 4.9: Variación en el espectro de energía de un anillo con $M = 8$ sitios en la configuración cumulénica para distintos valores de E^* .

4.2.4. Efectos por campo Eléctrico Externo: Geometría Poliaccetilénica

Para este caso, la dependencia en la energía de sitio del anillo respecto al campo viene dada por

$$\varepsilon_{lA} = \frac{E^* M (v_1 + v_2)}{4\pi} \cos\left(\frac{4\pi}{M}(l-1)\right), \quad (4.3)$$

$$\varepsilon_{lB} = \frac{E^* M (v_1 + v_2)}{4\pi} \cos\left(\frac{4\pi}{M}\left(\frac{l(v_1 + v_2) - v_2}{v_1 + v_2}\right)\right). \quad (4.4)$$

ε_{lA} y ε_{lB} son las energías de sitio de un átomo A y un átomo B respectivamente, que conforman una celda unitaria de índice l ; v_1 es el parámetro de *hopping* entre los átomos que conforman la celda, mientras que v_2 es el parámetro de *hopping* entre las celdas, y el campo eléctrico adimensional se define en este caso como $E^* = eE(a+b)/(v_1 + v_2)$. La Figura 4.10 muestra la comparación de la conductancia del sistema con y sin campo para la esta configuración.

Tal como en el caso cumulénico, podemos observar nuevos *peaks* en la conductancia, mientras que para el anillo con $M = 4$ sitios la conductancia permanece sin cambios. Estas características se justifican a partir del análisis del espectro de energía de los anillos aislados, mostrado en la Figura 4.11, donde también se compara con el caso sin campo eléctrico. La aparición de los *peaks* en la mayoría de los anillos se debe al quiebre en la degeneración de los estados por la presencia del campo eléctrico, mientras que en el anillo

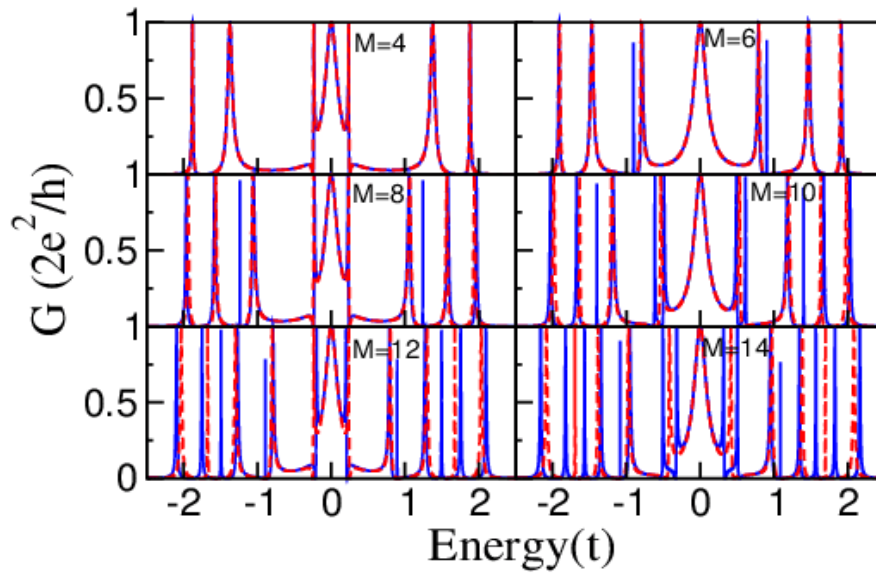


Figura 4.10: Conductancia en función de la energía para varios anillos en la configuración poliacetilénica con un campo de $E^* = 0,2$ (azul) y sin campo eléctrico (rojo).

de $M = 4$ sitios la conductancia no cambia por la ausencia de estados degenerados en este anillo en particular.

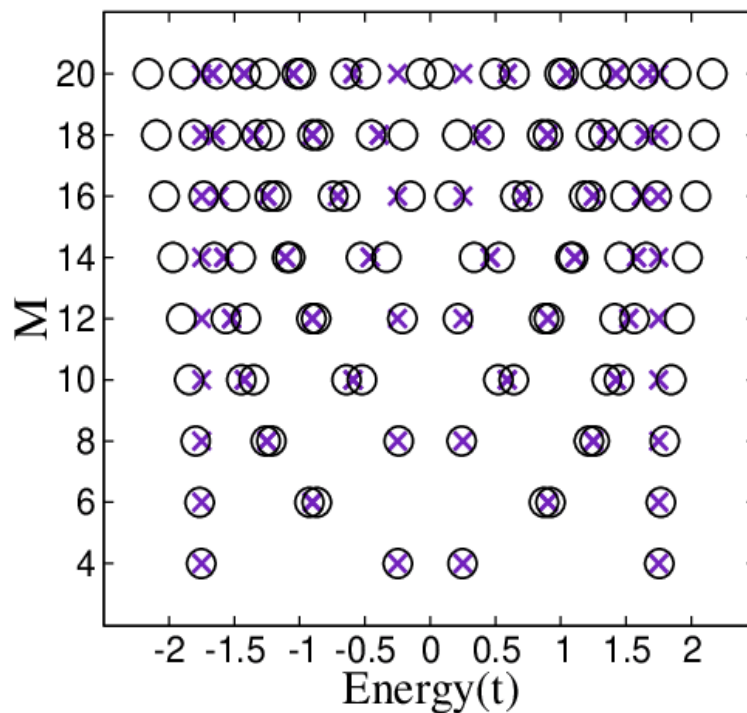


Figura 4.11: Espectro de energía de anillos aislados desde $M = 4$ a $M = 20$ sitios con $E^* = 0,2$ (círculos) y sin campo eléctrico (cruces) en la configuración poliacetilénica usando el modelo de enlace fuerte.

En este caso también se observa que el valor absoluto de las energías de los estados más lejanos al nivel de Fermi aumenta y este efecto se hace más notorio para anillos con un mayor número de átomos; sin embargo, este efecto no es tan intenso en comparación con el caso cumulénico. Otra diferencia con la sección 4.2.3, es que la diferencia de energía de los estados más próximos al nivel de Fermi en los anillos con $M = 4m$ sitios disminuye a medida que el número M de sitios en el anillo aumenta. Esta diferencia de energía también disminuye a medida que la magnitud del campo eléctrico aumenta, como se ilustra en la Figura 4.12.

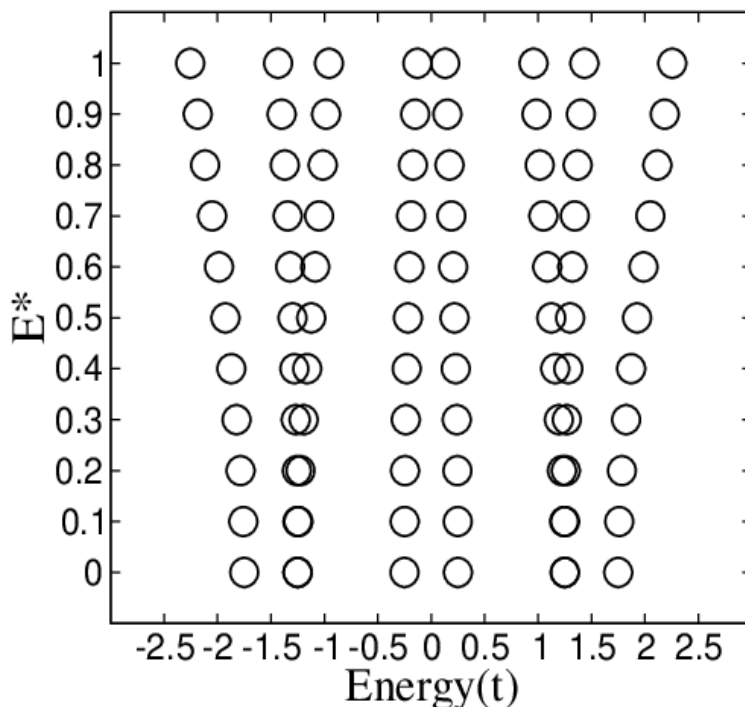


Figura 4.12: Variación en el espectro de energía de un anillo con $M = 8$ sitios en la configuración poliacetilénica para distintos valores de E^* .

También se realizaron cálculos de DFT para compararlos con el modelo de vinculación estricta; Esperamos que la comparación entre los dos enfoques sea válida cerca de la energía de Fermi. La Figura 4.13 muestra la conductancia para ambas configuraciones, cumulénica (a) y poliacetilénica (b), obtenida con los dos métodos. Esta comparación describe correctamente la antiresonancia en el nivel de Fermi para los anillos cumulénicos y los nuevos picos resonantes debido a la división de los estados degenerados cerca de 3 eV para el anillo con $M = 12$ sitios para ambas configuraciones de anillo. El ajuste es muy preciso para valores positivos de energía.

La figura 4.14 compara los espectros de energía entre TB y DFT para ambas configuraciones de anillo con $M = 8$, todo para varios valores de intensidad del campo eléctrico. Nuevamente encontramos una buena concordancia cerca de la energía de Fermi ya que no hay cambios en los estados con energía cero en el anillo cumulénico. Además, se observa que la diferencia de energía entre los estados más cercanos a la energía de Fermi disminuye a medida que la intensidad del campo eléctrico se hace más fuerte para la configuración poliacetilénica en el cálculo de DFT; Ambas tendencias también se describen

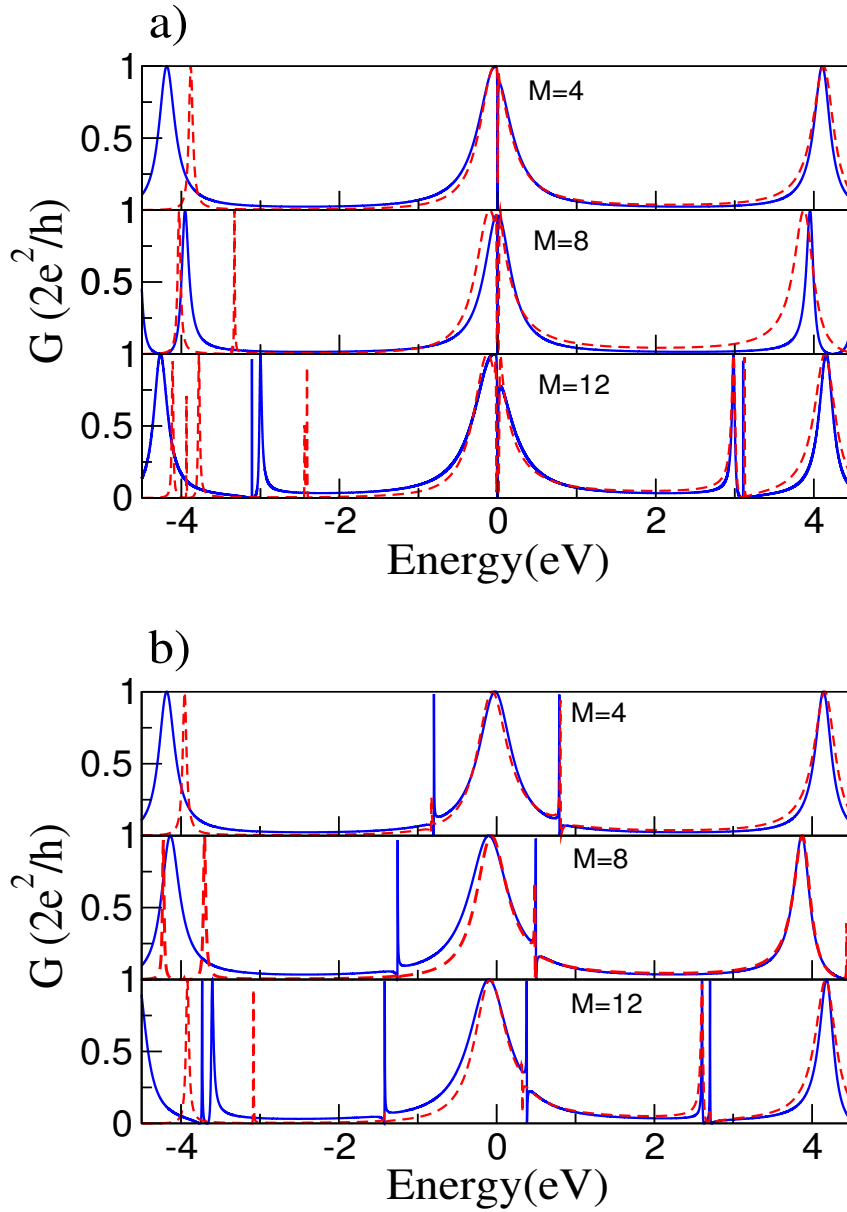


Figura 4.13: (a) Comparación del espectro de conductancia para anillos con $M = 4m$ en la configuración cumulénica entre los cálculos DFT (rojo) y el modelo TB (azul). (b) Comparación del espectro de conductancia para anillos con $M = 4m$ en la configuración poliactilénica entre los cálculos DFT (rojo) y el modelo TB (azul).

correctamente dentro del enfoque de TB. Se observa que las Figuras 3.9, 3.15 y 4.13, no corresponden a las curvas del modelo de enlace fuerte, esto se debe a que los estados de los anillos en el modelo DFT no tienen el mismo valor de energía que en el modelo TB, esto se traduce en un desplazamiento de los *peaks* que se introducen por la presencia del anillo, es por ellos que se ha ajustado la curva del modelo TB a la del modelo DFT, usando el parámetro libre ε_n de la energía de sitio de los átomos del anillo.

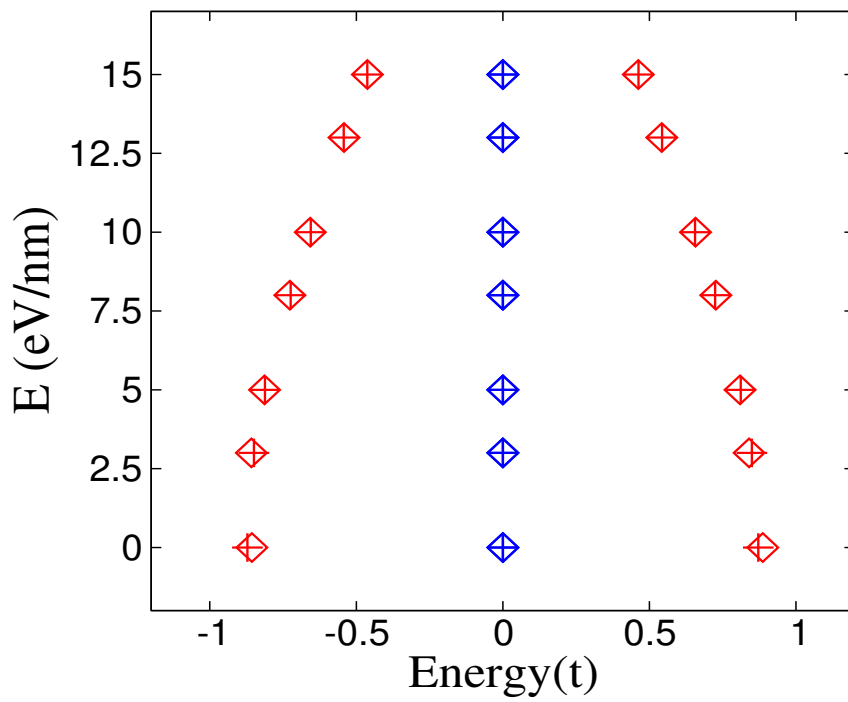


Figura 4.14: Comparación del espectro de energía alrededor del nivel de Fermi para un anillo de $M = 12$ sitios en ambas configuraciones: cumulénica (azul) y poliacetilénica (rojo), obtenidos a partir de cálculos DFT (diamante) y el modelo TB (+).

5

Conclusiones

En este trabajo de tesis hemos estudiado un sistema nanométrico que contiene anillos cuánticos, con el objetivo de explorar las propiedades de una de las estructuras basadas en carbono recientemente sintetizada, los ciclocarbonos. Gracias a un modelo de enlace fuerte, junto con el acople de nuestro sistema a contactos metálicos, hemos calculado sus propiedades de transporte. A partir del método de funciones de Green, se han podido obtener cantidades de interés, como la conductancia y densidad local de estados, y así, caracterizar la información que proporciona el espectro de conductancia, relacionando sus características más interesantes con los parámetros de nuestra estructura. Se realizaron cálculos de primeros principios, para corroborar la validez de un modelo sencillo como el de enlace fuerte en la descripción de este tipo de sistemas. Se han explorado los límites en donde ambos modelos coinciden, teniendo presente que los cálculos DFT presentan una descripción más cercana al sistema real.

Durante las últimas décadas se ha llegado a la conclusión de que los ciclocarbonos tendrían dos posibles configuraciones estables, la cumulénica con enlaces dobles consecutivos y la poliacetilénica con enlaces simples y triples alternados. En este trabajo se han considerado ambos casos al estudiar el transporte. La conductancia de estos anillos presenta una serie de resonancias y antirresonancias debido a la interferencia de las funciones de onda de los estados discretos del sistema con el continuo de estados de los contactos. Las resonancias y antirresonancias debido a la cadena y el anillo son la clara expresión del efecto Fano: las posiciones de estas están ligadas al espectro de energía de los distintos subsistemas que conforman la nanoestructura en ambas configuraciones del anillo cumulénica y poliacetilénica. Para el caso cumulénico, existe una antirresonancia en la energía de Fermi para anillos con número de sitios múltiplo de cuatro $M = 4m$. Esto no ocurre en los anillos poliacetilénicos: en este último caso, aparece una diferencia de energía entre los estados más próximos al nivel de Fermi, la cual se mantiene constante para todos los anillos con $M = 4m$. Estas características se explican a partir del estudio de los espectros de energía de los anillos.

Por otra parte, controlar las dimensiones, forma y tamaño de estos sistemas es fundamental y de gran importancia tecnológica, ya que, como acabamos de concluir, estos parámetros están fuertemente ligados a sus propiedades físicas y químicas. Adicionalmente, el dopaje de estos materiales podría modificar sus propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas; puede ser también una herramienta para diseñar dispositivos basados en nanoestructuras de carbono. En este espíritu, debido a la escala de estas estructuras, su

manipulación por medios externos, tales como campos electromagnéticos, es clave para las aplicaciones nanotecnológicas a la vez que pueden modificar sus propiedades. Por esta razón hemos además calculado el transporte considerando la existencia de una impureza en las moléculas en ambas configuraciones, como también los cambios que ocurren en el espectro de niveles de energía y de la conductancia cuando el sistema está inmerso en un campo eléctrico. Hemos observado que una impureza, modelada como una perturbación local que modifica la energía de sitio de un átomo del anillo rompe la degeneración de los estados del mismo. Este quiebre se traduce como *peaks* adicionales en la conductancia. En particular para el caso cumulénico aparece una antirresonancia adicional cerca del nivel de Fermi debido a la diferencia de energía que surge de los estados previamente degenerados con energía cero. La posición de estas antirresonancias coincide exactamente con el espectro de energía del anillo y depende exclusivamente del tamaño del anillo M y del valor modificado de la energía de sitio s del átomo con la impureza.

Considerando la aplicación del campo eléctrico externo, la degeneración de los estados del anillo también se rompe. Sin embargo, el comportamiento en el nivel de Fermi no se ve alterado en contraste con el caso de la impureza en la configuración cumulénica. En la configuración poliacetilénica, la diferencia de energía entre los estados más próximos al nivel de Fermi ahora se ve alterada, y esta disminuye a medida que tanto el número de sitios en el anillo M y la magnitud del campo eléctrico externo E aumenta. En ambas configuraciones las diferencias de energía de los estados más lejanos al nivel de Fermi aumenta, este efecto es más notorio para anillos con un mayor número de sitios.

Todos estos resultados obtenidos son útiles desde el punto de vista de proporcionar información sobre las características del sistema bajo estudio, estas pueden ser utilizadas como un método alternativo de espectroscopia, ya que el análisis de las resonancias y antirresonancias en la conductancia revelan el espectro de niveles de energía de los subsistemas que constituyen la nanoestructura.

Apéndice A

Cálculo de la Función de Green \tilde{G}_{1N}

Mediante la ecuación de Dyson podemos encontrar relaciones entre las funciones de Green de los distintos subsistemas. Denotando a la función de Green del sistema total por \tilde{G} y la función de Green del sistema conjunto cadena-anillo como G , además de tener en cuenta que estos subsistemas se acoplan mediante el Hamiltoniano H_I en (3.5), podemos escribir:

$$\tilde{G}_{1N} = G_{1N} - G_{11}V_{k_L}^L\tilde{G}_{LN} - G_{1N}V_{k_R}^R\tilde{G}_{RN}, \quad (\text{A.1})$$

donde

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{LN} &= -g_{LL}V_{k_L}^{L*}\tilde{G}_{1N} \\ \tilde{G}_{RN} &= -g_{RR}V_{k_R}^{R*}\tilde{G}_{NN}, \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

y g_{LL} y g_{RR} son las funciones de Green locales de los contactos izquierdo y derecho respectivamente. Reemplazando esto en la expresión para \tilde{G}_{1N} :

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{1N} &= G_{1N} + G_{11}|V_{k_L}^L|^2g_{LL}\tilde{G}_{1N} + G_{1N}|V_{k_R}^R|^2g_{RR}\tilde{G}_{NN} \\ &= G_{1N} + G_{11}\Sigma_L\tilde{G}_{1N} + G_{1N}\Sigma_R\tilde{G}_{NN}, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

donde las autoenergías vienen dadas por

$$\begin{aligned} \Sigma_L &= \sum_{k_L} |V_{k_L}^L|^2 g_{LL} \\ \Sigma_R &= \sum_{k_R} |V_{k_R}^R|^2 g_{RR}. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Usando nuevamente la ecuación de Dyson puede escribirse

$$\begin{aligned} \tilde{G}_{NN} &= G_{NN} - G_{NN}V_{k_R}^R\tilde{G}_{RN} - G_{N1}V_{k_L}^L\tilde{G}_{LN} \\ &= G_{NN} + G_{NN}\Sigma_R\tilde{G}_{NN} + G_{N1}\Sigma_L\tilde{G}_{1N} \\ \Rightarrow \tilde{G}_{NN} &= \frac{G_{NN} + G_{N1}\Sigma_L\tilde{G}_{1N}}{(1 - G_{NN}\Sigma_R)}, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

y reemplazando (A.5) en (A.3):

$$\begin{aligned}\tilde{G}_{1N} &= G_{1N} + G_{11}\Sigma_L\tilde{G}_{1N} + G_{1N}\Sigma_R \left(\frac{G_{NN} + G_{N1}\Sigma_L\tilde{G}_{1N}}{1 - G_{NN}\Sigma_R} \right) \\ \tilde{G}_{1N} \left(1 - G_{11}\Sigma_L - \frac{G_{1N}\Sigma_R G_{N1}\Sigma_L}{1 - G_{NN}\Sigma_R} \right) &= G_{1N} + \frac{G_{1N}\Sigma_R G_{NN}}{1 - G_{NN}\Sigma_R}.\end{aligned}$$

Multiplicando ambos lados de la ecuación por $(1 - G_{NN}\Sigma_R)$ se obtiene

$$\begin{aligned}\tilde{G}_{1N} ((1 - G_{11}\Sigma_L)(1 - G_{NN}\Sigma_R) - G_{1N}\Sigma_R G_{N1}\Sigma_L) &= G_{1N} \\ \Rightarrow \tilde{G}_{1N} &= \frac{G_{1N}}{(1 - G_{11}\Sigma_L)(1 - G_{NN}\Sigma_R) - G_{1N}^2\Sigma_R\Sigma_L},\end{aligned}\tag{A.6}$$

donde se ha usado $G_{1N} = G_{N1}$.

Apéndice B

Contribución del Campo Eléctrico en la Energía de Sitio del Anillo

B.1. Configuración Cumulénica

Se considera un anillo de M sitios atómicos con todos los *hoppings* iguales a v , donde la constante de red interatómica es a . Suponiendo que el anillo conforma un círculo perfecto de radio constante R , con esto puede escribirse una expresión para el perímetro del anillo:

$$2\pi R = Ma. \quad (\text{B.1})$$

Se toma el vector posición del átomo 1 apuntando en la misma dirección del campo eléctrico. De esta forma la contribución a la energía de sitio del Hamiltoniano $H = e\vec{E}\cdot\vec{R} = eER \cos(\phi)$ se escribe

$$\varepsilon_1 = eER \cos(\phi_1) = \frac{eEMa}{2\pi}, \quad (\text{B.2})$$

para el átomo vecino el vector posición forma con el campo eléctrico un ángulo tal que la sección circular asociada tiene un arco de largo a , el siguiente tendrá un arco de $2a$, así hasta escribir la contribución para cada átomo:

$$\varepsilon_2 = eER \cos(\phi_2) = \frac{eEMa}{2\pi} \cos\left(\frac{a}{R}\right), \quad (\text{B.3})$$

$$\varepsilon_3 = eER \cos(\phi_3) = \frac{eEMa}{2\pi} \cos\left(\frac{2a}{R}\right). \quad (\text{B.4})$$

Para un átomo arbitrario;

$$\varepsilon_n = eER \cos(\phi_n) = \frac{eEMa}{2\pi} \cos\left(\frac{2\pi}{M}(n-1)\right), \quad (\text{B.5})$$

Definiendo el campo eléctrico adimensional a partir de la razón entre el *hopping* entre los átomos con el parámetro de red asociado:

$$vE^* = eEa, \quad (\text{B.6})$$

finalmente puede escribirse

$$\varepsilon_n = \frac{vE^*M}{2\pi} \cos\left(\frac{2\pi}{M}(n-1)\right). \quad (\text{B.7})$$

B.2. Configuración Poliacetilénica

Se considera un anillo de M sitios atómicos con *hoppings* alternados, para conservar la simetría de los enlaces, M debe ser par. El anillo tiene $l = M/2$ celdas unitarias, cada una con un átomo A y B , tal como muestra la Figura. El parámetro de *hopping* entre los átomos de la celda unitaria con distancia interatómica a viene dado por v_1 , mientras que v_2 representa la interacción entre las celdas cuya distancia interatómica es b .

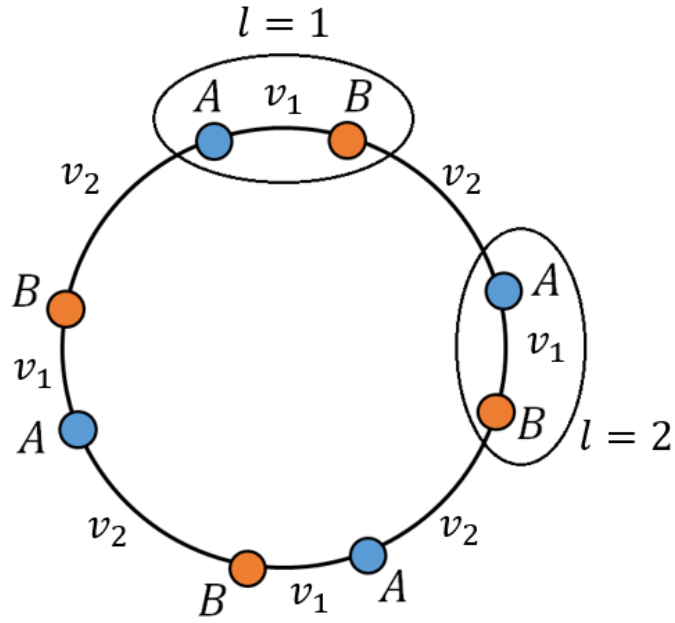


Figura B.1: Representación esquemática del anillo poliacetilénico.

Suponiendo que el anillo conforma un círculo perfecto de radio constante R , se puede escribir una expresión para el perímetro del anillo:

$$2\pi R = \frac{M}{2}(a + b). \quad (\text{B.8})$$

Además, se escoge el vector posición del átomo A de la celda $l = 1$ apunta en la misma dirección que el campo eléctrico. De esta forma la contribución a la energía de sitio del Hamiltoniano $H = e\vec{E}\vec{R} = eER \cos(\phi)$ se escribe:

$$\varepsilon_{1A} = eER \cos(\phi_{1A}) = \frac{eEM}{4\pi}(a + b); \quad (\text{B.9})$$

luego, para el átomo A de la segunda celda, el ángulo entre el campo eléctrico y el vector posición vendrá dado por el ángulo de sección circular con arco $(a + b)$. Para el átomo

A de la tercera celda, el arco descrito por el ángulo entre el vector posición y el campo eléctrico será $2(a + b)$ y así hasta terminar con todas las celdas:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{2A} &= eER \cos(\phi_{2A}) = \frac{eEM}{4\pi} (a + b) \cos\left(\frac{a + b}{R}\right) \\ &= \frac{eEM}{4\pi} (a + b) \cos\left(\frac{4\pi}{M}\right)\end{aligned}\quad (\text{B.10})$$

$$\begin{aligned}\varepsilon_{3A} &= eER \cos(\phi_{3A}) = \frac{eEM}{4\pi} (a + b) \cos\left(\frac{2(a + b)}{R}\right) \\ &= \frac{eEM}{4\pi} (a + b) \cos\left(2 * \frac{4\pi}{M}\right).\end{aligned}\quad (\text{B.11})$$

Para una celda arbitraria:

$$\varepsilon_{lA} = eER \cos(\phi_{lA}) = \frac{eEM}{4\pi} (a + b) \cos\left((l - 1) \frac{4\pi}{M}\right), \quad (\text{B.12})$$

nuevamente se define el campo eléctrico adimensional a partir de la razón entre el *hopping* entre los átomos con el parámetro de red asociado:

$$\begin{aligned}v_1 E^* &= eEa, \\ v_2 E^* &= eEb,\end{aligned}\quad (\text{B.13})$$

donde podemos escribir finalmente:

$$\varepsilon_{lA} = \frac{E^* M (v_1 + v_2)}{4\pi} \cos\left((l - 1) \frac{4\pi}{M}\right). \quad (\text{B.14})$$

Usando el mismo procedimiento se obtiene la contribución a la energía de sitio de los átomos B :

$$\varepsilon_{1B} = eER \cos(\phi_{1B}) = \frac{eEM}{4\pi} (a + b) \cos\left(\frac{a}{R}\right) \quad (\text{B.15})$$

$$\varepsilon_{2B} = eER \cos(\phi_{2B}) = \frac{eEM}{4\pi} (a + b) \cos\left(\frac{2a + b}{R}\right) \quad (\text{B.16})$$

$$\varepsilon_{3B} = eER \cos(\phi_{3B}) = \frac{eEM}{4\pi} (a + b) \cos\left(\frac{3a + 2b}{R}\right). \quad (\text{B.17})$$

Luego para una celda arbitraria;

$$\varepsilon_{lB} = \frac{E^* M}{4\pi} (v_1 + v_2) \cos\left(\frac{4\pi}{M} \left(\frac{la + (l - 1)b}{a + b}\right)\right). \quad (\text{B.18})$$

Finalmente, teniendo en cuenta que a partir de (B.13) $v_1/v_2 = a/b$, se obtiene

$$\varepsilon_{lB} = \frac{E^* M}{4\pi} (v_1 + v_2) \cos\left(\frac{4\pi}{M} \left(\frac{l(v_1 + v_2) - v_2}{v_1 + v_2}\right)\right). \quad (\text{B.19})$$

Apéndice C

Teoría de Perturbaciones para la Impureza

El objetivo es calcular las correcciones de la energía en el nivel de Fermi debido a la impureza. Como es sabido, este estado está degenerado por lo que trabajaremos dentro del marco de teoría de perturbaciones degenerada. Para esto hay que tener en cuenta que las funciones de onda no perturbadas de los estados del anillo en el sitio j vienen dadas por la expresión

$$\langle j | \phi_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{M}} \exp\left(i \frac{2\pi n}{M} j\right), \quad (\text{C.1})$$

mientras que el espectro de energía es

$$\varepsilon_n = -2t \cos\left(\frac{2n\pi}{M}\right), \quad (\text{C.2})$$

donde $n = 1, \dots, M$. Para anillos con número de sitios múltiplo de cuatro ($M = 4m$ con m natural), los posibles valores del índice n son $n = 1, \dots, 4m$. Cuando $\varepsilon_n = 0$, a partir de (C.2) se obtiene

$$0 = \cos\left(\frac{n\pi}{2m}\right), \quad (\text{C.3})$$

luego, $n = m$ y $n = 3m$. El Hamiltoniano perturbativo en este caso es $\hat{H}_p = s |1\rangle\langle 1|$, ya que, hemos considerado que la impureza se encuentra en las proximidades del átomo 1 del anillo. La matriz de perturbación asociada a estos estados viene dada por

$$H_p = \begin{pmatrix} \langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_m \rangle & \langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_{3m} \rangle \\ \langle \phi_{3m} | \hat{H}_p | \phi_m \rangle & \langle \phi_{3m} | \hat{H}_p | \phi_{3m} \rangle \end{pmatrix}, \quad (\text{C.4})$$

los elementos de matriz pueden calcularse de forma sencilla usando (C.1):

$$\begin{aligned}
\langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_m \rangle &= s \langle \phi_m | 1 \rangle \langle 1 | \phi_m \rangle \\
&= s \left(\frac{\exp\left\{-i\frac{2\pi m}{4m}\right\}}{\sqrt{4m}} \right) \left(\frac{\exp\left\{i\frac{2\pi m}{4m}\right\}}{\sqrt{4m}} \right) \\
&= \frac{s}{4m};
\end{aligned} \tag{C.5}$$

$$\begin{aligned}
\langle \phi_{3m} | \hat{H}_p | \phi_m \rangle &= s \langle \phi_{3m} | 1 \rangle \langle 1 | \phi_m \rangle \\
&= s \left(\frac{\exp\left\{-i\frac{2\pi 3m}{4m}\right\}}{\sqrt{4m}} \right) \left(\frac{\exp\left\{i\frac{2\pi m}{4m}\right\}}{\sqrt{4m}} \right) \\
&= \frac{s}{4m} \exp\left\{i\pi \left(\frac{-3}{2} + \frac{1}{2} \right)\right\} \\
&= -\frac{s}{4m}.
\end{aligned} \tag{C.6}$$

Es fácil ver además que $\langle \phi_{3m} | \hat{H}_p | \phi_{3m} \rangle = s/4m$ y $\langle \phi_m | \hat{H}_p | \phi_{3m} \rangle = -s/4m$. Finalmente, la diagonalización de la matriz (C.4) proporciona las correcciones de la energía:

$$\begin{aligned}
&\begin{vmatrix} \frac{s}{4m} - \varepsilon^{(1)} & -\frac{s}{4m} \\ -\frac{s}{4m} & \frac{s}{4m} - \varepsilon^{(1)} \end{vmatrix} = 0 \\
&\left(\frac{s}{4m} - \varepsilon^{(1)} \right)^2 = \left(\frac{s}{4m} \right)^2 \\
&\frac{s}{4m} - \varepsilon^{(1)} = \pm \frac{s}{4m} \\
&\Rightarrow \varepsilon^{(1)} = 0 \quad \wedge \quad \varepsilon^{(1)} = \frac{s}{2m}.
\end{aligned}$$

Bibliografía

- [1] CP Collier, EW Wong, M Belohradsky, FM Raymo, JF Stoddart, PJ Kuekes, RS Williams, and JR Heath. Electronically configurable molecular-based logic gates. *Science*, 285(5426):391–394, 1999.
- [2] MS Dresselhaus, G Dresselhaus, and PC Eklund. Fullerenes. *Journal of Materials Research*, 8(8):2054–2097, 1993.
- [3] Harold W Kroto, James R Heath, Sean C O’Brien, Robert F Curl, and Richard E Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [4] Thomas W Ebbesen. Carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Science*, 24(1):235–264, 1994.
- [5] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363(6430):603–605, 1993.
- [6] Richard Van Noorden. Moving towards a graphene world. *Nature*, 442(7100):228–230, 2006.
- [7] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [8] Stephen W McElvany, Mark M Ross, Nancy S Goroff, and Francois Diederich. Cyclocarbon coalescence: Mechanisms for tailor-made fullerene formation. *Science*, 259(5101):1594–1596, 1993.
- [9] Gert Von Helden, Nigel G Gotts, and Michael T Bowers. Experimental evidence for the formation of fullerenes by collisional heating of carbon rings in the gas phase. *Nature*, 363(6424):60–63, 1993.
- [10] Vudhichai Parasuk, Jan Almlof, and Martin W Feyereisen. The [18] all-carbon molecule: Cumulene or polyacetylene? *Journal of the American Chemical Society*, 113(3):1049–1050, 1991.
- [11] Christian Neiss, Egor Trushin, and Andreas Görling. The nature of one-dimensional carbon: Polyynic versus cumulenic. *ChemPhysChem*, 15(12):2497–2502, 2014.
- [12] Tommaso Torelli and Lubos Mitás. Electron correlation in C_{4n+2} carbon rings: aromatic versus dimerized structures. *Physical Review Letters*, 85(8):1702, 2000.

- [13] Sundaram Arulmozhiraja and Takahisa Ohno. CCSD calculations on C_{14} , C_{18} , and C_{22} carbon clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 128(11), 2008.
- [14] François Diederich, Yves Rubin, Carolyn B Knobler, Robert L Whetten, Kenneth E Schriver, Kendall N Houk, and YI Li. All-carbon molecules: evidence for the generation of cyclo [18] carbon from a stable organic precursor. *Science*, 245(4922):1088–1090, 1989.
- [15] Yves Rubin, Carolyn B Knobler, and Francois Diederich. Synthesis and crystal structure of a stable hexacobalt complex of cyclo [18] carbon. *Journal of the American Chemical Society*, 112(12):4966–4968, 1990.
- [16] Yves Rubin, Michael Kahr, Carolyn B Knobler, Francois Diederich, and Charles L Wilkins. The higher oxides of carbon $C_{8n}O_{2n}$ ($n= 3-5$): synthesis, characterization, and x-ray crystal structure. formation of cyclo [n] carbon ions C_n^+ ($n= 18, 24$), C_n^- ($n= 18, 24, 30$), and higher carbon ions including C_{60}^+ in laser desorption Fourier transform mass spectrometric experiments. *Journal of the American Chemical Society*, 113(2):495–500, 1991.
- [17] AE Boguslavskiy, H Ding, and JP Maier. Gas-phase electronic spectra of C_{18} and C_{22} rings. *The Journal of Chemical Physics*, 123(3), 2005.
- [18] Roald Hoffmann. Extended Hückel theory—v: Cumulenes, polyenes, polyacetylenes and cn. *Tetrahedron*, 22(2):521–538, 1966.
- [19] Patrick W Fowler, Noriyuki Mizoguchi, David E Bean, and Remco WA Havenith. Double aromaticity and ring currents in all-carbon rings. *Chemistry—A European Journal*, 15(28):6964–6972, 2009.
- [20] Zenner S Pereira and Edison Z da Silva. Spontaneous symmetry breaking in cyclo [18] carbon. *The Journal of Physical Chemistry A*, 124(6):1152–1157, 2020.
- [21] Glib V Baryshnikov, Rashid R Valiev, Artem V Kuklin, Dage Sundholm, and Hans Ågren. Cyclo [18] carbon: Insight into electronic structure, aromaticity, and surface coupling. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(21):6701–6705, 2019.
- [22] S Kozuch, A Nandi, and E Solel. Carbon tunneling in the automerization of cyclo [18] carbon. *Chem Eur J*, 26(3):564–753, 2020.
- [23] Anton J Stasyuk, Olga A Stasyuk, Miquel Solà, and Alexander A Voityuk. Cyclo [18] carbon: the smallest all-carbon electron acceptor. *Chemical communications*, 56(3):352–355, 2020.
- [24] Lishu Zhang, Hui Li, Yuan Ping Feng, and Lei Shen. Diverse transport behaviors in cyclo [18] carbon-based molecular devices. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 11(7):2611–2617, 2020.
- [25] Katharina Kaiser, Lorel M Scriven, Fabian Schulz, Przemyslaw Gawel, Leo Gross, and Harry L Anderson. An sp-hybridized molecular carbon allotrope, cyclo [18] carbon. *Science*, 365(6459):1299–1301, 2019.

- [26] VL Rideout. A review of the theory and technology for ohmic contacts to group III-V compound semiconductors. *Solid-State Electronics*, 18(6):541–550, 1975.
- [27] Bruce Hevly. Ernest braun and stuart macdonald, revolution in miniature: The history and impact of semiconductor electronics (book review). *Technology and Culture*, 25(4):882, 1984.
- [28] James M Tour, William A Reinerth, Leroy Jones, Timothy P Burgin, CHONG-WU ZHOU, CJ Muller, MR Deshpande, and Mark A Reed. Recent advances in molecular scale electronics. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 852(1):197–204, 1998.
- [29] Dong Xiang, Xiaolong Wang, Chuancheng Jia, Takhee Lee, and Xuefeng Guo. Molecular-scale electronics: from concept to function. *Chemical Reviews*, 116(7):4318–4440, 2016.
- [30] Xiangfeng Duan and Charles M Lieber. General synthesis of compound semiconductor nanowires. *Advanced materials*, 12(4):298–302, 2000.
- [31] Rolf Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, 1(3):223–231, 1957.
- [32] Ugo Fano. Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d’arco. *Il Nuovo Cimento (1924-1942)*, 12(3):154–161, 1935.
- [33] Ugo Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Physical Review*, 124(6):1866, 1961.
- [34] Hans Beutler. Über absorptionsserien von argon, krypton und xenon zu termen zwischen den beiden ionisierungsgrenzen ${}^2p_3^{2/0}$ und ${}^2p_1^{2/0}$. *Zeitschrift für Physik*, 93:177–196, 1935.
- [35] Andrey E Miroshnichenko, Sergej Flach, and Yuri S Kivshar. Fano resonances in nanoscale structures. *Reviews of Modern Physics*, 82(3):2257, 2010.
- [36] Carlos Rojas, Alejandra León, M Pacheco, Leonor Chico, and PA Orellana. Transport signatures of few-atom carbon rings. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24(26):15973–15981, 2022.
- [37] John von Neumann and Eugene P Wigner. Über merkwürdige diskrete eigenwerte. *The Collected Works of Eugene Paul Wigner: Part A: The Scientific Papers*, pages 291–293, 1993.
- [38] Chia Wei Hsu, Bo Zhen, A Douglas Stone, John D Joannopoulos, and Marin Soljačić. Bound states in the continuum. *Nature Reviews Materials*, 1(9):1–13, 2016.
- [39] PJ Cobelli, Vincent Pagneux, Agn Maurel, and Philippe Petitjeans. Experimental observation of trapped modes in a water wave channel. *Europhysics Letters*, 88(2):20006, 2009.
- [40] Richard V Craster and Julius Kaplunov. *Dynamic localization phenomena in elasticity, acoustics and electromagnetism*, volume 547. Springer, 2013.

- [41] R Parker and SAT Stoneman. The excitation and consequences of acoustic resonances in enclosed fluid flow around solid bodies. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Mechanical Engineering Science*, 203(1):9–19, 1989.
- [42] MD Groves. Examples of embedded eigenvalues for problems in acoustic waveguides. *Mathematical Methods in the Applied Sciences*, 21(6):479–488, 1998.
- [43] ML Ladron De Guevara and PA Orellana. Electronic transport through a parallel-coupled triple quantum dot molecule: Fano resonances and bound states in the continuum. *Physical Review B*, 73(20):205303, 2006.
- [44] JW González, M Pacheco, L Rosales, and PA Orellana. Bound states in the continuum in graphene quantum dot structures. *Europhysics Letters*, 91(6):66001, 2010.
- [45] LH Guessi, RS Machado, Y Marques, LS Ricco, K Kristinsson, M Yoshida, IA Shelykh, M De Souza, and AC Seridonio. Catching the bound states in the continuum of a phantom atom in graphene. *Physical Review B*, 92(4):045409, 2015.
- [46] John D. Joannopoulos, Steven G. Johnson, Joshua N. Winn, and Robert D. Meade. *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light (Second Edition)*. Princeton University Press, 2 edition, 2008.
- [47] Evgeny N Bulgakov and Almas F Sadreev. Light trapping above the light cone in a one-dimensional array of dielectric spheres. *Physical Review A*, 92(2):023816, 2015.
- [48] Carlos Rojas, A León, M Pacheco, Leonor Chico, and PA Orellana. Tuning the conductance of carbon rings with impurities and electric fields. *RSC Advances*, 13(32):22358–22366, 2023.
- [49] Nikolay Shubin, Aleksei Emelianov, Yuriy Uspenskii, and Alexander Gorbatshevich. Interacting resonances and antiresonances in conjugated hydrocarbons: Exceptional points and bound states in the continuum. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(37):20854–20866, 2021.
- [50] Eleftherios N Economou. *Green's functions in quantum physics*, volume 7. Springer Science & Business Media, 2006.
- [51] Radi A Jishi. *Feynman diagram techniques in condensed matter physics*. Cambridge University Press, 2013.
- [52] Supriyo Datta. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge University Press, 1997.
- [53] <http://www.openmx-square.org/>, 2021.
- [54] T Ozaki and H Kino. Efficient projector expansion for the ab initio lcao method. *Physical Review B*, 72(4):045121, 2005.
- [55] Ian Morrison, DM Bylander, and Leonard Kleinman. Nonlocal hermitian norm-conserving Vanderbilt pseudopotential. *Physical Review B*, 47(11):6728, 1993.

- [56] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18):3865, 1996.
- [57] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12):5188, 1976.