Contribuição das fases adiabáticas em sais orgânicos (TCNQ) com transferência de carga - Banda semi-cheia

Flávio Santana Michels[1]; Antonio Cesar Aguiar Pinto[2]

[1]Estudante do Curso de Física da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; E-mail: santanamichels@gmail.com, bolsista de iniciação científica PIBIC/UEMS 2010/11.
[2]Professor do Curso de Física da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; E-mail: acap@uems.br

Ciências Exatas e da Terra - Física - Física Clássica e Física Quântica; Mecânica e Campos

1 Resumo

Foi estudada a dinâmica adiabática da hamiltoniana que descreve a parte eletrônica dos sais orgânicos de monômero TCNQ (*tetracyanoquinodimethan*) com dois elétrons livres (banda semi-cheia) sob a influência de um campo magnético externo no regime adiabático, foram obtidas as fases geométricas adquiridas pelos autoestados instantâneos da hamiltoniana e foi calculado a influência dessas fases, na verdade a diferença de fases, em quantidades físicas de interesse. Para esse modelo, também, foram obtidos os autoestados instantâneos e as energias da hamiltoniana que descreve essa parte eletrônica. Para valores específicos de alguns parâmetros do modelo, foi verificado que pode haver espectros de energia degeneradas. Obtivemos a dinâmica exata desse modelo, isto é, sem fazer a restrição ao regime adiabático. Ao implementar o regime adiabático, reobtivemos as fases geométricas para esse modelo.

PALAVRAS-CHAVES: Fases Geométricas. Modelos Fermiônicos. Teorema Adiabático.

2 Introdução

O modelo fermiônico com dois sítios espaciais é utilizado para descrever as propriedades ópticas de sais orgânicos de monômero TCNQ (*tetracyanoquinodimethan*) que possuem transferência de carga elétrica entre os sítios (RICE, 1979), um dímero composto por duas moléculas tem sido considerado como responsável por essas propriedades.

Estudamos esse modelo fermiônico com dois elétrons livres sob a influência de um campo magnético externo utilizado posteriormente para se obter as fases geométricas quando a frequência angular desse campo é muito menor do que a frequência de Bohr do sistema.

As fases geométricas ou fases de Berry estão associadas a fases que os estados quânticos de um sistema adquirem (além da fase devido à dinâmica) ao evoluir no tempo num regime adiabático

quando os parâmetros externos percorrerem uma trajetória fechada no seu espaço de valores (BERRY, 1984). A hamiltoniana efetiva que descreve o sistema quântico sob estudo, em geral, passa a depender do tempo. O teorema adiabático (MESSIAH, 1986) mostra que se o sistema quântico sob estudo está num autoestado de sua hamiltoniana no instante t, rotulado por um conjunto de números quânticos, permanecerá num autoestado dessa hamiltoniana em outro instante t', que é rotulado também pelos mesmos números quânticos. No regime adiabático, os parâmetros que caracterizam a interação do sistema com o meio que o cerca variam muito lentamente. Alguns fenômenos físicos estão associados as fases geométricas, entre eles podemos citar, por exemplo, o efeito Aharonov-Bohm (ANORANOV; BOHM, 1959).

Para o sal $MEM(TCNQ)_2$ (RICE; YARTSEV; JACOBSEN, 1980) com 1 elétron ($N = 1$), Aguiar Pinto *et al.* (AGUIAR PINTO; THOMAZ; BRUNO, 2002) calcularam, no limite adiabático, as fases geométricas adquiridas pelos autoestados instantâneos da hamiltoniana do sal levando em consideração um campo magnético que precessiona com velocidade angular constante em torno de uma direção fixa. Foi calculado também, algumas propriedades físicas mensuráveis, tais como a magnetização e a polarização desse sal e visto sua dependência ou não com a diferença entre fases geométricas distintas adquiridas pelos autoestados instantâneos da hamiltoniana.

2.1 O modelo interagente do Sal

O modelo fermiônico com dois sítios espaciais que representa a parte eletrônica dos sais orgânicos (RICE, 1979) na presença de um campo magnético externo dependente do tempo $\vec{\mathbf{B}}(t)$ é descrito pela hamiltoniana:

$$\begin{aligned}\mathbf{H}(t) &= \sum_{i=1}^{2}\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \bar{\mathsf{E}}\, \mathbf{a}_{i\sigma}^{\dagger}\mathbf{a}_{i\sigma} \;+\bar{\mathsf{t}}\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow}(\mathbf{a}_{1\sigma}^{\dagger}\mathbf{a}_{2\sigma}+\mathbf{a}_{2\sigma}^{\dagger}\mathbf{a}_{1\sigma}) + U\sum_{i=1}^{2}\mathbf{n}_{i\uparrow}\mathbf{n}_{i\downarrow} + \\ &+\lambda\sum_{i=1}^{2}[B_x(t)(\mathbf{a}_{i\downarrow}^{\dagger}\mathbf{a}_{i\uparrow}+\mathbf{a}_{i\uparrow}^{\dagger}\mathbf{a}_{i\downarrow}) + iB_y(t)(\mathbf{a}_{i\downarrow}^{\dagger}\mathbf{a}_{i\uparrow}-\mathbf{a}_{i\uparrow}^{\dagger}\mathbf{a}_{i\downarrow}) + B_z(t)(\mathbf{n}_{i\uparrow}-\mathbf{n}_{i\downarrow})],\end{aligned} \tag{1}$$

onde $\mathbf{a}_{i\sigma}^{\dagger}$ e $\mathbf{a}_{i\sigma}$ para $i = 1, 2$ são, respectivamente, os operadores de criação e de destruição de uma partícula de componente de *spin* σ no sítio espacial i. Os operadores de criação e de destruição fermiônicos satisfazem as regras de anticomutação:

$$\{\mathbf{a}_{i\sigma}, \mathbf{a}_{j\sigma'}\} = 0, \qquad \{\mathbf{a}_{i\sigma}^{\dagger}, \mathbf{a}_{j\sigma'}^{\dagger}\} = 0 \qquad \text{e} \qquad \{\mathbf{a}_{i\sigma}, \mathbf{a}_{j\sigma'}^{\dagger}\} = \delta_{\sigma\sigma'}\delta_{ij}\mathbb{1}. \tag{2}$$

sendo $\delta_{\alpha\beta}$ a delta de Kronecker. $\mathbf{n}_{i\sigma} = \mathbf{a}_{i\sigma}^{\dagger}\mathbf{a}_{i\sigma}$ representa o operador número de férmions com componente de *spin* σ no sítio espacial i, $i = 1, 2$. O termo da hamiltoniana (1) proporcional a U dá a repulsão Coulombiana efetiva entre elétrons no mesmo sítio espacial. Estamos usando o acoplamento Zeeman para levar em conta a interação entre o campo magnético externo $\vec{\mathbf{B}}(t)$ e o sistema fermiônico, onde $\lambda = \frac{g\mu_B}{2}$, sendo g o fator de Landé, μ_B o magneton de Bohr e $B_x(t)$, $B_y(t)$ e $B_z(t)$ são as três componentes do campo magnético externo. O termo de transferência da hamiltoniana (1), proporcional a constante $\bar{\mathsf{t}}$, leva em conta a possibilidade dos elétrons passarem para sítios espaciais vizinhos. $\bar{\mathsf{E}}$ representa a parte diagonal da energia cinética do elétron no sítio i.

Para hamiltoniana (1) obtemos como autovalores (energias):

$$\epsilon_1 = 2E \;\; ; \;\; \epsilon_2 = 2(E + \lambda|\vec{B}(t)|) \;\; ; \;\; \epsilon_3 = 2(E - \lambda|\vec{B}(t)|) \;\; ; \;\; \epsilon_4 = 2E + U$$

$$\epsilon_5 = 2E + \frac{U}{2} - \frac{\sqrt{U^2 + 16\bar{t}^2}}{2} \quad ; \quad \epsilon_6 = 2E + \frac{U}{2} + \frac{\sqrt{U^2 + 16\bar{t}^2}}{2}. \tag{3}$$

3 Metodologia

Para calcular a dinâmica exata do modelo fermiônico e a contribuição das chamadas fases adiabáticas, inicialmente, escreveremos a representação de um vetor de estado físico na base dos autoestados instantâneos da hamiltoniana (BERRY, 1984):

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{j=1}^{6} c_j(t)\, e^{-\frac{i}{\hbar}\int dt'\, \epsilon_j(t')}\, |u_j; t\rangle, \tag{4}$$

onde $|u_j; t\rangle$ é um autoestado da hamiltoniana (1) com energia $\epsilon_j(t)$. Como, em princípio, os coeficientes $c_j(t)$ dependem do tempo e são determinados pela condição de que o vetor de estado $|\Psi(t)\rangle$, que descreve o sistema quântico, satisfaz a eq. de Schrödinger:

$$\mathbf{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle, \tag{5}$$

ao substituir a superposição (4) na eq.(5) obteremos equações diferenciais acopladas entre os coeficientes. Para resolver essas equações diferenciais acopladas, utilizaremos a condição de que o campo magnético externo $\vec{B}(t)$ possui norma constante e precessiona com velocidade angular constante em torno de uma direção fixa.

Os autoestados que aparecem na eq.(4) foram obtidos no projeto de iniciação científica anterior e os reproduzimos abaixo,

$$\begin{aligned} |u_1; t\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}\,|\vec{B}(t)|}\Big\{\sqrt{2}B_z(t)\Big[|1,0;0,1\rangle + |0,1;1,0\rangle)\Big] + \\ &+ (B_x(t) + iB_y(t))|1,0;1,0\rangle - (B_x(t) - iB_y(t))|0,1;0,1\rangle\Big\}. \end{aligned} \tag{6}$$

$$\begin{aligned} |u_2; t\rangle &= \frac{\sqrt{B^2(t) - B_z^2(t)}}{2|\vec{B}(t)|}\Big\{\sqrt{2}\Big[|1,0;0,1\rangle + |0,1;1,0\rangle\Big] + \\ &+ \frac{B_x(t) + iB_y(t)}{|\vec{B}(t)| + B_z(t)}|1,0;1,0\rangle + \frac{B_x(t) - iB_y(t)}{|\vec{B}(t)| - B_z(t)}|0,1;0,1\rangle\Big\}. \end{aligned} \tag{7}$$

$$\begin{aligned} |u_3; t\rangle &= \frac{\sqrt{B^2(t) - B_z^2(t)}}{2|\vec{B}(t)|}\Big\{\sqrt{2}\Big[|1,0;0,1\rangle + |0,1;1,0\rangle\Big] + \\ &- \frac{B_x(t) + iB_y(t)}{|\vec{B}(t)| - B_z(t)}|1,0;1,0\rangle - \frac{B_x(t) - iB_y(t)}{|\vec{B}(t)| + B_z(t)}|0,1;0,1\rangle\Big\}. \end{aligned} \tag{8}$$

$$|u_4; t\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|1,1;0,0\rangle - |0,0;1,1\rangle]. \tag{9}$$

$$|u_5; t\rangle = \frac{2\bar{t}}{\sqrt{U(U - \sqrt{U^2 + 16\bar{t}^2}) + 16\bar{t}^2}}\Big\{|1,1;0,0\rangle + |0,0;1,1\rangle +$$

$$+ \quad \frac{\sqrt{U^2+16\bar{t}^2}-U}{4\bar{t}}\Big[|1,0;0,1\rangle - |0,1;1,0\rangle\Big]\Big\}. \tag{10}$$

$$|u_6;t\rangle = \frac{2\bar{t}}{\sqrt{U(U-\sqrt{U^2+16\bar{t}^2})+16\bar{t}^2}}\Big\{|1,0;0,1\rangle - |0,1;1,0\rangle +$$

$$+ \quad \frac{U-\sqrt{U^2+16\bar{t}^2}}{4\bar{t}}\Big[|1,1;0,0\rangle + |0,0;1,1\rangle\Big]\Big\}. \tag{11}$$

Para escrever os autoestados instantâneos acima, escolhemos a base completa do sub-espaço de Fock $N=2$ que é a base dos autoestados dos operadores $\mathbf{n}_{i\sigma}$:

$$|1,1;0,0\rangle\ ,\ |0,1;1,0\rangle\ ,\ |0,0;1,1\rangle\ ,\ |0,1;0,1\rangle\ ,\ |1,0;1,0\rangle\ ,\ |1,0;0,1\rangle. \tag{12}$$

Para esses estados anteriores, usamos a convenção:

$$|1,1;0,0\rangle = \mathbf{a}^\dagger_{1\uparrow}\mathbf{a}^\dagger_{1\downarrow}|0\rangle,\ \ |0,1;1,0\rangle = \mathbf{a}^\dagger_{2\downarrow}\mathbf{a}^\dagger_{1\uparrow}|0\rangle,\ \ |0,0;1,1\rangle = \mathbf{a}^\dagger_{2\uparrow}\mathbf{a}^\dagger_{2\downarrow}|0\rangle, \tag{13}$$

$$|0,1;0,1\rangle = \mathbf{a}^\dagger_{2\uparrow}\mathbf{a}^\dagger_{1\uparrow}|0\rangle,\ \ |1,0;1,0\rangle = \mathbf{a}^\dagger_{2\downarrow}\mathbf{a}^\dagger_{1\downarrow}|0\rangle,\ \ |1,0;0,1\rangle = \mathbf{a}^\dagger_{2\uparrow}\mathbf{a}^\dagger_{1\downarrow}|0\rangle, \tag{14}$$

onde $|0\rangle$ representa o vácuo do sistema fermiônico, ou seja, ausência de partícula com *spin* $\frac{1}{2}$.

4 Resultados obtidos

Seguindo a metodologia adotada, para obtenção dos coeficientes $c_j(t)$ da eq.(4), foi encontrado um sistema de equações diferenciais acopladas

$$\dot{C}_m(t) = -C_m(t)\langle u_m;t|\frac{d}{dt}|u_m;t\rangle - \sum_{n=1;\ n\neq m}^{6} C_n(t)\ e^{-i(E_n-E_m)\frac{t}{\hbar}}\langle u_m;\ t|\frac{d}{dt}|u_n;\ t\rangle. \tag{15}$$

Observando a equação diferencial para os coeficientes, percebemos em seus dois termos do lado direito da igualdade a existência de uma derivada temporal dos autovetores, devido a isto, para $m=4,5$ e 6 o primeiro termo é nulo, e o segundo termo também se anula devido a ortogonalidade entre autoestados instantâneos da hamiltoniana, eqs.(9)-(11), e eqs.(7)-(8). Sendo assim temos três equações diferenciais acopladas

$$\dot{C}_1(t) = \Big[-C_2(t)\ e^{-2i\lambda B(t)t/\hbar} + C_3(t)\ e^{2i\lambda B(t)t/\hbar}\Big]\frac{i\omega\,\mathrm{sen}\,\theta}{\sqrt{2}}$$

$$\dot{C}_2(t) = C_2(t)\ i\omega\cos\theta - C_1(t)\ \frac{i\omega\,\mathrm{sen}\,\theta}{\sqrt{2}}\ e^{2i\lambda B(t)t/\hbar}$$

$$\dot{C}_3(t) = -C_3(t)\ i\omega\cos\theta + C_1(t)\ \frac{i\omega\,\mathrm{sen}\,\theta}{\sqrt{2}}\ e^{2i\lambda B(t)t/\hbar} \tag{16}$$

Através de uma mudança de variáveis

$$C_1(t) = C_1'(t)\ ;\ \ C_2(t) = C_2'(t)\ e^{2i\lambda B(t)t/\hbar}\ ;\ \ C_3(t) = C_3'(t)\ e^{-2i\lambda B(t)t/\hbar} \tag{17}$$

obtemos que a dependência temporal está contida somente nos coeficientes:

$$\dot{C'}_1(t) = A[C'_2(t) - C'_3(t)] \;\; ; \;\; \dot{C'}_2(t) = B'C'_2(t) + AC'_1(t) \;\; ; \;\; \dot{C'}_3(t) = -B'C'_3(t) - AC'_1(t) \tag{18}$$

onde

$$A = \frac{\omega \operatorname{sen}\theta}{\sqrt{2}} \;\; ; \;\; B' = \omega\cos\theta - \frac{2\lambda B(t)}{\hbar} \tag{19}$$

fazendo uma nova mudança nos coeficientes

$$y_1(t) \equiv C'_2(t) - C'_3(t) \;\; ; \;\; y_2(t) \equiv C'_2(t) + C'_3(t) \;\; ; \;\; y_3(t) \equiv C'_1(t) \tag{20}$$

podemos escrever o sistema de forma matricial e resolvê-lo utilizando autovalores e autovetores.

Tendo encontrado $y_1(t), y_2(t)$ e $y_3(t)$ voltamos aos coeficientes iniciais

$$\begin{aligned}
C_1(t) &= \frac{\omega^2 \operatorname{sen}^2\theta}{\mathbf{\Gamma^2}}\Big[C_1(0)\,\cos(t\mathbf{\Gamma}) + (\mathbf{C_2(0)} - \mathbf{C_3(0)})\,\frac{\mathbf{i\Gamma}\operatorname{sen}(\mathbf{t\Gamma})}{\omega\operatorname{sen}\theta\,\sqrt{\mathbf{2}}} + \\
&- (\omega\,\cos\,\theta - 2\lambda B/\hbar)\,\frac{\cos(t\mathbf{\Gamma})}{\omega\operatorname{sen}\theta\,\sqrt{2}}\,(C_2(0) + C_3(0))\Big] + \\
&+ C_1(0)\frac{(\omega\,\cos\,\theta - 2\lambda B/\hbar)^2}{\mathbf{\Gamma^2}} + (C_2(0) + C_3(0))\,\omega\operatorname{sen}\theta\,\frac{\omega\,\cos\,\theta - 2\lambda B/\hbar}{\mathbf{\Gamma^2}\sqrt{\mathbf{2}}}
\end{aligned} \tag{21}$$

$$\begin{aligned}
C_2(t) &= \frac{e^{2i\lambda Bt/\hbar}}{2}\Big\{\frac{(\omega\,\cos\,\theta - 2\lambda B/\hbar)}{\mathbf{\Gamma}}\Big[2i\operatorname{sen}(t\mathbf{\Gamma})\,\mathbf{C_2(0)} + \\
&+ \cos(t\mathbf{\Gamma})\Big(\frac{(\omega\,\cos\,\theta - \mathbf{2\lambda B/\hbar})}{\mathbf{\Gamma}}\,(\mathbf{C_2(0)} + \mathbf{C_3(0)}) - \frac{\omega\operatorname{sen}\theta\,\sqrt{\mathbf{2}}}{\mathbf{\Gamma}}\mathbf{C_1(0)}\Big)\Big] + \\
&+ (C_2(0) - C_3(0))\,\cos(t\mathbf{\Gamma}) + \frac{\omega\operatorname{sen}\theta}{\mathbf{\Gamma}}\Big[\Big(\frac{(\omega\,\cos\,\theta - \mathbf{2\lambda B/\hbar})}{\mathbf{\Gamma}} - \mathbf{i}\operatorname{sen}(\mathbf{t\Gamma})\Big)\sqrt{\mathbf{2}}\,\mathbf{C_2(0)} + \\
&+ \frac{\omega\operatorname{sen}\theta}{\mathbf{\Gamma}}(C_2(0) + C_3(0))\Big]\Big\}
\end{aligned} \tag{22}$$

$$\begin{aligned}
C_3(t) &= \frac{e^{-2i\lambda Bt/\hbar}}{2}\Big\{\frac{(\omega\,\cos\,\theta - 2\lambda B/\hbar)}{\mathbf{\Gamma}}\Big[\cos(t\mathbf{\Gamma})\Big(\frac{(\omega\,\cos\,\theta - \mathbf{2\lambda B/\hbar})}{\mathbf{\Gamma}}(\mathbf{C_2(0)} + \mathbf{C_3(0)}) + \\
&- \frac{\omega\operatorname{sen}\theta}{\mathbf{\Gamma}}\sqrt{2}\,C_1(0)\Big) - 2i\operatorname{sen}(t\mathbf{\Gamma})\mathbf{C_3(0)}\Big] + \\
&+ \frac{\omega\operatorname{sen}\theta}{\mathbf{\Gamma}}\Big[\Big(\frac{(\omega\,\cos\,\theta - 2\lambda B/\hbar)}{\mathbf{\Gamma}} + i\operatorname{sen}(t\mathbf{\Gamma})\Big)\sqrt{\mathbf{2}}\mathbf{C_1(0)} + \frac{\omega\operatorname{sen}\theta}{\mathbf{\Gamma}}(\mathbf{C_2(0)} - \mathbf{C_3(0)})\Big] + \\
&- (C_2(0) - C_3(0))\,\cos(t\mathbf{\Gamma})\Big\}
\end{aligned} \tag{23}$$

onde

$$\mathbf{\Gamma} \equiv \sqrt{2A^2 + B'^2} \tag{24}$$

Sendo assim temos a dinâmica exata do sistema. Seguindo a metodologia adotada, para verificar a importância de levar em conta as fases adiabáticas, vamos aplicar a aproximação adiabática diretamente no resultado exato, onde teremos

$$\frac{\hbar\,\omega}{2\lambda\,B} \ll 1 \tag{25}$$

sendo assim, podemos expandir alguns termos em séries e desprezar os que tendem a zero (termos da eq. (25) com expoente maior que um). Após algumas simplificações, encontramos os coeficientes obtidos no regime adibático

$$\begin{aligned} C_1(t) &= C_1(0) \\ C_2(t) &= C_2(0)e^{i\omega t\cos\theta} \\ C_3(t) &= C_3(0)e^{-i\omega t\cos\theta} \end{aligned}$$

onde os termos que multiplicam i nas exponenciais são as fases de Berry.

5 Conclusões

Nesse projeto, calculamos a dinâmica exata do modelo fermiônico do sal orgânico de monômero TCNQ (*tetracyanoquinodimethan*) com dois elétrons livres (banda semi-cheia) através da obtenção dos coeficientes $c_n(t)$ (veja as equações (21) - (23)). Adotamos que o campo magnético externo $\vec{B}(t)$ possui norma constante e precessiona com velocidade angular constante em torno de uma direção fixa para descrever um ângulo sólido não nulo e podermos calcular as fases geométricas para esse modelo. No regime adiabático $\frac{\hbar\omega}{2\lambda B} \ll 1$, reobtivemos as fases adiabáticas para o regime adiabático. Vemos que apenas os autoestados instantâneos $|u_2;t\rangle$ e $|u_3;t\rangle$ adquirem fases de Berry não-nulas.

Agradecimentos

O autor Flávio agradece a Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul pelo suporte financeiro dado através de uma bolsa de Iniciação Científica. Agradece à família, também a Rafael e Wilson, que tanto ajudaram em produtivas discussões sobre o projeto.

Referências Bibliográficas

Aguiar Pinto, A.C. ; Thomaz, M.T.; Bruno, R. 2002. Berry's Phase and Organic Salt with Charge Transfer. **Modern Physics Letters B**, v. 16, p. 57-67.

Aharanov, Y; Bohm, D. 1959. Significance of eletromagnetic potentials in quanntum theory. **Physical Review**, v. 115, p. 485-491.

Berry, M. V. 1984. Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes. **Proceedings of the Royal Society A** , v. 392, p. 45-57.

Messiah, A. 1986. **Quantum Mechanics** . Amsterdam, North-Holland Publ. Co., 1986. 2 v.

Rice, M. J. 1979. Towards the experimental determination of the fundamental microscopic parameters of organic ion-radical compounds. **Solid State Communications**, v. 31, p. 93-98.

Rice, M. J.; Yartsev, V. M.; Jacobsen, C. S. 1980. Investigation of the nature of the unpaired electron states in the organic semiconductor N-methyl-N-ethylmorpholinium-tetracyanoquinodimethane. **Physical Review B**, v. 21, p. 3437-3446.