

Dinâmica da parte eletrônica de sais orgânicos (BEDT-TTF) com transferência de carga - Caso $N = 1$

Wilson Espindola Passos¹; Antonio Cesar Aguiar Pinto²

UEMS/Bloco F - caixa postal 351, 79804-970 - Dourados - MS, E-mail: wilson.uems@gmail.com

1) Aluno do curso de Física da UEMS, bolsista de iniciação científica PIBIC/UEMS 2009/10 ; 2)

Professor da UEMS Curso de Física, e pesquisador UEMS - e-mail acap@uems.br

Resumo

Atualmente, há uma ampla utilização de modelos fermiônicos em várias áreas da Física, pois tais modelos, em geral, possuem uma dinâmica que pode ser obtida de forma exata e algébrica. Por exemplo, a parte eletrônica de muitos sais orgânicos pode ser descrita por modelos fermiônicos com pouquíssimos graus de liberdade. Nesse projeto, calculamos as autoenergias e os autoestados instantâneos da hamiltoniana que descreve a parte eletrônica do sal de monômero BEDT-TTF (*bis-ethylenedithio tetrathiafulvalene*) sob ação externa de um campo magnético com norma constante que precessiona, com velocidade angular constante, em torno de um eixo fixo. Para obter as autoenergias do sistema, usamos o pacote matemático MAPLE. Tratamos esse modelo de sal orgânico na condição de um único elétron livre e obtivemos sua dinâmica, no regime adiabático, escrevendo a evolução de qualquer vetor de estado na base dos autoestados instantâneos da hamiltoniana. Calculamos as fases geométricas que cada autoestado instantâneo da hamiltoniana adquire.

PALAVRAS-CHAVES: Fases de Berry. Modelos Fermiônicos. Teorema Adiabático.

Introdução

É sempre um grande desafio obter a dinâmica exata de sistemas quânticos. Geralmente o que se obtém são resultados aproximados, principalmente, quando esse sistema quântico é composto parcial ou integralmente por bósons. Entretanto, quando estudamos sistemas fermiônicos com poucos graus de liberdade é possível calcular, sob condições iniciais gerais, a dinâmica exata desses sistemas.

Um sistema fermiônico de grande interesse é o modelo fermiônico de três sítios espaciais. Este modelo é utilizado para descrever as propriedades ópticas de sais orgânicos de monômero BEDT-TTF (*bis-ethylenedithio tetrathiafulvalene*). O modelo fermiônico com três sítios espaciais, que é utilizado para descrever a parte eletrônica dos sais orgânicos (LIEBSCH; ISHIDA; MERINO, 2009), na presença de um campo magnético externo dependente do tempo $\vec{B}(t)$ é descrito pela hamiltoniana (DUMM *et al.*, 2009):

$$\begin{aligned}
\mathbf{H}(t) = & \sum_{i=1}^3 \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \bar{E} \mathbf{a}_{i\sigma}^\dagger \mathbf{a}_{i\sigma} + \bar{t} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (\mathbf{a}_{1\sigma}^\dagger \mathbf{a}_{2\sigma} + \mathbf{a}_{2\sigma}^\dagger \mathbf{a}_{1\sigma}) + \\
& + \bar{t}' \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} (\mathbf{a}_{1\sigma}^\dagger \mathbf{a}_{3\sigma} + \mathbf{a}_{3\sigma}^\dagger \mathbf{a}_{1\sigma} + \mathbf{a}_{2\sigma}^\dagger \mathbf{a}_{3\sigma} + \mathbf{a}_{3\sigma}^\dagger \mathbf{a}_{2\sigma}) + U \sum_{i=1}^3 \mathbf{n}_{i\uparrow} \mathbf{n}_{i\downarrow} + \\
& + \lambda \sum_{i=1}^3 [B_x(t)(\mathbf{a}_{i\downarrow}^\dagger \mathbf{a}_{i\uparrow} + \mathbf{a}_{i\uparrow}^\dagger \mathbf{a}_{i\downarrow}) + iB_y(t)(\mathbf{a}_{i\downarrow}^\dagger \mathbf{a}_{i\uparrow} - \mathbf{a}_{i\uparrow}^\dagger \mathbf{a}_{i\downarrow}) + B_z(t)(\mathbf{n}_{i\uparrow} - \mathbf{n}_{i\downarrow})],
\end{aligned} \tag{1}$$

onde $\mathbf{a}_{i\sigma}^\dagger$ e $\mathbf{a}_{i\sigma}$ para $i = 1, 2, 3$, são, respectivamente, os operadores de criação e de destruição de uma partícula de componente de *spin* σ no sítio espacial i .

O termo da hamiltoniana (1) proporcional a U dá a repulsão Coulombiana efetiva entre elétrons no mesmo sítio espacial. Usou-se 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. Os termos de transferência da hamiltoniana (1), proporcionais às constantes \bar{t} e \bar{t}' , levam em conta a possibilidade dos elétrons passarem para sítios espaciais vizinhos. Na referência (LIEBSCH; ISHIDA; MERINO, 2009), para uma largura de banda igual a $9\bar{t}$, temos $\bar{t} = \bar{t}'$, para uma largura de banda igual a $8, 5\bar{t}$, temos $\bar{t} = 0, 8\bar{t}'$. \bar{E} representa o potencial químico constante. (MERINO et al., 2008)

As fases geométricas ou fases de Berry estão associadas a fases que os estados quânticos adquirem (além da fase devido à dinâmica) ao evoluir no tempo num regime adiabático perfazendo uma trajetória fechada no espaço de parâmetros externos da hamiltoniana. O teorema adiabático mostra que se o sistema quântico de interesse 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 também é rotulado pelos mesmos números quânticos.

Nesse trabalho, calculamos as autoenergias e os autoestados instantâneos da hamiltoniana eletrônica do sal de monômero BEDT-TTF (*bis-ethylenedithio tetrathiafulvalene*) sob ação externa de um campo magnético com norma constante que precessiona em torno de um eixo fixo. Tratamos o caso do sal orgânico com um único elétron livre e obtivemos sua dinâmica no regime adiabático, escrevendo a evolução de qualquer vetor de estado na base dos autoestados instantâneos da hamiltoniana e obtivemos as fases geométricas que esses autoestados instantâneos da hamiltoniana adquirem.

Metodologia

Para calcular as autoenergias e, posteriormente, as fases geométricas, escreveu-se inicialmente a representação matricial da hamiltoniana (1) na base completa do sub-espaço de Fock

$N = 1$ que é a base dos autoestados dos operadores $\mathbf{n}_{i\sigma}$. Obtendo a representação matricial da hamiltoniana (1) nesta base, calculamos seus autovalores (energia) e seus auto-estados. Como a representação matricial da hamiltoniana é uma matriz quadrada 6×6 fez-se uso do programa MAPLE 8 para obter os autovalores (energia), já os autoestados foram calculados algebricamente.

Com esses autoestados, que formam uma base completa de estados ortonormalizados no sub-espaço de Fock $N = 1$, podemos escrever qualquer vetor de estado neste sub-espaço,

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{j=1}^6 c_j^{(1)}(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int dt' E_j^{(1)}(t')} |u_j^{(1)}; t\rangle, \quad (2)$$

onde $|u_j^{(1)}; t\rangle$ é um autoestado da hamiltoniana (1) com energia $E_j^{(1)}(t)$. Como a hamiltoniana varia no tempo, a projeção do estado $|\Psi(t)\rangle$ nos autoestados da hamiltoniana depende do tempo, e essa dependência não se reduz à fase associada à energia. Em princípio, os coeficientes $c_j^{(1)}(t)$ dependem do tempo e são determinados pela condição de que o vetor de estado $|\Psi(t)\rangle$, que descreve o sistema quântico, satisfaz a equação de Schrödinger.

Calculados esses autoestados instantâneos $|u_j^{(1)}; t\rangle$, com $j = 1, \dots, 6$, obtemos as fases de Berry através da expressão (BERRY, 1984):

$$\gamma_j = i \int_0^T dt \langle u_j^{(1)}, t | \frac{d}{dt} (|u_j^{(1)}, t\rangle). \quad (3)$$

O operador densidade do sistema quântico em qualquer instante t é definido como:

$$\mathcal{F}(t) = |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|. \quad (4)$$

Conhecido $\mathcal{F}(t)$ exatamente em qualquer instante de tempo t , temos toda a informação que pode ser obtida sobre o sistema quântico.

Resultados e Discussão

Inicialmente, não pretendia-se fazer quaisquer restrições sobre os termos de transferência e nem para o termo referente ao potencial químico. Foi verificado na literatura que para alguns casos o valor do potencial químico é o mesmo para quaisquer um dos três sítios espaciais. Assim tratou-se esse termo de energia com os mesmos valores entre os sítios. Por questões computacionais ao se calcular os autovalores da hamiltoniana, foi utilizado que os termos de transferência de carga entre os sítios também eram iguais. Essa restrição não prejudica a nossa pesquisa, porém, restringe as faixas de energia em que os resultados são válidos.

As auto-energias obtidas foram:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 2\bar{\tau} + \bar{E} + \lambda | \vec{\mathbf{B}}(t) |; & \epsilon_2 &= 2\bar{\tau} + \bar{E} - \lambda | \vec{\mathbf{B}}(t) |; & \epsilon_3 &= -\bar{\tau} + \bar{E} + \lambda | \vec{\mathbf{B}}(t) |; \\ \epsilon_4 &= -\bar{\tau} + \bar{E} - \lambda | \vec{\mathbf{B}}(t) |; & \epsilon_5 &= -\bar{\tau} + \bar{E} + \lambda | \vec{\mathbf{B}}(t) |; & \epsilon_6 &= -\bar{\tau} + \bar{E} - \lambda | \vec{\mathbf{B}}(t) |; \end{aligned} \quad (5)$$

onde foi verificado dois pares de energias degeneradas, $\epsilon_3 = \epsilon_5$ e $\epsilon_4 = \epsilon_6$.

Para obtenção de cada um dos seis autoestados, com os valores obtidos dos autovalores, escrevemos e resolvemos um sistema acoplado de seis equações, onde, a posteriori, usamos a condição de normalização para escrever o autoestado já com norma igual a um. Assim tem-se os seguintes autoestados:

$$|u_1; t\rangle = \sqrt{\frac{|\vec{\mathbf{B}}(t)| - B_z}{6|\vec{\mathbf{B}}(t)|}} [|1, 0; 0, 0; 0, 0\rangle + |0, 0; 1, 0; 0, 0\rangle + |0, 0; 0, 0; 1, 0\rangle] + \frac{B_x - iB_y}{\sqrt{6|\vec{\mathbf{B}}(t)| [|\vec{\mathbf{B}}(t)| - B_z]}} [|0, 1; 0, 0; 0, 0\rangle + |0, 0; 0, 1; 0, 0\rangle + |0, 0; 0, 0; 0, 1\rangle]. \quad (6)$$

$$|u_2; t\rangle = \sqrt{\frac{|\vec{\mathbf{B}}(t)| + B_z}{6|\vec{\mathbf{B}}(t)|}} [|1, 0; 0, 0; 0, 0\rangle + |0, 0; 1, 0; 0, 0\rangle + |0, 0; 0, 0; 1, 0\rangle] + \frac{B_x - iB_y}{\sqrt{6|\vec{\mathbf{B}}(t)| [|\vec{\mathbf{B}}(t)| + B_z]}} [|0, 1; 0, 0; 0, 0\rangle + |0, 0; 0, 1; 0, 0\rangle + |0, 0; 0, 0; 0, 1\rangle]. \quad (7)$$

$$|u_3^1; t\rangle = \sqrt{\frac{|\vec{\mathbf{B}}(t)| - B_z}{12|\vec{\mathbf{B}}(t)|}} [|1, 0; 0, 0; 0, 0\rangle + |0, 0; 1, 0; 0, 0\rangle - 2|0, 0; 0, 0; 1, 0\rangle] + \frac{B_x - iB_y}{\sqrt{12|\vec{\mathbf{B}}(t)| [|\vec{\mathbf{B}}(t)| - B_z]}} [|0, 1; 0, 0; 0, 0\rangle + |0, 0; 0, 1; 0, 0\rangle - 2|0, 0; 0, 0; 0, 1\rangle]. \quad (8)$$

$$|u_4^1; t\rangle = \sqrt{\frac{|\vec{\mathbf{B}}(t)| + B_z}{12|\vec{\mathbf{B}}(t)|}} [|1, 0; 0, 0; 0, 0\rangle + |0, 0; 1, 0; 0, 0\rangle - 2|0, 0; 0, 0; 1, 0\rangle] + \frac{B_x - iB_y}{\sqrt{12|\vec{\mathbf{B}}(t)| [|\vec{\mathbf{B}}(t)| + B_z]}} [|0, 1; 0, 0; 0, 0\rangle + |0, 0; 0, 1; 0, 0\rangle - 2|0, 0; 0, 0; 0, 1\rangle]. \quad (9)$$

$$|u_3^2; t\rangle = \frac{\sqrt{|\vec{\mathbf{B}}(t)| - B_z}}{2\sqrt{|\vec{\mathbf{B}}(t)|}} \{ [|1, 0; 0, 0; 0, 0\rangle - |0, 0; 1, 0; 0, 0\rangle] + \frac{[B_x - iB_y]}{|\vec{\mathbf{B}}(t)| - B_z} [|0, 1; 0, 0; 0, 0\rangle - |0, 0; 0, 1; 0, 0\rangle] \}. \quad (10)$$

$$|u_4^2; t\rangle = \frac{\sqrt{|\vec{\mathbf{B}}(t)| + B_z}}{2\sqrt{|\vec{\mathbf{B}}(t)|}} \{ [|1, 0; 0, 0; 0, 0\rangle - |0, 0; 1, 0; 0, 0\rangle] + \frac{[B_x - iB_y]}{|\vec{\mathbf{B}}(t)| + B_z} [|0, 1; 0, 0; 0, 0\rangle - |0, 0; 0, 1; 0, 0\rangle] \}. \quad (11)$$

Através da eq. (3) foi calculada as fases de Berry adquirida pelos seis autoestados da hamiltoniana, sendo:

$$\gamma_1 = \frac{\omega t}{2}(1 + \cos\theta) \quad \gamma_2 = \frac{\omega t}{2}(1 - \cos\theta) \quad (12)$$

$$\gamma_3 = \gamma_5 = \frac{\omega t}{2}(1 + \cos\theta) \quad \gamma_4 = \gamma_6 = \frac{\omega t}{2}(1 - \cos\theta) \quad (13)$$

Por conseguinte foi escrito o vetor de estado físico na base dos autoestados instantâneos e calculada a componente z da magnetização média no regime adiabático. Também foi determinado o operador densidade (4) do sistema quântico.

Conclusões

Nesse projeto, obtivemos as autoenergias e os autoestados do modelo fermiônico com três sítios espaciais que descreve a parte eletrônica do sal orgânico de monômero BEDT-TTF (*bis-ethylenedithio tetrathiafulvalene*) na presença de um campo magnético externo sob uma condição inicial arbitrária. Para obter as fases de Berry associadas aos autoestados, adotamos que esse campo magnético precessiona com velocidade angular e norma constantes em torno de um eixo fixo no espaço.

Para o caso em que temos um elétron livre e com transferência eletrônica iguais entre os sítios espaciais verificamos que esse sal possui um espectro de energias degeneradas e não degeneradas. Para o espectro degenerado, as fases geométricas são não-abelianas.

Escrevemos um vetor físico qualquer usando a base dos autoestados instantâneos da hamiltoniana e montamos os elementos da matriz densidade de uma partícula. Essa matriz pode ser utilizada para discutir a influência, ou não, das fases geométricas, no regime adiabático, através, por exemplo, do cálculo da componente z da magnetização média.

Agradecimentos

O autor Wilson agradece a Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul pelo suporte financeiro dado através de uma bolsa de Iniciação Científica. Agradece também aos amigos Flávio e Rafael, pelas várias discussões produtivas a respeito do projeto.

Referências

BERRY, M.V. Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 392, n. 1802, p. 45-57, 1984.

DUMM, M *et al.* Bandwidth-controlled Mott transition in $\kappa-(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br_xCl_{1-x}$: Optical studies of correlated carriers; **Physical Review B**, Sydney, v.79, n. 19, p. 195106-1-11, 2009.

LIEBSCH, A; ISHIDA, H; MERINO, J. Mott transition in two-dimensional frustrated compounds. **Physical Review B**, Sydney, v.79, n. 19, p. 195108-1-4, 2009.

MERINO, J *et al.* Quasiparticles at the Verge of Localization near the Mott Metal-Insulator Transition in a Two-Dimensional Material. **Physical Review Letters**, Sydney, v. 100, n. 8, p. 086404-1-4, 2008.