

# Fases de Berry em sais orgânicos (TCNQ) com transferência de carga - Banda semi-cheia

Flávio Santana Michels<sup>1</sup>; Antonio Cesar Aguiar Pinto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Estudante do Curso de Física da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; E-mail: santanamichels@gmail.com

<sup>2</sup>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

Compostos de sais orgânicos têm sido largamente estudados nas últimas décadas. Modelos teóricos recentes, descrevem que a parte eletrônica desses sais que possuem transferência de carga podem ser estudados via modelos fermiônicos simples. Em geral, modelos fermiônicos com poucos graus de liberdade são exatos do ponto de vista algébrico. Nesse projeto, calculamos as autoenergias e os respectivos autoestados instantâneos da hamiltoniana que descreve a parte eletrônica do sal de monômero TCNQ (*tetracyanoquinodimethan*) sob ação externa de um campo magnético dependente do tempo. Calculamos também, as fases geométricas adquiridas por esses autoestados instantâneos da hamiltoniana no limite adiabático quando o campo magnético externo completa um período. Montamos, para o regime adiabático, o operador densidade de uma partícula. Com esse operador, podemos calcular valores médios de algumas grandezas físicas e verificar se essas grandezas dependem explicitamente dessas fases geométricas.

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

## 2 Introdução

Utilizamos o modelo fermiônico com dois sítios espaciais para descrever as propriedades ópticas dos sais orgânicos de monômero TCNQ (*tetracyanoquinodimethan*) que possuem transferência de carga entre os sítios (NING; ZHAO; WU; LIN, 2006; RICE, 1979), onde um dímero composto por duas moléculas é considerado o responsável por estas propriedades.

Este modelo fermiônico com dois sítios espaciais que representa a parte eletrônica dos sais orgânicos (RICE, 1979; RICE; YARTSEV; JACOBSEN, 1980) na presença de um campo magnético externo dependente do tempo  $\vec{B}(t)$  é descrito pela hamiltoniana:

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

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*  $\sigma$  no sítio espacial  $i$ . Os operadores de criação e de destruição fermiônicos satisfazem as regras de anticomutação:

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

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*  $\sigma$  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,  $\mu_B$  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  $\bar{t}$ , leva em conta a possibilidade dos elétrons passarem para sítios espaciais vizinhos.  $\bar{E}_i$  representa a parte diagonal da energia cinética do elétron no sítio  $i$ , que como foi mostrado na referência(RICE; YARTSEV; JACOBSEN, 1980) para os sais  $MEM(TCNQ)_2$  podem ser diferentes.

As 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(MESSIAH, 1986) quando os parâmetros externos percorrem uma trajetória fechada no seu espaço de valores (BERRY, 1984; DITTRICH; REUTER, 1994), ou seja, o sistema quântico sob estudo retorna ao seu vetor de estado inicial a menos de um fator de fase não-trivial de origem puramente geométrica.

Nesse projeto, obtemos as autoenergias e os respectivos autoestados da hamiltoniana que descreve a parte eletrônica desses sais. Obtemos também as fases geométricas adquiridas pelos autoestados instantâneos da hamiltoniana, no caso de banda semi-cheia ( $N = 2$ ). Escrevemos os elementos do operador densidade de uma partícula, responsável pela obtenção de valores médios de quantidades física.

### 3 Metodologia

Para calcular os autoestados instantâneos e as respectivas autoenergias, inicialmente, escrevemos a representação matricial da hamiltoniana (1) na base completa do sub-espaço de Fock  $N = 2$  que é a base dos autoestados dos operadores  $\mathbf{n}_{i\sigma}$ :

$$|1, 1; 0, 0\rangle, |0, 1; 1, 0\rangle, |0, 0; 1, 1\rangle, |0, 1; 0, 1\rangle, |1, 0; 1, 0\rangle, |1, 0; 0, 1\rangle. \tag{3}$$

Para escrever os estados anteriores, usamos a convenção:

$$|1, 1; 0, 0\rangle = \mathbf{a}_{1\uparrow}^\dagger \mathbf{a}_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle, \quad |0, 1; 1, 0\rangle = \mathbf{a}_{2\downarrow}^\dagger \mathbf{a}_{1\uparrow}^\dagger |0\rangle, \quad (4)$$

$$|0, 0; 1, 1\rangle = \mathbf{a}_{2\uparrow}^\dagger \mathbf{a}_{2\downarrow}^\dagger |0\rangle, \quad |0, 1; 0, 1\rangle = \mathbf{a}_{2\uparrow}^\dagger \mathbf{a}_{1\uparrow}^\dagger |0\rangle, \quad (5)$$

$$|1, 0; 1, 0\rangle = \mathbf{a}_{2\downarrow}^\dagger \mathbf{a}_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle, \quad |1, 0; 0, 1\rangle = \mathbf{a}_{2\uparrow}^\dagger \mathbf{a}_{1\downarrow}^\dagger |0\rangle, \quad (6)$$

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

Com a representação matricial da hamiltoniana (1) nesta base, que é uma matriz quadrada  $6 \times 6$ , podemos nesse momento, para facilitar a obtenção das energias, reescrever a representação matricial da hamiltoniana (1) na base dos autoestados do operador  $\mathbf{S}^2$ , onde  $\mathbf{S}$  é o operador de *spin* total, que também comuta com a hamiltoniana e pode fazer com que a matriz  $6 \times 6$  se divida em blocos de matrizes menores.

Com esses autoestados, que formam uma base completa de estados ortonormalizados no sub-espço de Fock  $N = 2$ , podemos decompor qualquer vetor neste sub-espço, assim temos que (BERRY, 1984; DITTRICH; REUTER, 1994):

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{j=1}^6 c_j(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int dt' E_j(t')} |u_j; t\rangle, \quad (7)$$

onde  $|u_j; t\rangle$  é um autoestado da hamiltoniana (1) com energia  $E_j(t)$ . 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:

$$\mathbf{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle. \quad (8)$$

Calculados esses autoestados instantâneos  $|u_j; t\rangle$ , com  $j = 1, \dots, 6$ , obtemos as fases de Berry através da expressão (BERRY, 1984; DITTRICH; REUTER, 1994) :

$$\gamma_j = i \int_0^T dt \langle u_j, t | \frac{d}{dt} (|u_j, t\rangle). \quad (9)$$

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

$$\mathcal{F}(t) = |\Psi(t)\rangle \langle \Psi(t)|. \quad (10)$$

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

## 4 Resultados obtidos

Após reescrevermos a representação matricial da hamiltoniana na base dos autoestados do operador  $\mathbf{S}^2$ , que nos gerou três matrizes de ordens iguais a 3, 2 e 1, obtivemos algebricamente os autovalores (autoenergias) dessa hamiltoniana, a saber:

$$\begin{aligned} \epsilon_1 &= 2E \quad ; \quad \epsilon_2 = 2(E + \lambda|\vec{B}(t)|) \\ \epsilon_3 &= 2(E - \lambda|\vec{B}(t)|) \quad ; \quad \epsilon_4 = 2E + U \\ \epsilon_5 &= 2E + \frac{U}{2} - \frac{\sqrt{U^2 + 16t^2}}{2} \quad ; \quad \epsilon_6 = 2E + \frac{U}{2} + \frac{\sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}. \end{aligned} \quad (11)$$

Tendo obtido os autovalores da hamiltoniana (11), encontramos os respectivos autovetores (ou autoestados).

$$\begin{aligned} |u_1; t\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}|\vec{B}(t)|} \left\{ B_z(t)[|1, 0; 0, 1\rangle + |0, 1; 1, 0\rangle] + \right. \\ &+ \left. (B_x(t) + iB_y(t))|1, 0; 1, 0\rangle - (B_x(t) - iB_y(t))|0, 1; 0, 1\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} |u_2; t\rangle &= \frac{\sqrt{B^2(t) - B_z^2(t)}}{2|\vec{B}(t)|} \left\{ |1, 0; 0, 1\rangle + |0, 1; 1, 0\rangle + \right. \\ &+ \left. \frac{B_x(t) + iB_y(t)}{|\vec{B}(t)| + B_z(t)}|1, 0; 1, 0\rangle + \frac{B_x(t) - iB_y(t)}{|\vec{B}(t)| - B_z(t)}|0, 1; 0, 1\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} |u_3; t\rangle &= \frac{\sqrt{B^2(t) - B_z^2(t)}}{2|\vec{B}(t)|} \left\{ |1, 0; 0, 1\rangle + |0, 1; 1, 0\rangle + \right. \\ &- \left. \frac{B_x(t) + iB_y(t)}{|\vec{B}(t)| - B_z(t)}|1, 0; 1, 0\rangle - \frac{B_x(t) - iB_y(t)}{|\vec{B}(t)| + B_z(t)}|0, 1; 0, 1\rangle \right\}. \end{aligned} \quad (14)$$

$$|u_4; t\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|1, 1; 0, 0\rangle - |0, 0; 1, 1\rangle]. \quad (15)$$

$$\begin{aligned} |u_5; t\rangle &= \frac{2\bar{t}}{\sqrt{U(U - \sqrt{U^2 + 16t^2}) + 16t^2}} \left\{ |1, 1; 0, 0\rangle + |0, 0; 1, 1\rangle + \right. \\ &+ \left. \frac{\sqrt{U^2 + 16t^2} - U}{4\bar{t}} [ |1, 0; 0, 1\rangle - |0, 1; 1, 0\rangle ] \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} |u_6; t\rangle &= \frac{2\bar{t}}{\sqrt{U(U - \sqrt{U^2 + 16t^2}) + 16t^2}} \left\{ |1, 0; 0, 1\rangle - |0, 1; 1, 0\rangle + \right. \\ &+ \left. \frac{U - \sqrt{U^2 + 16t^2}}{4\bar{t}} [ |1, 1; 0, 0\rangle + |0, 0; 1, 1\rangle ] \right\}. \end{aligned} \quad (17)$$

Sendo assim podemos obter as fases de Berry resolvendo a expressão (9). Nesse momento, adotamos que o campo magnético externo  $\vec{B}(t)$  possui norma constante e precessiona com velocidade angular constante em torno de uma direção fixa. Analisando os autovetores percebe-se que  $|u_4; t\rangle$ ,  $|u_5; t\rangle$  e  $|u_6; t\rangle$  não possuem fase de Berry pois a derivada parcial destes autoestados em relação ao tempo é zero, mas  $|u_1; t\rangle$ ,  $|u_2; t\rangle$  e  $|u_3; t\rangle$  tem fase, são estas:

$$\gamma_1 = 0; \gamma_2 = \omega t \cos \theta; \gamma_3 = -\omega t \cos \theta \quad (18)$$

Com tudo isso, e utilizando a equação (7), temos

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle &= C_1(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_1t}|u_1;t\rangle + C_2(0)e^{i\omega t \cos \theta - \frac{E_2}{\hbar}t}|u_2;t\rangle + C_3(0)e^{-i\omega t \cos \theta - \frac{E_3}{\hbar}t}|u_3;t\rangle + \\ &+ C_4(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_4t}|u_4;t\rangle + C_5(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_5t}|u_5;t\rangle + C_6(0)e^{-\frac{i}{\hbar}E_6t}|u_6;t\rangle \end{aligned} \quad (19)$$

## 5 Conclusões

Obtivemos a evolução dinâmica do modelo fermiônico com dois sítios espaciais que descreve a parte eletrônica do sal orgânico de monômero TCNQ (tetracyanoquinodimethan) na presença de um campo magnético externo sob uma condição inicial arbitrária. Adotamos que esse campo precessiona com velocidade angular e norma constantes em torno de um eixo fixo.

Para o caso em que temos dois elétrons livres, banda semi-cheia, obtivemos que esse sal possui um espectro de energias que pode ser degeneradas e não degeneradas, para determinados valores do campo, da energia cinética e da energia de repulsão coulombiana (veja as expressões dos autovalores). Calculamos os autoestados da hamiltoniana e as fases geométricas adquiridas por eles. Verificamos que apenas dois autoestados adquirem fases geométricas e elas são distintas.

Escrevemos um vetor físico qualquer usando a base dos autoestados instantâneos da hamiltoniana. Para discutir a influência das fases geométricas, no regime adiabático é preciso calcular a componente  $z$  da magnetização média.

## 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, também à todos que contribuíram.

## References

- [1] BERRY, M.V. *Proceedings of the Royal Society* **A392** (1984) 45.
- [2] DITTRICH, W.; REUTER, M. *Classical and Quantum Dynamics- from Classical Paths to Path Integrals*, 2<sup>o</sup> Corrected and Enlarged Edition, Springer-Verlag (1994), cap. 28.
- [3] MESSIAH, A. *Quantum Mechanics*, Amsterdam: North-Holland Publ. Co., 1986. 2 v.
- [4] NING, W.Q.; ZHAO, H.; WU C.Q.; LIN, H.Q. *Physical Review Letters* **96** (2006) 156402.
- [5] RICE, M.J. *Solid State Communications* **31** (1979) 93.
- [6] RICE, M.J.; YARTSEV, V.M.; JACOBSEN, C.S. *Physical Review* **B21** (1980) 3137.