

# Fases adiabáticas não cíclicas em sais orgânicos (BEDT-TTF) com transferência de carga - Caso $N = 1$

Wilson Espindola Passos<sup>1</sup>; Antonio Cesar Aguiar Pinto<sup>2</sup>

1) Aluno do curso de Física da UEMS, Unidade Universitária de Dourados; E-mail: wilson.uems@gmail.com, bolsista de iniciação científica PIBIC/UEMS 2010/11.

2) Professor do Curso de Física e pesquisador 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

## Resumo

Os modelos fermiônicos são amplamente utilizados em várias áreas da física, pois tais modelos, em geral, possuem uma dinâmica que pode ser obtida de forma exata e algébrica. No projeto anterior, estudamos a dinâmica adiabática da parte eletrônica dos sais orgânicos de monômero BEDT-TTF (*bis-ethylenedithio tetrathiafulvalene*) com um único elétron livre sob a influência de um campo magnético externo. Para esse modelo, obtivemos os autoestados e as energias da hamiltoniana que descreve essa parte eletrônica. Encontramos que há espectros de energia degeneradas nesse modelo. Calculamos as fases de Berry (fases geométricas) para o caso particular na qual o campo magnético precessiona com frequência angular constante em torno de um eixo fixo e algumas quantidades físicas relevantes. Nesse projeto, calculamos a dinâmica exata de tal modelo, isto é, sem fazer a restrição do regime adiabático e reobtivemos as fases adiabáticas para o regime adiabático.

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

## Introdução

Em sistemas quânticos é sempre complicado se obter a dinâmica exata, geralmente o que se obtém são resultados aproximados, principalmente, quando esses sistemas quânticos são compostos parcial ou integralmente por bósons. Mas, quando estudamos sistemas fermiônicos com poucos graus de liberdade é possível calcular, sob condições iniciais gerais, a dinâmica exata desses sistemas.

O modelo fermiônico com três sítios espaciais é utilizado para descrever as propriedades ópticas de sais orgânicos de monômero BEDT-TTF (*bis-ethylenedithio tetrathiafulvalene*) que possuem transferência de carga elétrica na presença de um campo magnético externo dependente do tempo  $\vec{B}(t)$  (LIEBSCH; ISHIDA; MERINO, 2009) que é descrito pela Hamiltoniana

(1). (DUMM *et al.*,2009).

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

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*  $\sigma$  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,  $\mu_B$  o magneton de Bohr e  $B_x(t)$ ,  $B_y(t)$  e  $B_z(t)$  são as três componentes do campo magnético externo. 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)

No projeto de iniciação científica anterior, estudamos esse modelo fermiônico com um único elétron livre sob a influência de um campo magnético externo. Para esse modelo, obtivemos os respectivos auto-valores da Hamiltonina:

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

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

## Metodologia

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

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{j=1}^6 c_j(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \int dt' \epsilon_j(t')} |u_j^{(1)}; t\rangle, \quad (3)$$

onde  $|u_j^{(1)}; t\rangle$  é um autoestado da hamiltoniana (1) com energia  $\epsilon_j(t)$ . 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  $c_j(t)$  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:

$$\mathbf{H}(t)|\Psi(t)\rangle = i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi(t)\rangle. \quad (4)$$

Os autoestados que aparecem na eq. (3) foram obtidos no projeto de iniciação científica anterior e os reproduzimos abaixo com os respectivos autovalores (energias),

i) autovalor  $\epsilon_1 = 2\bar{\epsilon} + \bar{E} + \lambda|\vec{B}(t)|$

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

ii) autovalor  $\epsilon_2 = 2\bar{\epsilon} + \bar{E} - \lambda|\vec{B}(t)|$

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

iii) autovalor  $\epsilon_3 = -\bar{\epsilon} + \bar{E} + \lambda|\vec{B}(t)|$

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

iv) autovalor  $\epsilon_5 = -\bar{\epsilon} + \bar{E} + \lambda|\vec{B}(t)|$

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

v) autovalor  $\epsilon_4 = -\bar{t} + \bar{E} - \lambda|\vec{B}(t)|$

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

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

vi) autovalor  $\epsilon_6 = -\bar{t} + \bar{E} - \lambda|\vec{B}(t)|$

$$|u_4^2; t\rangle = \frac{\sqrt{|\vec{B}(t)| + B_z(t)}}{2\sqrt{|\vec{B}(t)|}} \left\{ [ |1, 0; 0, 0; 0, 0\rangle - |0, 0; 1, 0; 0, 0\rangle ] + \right.$$

$$\left. - \frac{[B_x(t) - iB_y(t)]}{|\vec{B}(t)| + B_z(t)} [ |0, 1; 0, 0; 0, 0\rangle - |0, 0; 0, 1; 0, 0\rangle ] \right\}.$$

Para escrever os autoestados instantâneos da hamiltoniana, usamos a base completa do sub-espço de Fock  $N = 1$  que é a base dos autoestados dos operadores  $\mathbf{n}_{i\sigma}$ , onde usamos a convenção:

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

$$|0, 0; 0, 1; 0, 0\rangle = \mathbf{a}_{2\uparrow}^\dagger |0\rangle, \quad |0, 0; 0, 0; 1, 0\rangle = \mathbf{a}_{3\downarrow}^\dagger |0\rangle, \quad |0, 0; 0, 0; 0, 1\rangle = \mathbf{a}_{3\uparrow}^\dagger |0\rangle, \quad (6)$$

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

Para verificar a importância de levar em conta as fases adiabáticas para obter o resultado correto no cálculo de quantidades físicas, consideraremos a solução do modelo exato na presença de um campo magnético externo clássico. Consideramos o caso em que esse campo é  $\vec{B}(t) \equiv B(\sin\theta \cos(\omega t), \sin\theta \sin(\omega t), \cos\theta)$  e precessiona em torno de uma direção fixa no espaço, por exemplo na direção  $z$  com frequência angular constante  $\omega_0$ . Sendo um modelo exato, podemos verificar o resultado obtido no regime adiabático pela aplicação da aproximação adiabática diretamente no resultado exato.

## Resultados e Discussão

Usando o vetor de estado (3), escrito na base dos autoestados instantâneos da hamiltoniana, na eq. de Schrödinger (4) obtemos uma expressão para os coeficientes  $c_m$  na forma de equações diferenciais acopladas de primeira ordem:

$$\dot{c}_m(t) = -c_m(t) \langle u_m; t | \frac{d}{dt} | u_m; t \rangle - \sum_{n=1; n \neq m}^6 c_n(t) e^{-\frac{i}{\hbar}(\epsilon_n - \epsilon_m)t} \langle u_m; t | \frac{d}{dt} | u_n; t \rangle. \quad (7)$$

Usando as expressões dos autoestados instantâneos, obtemos as seguintes equações diferenciais acopladas:

$$\dot{c}_1(t) = \frac{i\omega}{2}(1 + \cos\theta)c_1(t) - \frac{i\omega}{2}\text{sen}\theta c_2(t)e^{\frac{i}{\hbar}2B\lambda t}; \quad \dot{c}_2(t) = \frac{i\omega}{2}(1 - \cos\theta)c_2(t) - \frac{i\omega}{2}\text{sen}\theta c_1(t)e^{-\frac{i}{\hbar}2B\lambda t}$$

$$\dot{c}_3(t) = \frac{i\omega}{2}(1 + \cos\theta)c_3(t) - \frac{i\omega}{2}\text{sen}\theta c_4(t)e^{\frac{i}{\hbar}2B\lambda t}; \quad \dot{c}_4(t) = \frac{i\omega}{2}(1 - \cos\theta)c_4(t) - \frac{i\omega}{2}\text{sen}\theta c_3(t)e^{-\frac{i}{\hbar}2B\lambda t}$$

$$\dot{c}_5(t) = \frac{i\omega}{2}(1 + \cos\theta)c_5(t) - \frac{i\omega}{2}\text{sen}\theta c_6(t)e^{\frac{i}{\hbar}2B\lambda t}; \quad \dot{c}_6(t) = \frac{i\omega}{2}(1 - \cos\theta)c_6(t) - \frac{i\omega}{2}\text{sen}\theta c_5(t)e^{-\frac{i}{\hbar}2B\lambda t}$$

Podemos notar que esse conjunto de equações diferenciais pode ser dividido em 3 pares de equações, onde  $c_1(t)$  está acoplado com  $c_2(t)$ ,  $c_3(t)$  acoplado com  $c_4(t)$  e  $c_5(t)$  acoplado com  $c_6(t)$ . Assim, podemos resolver cada par de equações separadamente. Resolvendo as equações diferenciais obtemos que

$$c_1(t) = c_3(t) = c_5(t) = \left[ \frac{2\lambda B(M-1)}{\hbar\omega\text{sen}\theta} - \frac{\cos\theta}{\text{sen}\theta} \right] k_1 e^{\left[\frac{i\omega}{2} + \alpha_1\right]t} + \left[ -\frac{2\lambda B(1+M)}{\hbar\omega\text{sen}\theta} - \frac{\cos\theta}{\text{sen}\theta} \right] k_2 e^{\left[\frac{i\omega}{2} - \alpha_2\right]t}$$

$$c_2(t) = c_4(t) = c_6(t) = k_1 e^{\left[\frac{i\omega}{2} + \alpha_1\right]t} + k_2 e^{\left[\frac{i\omega}{2} - \alpha_2\right]t}$$

onde  $\alpha_1 \equiv \frac{i\lambda B}{\hbar}(M-1)$ ,  $\alpha_2 \equiv \frac{i\lambda B}{\hbar}(1+M)$ ,  $M$  é definido como:

$$M \equiv \sqrt{1 + \left(\frac{\hbar\omega}{2\lambda^2 B^2}\right)^2 - \frac{\hbar\omega}{\lambda B} \cos\theta}$$

e  $k_1$  e  $k_2$  são constantes arbitrárias que podem ser obtidas através de condições iniciais ( $c_1(0)$  e  $c_2(0)$ , por exemplo). Essas constantes arbitrárias podem ser escritas utilizando as condições iniciais  $c_1(0)$  e  $c_2(0)$  como:

$$k_1 = \frac{1}{M} \left[ \frac{(1+M)c_2(0)}{2} + \frac{\hbar\omega}{4\lambda B} (c_1(0)\text{sen}\theta + c_2(0)\cos\theta) \right] \quad (8)$$

$$k_2 = \frac{1}{M} \left[ \frac{(-1+M)c_2(0)}{2} - \frac{\hbar\omega}{4\lambda B} (c_1(0)\text{sen}\theta + c_2(0)\cos\theta) \right] \quad (9)$$

Substituindo as constantes  $k_1$  e  $k_2$ , obtém-se,

$$c_1 = e^{i\left(\frac{\lambda B}{\hbar} + \frac{\omega}{2}\right)t} \left\{ c_1(0) \cos\left(\frac{\lambda B M t}{\hbar}\right) - \frac{i\hbar\omega}{2\lambda B M} \text{sen}\left(\frac{\lambda B M t}{\hbar}\right) \left[ c_1(0) \left(\frac{2\lambda B}{\hbar\omega} - \cos\theta\right) + \text{sen}\theta c_2(0) \right] \right\} \quad (10)$$

$$c_2 = e^{-i\left(\frac{\lambda B}{\hbar} - \frac{\omega}{2}\right)t} \left\{ c_2(0) \cos\left(\frac{\lambda B M t}{\hbar}\right) - \frac{i\hbar\omega}{2\lambda B M} \text{sen}\left(\frac{\lambda B M t}{\hbar}\right) \left[ \text{sen}\theta c_1(0) - \left(\frac{2\lambda B}{\hbar\omega} - \cos\theta\right) c_2(0) \right] \right\} \quad (11)$$

A aproximação adiabática é implementada quando  $\frac{\hbar\omega}{2\lambda B} \ll 1$ , ou seja, o termo que representa a frequência de Bohr  $\frac{2\lambda B}{\hbar}$  é muito maior do que a frequência do campo magnético externo  $\omega$ . Assim, se o sistema quântico estiver num autoestado instantâneo da hamiltoniana, ele permanecerá um tempo praticamente infinito nesse autoestado de energia do sistema.

Assim aplicando uma expansão binomial nas (10) e (11) obtemos:

$$c_1 = c_1(0)e^{\frac{i\omega}{2}(1+\cos\theta)t} \quad c_2 = c_2(0)e^{\frac{i\omega}{2}(\cos\theta-1)t} \quad (12)$$

Analogamente, obtemos para os outros coeficientes, na aproximação adiabática:

$$c_3 = c_3(0)e^{\frac{i\omega}{2}(1+\cos\theta)t}, \quad c_4 = c_4(0)e^{\frac{i\omega}{2}(\cos\theta-1)t}, \quad c_5 = c_5(0)e^{\frac{i\omega}{2}(1+\cos\theta)t} \quad e \quad c_6 = c_6(0)e^{\frac{i\omega}{2}(\cos\theta-1)t} \quad (13)$$

## Conclusões

Nesse projeto, calculamos a dinâmica exata do modelo fermiônico do sal orgânico de monômero BEDT-TTF (*bis-ethylenedithio tetrathiafulvalene*) através da obtenção dos coeficientes  $c_n(t)$  (veja as equações (10) e (11)). Ao resolver as equações diferenciais acopladas que aparecem na página 5, verificamos que elas são acopladas aos pares envolvendo setores com diferença de energia bem definidas ( $\Delta\epsilon = 2\lambda B$ ). No regime adiabático  $\frac{\hbar\omega}{2\lambda B} \ll 1$ , reobtivemos as fases adiabáticas para o regime adiabático.

## 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.1984. Quantal Phase Factors Accompanying Adiabatic Changes. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 392, n. 1802, p. 45-57.
- DUMM, M *et al.* 2009 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.
- LIEBSCH, A., ISHIDA, H; MERINO, J. 2009. Mott transition in two-dimensional frustrated compounds. **Physical Review B**, Sydney, v.79, n. 19, p. 195108-1-4.
- MERINO, J *et al.* 2008. 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.