

Control mecánico y nano-surfeo de electrones en polímeros conductores

Manuel García Velarde

Polímeros conductores

A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid y H. Shirakawa recibieron el Premio Nobel de Química en 2000 [1-4] (*"For the discovery and development of conducting polymers"*) por su descubrimiento de los polímeros conductores y, sobre todo, su entendimiento de las potenciales consecuencias tecnológicas por ser polímeros fácilmente "contaminables"/dopables (*doping* en inglés) con electrones o huecos intercalados. La impureza modifica la "geometría" y la estructura electrónica, lo que permite que de semiconductor (circa 10^{-5} S/cm; $S/m=1/\Omega m$ es la unidad SI) pase a conductor "metálico" (a 300 K igual o superior a 10^4 S/cm —hacia el cobre— y hasta cuatro más órdenes de magnitud). Según confesó Shirakawa [3] el descubrimiento del carácter "metálico" del *trans*-poliacetileno (sigla tPA) impuro fue accidental (más precisamente por error, pero la chiripa generalmente sólo beneficia a la gente "preparada" y, obviamente, no toca la lotería a quien no juega). De ese azar, seguido de una intensa actividad experimental, vino un desarrollo espectacular básico y tecnológico [5-17]. Decir dopaje —más bien intercalado— no es del todo apropiado, pues se incluyen procesos que son reacciones redox (p/n corresponde a oxidación/reducción en lenguaje químico; p/n indica un electrón sacado de lo alto de la banda de valencia/ del fondo de la banda de conducción; en la práctica, el caso p es más frecuente que el n). Como antecedentes, aparte que la conducción de plásticos fuese conocida ya en el siglo XIX, conviene recordar, por ejemplo, el descubrimiento en 1973 del carácter metálico, a temperatura ambiente, del nitruro de azufre (SN)_n, polímero inorgánico de conductividad 10^3 S/cm; es supraconductor a 0.3 K. Su carácter explosivo no ha permitido usos técnicos normales [18, 19].

Aunque los desarrollos técnicos o aplicaciones de los polímeros "impuros" conductores hacen que podamos considerar como de interés meramente académico el inmenso esfuerzo, con un increíble número (miles) de publicaciones, dedicado a entender la dinámica del tPA y derivados (y de numerosos otros polímeros conductores; el tPA fue el primero y paradigmático polímero conductor pero en las aplicaciones hay un amplísimo elenco de otros polímeros de mayor utilidad), me parece de valor educativo recordar los elementos básicos de su descripción que deben mucho a la clarividencia de J. R. Schrieffer (Premio Nobel de Física, con J. Bardeen y L. N. Cooper, en 1972 por su teoría de la superconductividad). Los paneles de la figura 1 dan características del tPA [6,15]. Una cadena ideal de longitud "infinita" (CH)_n con

todos los enlaces iguales es aparentemente posible pero no es realizable, porque esa homogeneidad/simetría se rompe espontáneamente dando lugar a la dimerización (en lenguaje de físicos) o conjugación (en lenguaje de químicos), donde la homogeneidad cede a la aparición de una secuencia de "celdillas" con un enlace C=C doble apareado con otro C-C sencillo (inestabilidad de Peierls que más adelante comentamos). Así, en el estado fundamental la periodicidad a lo largo del retículo no es la de un solo enlace —mitad de la celdilla—, sino la celdilla entera con la pareja (con iguales enlaces y longitudes sería metálico, haciéndolo semiconductor esa diferencia). Además el tPA posee dos estructuras "geométricas" o configuraciones/fases/dominios diferentes aunque de igual nivel energético, debido a que la orientación de los enlaces dobles puede ser a izquierda o a derecha, como las figuras 1a y b muestran esquemáticamente (una configuración es la imagen especular de la otra y no de ella misma; en la 1a ambas aparecen esquematizadas por sus respectivas formas ideales). Se dice, pues, que el estado fundamental del tPA es degenerado, lo que ilustra la figura 1c donde se describe

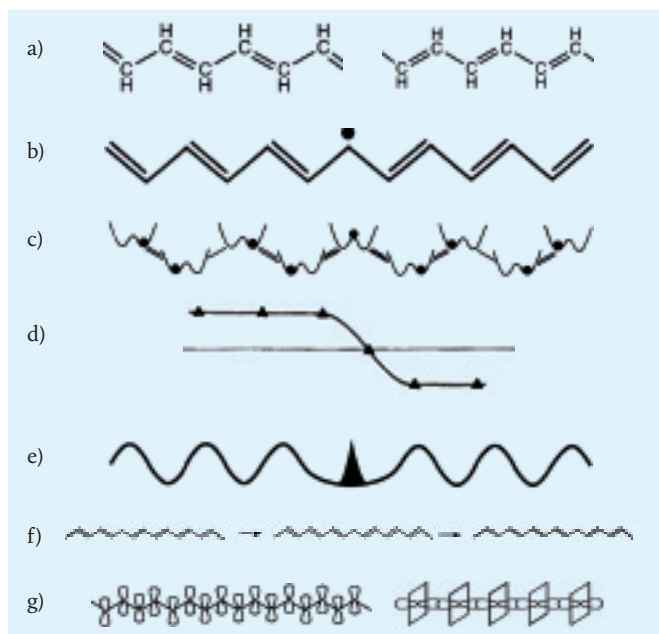
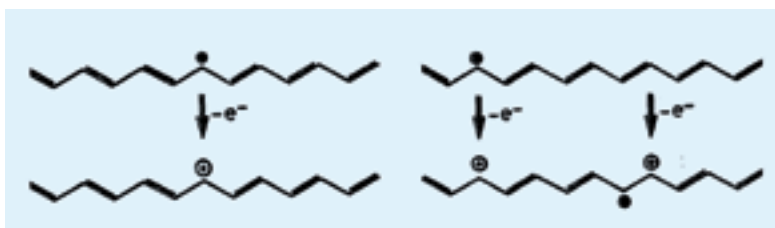


Fig. 1. Visión esquemática de diversos elementos y características del *trans*-poliacetileno (tPA) puro e "ideal", cadena "infinita", (CH)_n, incluyendo la degeneración de su estado fundamental, como estructura zigzagada formando una cinta plana. Por lo prolijo de los paneles remitimos al texto principal donde se dan detalles.

con un potencial cuártico, simétrico bipozo que alberga en sus mínimos una y otra configuración, separadamente. El defecto, “excitación localizada” del retículo (figura 1b), puede aparecer en cualquier punto (de ahí su posible “movilidad” —invariancia de translación— como ilustra la figura 1f). Eso permite alternar de uno a otro pozo del potencial permaneciendo en el mismo nivel energético. Las coordenadas en el eje de abscisas (figura 1c) indican la correspondiente distorsión (circa $0.04 \text{ \AA}$ para cada pozo) de las unidades reticulares (grupos CH) con respecto a la mencionada posible situación homogénea inicial que aparece inestable por ocupar el máximo central interpozos. En la práctica el tPA puro es inmanejable, no forma cristales aislados, su imagen por microscopio electrónico parece un plato de “espagueti” con los fideos/ haces de “fibrillas” muy entrelazados, y la conjugación no va más allá de una veintena de celdillas (la conjugación da rigidez y de ahí su difícil procesado). Es fácilmente oxidable en condiciones atmosféricas ordinarias como atacable por ácidos y los campos eléctricos tienden a romper la cadena o simplemente a destruir su dimerización.

Solitón movable

Reticularmente, un enlace doble corresponde a un nudo pero éste no debe ser considerado individualmente, sino solidariamente, como parte de un todo colectivo, pues si se perturba uno de ellos queda afectado el sistema entero. Esa perturbación de la dimerización es como un resalto en un río que, con ayuda de un campo externo, puede llegar a propagarse como macareo u ola solitaria/solitón (*kink* en inglés; figuras 1b, c, d y f; véase apéndice 1 donde se recuerda el concepto de solitón) [20-22]. Permite el empalme de las dos configuraciones ideales; es su “disolución de continuidad” con un electrón desapareado rodeado de dos enlaces sencillos (figuras d y e; pared entre fases, salto en potencial). Se habla de solitón neutro (carga nula, spin $1/2$) cuando en el tPA puro hay un segmento que contiene un número impar de carbonos conjugados. Queda libre un electrón π desapareado (enlace o solapamiento *in situ* de orbitales electrónicos perpendiculares al plano de la cinta). Entre las unidades reticulares CH a lo largo de la cadena hay solapamiento de funciones de onda electrónicas, o enlace σ que asegura su estabilidad, poco afectada si se elimina un electrón π . La figura 1g ilustra la visión química de los enlaces π (izquierda) y σ (derecha), respectivamente (en el σ los electrones están muy “localizados” en torno al eje que une los átomos de carbono y para ser excitados demandan más de 5 eV; en el caso π su carga está “deslocalizada” respecto a los del σ). El carácter solitónico del “resalto” o alternancia de enlaces reposa sobre el potencial cuártico y la no-linealidad de la interacción electrón-fonón/retículo aun cuando las interacciones a lo largo de la



cadena sean y aquí son armónicas (con sólo fonones acústicos dispersivos de Debye; para un estudio detallado de esos y otros fonones véase [23]). Cuando el electrón π del solitón neutro (figura 1b) se extrae, verbigracia, por oxidación, la estructura resultante es denominada solitón positivo (contaminación “p”, cede e^- dejando hueco: carga positiva, spin 0) como ilustran las partes superior e inferior, respectivamente, del panel izquierdo de la figura 2, mientras que por reducción se crea un solitón negativo (contaminación “n”: carga $2e^-$, spin 0). Tal característica, de rotura de la simetría carga-spin en electrones y huecos convencionales, es típica de las excitaciones solitónicas de un sistema (infinito) con estado fundamental degenerado.

La contaminación del retículo implica cambios en la longitud de los enlaces donde, por ejemplo, la oxidación ocurre. Como hay más electrones en el enlace doble, L_2 , que en el sencillo, L_1 , éste es más largo que aquél, $L_1 > L_2$. Experimentalmente $L_1 = 1.44 \text{ \AA}$ y $L_2 = 1.36 \text{ \AA}$ así $L_1 - L_2$ vale unos $0.08 \text{ \AA}$ (entre $0.06 - 0.88 \text{ \AA}$). Añadir electrones a un enlace no incrementa proporcionalmente su valor debido a la repulsión Coulombiana: enlace doble circa 5 eV; enlace sencillo circa 3.6 eV. Por eso la dimerización aparece como un cambio de “geometría” reticular [15]. La densidad electrónica oscila periódicamente a lo largo de la cadena, que con la alternancia de carga al ir de un enlace al siguiente es, por tanto, modulada no en los nudos del retículo sino entre ellos (en el defecto hay un pico aumentado en la densidad de carga pues guarda su electrón π no involucrado en un enlace doble; figura 1e). Esa desigualdad en la longitud de los enlaces, y la definición mencionada de la celdilla como unidad básica del retículo infinito, permite satisfacer el criterio debido a R. Peierls para obtener el auténtico estado fundamental del sistema (o Hamiltoniano) formulando de forma completa la demanda de mínimo de energía. No basta con pedir el mínimo de energía sino que hay que calcularlo teniendo en cuenta la mencionada “geometría” reticular con su correspondiente influencia en la estructura de bandas del semiconductor (la dimerización abre un espaciado entre bandas de valencia y de conducción de circa 1.4 eV; las energías electrónica y elástica involucradas tienen diferente valor, siendo la de aquella superior). Por eso tal criterio quizá esté mal denominado como “inestabilidad” por los físicos (mejor sería “ligadura” de Peierls; ; variante unidimensional de la distorsión de Jahn-Teller o reacción prohibida de Woodward-Hoffmann

Fig. 2. Papel del intercalado de cargas (electrones o huecos) Panel izquierdo-solitón positivo: evolución de arriba abajo cuando hay una impureza; como hay pocos solitones cabe imaginar que éstos son los responsables de la conducción eléctrica. Panel derecho: evolución de arriba abajo cuando aumentan las impurezas; se crean nuevos solitones rompiendo enlaces dobles. Al crearse muchos al final hay solapamiento de solitones, la conjugación desaparece, cabría hablar de una onda periódica en vez de un solitón aislado y de la automática formación de un conductor “metálico”. En la figura la carga colocada sobre un CH no es realista, pues abarca una decena o más de unidades, nota válida para ésta y otras análogas.

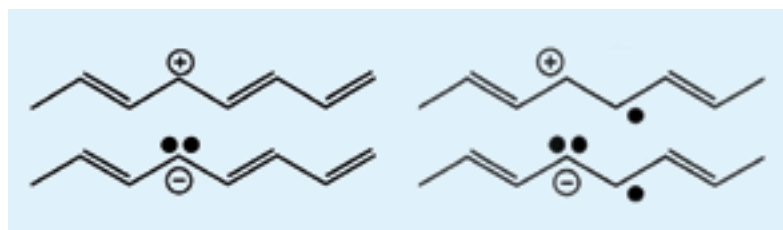


Fig. 3. Solitones y polarones. Solitón (cargado en el resalto) y polarón (incluyendo la deformación reticular) pueden ser creados tanto por contaminación como por fotoexcitación, etc. Con un solo electrón, el polarón es la excitación de más baja energía en el tPA. Panel izquierdo (redox) en los solitones: arriba solitón positivo, abajo solitón negativo. Compárense con las figuras 1b y f para notar que aunque haya movilidad si hay spin no hay carga añadida y, por tanto, no hay transporte de carga (solitón neutro) y si hay carga no hay spin pero hay su posible transporte. Panel derecho: arriba polarón positivo (oxidación, contaminación “p”, spin $1/2$, radical catiónico), abajo polarón negativo (reducción, contaminación “n”, spin $1/2$, radical aniónico). Nótese la diferente orientación en la secuencia de los enlaces dobles en solitones y polarones. Sólo una vez cargado un solitón o un polarón responden (acelerándose) en presencia de un campo eléctrico externo.

para los químicos). Es un interesante caso en que matemática, física y química ofrecen con diversa perspectiva un mismo fenómeno [15, 24].

La figura 1d ($\tanh[(n-n_0)a/x]$), n hacia $\pm$ infinito, siendo n_0 su centro y x su extensión reticular con “ a ” la distancia de equilibrio entre carbonos/ unidades reticulares), describe el empalme de las dos configuraciones mediante el valor que toma el factor de alternancia, $p \equiv (L_1 - L_2)/[(L_1 + L_2)/2]$, que cambia de signo tras el defecto con dos enlaces sencillos seguidos e intercambio mencionado de inclinación (en el macareo de los ríos dicho factor corresponde al número de Froude [22]). Ello supone la supresión local de la inestabilidad de Peierls. Empezando en un extremo del resalto como estructura “localizada” en un retículo, el enlace doble se va gradualmente haciendo más largo y el enlace sencillo más corto, de modo que al llegar al otro extremo la alternancia de enlaces se ha completado, o sea las longitudes de esos diferentes enlaces se igualan en el centro del resalto/solitón. Esa zona o región de alternancia de enlace (radical libre/*dangling bond* en inglés, defecto de Pople-Walmsley para los químicos) no es muy estrictamente localizada pues su “anchura” puede abarcar una decena o más de unidades reticulares aunque tiene poca masa (sólo varias veces la del electrón [6]). Conviene insistir en que lo dinámicamente significativo es, cuando hay desplazamiento, su propagación hacia los bordes. Lo que recuerda aspectos de las dislocaciones cristalinas, de la pared de Bloch en un ferromagnético, del defecto Frenkel-Kontorova (Prandtl-Tomlison) o de defectos en convección celular o en la ruptura ondulatoria, espacio-temporal, del frente en la caída vertical de una película líquida (problemas de muy diversa fenomenología pero con común descripción matemática). A lo largo de una cadena cerrada, un anillo, la aparición de un defecto/kink/solitón exige un antikink en cualquier otro lugar. Así la configuración a su izquierda puede cerrarse adecuadamente con la de su derecha preservando el número total de electrones. Si el anillo es suficientemente grande (longitud casi “infinita”) cabe considerar ambos defectos como exponencialmente independientes.

La descripción teórica de la dinámica del tPA fue propuesta por Schrieffer y colaboradores [6, 25, 26] quienes introdujeron el Hamiltoniano adecuado para el retículo y su parte electrónica acoplada (sigla SSH por las iniciales de los apellidos, suyo, de Heeger y de W. P. Su). Lo hicieron

usando la aproximación de “enlace fuerte” (*tight binding approximation*, sigla TBA) [24] siguiendo una línea de pensamiento suya en una publicación anterior [27] y de otros preclaros precursores como A. A. Ovchinnikov [28] (también precursor del concepto de “respirador”, *discrete breather* o *intrinsic localized mode*, siglas DB e ILM, respectivamente [29]) y S. Barisic [30]. Es de justicia insistir en que la introducción del Hamiltoniano SSH (véase apéndice 2) fue un hito histórico en física pues es un modelo realmente sencillo que, con profunda intuición, con muy justificadas aproximaciones, cogiendo la esencia de la dinámica del tPA (y otros sistemas) permitió predecir consecuencias experimentalmente medidas y el desarrollo de un área de investigación.

Surfeo electrónico y conducción eléctrica

Si hay carga añadida de “exceso” no hay spin y si hay spin no hay carga (recordemos el contraste con electrones y agujeros convencionales). Parece establecido que la conducción del tPA y similares no está asociada a electrones desapareados, sino al “surfeo” a lo largo del retículo no sobre los solitones neutros sino sobre aquellos con dos cargas (electrones o huecos) o más parejas (bosones). Por eso quizá conviene recordar el concepto de “polarón” o electrón acompañado/“vestido” de fonones, originalmente debido a L. D. Landau y S. I. Pekar [31, 32]. En 1933 Landau imaginó que al introducir un electrón “desnudo” (carga añadida) en un cristal (iónico) aquél lo polarizaría de tal modo que ofreciese al electrón un pozo de potencial (imaginemos el retículo tPA perfecto/homogéneo, sin dimerizar). El electrón, habiendo gastado parte de su energía interactuando con unos cuantos iones vecinos, caería en uno de los niveles discretos del pozo, quedando así “localizado”, imagen que más tarde dio el concepto de polarón (autoatrapamiento del electrón por su “culpa” a distinguir del atrapamiento en una deformación o impureza preexistentes en el retículo). Ello fue gracias a los trabajos de S. I. Pekar, H. Fröhlich (polarón “grande” abarcando bastantes nudos reticulares como para ser fácilmente movable), T. Holstein (polarón “pequeño” más bien quieto por abarcar sólo unos pocos nudos reticulares) y otros [33-38]. Así la carga no es transportada por el electrón sino por el polarón. Eso implica que un Hamiltoniano de partida armónico acabe siendo no lineal por la inclusión de la interacción entre el electrón y el retículo. Con la nomenclatura usada para los polímeros conductores contaminables el panel derecho de la figura 3 muestra dos polarones, uno positivo y otro negativo, respectivamente, según el signo de la carga añadida. Por otro lado la figura 4 ilustra la movilidad de solitones sin transporte de carga (figura 1f) y polarones transportando carga. En presencia de un campo eléctrico el transporte en tPA por solitones cargados sería posible si

dispusiésemos de una cadena suficientemente larga. Pero si el retículo cristalino es, digamos, de cien Å, esa corriente se acabaría pronto, al cabo de unos picosegundos, pues como ya se ha dicho cada solitón abarca una decena de unidades CH. En realidad lo que ocurre es que los portadores de carga en tPA (por su imperfección intrínseca, recordemos su imagen electrónica como plato de espagueti) cabe que se muevan no sólo a lo largo de una sola cadena/“fibrilla” sino saltando de unas a otras de modo que el tPA sólo tiene sentido práctico como un entramado bi o tridimensional (incluso las fibrillas cristalinas conductoras parecen estar formadas por “bolitas metálicas” empalmadas; véanse las contribuciones de Wessling en [8-10]). La interacción entre solitones (y “respiradores”) moviéndose a lo largo de un mismo o diferentes retículos próximos muestra resultados cuando menos curiosos [39-42].

Idealmente, considerando una de las configuraciones del tPA, o sea, un retículo sin defectos, cabe excitar un polarón añadiendo un electrón (por ejemplo por foto-excitación). Ese polarón (negativo) aparece como par ligado de un solitón cargado (negativo) y otro neutro o, de otro modo, como la adición matemática de dos saltos tanh de orientación opuesta (*kink* más *antikink* empalmados; análoga imagen válida para el caso positivo). El solitón cargado puede provenir no sólo de un solitón neutro ya existente sino como resultado de recombinación de dos polarones. Conviene subrayar que solitones neutros pueden aniquilarse mediante colisión entre solitón/*kink* y antisolitón/*antikink*. Pero si un solitón está cargado no puede aniquilarse chocando con un antisolitón neutro porque no se puede eliminar la carga, por eso da un polarón. El atrapamiento o cesión de dos electrones define un bipolarón (bosón).

Como ilustración del transporte de carga, la figura 5 (cc a temperatura ambiente) muestra la conductividad eléctrica del tPA según el porcentaje de impurezas pasando de “aislante” a conductor “metálico”. Curiosamente la conductividad polimérica crece al aumentar la temperatura (salvo hacia 300 K en algunos polímeros “excesivamente” impuros) mientras que en un genuino metal ocurre lo contrario. Eso es algo sin explicar satisfactoriamente, como también está por tener un entendimiento sólido el que a “bajas” temperaturas la resistividad que crece al disminuir la temperatura vaya con una potencia fraccionaria de aproximadamente 1/3. Mencionaré que la cuestión relacionada, que dejo de lado, es la del paramagnetismo de Pauli al aumentar la impureza (decae a prácticamente nula al aumentar la conductividad). También dejo de lado que el transporte por solitones, bipolarones, etc., no parece ser el mecanismo en los polímeros de uso práctico (véanse contribuciones de Wessling en [8-10]). Es de subrayar el inmenso trabajo creativo físico-químico-técnico, de Heeger,

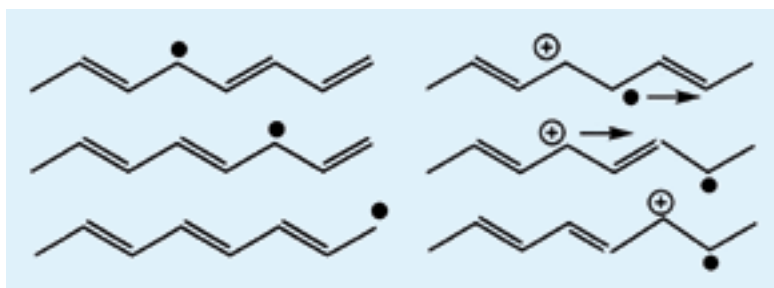


Fig. 4. Movilidad y transporte en el sistema SSH. Panel izquierdo: de arriba abajo (véanse figuras 1c y f) posible desplazamiento del solitón neutro que no transporta carga. Panel derecho: de arriba abajo posible desplazamiento del polarón positivo transportando carga (hueco).

MacDiarmid y muchos otros, que ha permitido la revolución electrónica de los polímeros conductores. Por eso, insistamos, aparece como más significativo haber entendido y aprovechado el papel del intercalado de electrones y huecos que el “simple” descubrimiento de la conducción polimérica.

Entre las numerosas aplicaciones [1, 2, 5-17] de los polímeros conductores impuros sirva mencionar las células solares cuyo rendimiento es aún inferior a las de silicio, pero eso se compensa porque éstas últimas demandan años de uso para llegar a producir tanta energía como se gastó en su fabricación y las baterías/pilas donde polímeros apropiadamente impuros/“metales” sintéticos (ánodo-cátodo) en electrolito (digamos tPA en una disolución de LiClO_4 en carbonato de propileno) permiten generar una diferencia de potencial y consiguiente corriente hasta que la reacción electroquímica iguala sus correspondientes niveles de impureza.

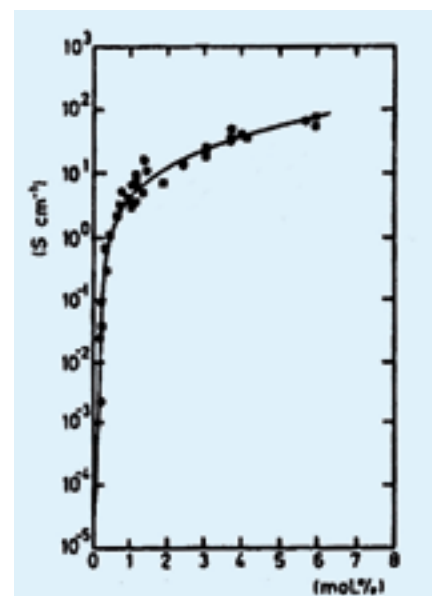
Agradecimientos

Agradezco a Ramón González Rubio y a Jean-Pierre Launay por sus paciencia y amabilidad con que me han pasado parte de su sapiencia polimérica.

Apéndice 1. Algunos detalles sobre solitones

En Física (no de fluidos) todo empezó cuando E. Fermi, J. R. Pasta y S. M. Ulam (sigla *FPU*) [45] trataron de demostrar computacionalmente el teorema de equipartición de la energía en equilibrio termodinámico. Anteriormente, Fermi [46] había mostrado interés por demostrar la “hipótesis” ergódica que está en la base de la mecánica estadística (equivalencia entre medias sobre la evolución temporal y medias de conjunto con numerosas realizaciones de equilibrio). Usaron retículos anclados con 16, 32 o 64 unidades/nudos interactuando con potenciales cúbicos, cuárticos y otros. Por dejar el computador funcionando más tiempo de lo previsto encontraron que dada energía a una senoide, modo fundamental

Fig. 5. Conductividad (cc a temperatura ambiente) del tPA en función del dopaje [5]. Ya desde 1987 se conoce que la conductividad eléctrica del tPA y otros polímeros impuros conductores crece con el aumento del porcentaje de impurezas mostrando así el paso, más bien abrupto, de “aislante”/ semiconductor a “metal” habiéndose alcanzado hasta quince órdenes de magnitud sobre su valor cuando “puro” [43, 44].



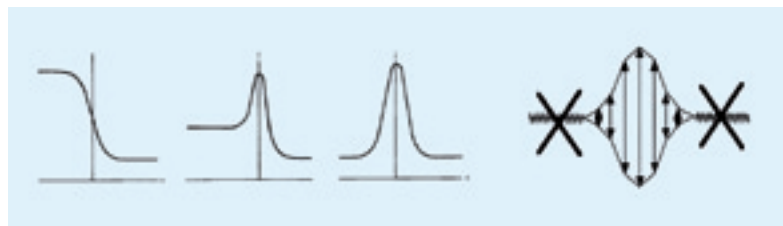


Fig. 6. De izquierda a derecha, tres típicas formas ideales de ondas solitarias (excitaciones localizadas/solitones) a lo largo de un retículo (aparecen dentro de la banda fonónica o de transparencia): resalto como Tanh, caso mixto y pulso/compresión localizada como Sech^2 (derivada de aquella [21, 22]). La cuarta, panel extremo derecho, describe un DB/ILM, también excitación localizada, paquete de envolvente continua con estructura interna temporalmente periódica (*breather* fue primero utilizado para describir particulares soluciones de ecuaciones en derivadas parciales como la seno-Gordon o apropiada no lineal de Schrödinger-NLS) [52-54]. El DB/ILM es consecuencia de la combinación de la no linealidad con el carácter discreto del retículo. Los laterales tachados indican que no hay ni cabeza ni cola en forma de radiación armónica porque la frecuencia fundamental del DB y sus armónicos están fuera de la banda fonónica. Un DB puede aparecer en retículos perfectamente “homogéneos”, sin defectos y, por eso, conviene notar la diferencia con otras excitaciones localizadas en preexistentes defectos del retículo o, por ejemplo, la localización de Anderson en un retículo desordenado.

de Fourier, aunque aquella se empezó a distribuir en los armónicos superiores al cabo del tiempo correspondiente a mil oscilaciones dejó de distribuirse volviendo al modo de partida (con apenas 2 % de error). Eso asombró a Fermi quien opinó que la inclusión de la no linealidad sería de interés para el futuro desarrollo de la física pero su prematura muerte le impidió verlo. N. Zabusky y M. D. Kruskal retomaron el problema señalando que sólo los modos más bajos con mayores longitudes de onda eran los dominantes en el problema de FPU [47]. Estudiaron la evolución del límite continuo del caso cúbico que es la ecuación BKdV de la que se conocían ondas solitarias y periódicas (cnoidales) [21, 22] (aunque la ecuación BKdV es integrable la dinámica del retículo FPU no lo es). Numéricamente encontraron ondas solitarias/“excitaciones localizadas” (figura 6) propagándose de tal modo que si dos se seguían la más alta, que va más deprisa, adelantaba a la menor reemergiendo ambas como si nada hubiese pasado, o sea siendo ondas se comportaban como partículas (de ahí que acuñaran el nombre y concepto “solitón”). Ello permitía explicar el problema de la recurrencia encontrada por FPU. En efecto, una senoide a lo largo del retículo (con condiciones de contorno periódicas, como recorriendo una circunferencia), con el tiempo se rompe en varios solitones con amplitudes (y velocidades) diferentes (pero todos moviéndose en el mismo sentido pues la ecuación BKdV así lo impone). Pasado un cierto tiempo, tras haber experimentado numerosas colisiones de adelantamiento acababan por colisionar todas juntas en un mismo punto, salvo un cierto desfase, y entonces prácticamente reaparecía cuasi-periódicamente la senoide con error “aceptable”. Ese descubrimiento en el “laboratorio computacional” acompañado de estudios analíticos adecuados preparó un espectacular desarrollo matemático con consecuencias extraordinarias no sólo en Física sino también en otras disciplinas. Ya en 1953, varios investigadores habían dado, por necesidad que no por chiripa, con características solitónicas de ondas en la teoría de sólidos cristalinos y algo más tarde en la de partículas elementales [48, 49]. Hacia 1965 Visscher y colaboradores [50, 51] estudiaron numéricamente la propagación ondulatoria y el calor en retículos con impurezas observando lo que más tarde cupo identificar como solitones. Usaron el potencial de Lennard-Jones. Observaron que había incremento significativo en la transferencia energética inducido por la anarmonicidad de modo que se formaban

“paquetes” energéticos localizados que se propagaban apenas afectados por las impurezas.

Apéndice 2. Interacción entre electrón y retículo armónico. Hamiltoniano SSH

La aproximación de enlace fuerte (TBA), o aproximación de Hückel para los químicos, sirve para describir la función de onda de un retículo cristalino cuando el solapamiento de los orbitales atómicos es suficientemente grande como para requerir ir más allá de la descripción con átomos aislados pero, al mismo tiempo, es suficientemente pequeño de modo que se pueda mantener la imagen reticular inicial del sistema. Es de utilidad la TBA cuando los estados electrónicos “localizados” juegan un papel esencial. Sirve para calcular la estructura electrónica de moléculas en Química cuántica representando la función de onda del sistema como una combinación lineal de estados localizados tales como orbitales atómicos (sigla en inglés LCAO) [15, 24]. El marco matemático adecuado para la TBA es el formalismo de “números de ocupación” (mal llamado “segunda cuantización”, pues no se añade otra al ya introducido cuanto de la “acción”). Simplemente las funciones de onda se tratan como operadores, en el formalismo de *bras* y *kets* introducido por Dirac, en un apropiado espacio de Fock. Se introducen operadores de creación/destrucción, a^+/a , que crean/destruyen un electrón en un nudo del retículo. Obedecen reglas de anticonmutación para fermiones (electrones). Como los elementos básicos relativos a ese formalismo se encuentran en la sección 13.6 de la referencia [55] me permito remitir allí al lector (véanse también [5, 25, 26], las contribuciones de Kuhn en [8] y Stafström en [9]). El Hamiltoniano SSH es $H = \sum_{n,s} (t_{n-1,n} a_{n+1,s}^+ a_{n,s} + \text{conjugado armónico}) + (K/2) \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + (M/2) \sum_n (du_n/dt)^2$ ($n=1, \dots, s=\pm 1/2$). La magnitud u_n indica la distorsión (respecto a su valor de equilibrio) del enésimo CH a lo largo del retículo (circa 0.04 Å, figura 1c); $u_n = (-1)^n u$ caracteriza la dimerización. K (circa 20 eV Å²) y M (circa 10-23 g) denotan, respectivamente, la constante elástica lineal de Hooke del enlace/“muelle” σ (en la contribución a la energía potencial) y la masa del “nudo” CH (en la contribución a la energía cinética del retículo). Los operadores $a_{n,s}^+/a_{n,s}$ crean/aniquilan un electrón π de spin s en el enésimo grupo CH. El factor $t_{n-1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)$, en primera aproximación, mide energéticamente el salto (integrales de salto en la contribución a la energía cinética de los electrones π) entre primeros vecinos en TBA; t_0 (1-3 eV/Å) es el valor antes de la dimerización y α (circa 4 eV/Å) cuantifica la interacción electrón-fonón/retículo tras la dimerización ya que sin ella es nula por lo que el salto es igual para todos los sitios del retículo. Ambos cuantifican sólo paramétricamente la repulsión Coulombiana entre los electrones π lo que es una limitación del modelo SSH que no permite dar cuenta de efectos

ópticos como la fotoluminiscencia, etc. Además considerar dos electrones “próximos” demanda incluir la exclusión de Pauli. Añádanse la aproximación de Born-Oppenheimer (núcleos y electrones separadamente tratados [56]), su validez sólo en la proximidad del nivel de Fermi y su limitación unidimensional con un solo grado de libertad sin interacción entre fibrillas (en [57, 58] se presenta SSH en un contexto generalizado del problema tratado en este artículo subrayando el papel de la interacción electrón-retículo en la creación de excitaciones localizadas y en [59, 60] se discute el apareamiento entre dos electrones mostrando como el bipolarón es energéticamente favorable frente a dos polarones independientes). Finalmente, mencionemos la próxima aparición de [61].

Referencias

- [1] A. J. HEEGER, en I. Grethe (compilador), *Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000* (World Scientific, Singapur, 2003).
- [2] A. G. MACDIARMID, en I. Grethe (compilador), *Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000* (World Scientific, Singapur, 2003).
- [3] H. SHIRAKAWA, en I. Grethe (compilador), *Nobel Lectures, Chemistry 1996-2000* (World Scientific, Singapur, 2003).
- [4] N. MARTIN LEÓN, *REF* **14**, n. 5 (2000) 27.
- [5] S. ROTH y H. BLEIER, *Adv. Phys.* **36** (1987) 385.
- [6] A. J. HEEGER, S. KIVELSON, J. R. SCHRIEFFER y W. P. SU, *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 781.
- [7] L. YU (compilador), *Solitons & polarons in conducting polymers* (World Scientific, Singapur, 1988).
- [8] T. A. SKOTHEIM, R. L. ELSENBAUMER y J. R. REYNOLDS (compiladores), *Handbook of conducting polymers* (2a. ed.) (M. Dekker, N. Y., 1998).
- [9] T. A. SKOTHEIM, y J. R. REYNOLDS (compiladores), *Handbook of conducting polymers* (3a. ed.; vol. 1 *Theory, synthesis, properties, and characterization*; vol. 2 *Processing and applications*) (CRC Press, Boca Raton, 2007).
- [10] H. S. NALWA (compilador), *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology*, vol. 5: *Organics, polymers, and biological materials* (Academic Press, San Diego, 2000).
- [11] J.-L. BRÉDAS y G. B. STREET, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 309.
- [12] V. COROPCEANU *et al*, *Chem. Rev.* **107** (2007) 926.
- [13] J. NELSON, J. J. KWIATKOWSKI, J. KIRKPATRICK y J. M. FROST, *Acc. Chem. Res.* **42** (2009) 1768.
- [14] N. TESLER, Y. PREEZANT, N. RAPPAPORT y Y. ROICHMAN, *Adv. Mater.* **21** (2009) 1.
- [15] J. P. LAUNAY y M. VERDAGUER, *Electrons in molecules* (Oxford U. Press, Oxford, 2014).
- [16] N. GREENHAM y R. H. FRIEND, en H. Ehrreich, F. Spaepen (compiladores), *Solid State Physics* vol. **49**, 1 (Academic Press, San Diego, 1995).
- [17] M. CAMPOY QUILES, *REF* **28**, n. 1 (2014) 7.
- [18] V. V. WALATKA, M. M. LABES y J. H. PERLSTEIN, *Phys. Rev. Lett.* **31** (1973) 1139.
- [19] R. L. GREENE, G. B. STREET y L. J. SUTER, *Phys. Rev. Lett.* **34** (1975) 577.
- [20] H. TAKAYAMA, Y. R. LIN-LIU y K. MAKI, *Phys. Rev. B* **21** (1980) 2388.
- [21] V. I. NEKORKIN y M. G. VELARDE, *Synergetic phenomena in active lattices. Patterns, waves, solitons, chaos* (Springer, Berlin, 2012).
- [22] M. G. VELARDE y P. DÍAZ ESPINOSA *REF* **27**, n. 3 (2013) 24 y suplemento en red.
- [23] L. CISNEROS-AKE, L. CRUZEIRO y M. G. VELARDE, *Física D* **306** (2015) 82.
- [24] C. KITTEL, *Introducción a la Física del estado sólido* (3a. ed., Reverté, Barcelona, 1987).
- [25] W. P. SU y J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev. B* **22** (1980) 2099.
- [26] W. P. SU, J. R. SCHRIEFFER y A. HEEGER, *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 1698.
- [27] J. A. KRUMHANS� y J. R. SCHRIEFFER, *Phys. Rev. B* **11** (1975) 3535.
- [28] A. A. OVCHINNIKOV, *Soviet Phys. Solid State* **7** (1965) 664.
- [29] A. A. OVCHINNIKOV, *Soviet Phys. JETP* **30** (1970) 147.
- [30] S. BARISIC, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 932, *ibidem* 941.
- [31] L. D. LANDAU, *Phys. Z. Sowjet.* **3** (1933) 664.
- [32] S. I. PEKAR, *Untersuchungen über die elektronentheorie* (Akademie, Berlin, 1954).
- [33] H. FRÖHLICH, *Adv. Phys.* **3** (1954) 325.
- [34] T. HOLSTEIN, *Ann. Phys. NY* **8** (1959) 325, *ibidem* 243 [reimpresión: *ibidem* **281** (2000) 706-24, 725-73, respectivamente].
- [35] E. CONWELL, *Phys. Rev.* **103** (1956) 51.
- [36] N. F. MOTT, *Can J. Phys.* **34** (1956) 1356, D. PINES, *ibidem* 1357.
- [37] M. I. KAGANOV e I. M. LIFSHITZ, *Quasiparticles. Ideas and principles of solid state quantum physics* (Mir, Moscú, 1979).
- [38] D. EMIN, *Polarons* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2013).
- [39] A. R. BISHOP *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 671.
- [40] F. GUINEA, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 1884.
- [41] C. DA SILVA y G. MAGELA e SILVA, *J. Mol. Str. (Theochem)* **394** (1997) 161.
- [42] A. A. KISTANOV, S. V. DMITRIEV, A. P. CHETVERIKOV y M. G. VELARDE, *Eur. Phys. J. B* **87** (2014) 211.
- [43] C. K. CHIANG *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **39** (1977) 1098.
- [44] J. TAUAMOTO, A. TAKAHASI y K. KAWASAKI, *Japan J. Appl. Phys.* **29** (1990) 125.
- [45] E. FERMI, J. PASTA, S. ULAM, en *Collected papers of Enrico Fermi* (vol. II, pp. 977-88 Univ. Chicago Press, Chicago, 1965).
- [46] E. FERMI, *Phys. Z.* **24** (1923) 261.
- [47] N. ZABUSKY y M. D. KRUSKAL, *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965) 240; *Chaos* **15** (2005) 015102.
- [48] A. SEEGER, H. DONTY y A. KOCHENDOERFER, *Z. Physik* **134** (1953) 173.
- [49] J. H. PERRING, T. H. R., SKYRME, *Nucl. Phys.* **31** (1962) 550.
- [50] D. N. PAYTON y W. M. VISSCHER, *Phys. Rev.* **154** (1967) 802, *ibidem* **156** (1967) 1032.
- [51] D. N. PAYTON, M. RICH y W. M. VISSCHER, *Phys. Rev.* **160** (1967) 706.

- [52] S. AUBRY, *Physica D* **216** (2006) 1.
- [53] D. K. CAMPBELL, S. FLACH y YU. S. KIVSHAR, *Phys. Today* **57**, n. 1 (2004) 43.
- [54] S. DMITRIEV, A. P. CHETVERIKOV y M. G. VELARDE, *Physica status solidi* **252** (2015) 1682.
- [55] A. GALINDO y P. PASCUAL, *Mecánica cuántica* (vol. II, sección 13.6, Eudema, Madrid, 1989).
- [56] S. A. BRAZOVSKII y E. DZYALOSHINSKII, *Zh. Exp. Tech. Fiz.* **71** (1976) 2338.
- [57] S. KIVELSON y D. E. HEIM, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 4278.
- [58] O. G. CANTÚ-ROS, L. CRUZEIRO, M. G. VELARDE y W. EBELING, *Eur. Phys. J. B* **80** (2011) 545.
- [59] M. G. VELARDE, L. BRIZHIK, A. P. CHETVERIKOV, L. CRUZEIRO, W. EBELING y G. RÖPKE, *Int. J. Quantum Chem.* **112**(2012) 551; *ibidem* 2591.
- [60] L. BRIZHIK, A. P. CHETVERIKOV, W. EBELING, G. RÖPKE, y M. G. VELARDE, *Phys. Rev. B* **85** (2012) 245105.
- [61] J-L. BREDAS y S. R. MARDER (compiladores), *The WSPC Reference on Organic electronics: Organic semiconductors*, vol. 1 Basic concepts, vol. 2 Fundamental aspects of materials and applications (World Scientific, Singapur, 2015).



Manuel García Velarde
Instituto Pluridisciplinar de la
UCM

the vacuum projects

Fabricación de cámaras, componentes y sistemas de vacío a medida de sus necesidades.
Suministro de componentes standard de vacío.
Soldadura Electro Beam Welding y Brazing.
Ingeniería y asistencia técnica.

The Vacuum Projects, S.L.U.
Parque Empresarial Táctica
C/Velluters, 17
E-46988 PATERNA (Valencia)
España

Tel. +34 96 134 48 31
Fax +34 96 134 48 30
comercial@vacuum-projects.net
www.vacuum-projects.net