

Control mecánico, nanosurfeo y libre transporte de electrones en polímeros puros como polidiacetileno, derivados y similares

Manuel García Velarde

Motivación

El acto químico “elemental” consiste en transportar un electrón de un punto a otro para que se produzca una reacción, algo tan sencillo y, sin embargo, fundamental en física, química y biología. Por su teoría, R. Marcus recibió el Premio Nobel de Química en 1992 [1-4]. En la práctica solo permite explicar transportes a distancias del orden de los 20 Å. En el presente texto expongo algunos avances recientes, tanto teóricos como experimentales, relativos a transporte rápido de electrones y a “grandes” distancias (nanométricas y mayores). Pero me limitaré a considerar únicamente la posibilidad de controlar y transportar electrones mediante surfteo sobre ondas acústicas en sólidos cristalinos, metafóricamente como los surferos hacen en los ríos con macareos o en el mar sobre adecuadas olas [5-7]. Esto matemáticamente ocurre acoplando las ecuaciones clásicas de Newton y de la elasticidad (aquí anarmónica, no lineal [véase Apéndice 1]), pasando por la electrodinámica, y la ecuación de Schrödinger de la mecánica cuántica. Por un lado, supone continuidad de pensamiento en la línea de la teoría de Su, Schrieffer y Heeger – Hamiltoniano SSH [8, 9] del transporte electrónico en *trans*-poliacetileno (tPA) y otros polímeros impuros relacionados. Por otro lado indicaré una extensión natural del concepto de polarón de Landau y Pekar [10-19] que aquí voy a ilustrar describiendo el transporte de electrones en polímeros puros como polidiacetileno (PDA), derivados y similares.

Polidiacetileno y derivados

En 1987 el PDA (figuras 1-2) se incluía en una tabla de los más “importantes” polímeros conjugados en el contexto de “metales sintéticos” [20]. Pero se decía que aunque era el único del que se podían obtener cristales aislados perfectos de tamaño “grande” (milimétrico, figura 1) no se le había observado conductividad eléctrica significativa. La distancia entre cadenas (1.2 nm, figura 2) es suficiente como para que no haya transferencia de electrones π entre ellas. Se puede decir que el PDA ofrece un ejemplo magnífico para estudiar el transporte en dimensión uno, lo que es extensible a sus derivados sulfonados como PDATS [(=CR-CtC-CR=)_n, t: enlace triple, R:-CH₂-O-SO₂-C₆H₄-CH₃] o PDADCH (el grupo lateral es DCH que contiene el grupo di-N-carbazoli/yl). Eso es lo que motivó el trabajo experimental de Donovan y Wilson en los años ochenta del siglo pasado (un trabajo excelente empañado por una estéril controversia) [21-27]. Lo sorprendente de sus datos es que el asunto deriva no a elevada conductividad del polímero sino a conduc-

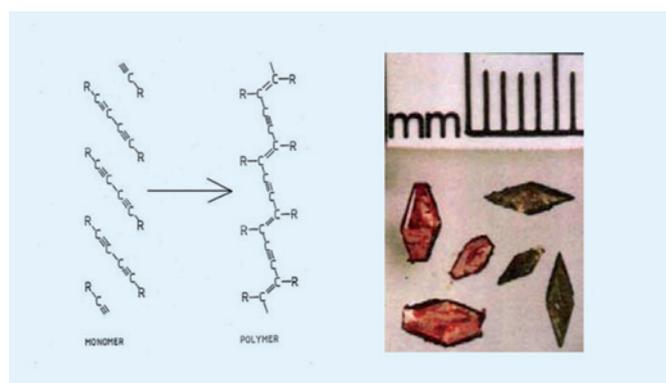


Fig. 1. Polidiacetileno. Panel izquierdo: estructura del polímero (componentes). Panel central: síntesis indicada por la flecha, ilustrando la unidad reticular (celdilla/nudo/“átomo”; cuatro C por celda unidad con enlaces sencillo, doble y triple; un electrón por cada C; cuatro bandas, dos llenas, dos vacías y una zona inter-bandas —gap— de 2 eV). Panel derecho: cristales milimétricos (con permiso, cortesía de E. G. Wilson).

tividad cualitativamente diferente de la del tPA y relacionados, por sus peculiares características tales como extraordinaria movilidad. Observaron que, en presencia de un campo eléctrico, a temperatura ambiente (*circa* 300 K) los electrones se mueven a velocidad súper o subsónica, próxima a la del sonido,

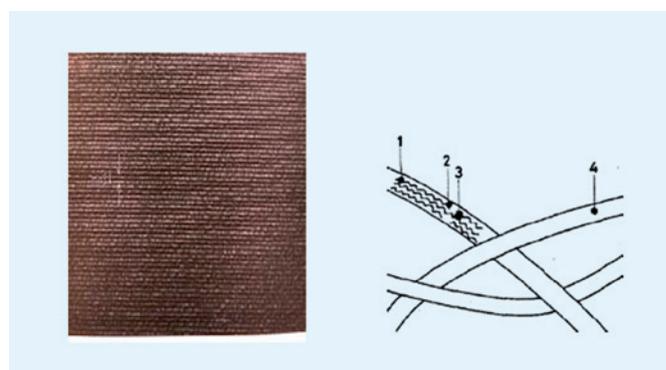


Fig. 2. Panel izquierdo: Imagen por microscopio electrónico de transmisión de alta resolución del PDADCH (líneas perfectamente paralelas, separadas 1.2 nm; ver e.g. figura 17.11b [28]). Panel derecho: del aparente “plato de espagueti” que muestra el tPA en microscopía electrónica se ha extraído una imagen esquematizada con fideos/haces fibrilares caóticamente entrelazados (1-2, interacción intra-fibrilar; 2-3, interacción inter-fibrilar; 1-4, interacción entre diferentes haces fibrilares). La figura induce a pensar en la diferencia cualitativa en el transporte electrónico (con permiso, cortesía de E. G. Wilson).

$3.6 \cdot 10^5$ cm/s, pero ese movimiento se hace independiente del campo desde 10^4 V/cm hasta 1 V/cm, lo que cuando aquél va hacia cero da una pendiente en el origen de $3.6 \cdot 10^5$ cm²/Vs (nótese que este valor es próximo al de la movilidad del grafeno a baja temperatura, $2 \cdot 10^5$, y a la de los nanotubos de carbono a temperatura ambiente 10^5 , mientras que para el Si a temperatura ambiente es *circa* 1 400). Además, el PDA no es dopable como el tPA (intercalado de impurezas, procesos redox o electroquímicos usándolo como electrodo, etc.). Por todo eso no tiene sentido esperar identidad en el proceso de transporte electrónico en ambos.

Dinámica de retículos cristalinos anarmónicos con el Hamiltoniano SSH extendido

La figura 3 esquematiza el transporte tras inyectar o excitar un electrón/hueco positivo de exceso en un retículo cristalino, algo que, al igual que con el tPA, cabe conseguir por fotoexcitación (panel superior) con consiguiente proceso de salto (*hopping* en inglés) de un proveedor (*donor-D* en inglés) a un receptor (*acceptor-A* en inglés; piénsese en bio-moléculas, proteínas, ADN, etc.). No es la forma indicada en el panel inferior de la figura 3 el único mecanismo de transferencia de un electrón a lo largo de un retículo unidimensional, pero aquí me limito a este proceso de saltos que corresponde bien a la esencia de la aproximación de enlace fuerte (sigla *TBA* en inglés) [15], componente del Hamiltoniano SSH del tPA [7-9], y que, siguiendo a SSH pero substituyendo la base armónica por otra anarmónica [18, 19], uso para describir la dinámica del PDA.

Para el retículo, a suficientemente “alta” temperatura en la región donde se esperan las excitaciones solitónicas según nos muestra tanto el calor específico como el factor de estructura dinámica (apéndice 2, figuras 8 y 10) [18, 29], cabe describir la evolución del sistema siguiendo la práctica muy simplificada pero muy eficaz de SSH [8, 9]. Partimos del Hamiltoniano clásico (cuya justificación se da en los apéndices 1 y 2) $H_{\text{retículo}} = \sum_n [(p^2/2M) + V(r)]$, donde p , M y r denotan, respectivamente, el momento, la masa de un “átomo” en el nudo “ n ” del retículo y separación entre nudos. Como $V(r)$, tomamos el potencial empírico de Morse [30], $V(r) = (a/2b)(e^{-2br} - 2e^{-br}) = D(e^{-2br} - 2e^{-br})$, definiendo D su pozo (valor de la energía de disociación; obviamente el armónico no permite ésta) con $D = a/2b$, donde a y b son, respectivamente, la constante elástica —lineal— de Hooke del oscilador armónico y la constante de rigidez de los “muelles” anarmónicos a lo largo del retículo (*stiffness* en inglés [véase Apéndice 1]). La frecuencia de vibración infinitesimal $\omega_M = (ab/M)^{1/2} = (2Db^2/M)^{1/2}$ es la armónica y corresponde a la velocidad —lineal— del sonido si, desarrollando en serie de Taylor, nos limitamos a la primera aproximación en la vecindad del mínimo del pozo de Morse. En

primera aproximación deo de lado la posible dinámica interna de la “unidad” reticular (figura 1). Definiendo $q_n = b(x_n - \sigma)$, con σ , aquí, la distancia de equilibrio o longitud de enlace entre unidades del retículo (del orden del Å) a lo largo del eje x ,

es $H_{\text{retículo}} = \sum_n [(p^2/2M) + D[\exp(-2b(x_n - x_{n-1} - \sigma)) - 2\exp(-b(x_n - x_{n-1} - \sigma))]]$. Este Hamiltoniano permite obtener soluciones exactas en forma de solitones cuando se usa el potencial de Toda (figura 6) y aproximadas con un diez por ciento de error cuando se usa el potencial de Morse [29]. Para el electrón π en la TBA la energía es $H_e = \sum_n E_n(q_n) c_n c_n^* - \sum_n V_{n,n-1}(q_n)(c_n c_{n-1}^* + c_n^* c_{n-1})$, con $E_n = E_n^0 + \chi_0 q_n + \chi_1(q_{n+1} - q_{n-1}) + \dots$ y $V_{n,n-1} = V_0 \exp(-\alpha(q_n - q_{n-1}))$; c_n^* es complejo conjugado y $|c_n|^2$ es densidad de probabilidad de un electrón en el nudo “ n ”; el primer término es la energía cinética de los saltos [7]. Los elementos de matriz cuantifican la energía de salto o integral de solapamiento relativa a la probabilidad de salto, digamos entre primeros vecinos en el retículo, como se ilustra en la figura 3 (panel inferior), que tomamos exponencial siguiendo a Slater [31]. Como ilustración digamos que típicos valores para PDA y diversos sistemas no muy alejados entre sí [4] son $M \sim 10^{-22}$ g, $D \sim 3-4$ eV, $b \sim 2-5$ Å⁻¹, $\omega_M \sim 5 \cdot 10^{12}$ s⁻¹ mientras que para el electrón es $\omega_e \sim 10^{14}$ s⁻¹. Por razones ilustrativas usaré el producto αV_0 como parámetro de control variable (figura 4). La descripción puede hacerse “universal” cambiando de escalas/unidades definiendo $V = V_0/2D$, $\tau = V_0/h\omega_M \sim 10-20$ y $\epsilon_n^0 = E_n^0/h\omega_M$. En primera aproximación se puede suponer que $\chi_0 = \chi_1 = 0$ y que ϵ_n^0 se puede eliminar cambiando adecuadamente el nivel energético común de referencia. Nótese que α regula cuánto las V están influenciadas por la separación relativa ($q_n - q_{n-1}$) de los “átomos” en el retículo, aunque el producto αV_0 permite caracterizar, en primera aproximación con ambos conjuntamente, la interacción entre el electrón y el retículo [nótese que los valores antes dados son sólo orientativos; véase apéndice 1 de [7] y [18, 19, 32-34]. Si se considera el potencial $V(r)$ armónico y se desarrolla en serie la exponencial de Slater, quedándose en el primer término, se recupera el Hamiltoniano SSH (inicialmente armónico [8, 9]). El caso $\alpha = 0$ fue considerado por Davydov y numerosos otros autores tratando de explicar, sin éxito aún, la transferencia de electrones en biomoléculas [35-37].

Control mecánico y surfido nanoscópico, con libre transporte, de electrones sobre solitones supersónicos

Del Hamiltoniano SSH extendido recordado en la sección anterior, y añadiendo la acción de un campo eléctrico externo, se obtiene un sistema acoplado de ecuaciones de Newton para el retí-

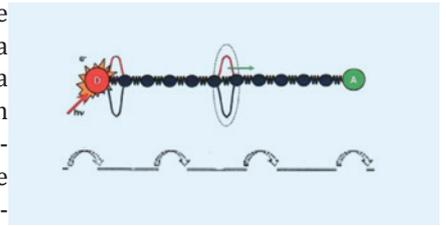


Fig. 3. TBA y transferencia/transporte o surfido de electrones (o huecos positivos). Panel superior: retículo/cadena y transferencia, de izquierda a derecha, de un electrón/hueco creado por foto-excitación (pulso rojo en el panel superior que corresponde a la densidad de probabilidad cuántica de Schrödinger de presencia de la carga) atrapado aquí por un pulso mecánico reticular solitónico, perturbación mecánica también creada por foto-excitación (pulso invertido en el panel superior). Los “muelles” simulan interacciones de Morse (apéndice 1). Panel inferior: secuencia unidireccional de saltos entre primeros vecinos.

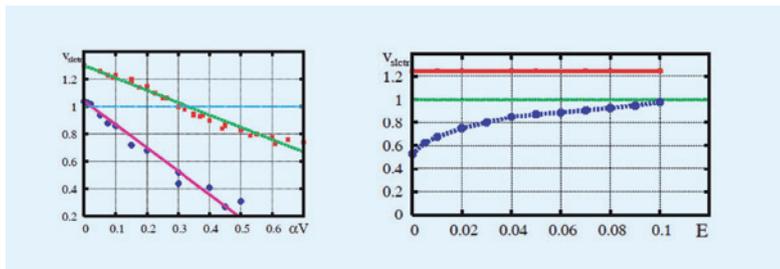


Fig. 4. Transporte de electrones en PDA. Panel izquierdo: en ausencia de campo eléctrico externo, por directo control mecánico, velocidad del estado ligado electrón-solitón reticular -denominado solectrón (en ambos casos empieza supersónica) en función del valor de la interacción electrón-retículo/solitón medida por el parámetro compuesto αV . La línea horizontal azul indica la velocidad (lineal) del sonido. Los datos numéricos obtenidos (puntos) son bien descritos por las rectas: $v_{\text{sctr}} = 1.3 - 0.9\alpha V$ (línea verde superior del panel izquierdo) con $v_{\text{sol}} = 1.3$ (ordenada en el origen) y $v_{\text{sctr}} = 1.04 - 1.7\alpha V$ (línea rosa inferior) con $v_{\text{sol}} = 1.04$ (ordenada en el origen). Panel derecho: posibilidades (casos extremos siendo posibles situaciones intermedias) sub y supersónica (líneas azul, $\alpha V = 0.3$, y roja, $\alpha V = 0.1$, respectivamente) para la velocidad del solectrón en función del valor del campo eléctrico externo aplicado. La línea horizontal verde indica la velocidad (lineal) del sonido. La línea roja horizontal aparece como una forma de conducción balística o sea sin resistencia y sin generar calor. Según las unidades dadas el valor adimensional $E = 0.1$ corresponde a un campo real de 10^4V/cm [32].

culo con la de Schrödinger discretizada para el electrón [32]. La base anarmónica permite la aparición de pulsos solitónicos y ondas solitónicas (cnoidales) periódicas ofreciendo así el posible surféo sobre una “cinta transportadora supersónica” para cargas o materia, de forma análoga a la descrita con las SAW [6]. Si disponemos de una tal cinta transportadora podemos imaginar el transporte de electrones como una forma de libre transporte, cualitativamente distinta a la del transporte en tPA, recordando que el PDA no es contaminable. La integración numérica de este sistema mixto clásico-cuántico permite seguir separadamente la evolución espacio-temporal de condiciones iniciales “mecánicas” y cuánticas correspondientes al electrón $|c_n|^2$, cualesquiera sean sus posiciones relativas en el retículo. Se encuentra que tras un corto intervalo de tiempo, muy rápidamente la densidad de probabilidad sigue solidariamente, con la misma velocidad, al solitón (superpuestas las figuras las trayectorias coinciden una encima de otra) que es el estado ligado “electrón-solitón” que ha sido denominado “solectrón” [18]. Al igual que la pareja “surfero-ola” puede considerarse un estado “ligado” (al surfero lo “echan” con una motonáutica sobre una preexistente ola) tal es el caso aquí de la pareja electrón-solitón dejando claro que tanto el electrón como el solitón existen independientemente, lo que no es el caso en el polarón, pues en éste la deformación del retículo homogéneo surge al introducir el electrón [10-15, 17, 19]. El solectrón en el PDA equivale al polarón en el tPA (y no al solitón/resalto/*kink* cargado) y el bipolarón al bisolectrón [7, 38-41]. Subrayemos que si se integra la ecuación de Schrödinger al margen del sistema “mecánico” ($\alpha = V_0 = 0$) y tras llegar el electrón a estar completamente deslocalizado en el retículo se introduce la interacción con α y V_0 no nulos, relativamente rápido el solitón desarrollado reconstruye la densidad de probabilidad del electrón en torno a él y como estado ligado solectrónico continúan ambos espacio-temporalmente (el solitón reticular actúa como una “aspiradora de polvo”, aquí de —densidad de— probabilidad [38, 39]).

El panel izquierdo de la figura 4 ilustra cómo, dependiendo de condiciones iniciales, y del valor de αV_0 , un electrón atrapado por un pulso mecánico/solitón reticular inicialmente supersónico

puede avanzar, súper (aun en ausencia de campo eléctrico) o subsónicamente, de izquierda a derecha o al revés. Estamos en un caso de control puramente mecánico del movimiento del electrón o de muchos electrones si en vez de pulso aislado tuviésemos una onda periódica como la cnoidal con picos solitónicos [5, 7, 42]. Mecánicamente esa es la esencia del surféo sobre típicas olas en el mar o con el macareo. Eso también es posible calentando el sistema, yendo verbigracia hasta la temperatura ambiente, pero entonces, por simples fluctuaciones espontáneas en ausencia de campo la corriente en media sería nula debido a la simetría de los movimientos a derecha e izquierda. La presencia de un campo externo, por muy débil que sea, permite romper esa simetría y decidir un sentido de transporte como ilustra el panel derecho de la figura 4. Claramente cabe esperar la anteriormente mencionada extraordinaria movilidad cuando el campo desciende hacia cero pues es la pendiente en el origen de la velocidad solectrónica con el campo aplicado, de acuerdo con lo observado hace tres décadas por Donovan y Wilson en PDA y derivados (entre $2 \cdot 10^5$ y $5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{V s}$) [21-24]. En el caso subsónico la velocidad puede saturar, no sobrepasando la del sonido (lineal) en el sistema [25, 32, 43].

Transistor de efecto de campo asistido por solitones/solectrones

La teoría solectrónica ha permitido inventar un novedoso transistor de efecto de campo (*solectron field effect transistor*, sigla *SFET*). Como la descripción detallada forma parte de una demanda de patente en el Reino Unido [44] permítaseme dar sólo la figura 5, usando el tradicional ensamblaje de un FET. Su pie ofrece una sucinta descripción del mismo. El inversor usa dos SFETs interconectados. En teoría el SFET (relativamente a un FET basado en silicio), aparte de no usar silicio, rebaja cuatro órdenes de magnitud el calor, y permite computar a $4kT$ (según Landauer el mínimo es $kT \ln 2$ [45], pero véase [46]).

Agradecimientos

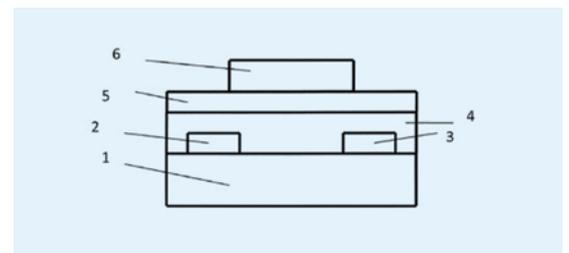


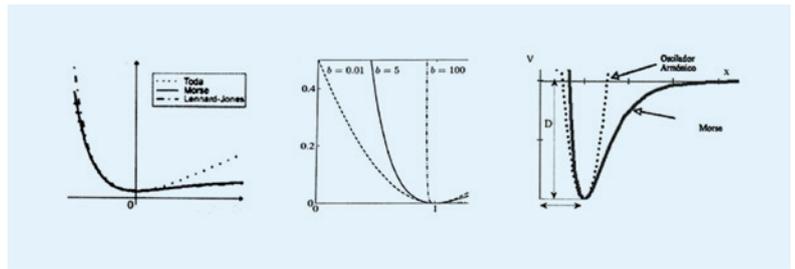
Fig. 5. Esquema del SFET. 1: soporte cristalino de PDATS, con retículos/cadenas a lo largo del canal solectrónico de la fuente/surtidor al drenaje/sumidero que son, respectivamente, los contactos 2 y 3, electrodos metálicos depositados sobre 1; 4, película semiaislante; 5, película de PDA; 6, puerta metálica; 2, 3 y 6 de idéntico metal. Tanto la fuente como el sumidero permiten inyectar electrones en el PDATS y la 6 lo propio en la capa 5.

Quede constancia de mi agradecimiento a Larissa Brizhik, Luis Cisneros-Ake, Leonor Cruzeiro, Ezequiel del Río, Sergey Dmitriev, Dirk Hennig, Victor Lakhno, Jean-Pierre Launay, Gerd Röpke y, muy especialmente, a Werner Ebeling y Alexander P. Chetverikov por la década que llevamos trabajando juntos sobre el transporte asistido por solitones (teoría solectrónica). Agradecimiento extensivo a E. Guy Wilson y Kevin Donovan por las discusiones que llevaron a mi entendimiento de sus experimentos con PDA y a la invención del SFET con Wilson.

Apéndice 1. Potencial interatómico ¿armónico? ¿anarmónico?

Si un átomo efectúa oscilaciones infinitesimales en torno a su inicial posición de equilibrio cabe describirlas mediante un oscilador armónico. Para dos átomos ligados entre sí, como mediante un “muelle”, su distancia relativa no sólo depende de sus elongaciones individuales sino de su interacción mutua. Si ésta es también infinitesimal parece apropiado describirla mediante un “muelle” elásticamente lineal (ley de Hooke) o sea mediante otro potencial armónico. Sus correspondientes frecuencias no dependen de la amplitud. Eso no es así si el potencial es cúbico, cuártico u otro anarmónico como el de Lennard-Jones o el empírico de Morse [30] (figura 6). El cúbico, asimétrico (en el pozo, o sea antes de irse al inaceptable infinito) sirve para describir cristales sin centro de simetría (de inversión) mientras que si hay simetría el cuártico es adecuado. Tanto el de Morse como el de Lennard-Jones poseen cierta “universalidad” en su aplicación estando sus orígenes en el estudio de los gases y líquidos. Por otro lado, en la actualidad hay potenciales de uso práctico que no tienen forma analítica sino que se extraen de archivos en bibliotecas digitalizadas.

La figura 6, considerando que el eje de abscisas, x , da posiciones geométricas y el de ordenadas, valores de energía, muestra cómo en el caso parabólico, el desplazamiento respecto al valor de equilibrio (mínimo, digamos, en x_0) es proporcional a la fuerza de retorno del “muelle” interatómico. Al subir lentamente la temperatura desde 0 K hasta un cierto nivel energético E_1 , los átomos oscilan entre, digamos, dos valores x_1 y x_2 manteniéndose x_0 como centro geométrico, valor medio de la separación interatómica. Si las oscilaciones dejan de ser infinitesimales llegando a otro nivel superior E_2 , el potencial de Morse y la aproximación armónica difieren puesto que aquél no es simétrico. Así, con el de Morse la fuerza de recuperación elástica es más débil cuando $x > x_0$ que cuando $x < x_0$ por lo que x_0 deja de ser el centro geométrico y valor medio de la distancia interatómica en equilibrio a esa temperatura. Ese desvío da idea de la expansión ganada con respecto al valor de equilibrio x_0 a 0 K, pues la pareja atómica experimenta dilatación al



calentarse lo que, adecuadamente tratado aunque no de forma trivial, cabe extrapolar al cristal como un todo, algo imposible con el potencial armónico.

Apéndice 2. Retículo cristalino. Modos de Fourier, fonones y base para los solitones

La imagen clásica de un sólido cristalino monoatómico suele ser un retículo donde en cada nudo hay un átomo (x_n con $n = 1, \dots, N$, Fig. 7) [15]. El modelo de Einstein (1906) describe cuánticamente —su innovación frente a la descripción clásica— un conjunto de átomos oscilando (con potencial armónico) independientemente (aunque con la misma frecuencia ν_E) siendo, digamos, u_n , las elongaciones en torno a un inicial equilibrio en cada átomo “n”, y, siguiendo a Planck, las energías cuantizadas, $E_n = nh\nu_E$, siendo h la constante de Planck (en 1925 Heisenberg estudió la cuantización del modelo de Duffing —potencial cuártico, inventó los operadores de creación y destrucción y mucho más de la mecánica cuántica—). Alternativamente, el modelo de Debye (1912), con osciladores longitudinalmente acoplados, da cuenta de los desplazamientos relativos entre dos vecinos, $u_n - u_{n-1}$, considerando todas las vibraciones como un conjunto, el de las ondas sonoras de un sólido elástico lineal (con un máximo ν_D).

Cuánticamente en vez de vibraciones hablamos de fonones, o cuantos de vibración que para las elongaciones *in situ* corresponden a fonones *no dispersivos* mientras que las otras, desplazamientos relativos entre nudos, longitudinales, cuantificadas son los fonones *dispersivos*, acústicos [47, 48]. En el sólido cristalino hay tres modos vibratorios, uno longitudinal y dos transversos, todos propagando-



Fig. 7. Modelos esquemáticos de sólido (retículo unidimensional con átomos representados por barras verticales para bien visualizarlos pudiendo ser monoatómico o diatómico). Panel izquierdo, parte superior: modelo de Einstein de osciladores armónicos independientes (en un cristal tridimensional de N átomos, cada átomo alberga tres osciladores pero una sola frecuencia caracteriza a todos ellos). Panel izquierdo inferior: modelo de Debye de osciladores acoplados “longitudinalmente”. Panel derecho: osciladores de Einstein y de Debye acoplados. En presencia de un electrón “libre”, de exceso, ese acoplamiento puede ser vía las vibraciones reticulares y (o sólo) a través de la interacción electrón-retículo.

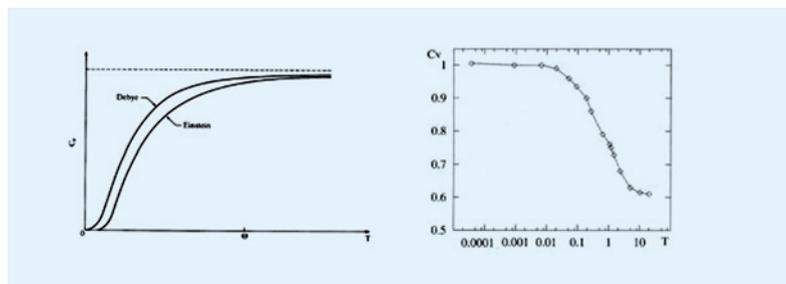


Fig. 8. Calor específico (reticular, a volumen/ longitud constante) versus temperatura. Panel izquierdo: Resultados "clásico" —horizontal punteada, DP— y cuánticos de Einstein y Debye (θ denota, respectivamente, θ_D o $\theta_E = \hbar\nu_E/k$). Panel derecho (adaptado de figura 7 de [29]): cálculo clásico, con interacciones de Morse, válido sólo a suficientemente alta temperatura yendo desde la región DP hacia la fusión (región genuinamente anarmónica).

se en la misma dirección (3N fonones). La longitud de onda mínima está fijada por la distancia (media) de equilibrio interatómico. De ahí que la diferencia esencial entre ambos modelos está en el espectro de frecuencias (3N sobre una dada y 3N sobre una banda de cero a ν_D , respectivamente). Así, para Debye el calor específico (reticular, de los iones) va como $(T/\theta_D)^d$ siendo $\theta_D = \hbar\nu_D/k$ la temperatura de Debye con k la constante de Boltzmann; d indica la dimensión que en volumen es $d = 3$. En la descripción de las vibraciones reticulares, la temperatura de Debye juega papel análogo al de la temperatura de Fermi en un gas de electrones libres en metales. Curiosamente θ_D puede ser muy alta como en el caso del diamante (ca. 2.10^3 K) que es un cristal cuántico ¡a temperatura ambiente! (ca. 300 K su calor específico/capacidad calorífica vale 6 mientras que a 10^3 K es 21.6 en unidades J/Kmol). Ambas expresiones del calor específico acaban al aumentar la temperatura sobre el valor "clásico" ($c_v = 3Nk$ en volumen, desde 1810 ley empírica —clásica— de Dulong y Petit –DP) como ilustra la figura 8 (panel izquierdo).

Los *fonones*, unidades independientes, no pueden intercambiar energía si el potencial interatómico —entre nudos— es armónico, por lo que no es posible su equipartición en el equilibrio termodinámico del sólido, en contra de un teorema mecano-estadístico fundamental. El cristal es "transparente", solo puede admitir una diferencia de temperatura y no un gradiente, por lo que el flujo calorífico a su través no tiene sentido. En cambio, la anarmonicidad puede permitir que los fonones, que ya no son unidades básicas del sistema dinámico no lineal, interactúen entre ellos haciendo posible la prevista equipartición de la energía, un gradiente de temperatura a lo largo del retículo y su correspondiente flujo calorífico, aunque hay retículos anarmónicos que también son transparentes al flujo calorífico no permitiendo establecer un gradiente de temperatura y sólo una diferencia. Por otro lado el potencial armónico produce constantes elásticas adiabáticas e isothermas iguales que, encima, no dependen de la presión o de la temperatura (coeficiente de alargamiento, módulo de elasticidad, coeficiente de elasticidad transversa o de Poisson). Aunque la aproximación armónica ha sido fundamental para el desarrollo de la física y tecnología del estado sólido [15], explorar las consecuencias de la anarmonicidad va abriendo un

nuevo panorama que va más allá de su necesidad para explicar las limitaciones de la linealidad. De ahí el interés por considerar oscilaciones de amplitud finita a las que no se puede llegar desde las armónicas por desarrollo en serie, a menos que se sume una serie infinita.

Por otra parte, clásicamente para un electrón "libre" el retículo cristalino es una secuencia de pozos Coulombianos de atracción "infinita" que si los apantallamos adecuadamente cabe describir con pseudo-potenciales finitos [29] (figura 9). Al disminuir la distancia interatómica (suponiendo compresión) el máximo del pseudopotencial entre ellos es substituido por un mínimo permitiendo al electrón no caer en ninguno de ambos pozos atómicos sino permanecer atrapado en el mínimo surgido entre ellos. Este proceso es análogo al que, sobre un electrón, ejerce una SAW proveniente de un piezopotencial avanzando sobre la superficie de un sólido [6].

Si en el retículo de la figura 7 se considera que los "muelles" son anarmónicos, con la fuerza del potencial de Morse se puede calcular el calor específico (figura 8, panel derecho). La novedad es que, tras la región DP de valor constante, en la región 0.1-1 de la temperatura adimensional (ca. 300 K para *verbigracia* una bio-molécula y otros polímeros) aparecen las ondas solitónicas acústicas, resultado corroborado con el cálculo del factor de estructura dinámica (doble transformada de Fourier de la correlación de fluctuaciones de densidad en dos puntos distintos del retículo; figura 10). Esa figura permite observar la emergencia de un solitón —compresión reticular de la figura 9— al acercarse a la temperatura "crítica" en la región de pendiente indicada por el calor específico. Así si se consideran temperaturas suficientemente altas, $T \gg \theta_D$, es aceptable tratar clásicamente el retículo cristalino aunque un electrón añadido y

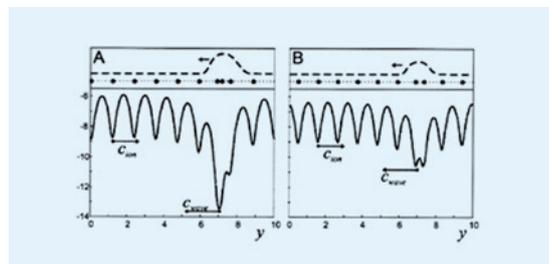


Fig. 9. Imagen clásica de un potencial viajero (polarización, línea inferior continua) con aparente mínimo absoluto (panel izquierdo, A) a lo largo de un retículo uni-dimensional con potencial interatómico de Morse (figura 6; hay que imaginar compresiones hasta la mitad de la distancia interatómica de equilibrio) ilustrando con las líneas superiores de trazos la compresión fuerte (A, tres átomos muy juntos) y la suave (B, dos átomos cercanos más de lo normal). La onda es solitónica y si consideramos el retículo en reposo puede moverse de izquierda a derecha o al revés (indicado por el vector c), pero si suponemos que el retículo se mueve hacia la derecha entonces la onda va en sentido opuesto, algo parecido a lo que ocurre con el macareo que en un río va a contracorriente. Compárese con la figura 3 de [6].

su interacción con la dinámica del retículo han de ser tratados cuánticamente.

Referencias

- [1] R. MARCUS, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964).
- [2] R. MARCUS, Electron transfer reactions in Chemistry: theory and experiments, en B. G. Malmström (compilador), *Nobel Lectures, Chemistry 1991-1995* (World Scientific, Singapur, 1997).
- [3] N. S. HUSH, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 155 (1961), *ibidem* 557.
- [4] J. P. LAUNAY y M. VERDAGUER, *Electrons in molecules* (Oxford U. Press, Oxford, 2014).
- [5] M. G. VELARDE y P. DÍAZ ESPINOSA, *REF* **27**, n. 3, 24 (2013).
- [6] M. G. VELARDE, *REF* **28**, n. 4, 3 (2014).
- [7] M. G. VELARDE, *REF* **29**, n. 3, 4 (2015).
- [8] W. P. SU, J. R. SCHRIEFFER y A. J. HEEGER, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698 (1979), *Phys. Rev. B* **22**, 2099 (1980).
- [9] A. J. HEEGER, S. KIVELSON, J. R. SCHRIEFFER y W. P. SU, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988).
- [10] L. D. LANDAU, *Phys. Z. Sowjet.* **3**, 664 (1933).
- [11] S. I. PEKAR, *Untersuchungen über die elektronentheorie* (Akademie Verlag, Berlin, 1954; dando referencia a sus trabajos anteriores, con y sin Landau).
- [12] H. FRÖHLICH, *Adv. Phys.* **3**, 325 (1954).
- [13] T. HOLSTEIN, *Ann. Phys. NY* **8**, 325 (1959) 325, *ibidem* 243 [reimpresión: *ibidem* **281**, 706-24 y 725-73 (2000), respectivamente].
- [14] M. I. KAGANOV e I. M. LIFSHTIZ, *Quasiparticles. Ideas and principles of solid state quantum physics* (Mir, Moscú, 1979).
- [15] C. KITTEL, *Introducción a la Física del estado sólido* (Reverté, Barcelona, 1987, 3.ª ed. española, traducción de la 6.ª americana).
- [16] G. H. WANNIER, *Elements of solid state theory* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1959).
- [17] D. EMIN, *Polarons* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2013).
- [18] M. G. VELARDE, *J. Comput. Appl. Maths.* **233**, 1432 (2010).
- [19] O. G. CANTÚ-ROS, L. CRUZEIRO, M. G. VELARDE y W. EBELING, *Eur. Phys. J. B* **80**, 545 (2011).
- [20] S. ROTH y H. BLEIER, *Adv. Phys.* **36**, 385 (1987).
- [21] K. DONOVAN y E. G. WILSON, *Phil. Mag. B* **44**, 9 (1981); *ibidem* 31.
- [22] K. DONOVAN, P. D. FREEMAN y E. G. WILSON, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18**, L275 (1985).
- [23] K. DONOVAN y E. G. WILSON, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 1659 (1990).
- [24] K. DONOVAN, J. W. P. ELKINS y E. G. WILSON, *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 2075 (1991).
- [25] E. G. WILSON, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **16**, 6739 (1983).
- [26] D. MOSES, M. SINCLAIR y A. J. HEEGER, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2710 (1987).
- [27] D. MOSES y A. J. HEEGER, *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 7395 (1989).
- [28] R. J. YOUNG y P. A. LOWELL, *Polymers* (CRC Press, N. Y.; 3.ª ed.).
- [29] A. P. CHETVERIKOV, W. EBELING y M. G. VELARDE, *Int. J. Bifurcation Chaos* **16**, 1613 (2006).
- [30] P. MORSE, *Phys. Rev.* **34**, 57 (1929).
- [31] J. C. SLATER, *Quantum theory of molecules and solids* (McGraw-Hill, N. Y., 1974; vol. 4).
- [32] M. G. VELARDE, A. P. CHETVERIKOV, W. EBELING, E. G. WILSON y K. DONOVAN, *Eur. Phys. Lett. EPL* **106**, 27004 (2014).
- [33] M. G. VELARDE, W. EBELING, D. HENNIG y C. NEISSNER, *Int. J. Bifurcation Chaos* **4**, 1035 (2006).
- [34] D. HENNIG, A. P. CHETVERIKOV, M. G. VELARDE y W. EBELING, *Phys. Rev. B* **73** (2006) 024306.
- [35] A. S. DAVYDOV, *Solitons in molecular systems* (Reidel, Dordrecht, 1991; 2.ª ed.).
- [36] P. L. CHRISTIANSEN y A. C. SCOTT (compiladores), *Davydov's soliton revisited. Self-trapping of vibrational energy in protein* (Plenum Press, N. Y., 1990).
- [37] T. DAUXOIS y M. PEYRARD, *Physics of solitons* (Cambridge U. Press, Cambridge, 2006).
- [38] D. HENNIG, A. P. CHETVERIKOV, M. G. VELARDE y W. EBELING, *Phys. Rev. E* **76**, 046602 (2007).
- [39] M. G. VELARDE, W. EBELING, A. P. CHETVERIKOV y D. HENNIG, *Int. J. Bifurcation Chaos* **18**, 521 (2008).
- [40] M. G. VELARDE, L. BRIZHIK, A. P. CHETVERIKOV, L. CRUZEIRO, W. EBELING y G. RÖPKE, *Int. J. Quantum Chem.* **112**, 551 (2012), *ibidem*, 2591.
- [41] L. BRIZHIK, A. P. CHETVERIKOV, W. EBELING, G. RÖPKE y M. G. VELARDE, *Phys. Rev. B* **85**, 245105 (2012).
- [42] M. TODA, *Theory of nonlinear lattices* (Springer, Berlin, 1989; 2.ª ed., dando referencia a sus trabajos anteriores).
- [43] A. P. CHETVERIKOV, W. EBELING, G. RÖPKE y M. G. VELARDE, *Eur. Phys. J. B* **87**, 153 (2014).
- [44] M. G. VELARDE y E. G. WILSON, Patente GB 1421866.3 solicitada (diciembre 9, 2014) en el Reino Unido..
- [45] R. LANDAUER, *IBM J. Res. Dev.* **5**, 183 (1961) [reimpresión: *ibidem* **44**, 261 (2000)].
- [46] J. VACARRO y S. BARNETT, *Proc. Roy. Soc. A* **467**, 1770 (2011).
- [47] L. CISNEROS-AKE, L. CRUZEIRO y M. G. VELARDE, *Física D* **306**, 82 (2015).
- [48] M. G. VELARDE, A. P. CHETVERIKOV, W. EBELING, S. DMITRIEV y V. D. LAKHNO, *Procs. Estonian Acad. Sci.* **64** (3S), 396 (2015)

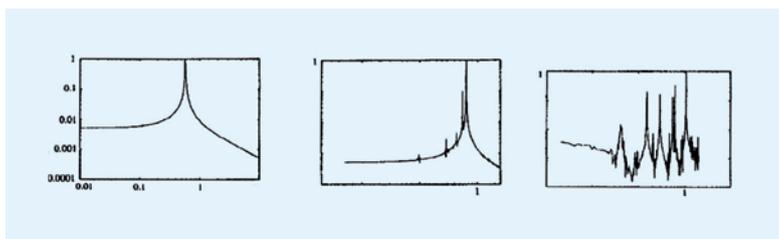


Fig. 10 Factor de estructura dinámica normalizado convenientemente (eje de ordenadas) versus frecuencia en abscisa (adimensionalizada de modo que su valor unidad corresponde a la velocidad —lineal— del sonido en el retículo). De izquierda a derecha: $T = 10^{-2}T_c$, $T = 10^{-1}T_c$ y $T = T_c$ con T_c definida, por convención, por su valor entre las temperaturas 0.1 y 1 del panel derecho de la figura 9, cuando emerge un pico supersónico (el último) sobre el complejo y abundante fondo fonónico. Conviene insistir en que un solitón es una excitación localizada del retículo cristalino que como muestra esa secuencia implica que se han excitado un gran número de “fonones”, por lo que las fluctuaciones cuánticas pueden ser despreciadas (adaptada de la figura 9 de [29]).

Manuel García Velarde
Instituto Pluridisciplinar
de la UCM

