



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO



Universidad Nacional de Cuyo

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

“Simulaciones de dinámica de solitones y polarones en polímeros conductores”

Tesina para obtener el grado de la Licenciatura en Ciencias Básicas con
Orientación en Física

Leandro Manuel Arancibia

Bajo la Dirección del
Dr. Alejandro Martín Lobos

Ciudad de Mendoza, Argentina
Febrero 2020

Índice general

Resumen	5
1. Introducción	8
1.1. Motivación	8
1.2. Antecedentes	8
1.3. Descripción o Planteamiento del Problema	10
1.4. Objetivos	11
1.5. Alcance	11
2. Marco Teórico	12
2.1. Descripción molecular del trans-poliacetileno	12
2.2. Hamiltoniano Su-Schrieffer-Heeger (SSH)	13
2.3. Profundización en el modelo	17
2.3.1. Fonones	17
2.3.2. Electrones	20
2.3.3. Interacción fonón-electrón	25
2.4. Algunas predicciones teóricas	27
3. Poliacetileno: caso estático	29
3.1. Deducción de la ecuación autoconsistente	29
3.2. Resultados de la situación estática	31
3.2.1. Poliacetileno neutro	32
3.2.2. Poliacetileno Cargado, N impar	37
3.2.3. Poliacetileno Cargado, N par	39
4. Poliacetileno: caso dinámico	42
4.1. Incorporación de un campo eléctrico	42
4.2. Cálculo de la energía en el tiempo	45
4.3. Metodología	46
4.4. Resultados de la dinámica	48
4.4.1. Solitón cargado $q = -e$, en un campo eléctrico constante	48

4.4.2.	Análisis ampliado del solitón	56
4.4.3.	Ruptura del solitón	61
4.4.4.	Simulación de polarones y pares de solitones.	61
4.4.5.	Solitón en un campo sinusoidal	68
5.	Conclusiones y perspectivas	72
6.	Apéndice	74
6.1.	Variación del paso temporal Δt	74
6.2.	Método de Euler	76
6.3.	Método de Crank-Nicolson	76
6.4.	Conservación de la carga	77

Índice de figuras

2.1. Orbitales del trans-poliacetileno	13
2.2. Esquema molecular de poliacetileno dimerizado.	13
2.3. Esquema del hamiltoniano Su-Schrieffer-Heeger	15
2.4. Cadena unidimensional de masas y resortes.	17
2.5. Relación de dispersión de fonones para una cadena mono-atómica en 1D	19
2.6. Dispersión de fonones en la cadena dimerizada 1D	20
2.7. Relación de dispersión, <i>tight-binding</i> , de la banda π unidimensional.	23
2.8. Relación de dispersión, <i>tight-binding</i> , de las bandas π, π^* dimerizada	23
2.9. Estructura de bandas en trans-CH _n	24
2.10. Interacción fonón-electrón en las bandas de dispersión.	26
2.11. Vértice de interacción de un fonón con momento q y un electrón con momento k	27
2.12. Estados fundamentales, cadena 1D dimerizada.	28
2.13. Fases del trans-poliacetileno	28
3.1. Diagrama de flujo de la ecuación autoconsistente.	32
3.2. Poliacetileno neutro con número par de celdas y electrones, $N = N_e$	34
3.3. Poliacetileno neutro, $N = 99, N_e = 99$	36
3.4. Poliacetileno cargado con $N = 99, N_e = 100$	38
3.5. Poliacetileno cargado, N par.	40
3.6. Poliacetileno cargado, N par, distintos N_e	41
4.1. Comparación de los diferentes potenciales vectores $A(t)$	49
4.2. Energía total para diferentes funciones del potencial vector.	50
4.3. Energía iónica y electrónica para el potencial vector $A \propto \tanh(t)$	51
4.4. La variable \bar{y}_n disminuye después de la aplicación de un campo eléctrico.	52
4.5. Centro de masa del solitón para diferentes funciones del potencial vector.	53
4.6. Velocidad de centro de masa del exceso de carga del solitón, distintos $A(t)$	54
4.7. Solitón para la variable $\bar{\rho}_n, A \propto \tanh(t/\tau)$	55
4.8. Comparación de un potencial con una aplicación suave y otra con encendido abrupta.	56
4.9. Comparación de la energía total para distintas intensidades de campo eléctrico.	57
4.10. Comparación de la energía eléctrica para distintas intensidades de campo eléctrico.	58

4.11. Comparación del seguimiento del centro de masa para el solitón para diferentes campos eléctricos.	59
4.12. Mapa de color para la variable $\bar{\rho}$ de un solitón con variación de parámetros.	60
4.13. Ruptura de un solitón.	61
4.14. Polarón $N = 100, N_e = 101, E = 0.01E_0, t_c \omega_Q = 10, \Delta t \omega_Q = 0.0025$	62
4.15. Mapa de color para la variable $\bar{\rho}$ para el polarón.	64
4.16. Energía electrónica para un polarón, $N = 100, N_e = 101$	65
4.17. Polarón inestable $N = 400, N_e = 401$ mapa de color de $\bar{\rho}_n$ con variación de parámetros.	66
4.18. Polarón estable $N = 400, N_e = 402$ mapa de color de $\bar{\rho}_n, E = 0.01E_0, t_c \omega_Q = 10$	67
4.19. Polarón estable $N = 400, N_e = 402$, energías.	68
4.20. Energía total de un solitón en un campo sinusoidal.	69
4.21. Mapa de color para $\bar{\rho}$ en un campo eléctrico sinusoidal.	70
4.22. Centro de masa de un solitón en un campo eléctrico oscilante.	70
4.23. Exceso de carga del solitón oscilando en el tiempo con $A(t) = -cEt_s \text{sen}(\Omega t)$	71
6.1. Comparación de simulaciones con distinto Δt , para x_c	75
6.2. Comparación de simulaciones con distinto Δt , para la energía total.	75
6.3. Comparación de la integración de Euler contra la de Verlet.	76
6.4. Comparación entre el método de Crank-Nicolson y el utilizado en la tesina para la energía total.	77
6.5. Conservación de la carga para las simulaciones-	78

Resumen

Los polímeros son macro-moléculas orgánicas principalmente compuestas por átomos de hidrógeno y carbono. Ejemplos naturales de éstos son el ADN, la piel, huesos, la madera. A principios de siglo XX, hubo un punto de inflexión en la industria moderna dada por la capacidad de sintetizar polímeros artificiales a partir de derivados del petróleo, esto condujo a la aparición del nailon por citar un ejemplo de relevancia. Pocos años después comienza la fabricación de plásticos y otros derivados, posteriormente toda una revolución en el diseño y macro-producción de estos polímeros emerge y se sostiene durante todo el siglo XX hasta la actualidad. Este tipo de polímeros no eran importantes desde el punto de vista electrónico, ya que todos son aislantes eléctricos. Sin embargo, en la década del '70 surge la posibilidad de dopar algunos de estos polímeros y llevarlos en un espectro completo de aislantes, semiconductores y conductores. Esta nueva generación de polímeros conductores como el poliacetileno, la polianilina, el polipirrol, entre otros, marco una novedosa línea de investigación en la frontera de la física y la química que se mantiene vigente, con actividad creciente hasta nuestros días.

Grandes interrogantes han comenzado a responderse y otros nuevos han emergido desde entonces, ¿cuál es la importancia relativa en el acoplamiento electrón electrón y electrón-red en estos dispositivos? ¿Qué procesos están implicados en el transporte de carga que permiten la conductividad eléctrica? ¿Existen teorías efectivas capaces de describir satisfactoriamente el comportamiento de estos materiales?. Estas preguntas son ejemplos de la preeminencia del estudio de estos sistemas tanto para cuestiones teóricas como aplicadas. Por otro lado, se han realizado grandes avances tecnológicos a causa de estos materiales, tales como diodos emisores de luz orgánicos (en inglés OLEDs, Organic Light-Emitting Diodes) utilizados en pantallas táctiles flexibles, celdas fotovoltaicas orgánicas (en inglés OPVs, organic photo-voltaics), transistores de efecto de campo orgánicos (en inglés OFETs, organic field-effect transistors), entre otros.

En la actualidad, el estado del arte indica que uno de los fenómenos vinculados con el transporte de carga en semiconductores orgánicos son las cuasi-partículas denominadas *solitones*. En física, muchas excitaciones colectivas de sólidos, líquidos y gases son descritas por ecuaciones lineales donde se aplica el principio de superposición. Estas ecuaciones explican una gran variedad de fenómenos estudiados en ciencia cuando la respuesta de un sistema frente a una fuerza externa es lineal. Un ejemplo de esto son las ondas de sonido, una onda viajera se caracteriza por una velocidad, una frecuencia y una longitud de onda característica. La combinación lineal de ondas elementales cada una con sus atributos que la caracterizan explican muchos fenómenos de vibraciones colectivas de átomos

y moléculas. Sin embargo, existe otra gran variedad de fenómenos donde esta descripción lineal no alcanza y emergen tipos de excitaciones no lineales descriptos por ecuaciones más complejas. Este es el caso del solitón. Un solitón en el agua puede observarse cuando una ola con una cierta velocidad viaja sin perder la forma y permanece estable por un cierto periodo de tiempo hasta que los fenómenos de disipación la desestabilizan. En polímeros conductores los solitones se manifiestan cuando una acumulación de carga electrónica negativa es puesta en movimiento por la actuación de un campo eléctrico. A medida que esta acumulación se mueve atrae a los iones positivos de los núcleos (con mayor movilidad que dispositivos inorgánicos) dando lugar a una acumulación de carga positiva cerca de la negativa. Esta estructura se retro-alimenta en sí misma y comienza a viajar como un todo a través del sólido. La aparición y estabilidad de estas cuasi-partículas depende de fenómenos muy complejos como son los distintos tipos de enlaces en los polímeros (π y σ , por ejemplo), los acoplamientos entre el electrón y la red, entre electrones, etcétera.

Los objetivos de esta tesina fueron: describir una molécula de poliacetileno mediante un modelo matemático mínimo que permita representar los grados de libertad más relevantes de este polímero conductor; analizar la geometría, la distribución de carga y el espectro de energía de solitones y polarones en el estado fundamental; estudiar estas excitaciones bajo la acción de diferentes perfiles de campo eléctrico. Además en la busca de estos objetivos buscamos responder preguntas fundamentales como ¿están los solitones y polarones vinculados con el transporte de carga en el poliacetileno? ¿cuál es la estabilidad de este tipo de excitaciones y de qué dependen en el sistema en estudio?

Para poder abordar los objetivos propuestos hemos utilizado el hamiltoniano Su-Schrieffer-Heeger para el estudio de la configuración trans de poliacetileno, trans- CH_n . Este hamiltoniano está construido bajo la *aproximación tight binding* para los electrones y un tratamiento clásico para los iones de la molécula, donde se supone un polímero en una dimensión, sin desorden ni impurezas, al cero absoluto de temperatura. En base al mismo, es posible encontrar las ecuaciones que describen el estado fundamental de solitones y polarones para el caso estático. Así como también, deducir las ecuaciones de movimiento frente a la aplicación de distintos perfiles de campo eléctrico. Recurrimos al cálculo numérico computacional para obtener los resultados.

Para sistemas estáticos, encontramos que el trans-poliacetileno se dimeriza en su estado fundamental para una configuraciónes neutras cercanas $N = 100$ grupos de carbono e hidrógeno (CH) con condiciones periódicas de contorno, esto está corroborado por la *inestabilidad de Peierls*. Cuando cargamos estas configuraciones con un hueco o un electrón, emergen solitones y polarones que cambian la fase de dimerización mediante *paredes de dominio*, esto también está corroborado por el estado del arte. Reportamos la geometría y densidad de estados para distintos tipos de carga neta en el sistema $N - N_e = 1, 2, 3$ (donde N_e es la cantidad de electrones) con diferentes configuraciones de espines \uparrow y \downarrow , estas configuraciones no las hemos encontrado en la bibliografía y las suponemos novedosas.

Cuando incorporamos un campo eléctrico y simulamos la dinámica, encontramos que un solitón en un sistema de $N = 99, N_e = 100$ es estable bajo ciertas condiciones de campo y tiempo de exposición, se acelera cuando el campo actúa y comienza a frenarse cuando deja de actuar. Esto fue reportado en los '90 por Ono y Terai, parece estar asociado con la interacción con el baño de fonones. Por otro lado

el solitón pierde estabilidad para ciertos valores de campo eléctrico y tiempos exposición al mismo.

En cuanto a resultados genuinos, encontramos que un polarón con $N = 100, Ne = 101$ es menos estable que el solitón anterior, para las mismas condiciones de campo eléctrico y tiempo de exposición. Damos una discusión respecto a violaciones locales de conservación de la energía, luego de que el campo deja de actuar. Exponemos además la estabilidad de polarones en sistemas de $N = 400, Ne = 401, 402$, encontramos que el polarón de $N = 400, Ne = 402$ es más estable que el de $N = 400, Ne = 401$

Finalmente encontramos la estabilidad de un solitón para $N = 99, Ne = 100$ en campo sinusoidal, tampoco hemos encontrado un antecedente similar en las publicaciones especializadas. Esto puede ser relevante para el diseño de dispositivos vinculados a corrientes alternas, tradicionalmente estos dispositivos son fabricados para trabajar con corrientes continuas.

Como perspectivas a futuro pretendemos profundizar en el estudio de estos resultados expuestos en el trabajo, así como proponer otros modelos de hamiltonianos inspirados en este para otros polímeros conductores.

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo expondremos los motivos que impulsan esta tesina y mencionaremos algunos de los principales interrogantes actuales en el área. Daremos una síntesis del estado del arte de los polímeros conductores. Finalmente, plantearemos nuestro problema concreto a abordar junto con los principales objetivos y el impacto que esperamos.

1.1. Motivación

Los polímeros conductores han despertado el interés de la comunidad científica desde su descubrimiento en la década de 1970 hasta la actualidad. Numerosos dispositivos electrónicos han sido desarrollados a partir de sus síntesis, como por ejemplo diodos de emisión de luz orgánicos (OLED's, *Organic Light-Emitting Diode*[4]), transistores de efecto de campo orgánicos (OFET's, *Organic Field-Effect Transistor*[12]) y celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV's, *Organic Photovoltaics*[14]).

Profundizar en la comprensión del funcionamiento de los polímeros conductores impactará evidentemente en su desarrollo tecnológico e industrial. Pero más allá de esto, las teorías involucradas en su estudio tienen una proyección más amplia dentro de la física de la materia condensada. Esto es, comprender de una manera fundamental la naturaleza de estos dispositivos y la proyección de conceptos y teorías desarrolladas en su entendimiento a otros sistemas o campos de la ciencia.

Algunos de los principales interrogantes en el área son: ¿qué fenómenos están involucrados en el transporte de carga en estos materiales? ¿bajo qué circunstancias puede un polímero pasar de ser un material aislante a semiconductor o conductor? ¿qué teorías efectivas pueden describir satisfactoriamente estos sistemas? ¿cuál es la importancia relativa de la interacción electrón-electrón y red-electrón en estos sistemas? A la fecha la mayoría de estas preguntas están satisfechas parcialmente o insatisfechas.

1.2. Antecedentes

Los polímeros se encuentran en la naturaleza de múltiples formas, por ejemplo en nuestros huesos, la piel, el ADN, la madera, etcétera. Pero no es hasta el siglo XX que se consiguen derivar a partir

de petróleo, una amplia gama de polímeros artificiales para fines industriales, tales como el nailon, polietileno, plásticos, etcétera. Desde el punto de vista de la conducción eléctrica estos materiales no habían sido relevantes por considerarse aislantes. Hasta que en la década 1970 Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa y Alan Heeger, junto con sus estudiantes consiguen sintetizar diferentes polímeros en un rango completo de aislantes, semiconductores y conductores. Debido a este hallazgo los primeros tres consiguieron el premio Nobel en Química en el año 2000[10]. A partir de entonces, grandes líneas de investigación se abrieron en la frontera de la química y la física.

Los semiconductores orgánicos tales como OLED's, OFET's, OPV's presentan ventajas comparativas con respecto a los tradicionales (por ejemplo, germanio, selenio, galio, arsénico, etcétera) en cuanto a los costos e impacto ambiental en el proceso de fabricación. Uno de los desafíos más interesantes actualmente es poder disminuir la brecha entre factor de conversión de potencia de ambos tipos de semiconductores. Grandes avances se han realizado en este sentido para celdas fotovoltaicas orgánicas que mejoraron este factor de un 7% a un 14% en comparación con las mejores celdas solares inorgánicas donde este factor es de 25% para las de silicio (Si) y 29% para las de arseniuro de galio (GaAs)[32], por citar algunos ejemplos.

La optimización de estos dispositivos ha dependido y seguirá dependiendo en gran parte del aporte de los enfoques teóricos que tratan con estos sistemas. Si bien éstos no han sido definitivos, la comunidad científica se encuentra actualmente elaborando sostenidos esfuerzos para mejorarlos. Una de las principales dificultades de las descripciones actuales es la complejidad de estos sistemas. Los sistemas complejos y de muchas partículas, son recurrentes en la física de la materia condensada y en la mayoría de los campos de la ciencia en general. Para ilustrar esta característica utilizaremos el poliacetileno, sistema estudiado en esta tesis. El poliacetileno y otros polímeros de estructura lineal se pueden describir mediante celdas unitarias repetidas a lo largo de una dirección espacial. Esto permite el uso de modelos cuánticos efectivamente unidimensionales. En particular, el poliacetileno se puede idealizar como una celda unitaria compuesta por dos átomos de carbono unidos por enlaces σ , a su vez estos átomos están unidos cada uno a un átomo de hidrógeno. Esta celda unitaria de cuatro átomos, se repite en una dirección infinitamente. Si bien esta descripción parece simple, desde el punto de vista físico este sistema cuenta con numerosos grados de libertad. Por un lado hay que considerar los enlaces σ , además el carbono deja electrones π desapareados en sus orbitales, generando dos bandas (que llamaremos π y π^*). Luego debemos considerar las vibraciones de los átomos, interacciones entre electrones, entre electrones y la red, fluctuaciones, y fenómenos no lineales recurrentes en sistemas unidimensionales. Todos estos grados de libertad con los cálculos que ello conlleva sólo para este modelo simplificado. Volviendo al problema general de polímeros con múltiples tipos de átomos y en tres dimensiones, la complejidad se manifiesta extensa.

En general, podemos identificar dos perspectivas teóricas para enfrentar esta complejidad. Ambas han alcanzado éxitos notables en física y en química presentando, por supuesto, limitaciones. Una es la llamada de primeros principios o *ab initio*, en la que se consideran las interacciones atómicas del sistema lo cual hace al estudio en mayor correspondencia con la realidad (enfoque realista). En esta perspectiva nos encontramos por ejemplo con la Teoría de la Funcional de la Densidad conocida

en la jerga físico-química como DFT (*Density-Functional Theory*). A pesar del éxito alcanzado por el realismo de este análisis, una de sus principales limitaciones es el costo computacional, el cual incrementa proporcional a N^3 donde N es el número de átomos. Así, sólo se consiguen simular polímeros relativamente pequeños de alrededor de 5000 átomos. Otra limitación es que DFT al tratarse de una teoría de campo medio introduce resultados espurios de su interacción coulombiana [31], además describe estados fundamentales, y no los excitados de gran importancia en física. Por otro lado, la otra perspectiva, es la de los modelos idealizados de hamiltonianos, en los cuales se implementan sólo los aspectos más relevantes del problema y consiguen describir satisfactoriamente los fenómenos físicos experimentales, por ejemplo propiedades de transporte de carga, propiedades termodinámicas, etcétera. Estos modelos, si bien pierden realismo, producen conceptualizaciones físicas efectivas profundizando la comprensión de los fenómenos implicados. Entre éstos nos encontramos con el modelo Fröhlich[8], el hamiltoniano Su-Schrieffer-Heeger (SSH)[11], entre otros. Recientemente se han realizado esfuerzos por compatibilizar estas dos perspectivas en una superadora, que combine una descripción realista del sistema físico en particular, con capacidad de introspección y extrapolación a muchas partículas[26, 25].

Desde un punto de vista descriptivo, el transporte de carga en polímeros conductores es tradicionalmente atribuidos a solitones, polarones y bipolarones [11]. Un solitón es una cuasi-partícula efectiva que emerge en algunos sistemas sólidos, como los polímeros conductores, por la interacción entre un electrón y la red. Más explícitamente, cuando un electrón viaja en un sólido debido a un campo eléctrico su carga negativa ejerce una fuerza atractiva en los núcleos positivos de los átomos. Estos intentan alcanzar al electrón desplazándose de sus posiciones de equilibrio y generando una acumulación de carga positiva que acompaña al electrón. En otras palabras es una vibración en la red, un fonón, retro-alimentado por un electrón y esta estructura autoconsistente fonón-electrón es el solitón. Estas cuasi-partículas efectivas presentan la particularidad de que pueden tener carga, pero no espín o viceversa, dependiendo de su configuración. Además un solitón puede acoplarse a un antisolitón viajando juntos en la red conformando un polarón. También bipolarones pueden ser creados.

1.3. Descripción o Planteamiento del Problema

En el presente trabajo tendremos como sistema de estudio el trans-poliacetileno, uno de los primeros polímeros que se sintetizó y uno de los mejor entendidos. De los enfoques antes mencionados para estudiar polímeros, utilizaremos el basado en modelos matemáticos idealizados para construir hamiltonianos. En particular, emplearemos el hamiltoniano SSH, que ha permitido éxitos destacados para este sistema.

El poliacetileno considerado como una cadena unidimensional, es una plataforma ideal para estudiar excitaciones topológicas no lineales de tipo solitón y polarón. El modelo SSH nos permitirá encontrar la estructura de bandas, el análisis energético, vibracional y electrónico del sistema. Además podremos introducir un campo eléctrico para calcular la evolución temporal del polímero, en particular el movimiento de solitones y polarones. Finalmente incorporando diferentes tipos de campo eléctrico

haremos estimaciones frente a corrientes (de solitones o polarones) continuas o alternas generadas en el sólido.

1.4. Objetivos

- Describir teóricamente una molécula de poliacetileno mediante un modelo mínimo que represente los grados de libertad microscópicos más relevantes del problema.
- Analizar el espectro de energía, la estructura de red y la formación de solitones y polarones en el poliacetileno.
- Inferir respuestas características del polímero al incorporar diferentes tipos de campos eléctricos.
- Estudiar la estabilidad de solitones y polarones en situaciones dinámicas.

1.5. Alcance

En la búsqueda de estos objetivos pretendemos aprehender estas herramientas a fin de poder extender, en el futuro cercano, el hamiltoniano SSH a otros polímeros. Desarrollar nuevos modelos inspirados en éste. Contrastar es tipo de análisis con otros de tipo experimental o de DFT. Así mismo, aspiramos a complementar los demás enfoques, como también a generar nuevo conocimiento en el área.

Capítulo 2

Marco Teórico

En este capítulo analizamos el hamiltoniano SSH para el poliacetileno, mencionamos las principales hipótesis bajo las cuales se construye, lo explicamos detalladamente y sentamos las bases para comprender el caso estático y dinámico de nuestro sistema.

2.1. Descripción molecular del trans-poliacetileno

El trans-poliacetileno, $\text{trans}-(\text{CH})_n$, fue el primer polímero orgánico sintetizado, altamente conductor a temperatura ambiente. Su estructura química es una cadena de átomos de carbono (C) y de hidrógeno (H). Para comprender mejor esta cadena comencemos con los átomos de carbono. Éstos tienen 6 electrones cuya estructura electrónica basal de los orbitales es $1s^2 2s^2 2p^2$. En el $\text{trans}-(\text{CH})_n$ esta estructura del carbono combina orbitales s con p conformando una hibridación sp^2p_z , ver Fig.2.1, con lo cual cada átomo de C tiene dos vecinos de C y uno de H, dejando un electrón π desapareado en el orbital p_z perpendicular al plano sp^2 . A todo fin práctico, la cadena del plano xy en Fig. 2.1 puede ser considerada en sólo una dimensión (por ejemplo, a lo largo del eje x). Teóricamente si la longitud de enlaces de carbono es la igual en toda la red, debería existir, según las predicciones de los modelos cuánticos, una fase metálica debido a la deslocalización de los electrones en los orbitales π . Sin embargo, los experimentos muestran[10] que en el trans-poliacetileno real la estructura está dimerizada en enlaces largos (-) y cortos (=) de manera que la nueva unidad repetitiva, denominada celda, está constituida por dos átomos de carbono (-CH=CH) como en el recuadro de la Fig.2.2. Esta distorsión fue explicada por R. Peierls[22] en el siglo pasado, es la denominada *inestabilidad de Peierls* donde un metal en una dimensión se dimeriza debido al acoplamiento con las distorsiones de la red. Desde el punto de vista de la conductividad eléctrica esto hace que el $\text{trans}-(\text{CH})_n$ sea un semiconductor y no un metal. Por otra parte, esta reestructuración de la geometría genera que la banda π , implicada en la conducción eléctrica en este y otros polímeros, se divida en dos bandas una π y otra π^* (pi conjugada).

Como mencionamos, el trans-poliacetileno puede ser considerado como una red cristalina en una dimensión. Esto es, una celda unitaria (grupos CH en nuestro caso) que se repite a una misma distancia, denominada *parámetro de red a*. En física del sólido, las vibraciones de los cristales son estudiadas en términos de cuasi-partículas mecano-cuánticas llamadas fonones. Técnicamente un fonón es un

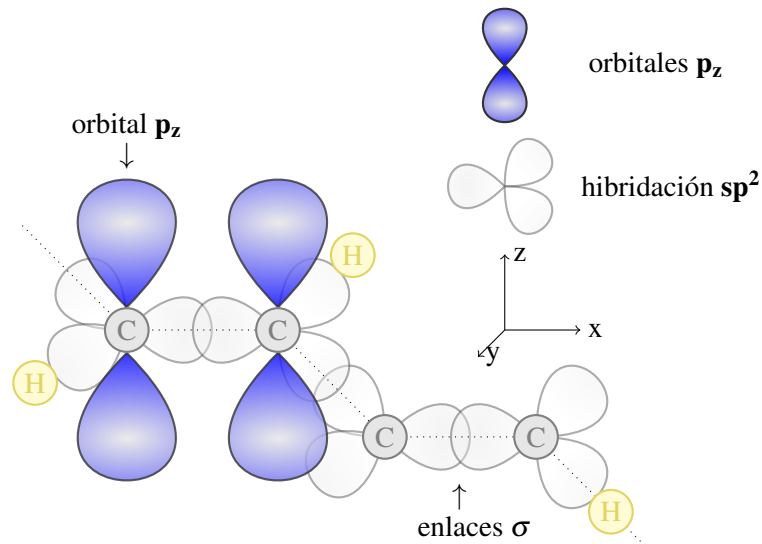


Figura 2.1: Esquema de la estructura electrónica del trans-CH_n . En el plano xy cada átomo de carbono (C) está enlazado con dos de carbono y uno de hidrógeno(H), mediante enlaces σ de la hibridación sp^2 . Los orbitales p_z están perpendiculares al plano xy en el eje z .

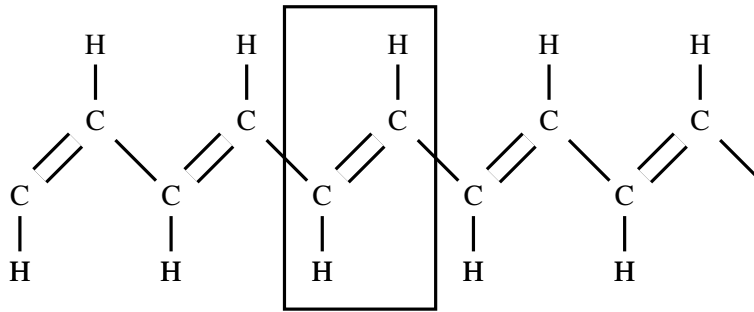


Figura 2.2: Esquema molecular de poliacetileno dimerizado. Los enlaces cortos(=) y largos (-) surgen de la inestabilidad de Peierls. El recuadro es una celda unitaria de la red.

cuanto discreto de vibración[24], y tiene implicaciones profundas desde el punto de vista cuántico. En esta tesina llamamos fonones a las vibraciones clásicas de la red. Por otro lado, podemos tratar los electrones π del poliacetileno desde el punto de vista cuántico como funciones de onda dentro del denominada aproximación de *tight binding*. Con los conceptos de este enfoque y el de las oscilaciones mecánicas de los grupos CH trabajaremos en este trabajo. En las secciones siguientes profundizaremos en cada uno de ellos.

2.2. Hamiltoniano Su-Schrieffer-Heeger (SSH)

Como expusimos, nuestro problema presenta múltiples grados de libertad, electrones de bandas π , σ , vibraciones de red, etcétera. Sin embargo, considerando algunas hipótesis idealizadas es posi-

ble construir un modelo efectivo simple que pueda mejorar el entendimiento del polímero y obtener resultados compatibles con los experimentos y otras teorías. En principio, vamos a contemplar sólo el estado fundamental del problema. Esto es, suponer el cero absoluto de temperatura, sin fluctuaciones, ni intercambio de calor. Sin pérdida de generalidad, suponemos la cadena perfectamente recta en una red periódica, ordenada y sin impurezas. Es evidente que en un polímero real hay intercambio de calor con fuentes térmicas a temperatura finita, el desorden e imperfecciones estructurales son inevitables, etcétera. Sin embargo, todas estas suposiciones quedan justificadas por las predicciones del modelo, que captura la física fundamental del problema con ingredientes mínimos, y su corroboración empírica, así como permitirnos el desarrollo de la intuición física en cuanto a qué es lo que sucede en estos materiales cualitativamente.

La propuesta del hamiltoniano SSH se enmarca dentro de el enfoque *tight binding* (TB), la cual ha demostrado notables éxitos para indagar en los aspectos electrónicos de los sólidos. Esencialmente, la aproximación *tight binding* (“ligadura fuerte” en inglés) es un modelo para la descripción de electrones en un sólido, que generalmente se aplica cuando los electrones se encuentran fuertemente ligados a los núcleos de los átomos aislados originales. A modo de introducción mencionaremos ahora sólo los aspectos generales de este enfoque dejando los detalles para la sección 2.3. La perspectiva TB comienza con la aproximación de Born-Oppenheimer[1] la cual supone que los núcleos de la red se mueven muy lento respecto de los electrones. Esto está justificado por la diferencia de masa entre los núcleos de los átomos, masa m_n , y la de los electrones m_e , lo que equivale a una diferencia de frecuencias de $\omega_n/\omega_e = \sqrt{m_n/m_e} \approx 100$. Esta gran diferencia de masa permite una gran separación de escalas de tiempo de estos grados de libertad, generando dinámicas “lentas” para los núcleos y “rápidas” para los electrones. Por lo tanto, los núcleos se pueden suponer fijos en su posición instantánea. La aproximación permite reducir la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para los electrones a la expresión:

$$H_{el}|\Psi\rangle_{el} = E_{el}|\Psi\rangle_{el}, \quad (2.1)$$

donde la posición instantánea de los núcleos se considera sólo paramétricamente en los autovalores E_{el} y los autoestados $|\Psi\rangle_{el}$. La aproximación TB, permite encontrar la solución a la Ec.2.1 como combinación lineal de los orbitales atómicos (LCAO *linear combination atomic orbitals*), matemáticamente:

$$|\Psi\rangle_{el} = \sum_n \psi_n |n\rangle, \quad (2.2)$$

donde n es el índice espacial de los orbitales atómicos relacionado con la posición de la celda CH_n . $|n\rangle$ representa el estado del orbital n y ψ_n es un número complejo. Además se supone la ortogonalidad de los orbitales $\langle n|m\rangle = \delta_{n,m}$ ¹. La Ec. (2.2) es genérica, en nuestro contexto los orbitales son los p_z responsables de la conducción eléctrica. Esto junto con la relación de ortogonalidad permite pensar a los kets $|n\rangle$ como la base de nuestro problema electrónico. Es decir, si definimos las posiciones de las celdas, CH_n , con el vector $R_n = na$, donde a es el parámetro de red, entonces cuando proyectamos en

¹Aquí $\delta_{n,m}$ es la delta de Kronecker y vale 1 si $n = m$ o 0 si $n \neq m$.

el espacio real de una dimensión,

$$\langle x|n\rangle = \psi_{2p_z}(x - R_n) \quad (2.3)$$

Con estas consideraciones, es posible reescribir el hamiltoniano de la Ec. (2.1) en términos de los potenciales electrónicos. Una vez hecho esto, se calcula la integral de transferencia t (o término de *hopping*). Éste parámetro está vinculado a la capacidad un electrón de cambiar desde la posición (o “saltar”) de su núcleo a la de su vecino.

En este punto, estamos en condiciones de presentar el hamiltoniano SSH utilizado en esta tesina, propuesto por Su-Schrieffer-Heeger[27]:

$$H_{SSH} = - \sum_{n=1,s}^N [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] \times (c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s} + c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s}) + \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_{n=1}^N \dot{u}_n^2, \quad (2.4)$$

la sumatoria es doble y corre en las celdas $n = 1, \dots, N$ donde N es la cantidad total de celdas, y $s = \uparrow, \downarrow$ el tipo de espín. t_0 es la integral de transferencia del electrón π a los vecinos CH más cercanos de su posición de equilibrio R_n , α es la fuerza de interacción entre la red y el electrón π o interacción electrón-fonón, u_n el desplazamiento de la celda (CH) $_n$ con respecto a su posición de equilibrio en la cadena y $c_{n,s}^\dagger$, $c_{n,s}$ son respectivamente el operador creación y destrucción (segunda cuantificación [3]) del electrón π en la celda n con espín s (\uparrow/\downarrow *up/down*). No vamos a considerar variaciones de espín. K es la contante de fuerza efectiva, que físicamente representa la aproximación armónica del potencial internuclear, M es la masa del grupo (CH) $_n$ y \dot{u}_n es la derivada temporal de u_n , es decir la velocidad del grupo (CH) $_n$. En la Fig. 2.3, mostramos un esquema del modelo, los círculos con línea de trazo representan las posiciones de equilibrio de las celdas CH. Los círculos llenos, las posiciones desplazadas de equilibrio.

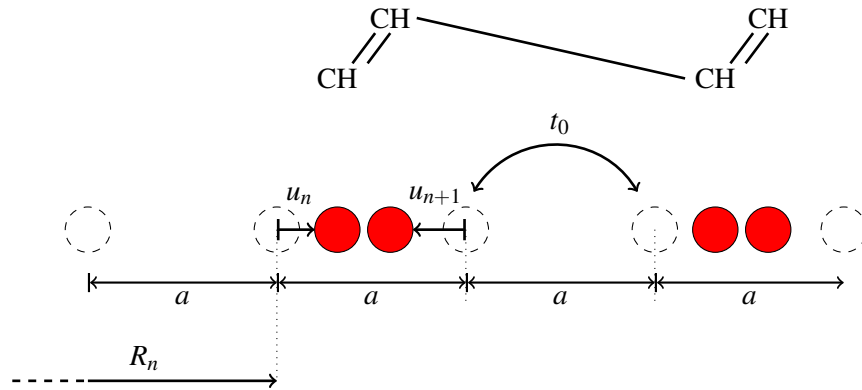


Figura 2.3: Esquema del hamiltoniano Su-Schrieffer-Heeger. Los círculos llenos son las posiciones de los grupos CH desplazadas del equilibrio, matemáticamente u_n . Los círculos con línea de trazo las posiciones de equilibrio, R_n . t_0 está vinculado con la probabilidad de que un electrón π “salte” de un sitio a otro. Arriba dibujamos una molécula de trans-poliacetileno para mejorar la comprensión del esquema. Los enlaces largos los representamos con una línea simple \ y los cortos con dos líneas //.

A fin de comprender mejor este modelo descompondremos el hamiltoniano en tres partes $H_{SSH} = H_\pi + H_{\pi-red} + H_{red}$, respectivamente contemplando, el electrón π , la interacción electrón π -red (o electrón

π -fonón), y las vibraciones de la red. A continuación escribimos explícitamente cada uno de estos términos para explicarlos mejor.

$$H_{\pi} = -t_0 \sum_{n=1,s}^N (c_{n,s}^{\dagger} c_{n+1,s} + c_{n+1,s}^{\dagger} c_{n,s}), \quad (2.5)$$

En la Ec. (2.5), t_0 es el primer término de la expansión en series de Taylor alrededor $u_{n+1} - u_n$ de la integral de transferencia generalizada $t_{n,n+1}$ del problema *tight binding*. Matemáticamente,

$$\begin{aligned} t_{n,n+1} &= \int dx \psi_{2p_z}^*(R_n + u_n) \hat{H} \psi_{2p_z}(R_{n+1} + u_{n+1}) \\ &\approx t_0 + \alpha(u_{n+1} - u_n) + \dots, \end{aligned} \quad (2.6)$$

en Ec. 2.6 $\int dx$ representa la integral sobre la dimensión del sólido, $\psi_{2p_z}(R_n + u_n)$ son las auto-funciones del electrón π en la posición instantánea del n -ésimo ion CH_n $R_n + u_n$, \hat{H} es el hamiltoniano electrónico que contempla los potenciales coulombianos con la periodicidad de la red. El término α es el mismo que en la Ec. (2.4) y nos referiremos a él cuando explicitemos $H_{\pi-red}$. Volviendo a la Ec. (2.5), el operador $c_{n,s}^{\dagger}$ ($c_{n,s}$) de creación (destrucción) actúa sobre un autoestado creando (destruyendo) un electrón en el sitio n con espín s . Estos operadores se denominan fermiónicos, actúan sobre el *espacio de Fock* y cumplen las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned} \{c_{n,s}^{\dagger}, c_{n',s'}^{\dagger}\} &= 0 & \{c_{n,s}, c_{n',s'}\} &= 0 & \{c_{n,s}, c_{n',s'}^{\dagger}\} &= \delta_{n,s;n',s'} \\ (c_{n,s}^{\dagger})^2 &= 0 & (c_{n,s})^2 &= 0, \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde $\{ \}$ es la relación de anti-conmutación, si A, B son operadores $\{A, B\} = AB + BA$. Con las propiedades de la Ec. (2.7) se pueden deducir las siguientes relaciones de conmutación ($[A, B] = AB - BA$):

$$[c_{n,s}^{\dagger} c_{n,s}, c_{n,s}^{\dagger}] = c_{n,s}^{\dagger} \quad [c_{n,s}^{\dagger} c_{n,s}, c_{n,s}] = -c_{n,s}$$

Para ejemplificar esto, definimos el estado vacío como $|\emptyset\rangle$ tal que $c_{n,s}|\emptyset\rangle = 0$ y al estado $|\psi_{n,s}\rangle$ como, $c_{n,s}^{\dagger}|\emptyset\rangle = |\psi_{n,s}\rangle$. Entonces con las propiedades definidas encontramos, por ejemplo, que $(c_{n,s}^{\dagger})^2|\emptyset\rangle = 0$, $[c_{n,s}^{\dagger} c_{n,s}, c_{n,s}]|\emptyset\rangle = 0$, etcétera. Estas definiciones son los requerimientos mínimos utilizados para trabajar cuánticamente con el hamiltoniano SSH, Ec. (2.4).

Definimos ahora $H_{\pi-red}$ como:

$$H_{\pi-red} = \alpha \sum_{n=1,s}^N (u_{n+1} - u_n) \times (c_{n,s}^{\dagger} c_{n+1,s} + c_{n+1,s}^{\dagger} c_{n,s}), \quad (2.8)$$

como afirmamos antes, $\alpha(u_{n+1} - u_n)$ es el término de primer orden de la expansión en serie de Taylor en los u_n 's. La constante de acoplamiento α determina la interacción entre el electrón π y las vibraciones de la red. Es decir, este parámetro acopla los aspectos electrónicos y mecánicos del problema, siendo crucial para la física de este sistema. En la siguiente sección resolveremos la situación desacoplada cuando $\alpha = 0$ a fin de adquirir intuición física.

Finalmente, establecemos H_{red} como:

$$H_{red} = \frac{K}{2} \sum_{n=1}^N (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_n^2, \quad (2.9)$$

la Ec. (2.9) corresponde respectivamente a la energía potencial y cinética de la red cristalina. K es la constante de fuerza entre los grupos CH, obtenidas de una expansión a segundo orden de la energía potencial, en gran medida atribuida a los enlaces σ . La término cinético también puede escribirse en función del momento $\sum_n \dot{p}_n/2M$, ya que $p_n = M\dot{u}_n$.

2.3. Profundización en el modelo

A fin de comprender mejor el hamiltoniano SSH y ganar intuición física para los capítulos siguientes expondremos a continuación ejemplos útiles de vibraciones de red y del hamiltoniano *tight-binding*. Analizaremos la estructura de bandas, realizando algunas definiciones en el camino.

2.3.1. Fonones

Supongamos que en nuestro problema del trans-CH_n nos olvidamos por un momento de la contribuciones electrónicas con el objetivo de comprender la vibración de la red. Es decir, nos focalizamos sólo en H_{red} , Ec. (2.9). Pensemos en esto como un problema, en una dimensión, donde tenemos masas puntuales M unidas por resortes K y separadas por el parámetro de red a , ver Fig.2.4.

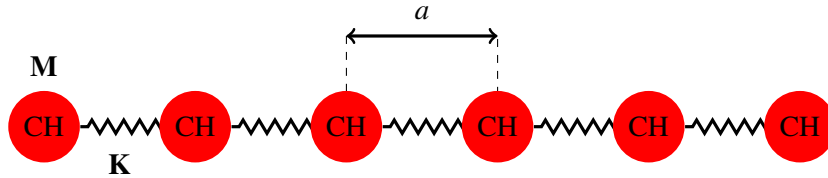


Figura 2.4: Una cadena en una dimensión de masas puntuales M de los grupos CH, unidas por resortes K que representan los enlaces σ , separadas por el parámetro de red a .

Para calcular la fuerza que ejerce el sistema sobre un grupo CH_n, podemos calcular la derivada respecto de la coordenada generalizada u_n de la energía potencial de la Ec. (2.9),

$$\begin{aligned} F_{CH_n} &= -\frac{\partial}{\partial u_n} \frac{K}{2} \sum_{l=1}^N (u_{l+1} - u_l)^2 \\ &= K(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}), \end{aligned}$$

con esta fuerza podemos encontrar las ecuaciones de movimiento,

$$M\ddot{u}_n = -K(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}), \quad (2.10)$$

con $\ddot{u}_n = d^2u_n/dt^2$ la segunda derivada temporal de u_n . Notemos que en Ec. (2.10) hay N ecuacio-

nes acopladas. Para desacoplarlas primero imponemos condiciones periódicas de contorno (CPC) de manera que $u_n = u_{n+N}$, estas ecuaciones se desacoplan utilizando funciones exponenciales,

$$u_n = u_A e^{i\omega t - ikR_n} = u_A e^{i\omega t - ikna}, \quad (2.11)$$

esta es una ecuación para una onda viajera con amplitud u_A , k es el impulso de la onda, también conocido como vector de onda, ω la frecuencia y t el tiempo. Reemplazado la Ec. (2.11) en (2.10) obtenemos

$$\begin{aligned} M \frac{d^2}{dt^2} u_A e^{i\omega t - ikna} &= K \left(2u_A e^{i\omega t - ikna} - u_A e^{i\omega t - ik(n+1)a} - u_A e^{i\omega t - ik(n-1)a} \right) \\ -M\omega^2 u_A e^{i\omega t - ikna} &= K \left(2u_A e^{i\omega t - ikna} - u_A e^{-ika} u_A e^{i\omega t - ikna} - u_A e^{ika} u_A e^{i\omega t - ikna} \right) \\ M\omega^2 &= K(2 - 2\cos(ka)) \end{aligned}$$

de donde podemos deducir la llamada relación de dispersión:

$$\omega(k) = 2\sqrt{\frac{K}{M}} \left| \text{sen} \left(\frac{ka}{2} \right) \right|, \quad (2.12)$$

la misma la dibujamos en la Fig. 2.5, para los valores de $-\pi/a < k < \pi/a$ denominada *primera zona de Brillouin*. Los vectores de onda k pertenecen al espacio recíproco, definido así en física del sólido. Notemos que los k tienen unidades de 1/longitud. Además las diferentes zonas de Brillouin se establecen por $|k + G|$, donde G es un vector del espacio recíproco definido como $G = m\pi/a$. De la imposición de las CPC notemos que

$$\begin{aligned} u_{n+N} &= u_n, \\ e^{ik(N+n)a} &= e^{ik(n)a} \\ e^{ikNa} &= 1 \\ \Rightarrow \\ k &= k_l = \frac{2\pi}{Na} l, \quad l \in \mathbb{Z} \end{aligned} \quad (2.13)$$

donde los enteros l son $l = 0, 1, 2, \dots, N-1$, es decir N valores. De esta manera vemos que k no puede tomar cualquier valor sino cantidades discretas. Los k permitidos constituyen los modos normales, estos son oscilaciones colectivas de los grupos CH a una misma frecuencia permitida ω_k . La relación de dispersión de la Fig. 2.5 sólo es continua para $N \rightarrow \infty$. El hamiltoniano H_{red} , Ec. (2.9), que hemos tratado clásicamente, puede cuantificarse cambiando las variables por operadores, por un lado el momento clásico al cuántico $M\dot{u}_n \rightarrow \hat{p}_q^2$, por otro la posición $u_n \rightarrow \hat{u}_q$, y finalmente asumiendo la relación de conmutación $[\hat{u}_q, \hat{p}_j] = i\hbar\delta_{q,j}$. En el modelo cuántico, las vibraciones discretas de la red se definen como fonones.

²La transformación debe además contemplar transformadas de Fourier, por simplicidad y para nuestros fines hemos omitido esto.

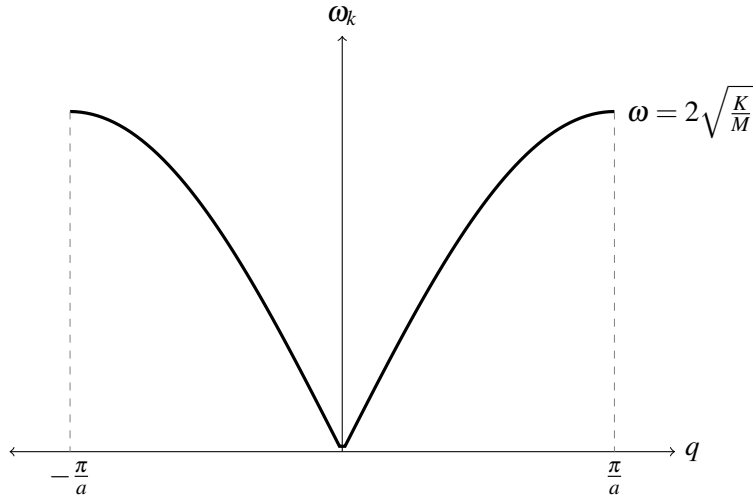


Figura 2.5: Relación de dispersión de fonones para una cadena mono-atómica en 1D. Primera zona de Brillouin según la Ec. (2.12).

Consideremos ahora la misma cadena del problema anterior sólo que ahora hay dos tipos de resortes, unos más largos κ_1 y otros más cortos κ_2 formando un dímero (como en la situación de la Fig.2.2). En primer lugar, debemos considerar que el nuevo parámetro de red ahora es $2a$ debido a que la nueva unidad repetitiva está constituida por dos celdas CH (recuadro en la Fig.2.2). Podemos llamar a $u_{1,n}, u_{2,n}$ a las desviaciones respecto del equilibrio de las moléculas dependiendo del resorte que tengan a la izquierda, por ejemplo. Las ecuaciones de movimiento de este problema son entonces,

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_{1,n} &= -\kappa_1(2u_{1,n} - u_{1,n+1} - u_{1,n-1}) \\ M\ddot{u}_{2,n} &= -\kappa_2(2u_{2,n} - u_{2,n+1} - u_{2,n-1}), \end{aligned} \quad (2.14)$$

reemplazando en Ec. (2.14) las soluciones $u_{1,n} = u_{1,A}e^{i\omega t - ikna}$, $u_{2,n} = u_{2,A}e^{i\omega t - ikna}$, se encuentra que hay que resolver el siguiente sistema de autovalores:

$$\omega^2 \begin{pmatrix} u_{1,A} \\ u_{2,A} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{M} & -\frac{\kappa_1 e^{-ika} + \kappa_2}{M} \\ -\frac{\kappa_1 e^{-ika} + \kappa_2}{M} & \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{M} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_{1,A} \\ u_{2,A} \end{pmatrix},$$

cuya solución es la relación de dispersión para la cadena dimerizada:

$$\omega_{k,\pm}^2 = \frac{\kappa_1 + \kappa_2}{2} \sqrt{\frac{\kappa_1^2 + \kappa_2^2}{M} + \frac{2\kappa_1 \kappa_2}{M} \cos(ka)} \quad (2.15)$$

En la Fig.2.6 graficamos la relación de dispersión de la Ec, (2.15). Ésta cuenta con modos acústicos relacionados con vibraciones de bajas energías, se hace lineal cuando $k \rightarrow 0$. Además cuenta con una rama óptica relacionada muchas veces con la interacción de ondas electromagnéticas con el sistema. Notemos que ahora la primera zona de Brillouin, está “reducida” una cantidad $\frac{\pi}{2a}$ respecto de la cadena sin dimerizar, Fig.2.5. Esto es una repercusión del nuevo parámetro de red $2a$ que tiene la relación

inversa en el espacio recíproco. La segunda zona de Brillouin en la Fig.2.6, puede ser “plegada” sobre la primera zona, corriendo cada rama de la segunda zona, líneas de trazo, por el vector $q = \pm\pi/a$, y constituyen la rama óptica. Así todas las bandas quedan expresadas en la primera zona. Entre las dos bandas se ha abierto una brecha de energía producto de la dimerización.

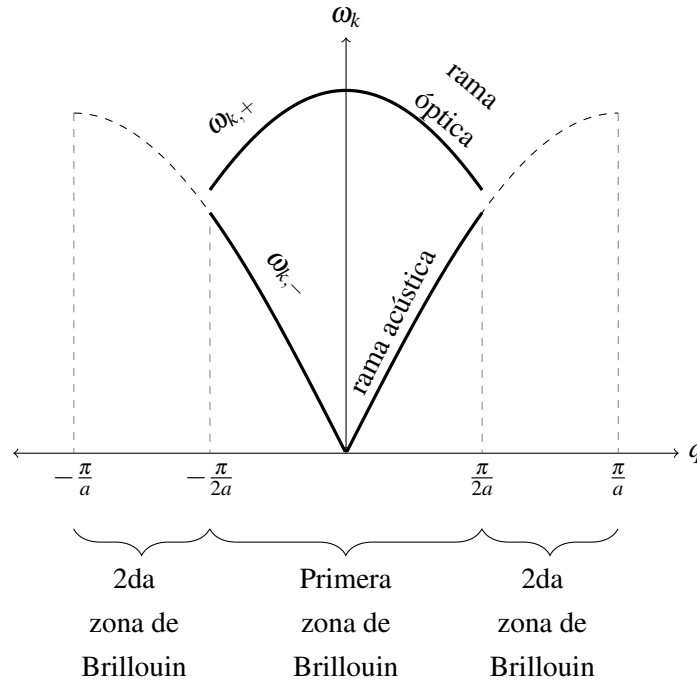


Figura 2.6: Dispersión de fonones en la cadena dimerizada 1D. La rama de bajas energía y longitudes de onda largas corresponde a el modo acústico, siendo lineal cuando $k \rightarrow 0$. La rama de energías más alta es la óptica y se excita, por ejemplo, en experimentos de dispersión de luz en un sólido. Esta última rama ha sido “plegada” sobre la primera, desplazada por los vectores $q = \pm\pi/a$. Una brecha de energía queda abierta producto de la dimerización en $q = \pm\pi/2a$.

2.3.2. Electrones

Ahora nos ocuparemos de la parte electrónica del problema. Nuevamente por simplicidad vamos a asumir que en la Ec. (2.4) $\alpha = 0$ de forma que no hay acoplamiento entre la red y el electrón π esto nos lleva a la Ec. (2.5) de H_π , donde debemos resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, Ec. (2.1). Para empezar veamos como actúa H_π en un estado de un orbital en el sitio $|n\rangle$, como

los dos espines tienen el mismo efecto, vamos a omitir a estos en la Ec. (2.5),

$$\begin{aligned}
 H_\pi |n\rangle &= -t_0 \sum_l^N \left(c_l^\dagger c_{l+1} + c_{l+1}^\dagger c_l \right) |n\rangle \\
 H_\pi |n\rangle &= -t_0 \sum_l^N \left(c_l^\dagger c_{l+1} |n\rangle + c_{l+1}^\dagger c_l |n\rangle \right) \\
 H_\pi |n\rangle &= -t_0 \left(c_{n-1}^\dagger |\emptyset\rangle + c_{n+1}^\dagger |\emptyset\rangle \right) \\
 H_\pi |n\rangle &= -t_0 (|n-1\rangle + |n+1\rangle),
 \end{aligned}$$

de modo que el hamiltoniano del electrón π actuando sobre un orbital $|n\rangle$ nos devuelve la posibilidad de que el electrón salte a un orbital $|n \pm 1\rangle$, modulada por la integral de transferencia t_0 . Podemos reescribir el hamiltoniano como:

$$H_\pi = -t_0 \sum_n^N (|n-1\rangle \langle n| + |n+1\rangle \langle n|) \quad (2.16)$$

Para poder resolver el problema de autovalores y autovectores de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo, asumimos condiciones periódicas de contorno. Según el teorema de Bloch[1] las autofunciones de un potencial periódico deben tener la forma

$$\psi_k(x) = u_k(x) e^{ikx} \quad (2.17)$$

donde u_k es una función con la periodicidad de la red, es decir $u_k(x) = u_k(x+a)$. Para conseguir una solución en esta forma, pasamos nuestro problema al espacio recíproco mediante transformadas de Fourier discretas:

$$|n\rangle = \sum_k \frac{1}{\sqrt{N}} e^{ikna} |k\rangle \quad (2.18)$$

donde $|k\rangle$ es una base de autoestados completa en el espacio k . Notemos que en esta propuesta de solución, cuando proyectamos en el espacio directo tenemos:

$$\begin{aligned}
 \psi_k(x) &= \langle x|k\rangle = \langle x| \cdot \sum_n \frac{e^{-ikna}}{\sqrt{N}} |n\rangle \\
 \psi_k(x) &= e^{ikx} \underbrace{\left(\sum_n \frac{e^{-ik(x-na)}}{\sqrt{N}} \langle x|n\rangle \right)}_{u_k}
 \end{aligned}$$

donde hemos utilizado la transformada inversa de Fourier en la primer línea, y en la segunda línea hemos multiplicado por $1 = e^{-ikr} e^{ikx}$, vemos que efectivamente esto da una función de Bloch para los autoestados. Por otro lado, se cumple la relación de ortogonalidad

$$\sum_n \sum_k \frac{1}{N} e^{i(k'-k)na} = \delta_{k',k} \quad (2.19)$$

reemplazando la Ec. (2.18) en (2.16) tenemos,

$$\begin{aligned}
 H_{\pi} &= -t_0 \sum_n \left(\sum_k \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-ika} e^{-ikna} |k\rangle \right) \cdot \left(\sum_{k'} \frac{1}{\sqrt{N}} e^{-ikna} \langle k| \right) + h.c \\
 H_{\pi} &= -t_0 \sum_k e^{-ika} |k\rangle \langle k| + h.c \\
 H_{\pi} &= -2t_0 \cos(ka) |k\rangle \langle k|
 \end{aligned} \tag{2.20}$$

donde h.c significa hermítico conjugado y hemos utilizado la propiedad de la Ec. (2.19) de la segunda a la tercer línea. Con esto nos queda que el hamiltoniano se diagonaliza naturalmente en el espacio k dando los valores de autoenergías:

$$E_k = -2t_0 \cos(ka) \tag{2.21}$$

y esta es la relación de dispersión de la energía para la banda π en la cadena sin dimerizar. Mostramos un esquema de esto en la Fig. 2.7 para la primera zona Brillouin. En este caso, un sistema neutro con N celdas e igual número de electrones $N = N_e$, debido a la degeneración de espín todos los electrones ocupan la mitad de la banda y el trans-poliacetileno es un metal. Por otro lado, con métodos similares a los desarrollados, se puede demostrar que cuando la cadena se dimeriza, aparece una banda π^* en la parte superior de la dispersión abriendo una banda prohibida o *gap* entre las dos bandas con energía E_g . Esto da una banda de valencia π y una de conducción π^* para el trans-CH_n. En la Fig 2.8 mostramos un esquema de la situación dimerizada. En esta situación N electrones ocupan la banda de menor energía de la cadena constituyendo un semiconductor. En semiconductores tradicionales, donde no hay acoplamiento entre red y electrones $\alpha = 0$ es necesario excitar al polímero con una energía E_g para que los electrones ocupen la banda de conducción y puedan desplazarse por el sólido frente a la actuación de un campo eléctrico. Finalmente, notemos que como en el caso de las vibraciones para la red dimerizada, aquí la nueva primera zona de Brillouin es la mitad de el caso sin dimerizar y la banda de conducción puede ser colocada en la primera zona mediante el desplazamiento de las bandas de la segunda zona (líneas de trazo) hasta la primera zona. La curva gruesa de la banda π es para enfatizar que en el estado fundamental está llena, mientras que la de conducción π^* está vacía, curva fina.

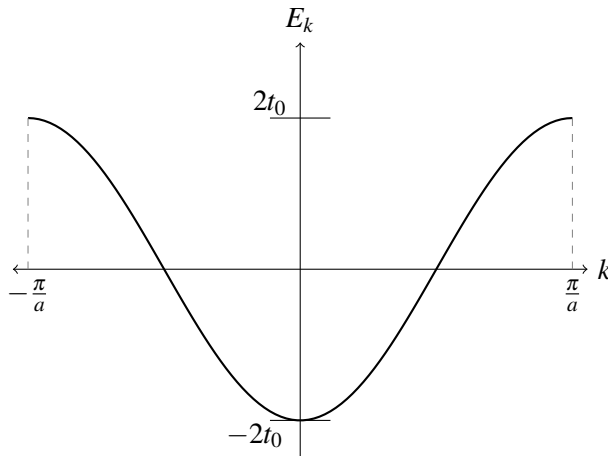


Figura 2.7: Banda π , cadena sin dimerizar. N electrones con degeneración de espín, ocupan la mitad de la banda el material es un metal.

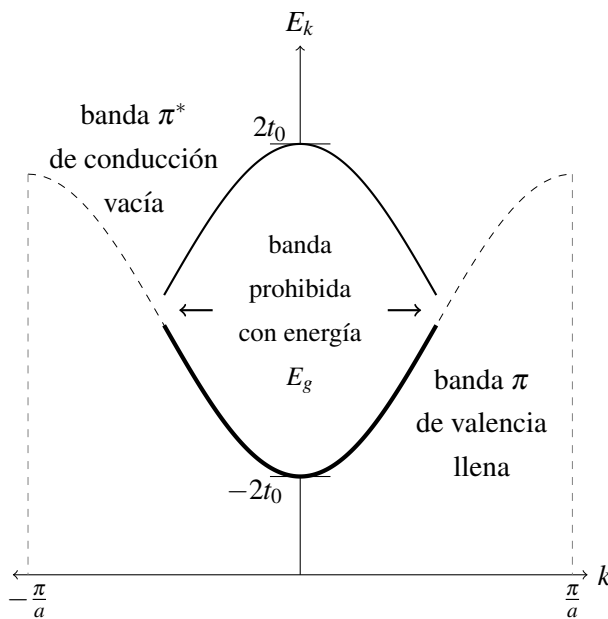


Figura 2.8: Bandas π y π^* de la cadena dimerizada. Cuando la banda de valencia está llena (curva gruesa) si el sistema es excitado con una energía E_g la banda π^* vacía (curva fina) queda disponible para la conducción, en semiconductores tradicionales sin acoplamiento red-electrón. Como en el caso vibracional, cuando la cadena se dimeriza la primera zona de Brillouin se reduce a la mitad y se pueden trasladar las bandas de la segunda zona a la primera por $k = \pm\pi/a$.

Una forma muy utilizada en métodos experimentales y teóricos para analizar el espectro de bandas en un sólido es la densidad de estados $\rho(E)$, también conocida como DOS (*Density of States*, en inglés). Ésta se define como el número de estados electrónicos por unidad de energía. Matemática-

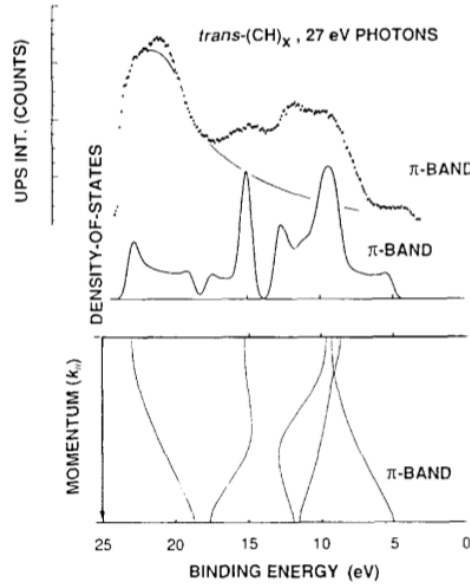


Figura 2.9: Estructura de bandas en trans-CH_n . Abajo el cálculo para diferentes bandas. En el medio el cálculo de ρ a partir de esta estructura, presenta picos donde $\partial E(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k} \approx 0$. Arriba ρ obtenida de un experimento de foto-espectroscopia de rayos ultravioleta. Imagen extraída de [23].

mente, se puede definir en términos de la parte imaginaria de una función de Green \mathbf{G} como

$$\rho(E) = \lim_{\delta \rightarrow 0} -\frac{1}{\pi} \text{Im}[\mathbf{G}(E + i\delta)]$$

donde E es la variable energía y $\mathbf{G}(E + i\delta) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{\nu} (E + i\delta - E_{\nu,s})^{-1}$ con ν corriendo por todos los estados y $\delta \rightarrow 0$ una pequeña variación para que el denominador no diverja, luego

$$\rho(E) = \lim_{\delta \rightarrow 0} \sum_{\nu} \frac{1}{\pi} \frac{\delta}{(E - E_{\nu,s})^2 + \delta^2} \quad (2.22)$$

En esta tesina utilizamos la Ec. (2.22) para calcular DOS, sin embargo, en un caso 1D como este puede demostrarse rigurosamente que

$$\rho(E) \propto (\partial E(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k})^{-1},$$

de esta última expresión se hace más notorio que la función presenta picos, denominados *singularidades de van Hove*, donde la estructura de bandas es relativamente plana, como en el fondo de banda π de la Fig. (2.7), por ejemplo. En la Fig 2.9, mostramos la estructura de bandas y la DOS teóricas abajo, y la DOS experimental arriba para el trans-poliacetileno. La imagen fue extraída del trabajo de Salanck y Bredas[23]. En esta imagen podemos apreciar los picos en ρ cuando $\partial E(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k} \approx 0$ en la estructura de bandas.

En los experimentos de foto-espectroscopia de rayos X o ultravioleta, se puede excitar un polímero con energía $\hbar\nu$, ν es la frecuencia de la onda de excitación electromagnética. Esto arranca electrones del sólido con energía cinética E_c , y es posible mapear la energía de los enlaces E_e de la superfi-

cie del polímero con $E_e = \hbar\nu - E_c$. Si bien esto es una simplificación a modo de entendimiento del experimento mucho más complejo, lo importante es que existe una relación directa entre la distribución de estados de energía electrónica de la muestra y la distribución de energía cinética de los foto-electrones. De esta manera, obteniendo imágenes como las de la parte superior de la Fig.2.9 se pueden testear cálculos teóricos, el ancho general de la banda π , la posición relativa de los bordes de la banda π a la energía de Fermi y las bandas más profundas de las bandas σ . Éstos cálculos sirven de entrada para construir, guiar modelos y encontrar otras propiedades de los polímeros conductores.

2.3.3. Interacción fonón-electrón

Concentrémonos ahora en el término $H_{\pi-red}$, Ec. (2.8), cuando $\alpha \neq 0$. Vamos a comenzar utilizando las transformadas de Fourier vistas en las secciones anteriores tanto para electrones como para fonones y con la propiedad de la Ec. (2.19). Tenemos entonces,

$$H_{\pi-red} = \alpha \sum_{n=1,s}^N (u_{n+1} - u_n) \times (c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s} + h.c) \quad (2.23)$$

$$H_{\pi-red} = \alpha \sum_{q,k,s} u_q c_{k,s}^\dagger c_{q+k,s} + h.c$$

La Ec. (2.23) puede ser mejor entendida cuando consideramos la interacción de un fonón con $q = \pm\pi/a$ del borde de zona de la cadena sin dimerizar, con el electrón de la superficie de Fermi en la mitad de la banda electrónica. Para esquematizar esto véase la Fig.2.10, donde los fonones de borde de zona se representan con círculos llenos en relación de dispersión de fonones (arriba), éstos interactúan con los electrones (flechas con momento $k \pm \pi/a$, curva inferior) produciendo la dimerización de la estructura, con la generación de bandas de la situación dimerizada (flechas oscuras de “plegado”) y la apertura del gap. La razón de la elección de este fonón es porque la transferencia de momento se da espontáneamente para bajas energías a diferencia del resto de los electrones. Para realizar dicha interacción comenzamos prestando atención sólo a este fonón en las dos sumatorias de la Ec. (2.23), de manera que:

$$H_{\pi-red}^{q=\frac{\pi}{a}} = \alpha \sum_{k,s} u_{\frac{\pi}{a}} c_{k,s}^\dagger c_{k,s+\frac{\pi}{a}} + h.c \quad (2.24)$$

Supongamos que observamos la zona reducida de Brillouin y etiquetamos con 1 a la banda inferior y con 2 la superior, de manera que la suma queda redefinida con la consideración que a cada punto de la banda inferior le corresponde uno en la banda superior, dado por el corrimiento de π/a en la zona extendida. Matemáticamente

$$c_{k,s} \rightarrow c_{k_1,s}$$

$$c_{k+\frac{\pi}{a},s} \rightarrow c_{k_2,s},$$

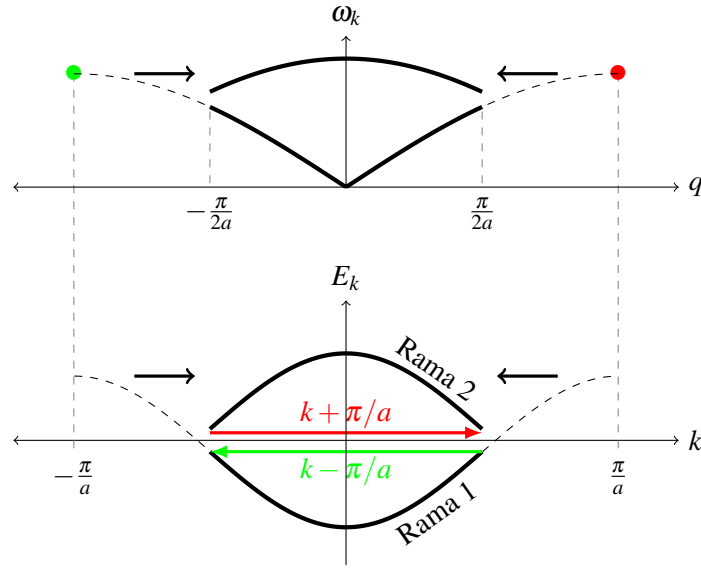


Figura 2.10: Los fonones de la borde de zona de la banda acústica (arriba), interactúan con la superficie de Fermi de las bandas electrónicas en el borde de zona (abajo) con una transferencia de momento $k \pm \pi/a$ (flechas en el gap de la dispersión electrónica). Esto produce la dimerización del trans-poliacetileno y la reestructuración de bandas (flechas oscuras).

con esta redefinición y sumando H_π a $H_{\pi-red}^{q=\frac{\pi}{a}}$ tenemos la interacción fonón-electrón H_{f-e}

$$H_{f-e} = \sum_{k_1,s} \left(E_{k_1,s} c_{k_1,s}^\dagger c_{k_1,s} + \alpha u \frac{\pi}{a} c_{k_1,s}^\dagger c_{k_2,s} \right) + \sum_{k_2,s} \left(E_{k_2} c_{k_2,s}^\dagger c_{k_2,s} + \alpha u \frac{\pi}{a} c_{k_2}^\dagger c_{k_1} \right) \quad (2.25)$$

$$H_{f-e} = \sum_{k_{1,2},s} \begin{pmatrix} c_{k_1,s}^\dagger & c_{k_2,s}^\dagger \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{k_1,s} & \alpha u \frac{\pi}{a} \\ \alpha u \frac{\pi}{a} & E_{k_2,s} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k_1,s} & c_{k_2,s} \end{pmatrix}$$

La solución de autovalores de energía para esta ecuación es:

$$E_k^\pm = \frac{E_{k,1} + E_{k,2}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{E_{k,1} - E_{k,2}}{2} \right)^2 + |u \frac{\pi}{a}|^2} \quad (2.26)$$

Esto hace que la banda electrónica se pliegue en la zona reducida de la zona de Brillouin abriendo una banda prohibida en $\pm \pi/2a$, como muestra la Fig.2.10 .

En la Fig.2.11 vemos una representación de la interacción $\pi - red$. Por otro lado, el fonón que interactúa con los electrones que están en el tope de la banda π y puede excitarlos para alcanzar la banda de conducción π^* es el de borde de zona con frecuencia $\omega_{q=\frac{\pi}{a}}$, ver Fig. La presencia de α hace que el problema se vuelva autoconsistente, y que ambos grados de libertad (fonones y electrones) se influyeran mutuamente. Los electrones generan una fuerza adicional que interactúa con los iones de los grupos CH, a su vez éstos modulan la integral de hopping.

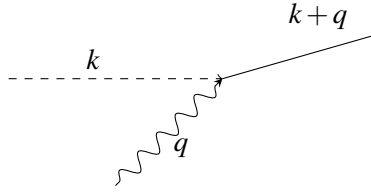


Figura 2.11: Vértice de interacción de un fonón con momento q y un electrón con momento k .

2.4. Algunas predicciones teóricas

Por el teorema de Peierls[22], un metal unidimensional se distorsiona espontáneamente para el estado fundamental, adquiriendo un desplazamiento promedio neto para las celdas unitarias $\langle u_n \rangle \neq 0$. Cualitativamente ocurre que la distorsión produce un corrimiento en la banda π de valencia hacia abajo, de manera que la energía total del polímero disminuye en referencia a la cadena sin dimerizar. En particular, podemos considerar la energía del estado fundamental E_0 como función de la amplitud media de la distorsión u considerando que

$$u_n \rightarrow \langle u_n \rangle = (-1)^n u,$$

dado que la distorsión que domina a bajas energías es precisamente el que transfiere momento $Q = \frac{\pi}{a}$. Reemplazando esta consideración en la Ec. (2.4) se obtiene

$$H(u) = - \sum_{n,s} [t_0 + (-1)^n \alpha 2u] \times (c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s} + c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s}) + 2NKu^2, \quad (2.27)$$

donde el hamiltoniano se puede diagonalizar en el espacio k en la zona reducida de Brillouin $-\pi/2a < k < \pi/2a$, con dos bandas: de valencia (-) y de conducción (+). Realizando un análisis detallado de la Ec. (2.27), se puede deducir que la energía por sitio queda determinado por

$$E_0(u)/N \approx -4t_0/\pi - (2t_0/\pi)[\ln(4/z) - 1/2]z^2 + Kt_0^2 z^2 / 2\alpha^2 + \dots \quad (2.28)$$

para variaciones pequeñas de energía donde $z = 2\alpha u/t_0$. En la Figura 2.12 se ven los mínimos degenerados para valores de $\pm u_0$. Estudios experimentales y teóricos, para los valores de α, K, t_0 utilizados en este trabajo, encuentran estos mínimos en $u_0 \approx 0.04\text{\AA}$.

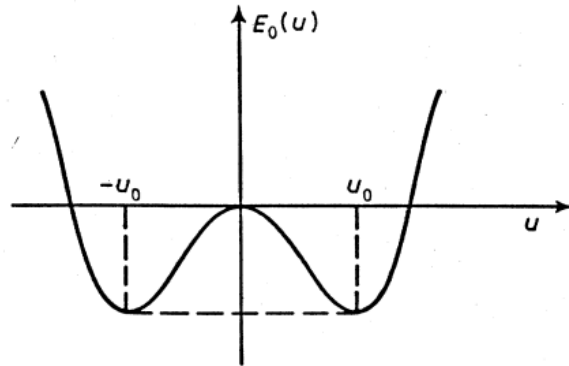


Figura 2.12: Estados fundamentales, cadena 1D dimerizada. Imagen extraída de [11]

Además, producto de esta dimerización, el espectro de energía abre un *gap* con energía E_g entre las bandas de conducción y valencia. Estudios muestran que $E_g \approx 1.4eV$ [11]. Si las distorsiones de las celdas u_n se mantuvieran estáticas para excitaciones de huecos y electrones, el sólido debería comportarse como un semiconductor convencional y su costo energético sería de E_g . Sin embargo, al existir dos estados fundamentales degenerados $E_0(\pm u_0)$, el sistema soporta excitaciones no lineales que actúan como paredes de dominio. Es decir, lo separan en dos estados fundamentales diferentes que se pueden denominar fase A ($+u_0$) y B ($-u_0$). Esquematizamos esto en la Fig.2.13, donde las líneas dobles representan enlaces cortos y las simples enlaces largos. Estas excitaciones preservan la forma cuando viajan, alterando el medio sólo cuando pasan por un punto: son solitones topológicos. Para determinar su forma, es conveniente introducir una nueva variable de desplazamiento :

$$\tilde{u}(n) = (-1)^n u_n \quad (2.29)$$

en límite para el continuo ($N \rightarrow \infty$) se generan dos fases, A $\tilde{u}(n) = u_0$ y B $\tilde{u}(n) = -u_0$.

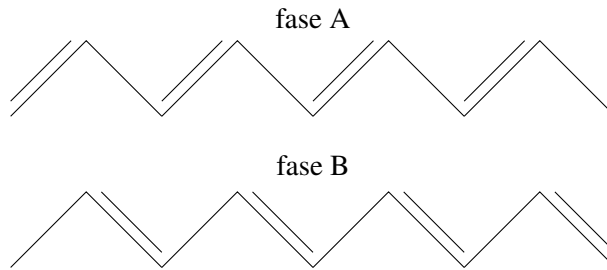


Figura 2.13: Fases del trans-poliacetileno

Cálculos y experimentos detallados muestran que cuando un solitón es creado, su costo energético es de $\approx E_g/2$. Es decir, es menos costoso que crear un hueco o un electrón. Por esta razón, los solitones se crean espontáneamente cuando en el sistema se inyectan huecos o electrones mediante dopaje, fotoexcitación, etcétera.

Capítulo 3

Poliacetileno: caso estático

En este capítulo vamos a analizar el estado fundamental del trans-poliacetileno para configuraciones neutras y cargadas sin considerar la dinámica. Encontraremos la geometría, la densidad de estados y la distribución de la carga para cada caso. Además, observaremos la emergencia espontánea de solitones y polarones cuando se carga el polímero. Estos resultados nos servirán de punto de partida para la situación dinámica cuando un campo eléctrico externo actúa sobre el sistema.

3.1. Deducción de la ecuación autoconsistente

A fin de encontrar el estado fundamental, necesitamos encontrar las posiciones moleculares que minimizan la energía. Comenzamos definiendo el parámetro auxiliar $y_n \equiv u_{n+1} - u_n$. Luego, para poder considerar un polímero más realista con muchas partículas ($N \approx 10^{23}$), imponemos condiciones periódicas de contorno (CPC) $u_n = u_{n+N}$, $\sum_n y_n = 0$, de manera que la red unidimensional se convierte en un anillo, además, esto nos permite simplificar la búsqueda de soluciones, por la implementación de la simetría de traslación en N impuesta por las condiciones periódicas. Las condiciones abiertas de contorno suponen una pérdida de la simetría y en ese caso resulta necesario resolver el problema de la acumulación de carga en los extremos. La parte electrónica del hamiltoniano SSH $H_{el} = H_{\pi} + H_{\pi-red}$, al utilizar la base de estados $|n\rangle$, queda expresada en su representación matricial como una matriz de tamaño $N \times N$, esquemáticamente

$$H_{el} \doteq \begin{pmatrix} 0 & t_0 - \alpha y_1 & 0 & \cdots & 0 & t_0 - \alpha y_N \\ t_0 - \alpha y_1 & 0 & t_0 - \alpha y_2 & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & t_0 - \alpha y_2 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & t_0 - \alpha y_{N-1} \\ t_0 - \alpha y_N & 0 & \cdots & 0 & t_0 - \alpha y_{N-1} & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.1)$$

luego invocamos el teorema de Hellmann-Feynman[7], donde tenemos que las configuraciones de equilibrio minimizan la energía total del sistema, y por ende

$$\frac{\partial E_{gs}}{\partial y_n} = \langle \psi_{gs} | \frac{\partial H_{SSH}}{\partial y_n} | \psi_{gs} \rangle = 0, \quad (3.2)$$

donde el E_{gs} es la energía en el estado fundamental $|\psi_{gs}\rangle$. Entonces, haciendo la derivada respecto de y_n tenemos el operador

$$\frac{\partial H_{SSH}}{\partial y_n} = \alpha(c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s} + c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s}) + Ky_n,$$

que una vez que calculamos su valor medio en el fundamental $|\psi_{gs}\rangle$, podemos interpretar esta ecuación como la segunda ley de Newton, donde el término electrónico es una especie de fuerza que realizan los electrones y actúan sobre los iones. Ahora, para calcular el valor de expectación debemos expresar el autoestado fundamental $|\psi_{gs}\rangle$ y los operadores de creación y destrucción $c_{n,s}^\dagger, c_{n,s}$ en términos de alguna base común para poder operar. Para una cierta configuración de y_n elegimos entonces la base de autoestados que diagonaliza la matriz, tal que

$$H_{el}|\psi_{v,s}\rangle = E_{v,s}|\psi_{v,s}\rangle \quad (3.3)$$

siendo $E_{v,s}$ las autoenergías de los autoestados $|\psi_{v,s}\rangle$ ($v \in [1, N]$). Luego en términos de los operadores de creación fermiónicos de la segunda cuantificación, el estado fundamental expresado en esta base nos queda $|\psi_{gs}\rangle = \prod_{v,s}^{ocup} a_{v,s}^\dagger |\emptyset\rangle$, donde $\{|\psi_{v,s}\rangle = a_{v,s}^\dagger |\emptyset\rangle\}$ es la base completa. $a_{v,s}^\dagger$ ($a_{v,s}$) es el operador creación(destrucción) que cuando opera sobre algún estado genérico ($|a\rangle$) crea(destruye) un estado v, s . El supra-índice *ocup* indica limitar la multiplicatoria sólo a los autoestados ocupados. Por otro lado, tenemos que los operadores de creación y destrucción escritos en la base elegida quedan como $c_{n,s}^\dagger = \sum_{v,s} \psi_{v,s}^\dagger(n) a_{v,s}^\dagger$; $c_{n,s} = \sum_{v,s} \psi_{v,s}(n) a_{v,s}$. Reemplazando esto en la ecuación (3.2),

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{gs}}{\partial y_n} &= \left(\langle \emptyset | \prod_{v,s}^{ocup} a_{v,s} \right) \cdot \alpha \left[\left(\sum_{v,s} \psi_{v,s}^\dagger(n) a_{v,s}^\dagger \right) \left(\sum_{v,s'} \psi_{v,s'}(n+1) a_{v,s'} \right) + \right. \\ &\quad \left. \left(\sum_{v,s'} \psi_{v,s'}^\dagger(n+1) a_{v,s'}^\dagger \right) \left(\sum_{v,s} \psi_{v,s}(n) a_{v,s} \right) \right] \cdot \left(\prod_{v,s}^{ocup} a_{v,s}^\dagger |\emptyset \rangle \right) \\ &\quad + Ky_n \langle \psi_{gs} | \psi_{gs} \rangle \\ &= 0 \end{aligned}$$

aplicando las relaciones de anticonmutación $[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}, [a_i, a_j] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0$ se tiene que

$$\sum_{v,s}^{ocup} \alpha \left[\psi_{v,s}^\dagger(n) \psi_{v,s}(n+1) + \psi_{v,s}^\dagger(n+1) \psi_{v,s}(n) \right] + Ky_n = 0$$

considerando los coeficientes de los autoestados como reales, despejando y_n que minimiza la energía obtenemos

$$y_n = -2 \frac{\alpha}{K} \sum_{v,s}^{ocup} \psi_{v,s}(n) \psi_{v,s}(n+1),$$

finalmente, imponiendo las condiciones de contorno periódicas $\sum_{n=1}^N y_n = 0$, llegamos a la ecuación autoconsistente,

$$y_n = -2 \frac{\alpha}{K} \left[\psi_{v,s}(n) \psi_{v,s}(n+1) + \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \psi_{v,s}(n) \psi_{v,s}(n+1) \right], \quad (3.4)$$

denominada así porque tiene como parámetros los autoestados $\psi_{v,s}$ que a su vez están parametrizados por y_n en el problema de autovalores y autovectores, ver Ec. (3.3). Este proceso se itera varias veces de manera autoconsistente hasta que la solución converge.

3.2. Resultados de la situación estática

Para obtener los resultados de esta sección hemos iniciado con valores arbitrarios para y_n en la primera iteración $k = 0$, luego resolvimos el problema de autovalores Ec. (3.3) para calcular los y_n de la Ec. (3.4). Este proceso se itera varias veces, de manera autoconsistente, hasta que la diferencia entre los valores obtenidos para y_n en una iteración k y $k - 1$ es menor que cierta tolerancia (tol) establecida, ver Fig.3.1. Los valores de los parámetros del hamiltoniano SSH Ec. (2.4), los tomamos de la referencia [19], los cuales han sido obtenidos de resultados tanto teóricos, como experimentales. Éstos son $t_0 = 2,5\text{eV}$, $K = 21\text{eV}/\text{Å}^2$, $\alpha = 4,1\text{eV}/\text{Å}$, $a = 1,22\text{Å}$, $tol = 10^{-6}$.

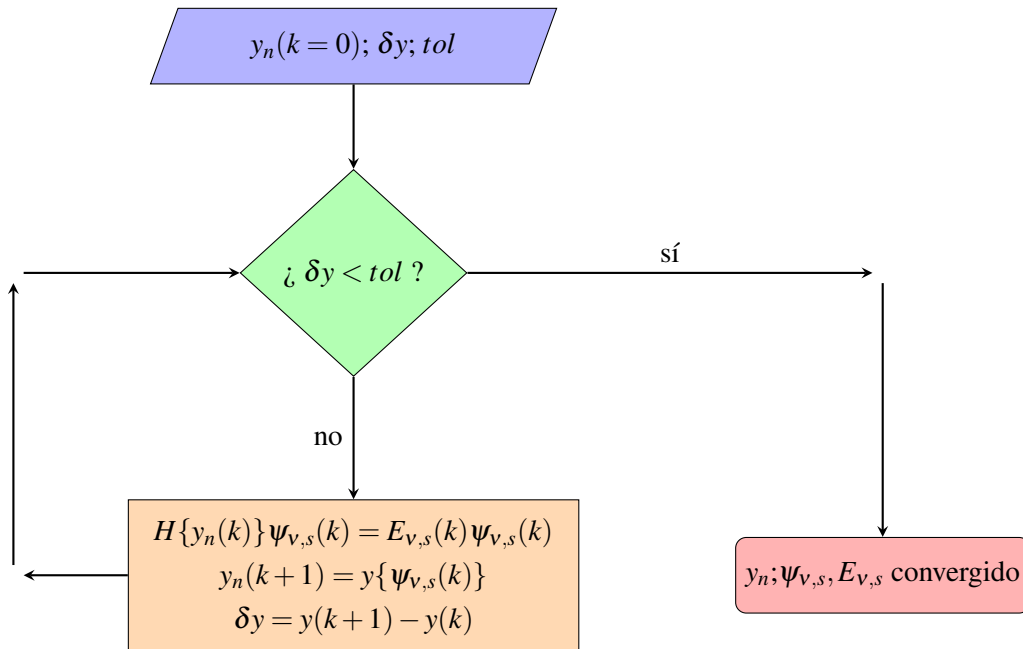


Figura 3.1: Diagrama de flujo de la ecuación autoconsistente, Ec. (3.4). Comenzamos con N iones CH, N_e electrones, y establecemos un $y_n(k=0)$ de entrada arbitrario y una tolerancia tol . Iteramos la autoconsistencia hasta alcanzar el mínimo de error establecido $\delta y < tol$. Mientras que esto no suceda el algoritmo resuelve el problema de autovalores y autovectores, Ec.(3.3), para luego calcular los $y_n(k+1)$, Ec. (3.4), a utilizarse en la próxima iteración.

3.2.1. Poliacetileno neutro

En esta sección vamos a analizar el trans-poliacetileno neutro para un número par e impar de celdas, veremos su geometría y densidad de estados.

Para comenzar tomamos un número par de celdas $N = 100$ y de electrones $N_e = 100$, 50 con espín *up* (50 \uparrow), 50 *down* (50 \downarrow). Los resultados para este cálculo se muestran en la Fig.3.2. En la Fig.3.2a hemos colocado en el eje de las abscisas el número de celda y en el de las ordenadas la variable y_n dividida por el parámetro de red $a = 1.22\text{\AA}$. Notemos que y_n en círculos llenos, toma siempre el mismo valor absoluto aunque alterna entre positivo y negativo en cada n , la línea de trazos es para visualizar mejor esta alternancia. Geométricamente esto significa que la red esta dimerizada en alguna de las fases. Es decir, en enlaces cortos-largos (o viceversa) como mencionamos en la sección 2.4, Fig.2.13. Encontramos que el valor de dimerización es $y_n = u_{n+1} - u_n = 0.0650a$, equivalente a $u_0 = 0.0396\text{\AA}$, esto es similar a lo reportado por [28] 0.04\AA

A fin de comprender mejor el análisis de los resultados siguientes es útil introducir la variable suavizada $\bar{y}_n \equiv (-1)^n \frac{1}{4}(2y_n - y_{n-1} - y_{n+1})$, correspondiente a los modos ópticos [29]. En la Fig.3.2b hemos graficado esta cantidad en cruces donde notamos que permanece constante, lo cual implica que se encuentra en la misma fase (A o B) para todo el sólido. En la misma figura hemos colocado un esquema de la molécula dimerizada.

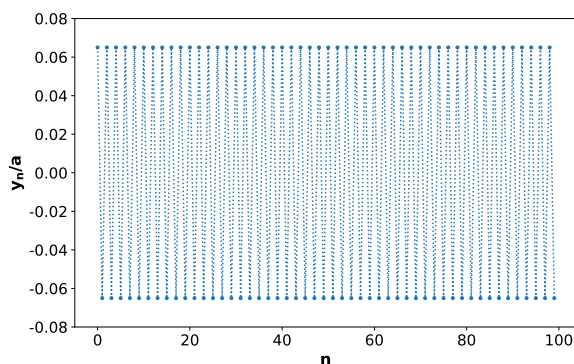
La Fig.3.2c es un esquema para representar las condiciones periódicas de contorno en una cadena

lineal lo cual constituye un anillo (círculo punteado). Los círculos llenos corresponden a las posiciones dimerizadas de los grupos CH y los círculos con línea de trazo a las posiciones de equilibrio. Como vemos en la Fig.3.2c si comenzamos leyendo el anillo en sentido antihorario comenzando por el ángulo de cero grados, tenemos enlaces corto-largo (fase A, por ejemplo) y cuando completamos el círculo esta fase es coherente con el inicio, debido al número par de celdas, 8 en este ejemplo. Esta consistencia no ocurre cuando el número de celdas es impar, como analizaremos en breve.

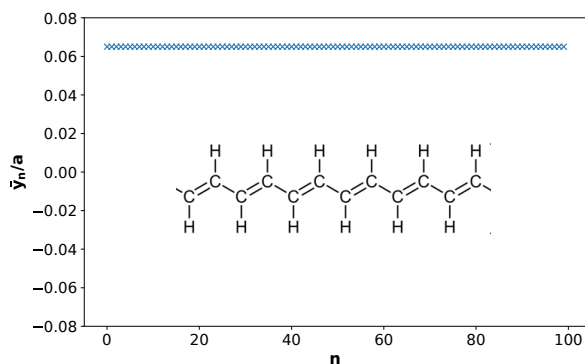
Otra de las variables útiles a introducir para el análisis en esta tesina es el exceso de carga $\rho_n = \sum_{v,s}^{\text{ocup}} |\psi_{v,s}(n)|^2 - 1$, donde $|\psi_{v,s}(n)|^2 = \psi_{v,s}(n,t)^* \psi_{v,s}(n)$. La variante suavizada del exceso de carga lo escribimos como,

$$\bar{\rho}_n = \frac{1}{4}(\rho_{n-1} + 2\rho_n + \rho_{n+1}) \quad (3.5)$$

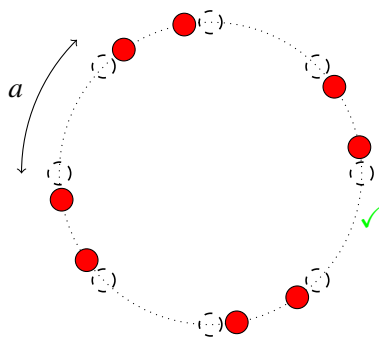
En la Fig.3.2d hemos dibujado el exceso de carga de la Ec. (3.5) resultando $\bar{\rho} = 0$ como era de esperarse para el sistema neutro.



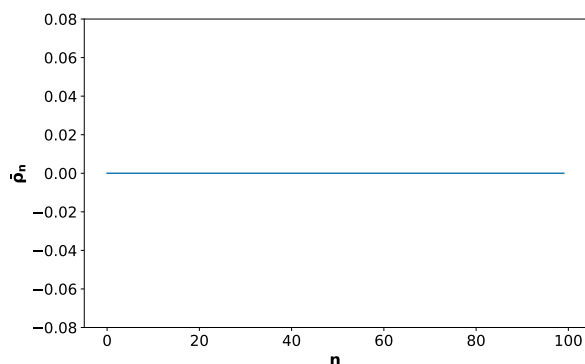
(a) Los valores de y_n alternan entre positivos y negativos, evidenciando la dimerización.



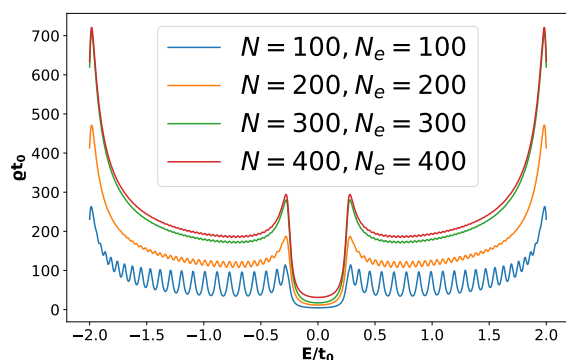
(b) En la variable suavizada de modos ópticos \bar{y}_n (\times) la fase permanece constante en uno de sus dos posibles mínimos. Una molécula, representa la distorsión.



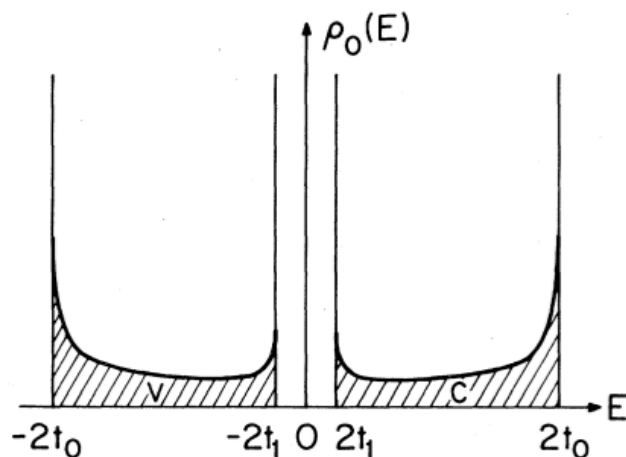
(c) Anillo de trans-CH_n con CPC. Círculos con línea de trazos representan la posición de equilibrio de los grupos CH equi-distanciados por el parámetro de red a . Círculos llenos representan las posiciones dimerizadas.



(d) El exceso de carga es nulo, correspondiente a un sistema neutro.



(e) Cuando N crece las características intrínsecas de ρ permanecen iguales, el ancho de banda $W = 4t_0 = 10\text{eV}$, y el gap de energía $E_g = 0.5203t_0 = 1.39\text{eV}$. Notar como se suaviza DOS al aumentar N para el mismo $\delta = 3 \times 10^{-2}t_0$.



(f) Imagen extraída de [28] para el modelo continuo desarrollado por Su, Schrieffer, Heeger. Aquí $2t_1 = 0.7\text{eV}$ comparar el gap $E_g = 1.4\text{eV}$ y el ancho de banda $W = 10\text{eV}$ con la Fig.3.2e de la izquierda.

Figura 3.2: Poliacetileno neutro con número par de celdas y electrones, $N = N_e$.

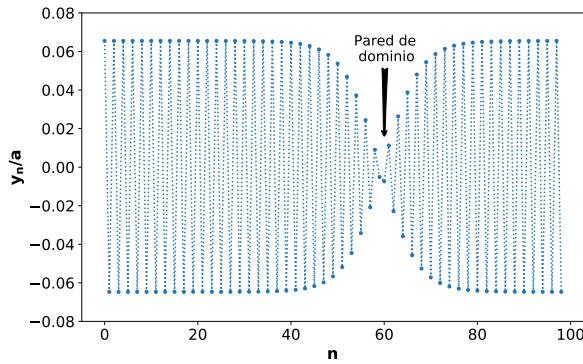
Finalmente, en la Fig.3.2e mostramos la densidad de estados ρ en el eje y en unidades de la integral de transferencia t_0 , en el eje x la energía dividida por la misma cantidad. El semi-ancho que utilizamos fue $\delta = 3 \times 10^{-2}t_0$, Ec. (2.22), este valor es finito para poder visualizar mejor las gráficas. Notemos que, para un número creciente de N celdas con la misma cantidad de electrones $N_e = N$, las propiedades intrínsecas del material para ρ no cambian. Éstas son, el ancho de banda $W = 4t_0 = 10eV$ y la banda prohibida $E_g = 0.5596t_0 = 1.39eV$. La curva del lado izquierdo de ρ representa la banda de valencia y la de la derecha la de conducción. El sistema neutro es un aislante con un gap en el nivel de Fermi. Los picos en los bordes del *gap* y de la banda son las singularidades de van Hove, denotan máximos y mínimos locales del espectro de bandas π , $E(k)$. En la Fig.3.2f mostramos una imagen extraída de [28] del trabajo de Su, Schrieffer, Heeger para el límite en el continuo. El ancho de banda W es el mismo que en nuestra tesina y su cálculo para la banda prohibida muy cercano $1.4eV$.

Consideremos ahora el caso de una molécula con un número impar de celdas y la misma cantidad de electrones, $N = 99, N_e = 99$, Fig.3.3. En la Fig.3.3a podemos observar la aparición de una pared de dominio, en la variable y_n , quebrando la geometría del sistema. En la Fig.3.3b, de la variable \bar{y}_n , podemos apreciar como la pared dominio produce una transición de fases en el polímero, digamos de A a B. Sin embargo, debemos tener cuidado en este análisis y notar que este hecho aparece matemáticamente de forzar el sistema a tener CPC para un número impar de celdas. Para ilustrar mejor esto, véase la Fig.3.3c donde hemos colocado un número impar de celdas, 7. A diferencia del esquema de la Fig.3.2c, cuando recorremos el anillo en sentido antihorario comenzando por 0° y llegamos al final en 360° encontramos una inconsistencia con la fase en que había comenzado, por lo cual es necesario colocar una pared de dominio, que el programa ilustrado por el pseudocódigo Fig.3.1 coloca matemáticamente en su resolución. Esta observación será de importancia para la interpretación de resultados de la siguiente sección donde consideramos el polímero cargado.

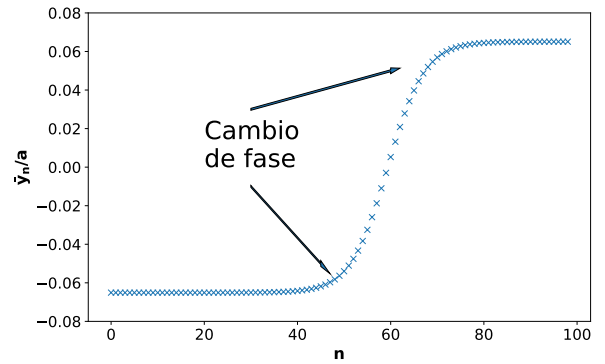
Por otro lado, cuando dibujamos $\bar{\rho}$, Fig.3.3d, notamos que el sistema, levemente, acumula carga en la pared de dominio (notar la correspondencia geométrica con Fig.3.3b), sin embargo la carga total del sistema es cero verificado por la regla de suma en ρ_n . Esto es,

$$\begin{aligned}
 \rho_n &= \sum_{v,s} |\psi_{v,s}(n)|^2 - 1 \\
 \sum_n \rho_n &= \sum_n \sum_{v,s} |\psi_{v,s}(n)|^2 - \sum_n 1 \\
 \sum_n \rho_n &= \sum_{v,s} 1 - N \\
 \sum_n \rho_n &= N_e - N,
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

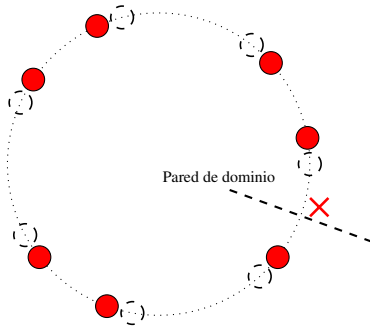
donde de la segunda a la tercer línea invertimos el orden de la sumatoria y utilizamos el hecho de que los autovectores están normalizados. De la regla de suma Ec. (3.6) se deduce que $\sum_n \bar{\rho} = 0$ cuando el sistema es neutro. Gráficamente, esto se puede apreciar por las áreas bajo la curva de $\bar{\rho}$ a uno y otro lado del eje x en Fig.3.3d.



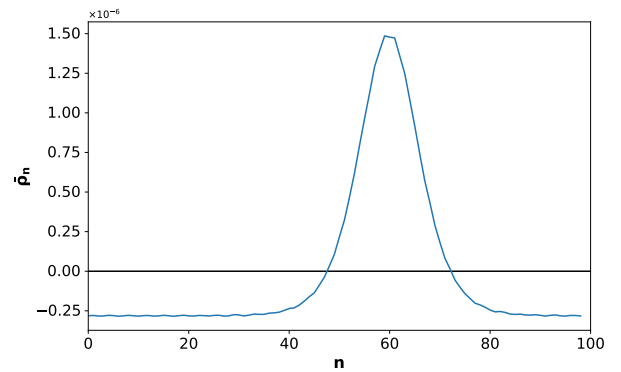
(a) Pared de dominio, en la variable y_n , emergente de forzar el sistema impar a tener CPC.



(b) Cambio de fase en \bar{y}_n , este hecho no se debe considerar como una solución física del problema.



(c) Esquema anular impar. En la unión del final con el principio del anillo hay una inconsistencia de fase. El sistema coloca una pared de domino forzado por las CPC



(d) Gráficamente podemos ver que se cumple la regla de suma $\sum_n \bar{\rho}_n = 0$ para el sistema neutro, como el área bajo la curva.

Figura 3.3: Poliacetileno neutro, $N = 99, N_e = 99$.

3.2.2. Poliacetileno Cargado, N impar

Comencemos ahora cargando el polímero de celdas impar N , con un electrón de más $N_e = N + 1$, Fig.3.4. En la Fig.3.4a observamos el cambio de fase, en la variable \bar{y}_n (ordenadas), para distinta cantidad de celdas. En el eje de las abscisas n es arbitrario. La característica geométrica, en este caso, sí representa un fenómeno físico. El cambio de fase está justificado por resultados experimentales [11], teóricos [28] y corresponde a un solitón. La carga extra del sistema se acumula principalmente en la pared de dominio. En Fig.3.4a cuando N y N_e crecen proporcionalmente el perfil de \bar{y}_n permanece igual. Esto es otra característica intrínseca del trans-CH_n. El tamaño del sistema N debe elegirse de tal manera que sea lo suficientemente grande como para abarcar completamente a la deformación inducida por el solitón, es decir $N \gg \xi$. Para los parámetros elegidos, en nuestro caso obtenemos un ancho típico del mismo $\xi \approx 7a$. Por lo tanto un valor de N que satisface el mencionado requisito, y que al mismo tiempo permite acelerar los cálculos computacionales es $N = 99$. En la Fig.3.4a puede verse que incrementar ese valor no modifica sustancialmente los resultados, por lo que concluimos que $N = 99$ es suficiente para representar el límite termodinámico. El ancho del solitón puede modularse por la siguiente ecuación[11]:

$$\bar{y}_n = y_0 \tanh\left(\frac{(n - n_0)a}{\xi}\right), \quad (3.7)$$

donde y_0 es la amplitud de cambio de fase, a el parámetro de red, n es el número de celda, n_0 es el valor de n donde se centra la pared de dominio y ξ se denomina longitud de correlación o localización del solitón. Este último parámetro puede obtenerse ajustando los datos calculados y es de gran importancia para los modelos efectivos simples como en la teoría de Landau, ya que asumen que $a/\xi \ll 1$. En nuestro ajuste obtenemos que $\xi = 8.85\text{Å}$ e $y_0 = 0.065a$. Estos valores son correspondidos con la bibliografía consultada, donde $\xi = 7a = 8.54\text{Å}$ [11].

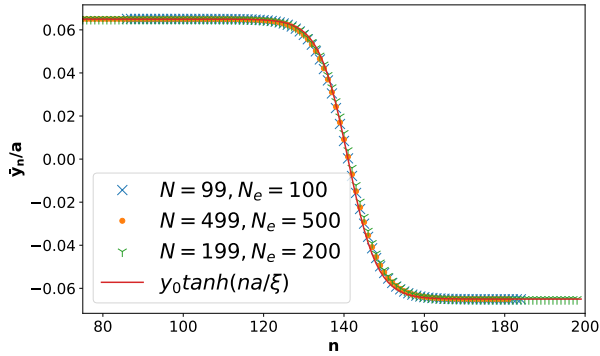
En la Fig.3.4c, observamos el área bajo la curva por encima del cero de ρ , en nuestro cálculo la regla de suma de la Ec. (3.6) es $\sum_n^N = 0.9999 \approx 1$ para $N = 99, N_e = 100$ correspondiente al gráfico. Esto es, el exceso de carga del sistema $N_e - N = 1$, que se acumula en la pared de dominio constituyendo un solitón.

Desde el punto de vista energético, el solitón tiene menos costo que colocar un electrón en la banda de conducción. Esto hace que aparezca un estado en el medio de la banda prohibida de energía como mostramos en la Fig.3.4b para ϱ con $\delta = 3 \times 10^{-3}t_0$.

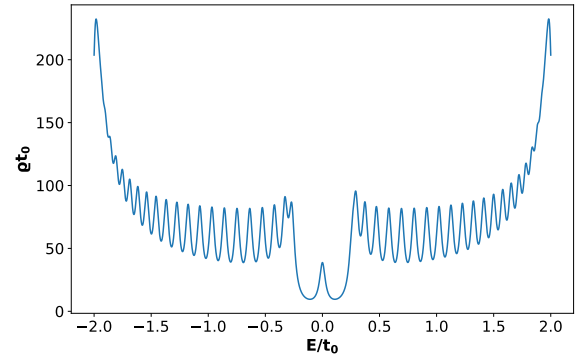
En la Fig.3.4d mostramos el autoestado correspondiente al solitón $\psi_{\text{sol}}(\star)$ para el mínimo de energía. Este autoestado puede ajustarse según la ecuación,

$$\psi_{\text{sol}} = \frac{1}{\sqrt{\xi}} \text{sech}\left(\frac{(n - n_0)a}{\xi}\right) \cos\left(\frac{\pi n}{2}\right), \quad (3.8)$$

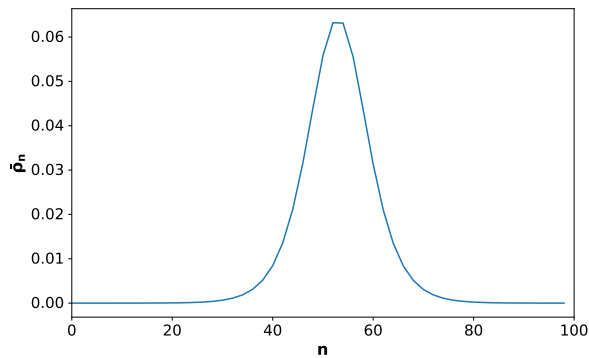
en nuestro cálculo, hemos utilizado el mismo $\xi = 8.85\text{Å}$ de antes para obtener el ajuste de la Ec. (3.8).



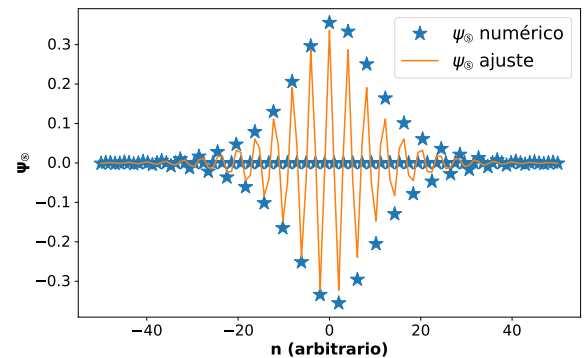
(a) Cambio de fase producto del solitón. Cuando N aumenta el perfil de \bar{y}_n permanece igual, la longitud de correlación encontrada es $\xi = 8.75\text{\AA}$.



(b) En el centro de la banda prohibida aparece un nuevo estado, con menor energía que en la banda de conducción, correspondiente al solitón. $\delta = 3 \times 10^{-3} t_0, N = 99, N_e = 100$.



(c) El exceso de carga de un electrón se representa por el área positiva bajo la curva igual a 1. Este se acumula en la pared de dominio constituyendo un solitón. $N = 99, N_e = 100$.



(d) Los puntos (\star) del cálculo para el autoestado del solitón $\psi_{\text{solitón}}$ son ajustados satisfactoriamente por la Ec. (3.8) con $\xi = 8.85\text{\AA}$. $N = 99, N_e = 100$.

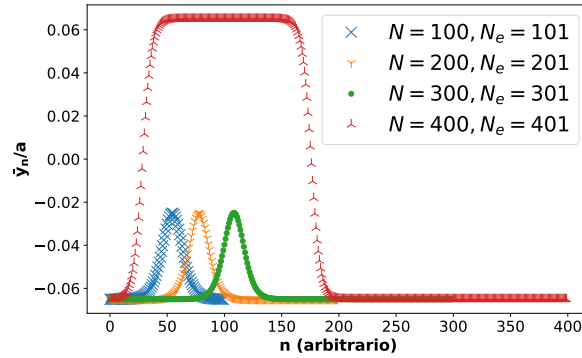
Figura 3.4: Poliacetileno cargado con $N = 99, N_e = 100$

3.2.3. Poliacetileno Cargado, N par

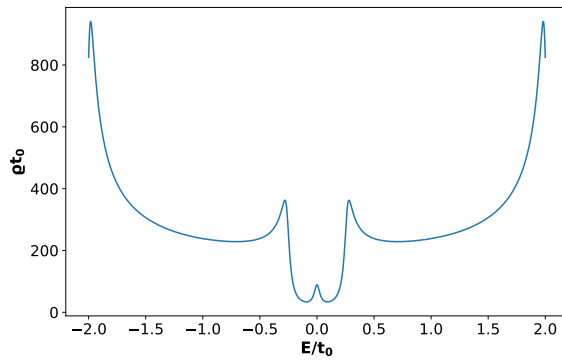
Ahora vamos a cargar el polímero con un electrón para un número par de celdas, Fig.3.5. En la Fig.3.5a vemos los resultados para \bar{y}_n con N par creciente y cargado con un electrón demás. Notamos que a diferencia de la Fig.3.4a, tenemos dos paredes de dominio. En polímeros reales cuando hay dos paredes de dominio constituyendo un par solitón-antisolitón se lo denomina polarón. Aquí también el ancho del polarón está contenido en la red, sin embargo aumentando el tamaño de esta encontramos perfiles diferentes, en particular para $N = 400$ y las demás configuraciones. Esto puede tener consecuencias de resultados físicos diferentes cuando el polarón es sometido a la aplicación de un campo eléctrico. En el capítulo 4 tratamos los dos casos por separado.

Observando el espectro electrónico, en DOS si las paredes de dominio están lo suficientemente lejos como el caso de $N = 400, N_e = 401$, Fig.3.5b, tenemos dos estados degenerados en el centro del *gap*, sin embargo cuando las paredes de dominio se acercan, estos estados se dividen en dos estados separados producto del solapamiento entre el solitón y el antisolitón, Fig.3.4b. Es decir, en un caso tenemos un solitón y un antisolitón que no interactúan (o lo hace débilmente) y en el otro están ligados.

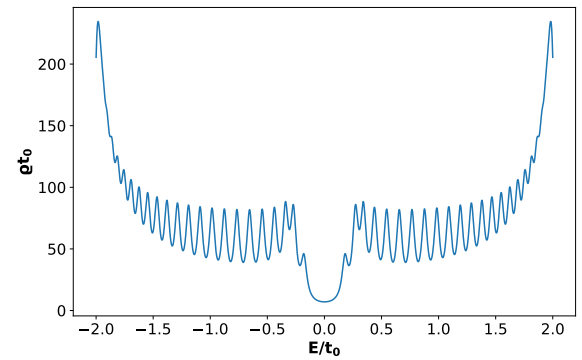
Si observamos el exceso de carga $\bar{\rho}$ notamos que cuando los solitones no están ligados, en cada pared de dominio localizamos la mitad de la carga $q = e/2$, Fig.3.5d, en materia condensada esto se conoce como fraccionalización de la carga, es decir, no podemos descomponer un electrón en dos porque es una partícula fundamental, sin embargo fenomenológicamente el sistema administra el equivalente a media carga en cada pared de dominio. Por otro lado, cuando las paredes domino se acercan la totalidad de la carga extra se localiza entre las paredes de dominio constituyendo un polarón, Fig.3.5e.



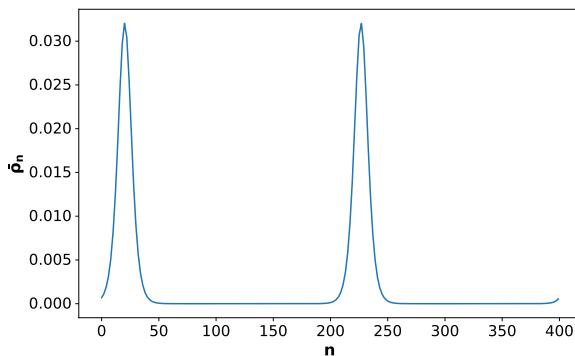
(a) Geometría de la red para N par cargado en términos de \bar{y}_n . Cuando las paredes de dominio están lo suficientemente lejos en N grande, el solitón y antisolitón interactúan débilmente. Cuando los dominios se juntan el par de cuasipartículas se liga formando un polarón.



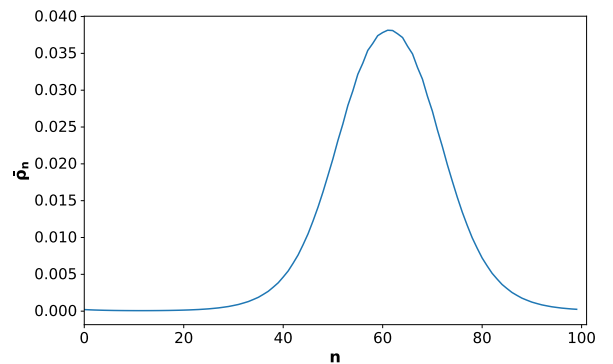
(b) Densidad de estados para $N = 400, N_e = 401, \delta = 3 \times 10^{-2} t_0$. Cuando las paredes de dominio están muy separadas dos autoestados se colocan juntos en el centro del gap



(c) DOS $N = 100, N_e = 101, \delta = 0.003 t_0$. Cuando las paredes de dominio se juntan los estados se degeneran, el par solitón-antisolitón se solapa.



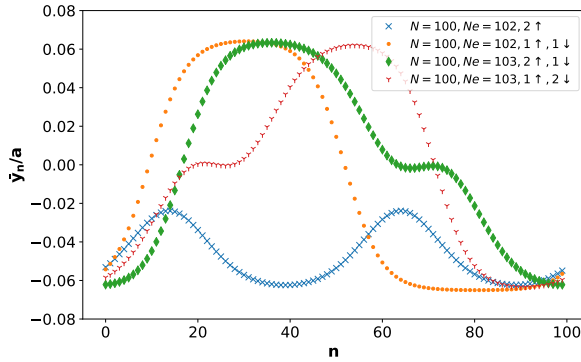
(d) Exceso de carga para $N = 400, N_e = 401$. La carga extra se acumula en cada una de las paredes de la carga como un fenómeno efectivo la carga se fraccionaliza en la mitad de la carga de un electrón en cada cambio de fase.



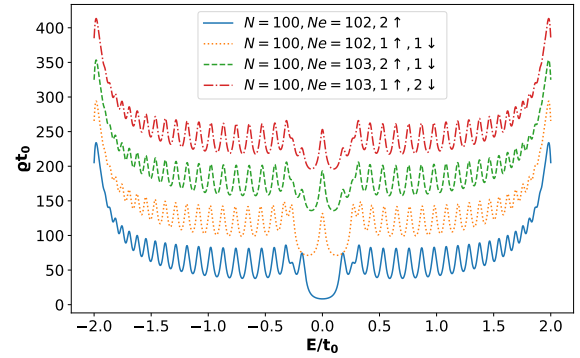
(e) Exceso de carga para $N = 100, N_e = 101$. La carga extra se acumula entre las paredes de dominio de transición de fase conformando un polarón.

Figura 3.5: Poliacetileno cargado, N par.

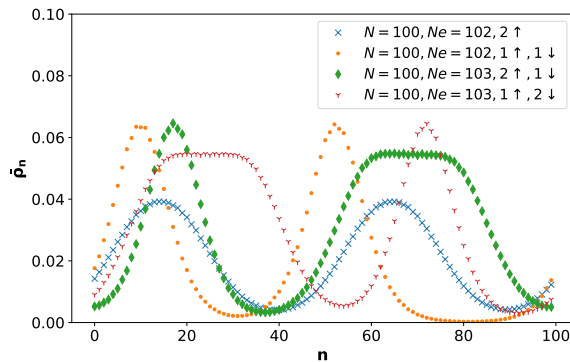
Supongamos ahora que colocamos más cargas en el polímero. Como vemos en la Figs.3.6-3.6d , aparecen más estados en el *gap* mientras que su ancho y el de la banda completa permanecen iguales, Fig3.6b. Por otro lado la carga se distribuye en las diferentes paredes de domino, Fig3.6c.



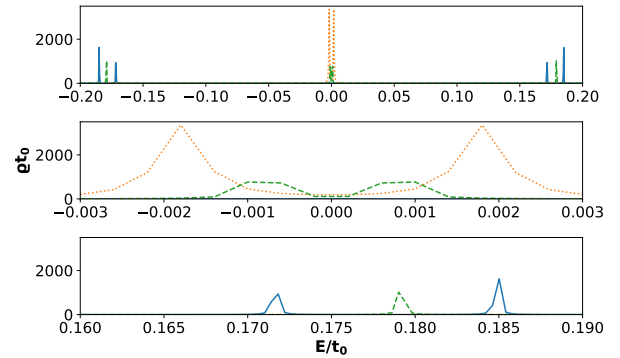
(a) Cuando cargamos con 2 electrones extra con el mismo espín el polímero adquiere una geometría distinta que para la carga dos espines distintos. Si cargamos el polímero con dos espines iguales y uno distinto (exceso de carga $q = 3e$) la respuesta es simétrica.



(b) Densidad de estados para $N = 100, N_e = 102, 103, \delta = 3 \times 10^{-2}t_0$. A medida que poblamos el semiconductor orgánico emergen nuevas excitaciones en el medio del *gap*.



(c) El exceso de carga se distribuye sobre los dominios de pared de la Fig.3.6b



(d) Aquí hemos utilizado diferentes valores de δ a fin de visualizar la emergencia de los estados en los lugares concretos del *gap*.

Figura 3.6: Poliactileno cargado, N par, distintos N_e .

Capítulo 4

Poliacetileno: caso dinámico

En este capítulo consideramos la incorporación de un campo eléctrico al sistema, y estudiamos la dinámica de las excitaciones de tipo solitón y polarón. Técnicamente, esto se realiza mediante la denominada *sustitución de Peierls*. Esto supone el análisis de una situación de interés práctico en el laboratorio y en aplicaciones, ya que estudiamos la dinámica del movimiento de cargas bajo la aplicación de un campo eléctrico longitudinal. Analizamos la evolución temporal de la energía y del exceso de carga para el trans-poliacetileno cargado. Utilizamos diferentes perfiles temporales de potenciales vector $A(t)$ con el objetivo de investigar la respuesta del sistema y la estabilidad de las excitaciones.

4.1. Incorporación de un campo eléctrico

Cuando se tiene un campo de radiación interactuando con la materia se suele introducir el denominado *término de acoplamiento mínimo* dado por la sustitución del operador de momento[9] por

$$\hat{p} \rightarrow \left(\hat{p} - \frac{e}{c} A \right)$$

donde e es la carga del electrón, c la rapidez de la luz y A el potencial vector. Realizando sobre el potencial vector una transformación de Gauge se puede demostrar que esto implica introducir una fase en los kets del problema físico en ausencia de campo eléctrico, de manera que

$$\tilde{\psi}(x) = e^{\frac{ie}{\hbar c} \int_0^x d\bar{l} \cdot \bar{A}} \psi(x)$$

Por esta razón, en el caso de un sistema discreto, se puede introducir la interacción de un campo eléctrico con el poliacetileno vía la *sustitución de Peierls*, donde las funciones de onda quedan multiplicadas por una fase $\exp\left(\frac{eaA}{\hbar c}\right)$. Es importante destacar, que cuando introducimos un campo eléctrico sobre el sistema la aproximación de Born-Oppenheimer ya no es válida debido a que los estados electrónicos están excitados. Sin embargo, es posible suponer que los nuevos estados $|\Psi\rangle$ pueden seguir represen-

tados por un producto tensorial de los estados electrónicos $|\phi_\pi\rangle$ y fonónicos $|\Phi_{red}\rangle$,

$$|\Psi\rangle = |\phi_\pi\rangle \otimes |\Phi_{red}\rangle, \quad (4.1)$$

donde el hamiltoniano SSH, debe considerar las variables nucleares como operadores cuánticos, es decir que $H_{SSH} = H_{el} + H_{\pi-red} + H_{red}$, adquiere la forma:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SSH} &= \hat{H}_\pi + \hat{H}_{\pi-red} + \hat{H}_{red} \\ \hat{H}_{SSH} &= \hat{H}_\pi \otimes \hat{I}_{red} + \hat{O}_\pi \otimes \hat{O}_{red} + \hat{I}_\pi \otimes \hat{H}_{red} \end{aligned}$$

donde en la Ec. (2.4) tan sólo hemos sustituido $u_n \rightarrow \hat{u}_n$. Ahora podemos realizar una *aproximación de campo medio* tomando el valor de expectación de \hat{H}_{SSH} en los estados iónicos $|\Phi_{red}\rangle$, nos queda

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{red} | \hat{H}_{SSH} | \Phi_{red} \rangle &= \hat{H}_\pi \otimes \langle \Phi_{red} | \hat{I}_{red} | \Phi_{red} \rangle + \hat{O}_\pi \otimes \langle \Phi_{red} | \hat{O}_{red} | \Phi_{red} \rangle + \hat{I}_\pi \otimes \hat{H}_{red} \\ &= \hat{H}_\pi + \hat{O}_\pi \otimes \langle \Phi_{red} | \hat{O}_{red} | \Phi_{red} \rangle + H_{red} \end{aligned}$$

donde el hamiltoniano queda expresado en términos del valor de expectación de los operadores iónicos $\langle \hat{p}_n \rangle$ y $\langle \hat{u}_n \rangle$.

Sin embargo, encontrar rigurosamente las ecuaciones dinámicas para estos valores de expectación es una tarea muy compleja que excede a lo estudiado en esta tesina (un caso en el se que utiliza la dinámica de Ehrenfest puede verse, por ejemplo, en las referencias [30] y [13]). Por esta razón aquí supondremos que el sistema iónico se encuentra en su límite clásico (que puede encontrarse rigurosamente tomando el límite $\hbar \rightarrow 0$ en el formalismo de integrales de camino de Feynman [18]), en este caso podemos identificar los valores de expectación con las variables clásicas de posición y momento, respectivamente $\langle \hat{u}_n \rangle \rightarrow u_n$ y $\langle \hat{p}_n \rangle \rightarrow p_n$.

Con estas consideraciones, si sólo tomamos la parte electrónica del hamiltoniano SSH, $H_{el} = H_\pi + H_{\pi-red}$, y realizando la sustitución de Peierls obtenemos:

$$H_{el}(t) = - \sum_{n,s} [t_0 - \alpha y_n] \times (e^{i\gamma A} c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s} + e^{-i\gamma A} c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s}) \quad (4.2)$$

donde A es el potencial vector dependiente del tiempo de manera $\frac{\partial A}{\partial t} = -cE$, donde E es el campo eléctrico, c la rapidez de la luz. γ es definido $\gamma = \frac{ea}{\hbar c}$, donde e es la carga del electrón en valor absoluto, a el parámetro de red, \hbar la constante de Planck. La expresión Ec. (4.2) esta tomada de la referencia [19], así como la deducción de lo que sigue hasta el final de la sección. Explícitamente, la Ec. (4.2),

escrita como matriz en la base $|n\rangle$ el hamiltoniano queda:

$$H_{el}(t) \doteq \begin{pmatrix} 0 & (t_0 - \alpha y_1)e^{i\gamma A} & 0 & \dots & 0 & (t_0 - \alpha y_N)e^{i\gamma A} \\ (t_0 - \alpha y_1)e^{-i\gamma A} & 0 & (t_0 - \alpha y_2)e^{i\gamma A} & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & (t_0 - \alpha y_2)e^{-i\gamma A} & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & (t_0 - \alpha y_{N-1})e^{i\gamma A} \\ (t_0 - \alpha y_N)e^{-i\gamma A} & 0 & \dots & 0 & (t_0 - \alpha y_{N-1})e^{-i\gamma A} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

Notemos que este Hamiltoniano, a diferencia del anterior, depende del tiempo, tanto explícitamente (a través del campo $A(t)$), como implícitamente, a través de las variables dinámicas $y_n(t)$. Este hecho cambia radicalmente la naturaleza del problema cuántico. Para encontrar la evolución temporal de la red, acudimos a las ecuaciones de Hamilton justificadas por el límite clásico discutido arriba, $\dot{p}_n = -\frac{\partial H}{\partial u_n}$, $p_n = M\dot{u}_n$. Tomando el promedio en el autoestado fundamental electrónico $|\psi_{gs}\rangle$ a un tiempo t , utilizando la representación de la sección 3.1, tenemos finalmente la siguiente ecuación dinámica para las variables u_n :

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_n &= -\frac{\langle \psi_{gs} | \partial H_{SSH} | \psi_{gs} \rangle}{\partial u_n} \\ &= \frac{\partial}{\partial u_n} \langle \psi_{gs} | \left[\sum_{l,s} [t_0 - \alpha(u_{l+1} - u_l)] \times (e^{i\gamma A} c_{l,s}^\dagger c_{l+1,s} + e^{-i\gamma A} c_{l+1,s}^\dagger c_{l,s}) - \frac{K}{2} \sum_l (u_{l+1} - u_l)^2 - \frac{M}{2} \sum_n \dot{u}_l^2 \right] | \psi_{gs} \rangle \\ &= \langle \psi_{gs} | \alpha (-e^{i\gamma A} c_{n-1,s}^\dagger c_{n,s} - e^{-i\gamma A} c_{n,s}^\dagger c_{n-1,s} + e^{i\gamma A} c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s} + e^{-i\gamma A} c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s}) - K(2u_n - u_{l+1} - u_{l-1}) | \psi_{gs} \rangle \end{aligned}$$

Reagrupando términos, se tiene que

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_n &= -K(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) \\ &\quad + \sum_s \sum_v \alpha \{ e^{i\gamma A} (\psi_{v,s}^*(n) \psi_{v,s}(n+1) - \psi_{v,s}^*(n-1) \psi_{v,s}(n)) \\ &\quad + e^{-i\gamma A} (\psi_{v,s}^*(n+1) \psi_{v,s}(n) - \psi_{v,s}^*(n) \psi_{v,s}(n-1)) \} \end{aligned} \quad (4.4)$$

Restando $\ddot{u}_{n+1} - \ddot{u}_n$,

$$\begin{aligned} \ddot{u}_{n+1} &= -\frac{K}{M}(2u_{n+1} - u_{n+2} - u_n) + \frac{\alpha}{M} \sum_s \sum_v \{ e^{i\gamma A} (\psi_{v,s}^*(n+1) \psi_{v,s}(n+2) - \psi_{v,s}^*(n) \psi_{v,s}(n+1)) + h.c \} \\ -\ddot{u}_n &= \frac{K}{M}(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) - \frac{\alpha}{M} \sum_s \sum_v \{ e^{i\gamma A} (\psi_{v,s}^*(n) \psi_{v,s}(n+1) - \psi_{v,s}^*(n-1) \psi_{v,s}(n)) + h.c \} \end{aligned}$$

el resultado es:

$$\begin{aligned} \ddot{y}_n &= -\frac{K}{M}(2y_n - y_{n+1} - y_{n-1}) \\ &\quad + \frac{\alpha}{M} \sum_{v,s} \{ e^{i\gamma A} \psi_{v,s}^*(n+1) \psi_{v,s}(n+2) - 2 \cdot \psi_{v,s}^*(n) \psi_{v,s}(n+1) + \psi_{v,s}^*(n-1) \psi_{v,s}(n) + h.c \} \end{aligned} \quad (4.5)$$

Es interesante notar que en esta nueva ecuación aparece la masa de los iones como nuevo parámetro en las ecuaciones de movimiento.

Por otro lado, para tratar la evolución temporal de los estados, comencemos notando que la energía ya no es un buen número cuántico, ya que el Hamiltoniano depende del tiempo, y por lo tanto no es posible escribir una ecuación de autovalores como la Ec.(3.3). El problema a resolver entonces es directamente la ecuación de Schrödinger,

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi_{v,s}(n)\rangle = H_{el}(t) |\psi_{v,s}(n)\rangle \quad (4.6)$$

Para resolver la dinámica de las funciones de onda electrónicas, en nuestro caso elegimos el método de Euler de diferencias finitas[21] y el método de Crank-Nicolson[17], suponiendo que los iones se encuentran en una posición instantánea $y_n(t)$. Para ello suponemos intervalos de tiempo Δt lo suficientemente pequeños de modo que el hamiltoniano es aproximadamente constante en el tiempo en ese periodo. Luego escribimos los estados evolucionados $\psi_{v,s}(n,t)$ en la base de los autoestados del hamiltoniano instantáneo $\phi_{\mu,s}$ tales que $H(t)\phi_{\mu,s}(t) = \epsilon_{\mu,s}(t)\phi_{\mu,s}(t)$. De esta manera la evolución temporal de la función de onda $\psi_{v,s}(t)$ desde el tiempo t_j al tiempo t_{j+1} queda:

$$\psi_{v,s}(t_{j+1}) = \sum_{v,s} C_{\mu v}(t_j) e^{-i\epsilon_{\mu,s}(t_j)\Delta t/\hbar} \phi_{\mu,s}(t_j) \quad (4.7)$$

donde $C_{\mu v} = \langle \phi_{\mu,s}(t_j) | \psi_{v,s}(t_j) \rangle$ es la matriz de cambio de base.

4.2. Cálculo de la energía en el tiempo

Para realizar el cálculo energético en función del tiempo, consideramos el aporte tanto de iones como de electrones, de manera clásica y cuántica respectivamente.

Procediendo de manera similar a la sección 3.1, no es difícil demostrar que la energía de los electrones es:

$$E_{el}(t) = \langle \psi_{GS}(t) | H(t) | \psi_{GS}(t) \rangle = - \sum_n \left[(t_0 - \alpha y_n(t)) \times \left(e^{i\gamma A} \sum_{v,s} \psi_{v,s}^\dagger(n,t) \psi_{v,s}(n+1,t) + h.c \right) \right] \quad (4.8)$$

por otro lado la energía de los iones tratada clásicamente es

$$E_{iones}(t) = \sum_n \left(\frac{K}{2} y_n^2(t) + \frac{M}{2} \dot{y}_n^2(t) \right) \quad (4.9)$$

para expresar todo en términos de y_n, \dot{y}_n , utilizando la simetría de traslación del problema podemos suponer que $u_1 = 0$ imponiendo que el centro de masa permanezca sin moverse $\sum_n^N u_n = 0$ y despejamos

de la expresión:

$$\begin{aligned} y_1 &= u_2 - u_1 \\ &\vdots \\ y_{n-1} &= u_N - u_{n-1} \\ y_N &= u_1 - u_N \end{aligned}$$

de esta manera la Ec. (4.9) de energía de los iones nos queda

$$E_{iones}(t) = \sum_n \left(\frac{K}{2} y_n^2(t) + \frac{M}{2} \left(\sum_{l=1}^{n-1} \dot{y}_n(t) \right)^2 \right) \quad (4.10)$$

La energía total a tiempo t es la suma de las Ecs. (4.10) y (4.8),

$$E_{tot} = - \sum_n \left[(t_0 - \alpha y_n(t)) \times \left(e^{i\gamma A} \sum_{v,s} \psi_{v,s}^\dagger(n,t) \psi_{v,s}(n+1,t) + h.c \right) \right] + \sum_n \left(\frac{K}{2} y_n^2(t) + \frac{M}{2} \left(\sum_{l=1}^{n-1} \dot{y}_n(t) \right)^2 \right) \quad (4.11)$$

4.3. Metodología

Para obtener los resultados nos inspiramos en la referencia [19], con algunas optimizaciones. Concretamente para la evolución temporal utilizamos:

- Como parámetros y valores iniciales utilizamos los obtenidos en el capítulo 3 de la situación estática.
- Para el movimiento de las celdas unitarias (grupos CH) el algoritmo de velocidad de Verlet (*velocity Verlet* [6]), tomando como aceleración la Ec. (4.5)
- En la evolución de los estados $\psi_{v,s}(t)$ la Ec. (4.7).
- Para calcular las energías Ecs. (4.10) y (4.8), para el exceso de carga Ec. (3.5) y para el centro de masa Ec. (4.15).

Explícitamente, estos ítem se pueden escribir en forma de pseudocódigo como:

INICIO PSEUDOCÓDIGO

Entrada, resultados de la minimización de energía de la situación estática,

$$y_n(t=0); \psi_{v,s}(t=0)$$

Cálculo de las posiciones y velocidades mediante el algoritmo de la velocidad de Verlet,

$$y_n(t + \Delta t) = y_n(t) + \dot{y}_n(t)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{y}_n(t)\Delta t^2$$

$$\sum_n^N y_n(t + \Delta t) = 0 \quad (\text{condiciones de contorno})$$

$$\dot{y}_n(t + \Delta t) = \dot{y}_n(t) + \frac{\ddot{y}_n(t) + \ddot{y}_n(t + \Delta t)}{2}\Delta t$$

Notemos que la implementación de este algoritmo es posible gracias a que la aceleración \ddot{y}_n depende sólo de las posiciones y los autovalores, y no de las velocidades,

$$\ddot{y}_n = -\frac{K}{M}(2y_n - y_{n+1} - y_{n-1})$$

$$+ \frac{\alpha}{M} \sum_{v,s} \{ e^{i\gamma A} \psi_{v,s}^*(n+1) \psi_{v,s}(n+2) - 2 \cdot \psi_{v,s}^*(n) \psi_{v,s}(n+1) + \psi_{v,s}^*(n-1) \psi_{v,s}(n) + h.c \}$$

Luego calculamos el problema de autovalores y autovectores para el hamiltoniano instantáneo,

$$H(t)\phi_{\mu,s}(t) = \varepsilon_{\mu,s}(t)\phi_{\mu,s}(t)$$

y seguido la evolución del autoestado fundamental inicial,

$$\psi_{v,s}(t_{j+1}) = \sum_{v,s} C_{\mu v}(t_j) e^{-i\varepsilon_{\mu,s}(t_j)\Delta t/\hbar} \phi_{\mu,s}(t_j)$$

Finalmente calculamos las variables dinámicas de energía, y densidad electrónica a cada tiempo, en base a los resultados anteriores de autovectores y posiciones,

$$E_{iones}(t) = \sum_n \left(\frac{K}{2} y_n^2(t) + \frac{M}{2} \left(\sum_{l=1}^{n-1} \dot{y}_n(t) \right)^2 \right)$$

$$E_{el}(t) = - \sum_n \left[(t_0 - \alpha y_n(t)) \times \left(e^{i\gamma A} \sum_{v,s} \psi_{v,s}^\dagger(n,t) \psi_{v,s}(n+1,t) + h.c \right) \right]$$

$$\rho_n(t) = \sum_{v,s}^{ocup} |\psi_{v,s}(n,t)|^2 - 1$$

FIN PSEUDOCÓDIGO

La convergencia de los resultados es presentada en dos dimensiones. La primera es cuando las causas son atribuidas a fenómenos físicos, estos resultados los exponemos en el cuerpo de este capítulo otorgando la discusión pertinente. La segunda, es cuando la convergencia es numérica, intrínseca al cálculo. Estos resultados los mostramos en el apéndice 6 a fin de facilitar la lectura de la tesina. En la última realizamos los siguientes chequeos.

1. Variación del paso temporal Δt de integración.

2. Convergencia y optimización entre el método de Euler utilizado por [19] y el algoritmo de velocidad de Verlet, utilizado en este trabajo.
3. Unicidad en los resultados evolucionando los $\psi_{v,s}(t)$ con la Ec. (4.7) y el enfoque de Crank-Nicolson[17].
4. Conservación de la carga durante la dinámica (es decir, unitariedad de la evolución temporal de los estados cuánticos).

Por otro lado, en los cálculos de esta tesina utilizamos el Cluster Toko de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Cuyo que forma parte del Sistema Nacional de Computación de Alto Desempeño del Ministerio de Ciencia y Tecnología (SNCAD-MinCyT) de Argentina.

4.4. Resultados de la dinámica

En esta sección estudiamos distintos pulsos de campo eléctrico introduciéndolos mediante funciones del potencial vector $A(t)$ para poliacetileno cargado. Analizamos los aspectos dinámicos de solitones y polarones. Además mencionamos los límites del enfoque.

4.4.1. Solitón cargado $q = -e$, en un campo eléctrico constante

Para comenzar tomamos los valores de $y_n, \psi_v(n)$ convergidos en la sección 3.2.2 para $N = 99, N_e = 100$, esta elección está justificada en la sección 3.2.2, de allí podemos inferir que los resultados son extrapolables a sistemas de N mayores ya que el límite termodinámico ha sido alcanzado. Introducimos diferentes campos eléctricos que contengan la misma física a fin de obtener consistencia en los resultados. La idea principal es encender un campo eléctrico en el sistema y apagarlo a un determinado tiempo de corte t_c y ver como el sistema evoluciona temporalmente. Como novedad en esta tesina, introducimos diferentes pulsos de campo eléctrico a través del potencial vector. Concretamente los potenciales que utilizamos fueron:

$$A(t) = \begin{cases} -cEt, & \text{si } t < t_c \\ -cEt_c & \text{si } t \geq t_c, \end{cases} \quad (\text{Pulso abrupto}), \quad (4.12)$$

$$A(t) = -cEt_c \tanh(t/\tau) \quad (\text{Pulso suave}), \quad (4.13)$$

$$A(t) = -cE \frac{t}{[(t/t_c)^l + 1]^{1/l}} \quad (\text{Pulso suave}), \quad (4.14)$$

donde t_c es el tiempo de corte, E es la intensidad de campo eléctrico. La Ec. (4.12) está extraída de [19], las Ecs. (4.14) y (4.13) las construimos para suavizar la Ec. (4.12) cuando se apaga el campo y tener una derivada continua de la función. En la Ec. (4.14) el parámetro l es un número entero, notar que en el límite cuando $l \rightarrow \infty$ se recupera la Ec. (4.12). En la Ec. (4.13) el parámetro τ es un tiempo

característico de la función. Una representación de los diferentes potenciales vectores se ilustra en la Fig.4.1, con $E = E_0$ donde $E_0 = \hbar\omega_Q/ea$ es una constante de campo eléctrico y $\omega_Q = \sqrt{4K/M}$ es la frecuencia natural de los fonones del problema. El tiempo de corte lo tomamos en $t_c\omega_Q = 10$ (línea de trazos). En Ec. (4.14) $l = 3$ y en Ec. (4.13) $\tau\omega_Q = 4$.

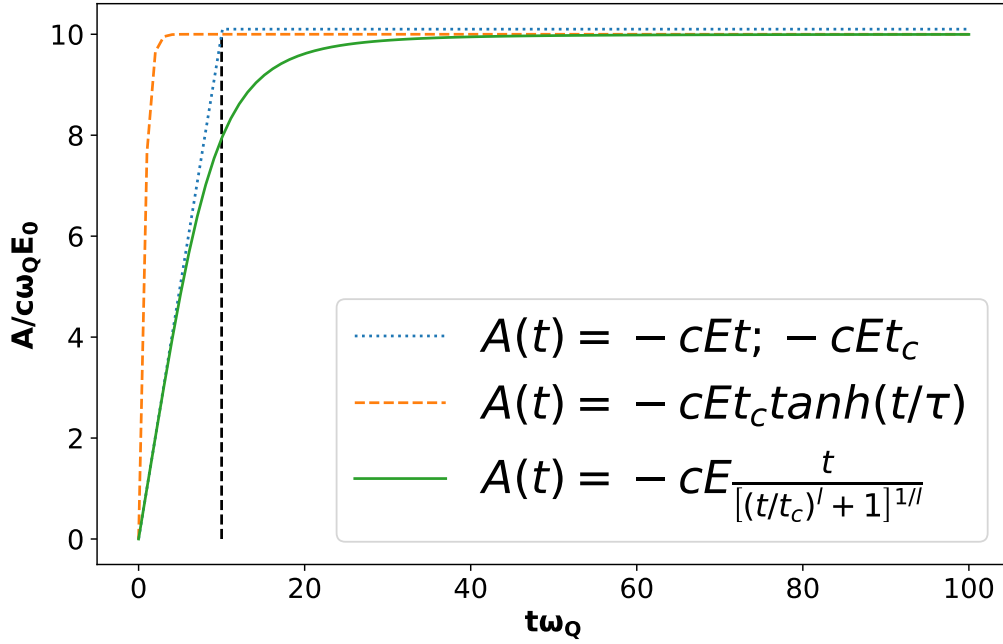


Figura 4.1: Comparación de los diferentes potenciales vectores $A(t)$ de las Ecs. (4.12), (4.14) y (4.13). Notar que en orden de aparición en la leyenda, cuando el campo se apaga a $t_c\omega_Q = 10$, las curvas son respectivamente más suaves. La magnitud de campo eléctrico es $E = E_0 = \hbar\omega_Q/ea$, el tiempo de relajación $\tau = \omega_Q^{-1}$ y la potencia $l = 3$. c es la rapidez de la luz.

Evolucionado el sistema para un tiempo total de $t\omega_Q = 300$, con un paso temporal de $\Delta t\omega_Q = 0.0025$, $E = 0.02E_0$, $t_c\omega_Q = 10$, $l = 3$ en Ec. (4.14) y $\tau\omega_Q = 4$ en Ec. (4.13), obtenemos la evolución temporal de la energía (Ec. (4.11)) en la Fig.4.2, donde notamos que la energía crece conforme el campo eléctrico está encendido y luego de apagarlo la energía total se estabiliza. Estrictamente, una vez que el campo $E(t)$ se apaga ($A(t)$ es constante), el sistema vuelve a ser un sistema conservativo, y por ende la energía vuelve a ser una constante de movimiento. En la Fig.4.2, donde se muestra la energía total del sistema como función del tiempo, notamos sin embargo la presencia de fluctuaciones en la energía alrededor del valor promedio, lo que implica una violación local de la conservación de la energía. Es importante mencionar que en una simulación más realista, estados electrónicos de bandas de mayor energía podrían modificar estos resultados (originando tal vez menos fluctuaciones). Notamos que cuando el apagado del campo es abrupto, las fluctuaciones en la saturación de la energía son más fuertes. Creemos que esto está vinculado con la relación cuántica de *incertidumbre de energía-tiempo* $\delta t\Delta E > \hbar$. Esta relación da un tiempo característico $\Gamma = \hbar/\Delta E$ para el cual se observan las

transiciones de estados. Tanto los pasos de integración como el tiempo característico de los campos externos debe ser menor que Γ para que el sistema pueda responder a ese cambio con su espectro de estados de energía. Una variación del campo en un tiempo a Γ conduce a violaciones locales de la conservación de la energía.

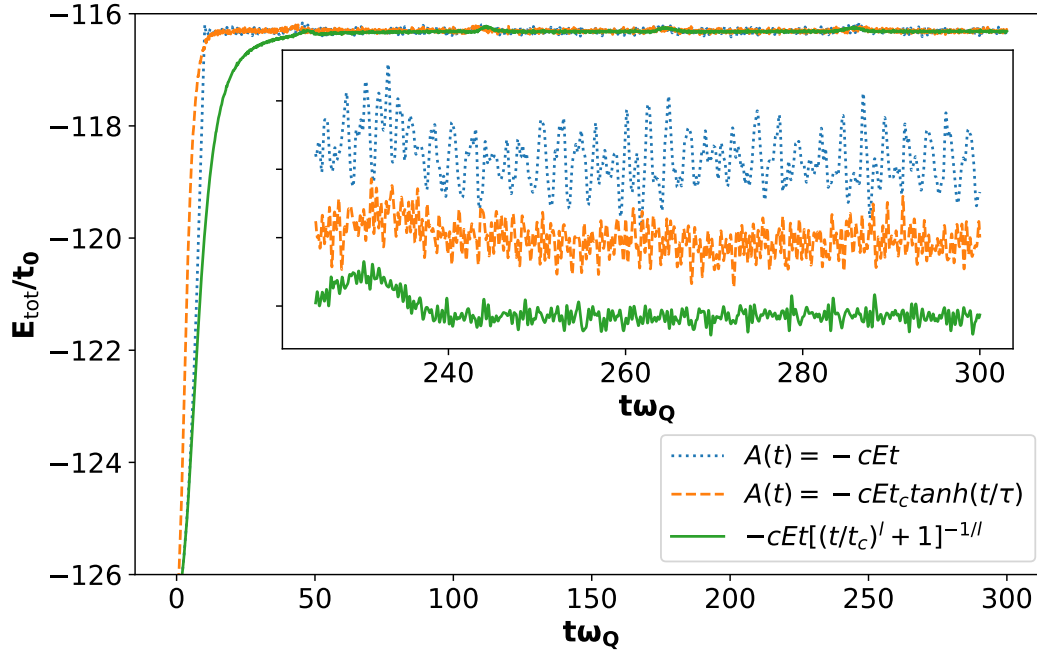


Figura 4.2: Energía total para diferentes funciones del potencial vector. Después de apagarse el campo eléctrico para $t_c \omega_Q = 10$ el sistema es conservativo. En la ampliación de la gráfica para el último cuarto de periodo simulado, hemos separado levemente los datos para notar la amplitud de las fluctuaciones de energía debidas causas físicas. Cuando el campo es apagado abruptamente el sistema no alcanza a responder y la relación cuántica $\Delta t \Delta E > \hbar$ es violada. Cuando se suaviza el apagado del campo, las fluctuaciones disminuyen.

Podemos observar la contribuciones que las energías (cinética y elástica) de los iones y de los electrones, realizan por separado. En la Fig.4.3 observamos dichas contribuciones para la simulación correspondiente al potencial vector de la Ec. (4.13). Para las demás simulaciones el comportamiento es similar, la energía electrónica es la que aporta en mayor medida a la energía total, ésta asciende rápidamente cuando el campo eléctrico está encendido, mientras que la energía potencial disminuye a una tasa más baja, Fig4.3 . Cuando se apaga el campo la red y la nube electrónica permanece intercambiando la energía haciendo que la energía global permanezca constante. Debido a que partiendo del reposo la energía cinética de los iones debe aumentar, la responsable de la disminución de la energía iónica es una disminución en los valores de y_n que se traduce en una disminución de la energía potencial. Esto lo vemos en la Fig.4.4 , donde hemos graficado \bar{y}_n a tiempo $t = 0\omega_Q^{-1}$ y a $t_c = 10\omega_Q^{-1}$. Es decir, que las celdas CH se acercan a su posición de equilibrio disminuyendo la energía cinética, mientras los electrones adquieren velocidad durante la actuación del campo eléctrico.

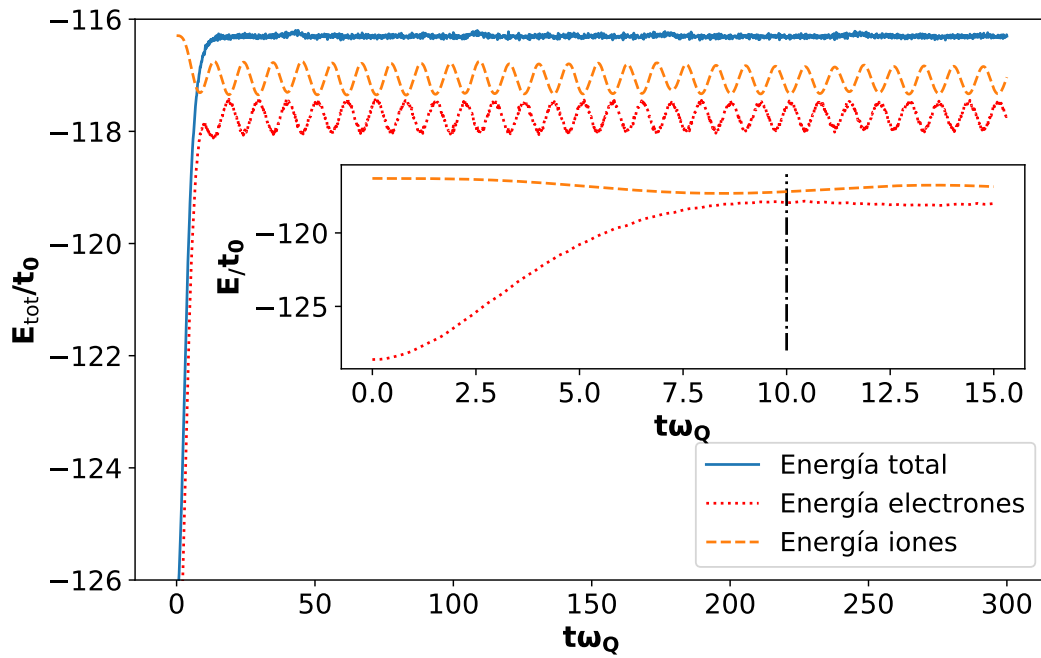


Figura 4.3: Energía iónica y electrónica para el potencial vector $A \propto \tanh(t)$. Cuando el campo eléctrico es encendido la energía iónica disminuye y la electrónica aumenta, junto con la energía global del sistema. Cuando el campo se apaga, la energía total permanece constante mientras que iones y electrones intercambian energía de forma periódica.

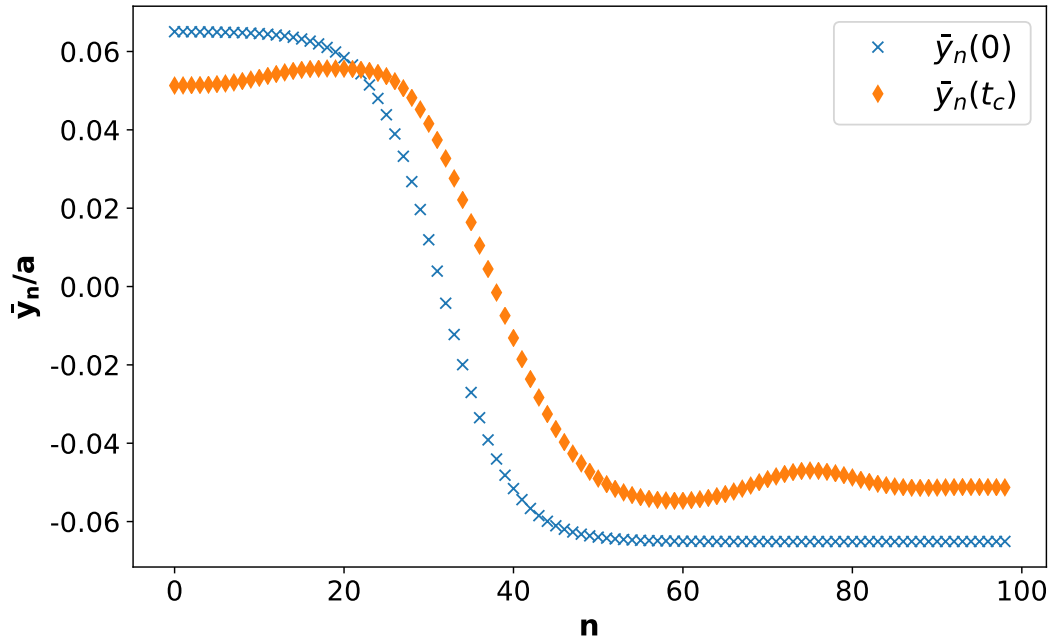


Figura 4.4: La variable \bar{y}_n disminuye después de la aplicación de un campo eléctrico. Esto hace que la energía iónica disminuya en las simulaciones, ver Fig.4.3.

A fin de seguir el perfil del exceso de carga ρ del solitón, calculamos su centro de masa de la siguiente manera,

$$x_c = \frac{Na}{2\pi} \tan^{-1} \left(\frac{\sum_n^N \bar{\rho}(n,t) \text{sen} \theta_n}{\sum_n^N \bar{\rho}(n,t) \text{cos} \theta_n} \right) \quad (4.15)$$

con $\theta_n = 2\pi n/N$. Para las mismas simulaciones obtenemos el movimiento del centro de masa del solitón con base en la ecuación Ec. (4.15). Los resultados los vemos en la Fig.4.5, donde observamos que mientras el campo está encendido el centro de masa se acelera describiendo una trayectoria parabólica y luego de apagarlo el solitón alcanza una velocidad aparentemente estable. Este resultado concuerda con lo encontrado en las referencias. [20] y [19].

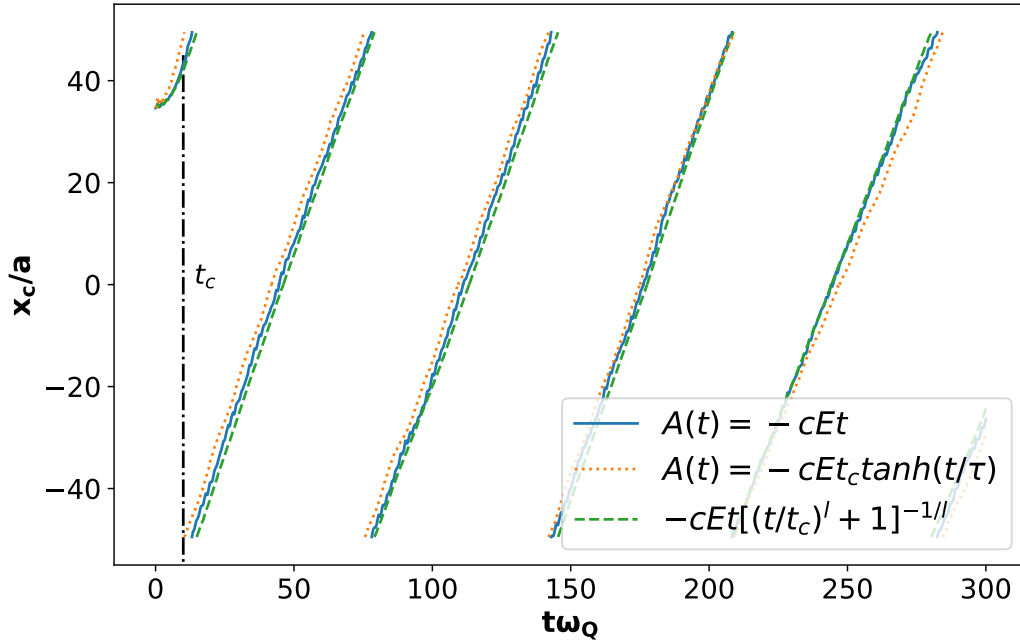


Figura 4.5: Centro de masa del solitón para diferentes funciones del potencial vector. Desde que el campo es encendido a tiempo cero hasta que se apaga el centro de masa traza una trayectoria parabólica, como una partícula con aceleración positiva. Después de $t_c \omega_Q = 10$ sigue una trayectoria aproximadamente recta, como una partícula sin aceleración.

Podemos realizar un análisis más minucioso a fin de encontrar la velocidad instantánea del solitón. Para ello, hemos ajustado los puntos de la Fig.4.5 con la ecuación:

$$x_c = p_1 [p_2 + t^2]^{p_3} + p_4 \quad (4.16)$$

donde $p_1, p_2, p_3, p_4 \in \mathbb{R}$, p_1 tiene unidades de $a\omega_Q^{2p_3}$, p_2 de ω_Q^{-2} , p_3 no tiene unidades y p_4 unidades de a . Los parámetros de la Ec.(4.16) carecen de sentido físico y sólo tienen sentido para poder realizar un computo de la velocidad. El método de ajuste que utilizamos fue el de mínimos cuadrados. Derivando respecto del tiempo la Ec. (4.16), obtenemos la velocidad del centro de masa del exceso de carga del solitón:

$$\dot{x}_c = p_1 p_3 [p_2 + t^2]^{p_3-1} 2t \quad (4.17)$$

en nuestro calculo obtuvimos que, $p_1 = 2.28a\omega_Q^{2p_3}$, $p_2 = 79.14\omega_Q^{-2}$, $p_3 = 0.46$, $p_4 = 18.69a$ para la Ec. (4.12) y valores similares en los demás ajustes. En la Fig.4.6 vemos la gráfica de la Ec. (4.17) para los tres potenciales. La figura parece indicar que a campos más suaves se obtiene una mayor velocidad máxima y una caída más abrupta, esto podría estar relacionado con las fluctuaciones de energía antes mencionadas. Por otro lado, vemos que la velocidad aumenta cuasi-linealmente cuando el campo está encendido. Al poco tiempo de apagarse la velocidad alcanza un máximo y luego comienza a disminuir. El frenado de la velocidad es atribuido a la interacción con los modos acústicos y ópticos

del polímero[15]. Esto es interesante, ya que el sistema es totalmente conservativo, no hay disipación. Sin embargo, el movimiento del solitón está sujeto a algún proceso de disipación, incluso en ausencia de temperatura, interacciones, desorden, impurezas, y otras imperfecciones en general. Esto estimula la esperanza de generar corrientes de carga mayores mejorando la calidad de las muestras, por ejemplo. La interacción con modos de fonones implica que el propio movimiento del solitón “excita” dichos modos, por lo cual se produce una transferencia de energía desde el solitón hacia el reservorio de fonones.

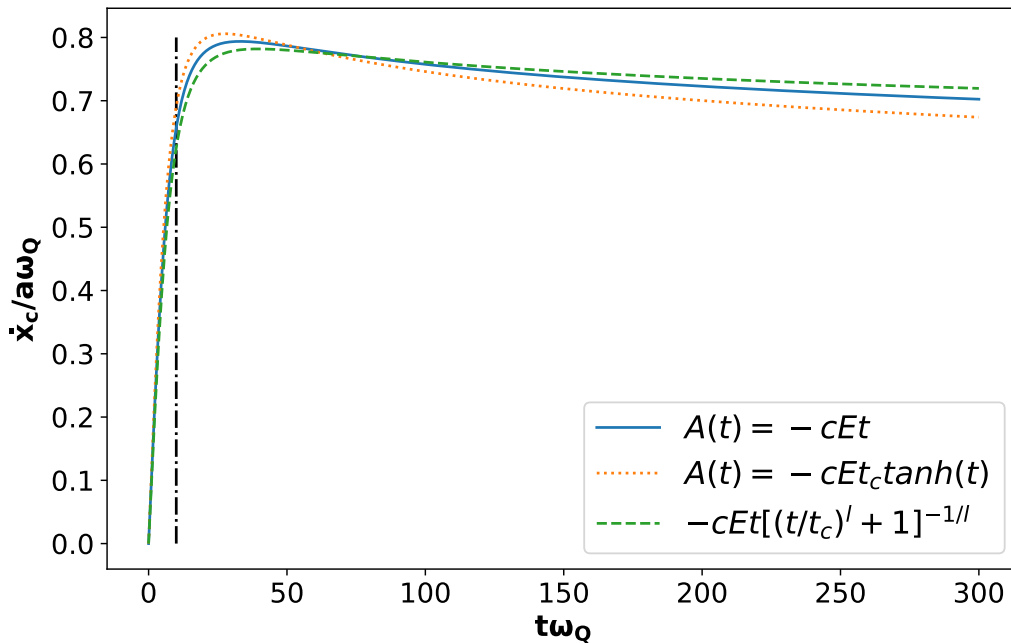
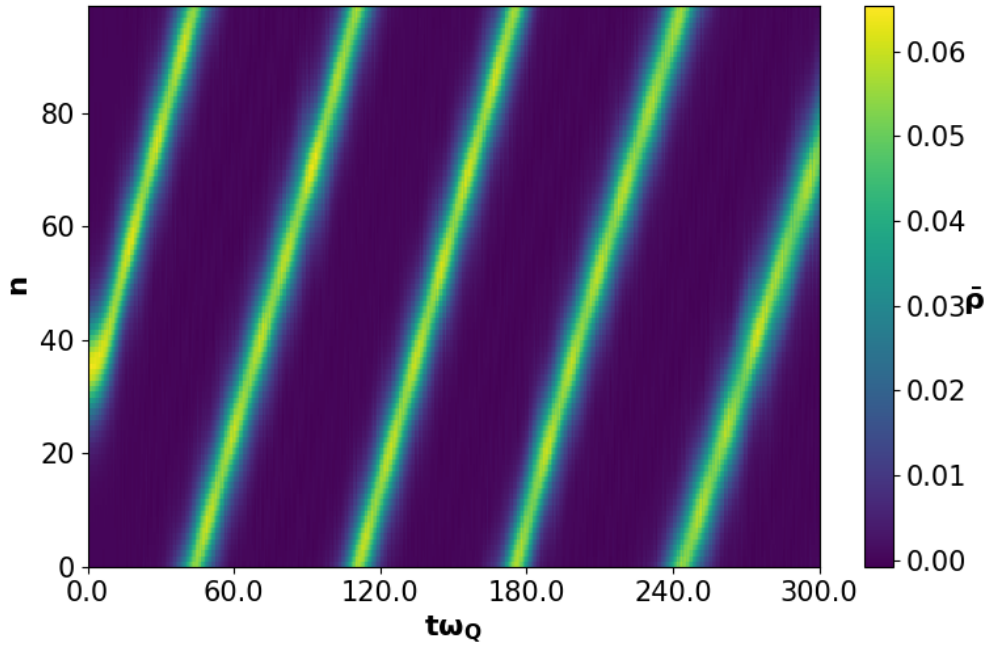


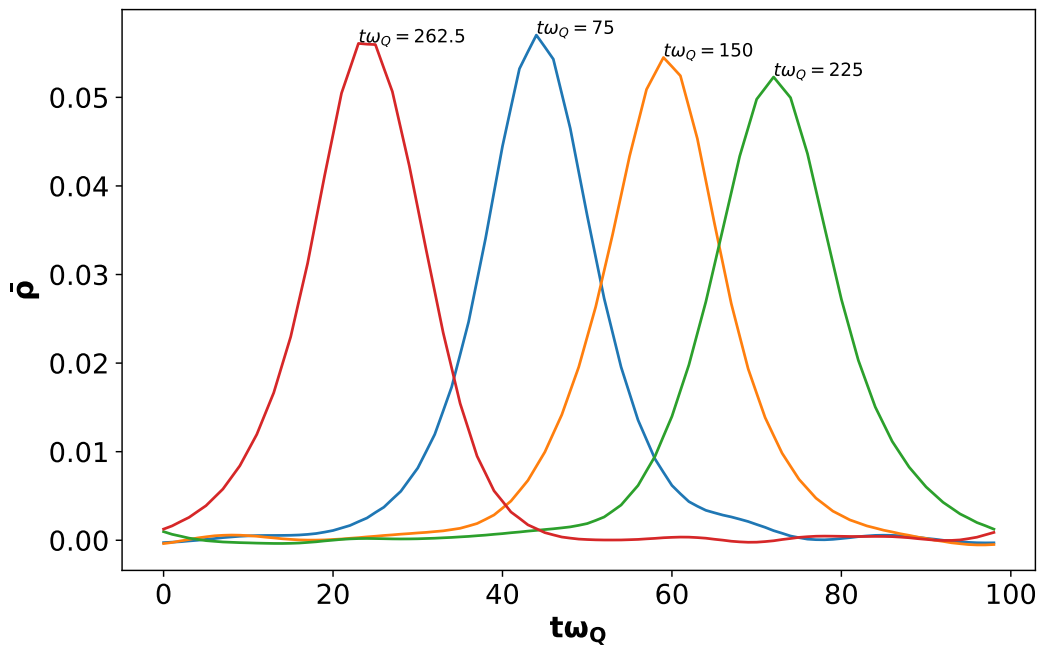
Figura 4.6: Velocidad de centro de masa del exceso de carga del solitón. Luego de apagarse el campo (línea de punto y trazo) la velocidad alcanza un máximo, luego comienza a decaer producto de la interacción del solitón con los modos acústicos y ópticos de la red.

En la Fig.4.7a mostramos un mapa de color para la variable $\bar{\rho}$ donde los valores más altos están en color amarillo y los más bajos en azul. La simulación mostrada es para $A \propto \tanh(t/\tau)$ notar que sigue la trayectoria sugerida por el centro de masa. En la Fig.4.7b mostramos el perfil de $\bar{\rho}$ para cuatro tiempos diferentes a fin de mostrar la integridad del mismo para toda la simulación.

En el apéndice de la tesina 6, mostramos las convergencias numéricas para esta sección cambiando el paso de integración Δt y utilizando los métodos de Crank-Nicolson y Euler.



(a) Mapa de color de la variable $\bar{\rho}$ en como función del tiempo y de n para $A \propto \tanh(t/\tau)$. Compararla con el centro de masa de la Fig.4.5.



(b) Perfil de $\bar{\rho}$ para distintos tiempos, su forma se mantiene para toda la simulación.

Figura 4.7: Solitón, simulación para $N = 99, N_e = 100, t_c \omega_Q = 10E = 0.02E_0, \Delta t \omega_Q = 0.0025$ para un tiempo total de $t \omega_Q = 300, A \propto \tanh(t/\tau)$.

4.4.2. Análisis ampliado del solitón

A fin de obtener una mejor comprensión de lo recientemente analizado sistematizamos variaciones de los parámetros de intensidad campo eléctrico E y de tiempo de corte t_c . A diferencia de los resultados obtenidos en la sección anterior, estos son genuinos y difieren de la referencia [19]. Utilizamos un potencial vector como el de la Ec. (4.13) levemente modificado a fin de obtener un encendido de campo eléctrico suave, en particular la expresión utilizada es:

$$A(t) = -cEt_c \left[\frac{1}{2} \tanh\left(\frac{t-t_e}{\tau}\right) + \frac{1}{2} \right] \quad (4.18)$$

donde t_e es sólo un corrimiento en el eje de las abscisas para asegurar un tiempo de encendido suave. Con esta fórmula encontramos que la curva en la variación de energía se suaviza como la Ec. (4.14), pero logrando el apagado del campo verdaderamente a t_c . Fig.4.8, donde $E = E_0, t_c \omega_Q = 10, t_e \omega_Q = 5, \tau \omega_Q = 2$.

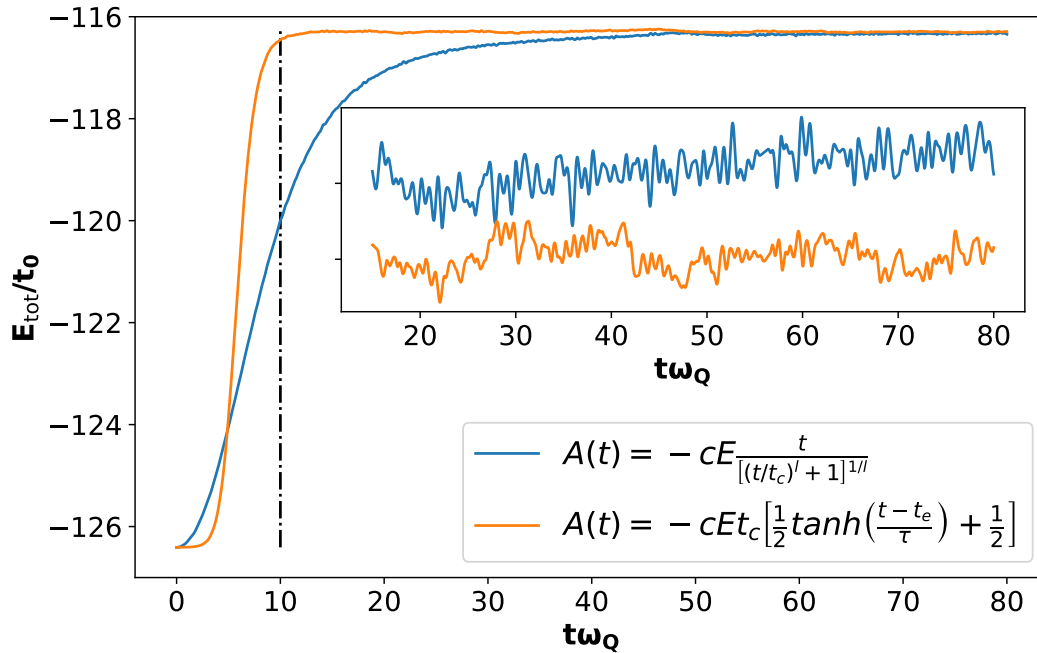


Figura 4.8: Comparación de un potencial $A \propto \tanh(t - t_e)$ con encendido suave y otro con encendido abrupto. Las fluctuaciones de energía son aproximadamente del mismo orden, sin embargo para la Ec. (4.14) con encendido abrupto se requiere un t_c mucho más grande que el t_c del encendido suave. Esto tiene impacto en los recursos computacionales utilizados. En la gráfica $E = E_0, t_c \omega_Q = 10, t_e \omega_Q = 5, \tau \omega_Q = 2$

Para un paso de integración de $\Delta t = 0.01 \omega_Q^{-1}$ tenemos un barrido de campo eléctrico de $E = 0.005, 0.01, 0.015, 0.02 E_0$ y un tiempo de corte de $t_c = 10, 20 \omega_Q^{-1}$, para lograr que el potencial vector alcance la asíntota horizontal en esos tiempos de corte utilizamos respectivamente $(t_e \omega_Q = 5, \tau \omega_Q =$

2), ($t_e \omega_Q = 10, \tau \omega_Q = 3$). En Fig.4.9 vemos que tanto, cuando aumentamos la magnitud de campo eléctrico como la exposición del tiempo, la energía total del sistema aumenta. Esto es esperable de la Ec. (4.18), donde vemos que la amplitud de $A(t)$ aumenta al aumentar estos parámetros.

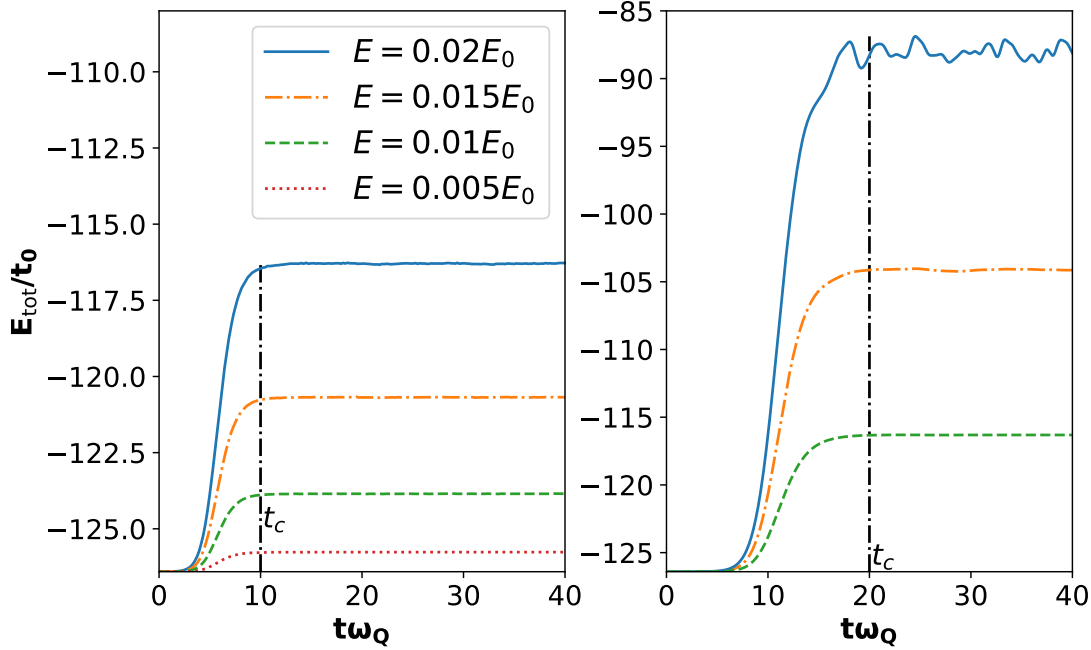


Figura 4.9: Comparación de la energía total para distintos campos eléctricos $E = 0.005, 0.01, 0.015, 0.02E_0 \approx \text{mV}/\text{\AA}$ el orden de materiales opto-electrónicos. Notar que de una estimación de la potencia $P = \Delta E / (t_c - t_{on})$ se incorpora más energía al trans-poliacetileno dejándolo expuesto durante más tiempo al campo eléctrico que aumentando su intensidad.

De la Ec.(4.18) también es esperable que el tiempo de exposición sea más influyente que la magnitud del campo, cuestión que puede ser considerada en el desarrollo de dispositivos. Es decir, con estos parámetros, es preferible aumentar el tiempo de exposición a aumentar el campo eléctrico si se desea adquirir mayor energía electrónica. Podemos realizar una estimación de la potencia para reforzar esta afirmación. Notemos que la tasa a la que se transfiere energía en gráfico de la derecha de la Fig.4.9, es mayor que la de la izquierda. Cuantitativamente podemos calcular la diferencia de energía entre dos tiempos consecutivos, si ésta en valor absoluto es mayor que una cierta tolerancia (aquí hemos utilizado $10^{-3}t_0$) sabremos que este aumento se ha producido por la actuación del campo neto distinto de cero. Así podemos estimar con mayor precisión cuando se enciende el campo a un tiempo t_{on} . En nuestro cálculo para el promedio de la potencia, tenemos que cuando aumentamos la intensidad de campo eléctrico de $E = 0.01E_0$ a $E = 0.015E_0$ con $t_c \omega_Q = 10$, tenemos una ganancia de potencia de $P_{0.015E_0, 10\omega_Q^{-1}} - P_{0.01E_0, 10\omega_Q^{-1}} \approx 0.413t_0\omega_Q$, donde

$$P = \frac{E(t_c) - E(t_{on})}{t_c - t_{on}},$$

este cálculo corresponde a Fig.4.9-izquierda. Mientras que cuando aumentamos la misma cantidad de campo para $t_c \omega_Q = 20$, Fig.4.9-derecha, tenemos una ganancia de potencia de $P_{0.015E_0, 10\omega_Q^{-1}} - P_{0.01E_0, 10\omega_Q^{-1}} \approx 0.826t_0 \omega_Q$, el doble del caso anterior.

Por otro lado, cuando observamos la energía electrónica nos encontramos que ésta aumenta levemente su frecuencia y disminuye su amplitud, cuando disminuye la intensidad de campo eléctrico, Fig.4.10-izquierda. El mismo fenómeno ocurre cuando aumentamos el tiempo de exposición, Fig.4.10-derecha. Nuevamente aquí la disminución en la frecuencia es más intensa respecto que la intensidad de campo. Al igual que en la Fig.4.3 la energía potencial de los iones está desfasada en π respecto de la de los electrones, no la graficamos aquí para no saturar la figura. La variación en la frecuencia puede estar relacionada con las distintas excitación de los fonones en las bandas ópticas y/o acústicas. Este fenómeno podrá ser estudiado en el corto plazo en trabajos posteriores a éste. Para la oscilación errática del campo $E = 0.02E_0$ con $t_c = 20\omega_Q^{-1}$ tenemos que el perfil $\bar{\rho}_n$ del solitón pierde su forma. Es decir que su estabilidad ya no puede garantizarse a partir de este modelo. La simulación para $E = 0.02E_0$ y $t_c \omega_Q = 20$ no la presentamos porque muestra grandes irregularidades.

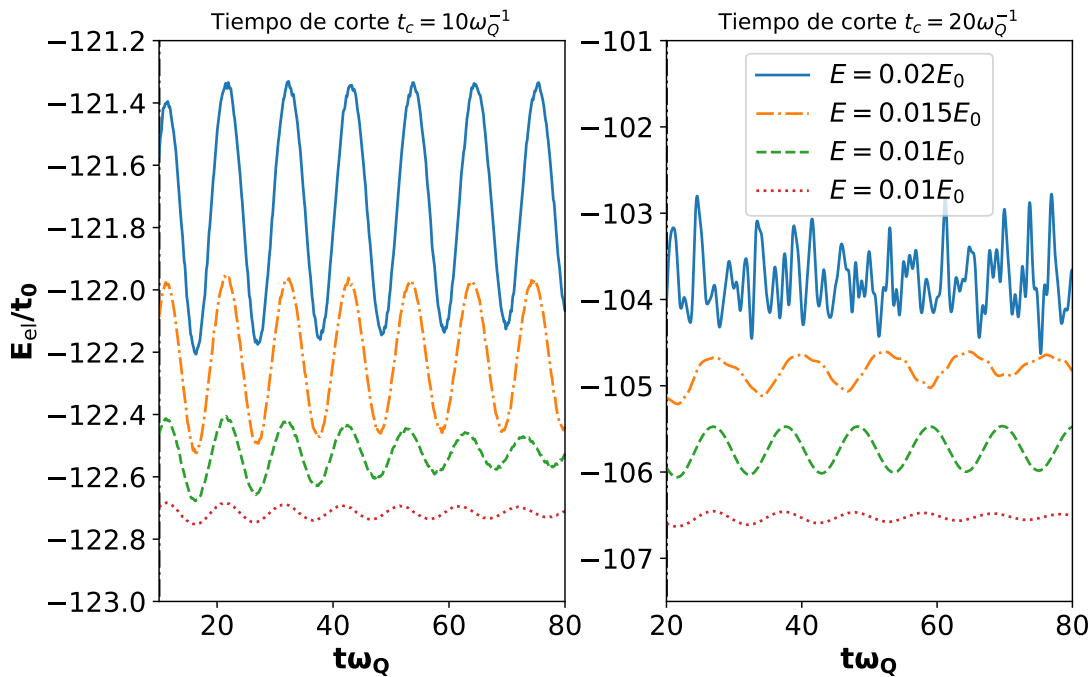


Figura 4.10: Comparación de la energía electrónica para distintos campos eléctricos $E = 0.005, 0.01, 0.015, 0.02E_0$. Cuando el campo eléctrico o el tiempo de exposición aumentan la frecuencia de oscilación de la energía electrónica (y potencial desfasada en π) disminuye. Para el tiempo de corte de $t_c \omega_Q = 20$ y $E = 0.02E_0$ el solitón deja de ser estable, esto se traduce en una oscilación errática en su energía electrónica.

El seguimiento del centro de masa del solitón para la variación de los parámetros lo mostramos en la Fig.4.11 de aquí podemos concluir que las velocidades se comportan como las de la Fig.4.6 con distintos valores máximos y distintos decaimientos. Las curvas irregulares de x_c que no siguen

el patrón de la Fig.4.5 tienen su correlato con una figura irregular de $\bar{\rho}$ como discutiremos en la próxima sección. La velocidad del solitón aumenta cuando aumenta el campo eléctrico o el tiempo de exposición a él. Después de superar una velocidad máxima, a estimar, la estabilidad del solitón se pierde.

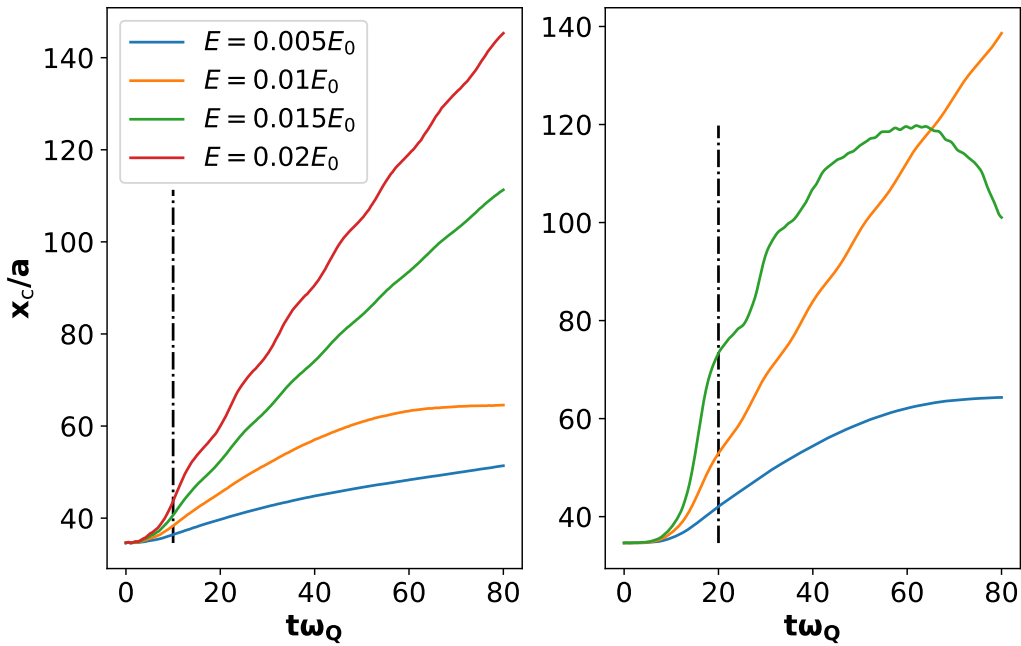


Figura 4.11: Comparación del seguimiento del centro de masa para el solitón para diferentes campos eléctricos $E = 0.005, 0.01, 0.015, 0.02E_0$. El aumento en el campo o en la exposición del tiempo aumenta la velocidad del solitón como puede estimarse de las pendientes de las gráficas. Cuando la curva no sigue el patrón de las demás la estabilidad del solitón se rompe, plausiblemente por exceder una velocidad máxima límite.

Finalmente mostramos un mapa de color de la variable $\bar{\rho}$, Fig.4.12. Vemos el correlato con el seguimiento de centro de masa y nuestras intuiciones para la velocidad. Cuando el solitón pierde estabilidad el mapa de color se vuelve difuso.

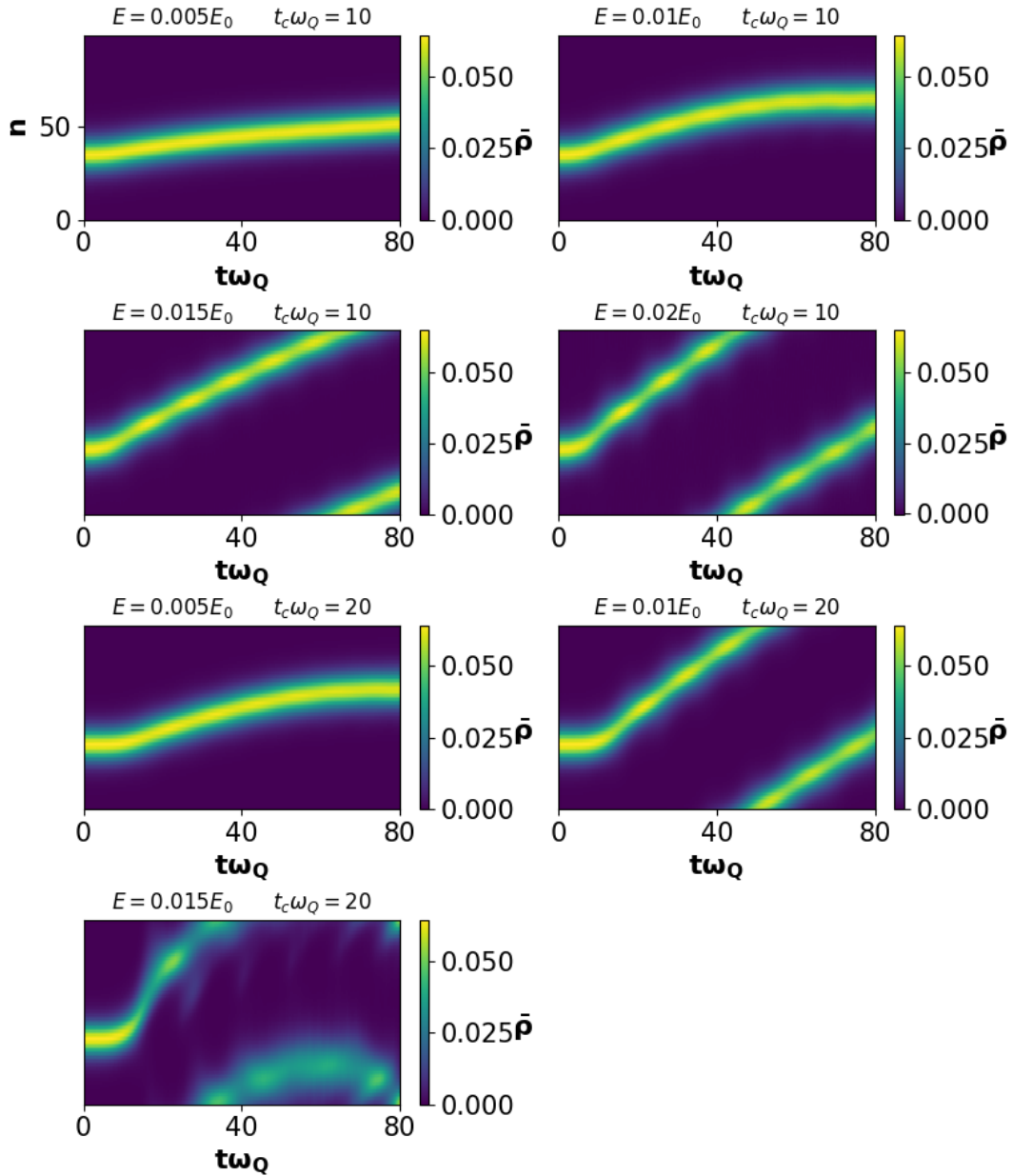


Figura 4.12: Mapa de color para la variable $\bar{\rho}$ en las simulaciones discutidas. Notamos que cuando aumenta el campo y el tiempo de exposición la pendiente aumenta. De esto se inferimos que la velocidad del solitón aumenta, hasta superar una velocidad crítica donde pierde estabilidad y el mapa se ve difuso.

4.4.3. Ruptura del solitón

Para todas las simulaciones analizadas en las dos secciones anteriores encontramos que el solitón deja de ser estable para campos eléctricos mayores a $E > 0.02E_0$, siendo el tiempo de corte $t_c\omega_Q = 10$. Así mismo, cuando $t_c\omega_Q > 20$ el solitón se rompe inclusive a intensidad de campo menores, como muestran las figuras de la sección anterior. Una hipótesis plausible es que esta ruptura está relacionada con una velocidad crítica de cuatro veces la rapidez del sonido en el poliacetileno, como señalan en [20]. Cálculos realizados en el corto plazo confirmarán o refutarán esta aseveración.

En la Fig.4.13 mostramos el patrón que vemos en el perfil $\bar{\rho}_n$ cuando el solitón se desestabiliza para cualquiera de las corridas. En particular esta es una simulación con $E = 0.04E_0$ y un tiempo de corte de $t_c\omega_Q = 10$ con el potencial de la Ec. (4.12), con un tiempo total de $t_c\omega_Q = 300$.

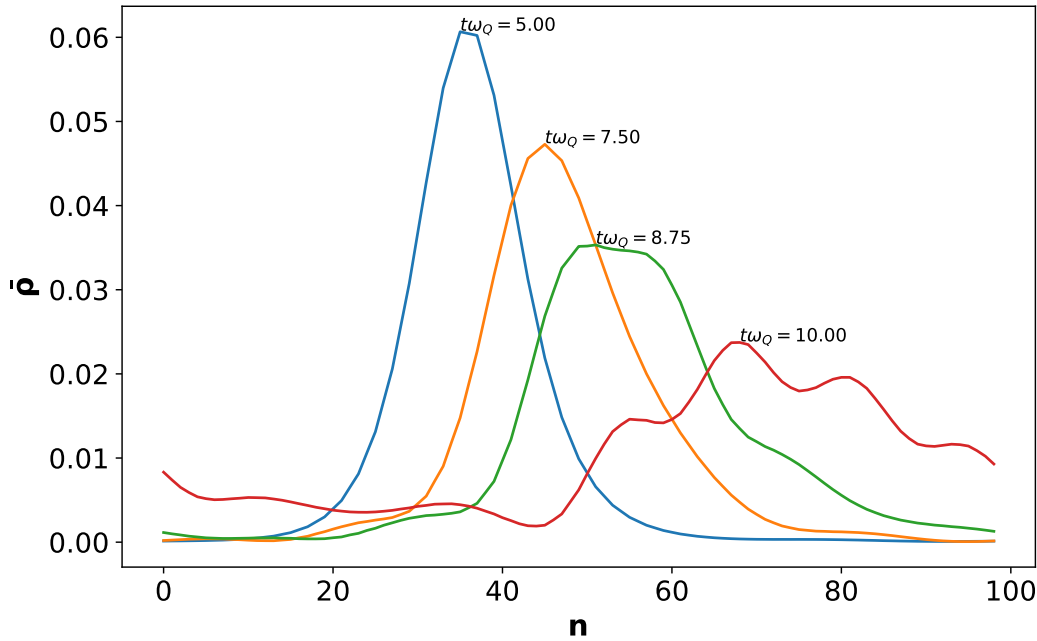
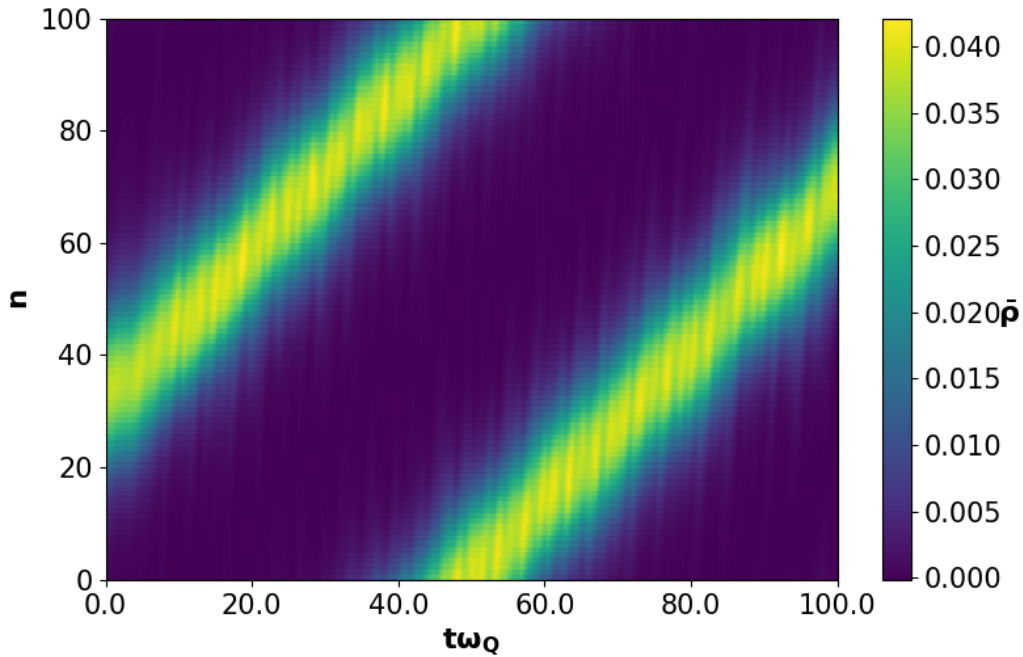


Figura 4.13: Ruptura del solitón. Al poco tiempo de encenderse el campo eléctrico el perfil de $\bar{\rho}$ se deforma. $E = 0.04E_0$, $t_c\omega_Q = 10$, $A(t) = -cEt$.

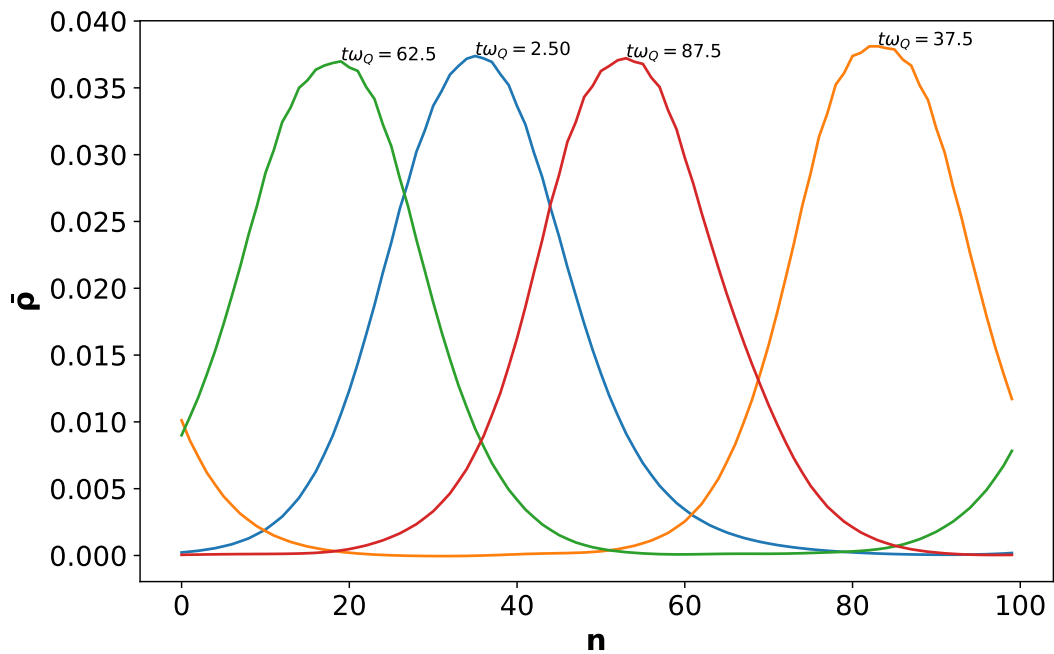
4.4.4. Simulación de polarones y pares de solitones.

Antes de comenzar a sistematizar las simulaciones para el caso de pares de solitones o polarones preparados por un número par de celdas y una carga neta de $q = -e$, $Ne = N + 1$, comenzaremos mostrando, Fig.4.14, una simulación con un potencial vector como el de la Ec. (4.12), $A(t) = -cEt$, $E = 0.01E_0$, $t_c\omega_Q = 10$. Mostramos un mapa de color en la Fig.4.14a donde tenemos un polarón y en la Fig.4.14b su estabilidad en el tiempo. En este contexto cuando tenemos este tipo de conformaciones no es útil introducir un seguimiento del centro de masa como la Ec. (4.15) ya que como vimos en el capítulo 3, el perfil puede fraccionalizarse debido a que tenemos dos estados degenerados en el medio

del gap.



(a) Polarón con un perfil más ancho que el de el solitón.



(b) Distintos tiempos para el polarón. Mantiene la misma forma para toda la simulación de $t\omega_Q = 100$.

Figura 4.14: Polarón $N = 100, N_e = 101 E = 0.01E_0, t_c \omega_Q = 10, \Delta t \omega_Q = 0.0025$

En la sistematización del polarón hemos utilizados el potencial de la Ec. (4.18) con $N = 100$, $N_e = 101$ y la misma variación de parámetros que en el caso del solitón. Encontramos menor estabilidad que en el caso de este último. Esto podemos verlo de la Fig.4.15, donde notamos en el mapa de color las rupturas de la cuasi-partícula en más casos. Esto puede estar asociado con la inestabilidad que presenta el polímero al tener estados degenerados.

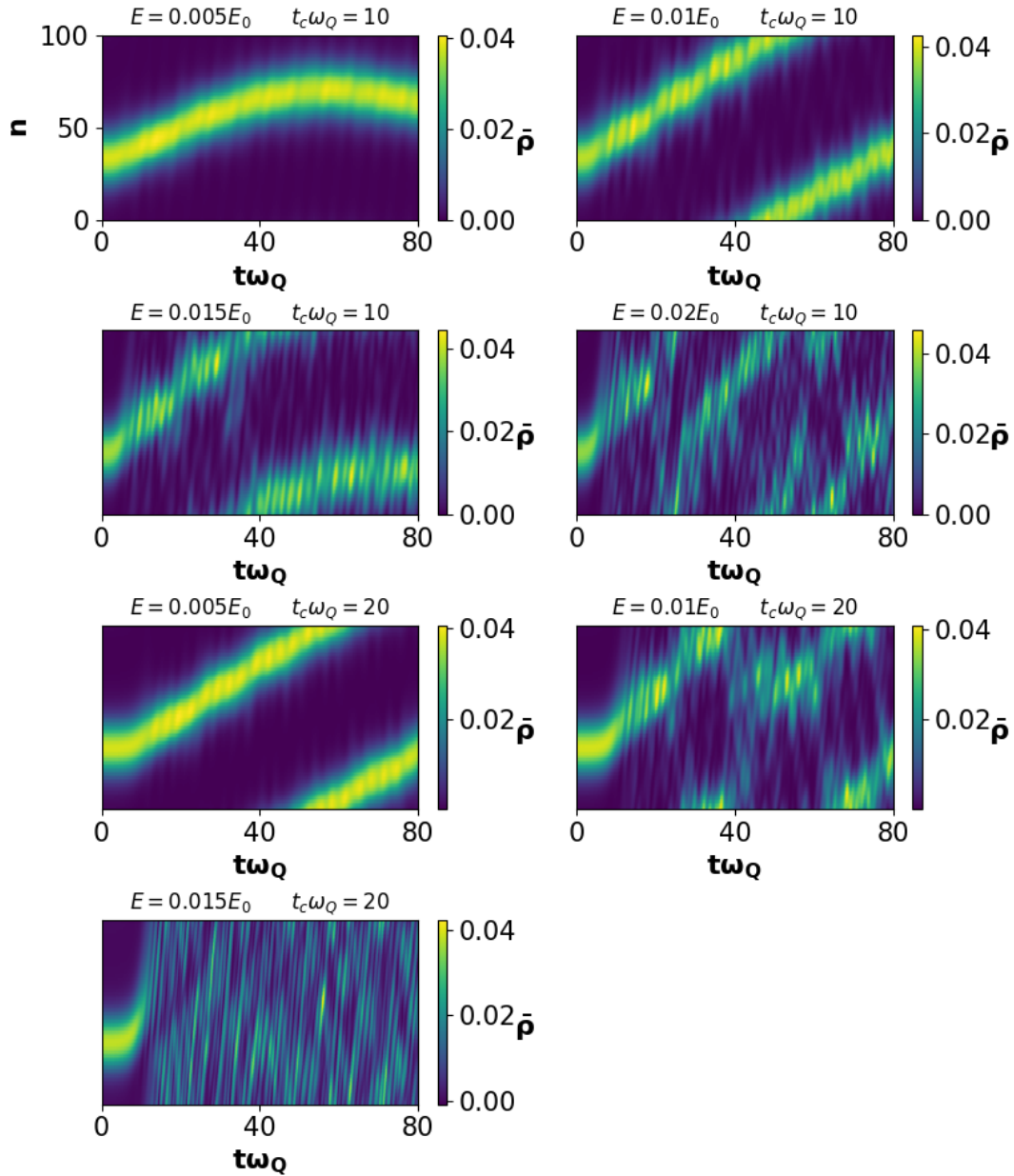


Figura 4.15: Mapa de color para la variable $\bar{\rho}$ para el polarón. Como en el caso del solitón cuando aumenta el campo y el tiempo de exposición la pendiente aumenta. Sin embargo, esta quasi-partícula es más inestable que el solitón, como muestra la difusividad de $\bar{\rho}_n$.

Para el análisis energético, Fig.4.16, encontramos que las oscilaciones de energía para los electrones no siguen un patrón como en los solitones. Queda como perspectiva utilizar intensidades de

campo más pequeñas, quizás como las de dispositivos de de aplicaciones termo-eléctricas ($\approx \mu\text{V}/\text{\AA}$) para analizar si las excitaciones presentan estabilidad. Esto será estudiado en el corto plazo.

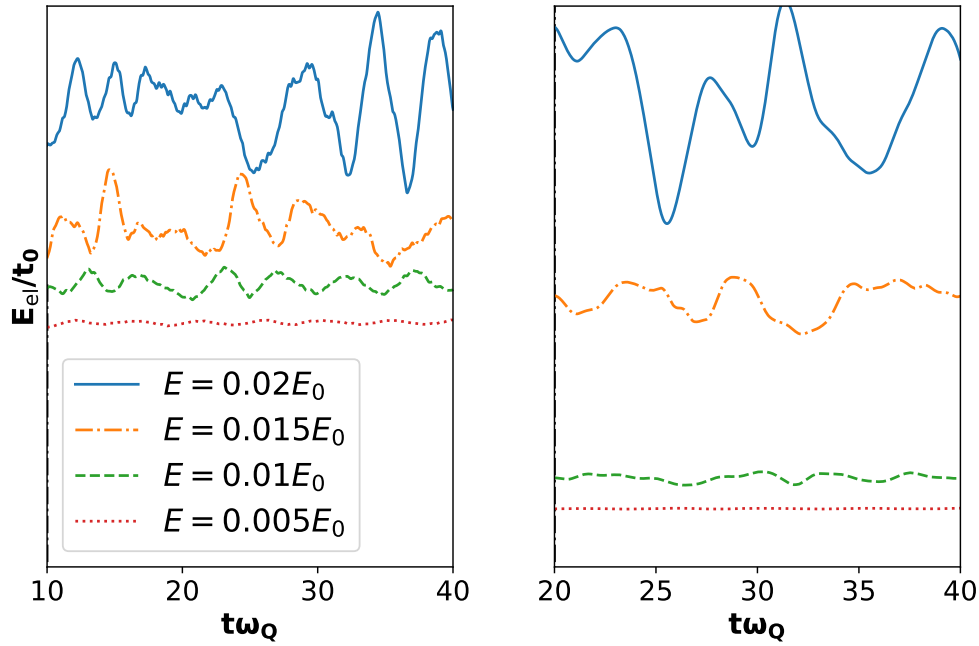


Figura 4.16: Energía electrónica Polarón. Este sistema no muestra las mismas oscilaciones que el solitón, debido a su gran inestabilidad, las oscilaciones no siguen un patrón definido.

Por otro lado, realizamos simulaciones de un sistema mayor con $N = 400, Ne = 401$ donde un solitón y un antisolitón están “desapareados”. Los parámetros barridos para E y t_c fueron los mismos que en las secciones anteriores. Sin embargo, en todos los casos los pares de solitones mostraron inestabilidad desde que se encendió el campo, ver Fig4.17. Sin embargo, hay un patrón que emerge en esta dispersión de las autofunciones. Pareciera que siguen una velocidad característica, cada una por separado. Como anticipamos en la sección 3.2.3, las dinámicas para los polarones con $N = 100$ y $N = 400$ son radicalmente diferentes.

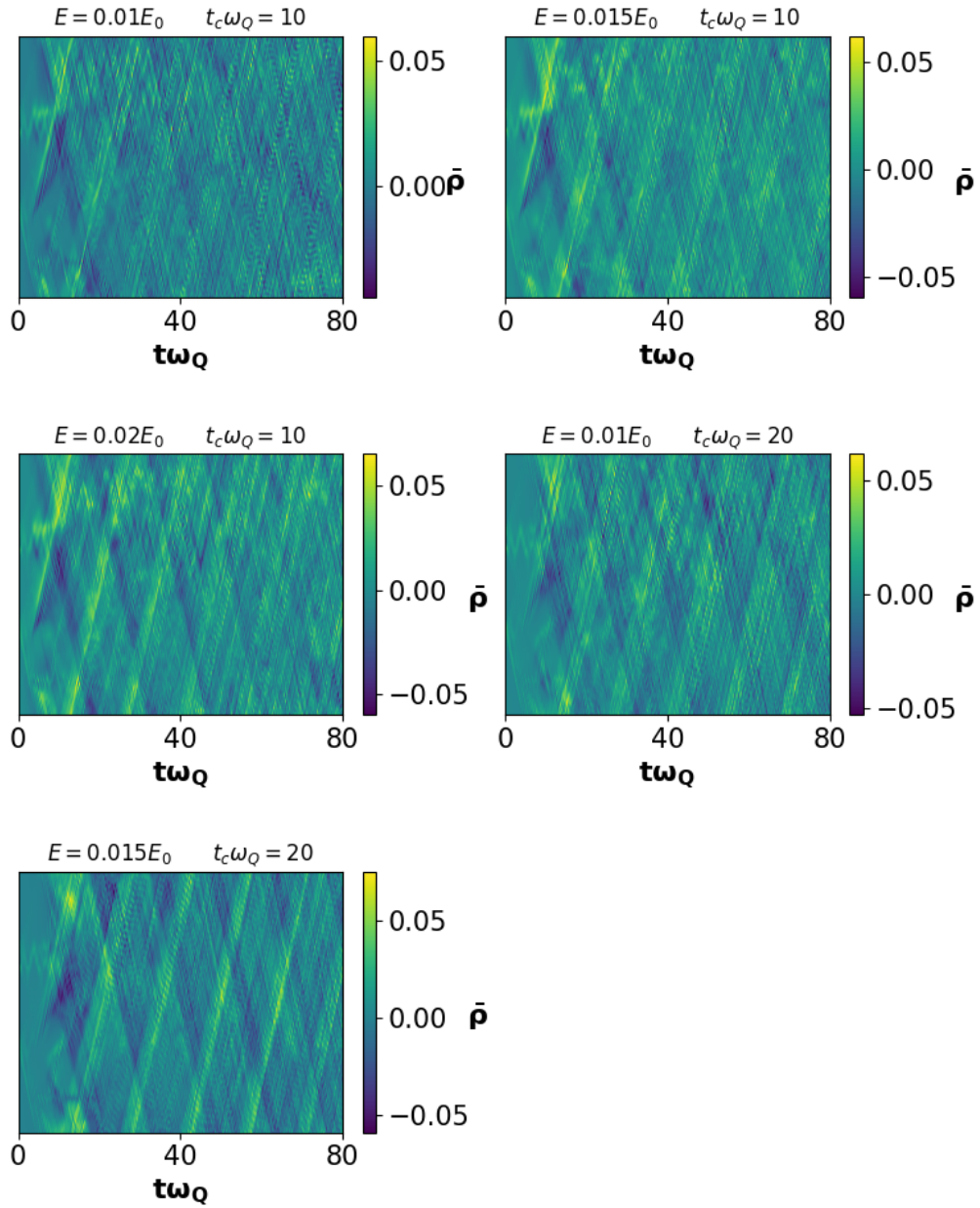


Figura 4.17: Polarón $N = 400, N_e = 401$ mapa de color de $\bar{\rho}_n$. Aunque el polarón está desarmado hay un cierto patrón detrás de la imagen. Esto puede estar relacionado con que las autofunciones, ya dispersas y con diferentes fases, siguen una velocidad característica.

Finalmente ensayamos un par de solitones para una configuración más estable que la anterior, $N = 400, N_e = 402$, con carga neta de $q = -2e$. Conseguimos la estabilidad frente a un campo eléctrico

de $E = 0.01E_0$, Fig.4.18. Notemos que en esta figura, hay dos máximos que se trasladan de manera estable en el tiempo, uno de ellos “sale” por arriba y vuelve a “entrar” por debajo según las condiciones periódicas de contorno.

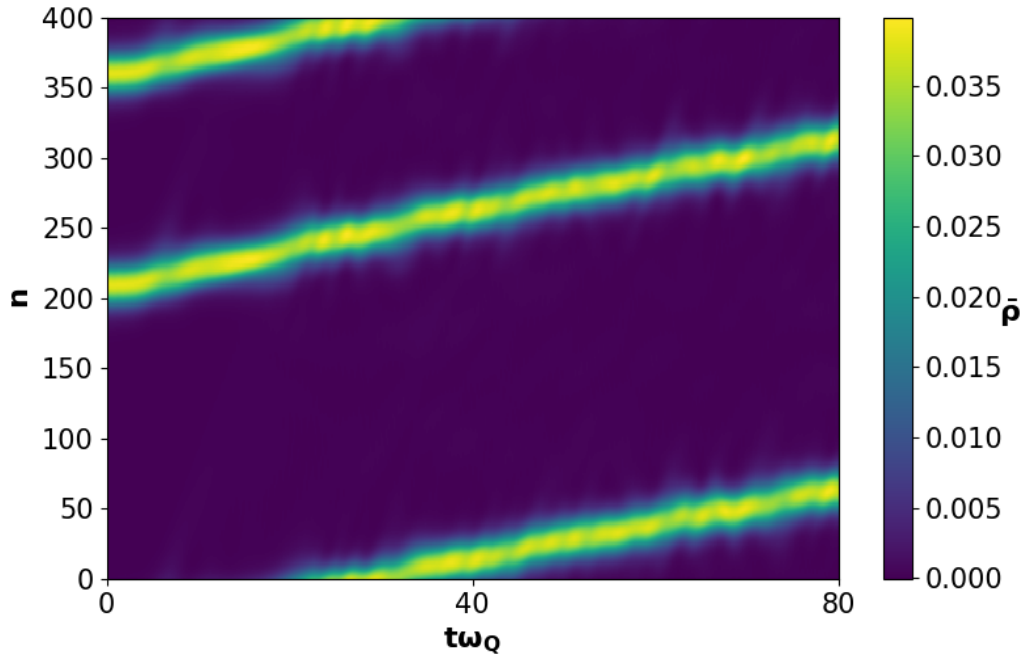


Figura 4.18: Polarón estable $N = 400, N_e = 402$ mapa de color de $\bar{\rho}_n$.

Por otro lado, cuando analizamos la energía encontramos que las oscilaciones de la energía electrónica se corresponden (aproximadamente) a las oscilaciones del solitón con $N = 99, N_e = 100, E = 0.01E_0, t_c\omega_Q = 10$, como vemos en la Fig.4.19. Esto implicaría que se excitan los mismos modos con el baño de fonones a pesar del tamaño y la cuasi-partícula inmersa en el polímero.

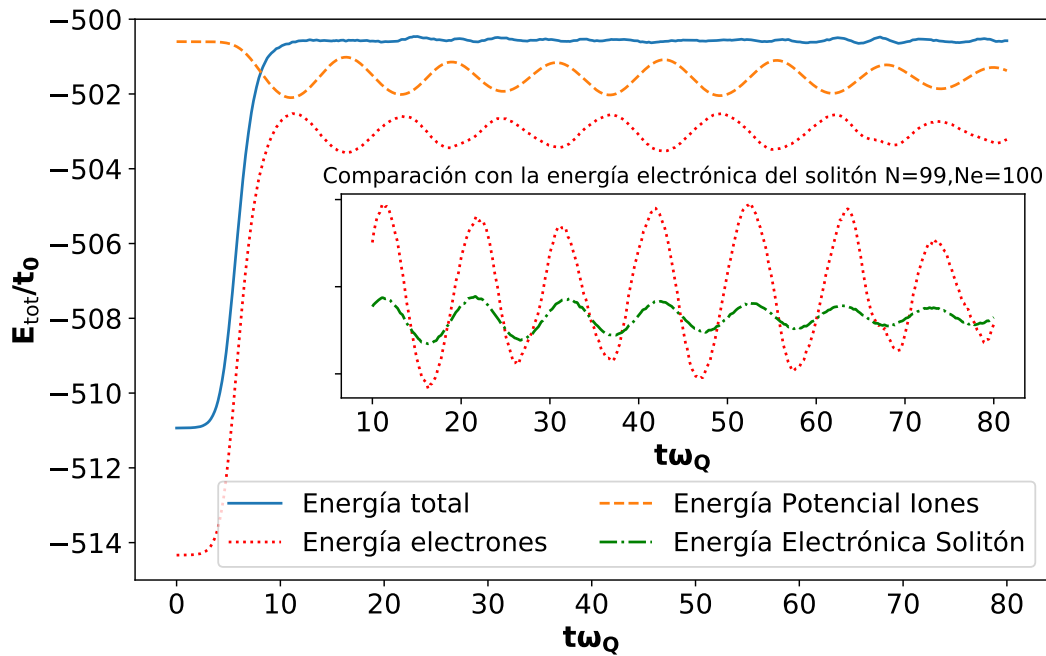


Figura 4.19: Polarón estable $N = 400, N_e = 402$ las energías electrónica y potencial vuelven a oscilar desfasadas en π y manteniendo constante la energía total luego de que $A(t)$ se hace constante. Notar que los máximos y mínimos de la energía electrónica del polarón de $N = 400$ y el solitón de $N = 99$ coinciden aproximadamente aunque la amplitud es diferente.

4.4.5. Solitón en un campo sinusoidal

En esta sección consideramos un potencial vector oscilante de la forma $A(t) = -cEt_s \text{sen}(\Omega t)$, donde c es la rapidez de la luz, E la magnitud de campo eléctrico, t_s es una amplitud con magnitud de tiempo para el potencial vector, Ω es la frecuencia característica de A . Presentamos una simulación de tiempo total $t_{tot}\omega_Q = 300$, $\Delta t = 0.0025\omega_Q$, $E = 0.02E_0$, $t_s\Omega = 10$, $\Omega = 0.05\omega_Q$. En la Fig.4.20 obtuvimos la gráfica de energía, notemos que a diferencia de las simulaciones anteriores aquí el campo está encendido todo el tiempo. Vemos que el polímero intercambia energía en forma sinusoidal con el campo eléctrico, si consideramos a estos dos subsistemas como un todo la energía debería permanecer constante. Nuevamente la mayor contribución de la energía total se debe a los electrones. Por otro lado, cuando la energía electrónica crece la energía iónica también, aunque no lo hacen con la misma amplitud, si lo hacen con la misma frecuencia. Esto parece sugerir que por un lado los electrones incrementan su energía debido al campo eléctrico, y por otro lado también absorben energía de la red, produciendo que ésta última disminuya su energía. Este comportamiento lo vimos también en las Figs.4.3 y 4.4, además, ha sido observado en otros trabajos como el de la referencia [13].

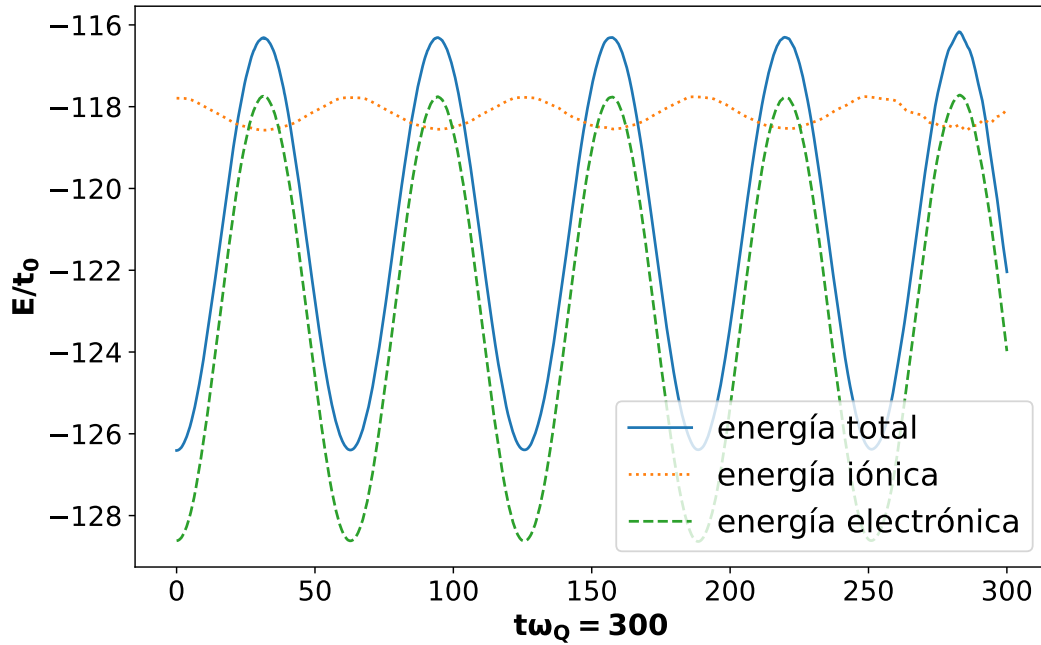


Figura 4.20: Energía total. Potencial vector sinusoidal. El sistema esta permanentemente intercambiando energía con el campo de radiación. La energía iónica disminuye (aumenta) cuando la energía electrónica aumenta (disminuye) de manera sincrónica. En la gráfica, hemos corrido el origen (positivo) de energía potencial a fin de ser visualizada con las otras energías.

El solitón oscila en el trans-CH_n conforme a la aplicación del campo eléctrico. En la Fig.4.21 vemos un mapa de color para $\bar{\rho}$. En Fig. 4.23 el centro de masa y en Fig.4.23 la estabilidad del perfil del exceso de carga para distintos tiempos de la simulación. Esto es interesante desde el punto de vista de las aplicaciones, ya que normalmente se han estudiado en la bibliografía campos eléctricos constantes. No hemos encontrado en ella un antecedente respecto de lo aquí mencionado.

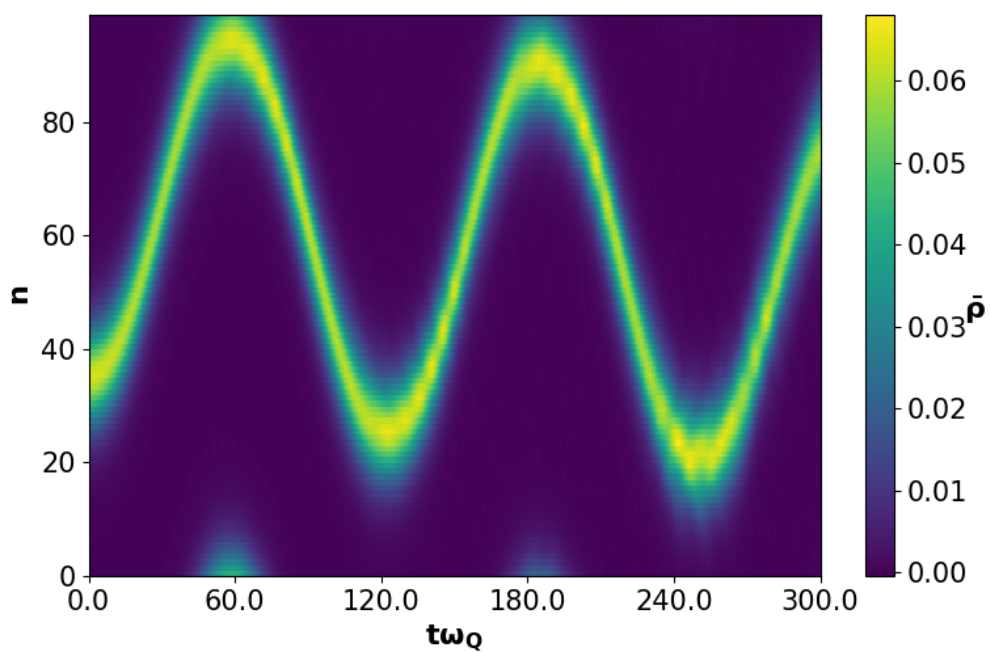


Figura 4.21: Mapa de color para $\bar{\rho}$ en un campo eléctrico sinusoidal. El solitón se mantiene oscilando para magnitudes de campo de $E = 0.02E_0$.

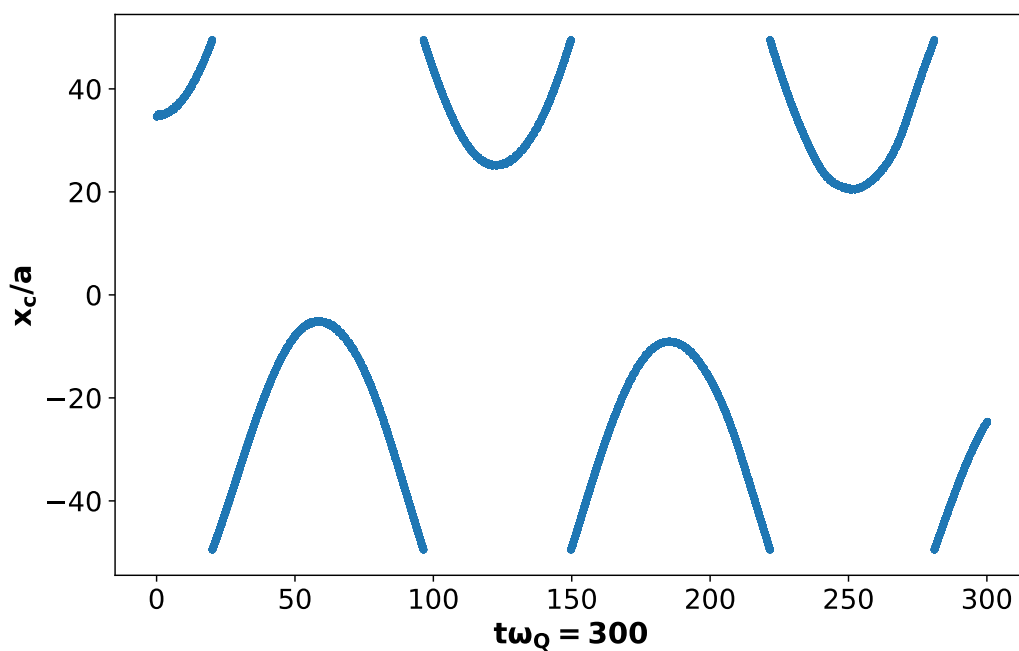


Figura 4.22: Centro de masa de un solitón en un campo eléctrico oscilante. Sigue el patrón de Fig.4.21.

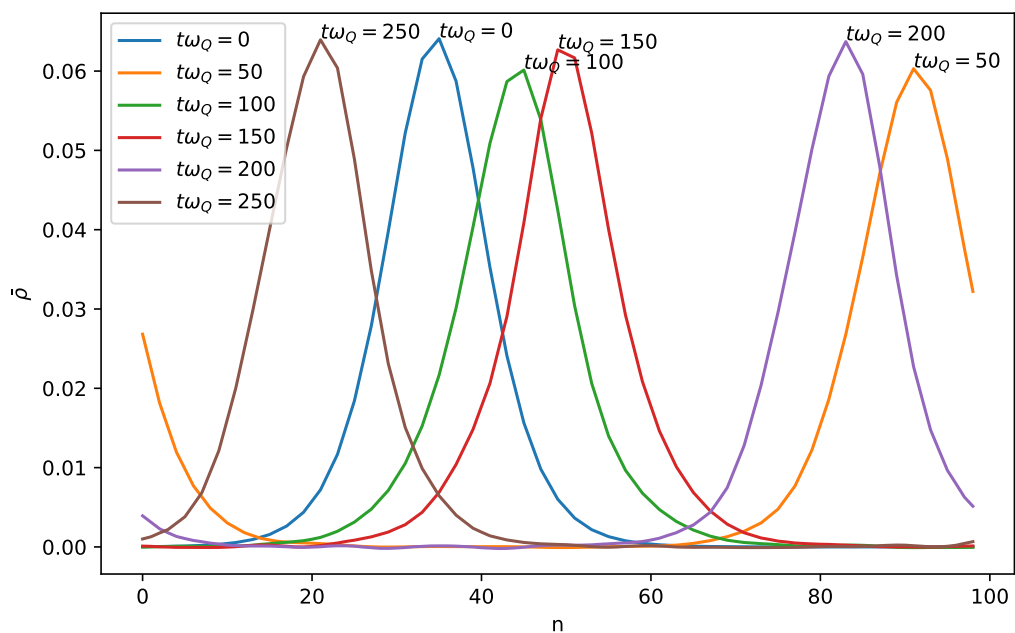


Figura 4.23: Exceso de carga del solitón oscilando en el tiempo con $A(t) = -cEt_s \text{sen}(\Omega t)$

Capítulo 5

Conclusiones y perspectivas

En este seminario de investigación estudiamos la dinámica y estabilidad de excitaciones de tipo solitón y polarón en trans-poliacetileno, utilizamos para ello el marco teórico del modelo SSH. Entendemos que este tipo de excitaciones son cruciales para explicar las propiedades de una gran clase de sistemas orgánicos con gran interés actual para la fabricación de nuevos dispositivos opto-electrónicos.

Uno de los objetivos buscados en esta tesina fue el de adquirir experiencia y profundizar en la comprensión de los procesos de transporte de carga en polímeros conductores. El punto inicial para este objetivo ha sido el poliacetileno, sistema ampliamente estudiado teóricamente y experimentalmente, para el cual se ha buscado inicialmente reproducir resultados existentes, lo que se ha logrado con éxito, como se muestra en los capítulos 3 y 4.

La expectativa es que a futuro, la experiencia adquirida en este tipo de simulaciones y en el modelado de estos sistemas pueda ser extendida a otros polímeros más complejos. Este es un programa ambicioso que ha resultado ser de gran interés en la comunidad, como por ejemplo en las referencias [16, 26, 2].

Al mismo tiempo buscamos indagar en la cuestión de la estabilidad de las excitaciones de tipo solitón y polarón en trans-poliacetileno frente a diferente tipo de perfiles de campo eléctrico.

El modelo SSH considerado, así como la implementación de la resolución de las ecuaciones dinámicas, contienen una gran cantidad de idealizaciones. Sin embargo, dentro de este marco teórico, el modelo es capaz de mostrarnos aspectos físicos muy interesantes y relevantes.

Por ejemplo, para la situación estática obtuvimos la geometría, la densidad de estados y la densidad de carga de para el trans-poliacetileno. Todos los resultados fueron exitosamente corroborados por la bibliografía. Además, analizamos cómo el gap de energía comienza a poblarse cuando el polímero es dopado con más de un electrón. Y cómo la distribución de carga se fraccionaliza localizándose en las paredes de dominio.

Para la dinámica de solitones encontramos que cuando aumentamos la intensidad de campo eléctrico y el tiempo de exposición a éste el solitón se acelera. Sin embargo, pasando algunos valores de t_c y de E_0 la estabilidad del solitón se pierde. Una de las principales hipótesis en el modelo SSH es la ausencia de mecanismos de disipación de la energía, algo que en realidad es omnipresente en todos los sistemas físicos experimentales. En este caso, como es evidente de los gráficos de energía en

función del tiempo, la energía inyectada al sistema mediante un campo eléctrico uniforme es íntegramente absorbida por el sistema, como es esperable para un sistema conservativo. Una vez que cesa la inyección de energía, la misma se vuelve una constante de movimiento. Sin embargo, y a pesar de esta característica del sistema como un todo, se observa un decaimiento de la velocidad del solitón. Este fenómeno de “fricción” se da por la interacción del solitón con los fonones. Esto impone un límite a la capacidad de transporte de carga a través del sistema mediante este tipo de excitaciones. Cabe hacerse la pregunta, a responder a futuro, si esto es grave o limitante para el uso en dispositivos opto-electrónicos.

Por otro lado, respecto a la energía en la dinámica del solitón observamos que esta aumenta para los electrones y disminuye para los iones mientras el campo está encendido. Cuando éste es apagado los iones quedan oscilando con una frecuencia característica intercambiando su energía con los electrones. Queda como interrogante comprender el por qué de estas excitaciones y si se corresponden con el baño de fonones del sistema. Nuevamente esto puede ser de gran relevancia desde el punto de vista de las aplicaciones.

Para el sistema de polarones vimos que son excitaciones mucho más vulnerables desde el punto de vista de su estabilidad frente a la interacción con campos eléctricos. Esto se debe, en parte, a la naturaleza no-topológica de estas excitaciones. En el corto plazo profundizaremos su análisis para intensidades de campo menor.

Finalmente, para un solitón en un campo oscilante, vimos que su estabilidad es alcanzada con notable éxito y permanece oscilando con una frecuencia proporcional a la del campo eléctrico introducido. Este es un resultado notable ya que normalmente se estudian dispositivos para campos eléctricos constantes. Este resultado, podría ser puesto a prueba en un laboratorio para intensidades de campo lo suficientemente bajas y estudiar mejor si tiene relevancia desde el punto de vista tecnológico.

Capítulo 6

Apéndice

Aquí mostramos algunos de los chequeos numéricos realizados en este trabajo para la evolución temporal del Capítulo 4.

6.1. Variación del paso temporal Δt

En la Fig.6.1 mostramos la comparación de un paso temporal de $\Delta t = 0.0025$ contra otro de $\Delta t = 0.01$, es decir cuatro veces el primero, para la variable de la posición del solitón x_c . Las simulaciones se corrieron para un tiempo total de $t = 300\omega_Q^{-1}$ para los potenciales vectores de las Ecs. (4.12), (4.13) y (4.14), $E = 0.02E_0$, $t_c\omega_Q = 10$. Hasta el tiempo $t\omega_Q = 80$ las simulaciones convergen, luego las curvas comienzan a separarse. Por esta razón en las simulaciones de la tesina donde utilizamos $\Delta t = 0.01\omega_Q^{-1}$, las corridas llegan hasta un tiempo final de $t\omega_Q = 80$. Además notemos que para el paso de integración mayor la física cambia, pues nos indicaría que el solitón se detiene y luego retrocede. Sin embargo, como observamos para el paso de integración menor, esto no es lo que realmente sucede, en cambio el solitón parece disminuir su pendiente pero a una tasa mucho más baja, como en los gráficos de las velocidades de la Fig.4.6. Para pasos de integración intermedio, las figuras parecían converger a la situación expuesta, por eso aquí sólo mostramos el paso más pequeño simulado.

Por otro lado, para la variable de la energía total tenemos que las curvas coinciden, salvo pequeñas fluctuaciones, Fig.6.2, donde hemos corrido los ceros de energía para poder visualizar la evolución temporal de ambas curvas.

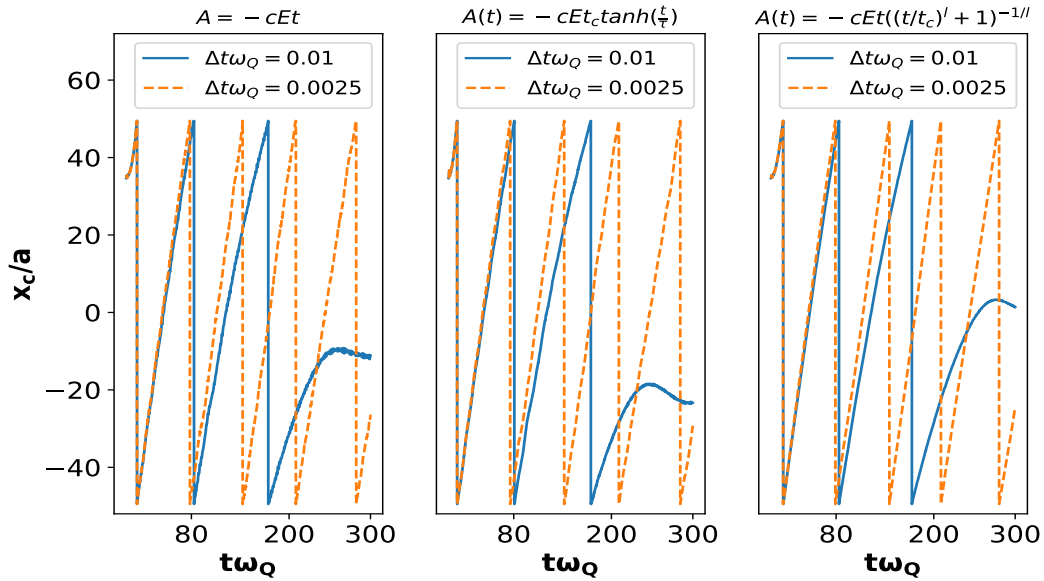


Figura 6.1: Comparación de simulaciones con $\Delta t = 0.01\omega_q^{-1}$ y $\Delta t = 0.0025\omega_q^{-1}$, para la variable x_c . Notar que hasta el tiempo de simulación de $t_c\omega_Q = 80$ se puede asumir que la convergencia es válida. Luego las curvas comienzan a separarse. Los perfiles de potencial vector están arriba de cada gráfico. Para todas las corridas $E = 0.02$ y $N = 99, Ne = 100, t_c = 10\omega_Q^{-1}$.

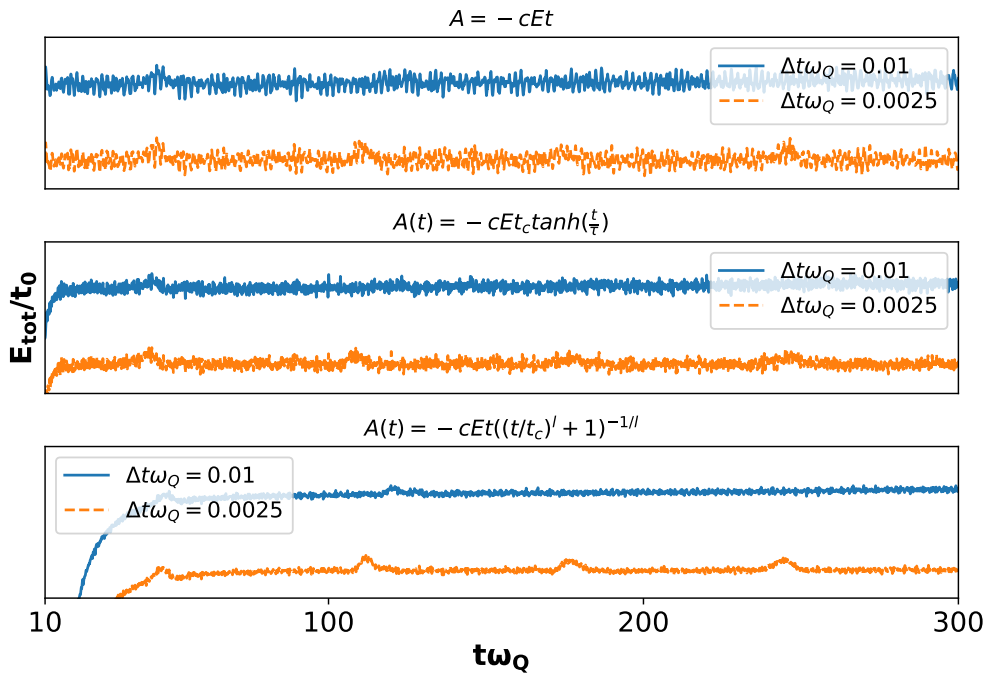


Figura 6.2: Comparación de simulaciones con $\Delta t = 0.01\omega_q^{-1}$ y $\Delta t = 0.0025\omega_q^{-1}$, para la energía total. Las curvas coinciden salvo pequeñas fluctuaciones. Los ceros de energía se han corrido a fin de visualizar los dos espectros. $N = 99, Ne = 100, E = 0.02E_0, t_c\omega_Q = 10$

6.2. Método de Euler

En la Fig.6.3 mostramos la comparación de la energía total cuando evolucionamos la variable y_n mediante el método de Euler:

$$y_n(t + \Delta t) = y_n(t) + \dot{y}_n \Delta t$$

$$\dot{y}_n(t + \Delta t) = \dot{y}_n(t) + \ddot{y}_n \Delta t$$

y el método de la velocidad de Verlet utilizada en esta tesina descrita en el capítulo 4. Notamos que ambas coinciden, decidimos utilizar la última ya que tiene un error numérico menor debido a su deducción. Los parámetros utilizados fueron $N = 99, Ne = 100, A(t) = -cEt, E = 0.01E_0, t_c = 10\omega_Q^{-1}$.

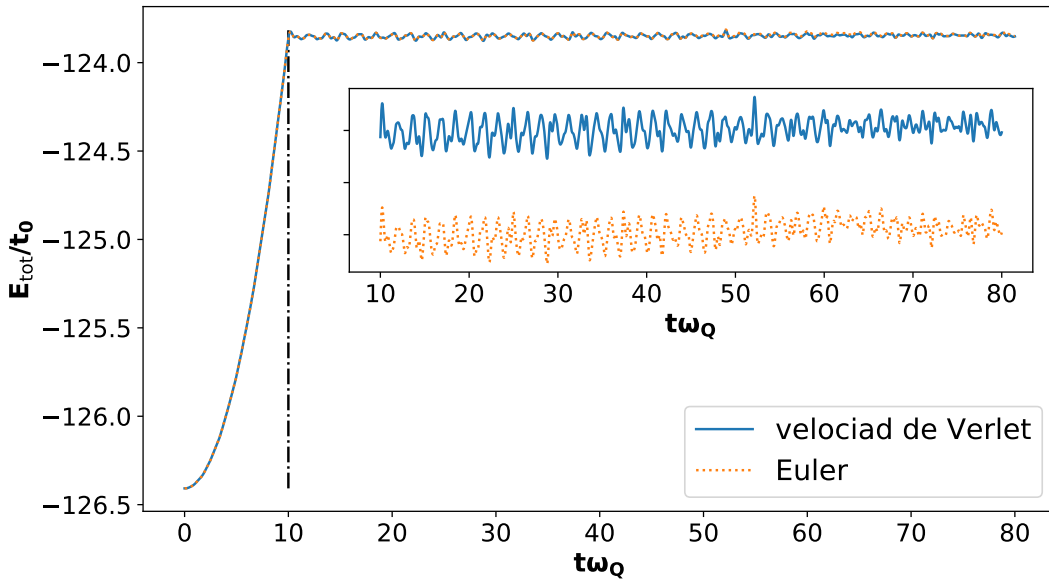


Figura 6.3: Comparación de la integración de Euler contra la de Verlet para la variable energía total. $A(t) = -cEt, E = 0.01E_0, t_c = 10\omega_Q^{-1}$

6.3. Método de Crank-Nicolson

En primer lugar observamos la convergencia para el método de Crank-Nicolson[5], el algoritmo implementado evoluciona los autoestados como

$$\psi_{v,s}(t + \Delta t) = \frac{I - \frac{i\Delta t}{2\hbar} H_{el}(t + \Delta/2)}{I + \frac{i\Delta t}{2\hbar} H_{el}(t + \Delta/2)} \psi_{v,s}(t),$$

donde I es la matriz identidad, y H_{el} la matriz de la Ec. (4.3), Δt el paso de integración. En la Fig.6.4 mostramos dos simulaciones una con el método de esta tesina en línea continua, y la otra con el método de Crank-Nicolson en línea de trazo. El potencial vector utilizado es $A(t) = -cEt$. Los parámetros

fueron $E = 0.01E_0, t_c \omega_Q = 10$. Notemos que las dos simulaciones reproducen la misma evolución para la energía total. Debido a que el costo computacional de este método alternativo es más alto, ya que implica invertir una matriz, decidimos utilizar para el resto de las simulaciones la evolución de los estados descripta en el capítulo 4, Ec. (4.7)

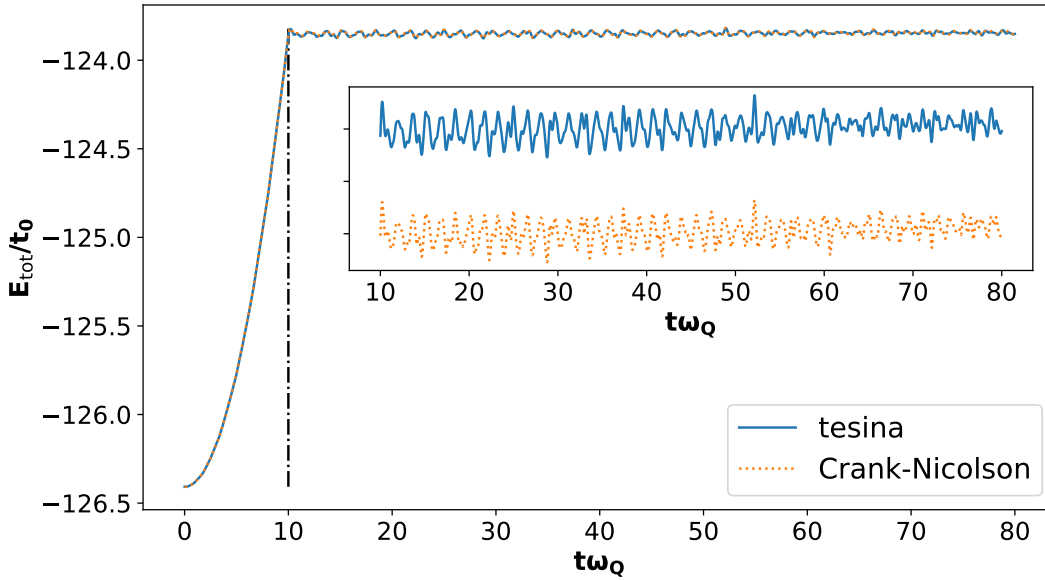


Figura 6.4: Comparación entre el método de Crank-Nicolson y el utilizado en la tesina para la evolución temporal de los autoestados, visualizada en la variable de la energía total. El potencial vector utilizado es $A(t) = -cEt$. Los parámetros fueron $N = 99, N_e = 100, E = 0.01E_0, t_c \omega_Q = 10$

6.4. Conservación de la carga

Para todas las simulaciones donde la integridad de las cuasi-partículas (solitones, polarones) se mantuvo estable, calculamos la conservación de la carga como $\sum_n^N \rho = N - N_e$ que es igual a la carga extra. En la Fig.6.5 mostramos sólo un ejemplo de esto para los parámetros $N = 99, N_e = 100, A(t) = -cEt, E = 0.02E_0, t_c = 10\omega_Q^{-1}$.

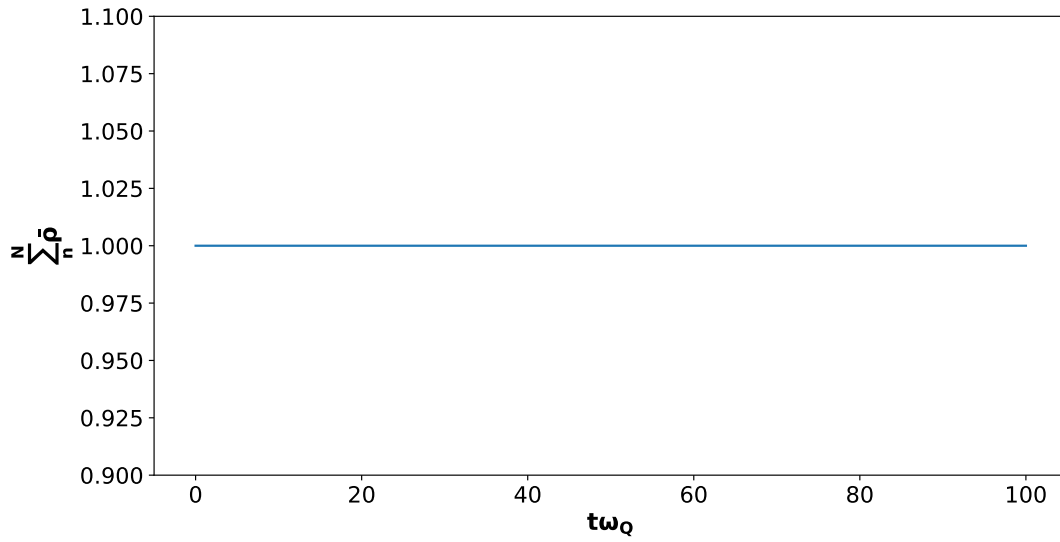


Figura 6.5: Conservación de la carga para las simulaciones. Aquí exponemos sólo un ejemplo para un solitón con parámetros $N = 99, Ne = 100, A(t) = -cEt, E = 0.02E_0, t_c = 10\omega_Q^{-1}$.

Bibliografía

- [1] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. (1976). Solid state physics. *Saunders College, Philadelphia*, 120. 14, 21
- [2] Botelho, A. L., Shin, Y., Li, M., Jiang, L., and Lin, X. (2011). Unified hamiltonian for conducting polymers. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(45):455501. 72
- [3] Bruus, H. and Flensberg, K. (2004). *Many-body quantum theory in condensed matter physics: an introduction*. Oxford university press. 15
- [4] Burroughes, J., Jones, C., and Friend, R. (1988). New semiconductor device physics in polymer diodes and transistors. *nature*, 335(6186):137. 8
- [5] Crank, J. and Nicolson, P. (1947). A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 43,1, pages 50–67. Cambridge University Press. 76
- [6] Ercolessi, F. (1997). A molecular dynamics primer. *Spring college in computational physics, ICTP, Trieste*, 19. 46
- [7] Feynman, R. P. (1939). Forces in molecules. *Phys. Rev.*, 56:340–343. 30
- [8] Fröhlich, H., Pelzer, H., and Zienau, S. (1950). Xx. properties of slow electrons in polar materials. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 41(314):221–242. 10
- [9] Galindo, A. and Pascual, P. (2012). *Quantum mechanics I*. Springer Science & Business Media. 42
- [10] Heeger, A. J. (2001). Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Rev. Mod. Phys.*, 73:681–700. 9, 12
- [11] Heeger, A. J., Kivelson, S., Schrieffer, J. R., and Su, W. P. (1988). Solitons in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.*, 60:781–850. 10, 28, 37
- [12] Horowitz, G. (1998). Organic field-effect transistors. *Advanced Materials*, 10(5):365–377. 8

- [13] Horsfield, A. P., Bowler, D., Fisher, A., Todorov, T. N., and Montgomery, M. (2004). Power dissipation in nanoscale conductors: classical, semi-classical and quantum dynamics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(21):3609. 43, 68
- [14] Kippelen, B. and Brédas, J.-L. (2009). Organic photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 2(3):251–261. 8
- [15] Kuwabara, M., Ono, Y., and Terai, A. (1992). Motion of charged soliton in polyacetylene due to electric field. iv. damping of soliton velocity. *Journal of the Physical Society of Japan*, 61(7):2412–2418. 54
- [16] Li, M. and Lin, X. (2010). Adapted su-schrieffer-heeger hamiltonian for polypyrrole. *Phys. Rev. B*, 82:155141. 72
- [17] Lubich, C. (2002). Quantum simulations of complex many-body systems: From theory to algorithms. *Lecture Notes, NIC Series*, 10:459–466. 45, 48
- [18] Nagaosa, N. (2013). *Quantum field theory in condensed matter physics*. Springer Science & Business Media. 43
- [19] Ono, Y. and Terai, A. (1990). Motion of charged soliton in polyacetylene due to electric field. *Journal of the Physical Society of Japan*, 59(8):2893–2904. 31, 43, 46, 48, 52, 56
- [20] Ono, Y. and Terai, A. (1991). Motion of charged soliton in polyacetylene due to electric field. *Synthetic Metals*, 43(3):3689 – 3692. Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals. 52, 61
- [21] Pang, T. (1999). An introduction to computational physics. 45
- [22] Peierls, R. E. (1996). *Quantum theory of solids*. Clarendon Press. 12, 27
- [23] Salaneck, W. and Brédas, J. (1994). Electronic band structure of conjugated polymers. *Synthetic Metals*, 67(1-3):15–22. 24
- [24] Simon, S. H. (2013). *The Oxford solid state basics*. OUP Oxford. 13
- [25] Sio, W. H., Verdi, C., Poncé, S., and Giustino, F. (2019a). Ab initio theory of polarons: Formalism and applications. *Physical Review B*, 99(23):235139. 10
- [26] Sio, W. H., Verdi, C., Poncé, S., and Giustino, F. (2019b). Polarons from first principles, without supercells. *Physical Review Letters*, 122(24):246403. 10, 72
- [27] Su, W., Schrieffer, J., and Heeger, A. J. (1979). Solitons in polyacetylene. *Physical review letters*, 42(25):1698. 15
- [28] Su, W. P., Schrieffer, J. R., and Heeger, A. J. (1980). Soliton excitations in polyacetylene. *Phys. Rev. B*, 22:2099–2111. 32, 34, 35, 37

- [29] Terai, A. and Ono, Y. (1986). Phonons around a soliton and a polaron in su-schrieffer-heeger's model of trans-(ch) x. *Journal of the Physical Society of Japan*, 55(1):213–221. 32
- [30] Todorov, T. (2001). Time-dependent tight binding. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(45):10125. 43
- [31] Van de Walle, C. G. (2019). Polarons get the full treatment. *Physics*, 12:68. 10
- [32] Zhugayevych, A. and Tretiak, S. (2015). Theoretical description of structural and electronic properties of organic photovoltaic materials. *Annual Review of Physical Chemistry*, 66(1):305–330. PMID: 25580623. 9