



Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Departamento de Física

Doutorado em Física

**PROPRIEDADES
ELETRÔNICAS E SÓLITONS
EM CADEIAS DUPLAS DE
POLIACETILENO**

Celio Rodrigues Muniz

Tese de Doutorado

Fortaleza
11 de dezembro de 2008

Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências
Departamento de Física

Celio Rodrigues Muniz

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
SÓLITONS EM CADEIAS DUPLAS DE
POLIACETILENO**

Trabalho apresentado ao Programa de Doutorado em Física do
Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará como
requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho.

Fortaleza
11 de dezembro de 2008

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, ao acaso inteligente que reuniu meus pais, Rosaly e José Hermínio, que me proporcionaram o dom de existir, e a eles também sou profundamente grato.

Em segundo lugar aos meus filhos, Catarina e João Lucas, e à sua mãe, Vaneide, por terem suportado (talvez não com muita dor) minha relativa ausência durante todos esses anos.

Às minhas irmãs, Celli e Cellina, por me tolerarem, acredito que de forma não desagradável, como irmão.

Aos seres humanos Vanderley Sombra, Geová Maciel, Makárius Tahim, Marcony Silva, Marcos Araújo (cunhado), Ricardo Renan, Maria Carmen de Araújo (BNB), Kleiton do Carmo (Xô Vêi), Márcio André e Hugo Christiansen pelas nem sempre vibrantes, mas nunca desestimulantes, conversações.

Aos meus alunos e ex-alunos do Curso de Licenciatura em Física da UECE-Fecli.

Aos meus colegas da UECE-Fecli.

À coordenação da Pós-Graduação da UFC, na pessoa do coordenador e secretárias.

E finalmente, ao professor, meu orientador e porque não dizer, amigo, Dr. Raimundo Nogueira, por ter me estendido a mão sem que eu merecesse, mais de uma vez, quando me encontrava desenganado.

Resumo

Neste trabalho, fazemos uma revisão das principais propriedades da molécula de poliacetileno sob o ponto de vista do formalismo de teoria de campos. Estudamos duas cadeias de poliacetileno acopladas, usando o mesmo formalismo e verificamos que esse sistema apresenta um *gap* de energia em sua estrutura de bandas. Esse *gap* de energia é calculado em termos de uma massa efetiva quantizada que depende do acoplamento entre as cadeias de poliacetileno. Quando o acoplamento cessa o *gap* desaparece e recuperamos o resultado prévio de uma simples cadeia de poliacetileno não dimerizada. Mostramos que há uma quebra da simetria quiral. Estudamos também o comportamento do poliacetileno acoplado na presença de sólitons. Um formalismo é desenvolvido para mostrar que há um fenômeno oscilatório de natureza quântica análogo às oscilações de Bloch. A condutividade do sistema é também calculada.

Abstract

We review in this work the principal properties of single polyacetylene chain from a theoretical field formalism. Then, we study a coupled polyacetylene chain using the same formalism and verify that this system presents a gap in its electronic band structure. This energy gap is calculated in terms of a quantized effective mass that depends on the coupling between the polyacetylene chains. As the coupling decreases the gap vanishes and we restore the previous results of one single polyacetylene chain not dimerized. We show that there is a chiral broken symmetry. We study also the behavior of coupled polyacetylene in presence of solitons. A formalism is developed to show that there is an oscillatory phenomenon of quantum character analogous to Bloch oscillations. The conductivity of the system is also calculated.

Sumário

Lista de Figuras	p. 3
1 Introdução	p. 4
2 O Poliacetileno Condutor	p. 8
2.1 Introdução	p. 8
2.2 O modelo de aproximação forte (<i>tight-binding</i>) do poliacetileno	p. 9
2.3 O poliacetileno descrito em termos da teoria de Dirac	p. 12
3 O Poliacetileno Isolante/Semicondutor	p. 15
3.1 Introdução	p. 15
3.2 A Instabilidade de Peierls	p. 15
3.3 Sólitons	p. 18
3.4 A abertura do <i>gap</i> no poliacetileno	p. 23
3.5 Dopagem por meio de sólitons no poliacetileno	p. 25
4 Fracionamento de Cargas no Poliacetileno	p. 27
4.1 Introdução	p. 27
4.2 A carga topológica	p. 28
4.3 Fracionamento da carga elétrica solitônica: o argumento da contagem de ligações	p. 29

4.4	O fracionamento da carga elétrica solitônica: o que diz a Mecânica Quântica	p. 29
5	Sistemas Quase Uni-Dimensionais: Cadeias de Poliacetileno Acopladas	p. 34
5.1	Introdução	p. 34
5.2	A cadeia dupla de carbono	p. 35
5.3	Inserindo o sóliton tipo <i>kink</i>	p. 40
5.4	Pólarons	p. 42
6	Oscilações Eletrônicas Quirais no Poliacetileno Acoplado	p. 43
6.1	Introdução	p. 43
6.2	Oscilação eletrônica quiral	p. 44
6.3	Oscilações de Bloch	p. 48
6.4	Oscilações quirais eletrônicas com a presença de um sóliton	p. 49
7	A Condutividade Elétrica no Poliacetileno Acoplado	p. 51
7.1	Introdução	p. 51
7.2	Cálculo da Condutividade	p. 52
8	Conclusões e Perspectivas	p. 56
	Referências	p. 58

Lista de Figuras

1	Poliacetileno em uma de suas configurações <i>trans</i>	p. 9
2	Dispersão eletrônica dos valores esperados de energia no Poliacetileno .	p. 11
3	Instabilidade de Peierls e as duas configurações de equilíbrio do <i>trans</i> - poliacetileno	p. 16
4	Potencial anarmônico para o campo escalar com dois pontos de mínimo.	p. 21
5	Kink e antikink	p. 23
6	Parede de Domínio	p. 24
7	Representação dos sólitons no poliacetileno com suas cargas	p. 26
8	Os estados de vácuo do poliacetileno (em B e A). A inserção de um par kink-antikink pela remoção de duas ligações π em $2S$	p. 30
9	Cadeias de poliacetileno acopladas formando o poliaceno	p. 35
10	Modelo de poliacetileno acoplado considerado neste trabalho	p. 35
11	Diagrama de níveis do sóliton e do antisóliton, gerando o pólaron . . .	p. 42
12	Condutividade em função da temperatura absoluta	p. 54

1 *Introdução*

A Teoria Quântica de Campos (TQC) e a Física da Matéria Condensada (FMC) têm uma origem comum. Os primeiros trabalhos importantes em ambos os domínios, com amplo poder de explicação, surgiram mais ou menos no mesmo período, no final da década de 20 e início da de 30 do século passado. Surgiram como aplicações da mecânica quântica, recém-erigida sobre bases formais e experimentais consistentes, em sistemas contínuos. Assim, os conceitos e os fenômenos de uma área estão estreitamente relacionados com as da outra.

Só para citar um dos inúmeros exemplos de paralelismo entre as duas áreas, temos os fótons descritos como excitações do campo eletromagnético e fônons como excitações de uma rede cristalina (MANDL; SHAW, 1984). Um outro conceito que surgiu da FMC e foi exportada para a TQC, a ponto de ser um dos aspectos fundamentais do Modelo Padrão das Partículas Elementares (MPPE), é o de quebra de simetria (ANDERSON, 1984) .

Pode-se argumentar, entretanto, que a TQC e a FMC apresentam diferenças irreconciliáveis, pois a primeira tem incorporada em sua estrutura formal, além dos princípios da teoria quântica, os da Relatividade Restrita, isto é, as equações que decrevem os campos quânticos devem ser invariantes por transformações de Lorentz, uma vez que estamos lidando com fenômenos de altas energias. Veremos ao longo deste trabalho, notadamente nos capítulos 2 e 3, que é possível descrever sistemas físicos em baixas energias e baixa dimensionalidade, como moléculas de poliacetileno, usando a estrutura formal da Relatividade Restrita, pelo menos efetivamente.

No primeiro dos capítulos que se seguem, mostraremos como esse polímero pode ser

descrito pela teoria de Dirac dos elétrons, que no modelo têm massa efetiva nula. Não ocorrem, portanto, termos de massa no lagrangeano, o que significa que a substância é metálica. Com efeito, é conhecido desde meados da década de 70 que filmes finos produzidos com o poliacetileno, quando oxidados com vapor de iodo, tornam-se excelentes condutores de eletricidade (CHIANG et al., 1978). A combinação da baixa densidade e flexibilidade desses plásticos com a condutividade dos metais estimulou um intenso desenvolvimento nessa linha de pesquisa, o que já valeu um prêmio Nobel (de química) no ano de 2000.

Outro conceito que representou um avanço tanto para a TQC quanto para a FMC foi o de sóliton, que não é um conceito particularmente novo, mas que era circunscrito à fluidodinâmica. Houve um verdadeiro renascimento da TQC durante os anos 70 do século passado, quando se verificou a possibilidade de encontrarem-se soluções exatas para equações de campo não-lineares com características de partículas. Achava-se que o MPPE já havia esgotado tudo o que se poderia pensar a respeito das partículas e interações da natureza, com exceção da gravitacional. E a partir de então, encontraram-se amplas aplicações para os sólitons, os quais ocorrem em uma variedade considerável (RAJARAMAN, 1989), aplicações que incluem a Cosmologia (VILENKIN; SHELARD, 2000).

Tais objetos descrevem igualmente bem muitos dos defeitos encontrados na matéria condensada, a exemplo das paredes de domínio que surgem em ferromagnetos quando são devidamente resfriados. Os sólitons desempenharão um papel de igual relevância neste trabalho. No capítulo 4 veremos o quanto esses objetos, ao descreverem defeitos em estruturas cristalinas unidimensionais, se assemelham a partículas fundamentais, como os quarks, em que a carga elétrica é fracionária. Cabe frisar que, de forma impressionante, em algumas dessas estruturas ocorrem fenômenos envolvendo sólitons similares ao de confinamento de quarks (ROTH; CARROLL, 2004).

A simetria entre a Física de Altas Energias e a de Baixas não termina aí. Enquanto a primeira parece requerer dimensões extras para acomodar a interação gravitacional e assim descrever o universo em escalas cosmológicas (CSZAKI, 2004), o mundo de baixas energias

da matéria condensada torna-se igualmente mais rico quando se reduz o número de dimensões espaciais. Veremos no capítulo 5, a partir do qual são expostas as contribuições originais do autor deste trabalho, que, ao trabalharmos com a cadeia dupla de poliacetileno, um sistema quase-unidimensional em que duas longas cadeias de poliacetileno acoplam-se paralelamente através de ligações simples entre todos os carbonos de ambas as cadeias, os portadores adquirem massa por um mecanismo similar àquele que ocorre nas chamadas teorias de Kaluza-Klein. Nessas teorias, acrescenta-se uma dimensão extra compacta em uma teoria não massiva para, em seguida, proceder-se à redução dimensional, em consequência de que surgem os estados massivos das partículas (APPELQUIST; CHODOS; FREUND,). No caso do poliacetileno acoplado, especificamente, o termo de massa no lagrangeano surge a partir da energia (quantizada) de confinamento dos elétrons entre as duas cadeias. Diferentemente do que ocorre na molécula simples daquele polímero, não é necessário introduzir qualquer instabilidade ou defeito para obtermos o *gap* na estrutura de bandas.

Ainda no capítulo 5 verificaremos que, ao introduzirmos sólitons acoplados a antisólitons em nosso modelo da cadeia dupla de poliacetileno, iremos nos deparar com objetos que apresentam bandas de energia similar à dos pólarons, que em matéria condensada são estruturas estáveis formadas pela interação dos elétrons de condução com os átomos da rede (KITTEL, 1996).

No capítulo 6, outro aspecto que acontece com bastante frequência no mundo de altas energias, a saber, a oscilação quântica de partículas subatômicas, será explorado em nosso sistema de baixas energias. Veremos que as cadeias de poliacetileno acopladas exibem tal comportamento, existindo como uma oscilação entre os estados enantioméricos de sua configuração trans. Essa oscilação quiral eletrônica, como é denominada neste trabalho, é induzida pela diferença do equivalente de “energia de massa” dos elétrons, a saber, a da última camada de valência e a da primeira de condução. Em altas energias, por exemplo, com os neutrinos, a oscilação ocorre entre os sabores (*flavours*) dessas partículas, e é induzida pela diferença entre os quadrados de suas massas (COTTINGHAM; GREENWOOD,

2007).

No capítulo 7, calcularemos a condutividade elétrica da cadeia dupla de poliacetileno tendo por base a oscilação quiral eletrônica e sua conexão com as oscilações de Bloch. Veremos que a forma de dependência funcional da condutividade com a temperatura apresenta um ponto de inflexão que é característico de sistemas unidimensionais.

Enfim, no último capítulo, exporemos nossas conclusões e indicaremos perspectivas de trabalhos futuros.

2 *O Poliacetileno Condutor*

2.1 Introdução

O poliacetileno é o polímero orgânico conjugado mais simples e simétrico que existe. Obtido a partir da polimerização do acetileno, ele é formado por uma seqüência numerosa de átomos de carbono, que estão unidos entre si alternadamente por ligações simples e duplas, formadas por orbitais eletrônicos σ , no primeiro caso, e σ e π , no segundo. Essa alternância de ligações simples e duplas é que dá a denominação de conjugado à referida molécula.

Os carbonos unidos por ligações duplas distam-se 1.34 Å e os pelas simples, 1.44 Å. Cada um desses carbonos também se liga a um átomo de hidrogênio por meio de ligações σ - sua fórmula química é $(C_2H_2)_n$, com $n \gg 1$, chegando a unidades de milhar.

As ligações π advêm da hibridização sp^2 , com um dos elétrons do orbital $2s^2$ do carbono se desemparelhando para ocupar o orbital vazio $2p_z$. Este orbital situa-se perpendicularmente ao plano formado pelas demais ligações σ . O referido orbital hibridizado se superpõe ao do carbono vizinho e forma a ligação π , assumindo uma conformação paralela àquele plano. Uma importante propriedade dos elétrons que formam tal ligação é que eles são deslocalizados, e serão responsáveis, como veremos adiante, pela condutividade eletrônica desses polímeros.

A molécula de poliacetileno apresenta-se nas formas isoméricas *trans* e *cis*-poliacetileno. Esta última é instável em uma ampla faixa de temperaturas, de modo que estudaremos apenas a primeira dessas formas. A figura 1 mostra um segmento de poliacetileno em um

de seus dois estados enantioméricos de configuração *trans* (JACKIW, 2005).

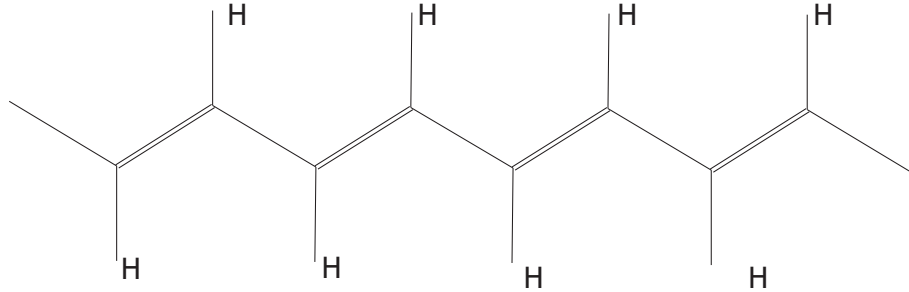


Figura 1: Poliacetileno em uma de suas configurações *trans*

Será um aspecto do poliacetileno, qual seja, o de ser um ótimo condutor quando devidamente dopado, que abordaremos neste capítulo, através de um modelo razoavelmente simples que utiliza o formalismo da Teoria de Campos. Examinaremos no capítulo seguinte os mecanismos que propiciam a transformação desse polímero em um isolante ou semicondutor, basicamente introduzindo uma deformação na rede, conhecida como instabilidade de Peierls (PEIERLS, 1955), que, sob determinadas condições dinâmicas, vai se converter em um defeito topológico, denominado genericamente de sóliton, e especificamente, nos sistemas unidimensionais, *kink* ou ainda *fluxon*, objetos que serão estudados com algum detalhe na seção 2.2.

2.2 O modelo de aproximação forte (*tight-binding*) do poliacetileno

Apesar do poliacetileno não ser uma molécula propriamente linear, antes seguindo um padrão geométrico em zigue-zague, para todos os efeitos ela é um exemplo bastante apropriado de um sistema unidimensional, e o modelo para o poliacetileno que pretendemos estudar aqui vai considerá-lo como uma longa cadeia de átomos de carbono linear, o que não trará prejuízos à nossa análise. Em verdade, pode-se usar um sistema de coordenadas unidimensional que utiliza como direção única aquela em que se dá o processo de polimerização da molécula, isto é, a direção em que os dímeros (C_2H_2) se acoplam (SU; SCRIFFER; HEGGER, 1980).

O critério básico que permite designarmos um tal sistema como unidimensional é considerarmos o comprimento de onda de Fermi do elétron em comparação com as dimensões envolvidas no sistema em estudo. Se esse parâmetro for da mesma ordem que a largura (e a altura) da rede, ao passo que for desprezível ao longo de seu comprimento, então não teremos receio nenhum em considerá-la como sendo unidimensional (ROTH; CARROLL, 2004).

No modelo aqui estudado serão desprezadas as bordas do cristal, isto é, utilizaremos condições de contorno periódicas e, de início, empregaremos a aproximação de ligação forte (ou *tight-binding*), muito usada em Física da Matéria Condensada. Nessa abordagem, o elétron de valência está fortemente preso ao átomo de carbono, mas apresenta uma probabilidade diferente de zero de ser localizado próximo aos átomos vizinhos (OLIVEIRA; JESUS, 2005), o que resulta na migração dessas partículas ao longo da rede, devido à simetria de translação exibida por esta.

Temos que, nessa aproximação de primeiros vizinhos, e empregando a linguagem de segunda quantização, o operador hamiltoniano é dado por

$$\hat{H} = -t \sum_{j=1}^N C_j^\dagger C_{j+1} + \text{conj. herm.}, \quad (2.1)$$

onde j indexa o sítio (átomo de carbono) dentre os N existentes na molécula, fornecendo a posição do elétron na rede. C e C^\dagger são os operadores fermiônicos de destruição e criação, respectivamente, e $-t$ pode ser interpretado como a energia de interação do elétron com a rede, que é da ordem de 10 eV. O formalismo significa tão somente que o elétron pode “desaparecer” do sítio $j + 1$ e “reaparecer” no sítio vizinho j , com o termo conjugado hermiteano denotando que o processo inverso é igualmente provável, de modo que não há nenhuma assimetria entre a propagação eletrônica à esquerda e à direita ao longo da rede. Destacamos que não estamos levando em conta os spins, uma vez que estamos desprezando interações que possam deles depender e, portanto, modificar a energia do sistema. Expandindo os operadores que figuram em (2.1) em séries de Fourier

$$C_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k C(k) e^{ikaj} \quad \text{e} \quad C_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k C^\dagger(k) e^{-ikaj}, \quad (2.2)$$

com a sendo o espaçamento da rede (distância entre os átomos de carbono) e $\frac{1}{\sqrt{N}}$ uma constante de normalização, podemos assim calcular o valor esperado da energia $E(k) = \langle k | \hat{H} | k \rangle$, de modo a obtermos a relação de dispersão

$$E(k) = -2t \cos(ka). \quad (2.3)$$

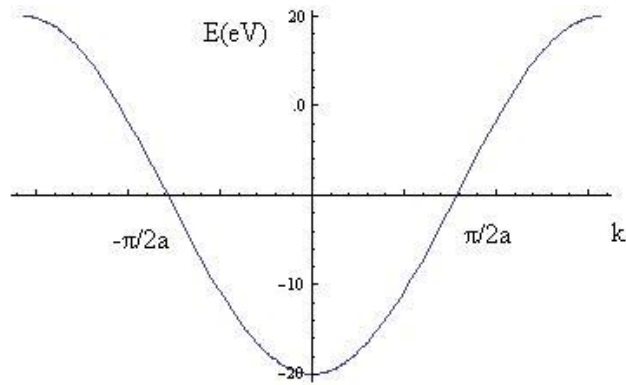


Figura 2: Dispersão eletrônica dos valores esperados de energia no Poliacetileno

Nosso objetivo é agora expandir essa função em torno de $k = k_F$, onde k_F é o número de onda de Fermi. Essa grandeza é obtida, para o nosso caso, a partir de

$$\frac{k_F Na}{\pi} = 2n \quad \Rightarrow \quad k_F = \frac{\pi}{2a}, \quad (2.4)$$

onde n é o número de estados do espaço recíproco contidos no intervalo $0 < k < k_F$, estados que ocupam células de tamanho unitário igual a $2\pi/Na$, devido às condições de contorno periódicas. O fator 2 em (2.4) indica que há dois elétrons por estado, evidentemente com spins opostos devido ao princípio de exclusão de Pauli. Na é o comprimento da molécula. Consideramos que $\frac{2n}{N} = \frac{N_e}{N} = \frac{1}{2}$, isto é, os elétrons de valência que efetivamente desempenharão o papel de condutores são aqueles pertencentes aos orbitais π , que ocorrem em metade dos sítios existentes, uma vez que, como já observado, a molécula é conjugada. Esse preenchimento eletrônico é denominado na literatura corrente de *half-filled*. Assim,

a expansão de (2.3) fica

$$E(k) = E(k_F) + (k - k_F) \left. \frac{\partial E}{\partial k} \right|_{k=k_F} + \mathcal{O}(3) \quad (2.5)$$

o que vai nos fornecer, desprezando-se os termos de 3ª ordem, já que os de segunda se anulam,

$$\bar{E}(k) = \pm \bar{p} v_F. \quad (2.6)$$

$\bar{E}(k)$ e \bar{p} são a energia e o momento calculados em relação ao nível de Fermi, respectivamente. O sinal \pm indica que os elétrons podem mover-se ao longo da rede para a direita ou para a esquerda e $v_F = \frac{\hbar\pi}{2am_e} = \frac{2ta}{\hbar}$, de onde podemos calcular o valor de t , da ordem de 10 eV, como já assinalado.

Verificamos que a relação (2.6) é linear, e, portanto, o elétron comporta-se “relativisticamente”, com v_F sendo o análogo na rede unidimensional da velocidade da luz c no vácuo. Lembrando da Teoria da Relatividade Especial que $E^2 = p^2 c^2 + m_0^2 c^4$, temos que o elétron pode ser visto como uma partícula sem massa. Não se trata de uma coincidência, uma vez que fizemos a expansão em torno de $k = k_F$, de modo a anular a derivada segunda (ponto de inflexão). Procuraremos, adiante, descrever esse elétron em termos da equação de Dirac, que lida com partículas relativísticas de spin semi-inteiro. É bastante curioso que tenhamos partido de considerações não-relativísticas para chegarmos em um resultado inteiramente compatível com o arcabouço teórico da Relatividade Restrita (ZEE, 2003), pelo menos de um ponto de vista puramente formal.

2.3 O poliacetileno descrito em termos da teoria de Dirac

Fazendo-se a correspondência $\bar{E}(k) \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ e $\bar{p} \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$, então de (2.6) obtêm-se duas equações diferenciais envolvendo funções de onda ψ_L e ψ_R , que descrevem elétrons movimentando-se para a esquerda e para a direita na rede, respectivamente:

$$i\hbar\frac{\partial\psi_R}{\partial t} + i\hbar v_F\frac{\partial\psi_R}{\partial x} = 0 \quad \text{e} \quad i\hbar\frac{\partial\psi_L}{\partial t} - i\hbar v_F\frac{\partial\psi_L}{\partial x} = 0. \quad (2.7)$$

Essas equações de movimento podem ser obtidas de uma densidade lagrangeana dada por:

$$\mathcal{L} = i\frac{\hbar}{v_F}\psi_R^\dagger\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}\right)\psi_R + i\frac{\hbar}{v_F}\psi_L^\dagger\left(\frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}\right)\psi_L. \quad (2.8)$$

Com efeito, as equações (2.7) surgem das equações de Euler-Lagrange

$$\partial_\mu\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\partial_\mu\psi_{L,R}^\dagger}\right) - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_{L,R}^\dagger} = 0 \quad (2.9)$$

usamos, aqui, a convenção de Einstein, isto é, índices repetidos implicam soma dos termos.

No caso considerado, a soma é sobre os termos indexados em μ , que pode assumir os valores

0 e 1, pois a nossa teoria é em uma dimensão espacial e outra temporal. Como em (2.8)

não ocorrem derivadas de ψ_R^\dagger e ψ_L^\dagger , só restam, de (2.9):

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\psi_{L,R}^\dagger} = 0, \quad (2.10)$$

e, assim, recuperamos (2.7).

Se definirmos o objeto espinorial $\Psi = \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_R \end{pmatrix}$ e $\Psi^\dagger = (\psi_L^\dagger, \psi_R^\dagger)$, então (2.8) pode ser reescrita na forma compacta covariante como

$$\mathcal{L} = i\hbar v_F \bar{\Psi} \gamma^\mu \partial_\mu \Psi, \quad (2.11)$$

onde $\gamma^\mu = (\gamma^0, \gamma^1)$ são as matrizes gama 2x2, que, como é conhecido da teoria de Dirac,

satisfazem as relações de anticomutação $\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = 2\eta^{\mu\nu}$, com a métrica minkowskiana

dada por $\eta^{\mu\nu} = \text{diag}(1, -1)$. Também temos que $\bar{\Psi} = \Psi^\dagger \gamma^0$. Como trabalhamos com

espiniores de duas componentes, pois estamos em 1 + 1 dimensões, então aquelas matrizes

podem ser expressas em termos das matrizes de Pauli, que como sabemos, juntamente

com a matriz identidade geram o espaço vetorial formado por todas as matrizes 2x2.

Escolhemos, pois, a representação $\gamma^0 = \sigma_1$ e $\gamma^1 = i\sigma_2$, que satisfazem aquelas relações de

anticomutação.

Verificamos que em (2.11) não ocorre o termo de massa, proporcional a $\bar{\Psi}\Psi$, o que indica que não há nenhuma separação (*gap*) entre a banda de valência e a de condução, e portanto, o poliacetileno comporta-se como um condutor perfeito. Se houvesse tal termo, toma-lo-íamos como na teoria do mar de elétrons formulada por Dirac, onde os níveis de energia negativa, permitidos devido à relação energia-momento fornecida pela Relatividade Restrita, estão totalmente preenchidos (como a banda de valência de um metal), e cujo nível mais alto se encontra separado do de energia positiva mais baixa exatamente por duas vezes a energia de repouso do elétron (o *gap* de energia). Essa é a energia mínima necessária para a produção de um par elétron-pósitron (ou elétron-buraco, na teoria dos metais que lhe é equivalente) (GRIFFITS, 1987).

3 *O Poliacetileno* *Isolante/Semicondutor*

3.1 Introdução

Não obstante o modelo exposto no capítulo precedente mostrar o poliacetileno como um condutor, em condições normais esse polímero exibe propriedades de isolante ou semicondutor, isto é, ocorre um *gap* entre a banda de valência e a de condução. Com efeito, as ligações duplas que existem na sua estrutura são, em verdade, oriundas de uma pequena distorção que ocorre na rede, quando os íons de carbono são deslocados alternadamente para a direita e para a esquerda, em relação à sua posição de equidistância, por uma extensão de cerca de $0,04 \text{ \AA}$, processo conhecido por dimerização. Assim, as ligações duplas ocorrem nos sítios da rede em que os átomos estão mais próximos entre si, e as simples nos sítios em que eles estão mais distantes, o que corresponde, para um mesmo número de átomos de carbono, a duas configurações de equilíbrio (enantiômeros) do trans-poliacetileno (SU; SCRIFER; HEGGER, 1980).

Em linguagem de Teoria de Campos, dizemos que essas duas configurações de energia mínima são interpretados como os dois estados de vácuo permitidos.

3.2 A Instabilidade de Peierls

A distorção descrita na introdução acima é conhecida como instabilidade de Peierls (PEIERLS, 1955) e é mostrada na fig.3. Este autor mostrou que em uma ampla faixa de temperaturas não há metais unidimensionais estáveis. Ocorre uma transição do estado

metálico para o de isolante, um processo denominado **dimerização**. Para o poliacetileno, a temperatura hipotética em que ocorreria a transição para o estado metal é da ordem de 10.000K, e sabemos que o poliacetileno só existe até 600K (ROTH; CARROLL, 2004).

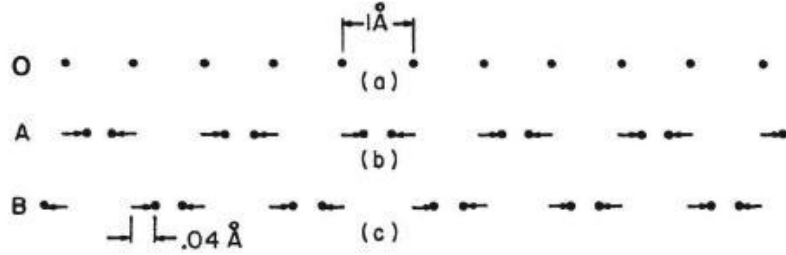


Figura 3: Instabilidade de Peierls e as duas configurações de equilíbrio do *trans*-poliacetileno

A descrição matemática da instabilidade de Peierls consiste em acrescentar ao hamiltoniano dado por (2.1) um termo de perturbação dado por

$$\hat{H}' = \sum_{j=1}^N \frac{\mu v_F^2}{a} \epsilon_j (C_j^\dagger C_{j+1} + \text{conj. herm.}). \quad (3.1)$$

onde μ é um parâmetro com unidade de massa do sistema. O que essa expressão nos diz é que o hamiltoniano de perturbação é proporcional ao deslocamento ϵ_j sofrido pelos átomos da rede, análogo ao trabalho realizado por uma força de estiramento ou de compressão, deslocamento que é alternadamente positivo e negativo (em relação à posição original do átomo), conforme passamos sucessivamente de um sítio para outro. A presença dos operadores fermiônicos nos mostra que criar um elétron à esquerda (em j) de um certo sítio $j + 1$, e vice-versa, quando ϵ_j é positivo, é energeticamente mais favorável do que na região em que ϵ_j é negativo. Assim, para esse tipo de distorção, podemos modelá-lo como

$$\epsilon_j = \epsilon \cos(2k_F a j), \quad (3.2)$$

onde $k_F = \frac{\pi}{2a}$, conforme explicado na seção anterior. Percebemos que há troca de sinal de ϵ_j quando passamos de um sítio para o vizinho, enquanto seu módulo (ϵ) permanece o mesmo.

O valor esperado da energia de perturbação será dado por $E' = \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle$, o que nos fornecerá

$$E' = \sum_{j=1}^N \mu v_F^2 \epsilon_j (\psi_R^\dagger \psi_L + \psi_L^\dagger \psi_R), \quad (3.3)$$

expressão obtida com a inserção da relação de completeza envolvendo os auto-estados de posição do elétron na rede $\sum_{j=1}^N |j\rangle \langle j| = 1$, a partir do que surgem as funções de onda $\psi_R = \langle j+1 | \psi \rangle$ e $\psi_L = \langle j | \psi \rangle$. Fica claro, portanto, de (3.3), que a instabilidade de Peierls assim introduzida promove o **acoplamento entre os elétrons *right* e *left*** (ZEE, 2003), os quais até então eram inteiramente independentes, em virtude da total indistinguibilidade entre os sentidos esquerdo e direito. De fato, a teoria descrita por (2.11) é invariante por transformação quirál, definida por

$$\Psi' = e^{i\theta\gamma^5} \Psi, \quad (3.4)$$

onde, na nossa representação, $\gamma^5 = -\gamma^0\gamma^1 = \sigma_3$ é a matriz a partir da qual podemos construir os estados de helicidade (quiralidade) eletrônica, que afinal definem o sentido de propagação do elétron na rede, e θ é um parâmetro da transformação. Veremos que, com a introdução do acoplamento e o surgimento do *gap*, a teoria deixa de ser invariante por essa transformação.

Para continuar trabalhando com a linguagem de campos, é conveniente fazermos a transição para o contínuo, o que é justificável em nosso modelo uma vez que o tamanho da deformação (deslocamento dos íons) é da ordem de 100 vezes menor que o espaçamento da rede a . Assim, em (3.3) teremos que tal deslocamento, que depende do sítio j , passa a ser função de uma variável contínua de posição x , isto é, torna-se um **campo escalar**, cuja quantização fornece os **fônons** do cristal, que nada mais são que excitações coletivas dos átomos que o formam, de modo que temos

$$\sum_j^N \mu v_F^2 \epsilon_j \rightarrow \int \lambda \phi(x) dx. \quad (3.5)$$

Como estamos trabalhando com perturbações muito pequenas, isto é, com deslocamentos ínfimos dos íons relativamente às suas posições de equilíbrio, temos que $\frac{\epsilon_j}{a} \rightarrow 0$. Na transição para o contínuo que fizemos, o fator de reescalonamento λ carrega agora a informação do tamanho da perturbação. É usualmente chamada de constante de acoplamento, e também tem um valor bastante pequeno. Assim, o termo de perturbação a ser acrescido à densidade lagrangeana (2.8) será

$$\mathcal{L}' = -\lambda\phi(x)(\psi_R^\dagger\psi_L + \psi_L^\dagger\psi_R). \quad (3.6)$$

O sinal menos é devido ao fato de que a energia potencial (para deformar a rede) entra negativamente nessa densidade. Em linguagem de espinores, a equação (2.11) fica

$$\mathcal{L} = i\hbar v_F \bar{\Psi} \gamma^\mu \partial_\mu \Psi - \lambda\phi(x) \bar{\Psi} \Psi. \quad (3.7)$$

O segundo termo do lado direito de (3.7) por enquanto ainda é apenas o termo de acoplamento entre ψ_L e ψ_R . Para obtermos um termo de massa da lagrangeana de Dirac o campo de fônons $\phi(x)$ tem que assumir um valor constante em uma região finita da rede. A fim de que isso aconteça devemos intervir mais uma vez em nosso sistema, introduzindo um defeito topológico tipo parede de domínio, que em uma dimensão espacial é mais conhecido como *kink*. Faremos isso na seção seguinte, após uma breve revisão sobre tais objetos.

3.3 Sólitons

Os sólitons são tipos particulares de soluções das equações não-lineares que regem a dinâmica dos campos ou de excitações em meios contínuos e dispersivos. Qualitativamente são conhecidos desde 1834 com a descrição feita pelo engenheiro naval John Scott-Russel de uma elevação de água que se formou em um canal estreito e se propagou por uma distância considerável (SCOTT-RUSSEL, 1844). Sua primeira formulação matemática data de 1895 (KORTEWEGG; VRIES, 1895).

A partir da segunda metade da década de 60 do século passado (o termo sólito foi cunhado pela primeira vez em 1965), esses objetos ganharam novamente interesse, e que vem crescendo até os dias atuais (REBBI; SOLIANI, 1984), devido às inúmeras aplicações em Teoria de Campos e Matéria Condensada. No primeiro caso, os sólitons propiciam o estudo não perturbativo de determinadas configurações de campo e, no segundo, a análise de defeitos em cristais e macromoléculas, inclusive orgânicas (DAVYDOV, 1991).

Tratam-se de objetos que se propagam sem perder a forma e têm energia localizada em uma região finita do espaço. Isto porque a forma específica de não-linearidade das equações de movimento compensa exatamente a dispersividade do meio em que se propagam. Por conta disso, alguns autores se referem aos sólitons como quase-partículas. E, na maior parte dos casos, certas interações entre sólitons, como aquelas que permite a formação de estados ligados ou descrevem espalhamento entre tais objetos, continuam sendo soluções solitônicas (JOSÉ; SALETAN, 1998). Vale destacar que os sólitons também têm sido objeto de intensa pesquisa por parte da Engenharia de Telecomunicações, uma vez que a estabilidade desses objetos durante sua propagação otimiza a transmissão de sinais, por longas distâncias, em guias de onda e meios óticos (MOLLENAUER et al., 1990).

Para o nosso propósito de estudar o poliacetileno, que é uma estrutura unidimensional, vamos abordar aqui o sólito mais comum e o mais simples existente nesse tipo de espaço: o *kink*, que, quando é estendido para espaços de dimensões maiores, define as chamadas **paredes de domínio**. Esse tipo de solução é conhecido também como defeito topológico, por delimitar e separar regiões que correspondem a estados de vácuo distintos dos campos que descrevem o sistema.

Vamos considerar a dinâmica dos fônons na rede, que como já vimos são descritos pelo campo escalar ϕ , submetidos a um potencial $U(\phi)$. Temos que à equação (3.7) devemos acrescentar os termos cinético e potencial para o campo escalar, de modo que a densidade lagrangeana dependente desse campo em uma dimensão espacial passa a ser

$$\mathcal{L}(\phi) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{v_F^2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 - \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \right] - U(\phi) - \lambda \phi \bar{\Psi} \Psi. \quad (3.8)$$

A equação de Euler-Lagrange associada ao campo escalar é, portanto

$$\frac{1}{v_F^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} - \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = - \frac{d(U(\phi) + \lambda \phi \bar{\Psi} \Psi)}{d\phi}, \quad (3.9)$$

que, sem os termos potencial e de acoplamento, é tão-somente a equação de d'Alambert de propagação das ondas. O tensor energia-momento é dado por

$$\mathcal{T}^{\mu\nu} = (\partial^\mu \phi) (\partial^\nu \phi) - g^{\mu\nu} \mathcal{L}, \quad (3.10)$$

o qual define a densidade de energia do sistema ao considerarmos a sua componente \mathcal{T}_{00} , isto é, para o caso considerado

$$E = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{T}^{00} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[\frac{1}{2} \frac{1}{v_F^2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + U(\phi) + \lambda \phi \bar{\Psi} \Psi \right]. \quad (3.11)$$

Podemos encontrar a solução de (3.9) analisando o caso estático $\frac{\partial \phi}{\partial t} = 0$ para, então, procedermos a uma transformação de Lorentz e encontrar as soluções de propagação. Assim, temos de (3.9)

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} \frac{d\phi}{dx} = \frac{d(U + \lambda \phi \bar{\Psi} \Psi)}{d\phi} \frac{d\phi}{dx} \Rightarrow \phi' d\phi' = d(U + \lambda \phi \bar{\Psi} \Psi), \quad (3.12)$$

integrando vem

$$\frac{1}{2} (\phi')^2 = U + \lambda \phi \bar{\Psi} \Psi, \quad (3.13)$$

integrando mais uma vez em x , temos

$$x - x_0 = \pm \int_{\phi(x_0)}^{\phi(x)} \frac{d\phi}{\sqrt{2U + \lambda \phi \bar{\Psi} \Psi}}. \quad (3.14)$$

Para introduzirmos o defeito desejado, vamos escolher o potencial anarmônico do tipo

$$U(\phi) = \frac{1}{\lambda^2 a^4} \left(\phi^2 - \frac{\mu^2 v_F^4}{\lambda^2} \right)^2. \quad (3.15)$$

Ao expandirmos (3.15), obtemos um termo de auto-interação, um termo harmônico e outro constante, que não influirá na dinâmica do sistema. Reparemos que a mudança do sinal em (3.15) forneceria um termo de massa, e não o harmônico.

A justificativa para escolhermos esse potencial é que λ caracteriza o acoplamento entre os fônons e os férmions da teoria, o qual é muito fraco. Com efeito, esse acoplamento representa fundamentalmente a distinção entre os sentidos de propagação eletrônica na rede, e é oriundo da instabilidade de Peierls, isto é, do deslocamento dos átomos de carbono de suas posições de equidistância. O fator multiplicativo em (3.15) garante as unidades corretas para o potencial (energia por unidade de comprimento).

Vimos que o referido deslocamento é pequeno comparado com o tamanho da célula. Em contrapartida, temos que a “constante da mola” $\frac{v_F^4 \mu^2}{\lambda^4 a^4}$ possui um valor numérico grande, o que representa a grande resistência para deslocar esses átomos de suas posições de equilíbrio, ou seja a “dureza” da mola, de modo que podemos desprezar o termo de acoplamento face o potencial em (3.14).

Verificamos que o potencial acima possui dois mínimos (vide fig. 4), dados pelos valores $\phi = \pm \frac{\mu v_F^2}{\lambda}$, mínimos esses que coincidem com os mínimos da energia total, pois o termo cinético é minimizado para funções constantes.

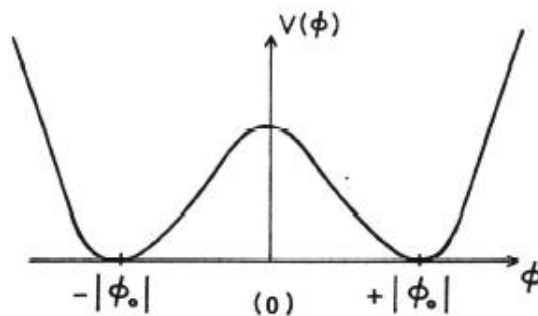


Figura 4: Potencial anarmônico para o campo escalar com dois pontos de mínimo.

Esses valores para o campo definem os estados de vácuo da teoria, e é desejável que a função $\phi(x)$ atinja assintoticamente esses valores em $-\infty$ e em $+\infty$. Substituindo (3.15) em (3.14), integrando e expressando ϕ em função de x encontramos finalmente

$$\phi(x) = \pm \frac{\mu v_F^2}{\lambda} \tanh \left[\frac{2\sqrt{2}\mu v_F^2}{\lambda^2 a^2} (x - x_0) \right], \quad (3.16)$$

sendo a solução de sinal positivo denominada *kink* e a de sinal negativo *antikink*, as quais possuem os valores assintóticos desejados. A densidade de energia dada pelo integrando da (3.11) pode ser, assim, calculada:

$$E(x) = \frac{3\mu^4 v_F^8}{\lambda^6 a^4} \operatorname{sech}^4 \left[\frac{2\sqrt{2}\mu v_F^2}{\lambda^2 a^2} (x - x_0) \right], \quad (3.17)$$

e a energia total é obtida integrando-se a expressão acima, resultando em

$$E = \frac{4\mu^3 v_F^6}{\lambda^4 a^2}, \quad (3.18)$$

ou seja, localizada e finita.

Se dividirmos (3.18) por v_F^2 , obtemos a massa do sóliton. Trata-se de uma grandeza com um valor tal que possibilita a estabilidade do objeto, uma vez que μ deve possuir um valor pequeno, pois entra no termo de perturbação (3.1) antes da transição para o contínuo. Por outro lado, o inverso da constante de acoplamento é consideravelmente alto, de modo que essas grandezas competem para que o objeto tenha uma massa nem tão grande que dificulte sua mobilidade ao longo da rede, nem tão pequena a ponto de ter seu movimento comprometido por quaisquer perturbações que venham a acontecer no sistema. Além do mais essa massa (energia) não depende da posição do objeto na rede, de modo que ele pode deslocar-se por todos os sítios sem que ela seja modificada.

Se quisermos dotar com uma velocidade v esse objeto determinado pelas soluções (3.16), e assim encontrarmos as soluções dinâmicas, temos de apenas fazer a transformação de Lorentz no argumento de (3.16), de modo a termos

$$\phi(x, t) = \pm \frac{\mu v_F^2}{\lambda} \tanh \left[\frac{2\sqrt{2}\mu v_F^2}{\lambda^2 a^2} \gamma (x - x_0 - vt) \right], \quad (3.19)$$

onde $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-(v^2/v_F^2)}}$.

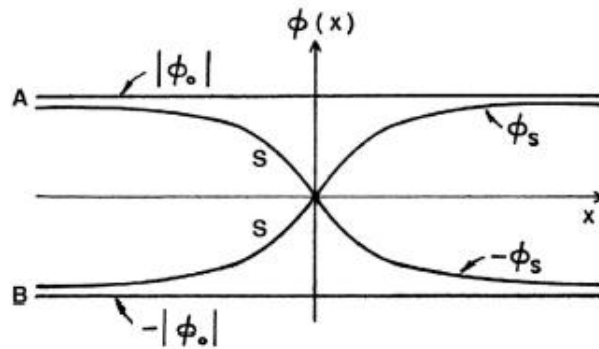


Figura 5: Kink e antikink

3.4 A abertura do *gap* no poliacetileno

Percebemos que, dependendo dos parâmetros que fazem parte da solução para $\phi(x)$, quando nos afastamos de $x = x_0$, onde está localizado o defeito, tanto para um lado como para outro, o campo se aproxima rapidamente dos seus valores assintóticos. Daí podemos afirmar que esse objeto separa duas regiões com dois estados de vácuo bem distintos, estados que são definidos pelos mínimos de energia que esses dois valores do campo escalar fornecem. Diz-se que o sistema é duplamente degenerado. Em nosso estudo, tais mínimos correspondem às duas configurações de equilíbrio (isto é, aos dois enantiômeros do trans-poliacetileno) que o polímero assume.

Logo, a uma distância suficientemente longe do defeito, podemos afirmar que o campo é praticamente constante, igual a $\pm\mu$, cada sinal correspondendo a um lado do defeito. Então, o termo de acoplamento em (3.7) torna-se o termo de massa. Cabe assinalar que a forma como exploramos o mecanismo de geração de massa para os férmions da teoria difere consideravelmente da abordagem feita na literatura, que essencialmente consiste em se fazer correções quânticas no potencial efetivo, construído a partir do gerador funcional da teoria, isto é, empregam o formalismo de Teoria Quântica de Campos (integrais de

caminho). O mecanismo de geração de massa nessa abordagem é conhecido como quebra dinâmica de simetria (ZEE, 2003).

A presença de um sóliton tipo *kink* ou *antikink* abre um *gap* na estrutura de bandas de energia do poliacetileno, com largura $2\mu v_F^2$, dividido simetricamente pelo nível zero de energia (lembramos que esse nível é o nível de Fermi).

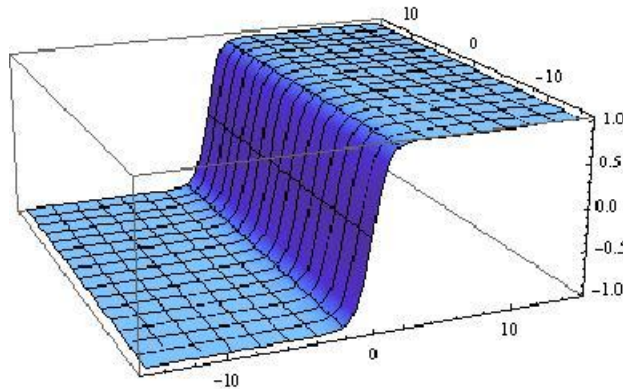


Figura 6: Parede de Domínio

Existem sólitons com as mesmas características do *kink*, mas que são governados por outras equações de movimento. Examinaremos aqui brevemente o modelo Sine-Gordon, em que o potencial que entra em (3.14) é do tipo

$$U(\phi) = \frac{\mu^4}{\lambda} \left[\cos(\sqrt{\lambda}\phi/\mu) - 1 \right], \quad (3.20)$$

cuja expansão em série de Taylor define termos de anarmonicidade de ordem mais elevada que aqueles de (3.15), e, nesse sentido, (3.20) é uma generalização deste.

A solução estática da equação de movimento para este potencial é dada por

$$\phi(x) = \pm \frac{4\mu}{\lambda} \arctan \exp[\mu(x - x_0)], \quad (3.21)$$

que assintoticamente comporta-se como $\phi(\infty) = \pm 4\mu/\lambda$ e $\phi(-\infty) = 0$, onde tomamos o sinal + ou - se quisermos uma solução tipo *kink* ou *antikink*, respectivamente. Podemos perceber que obteremos novas soluções se à (3.21) acrescentarmos $2n\pi$, com n inteiro, o

que pressupõe a existência de infinitos estados de vácuo, ou de configurações de mínima energia separadas por esses sólitons.

Cabe destacar que o *gap* de energia que surge no poliacetileno, a partir dos sólitons tipo sine-Gordon, é agora dado por $4\mu/\lambda$, e não é mais simetricamente dividido pelo nível zero de energia (mais uma vez, zero em relação ao nível de Fermi) isto é, a banda de valência termina em $E = 0$ e a de condução começa em $4\mu/\lambda$, ou seja, o *gap* se posiciona na região $E \geq 0$.

3.5 Dopagem por meio de sólitons no poliacetileno

Vimos na seção precedente que o sóliton tipo **kink** é um objeto que, no poliacetileno, funciona como uma junção entre os dois enantiômeros de sua configuração trans. Isto acontece a partir da remoção de uma das ligações duplas no sítio onde está situado o sóliton, bem como da inversão de alternância das ligações duplas e simples em um dos lados da cadeia molecular relativamente ao outro lado. Portanto, o sóliton existe, primariamente, com uma carga positiva, devido a ausência da carga eletrônica removida. Uma vez que o sóliton pode deslocar-se ao longo da rede com relativa facilidade, um elétron que porventura se ligue a este objeto será por ele transportado igualmente sem maiores dificuldades. Portanto, devemos esperar que haja um nível isolado de energia no meio do *gap*, considerando a estrutura de bandas do poliacetileno. Com efeito, exatamente no sítio onde se localiza o sóliton o campo escalar é nulo - vide a (3.16) - e, portanto, não há acoplamento entre elétrons *right* e *left*. Em outras palavras, nas vizinhanças do defeito a simetria quiral é restaurada e aí temos novamente o poliacetileno condutor.

Na síntese de uma molécula típica de poliacetileno são formados cerca de 4 sólitons para cada dez mil átomos de carbono, como medido por experimentos de ressonância de spin (MORAES et al., 1984). E nesse polímero, o sóliton funciona como receptor das cargas doadas por impurezas que porventura se associem ao cristal, como iodo e sódio, por exemplo. Nos semicondutores ordinários esse processo de doação/recepção de cargas elétricas é conhecido por dopagem, o que leva ao surgimento de linhas de energia em

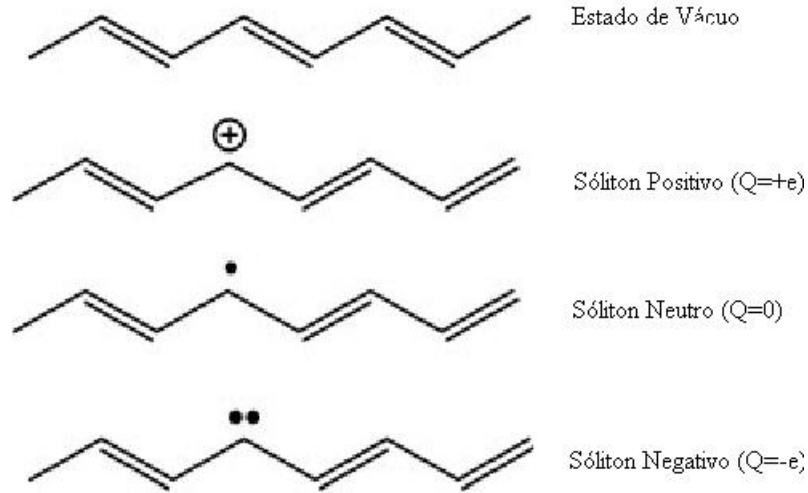


Figura 7: Representação dos sítions no poliacetileno com suas cargas

meio ao *gap*, reduzindo a quantidade energética necessária para o elétron saltar de uma banda para a outra.

Temos, assim, que esse nível de energia de condução induzido pelo sítion no poliacetileno pode ser preenchido das seguintes formas (vide figura 7): pode estar vazio, com carga positiva e spin nulo ($Q = +e$ e $S = 0$); ou então preenchido com um elétron desemparelhado ($Q = 0$ e $S = +1/2$). Neste último caso, temos que a molécula exibe propriedades paramagnéticas, como revelado em experimentos de ressonância eletrônica de spin. O nível de energia associado ao sítion ainda pode ser preenchido com dois elétrons emparelhados ($Q = -e$ e $S = 0$). No capítulo seguinte, veremos que os sítions podem apresentar também cargas fracionárias, isto é, podem possuir cargas com valores numéricos que são frações da carga elementar.

4 *Fracionamento de Cargas no Poliacetileno*

4.1 Introdução

Desde que Millikan mostrou em uma série de experimentos iniciados em 1906 a quantização da carga elétrica (CARUSO; OGURI, 2006), muitos autores tentaram justificá-la teoricamente. Uma das mais famosas tentativas nesse sentido foi feita por Dirac em 1931, que nos seus estudos sobre o monopólo magnético mostrou que a existência desse ente necessariamente implicava a quantização da carga (DIRAC, 1948). Também há teorias que tentam explicá-la em termos de Teoria de Grupos, estabelecendo que o Eletromagnetismo continua sendo uma teoria invariante por transformações $U(1)$, mas dessa vez o parâmetro da transformação, em que figura a carga elétrica, é limitado, isto é, o grupo é dito compacto. O fato é que nunca se encontraram evidências contrárias a que $q = ne$, onde $n = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ e e é a carga elementar.

Apenas com o advento do modelo padrão das partículas elementares, mais precisamente com o surgimento da cromodinâmica quântica, é que se verificou que os *quarks* e *antiquarks*, que existem no interior dos mésons e hádrons, têm carga fracionária de módulo igual a $e/3$ ou $2e/3$ (HALZEN; MARTIN, 1984), os quais, entretanto, nunca são observados isoladamente. A quantização da carga ainda permanece como uma verdade monolítica da Física Contemporânea.

A pesquisa em Física da Matéria Condensada, em conjunto com a Teoria de Campos, tem demonstrado a existência de outros objetos físicos com carga fracionária. O efeito Hall quântico fracionário é o mais conhecido dos fenômenos em que gás de elétrons resfriados

próximos ao zero absoluto exibem carga e estatística fracionárias (GEYER, 1995). Esta última caracteriza-se pelo aparecimento de um fator que é diferente de ± 1 na função de onda que descreve um sistema de partículas, quando fazemos a permuta na posição de duas partículas, a saber, $+1$ se for bósons, -1 se for férmions. O fator intermediário induz uma estatística em que a partícula que a obedece é chamada de *anyon*.

No caso do poliacetileno, que vamos analisar na seção 4.2, um simples processo de contagem do número de ligações entre os íons de carbono nas proximidades do sóliton revela-nos que tais objetos também apresentam cargas elétricas que medem frações da unidade padrão. Trata-se mais do que calcular a média da carga eletrônica por átomo, se este participa de uma ligação covalente em uma molécula, uma vez que um único elétron de valência, nesse tipo de ligação, apresenta probabilidade de estar ligado a um ou mais átomos, o que vai dar uma média fracionária de carga .

4.2 A carga topológica

Para verificarmos essa propriedade de forma quantitativa, lembremos primeiramente que o tipo de carga que estamos avaliando é diferente da carga intrínseca do sóliton, chamada também de carga topológica, uma vez que esta é definida a partir da corrente topológica \bar{j}^μ que é

$$\bar{J}^\mu = \frac{\lambda}{2\mu v_F^2} \epsilon^{\mu\nu} \partial_\nu \phi, \quad (4.1)$$

onde a constante de proporcionalidade é usada para normalizar o valor da carga topológica, como veremos abaixo. Observamos que o divergente $\partial_\mu \bar{J}^\mu$ é identicamente nulo devido à propriedade de antissimetria do tensor de Levi-Civita em $1 + 1$ dimensões $\epsilon^{\mu\nu}$. Essa lei de conservação não é oriunda do Teorema de Noether, isto é, não está ligada a nenhuma simetria da natureza, e, portanto, tem uma caráter bastante diferenciado da corrente eletromagnética J^μ . Assim, a carga topológica solitônica (*kink*) é dada por

$$Q = \frac{\lambda}{2\mu v_F^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \bar{J}^0(x) = \frac{\lambda}{2\mu v_F^2} [\phi(+\infty) - \phi(-\infty)] = 1. \quad (4.2)$$

Se considerarmos o *antikink* esse valor será negativo. Portanto, o estado ligado *kink-antikink* tem carga topológica nula, diferentemente do que acontece com a carga de natureza eletromagnética, que deve ser cedida pelo portador da rede (elétron) e compartilhada por esses dois objetos.

4.3 Fracionamento da carga elétrica solitônica: o argumento da contagem de ligações

Uma vez que no poliacetileno o sóliton tipo *kink* pode ser visto como uma junção entre os dois enantiômeros do trans-poliacetileno, e considerando que o referido polímero pode apresentar dois desses objetos, a saber, um *kink* e um *antikink*, ao se supor que em um instante inicial ambos estejam separados por apenas uma ligação dupla. Conforme indicado na fig. 8, é fácil perceber daí que há um déficit de uma ligação π , que se distribui entre os dois sólitons. Isso fica melhor de se visualizar quando procedemos à contagem do número de ligações duplas em cada um dos enantiômeros A e B, conforme mostrado na referida figura. Temos que A e B apresentam cinco ligações duplas cada, mas a presença dos sólitons elimina uma dessas ligações, o que corresponde ao déficit mencionado. Mesmo que esses sólitons se desloquem para as extremidades opostas da rede, e vimos que isso é possível uma vez que são dotados de dinâmica (vide equação 3.19), cada um permanecerá com carga fracionária, igual à metade da carga elementar. Vamos mostrar isso de forma um pouco mais rigorosa na seção seguinte, baseando-nos na Mecânica Quântica.

4.4 O fracionamento da carga elétrica solitônica: o que diz a Mecânica Quântica

Investigaremos agora o fracionamento da carga do sóliton usando o formalismo da mecânica quântica. No poliacetileno, vimos que a presença do sóliton abre um *gap* nos níveis de energia, e, no zero absoluto, os férmions tendem a ocupar os níveis negativos

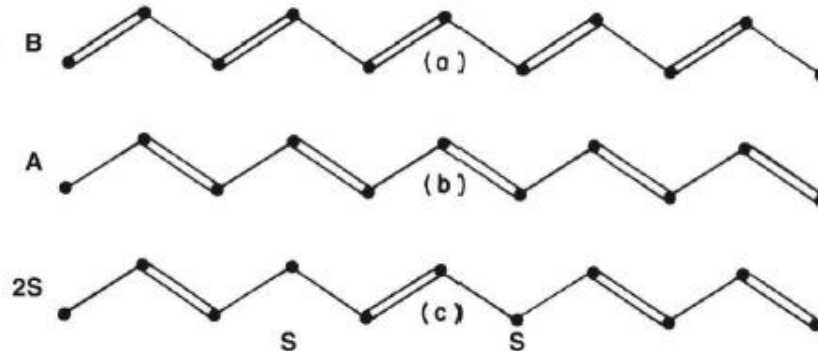


Figura 8: Os estados de vácuo do poliacetileno (em B e A). A inserção de um par kink-antikink pela remoção de duas ligações π em 2S

(banda de valência). Assim, para encontrarmos o valor da carga $\int dx j_E^0 = \int dx \bar{\Psi}_E \gamma^0 \Psi_E = \int dx \Psi_E^\dagger \Psi_E$, temos de levar em conta todos esses níveis de energia, isto é

$$Q = \sum_{E=-\infty}^{-|\phi|v_F^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Psi_E^{\dagger s} \Psi_E^s \quad (4.3)$$

onde s designa que estamos operando no setor solitônico, isto é, levando em conta a presença do sóliton, com o somatório compreendendo todos os valores negativos de energia, até o último nível da banda de valência. Frisamos que o parâmetro que normalmente vem multiplicando essa expressão, dado pela carga elementar e , está normalizado, ou seja, estamos tomando-a como sendo igual à unidade.

Para evitar que tenhamos problemas com possíveis divergências nessas integrais, é conveniente subtrairmos a expressão (4.3) da sua correspondente calculada no setor do vácuo, ou seja, sem a presença do sóliton, isto significando também que a carga deve ser medida em relação ao "substrato" que o vácuo representa. Dessa forma se calcula, por exemplo, a energia de Casimir do campo eletromagnético entre duas placas metálicas paralelas e descarregadas, quando se subtrai a energia do ponto zero (energia do estado fundamental, ou, simplesmente, energia do vácuo) do campo em questão, considerando a presença das placas, da energia do ponto zero do campo sem a presença das mesmas, o que fornece uma energia finita, apesar dos dois termos em separado serem divergentes.

Esse processo de cálculo é conhecido como **regularização**(MUNIZ, 2004).

Portanto, temos que

$$Q = \sum_{E=-\infty}^{-|\phi|v_F^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx [\Psi_E^{\dagger s} \Psi_E^s - \Psi_E^{\dagger v} \Psi_E^v] \quad (4.4)$$

Podemos afirmar que os espinores, tanto no setor solitônico como no do vácuo, formam um conjunto completo em relação à energia:

$$\sum_{E=-\infty}^{+\infty} \Psi_E^{\dagger} \Psi_E = 1 \quad (4.5)$$

Isto significando que a probabilidade de encontrarmos um férmion com qualquer energia é, evidentemente, igual à unidade. Em relação à coordenada x , temos que é válida, também, a relação de completeza

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx \Psi_E^{\dagger}(x) \Psi_E(x) = 1 \quad (4.6)$$

Assim, temos que, devido à (4.5),

$$\sum_{E=-\infty}^{+\infty} [\Psi_E^{\dagger s}(x) \Psi_E^s(x) - \Psi_E^{\dagger v}(x) \Psi_E^v(x)] = 1 - 1 = 0 \quad (4.7)$$

Vamos reescrever a (4.7) de modo a contemplarmos o modo zero de energia do sóliton

$$\sum_{E=-\infty}^{-|\phi|v_F^2} [\Psi_E^{\dagger s}(x) \Psi_E^s(x) - \Psi_E^{\dagger v}(x) \Psi_E^v(x)] + \sum_{E=|\phi|v_F^2}^{+\infty} [\Psi_E^{\dagger s}(x) \Psi_E^s(x) - \Psi_E^{\dagger v}(x) \Psi_E^v(x)] + \Psi_0^{\dagger s} \Psi_0^s = 0 \quad (4.8)$$

Aqui, separamos as contribuições da banda de valência, de condução e o modo zero. Este último representa a possibilidade de termos sólitons com energia zero. A razão de não termos modo zero para o vácuo é que este possui energia do ponto zero.

Consideraremos agora a simetria de conjugação que existe entre os férmions, isto é,

para cada férmion de energia positiva haverá um de energia negativa, e vice-versa, devido ao fato de que as “energias relativísticas” são dadas por $E = \pm\sqrt{p^2v_F^2 + m^2v_F^4}$. No caso que estamos analisando, de Física do Estado Sólido, isto é, o mundo de baixas energias, interpretaremos essa conjugação não em termos de partículas/antipartículas, mas como partículas/buracos. Assim, temos um operador unitário M que promove essa simetria:

$$M\Psi_E = \Psi_{-E} \quad \text{e} \quad M^\dagger\Psi_{-E} = \Psi_E \quad (4.9)$$

de modo que

$$\Psi_{-E}^\dagger\Psi_{-E} = \Psi_E^\dagger\Psi_E \quad (4.10)$$

e, assim, os somatórios que ocorrem em (4.8) são iguais, isto é, as densidades de probabilidade são funções pares com relação à energia, e, portanto, essa equação pode ser escrita como

$$\sum_{-\infty}^{-|\phi|v_F^2} [2\Psi_E^{\dagger s}(x)\Psi_E^s(x) - 2\Psi_E^{\dagger v}(x)\Psi_E^v(x)] + \Psi_0^{\dagger s}\Psi_0^s = 0. \quad (4.11)$$

Integrando (4.11) na coordenada x e considerando a (4.4), temos

$$2Q + \int_{-\infty}^{+\infty} dx \Psi_0^{\dagger s}\Psi_0^s = 0 \quad (4.12)$$

e, pela (4.6) encontramos, finalmente

$$Q = -\frac{1}{2} \quad (4.13)$$

o que representa exatamente o fracionamento (normalizado) da carga elétrica presente no sóliton.

O argumento usado nesta seção ainda não é de todo rigoroso, uma vez que foi calculado apenas o valor esperado da carga eletromagnética. O ideal seria verificarmos que

o fracionamento é obtido quando a calculamos como um autovalor de um operador bem definido. Isso é possível de ser feito por meio da Teoria de Campos, mas tal tratamento foge ao escopo do nosso trabalho.

5 *Sistemas Quase Uni-Dimensionais: Cadeias de Poliacetileno Acopladas*

5.1 Introdução

Uma estrutura planar de átomos de carbono que tem suscitado interesse crescente nos últimos anos é o grafeno. Apresenta uma configuração geométrica hexagonal semelhante ao favo de mel e, ao se acoplar paralelamente a outras estruturas idênticas, forma o grafite. Desde 1947 que suas propriedades teóricas vêm sendo estudadas, mas apenas em 2003 ocorreu a síntese e caracterização em laboratório, o que tem desencadeado uma intensa atividade de pesquisa (NETO et al., 2008).

O desenvolvimento das técnicas de manipulação do grafeno veio enriquecer sobremaneira o entendimento da física dos nanotubos e nanofitas de carbono. Um exemplo é a produção da nanofita de grafeno (FILHO; FARIAS; PEETERS, 2007), que pode ser vista como duas cadeias de poliacetileno acopladas, chamada de **poliaceno**, em que a ligação (simples) intercadeias dos átomos de carbono ocorre em sítios alternados. Os átomos de carbono de uma cadeia que não estão ligados a carbonos da outra ligam-se a átomos de hidrogênio.

O objetivo do presente capítulo é estudar um sistema mais simplificado, em que as duas cadeias de carbono, isto é, as duas moléculas de poliacetileno, são acopladas em forma de escada. A diferença em relação à molécula de poliaceno, em nosso tratamento, será a ocorrência da ligação intercadeias dos átomos de carbono em todos os sítios. Ver-

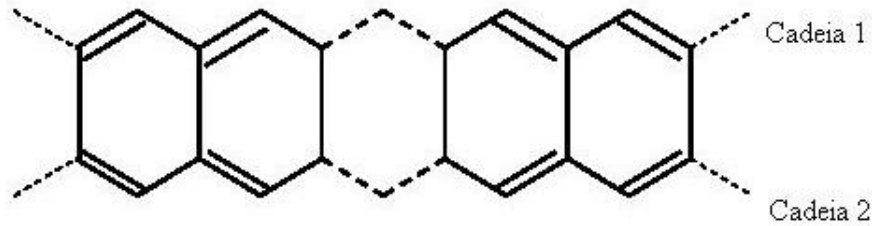


Figura 9: Cadeias de poliacetileno acopladas formando o poliaceno

emos que, não obstante a simplicidade do modelo, dele emergirão propriedades bastante interessantes.

5.2 A cadeia dupla de carbono

Consideraremos que em nosso modelo as duas cadeias de carbono estão fortemente acopladas, como mostrado na figura 10.

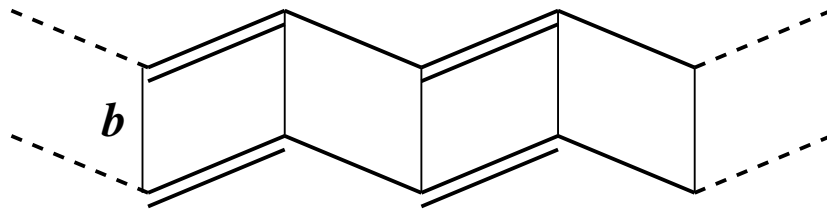


Figura 10: Modelo de poliacetileno acoplado considerado neste trabalho

Os fenômenos que ocorrem em uma ocorrerão simultaneamente na outra, e no mesmo sítio. Também seguiremos a análise que fizemos para o poliacetileno nos capítulos 1 e 2, usando o sistema retangular de coordenadas, em que as cadeias dispõem-se ao longo da direção x (coordenadas de dimerização) e as ligações simples intercadeias estão dirigidas ao longo de y . O espaçamento entre os átomos de carbono na mesma cadeia é igual a a e intercadeias é igual a b . O hamiltoniano proposto para o sistema será

$$\hat{H} = -t \sum_{j=1}^N C_j^\dagger C_{j+1} + \hat{H}_{inter} + \text{conj. herm.}, \quad (5.1)$$

onde o primeiro termo é o de *tight-binding*, o mesmo que surge na descrição do poliacetileno. Tal como ocorre aí, esse termo designa a energia de propagação dos portadores

ao longo da cadeia dupla de carbono. \hat{H}_{inter} , em (5.1), é o termo que representa a possibilidade do elétron estar confinado entre as duas cadeias.

O valor esperado da energia desse sistema deverá ser da forma

$$E(\mathbf{k}) = E(k_x, k_y) = -2t \cos(k_x a) + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_e}, \quad (5.2)$$

onde o último termo é modelado pelo fato de que o acoplamento muito próximo entre as cadeias é equivalente a um poço de potencial retangular infinito formado entre os respectivos e vizinhos átomos de carbono. A distância b que separa as cadeias funciona como uma barreira que divide esse poço. Por exemplo, para $b \gg a$ esse potencial pode ser visto com dois poços isolados separado por uma parede infinita, e para $b \ll a$ o sistema se comporta como um poço simples, que confina o elétron na direção y . m_e é a massa do elétron livre.

Vamos expandir agora (5.2) em torno de $\mathbf{k}_F = (k_{x_F}, k_{y_F}) = (\pi/2a, 0)$. Este vetor localiza um ponto, no espaço recíproco, sobre a superfície de Fermi. Com efeito, o módulo do vetor de Fermi na situação aqui analisada será dado a partir de $\frac{\pi k_F^2 b L}{8\pi^2} = \frac{N_e}{2}$, onde estamos considerando, inicialmente, o fato de estarmos em um espaço bidimensional. Também foram levadas em conta as condições de contorno nas duas direções x (periódicas) e y (Dirichlet). Como já vimos, o sistema poderá ser considerado (quase)unidimensional se o comprimento de onda de Fermi for maior que ou da ordem da distância transversal b e menor que a longitudinal L . Esta condição fica satisfeita se tomarmos $4k_F b = 1$. Como $L = Na$ e a razão entre o número de elétrons de condução N_e e o número de sítios N deve ser igual àquela analisada no caso do poliacetileno, ou seja, exatamente a metade - (*half-filled*), então temos que $k_F = \frac{\pi}{2a}$.

A expansão acima mencionada fica, desprezando-se os termos de terceira ordem em diante, então

$$\begin{aligned}
E(k_x, k_y) &= E(k_{x_F}, k_{y_F}) + (k_x - k_{x_F}) \left(\frac{\partial E}{\partial k_x} \right)_{k_x=\pi/2a} + (k_y) \left(\frac{\partial E}{\partial k_y} \right)_{k_x=\pi/2a} \\
&+ (1/2)(k_x - k_{x_F})^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} \right)_{k_x=\pi/2a} + (1/2)(k_y)^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} \right)_{k_x=\pi/2a} \\
&+ (1/2)(k_x - k_{x_F})(k_y) \left(\frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} \right)_{k_x=\pi/2a},
\end{aligned} \tag{5.3}$$

onde nos termos de primeira ordem em k_x , preservamos a componente k_{x_F} ao invés de substituir diretamente por $\pi/2a$, pois, a seguir, faremos o mesmo que fizemos com o poliacetileno, isto é, consideraremos a energia e o momento em relação ao nível de Fermi, \bar{E} e \bar{p} . O resultado da expansão acima será, portanto

$$\bar{E} = \pm v_F \bar{p} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_e}, \tag{5.4}$$

uma vez que, naquela expansão, apenas um termo de primeira ordem, o segundo, e um de segunda ordem, o penúltimo, são diferentes de zero.

Temos, novamente, uma relação de dispersão linear em relação ao momento. O sinal \pm indica os dois sentidos de movimento do elétron na rede e $v_F = 2ta/\hbar$. Se em sua itinerância o elétron pode ficar confinado intercadeias, orientado pelas ligações simples posicionadas ao longo da direção y , então existirá a regra de quantização

$$\frac{b}{\lambda} = \frac{n}{2}, \quad \text{com } n = 1, 2, 3, \dots \Rightarrow k_y = \frac{n\pi}{b}, \tag{5.5}$$

proveniente das condições de contorno de Dirichlet (anulamento da função de onda nas extremidades do poço). λ é o comprimento de onda do elétron. Logo, a expressão (5.4) fica

$$\bar{E} = \pm v_F \bar{p} + \frac{\hbar^2 \pi^2 n^2}{2b^2 m_e}. \tag{5.6}$$

Nessa expressão nota-se que a energia dos elétrons que se deslocam para a direita e para a esquerda ao longo da rede são diferentes, isto é, houve quebra da simetria quiral. Isto

sugere que deverá surgir um termo de massa no lagrangeano de Dirac a ser construído, o que veremos ser verdade mais adiante.

Procedendo doravante como na seção (2.2), fazendo-se a representação operatorial da mecânica quântica (espaço das coordenadas) com a energia e o momento aplicados a funções ψ_L e ψ_R , e escrevendo o segundo termo de (5.6) em função de $v_F = \hbar\pi/2am_e$, obtemos as duas equações

$$i\hbar\frac{\partial\psi_R}{\partial t} + i\hbar v_F\frac{\partial\psi_R}{\partial x} - m_n^*v_F^2\psi_R = 0 \quad \text{e} \quad i\hbar\frac{\partial\psi_L}{\partial t} - i\hbar v_F\frac{\partial\psi_L}{\partial x} - m_n^*v_F^2\psi_L = 0 \quad (5.7)$$

onde definimos uma massa “quantizada” efetiva

$$m_n^* = \frac{2a^2n^2}{b^2}m_e. \quad (5.8)$$

Cabe ressaltar que se $b \gg a$, então os terceiros termos das (5.7) se anulam, e recuperamos as (2.7), correspondente à descrição do poliacetileno isolado.

Finalmente podemos construir a densidade lagrangeana do modelo que é

$$\mathcal{L} = \psi_R^\dagger \left[i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} + v_F \frac{\partial}{\partial x} \right) - m_n^*v_F^2 \right] \psi_R + \psi_L^\dagger \left[i\hbar \left(\frac{\partial}{\partial t} - v_F \frac{\partial}{\partial x} \right) - m_n^*v_F^2 \right] \psi_L, \quad (5.9)$$

ou, mais uma vez trabalhando com os objetos espinoriais $\Psi = \begin{pmatrix} \psi_L \\ \psi_R \end{pmatrix}$ e $\Psi^\dagger = (\psi_L^\dagger, \psi_R^\dagger)$, temos

$$\mathcal{L} = i\hbar v_F \bar{\Psi} \gamma^\mu \partial_\mu \Psi - m_n^*v_F^2 \Psi^\dagger \Psi. \quad (5.10)$$

Para interpretarmos o segundo termo da equação (5.10) como o termo de massa da lagrangeana de Dirac, devemos inserir entre o produto dos espinores o fator $(\gamma^0)^2$, que devido às regras de anticomutação das matrizes gama, sabemos ser igual à unidade.

Ficamos portanto com

$$\mathcal{L} = i\hbar\bar{\Psi}\gamma^\mu\partial_\mu\Psi - v_F^2\bar{\Psi}M\Psi, \quad (5.11)$$

onde definimos a matriz de massa

$$M = m_n^*\gamma^0 = \begin{pmatrix} 0 & m_n^* \\ m_n^* & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.12)$$

em que continuamos usando a representação $\gamma^0 = \sigma_1$ e cujos autovalores são $\pm m_n^*$. A representação da massa por uma matriz indica a alta anisotropia do sistema. Com efeito, o elétron pode se propagar livremente na direção x mas é confinado na direção y .

Constatamos que o nosso sistema já possui, de partida, um *gap* na sua estrutura de bandas, de largura igual a $2m_n^*v_F^2$. Vemos que não foi necessário recorrer à introdução de qualquer defeito na rede, diferentemente do que ocorreu com o poliacetileno, em que tivemos de acoplar os elétrons *right* e *left* por meio da instabilidade de Peierls para obtermos o *gap* no modelo.

É interessante verificar que o *gap* encontrado na cadeia dupla de carbono tem uma largura que é variável, e de forma descontínua, uma vez que a massa efetiva é parametrizada pelo fator n^2 , com n inteiro, de modo que podemos suspeitar de que esse material terá condutividade e resistividade igualmente quantizadas. Veremos que isto é verdade quando estudarmos o capítulo 7 deste trabalho. Por ora, constatemos que a densidade de portadores de carga na banda de condução, em função da temperatura T e em uma dimensão espacial, é dada por

$$n_p = \left(\frac{2m_n^*k_B T}{\hbar^2 \pi} \right)^{1/2} \exp[(-m_n^*v_F^2)/k_B T]. \quad (5.13)$$

Verificamos facilmente que a altura da banda de condução $m_n^*v_F^2$ dada em função de n implica um menor número de portadores à medida que tomamos inteiros crescentes. Desde que a relação entre condutividade e densidade de portadores é direta, espera-se

que os elétrons de condução confinados nas ligações intercadeias, quando postos em níveis excitados de energia, promovam uma diminuição na condutividade do material, ou, o que vale o mesmo, um aumento da sua resistividade.

5.3 Inserindo o sóliton tipo *kink*

Como já mencionado, até agora não fizemos nenhuma intervenção no sentido de introduzir defeitos em nosso sistema, o que faremos agora. A instabilidade de Peierls deve ocorrer simultaneamente nas duas cadeias, que estão solidária e paralelamente ligadas uma à outra, formando um único objeto, havendo uma correspondência biunívoca entre os sítios onde se localizam os íons e as ligações eletrônicas, simples e duplas.

Com o defeito topológico não será diferente. No poliacetileno, vimos que introduzir um sóliton equivalia a retirar uma ligação π , transformando uma ligação dupla em uma simples, em seguida invertendo à esquerda ou à direita da lacuna assim formada o sentido de todas as ligações duplas, de modo a que o defeito separe os dois enantiômeros existentes para a configuração trans daquele polímero. Na cadeia dupla retangular, um sóliton do tipo *kink* surgirá quando fizermos o acoplamento entre os elétrons *right* e *left* por meio da instabilidade de Peierls, exatamente como no poliacetileno, de forma concomitante nas duas cadeias de carbono. Em seguida, operamos a inversão de alternância entre todas as ligações simples e duplas em um dos lados do defeito, nas duas cadeias.

Assim, após introduzir as deformações mencionadas, a densidade lagrangeana será dada por

$$\mathcal{L} = i\hbar v_F \bar{\Psi} \gamma^\mu \partial_\mu \Psi - v_F^2 [\bar{\Psi} (M + \mu I) \Psi], \quad (5.14)$$

com I sendo a matriz identidade 2×2 e μ o valor constante que o campo de fônons assume à certa distância do defeito. A nova matriz de massa é, portanto

$$M' = \begin{pmatrix} \mu & m_n^* \\ m_n^* & \mu \end{pmatrix}. \quad (5.15)$$

Os autovalores dessa matriz são:

$$\lambda_1 = \mu + m_n^* \quad \text{e} \quad \lambda_2 = \mu - m_n^*. \quad (5.16)$$

Notemos que o gap não foi modificado, continuando com o valor $2m_n^*v_F^2$. No entanto, o nível zero de energia não o divide mais simetricamente, isto é, o *gap* foi deslocado para cima.

Tivemos oportunidade de ver em nosso estudo do poliacetileno que este polímero, ao apresentar excitações solitônicas em sua estrutura, continha exatamente no meio do *gap* um nível isolado de energia. Quando acoplamos duas dessas cadeias de carbono, segundo nosso modelo, somos inclinados a constatar que esse nível isolado de energia associado ao sóliton está igualmente deslocado para cima em relação ao nível de Fermi, com valor de energia igual a $m_n^*v_F^2$, uma vez que o campo escalar, no local onde se posiciona o sóliton, é nulo.

O fato de a linha de condução associada ao sóliton na cadeia dupla de carbono ter energia diferente de zero traz consequências físicas importantes para o nosso sistema. Como, por exemplo, em suas propriedades magnéticas. Com efeito, se aplicarmos um campo magnético constante e de módulo B ao sistema, o elétron que passa a ocupar essa linha durante o processo de dopagem terá energia $\pm\mu_B B + m_n^*v_F^2$, com μ_B sendo o magnéton de Bohr do elétron. Isso muda sensivelmente a função partição do sistema, que no limite clássico vale $Z = \sum_n [\exp(\frac{\mu_B B - m_n^*v_F^2}{k_B T}) + \exp(\frac{-\mu_B B - m_n^*v_F^2}{k_B T})]$ e, conseqüentemente, o resultado do cálculo de sua magnetização será modificado em relação ao caso em que o nível dessa linha coincide com o de Fermi (HUANG, 1963).

5.4 Pólarons

A ligação estável entre sólitons e antisólitons, como vimos no capítulo 3, constitui outro tipo de solução solitônica das equações de campo. Quando esta ligação ocorre no poliacetileno acoplado, temos a formação de uma estrutura que em Física da Matéria Condensada por vezes é denominada de **pólaron**. Na maior parte dos casos o termo designa a estrutura estável formada por um elétron e os íons da rede cristalina que é deformada pela passagem daquela partícula (ROTH, 1998).

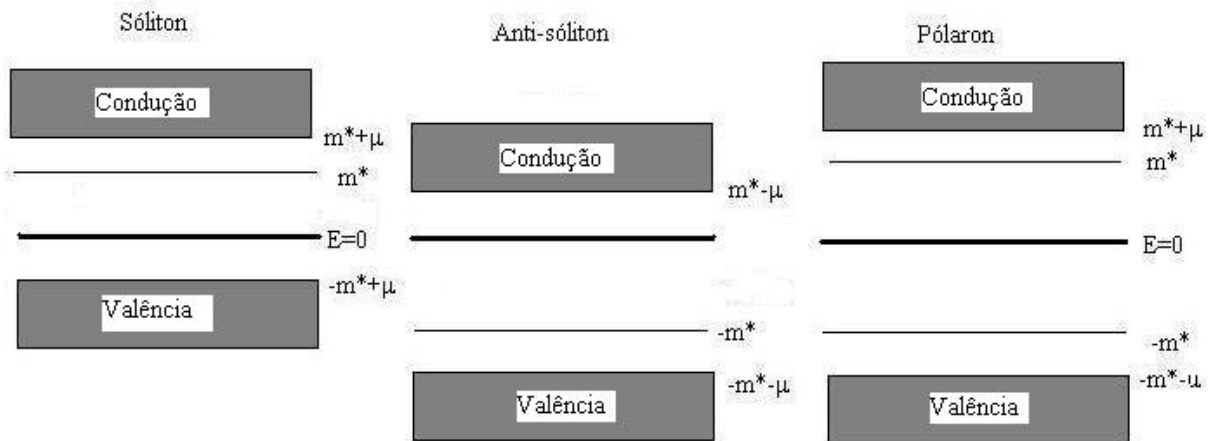


Figura 11: Diagrama de níveis do sóliton e do antisóliton, gerando o pólaron

Da figura 11 podemos observar uma estrutura análoga à do pólaron, representada a partir da superposição do gráfico de bandas de energia do sóliton e do antisóliton, no poliacetileno acoplado. Isso acontece porque o antisóliton apresenta propriedades contrárias às do sóliton, de modo que o deslocamento do *gap* e do nível isolado de energia que lhe é associado ocorre para baixo, em relação ao nível zero de energia, de forma simétrica à do sóliton. A presença dos dois objetos resulta, assim, na superposição mencionada.

O pólaron apresenta dois níveis de condução em meio ao *gap*, simetricamente posicionados em relação ao nível zero de energia. Tal aspecto diferencia apreciavelmente esses objetos de seus componentes individuais solitônicos, principalmente no que tange às suas propriedades óticas e magnéticas.

6 *Oscilações Eletrônicas Quirais no Poliacetileno Acoplado*

6.1 Introdução

O fenômeno de oscilação de partículas, que basicamente se deve ao princípio de superposição entre estados quânticos, ocorre em inúmeras situações, tanto em baixas como em altas energias. Um exemplo bastante simples de tal fenômeno, no caso de baixas energias, é o da molécula de amônia NH_3 , onde os dois enantiômeros (tetraédricos) da molécula convertem-se alternadamente um no outro com o passar do tempo. O que ocorre, na verdade, é a oscilação do átomo de nitrogênio, ao tunelar sucessivamente pelo plano formado pelos três átomos de hidrogênio, ocupando periodicamente os vértices dos dois tetraedros unidos por esse plano comum (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008).

Outro exemplo bem conhecido desse fenômeno, dessa vez na escala de altas energias, é o da oscilação de neutrinos, processo em que tais fugidias partículas, que existem em três versões ou “sabores” (tipo elétron, tipo múon e tipo tau) e mais suas antipartículas, transmutam-se de um para outro à medida que se propagam no espaço. Aparentemente, é a isso que se deve o problema do neutrino solar.

Desde meados da década de sessenta do século passado que experiências montadas para medir o fluxo dessas partículas, provenientes da região próxima ao centro do sol, registram que esse fluxo é menor do que aquele apontado pelo modelo teórico que descreve essas reações, conhecido como Modelo Solar Padrão (MSP) (VALDIVIESSO; GUZZO, 2005).

Uma explicação bastante aceita hoje em dia é a de que os neutrinos, devido ao

fenômeno da oscilação, mudam de sabor durante o seu trajeto desde o sol até a Terra, onde os primeiros experimentos foram montados para capturar neutrinos de apenas um tipo (ν_e), acusando, portanto, o desaparecimento desses neutrinos em relação ao previsto teoricamente. Experimentos mais recentes, entretanto, como o SNO - *Sudbury Neutrino Observatory* - mostram que o fluxo total, considerados os três sabores de neutrino, são condizentes com o que o MSP prescreve.

Outro fenômeno ligado à oscilação quântica se dá com os mésons K^0 e sua antipartícula \bar{K}^0 (káons). Essas partículas são atualmente vistas como a superposição de duas outras, que inicialmente pensou-se serem partículas inteiramente diversas K_l , com meia vida da ordem de 10^{-8} s, e K_s , com meia vida de 10^{-10} s, as quais atualmente são vistas apenas como aspectos das duas primeiras (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 2008; ZRALEK, 1998):

$$|K^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|K_l\rangle + |K_s\rangle) \quad (6.1)$$

e

$$|\bar{K}^0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|K_l\rangle - |K_s\rangle) \quad (6.2)$$

6.2 Oscilação eletrônica quirial

Investigaremos aqui um fenômeno análogo ao da oscilação de neutrinos, mas em um sistema de matéria condensada, que denominamos de oscilação eletrônica quirial. Aqui, a propriedade que está sujeita a essa oscilação é a do sentido de itinerância do elétron ao longo da cadeia dupla de poliacetileno, isto é, existe uma probabilidade diferente de zero dos elétrons mudarem o sentido de sua propagação à medida que avançam pela rede. Outros exemplos de oscilações quirais são discutidos na Ref. (BERNARDINI, 2005).

Os autoestados eletrônicos quirais são, em linguagem de bras, kets e espinorial, dados por $|L\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_q$ e $|R\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_q$. Na representação quirial, estes autoestados são correspondentes à itinerância do elétron para a esquerda e para a direita, respectiva-

mente. Temos que esses estados normalizados são autovetores do operador projeção $P_{L,R}$, assim denominado uma vez que projetam o sentido do movimento ao longo da direção de propagação do elétron:

$$P_{L,R} = \pm\gamma^5 \quad (6.3)$$

Aqui, o sentido de itinerância do elétron desempenha o papel do spin, razão pela qual essa propriedade eletrônica poder ser classificada de pseudo-spin. Continuamos usando a representação das matrizes gama usadas no primeiro capítulo. Nela, $\gamma^5 = -\gamma^0\gamma^1 = \sigma_3$.

Por outro lado, temos que a matriz de massa M , definida por (5.12) e que tem autovetores designados por $|\mathcal{M}_1\rangle \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_m$ e $|\mathcal{M}_2\rangle \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_m$, na representação das massas, não comuta com $P_{L,R}$:

$$[P_{L,R}, M] = \pm 2im_n^* \sigma_2 \quad (6.4)$$

Isso significa que a massa e a quiralidade dos elétrons não podem ser medidas simultaneamente e temos, portanto, duas representações distintas para o elétron. Vamos supor, contudo, que as duas representações estão relacionadas por uma transformação unitária

$$U|M\rangle = |Q\rangle \quad (6.5)$$

onde $|Q\rangle$ e $|M\rangle$ são os estados mais gerais de quiralidade e massa, isto é, são combinações lineares dos respectivos autovetores acima definidos. Trabalharemos com a matriz unitária 2 x 2 mais simples que existe:

$$U \equiv \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

onde θ é denominado ângulo de “mistura”. O que essa matriz faz é rotacionar um sistema de coordenadas (representação) em outro, no espaço de estados bidimensional em que

estamos trabalhando.

Supondo, agora, que o hamiltoniano na representação das massas seja diagonalizado

$$\hat{H}_m = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

onde E_1 e E_2 são as energias que os elétrons podem ter.

Na representação quirial, o hamiltoniano, por uma transformação de similaridade, é, portanto

$$\hat{H}_q = U \hat{H}_m U^\dagger \quad (6.8)$$

ou, em termos das matrizes sigma:

$$\hat{H}_q = \frac{1}{2} (\cos \theta I + i \sin \theta \sigma_2) [(E_1 + E_2)I - (E_2 - E_1)\sigma_3] (\cos \theta I - i \sin \theta \sigma_2) \quad (6.9)$$

que implica

$$\hat{H}_q = \frac{(E_2 + E_1)}{2} I + \frac{(E_2 - E_1)}{2} (\sigma_1 \sin 2\theta - \sigma_3 \cos 2\theta) \quad (6.10)$$

Percebemos daí, devido ao último termo, que \hat{H}_q não é diagonalizado. Esse aspecto propiciará as transições entre os estados quirais. Com efeito, temos que, na representação de Schrödinger, um determinado estado quirial evoluirá a partir de um estado inicial $|Q(0)\rangle = |Q\rangle$ temporalmente segundo

$$|Q(t)\rangle = \exp\left(-i\frac{\hat{H}_q t}{\hbar}\right) |Q\rangle. \quad (6.11)$$

Levando-se em conta a (6.10) e a identidade $\exp[-i\alpha(\sigma_1 \sin \beta - \sigma_3 \cos \beta)] = \cos \alpha I - i(\sigma_1 \sin \beta - \sigma_3 \cos \beta) \sin \alpha$, temos que

$$\begin{aligned}
|Q(t)\rangle &= \exp\left[-i\frac{(E_1 + E_2)t}{2\hbar}\right] \times \\
&\left[\cos\left(\frac{\Delta E}{2\hbar}t\right)I - i(\sigma_1 \sin 2\theta - \sigma_3 \cos 2\theta) \sin\left(\frac{\Delta E}{2\hbar}t\right)\right] |Q\rangle.
\end{aligned} \tag{6.12}$$

Vamos tomar a condição inicial $|Q\rangle = |L\rangle$, ou seja, os elétrons são colocados no estado inicial de propagação para a esquerda. Sabendo que

$$\sigma_1|L\rangle = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_q = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_q \tag{6.13}$$

e

$$\sigma_3|L\rangle = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_q = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_q \tag{6.14}$$

ficamos com a solução

$$\begin{aligned}
|Q(t)\rangle &= \exp\left[-i\frac{(E_1 + E_2)t}{2\hbar}\right] \{[\cos(\Delta Et/2\hbar) + i \cos 2\theta \sin(\Delta Et/2\hbar)]|L\rangle \\
&\quad - i \sin 2\theta \sin(\Delta Et/2\hbar)|R\rangle\}
\end{aligned} \tag{6.15}$$

Verificamos, assim, que com o passar do tempo, um feixe de elétrons inteiramente “left” converte-se numa superposição de estados “left” e “right”. Vamos calcular a probabilidade de que, após decorrido um tempo t , encontremos elétrons no autoestado quiral “right”:

$$P_{L \rightarrow R} = |\langle R|Q(t)\rangle|^2 = \sin^2 2\theta \sin^2(\Delta Et/2\hbar) \tag{6.16}$$

A probabilidade de “sobrevivência” dos elétrons “left” será

$$P_{L \rightarrow L} = 1 - \sin^2 2\theta \sin^2(\Delta Et/2\hbar) \tag{6.17}$$

Vamos, em seguida, calcular o período da oscilação, isto é, o intervalo de tempo

mínimo para que um elétron inicialmente no estado “left” volte a ser “left”. Evidentemente que isso ocorrerá quando $\Delta ET/2\hbar = \pi$. Consideremos a diferença de “energia de massa” entre os elétrons. Temos que essas partículas só podem ter energias de massa como sendo $E = \pm m_n^* v_F^2$. Então $\Delta E = 2m_n^* v_F^2$, igual, portanto, à largura do *gap*. Sabemos que tais energias são, na verdade, a dos elétrons que se encontram no primeiro/último nível de condução/valência. Assim, temos

$$\mathcal{T} = \frac{\hbar\pi}{m_n^* v_F^2} = \frac{\hbar\pi}{E}. \quad (6.18)$$

Esse fenômeno de oscilação se assemelha bastante com aquele que ocorre na molécula de amônia, mencionado na introdução a este capítulo. No polietileno também é observado comportamento semelhante (BELLAC, 2006). A ordem de grandeza que podemos obter para o período dado em (6.18), considerando valores para $m_n^* = 10^{-29}\text{kg}$ e $v_F = 10^6 \text{ m/s}$, é de 10^{-15}s .

Somos inclinados a interpretar a oscilação quiral eletrônica como uma **oscilação entre os enantiômeros da cadeia dupla de carbono**, pois os dois sentidos preferenciais de movimento (quiralidades) do elétron refletem, pelo menos em um sentido local, as duas configurações que a molécula pode assumir - ligações duplas orientadas em dois sentidos diferentes, como no caso do poliacetileno. Como essa inversão requer uma quantidade grande de energia, uma vez que estamos lidando com estruturas formadas por centenas ou mesmo milhares de átomos, teremos de introduzir essa energia de forma contínua, na forma, por exemplo, de uma força gerada por um campo elétrico externo, para que a oscilação em estudo continue por um tempo indeterminado.

6.3 Oscilações de Bloch

Consideraremos agora que os portadores na cadeia dupla estão submetidos a um campo externo que produz uma força constante na direção x . Haverá uma propagação mínima desde que esta força seja suficiente para impulsionar os portadores a fim de que

vençam o *gap* de energia, que sabemos ser igual a $\Delta E = 2m_n^*v_F^2$. Por outro lado, a propagação deve ocorrer quando os elétrons do orbital π , das ligações duplas, “saltam” de um sítio j para o sítio vizinho $j + 1$, de modo que esses portadores deslocam-se por uma distância igual ao comprimento do sítio a . Portanto, o trabalho realizado pela força deverá ser

$$Fa = 2m_n^*v_F^2 = 2E \Rightarrow E = \frac{Fa}{2} \quad (6.19)$$

substituindo em (6.18), temos

$$\mathcal{T} = \frac{\hbar 2\pi}{Fa} \quad (6.20)$$

Encontramos, assim, que a oscilação quiral eletrônica coincide com as oscilações de Bloch (BLOCH, 1928; ZENER, 1934). Estas oscilações ocorrem em cristais unidimensionais, quando uma força externa constante é aplicada e, como conseqüência, os elétrons oscilam de forma coerente ao invés de acelerarem-se indefinidamente na direção da força aplicada. Esta é mais uma das surpresas que a Mecânica Quântica nos reserva, subvertendo outra vez a visão clássica que temos do mundo.

As oscilações de Bloch ocorrem em virtude de que o trabalho realizado pela força externa sobre os elétrons promove um desvio na fase da função de onda igual a $\delta Et/\hbar$, com $\delta E = Fa$. Quando esse desvio atinge 2π , a função se repete exatamente e descreve, portanto, uma onda estacionária, de modo que o movimento dos elétrons é limitado (HARTMANN et al., 2004), podendo ser visto como oscilatório com período dado por (6.20).

6.4 Oscilações quirais eletrônicas com a presença de um sóliton

Com a presença de um sóliton tipo *link*, vimos que o *gap* de energia não é mais simetricamente dividido pelo nível zero de energia (de Fermi). Entretanto, vimos também que a sua largura, ou seja, a diferença entre os níveis de condução e de valência continua

sendo dada por $2m_n^*v_F^2$, diferença que, como sabemos, pode ser interpretada como a de “energia de massa” dos elétrons, de modo que a oscilação quirál eletrônica continua existindo com a mesma frequência dada por (6.18).

A diferença em relação ao caso analisado na seção 5.2 é que as oscilações quirais, em lados diferentes do sóliton, ocorrerão com uma defasagem de $\pi/2$, uma vez que este separa, como já vimos, duas regiões que são o reflexo especular uma da outra. Este fato nos aponta para a possibilidade de estarmos lidando com um novo fenômeno, denominado aqui de **oscilações solitônicas**, pois as oscilações defasadas indicam que um sóliton e antisóliton ocorrem de forma intermitente, com a frequência calculada. Mais um aspecto que faz assemelhar esses objetos a partículas, como os neutrinos e os káons, conforme vimos na introdução a este capítulo, e que justifica a denominação que usualmente a eles se dá de quase-partículas.

7 *A Condutividade Elétrica no Poliacetileno Acoplado*

7.1 Introdução

É sabido que em determinadas estruturas cristalinas, mesmo tridimensionais, a condutividade medida em uma direção é várias vezes maior que nas demais, devido à sua alta anisotropia. Este fato constitui uma das razões para serem denominadas de sistemas quase-unidimensionais. Um exemplo é o tetracianoplatinato de potássio, de fórmula $K_2[Pt(CN)_4]Br_{0.3} \bullet 3H_2O$, que forma uma dessas longas estruturas através da união de orbitais eletrônicos da platina. Na direção em que se dá essa união, a condutividade é cerca de 200 vezes maior que a medida no plano que lhe é perpendicular (ROTH; CARROLL, 2004).

Em algumas moléculas de poliacetileno de alta condutividade, isto é, com alta dopagem, a condutividade medida na direção em que ocorre a polimerização chega a ser 25 vezes maior que nas demais (SCHIMMEL et al., 1988). No poliacetileno acoplado, que será o objeto de estudo também deste capítulo, não será diferente. Vimos que os portadores têm uma probabilidade de ficar confinados na região intercadeias, formando ondas estacionárias entre as paredes do potencial que modela essa região. Isso indica que não há propagação eletrônica na direção que é perpendicular à da polimerização. Iremos calcular, a seguir, a condutividade na única direção em que é possível ocorrer a propagação dos elétrons, sem a presença dos sólitons.

7.2 Cálculo da Condutividade

Faremos esse cálculo a partir de uma abordagem semi-clássica, utilizando o conhecimento que adquirimos acerca das oscilações quirais eletrônicas experimentadas pelo poliacetileno acoplado. Não consideraremos aqui a presença de sólitons.

Sabemos que a condutividade σ é definida como o inverso da resistividade, que é o coeficiente de proporcionalidade entre a resistência R e determinadas características geométricas da amostra, a saber, seu comprimento l e sua seção transversal A :

$$R = \frac{\rho l}{A}, \quad (7.1)$$

portanto $\sigma = \rho^{-1}$. Essas grandezas recíprocas definem propriedades locais ou microscópicas do material. Em sistemas ôhmicos, e estamos supondo que o poliacetileno acoplado assim se caracteriza, a condutividade na direção polimérica x será

$$\sigma_x = J_x/E_x \quad (7.2)$$

onde J_x é a densidade linear de corrente produzida a partir do campo elétrico externo E_x aplicado, na direção mencionada.

Temos que $J_x = \lambda v_x$, com λ sendo a densidade linear de carga. Esta densidade de corrente tem, em uma dimensão espacial, simplesmente as mesmas dimensões que corrente elétrica. Também temos que o campo aplicado é dado por $E_x = F_x/e$, e a carga elétrica elementar. Se v_x é a velocidade desenvolvida pelos portadores, então

$$v_x = \frac{F_x \mathcal{T}}{2m_n^*} \quad (7.3)$$

em que estamos tomando o semiperíodo da oscilação quiral eletrônica $\mathcal{T}/2$, a qual, como já vimos, coincide com a oscilação de Bloch. Esta oscilação sabemos ser devida à ação de uma força constante F_x . O tempo correspondente ao referido semiperíodo é aquele no transcurso do qual o elétron é acelerado no sentido da força.

Temos que a densidade linear de carga é dada por $\lambda = en_p$, com n_p sendo a densidade de portadores na banda de condução. Assim, de (6.18), (7.2) e (7.3), encontramos que a condutividade na direção x será

$$\sigma_x = \frac{e^2 \hbar \pi n_p}{2(m_n^* v_F)^2}, \quad (7.4)$$

A densidade linear de portadores n_p é expressa por

$$n_p = \int_{E_c}^{\infty} D(\epsilon - E_c) f(\epsilon) d\epsilon, \quad (7.5)$$

em que $D(\epsilon - E_c)$ é a densidade de estados unidimensional, na banda condutora, e $f(\epsilon) = 1/[1 + \exp(\epsilon/k_B T)]$ é a função de distribuição de Fermi-Dirac, sendo E_c o nível energético mínimo de condução (KITTEL, 1996), que no nosso modelo é igual a $m_n^* v_F^2$. Devemos ter em mente que a energia de Fermi é nula, pressuposto de nosso modelo. A densidade de estados unidimensional é dada por

$$D(\epsilon - E_c) = \frac{2m_n^*}{\hbar \pi} \frac{1}{\sqrt{2m_n^*(\epsilon - E_c)}} \quad (7.6)$$

com L sendo o comprimento da rede. A densidade linear de portadores será, então

$$n_p = \frac{2m_n^*}{\hbar \pi} \int_{E_c}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\sqrt{2m_n^*(\epsilon - E_c)} [1 + \exp(\epsilon/k_B T)]} \quad (7.7)$$

Trabalharemos em um regime de temperaturas baixas o bastante para que a função de distribuição seja aproximada para $f(\epsilon) \approx \exp(-\epsilon/k_B T)$. A justificativa para operarmos com baixas temperaturas é a manutenção da coerência das oscilações quirais eletrônicas, de modo que a densidade de portadores será, após efetuada a integração

$$n_p = \sqrt{2m_n^* k_B T / \hbar^2 \pi} \exp(-m_n^* v_F^2 / k_B T) \quad (7.8)$$

de modo que a condutividade será, portanto

$$\sigma_x = \frac{e^2}{2(m_n^* v_F)^2} \sqrt{2\pi m_n^* k_B T} \exp(-m_n^* v_F^2 / k_B T) \quad (7.9)$$

Plotando a condutividade em função da temperatura, para valores típicos $m_n^* \approx 10^{-29} \text{kg}$ e $v_F \approx 10^6 \text{m/s}$, temos o gráfico

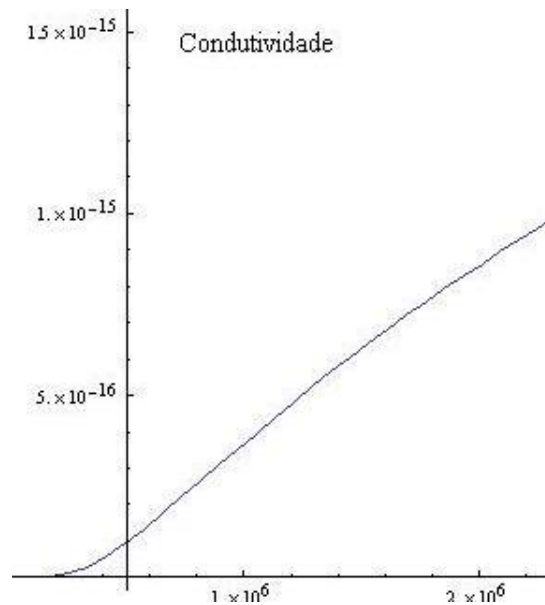


Figura 12: Condutividade em função da temperatura absoluta

Verificamos que a resposta da condutividade para o aumento da temperatura é boa até um certo valor desta e depois decai, isto é, a condutividade continua aumentando à medida que a temperatura sobe, mas esse aumento se dá a uma taxa decrescente para além desse valor crítico. Tal temperatura crítica corresponde ao ponto de inflexão da curva mostrada em 12. Há uma saturação do número de portadores na banda de condução. Quando a condutividade é proporcional à densidade de portadores da rede, como é no caso que estamos discutindo, constatamos que tal peculiaridade ocorre **somente em sistemas unidimensionais, mas não em bidimensionais e tridimensionais**. A temperatura de saturação mencionada acima é em torno de 828000K. Trata-se de um valor puramente teórico, pois muito provavelmente o material não sobrevive a tão altas temperaturas.

Se quisermos levar em conta o caráter tensorial da condutividade, devido à alta anisotropia do sistema, então

$$\Sigma = \begin{pmatrix} \sigma_x & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (7.10)$$

com σ_x dado por (7.9).

Vale comentar que se temos a intenção de separar as duas cadeias moleculares, fazendo $b \rightarrow \infty$, isto é, $m_n^* \rightarrow 0$, então recaímos no caso do poliacetileno metálico (não dimerizado), uma vez que nessa situação $\sigma_x \rightarrow \infty$.

É interessante observar que a (7.9) aponta para uma condutividade que é quantizada, já que a massa efetiva m_n^* assim o é. Com efeito, alguns experimentos recentes realizados com nanofitas de grafeno, que, como já vimos, nada mais são que moléculas de poliacetileno acopladas, parecem confirmar esse fato (LIN et al.,).

8 *Conclusões e Perspectivas*

Obtivemos, para a cadeia dupla de poliacetileno estudada neste trabalho, o *gap* na estrutura de bandas de energia sem introduzir quaisquer instabilidades ou defeitos na rede. O acoplamento entre as moléculas, no modelo proposto, possibilita o confinamento eletrônico na região entre as cadeias, e a energia associada a esses estados é quantizada, fornecendo o termo de massa no lagrangeano de Dirac. Como consequência, a massa efetiva dos elétrons também é quantizada.

Ao introduzirmos os sólitons nesse modelo, achamos que o *gap* de energia não é mais dividido simetricamente pelo nível zero (de Fermi). O *gap*, bem como o nível isolado de energia que é associada ao sóliton, encontram-se deslocados para a região positiva de energias. Levando-se em conta os antisólitons esse deslocamento é para a região negativa. A eventual presença dos dois objetos indica, pela superposição dos seus gráficos de bandas de energia, a formação de duas linhas de condução simetricamente posicionadas em meio ao *gap*, em um padrão que reconhecemos ser o de objetos conhecidos como pólarons. Cabe apontar como sugestão para trabalhos futuros o estudo das propriedades óticas e magnéticas desse sistema, bem como a análise de sua estabilidade, ao se comparar sua energia de interação eletrostática com a energia elástica da rede.

O ápice do trabalho, acreditamos, está no estudo das oscilações eletrônicas quirais e de sua estreita relação com as oscilações de Bloch. Vislumbramos como possibilidade de trabalhos futuros o estudo generalizado de oscilação entre sólitons, já que logramos mostrar que é exatamente o que acontece na cadeia dupla de poliacetileno quando esses objetos são introduzidos.

Finalmente, levando-se em conta as oscilações quirais eletrônicas, calculamos a condutividade elétrica da cadeia dupla de poliacetileno, nas condições que tornam esse material ôhmico, sem a presença de sólitons e em regime de baixas temperaturas. Verificamos que há uma temperatura de saturação, para além da qual a taxa de aumento da condutividade com a temperatura é decrescente, e que isso é característico de sistemas unidimensionais. Fica como sugestão o estudo da condutividade na presença de objetos solitônicos, considerando todos os aspectos aqui abordados.

Referências

- ANDERSON, P. *Basic Notions of Condensed Matter*. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1984.
- APPELQUIST, T.; CHODOS, A.; FREUND, P. Modern kaluza-klein theories. *Frontiers in Physics*, v. 65, p. .
- BELLAC, M. L. *Quantum Physics*. Cambridge University Press, 2006.
- BERNARDINI, S. *Physical Review D*, v. 71, p. 076008, 2005.
- BLOCH, F. *Z.Phys.*, v. 52, p. 555, 1928.
- CARUSO, F.; OGURI, V. *Física Moderna-Origens Clássicas e Fundamentos Quânticos*. Campus Elsevier, 2006.
- CHIANG, C. et al. Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (ch)x. *J. Am. Chem. Society*, v. 100, p. 1013, 1978.
- COTTINGHAM, N.; GREENWOOD, D. *An Introduction to the Standard Model of Particle Physics*. Cambridge University Press, 2007.
- CSZAKI, C. Tasi lectures on extra-dimensions and branes. *hep-th/0404096 v1*, p. , 2004.
- DAVYDOV, A. *Solitons in Molecular Systems*. Kluwer Academic Publisher, 1991.
- DIRAC, P. The theory of magnetic poles. *Physical Review*, v. 74, p. 817, 1948.
- FEYNMAN, R.; LEIGHTON; SANDS. *Lições de Física, Vol. III*. Bookman, 2008.
- FILHO, R. C.; FARIAS, G.; PEETERS, F. Graphene ribbons with a line of impurities: opening of a gap. *Physical Review B*, v. 76, p. 193409, 2007.
- GEYER, H. *Field Theory, Topology and Condensed Matter Physics- in Quantum Hall Fluids*, edited by A.Zee. Springer, 1995.
- GRIFFITS, D. *Introduction to Elementary Particles*. John Wiley and Sons, Inc., 1987.
- HALZEN, F.; MARTIN, A. *Quarks and Leptons: An Introctory Course in Modern Particle Physics*. John Wiley and Sons, 1984.
- HARTMANN, T. et al. Dynamics of Bloch Oscillations. *New Journal of Physics*, v. 6, p. 2, 2004.
- HUANG, K. *Statistical Mechanics*. John Wiley and Sons, New York, 1963.

- JACKIW, R. *Topology in Physics, in Topology in Ordered Phases, Proc. of the 1st. International Symposium on TOP.* World Scientific, 2005.
- JOSÉ, V.; SALETAN, E. *Classical Dynamics.* Cambridge University Press, 1998.
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics.* John Willey and Sons, 1996.
- KORTEWEGG, D.; VRIES, G. de. *Phil. Mag.*, v. 39, p. 422, 1895.
- LIN, Y. et al. Conductance quantization in graphene nanoribbons. *arXiv: cond-mat/0805.0035v2*, p. .
- MANDL, F.; SHAW, G. *Quantum Field Theory.* John Willey and Sons, 1984.
- MOLLENAUER, L. et al. Experimental study of soliton transmission over more than 10,000km in dispersion shifted fiber. *Opt.Lett.*, v. 13, p. 1203–1205, 1990.
- MORAES, F. et al. Solitons at high density in trans-(CH)_x: Collective transport by mobile, spinless charged solitons. *Physical Review B*, v. 29, p. 2341, 1984.
- MUNIZ, C. *Regularização no Cálculo da Energia de Casimir - Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará*, 2004.
- NETO, H. C. et al. *Review of Modern Physics*, 2008.
- OLIVEIRA, I.; JESUS, V. L. de. *Introdução à Física do Estado Sólido.* Livraria da Física, 2005.
- PEIERLS, R. *Quantum theory of Solids.* Oxford University Press, 1955.
- RAJARAMAN, R. *Solitons and Instantons.* North-Holland, Amsterdam, 1989.
- REBBI, C.; SOLIANI, J. *Solitons and Particles.* World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1984.
- ROTH, S. *Solitons in Poliacetilene, in Field Theoretical Tools for Polymer.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- ROTH, S.; CARROLL, D. *One Dimensional Metals.* Willey VCH Verlag GmbH, 2004.
- SCHIMMEL, T. et al. Dc conductivity on a new type of highly conducting polyacetylene. *Solid State Communications*, v. 65, p. 1311, 1988.
- SCOTT-RUSSEL, J. Report on waves. *Proc.Roy.Soc.Edinburgh*, p. 319, 1844.
- SU, W.; SCRIFFER, J.; HEGGER, A. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, v. 22, p. 2099, 1980.
- VALDIVIESSO, G.; GUZZO, M. Compreendendo a oscilação dos neutrinos. *Revista Brasileira do Ensino de Física*, v. 27, p. 495–506, 2005.
- VILENKIN, A.; SHELARD, E. *Cosmic Strings and Other Topological Defects.* Cambridge University Press, 2000.
- ZEE, A. *Quantum Field Theory in a Nutshell.* Princeton University Press, 2003.

ZENER, C. *Proc.R.Soc.London, Ser.A*, v. 145, p. 523, 1934.

ZRALEK, M. From kaons to neutrinos: Quantum mechanics of particle oscillations.
Proceedings of XXXVIII Cracow School of Theoretical Physics, Zakopane, 1998.