

**O Modelo de Gross-Neveu como uma Teoria Efetiva para o  
Poliacetileno: Efeitos a Densidade Finita**

Fernando Jesus de Oliveira

Setembro de 2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**O MODELO DE GROSS-NEVEU COMO UMA  
TEORIA EFETIVA PARA O POLIACETILENO:  
EFEITOS A DENSIDADE FINITA**

Fernando Jesus de Oliveira

TESE APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DA UNIVERSIDADE  
FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI, COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS, NA  
ÁREA DE FÍSICA, COM CONCENTRAÇÃO EM TEORIA QUÂNTICA  
DE CAMPOS.

Aprovada por:

---

Prof. Heron C. de Godoy Caldas

---

Prof. André L. Mota

---

Prof. Mucio A. Continentino

---

Prof. Rudnei O. Ramos

São João del Rei, MG - BRASIL  
Setembro de 2007

OLIVEIRA, FERNANDO JESUS

O modelo de Gross-Neveu como uma teoria efetiva para o poliacetileno: efeitos a densidade finita [São João del Rei] 2007

XII, 91 p., 29,7 cm (DCNAT/UFSJ, M. Sc., Teoria Quântica de Campos, 2007)

Tese - Universidade Federal de São João del Rei, DCNAT.

1 - Modelo de Gross-Neveu

2 - Transição de fase

3 - Poliacetileno

I - DCNAT/UFSJ II - Título ( série )

*À minha querida esposa Jacira  
que tanto contribuiu para que eu chegasse aqui  
e para meus filhos Mariana e Lucas*

# Agradecimentos

Agradeço a Deus, pois sem a Sua Graça, não teria chegado até aqui.

Agradeço à minha querida esposa Jacira pelo carinho, compreensão, paciência e apoio.

À minha mãe Meigna pela sólida formação que me deu, e a meu pai Sebastião pelas lições que me ensinou e que me ajudaram a ser o homem que sou.

Aos meus irmãos: Sérgio, pelo incentivo e Marcos e Thiago pela amizade.

Agradeço à D. Geralda e ao Sr. Joaquim, que mais do que sogros, são meus segundos pais.

Ao meu orientador prof. Heron Caldas pelas orientações recebidas e pela paciência diante das minhas limitações.

Ao professor André Mota, professor e co-orientador, pelas dúvidas esclarecidas.

Ao companheiro Edson, que sempre demonstrou boa vontade para esclarecer minhas dúvidas e me ajudou muito com o latex.

Ao professor Rudnei Ramos, pela presteza em nos prestar esclarecimentos sobre o seu trabalho.

Ao professor Marcus B. Pinto, pelas discussões esclarecedoras sobre nossos resultados.

Ao professor Eduardo Cantera Marino pela indicação dos modelos teóricos para a descrição do poliacetileno.

Ao professor Fernando Moraes pela colaboração na discussão dos resultados experimentais.

Aos professores Marco Túlio Raposo, Marco Antônio Schiavon e Valdir Mano pela disposição em esclarecer nossas dúvidas.

Ao professor Múcio Continentino pela discussão sobre a distorção Peierls.

A Francisco Ferrani pela ajuda nos textos iniciais.

A todos os meus amigos, colegas e professores que participaram diretamente ou indiretamente desta vitória, o meu *muito obrigado!*

Resumo da tese apresentada ao corpo docente da Universidade Federal de São João del Rei, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em ciências.

## **O MODELO DE GROSS-NEVEU COMO UMA TEORIA EFETIVA PARA O POLIACETILENO: EFEITOS A DENSIDADE FINITA**

Fernando Jesus de Oliveira  
Setembro de 2007

Orientador: Prof. Heron Carlos de Godoy Caldas  
Co-orientador: Prof. André Luiz Mota  
Área de concentração: Teoria Quântica de Campos

O Modelo de Gross-Neveu sofre uma transição de fase de primeira ordem, em função do potencial químico, de uma fase de baixa densidade (na qual a simetria quirial é quebrada espontaneamente) para uma fase de alta densidade, na qual a simetria é restaurada. Essa teoria é aplicada ao poliacetileno, para descrever a transição de fase observada entre os estados não-condutor para condutor. Todo o estudo é feito em temperatura nula descrevendo, portanto, o fenômeno da transição de fase apenas como função do potencial químico, cujo valor crítico é relacionado à concentração de dopantes necessária para que o poliacetileno alcance o seu estado metálico. É surpreendente que, apesar das sucessivas aproximações feitas, como usual em qualquer modelagem teórica, o valor obtido para a concentração de dopantes concorda extremamente bem com o valor encontrado experimentalmente.

Abstract of Thesis presented to Universidade Federal de São João del Rei as a partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science.

**THE GROSS-NEVEU MODEL AS AN EFFECTIVE THEORY  
FOR POLYACETYLENE: EFFECTS TO THE FINITE  
DENSITY**

Fernando Jesus de Oliveira  
September, 2007

Advisor: Prof. Heron Carlos de Godoy Caldas  
Co-advisor: Prof. André Luiz Mota  
Concentration field: Quantum field theory

The Gross-Neveu Model suffers a first order phase transition, as a function of the chemical potential, from a phase of low density (in which the chiral symmetry was spontaneously broken) to a phase of high density, in which the symmetry is restored. The theory is applied to polyacetylene, to describe the observed phase transition from the non-metal to metal state. The study is done at zero temperature describing, therefore, the phenomenon of the phase transition only as function of the chemical potential, whose critical value is related to dopants concentration for that the polyacetylene reaches its metallic state. It is surprising that, in spite of successive approaches, as usual in any theoretical modeling, the value of obtained dopants concentration agrees extremely well with the value found experimentally.

---

---

# CONTEÚDO

---

<b>Agradecimentos</b>	<b>iii</b>
<b>Resumo</b>	<b>v</b>
<b>Abstract</b>	<b>vi</b>
<b>Conteúdo</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 O poliacetileno</b>	<b>2</b>
1.1 Características do poliacetileno . . . . .	5
1.2 Condutividade elétrica . . . . .	6
1.3 Distorção Peierls e dimerização . . . . .	7
1.4 Sólitons e dopagem . . . . .	10
<b>2 Descrição do poliacetileno em Teoria de Campos</b>	<b>16</b>
2.1 Modelo discreto: SSH . . . . .	16
2.2 Modelo contínuo: TLM . . . . .	19

---

<b>3</b>	<b>O Modelo Gross-Neveu</b>	<b>24</b>
3.1	Quebra espontânea de simetria . . . . .	24
3.2	O Modelo Gross-Neveu . . . . .	29
3.2.1	1º caso: $T = \mu = 0$ . . . . .	36
3.2.2	2º caso: $T = 0$ e $\mu \neq 0$ . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Resultados experimentais e investigações recentes</b>	<b>47</b>
4.1	Condutividade no poliacetileno dopado . . . . .	47
4.2	Medidas de suscetibilidade magnética, propriedades óticas e condutividade . . . . .	49
4.3	Ressonância de spin eletrônico em dopagem eletroquímica . . .	54
4.4	Propriedades óticas do poliacetileno dopado com potássio . . .	58
4.5	Correções para o potencial químico crítico . . . . .	59
4.6	Além de SSH: um exemplo de uma pesquisa recente . . . . .	63
	<b>Conclusão</b>	<b>65</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>67</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>72</b>
<b>A</b>	<b>Transformação de Hubbard-Stratonovich</b>	<b>73</b>
<b>B</b>	<b>Demonstração da simetria quiral discreta do Modelo Gross-Neveu</b>	<b>75</b>
<b>C</b>	<b>Método alternativo para obtenção do potencial efetivo</b>	<b>77</b>
<b>D</b>	<b>Resultados obtidos restaurando <math>\hbar</math> e <math>v_F</math></b>	<b>82</b>

---

D.1	1º caso: $T = \mu = 0$ . . . . .	85
D.2	2º caso: $T = 0$ e $\mu \neq 0$ . . . . .	87

---

## LISTA DE FIGURAS

---

1.1	Os laureados com o prêmio Nobel de química em 2000. Da esquerda para a direita: Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger (retirado de (22)). . . . .	3
1.2	Comparação da condutividade dos polímeros conjugados com a de outros materiais (retirado de (14)). . . . .	4
1.3	Micrografia eletrônica de fibras de poliacetileno em seu estado normal(a) e altamente orientadas (b) (retirado de (22)). . . . .	4
1.4	Formas cis (a) e trans (b) do poliacetileno (retirado de (1)). . . . .	6
1.5	Distorção Peierls numa banda eletrônica semipreenchida (retirado de (59)). . . . .	7
1.6	Onda de densidade de carga para o poliacetileno (retirado de (15)). . . . .	8
1.7	O espectro de energia eletrônica do poliacetileno: em uma cadeia uniforme (a) e após a dimerização (b) (retirado de (5)). . . . .	9
1.8	Distorção Peierls em um cadeia isolada de átomos equidistantes de sódio monoatômico. Rede cristalina, densidade eletrônica de estados e relação de dispersão eletrônica numa cadeia: sem distorção (a) e com distorção (b) (retirado de (15)). . . . .	10
1.9	As duas conformações possíveis para o estado fundamental degenerado do poliacetileno (retirado de (50)). . . . .	11
1.10	Formação de um defeito conformacional, conhecido como sóliton, na cadeia polimérica do poliacetileno (retirado de (15)). . . . .	12

1.11	Condutividade do poliacetileno como função da concentração de dopantes a temperatura ambiente e vapor de iodo como dopante (retirado de (41)). . . . .	14
2.1	As duas possibilidades para a configuração da coordenada de dimerização $u_n$ para o trans-poliacetileno (retirado de (21)). . .	17
2.2	Movimento dos elétrons ao saltar entre posições vizinhas na cadeia (retirado de (59)). . . . .	18
2.3	A energia das bandas linearizadas (linha tracejada) comparada com a estrutura do modelo original SSH (retirado de (21)). . .	20
3.1	Haste vertical apoiada que se curva sob pressão, demonstrando quebra espontânea de simetria (retirado de (42)). . . . .	24
3.2	O estado fundamental de um ferromagneto (retirado de (42)).	25
3.3	O primeiro gráfico corresponde ao potencial com termo de massa positivo ( $m^2 > 0$ ) e vácuo não degenerado, enquanto o segundo, para ( $m^2 < 0$ ) apresenta quebra espontânea de simetria e vácuo duplamente degenerado (retirado de (24)). . .	27
3.4	O potencial $V$ que possui um mínimo em $\phi^i \phi^i = v^2$ , que corresponde a um anel de soluções, representado aqui em $\phi^1 \phi^2$ (retirado de (24) e de (42)). . . . .	28
3.5	Gráfico que mostra a variação do potencial efetivo com o parâmetro $\sigma$ , para vários valores de potencial químico ( $\mu$ ). As grandezas neste gráfico estão em unidades de $m_F$ . A transição de fase ocorre para $\mu = \mu_c = 0,707m_F$ , tendo sido feito $g = \pi$ . . . . .	42
4.1	Condutividade elétrica do trans-CH como uma função da concentração do dopante ( $AsF_5$ ) (retirado de (8)). . . . .	48
4.2	Transmissão de infravermelho do trans-CH dopado com ( $AsF_5$ ) como função da frequência de luz utilizada, para diferentes níveis de dopagem (retirado de (8)). . . . .	49

- 
- 4.3 Coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) ótica em função da energia para o trans-poliacetileno dopado com sódio (retirado de (34)). . . . . 50
- 4.4 Suscetibilidade magnética a temperatura ambiente para o trans-poliacetileno dopado em função da concentração de dopantes. O quadro mostra a variação da largura de linha ESR ( $\Delta H$ ) com a concentração de dopantes (retirado de (34)). . . . . 51
- 4.5 Suscetibilidade magnética de Pauli ( $\chi_p$ ) e a condutividade como função da concentração de dopantes ( $y$ ). A escala da condutividade (lado esquerdo) é logarítmica (retirado de (34)). 51
- 4.6 Variação da suscetibilidade magnética do trans-poliacetileno dopado com sódio, com o inverso da temperatura para os níveis de dopagem: 0,8%, 4% e 5,7% (retirado de (35)). . . . . 53
- 4.7 Concentração de elétrons desemparelhados em partes por milhão como função da concentração de dopantes. O quadro mostra o detalhe da transição brusca em uma escala expandida (retirado de (23)). . . . . 53
- 4.8 Suscetibilidade magnética de Pauli como função da concentração de dopantes. A escala à direita mostra a densidade de estados da energia de Fermi (retirado de (23)). . . . . 54
- 4.9 Esquema da montagem experimental para ressonância de spin eletrônico de uma amostra de  $(CH)_x$  eletroquimicamente dopado com  $Na^+$  (retirado de (6)). . . . . 55
- 4.10 Gráfico que mostra a suscetibilidade de spin como função do potencial eletroquímico do polímero dopado, sendo que o conjunto de dados representado por uma mesma forma correspondem ao mesmo ciclo (retirado de (6)). . . . . 56
- 4.11 Gráfico que mostra a variação da largura da linha de pico-a-pico do ESR ( $\Delta H_{pp}$ ) do  $[(Na^+)_y(CH)^{-y}]_x$  como função do potencial eletroquímico do polímero dopado, sendo que o conjunto de dados representado por uma mesma forma correspondem ao mesmo ciclo (retirado de (6)). . . . . 57

---

# INTRODUÇÃO

---

O objetivo deste trabalho é demonstrar como um modelo de teoria quântica de campos - o Modelo de Gross-Neveu (MGN) - pode ser utilizado para descrever um fenômeno que ocorre em um sistema físico real: a transição de fase entre os estados não-condutor e condutor no poliacetileno.

Para tanto, o primeiro capítulo descreve as características físicas e químicas do poliacetileno puro e dopado, com um maior enfoque na sua condutividade elétrica, seu maior atrativo do ponto de vista físico.

No segundo capítulo é mostrado como o poliacetileno é descrito em um modelo de rede discreto (modelo SSH) e num modelo contínuo (modelo TLM), dentro do formalismo da teoria de campos, cuja hamiltoniana demonstra muitas semelhanças com a hamiltoniana do MGN.

No terceiro capítulo estão os principais cálculos que realizamos no MGN. Primeiramente, a temperatura e potencial químicos nulos, sendo demonstrado a quebra espontânea de simetria, através da obtenção dos pontos mínimos do potencial efetivo. Depois, este cálculo é realizado para potencial químico não-nulo, sendo demonstrada uma transição de fase a um certo valor de potencial químico crítico, que é utilizado para a obtenção da concentração de dopantes, responsável pela transição no poliacetileno.

No quarto capítulo, são apresentados resultados de procedimentos experimentais que confirmam as previsões teóricas para a transição de fase no poliacetileno. Também fazem parte deste capítulo os resultados de investigações recentes sobre o poliacetileno e sua transição de fase, como correções teóricas para a potencial químico crítico do MGN e para a concentração de dopantes, que mostram o quão relevante e atual é o tema desta dissertação.

# O poliacetileno

---

Seria complicado imaginar como a sociedade atual iria se comportar diante da ausência de um produto tão essencial como o plástico.

O termo plástico foi inventado na indústria, não representando assim um vocábulo da linguagem científica. Plástico deve ser entendido como um material que pode ser modelado numa forma apropriada àquilo que se destina.

A maioria dos plásticos utilizados hoje em dia são polímeros, compostos formados pela reunião de muitas moléculas, que podem conter centenas ou milhares de átomos.

Inúmeros são os polímeros existentes, desta forma procuraremos apenas analisar as propriedades mais gerais dos mesmos:

- Processabilidade: são facilmente modeláveis.
- Peso: os polímeros são mais leves que o vidro ou os metais.
- Resistência: não quebram, não formam pontas e não estilhaçam.
- Lubrificação: materiais de baixo atrito.
- Isolamento: têm excelentes propriedades de isolamento elétrico e acústico.
- Polímeros podem ser reciclados.

Atualmente os polímeros estão cada vez mais badalados, pois na década de 70 foi descoberta uma capacidade inusitada para os mesmos.



Figura 1.1: Os laureados com o prêmio Nobel de química em 2000. Da esquerda para a direita: Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger (retirado de (22)).

O pesquisador Hideki Shirakawa, do Instituto de Tecnologia de Tóquio, descobriu, em 1976, que os polímeros podem apresentar propriedades condutoras. Sua descoberta foi acidental, pois um pesquisador coreano visitante, por causa de um mal-entendido, ao preparar uma reação de síntese de poliacetileno, exagerou em mil vezes a quantidade de um catalisador, obtendo um filme lustroso e prateado, semelhante a uma folha de alumínio. A quantidade excessiva do reagente adicionado provocou alterações importantes na estrutura do polímero. Na América, juntamente com Alan G. Mac Diarmid e Alan J. Heeger (figura 1.1), notou uma mudança nas propriedades do poliacetileno após um processo de oxidação com vapor de iodo. Mediram, então, a condutividade do polímero e descobriram que ela havia aumentado em sete ordens de grandeza em relação ao composto puro, através da dopagem<sup>1</sup> com vapor de iodo (figura 1.2). A descoberta foi publicada em um artigo assinado pelos três em 1977 e tal pesquisa foi laureada com o prêmio Nobel de química no ano 2000.

Shirakawa, MacDiarmid e Heeger continuam a trabalhar com polímeros condutores e seus trabalhos posteriores demonstraram a amplitude deste campo de pesquisa. Shirakawa já havia mostrado que o filme sintetizado anteriormente era composto de um emaranhado de microfibras (figura 1.3a), e ele se empenhou em produzir filmes orientados axialmente em uma direção (figura 1.3b), pois ele percebeu a necessidade de estudar as propriedades físicas e químicas de um condutor unidimensional.

---

<sup>1</sup>A dopagem consiste na introdução de átomos substitutos (denominados impurezas ou dopantes) na cadeia polimérica.

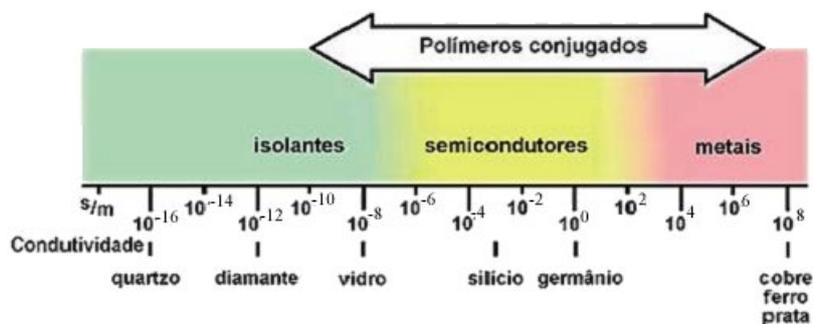


Figura 1.2: Comparação da condutividade dos polímeros conjugados com a de outros materiais (retirado de (14)).

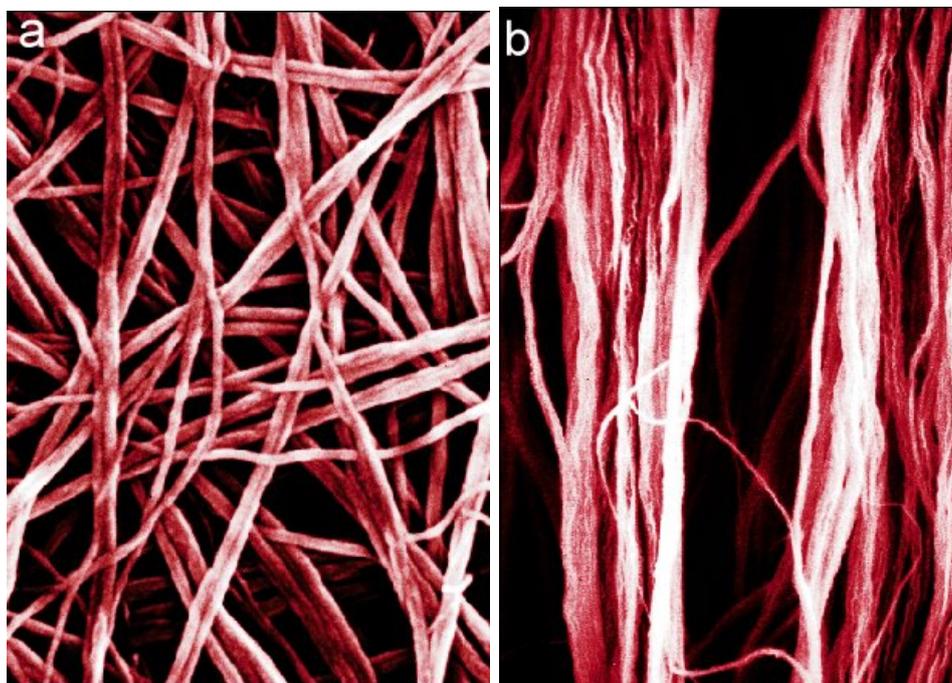


Figura 1.3: Micrografia eletrônica de fibras de poliacetileno em seu estado normal(a) e altamente orientadas (b) (retirado de (22)).

Hoje, alguns produtos comerciais derivados do poliacetileno podem chegar a ter uma condutividade de cerca de  $2 \times 10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$  (55), atingindo, portanto, valores comparáveis com a condutividade de metais como a prata ( $6,25 \times 10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$ ) (figura 1.2), o que tornou a comum a designação de metal orgânico a este polímero.

Um fator importante nesta comparação é a densidade dos materiais em questão. A prata e também o cobre são mais densos do que o poliacetileno. Se a comparação da condutividade for feita a massas iguais, a condutividade do polímero é duas vezes maior que a do cobre (55).

Além do poliacetileno, existem outros polímeros condutores como a polianilina, polipirrol, politiofeno, o poli(p-fenileno) e o poli(p-fenileno vinileno), e, mais recentemente, polímeros contendo metais de transição.

A aplicação dos polímeros condutores é vasta e deveras curiosa. Através desse material podem ser produzidos componentes eletrônicos extremamente pequenos, permitindo a fabricação de computadores do tamanho de um relógio ou ainda menores. Segundo o engenheiro de materiais Luiz Henrique Capparelli Mattoso, da área de Instrumentação Agropecuária da Embrapa em São Carlos, que trabalha com Mac Diarmid da Pensilvânia desde 1991, (de fato, ele fez parte da sua pesquisa de Doutorado em Polímeros no laboratório onde o americano descobriu que plásticos podem ser condutores de eletricidade), está em desenvolvimento um sensor de gás conhecido como “nariz eletrônico” que tem por utilidade medir a quantidade de etileno liberado pelas frutas durante o processo de maturação (14).

A partir de um fenômeno chamado eletroluminescência, os polímeros condutores podem ser usados na produção de diodos orgânicos emissores de luz, que são candidatos para a construção de grandes e flexíveis telas planas como as de televisores e também em visores de telefone celular.

As aplicações ainda incluem a produção de substâncias anti-estáticas para filmes fotográficos, protetores contra a radiação eletromagnética emitida por telas de computadores, inibidores de corrosão, síntese de músculos artificiais, dentre outras (14).

## 1.1 Características do poliacetileno

O poliacetileno é obtido através da polimerização do acetileno (etino):  $H - C \equiv C - H$  em que há uma tripla ligação entre dois átomos de carbono. Para a formação da cadeia polimérica, há a quebra da ligação tripla para que seja possível a união entre duas moléculas de acetileno. O uso do poliacetileno apresenta várias vantagens, como a fácil obtenção e baixo custo do acetileno, além do relativamente direto processo de polimerização.



Figura 1.4: Formas cis (a) e trans (b) do poliacetileno (retirado de (1)).

Para a síntese deste polímero o processo mais utilizado é a técnica de Shirakawa, em que a polimerização é feita com um catalisador denominado Ziegler-Natta, composto basicamente de trietil-alumínio e tetra-*n*-butóxido de titânio. Como resultado deste processo, é obtido um “tapete” de microfibras, de cerca de 200 Å de diâmetro. Possui uma aparência metálica, embora seja poroso. Quando a polimerização ocorre a  $-78^{\circ}\text{C}$ , o polímero adquire a conformação cis, mostrada na figura 1.4a. Se for realizada a  $150^{\circ}\text{C}$ , a forma será trans, mostrada na figura 1.4b. A forma trans é mais estável termodinamicamente e tem um estado fundamental degenerado. A forma cis pode ser convertida na trans à temperatura ambiente (lentamente) ou a  $200^{\circ}\text{C}$  (rapidamente). O polímero obtido nestas condições é 85% cristalino.

## 1.2 Condutividade elétrica

A condutividade do poliacetileno puro é muito baixa, cerca de  $10^{-7}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  para a forma cis e  $10^{-3}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  para a forma trans (7), o que o coloca numa posição intermediária entre os isolantes e os semicondutores de acordo com o gráfico da figura 1.2.

A condutividade do poliacetileno está intimamente ligada com a sua estrutura cristalina, particularmente vinculada à planaridade da cadeia. Desta forma, uma modificação estrutural ou morfológica que reduza a planaridade da cadeia, o comprimento da conjugação ou o grau de cristalinidade, também reduz a condutividade. Por exemplo, poliacetileno que transporta os grupos alquil ou aril, que tornam as cadeias não-planas, tem condutividade muito reduzida.

As teorias do transporte de cargas podem ser divididas em dois principais grupos: condutividade metálica e condutividade por hopping. Esses dois diferentes tipos de mecanismo de condução geralmente são aplicados para diferentes níveis de dopagem. A teoria de condução metálica é usada para explicar o comportamento de polímeros conjugados altamente dopados e a

teoria de hopping para desdopados ou levemente dopados.

A condutividade por “hopping” caracteriza-se pelo transporte de elétrons entre estados deslocalizados através do tunelamento quântico assistido por fônons, e é utilizada para se explicar a dependência da mobilidade de portadores com a temperatura, um modelo onde pequenas ilhas condutoras (estados localizados) encontram-se distribuídas aleatoriamente dentro do gap do material e separadas por barreiras isolantes. Essas barreiras podem ser de diferentes tipos, como defeitos na conjugação ou segmentos não dopados na cadeia. O transporte de carga através do material será então limitado pelo fato de que os portadores terão que tunelar através dessas barreiras.

Em polímeros conjugados, três dos quatro elétrons de valência do carbono estão em orbitais com hibridação  $sp^2$ , constituindo as ligações tipo  $\sigma$ , enquanto o quarto elétron está num orbital com hibridação  $p_z$ , formando as ligações do tipo  $\pi$ . Em termos de bandas eletrônicas, as ligações  $\sigma$  constituem bandas completamente preenchidas, enquanto as ligações  $\pi$  constituem bandas semi-preenchidas, o que leva estes polímeros a apresentar propriedades semicondutoras ou metálicas. No poliacetileno, devido à banda semi-preenchida há a possibilidade de condutividade metálica.

### 1.3 Distorção Peierls e dimerização

Por causa da forte interação nas ligações no interior da cadeia e da fraca interação entre as cadeias, os elétrons das ligações  $\pi$  (elétrons  $\pi$ ) são deslocalizados principalmente ao longo da cadeia, dando origem a um sistema essencialmente unidimensional.

Peierls postulou em (37) que metais unidimensionais, com uma banda de energia parcialmente preenchida, não seriam estáveis e tenderiam a se distorcer espontaneamente. Desta forma, o íon na posição  $j$  seria deslocado de sua posição de equilíbrio por  $\cos[q(ja)]$ .

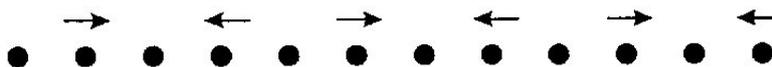


Figura 1.5: Distorção Peierls numa banda eletrônica semipreenchida (retirado de (59)).

Quando a banda é semi-preenchida, como no caso do trans-poliacetileno, temos  $k_F = \pi/2a$  ou  $2k_F = \pi/a$ , sendo  $k_F$  o número de onda de Fermi. Uma distorção da rede como na figura 1.5 tem como vetor de onda  $q = 2k_F$ . Este sistema tende a distorcer a rede da forma ilustrada, dobrando a célula unitária. Esta distorção da rede foi confirmada por vários autores e é conhecida atualmente como distorção Peierls.

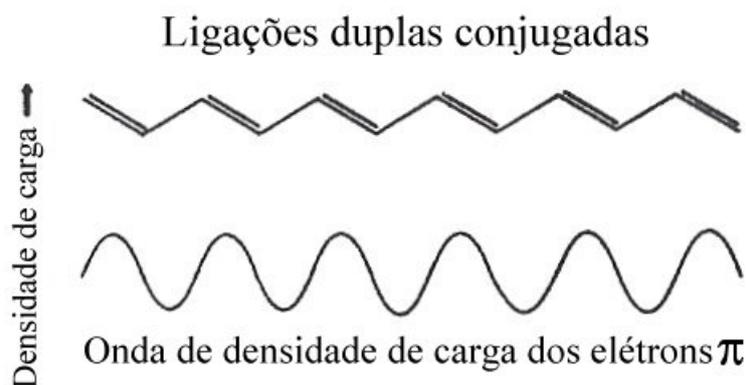


Figura 1.6: Onda de densidade de carga para o poliacetileno (retirado de (15)).

Devido ao fato de que uma ligação dupla contém mais elétrons do que uma simples, a densidade eletrônica oscila periodicamente ao longo da cadeia, dando origem a uma onda de densidade de carga (charge-density wave - CDW) conforme a figura 1.6.

A onda de densidade de carga dos elétrons modifica a posição dos íons positivos ( $CH$ ). Em busca da neutralidade, estes íons tendem a se mover em direção à maior densidade de carga eletrônica, que são as ligações duplas, tornando estas ligações mais curtas do que as ligações simples, que, por sua vez, tem seu comprimento aumentado. Esta configuração da rede é denominada dimerização e é uma consequência da distorção Peierls.

No poliacetileno puro, a química orgânica clássica prevê a existência de deslocalização dos elétrons  $\pi$ , que produz ligações de mesmo comprimento ao longo da cadeia (como no benzeno), favorecendo a existência de elétrons livres na mesma, que poderiam se mover por um orbital molecular contínuo, o que iria conferir ao poliacetileno um caráter metálico (de alta condutividade).

No entanto, a distorção Peierls, ao provocar o deslocamento de um grupo

$CH$  em direção aos outros, impede a existência desta estrutura, forçando a separação das ligações em simples e duplas alternadas e a separação dos níveis de energia. Ao invés de ligações de mesmo comprimento, o poliacetileno apresenta uma estrutura dimerizada, com ligações simples se alternando na cadeia polimérica com as duplas. Esta alternância entre as ligações simples e duplas de carbono é conhecida como ligação dupla conjugada.

A dimerização abre uma lacuna de energia (gap) no nível de Fermi, ou seja, no meio da banda semi-preenchida, separando os níveis preenchidos (da banda de valência) dos desocupados (da banda de condução), e permitindo ao sistema reduzir a energia eletrônica dos estados ocupados e estabilizando a distorção da rede. A energia do sistema com as ligações conjugadas é menor em cerca de 0,095 eV por grupo  $CH$  em comparação com o sistema com ligações de mesmo comprimento (38), sendo portanto mais estável. Esta diferença pode ser percebida graficamente na figura 1.7.

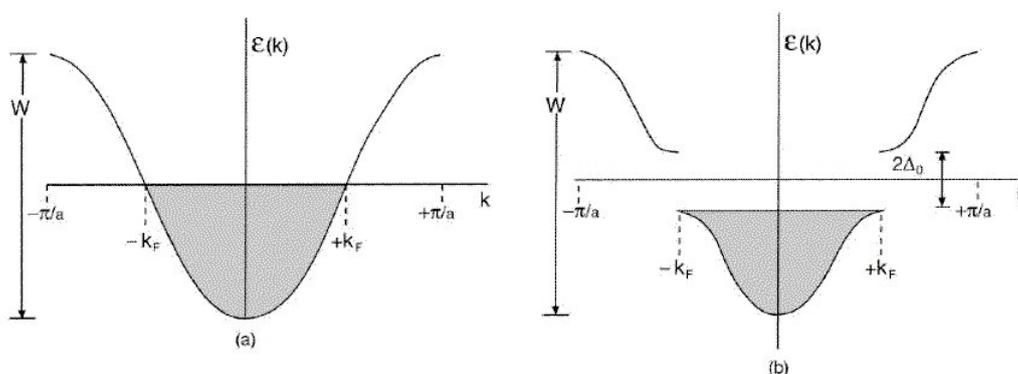


Figura 1.7: O espectro de energia eletrônica do poliacetileno: em uma cadeia uniforme (a) e após a dimerização (b) (retirado de (5)).

O surgimento do gap remove a alta densidade de estados na superfície de Fermi e transforma o polímero num semiconductor, em contraste com o comportamento metálico esperado de um sistema tridimensional com uma banda semi-preenchida.

A mudança na estrutura de bandas devido à distorção Peierls é mostrada na figura 1.8 e o espectro de energia eletrônica na figura 1.7.

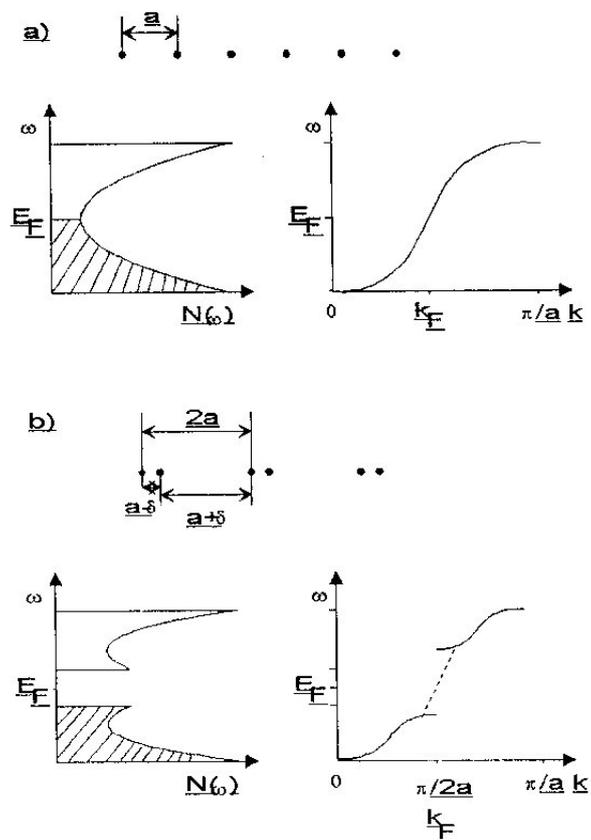


Figura 1.8: Distorção Peierls em uma cadeia isolada de átomos equidistantes de sódio monoatômico. Rede cristalina, densidade eletrônica de estados e relação de dispersão eletrônica numa cadeia: sem distorção (a) e com distorção (b) (retirado de (15)).

Do ponto de vista dos físicos, a conjugação está relacionada à quebra espontânea de simetria. Quando a banda de energia é semi-preenchida, como no caso do poliacetileno, a tendência à quebra espontânea de simetria é forte, e a distorção leva ao emparelhamento de posições sucessivas ao longo da cadeia, a dimerização.

## 1.4 Sólitons e dopagem

A dimerização pode produzir dois tipos de cadeia, uma vez que as ligações duplas e simples podem ser trocadas de posição sem alterar a energia do

sistema. Desta forma temos dois estados degenerados de mesma energia (A e B) para o estado fundamental do poliacetileno, ilustrados na figura 1.9. Diz-se que o vácuo do sistema é duplamente degenerado.

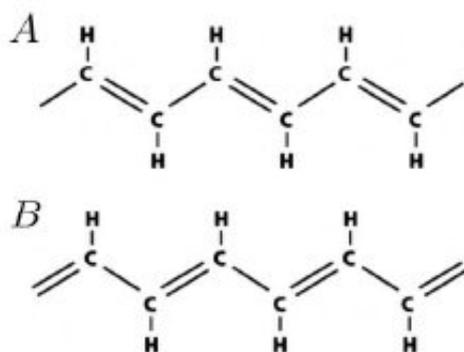


Figura 1.9: As duas conformações possíveis para o estado fundamental degenerado do poliacetileno (retirado de (50)).

Nos anos 60, foi demonstrado que, além das excitações de elétrons e buracos, um novo tipo poderia existir: uma parede de domínio (domain wall), separando os dois tipos de configuração (A e B) existentes numa mesma cadeia. Estas excitações foram denominadas inicialmente simplesmente de defeitos (misfits) e, antes de um estudo detalhado sobre sua largura, imaginava-se que a região de sua presença seria restrita a um finito número de átomos. Estudos posteriores mostraram que a largura desta excitação é grande, de largura aproximadamente igual a sete vezes o espaçamento de rede (7a) (50), de tal forma que é razoável usar um modelo contínuo para descrever tais sistemas.

A grande largura desta parede de domínio leva a importantes efeitos qualitativos. Primeiramente, a variação da energia com o seu movimento em relação à rede é pequeno, e assim este objeto pode se mover livremente na cadeia, exceto possivelmente a baixas temperaturas. A sua largura implica ainda numa massa efetiva extremamente pequena, da ordem de grandeza da massa do elétron, sendo portanto uma partícula quântica. Tendo em vista que esta parede de domínio possui uma forma não linear, que preserva a sua forma enquanto move-se livremente, ela tem sido denominada de sóliton. Este termo não é totalmente apropriado, tendo em vista que os sólitons (associados a ondas solitárias) são capazes de atravessar um ao outro, preservando a sua

forma, o que não é possível neste caso. Apesar disto, a natureza de partícula destas paredes de domínio é predominante e a denominação sóliton tem se tornado padrão.

Desde que um sóliton, ao se mover, converte a conformação A da cadeia em B ou vice-versa, estes objetos atuam como sólitons topológicos (pois conectam os vácuos) e apenas podem ser criados ou destruídos aos pares. Pode-se imaginar que a dimerização da cadeia iniciou-se em dois pontos diferentes, e quando as duas conformações se encontraram, surgiu um sóliton, um defeito na conjugação da cadeia, que deixa um elétron livre, conforme a figura 1.10. Surge assim o sóliton neutro, quando duas ligações duplas se encontram.

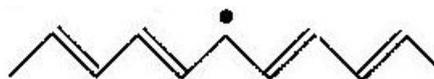


Figura 1.10: Formação de um defeito conformacional, conhecido como sóliton, na cadeia polimérica do poliacetileno (retirado de (15)).

Se o elétron livre for removido, pela oxidação da cadeia por exemplo, o defeito conjugacional não desaparece (as ligações duplas ainda estão se encontrando) e a ligação livre é substituída por um “buraco” positivo devido à carga do íon  $CH$  que não é compensada, temos um sóliton positivamente carregado. Alternativamente, um defeito conjugacional pode capturar um segundo elétron e adquirir carga negativa, quando a cadeia for reduzida. Esta injeção de elétrons ocorre quando o polímero é dopado por metais alcalinos.

A figura 1.10 sugere que o defeito conjugacional suprime localmente a distorção Peierls e também o gap criado por ela. De fato, quando um sóliton é criado, surge um estado eletrônico simples no meio do gap. Este estado pode estar desocupado ou ocupado por um ou dois elétrons, dando origem a um defeito com carga elétrica positiva, nula ou negativa, respectivamente. Para um sóliton neutro, há um spin de  $1/2$ , uma vez que há um elétron desemparelhado, enquanto que para um sóliton com carga positiva ( $+e$ ), o spin é nulo, pois não há elétron desemparelhado, o mesmo ocorrendo caso o estado solitônico for duplamente ocupado (carga= $-e$ ). Este é um dos aspectos mais interessantes das excitações solitônicas: a inversão carga-spin, pois o esperado normalmente é que um objeto com carga  $\pm e$  possua um spin

semi-inteiro.

Como as cadeias poliméricas terminam normalmente com ligações duplas, é necessário que haja defeitos conjugacionais em cadeias com número ímpar de posições. Assim, não há sólitons no estado fundamental de uma cadeia com número par de posições. Pode-se criar ainda um par sóliton-anti-sóliton, por meio da quebra de ligações, com incidência de luz visível, por exemplo. De acordo com as previsões teóricas, não apenas há a quebra de ligações, como em semicondutores, onde um par elétron-buraco é criado. Devido ao forte acoplamento entre elétrons e fônons, no poliacetileno, os elétrons e buracos relaxam em sólitons e anti-sólitons eletrizados ( $S^-$  e  $\bar{S}^+$ ).

A dopagem é outra forma de se criar sólitons, através de reações químicas e eletroquímicas. Os átomos dopantes inseridos na cadeia podem quebrar as ligações duplas e retirar elétrons das mesmas (dopagem tipo p) ou fornecer elétrons para elas (dopagem tipo n). Na quebra de ligação resultante da dopagem, não se forma apenas um sóliton, mas um par sóliton-anti-sóliton. O sóliton carregado provavelmente estará ligado ao íon dopante, mas o sóliton neutro pode se mover livremente.

Espera-se que a dopagem leve apenas forneça carga elétrica aos sólitons neutros já existentes, uma vez os elétrons inseridos irão ocupar os estados solitônicos que estão vazios. Uma dopagem mais intensa, porém, quebra ligações duplas e cria novos sólitons. Altos níveis de dopagem aumentam muito o número de sólitons, de forma que eles conseguem se superpor e os estados criados por eles no gap irão interagir, alargando-se os níveis permitidos até que, finalmente, o gap é totalmente preenchido e o polímero passa a conduzir metalicamente.

Aumentando-se o nível de dopagem, observa-se um aumento na condutividade do polímero. No caso do poliacetileno, de acordo com Roth e Hartmut (41) e Chiang et al (8), a uma concentração molar de dopantes de cerca de 6%, a condutividade parece saturar (figura 1.11). De vários outros experimentos, notavelmente os de susceptibilidade magnética (34) e (6), há evidências de uma transição isolante-metal neste ponto, o que será mostrado e discutido em mais detalhes no capítulo 4. Se a dopagem for expressa em elétrons transferidos do polímero para o dopante (ou vice-versa), espera-se que a concentração crítica seja independente do tipo de dopante.

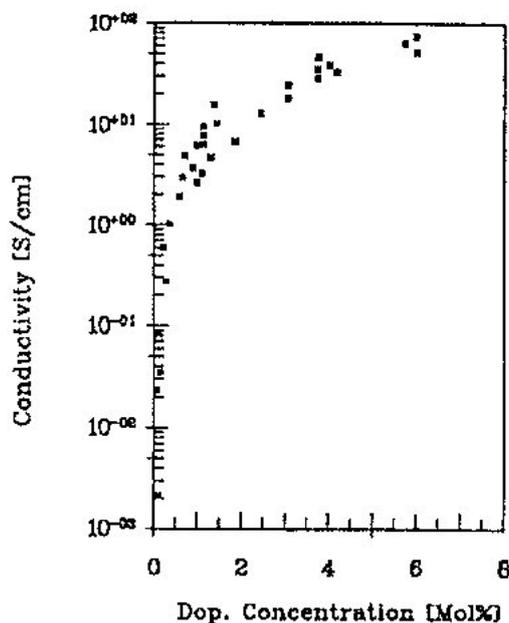


Figura 1.11: Condutividade do poliacetileno como função da concentração de dopantes a temperatura ambiente e vapor de iodo como dopante (retirado de (41)).

As teorias para explicar a passagem do poliacetileno ao estado metálico são diversas e às vezes controversas. Eriksson et al (17), utilizando o método de primeiros princípios do funcional densidade<sup>2</sup>, encontraram orbitais de dopantes e do polímero nas vizinhanças do nível de Fermi em seus cálculos da estrutura eletrônica do poliacetileno dopado. Tal descoberta, juntamente com as interações entre os orbitais, indica, segundo estes autores, que a condutividade metálica do poliacetileno é causada por sólitons e também por saltos, auxiliados pelos dopantes, entre as cadeias poliméricas.

Sen et al (47), também utilizaram o método de primeiros princípios do funcional densidade para investigar o poliacetileno dopado. Eles concluíram que uma pequena dimerização (remanescente da distorção Peierls) continua existindo, mesmo no poliacetileno pesadamente dopado com todos os tipos de átomos utilizados nos cálculos (sódio, lítio e potássio), e que o fechamento do gap por indução de carga não é uma condição necessária para que estes sis-

<sup>2</sup>o método de primeiros princípios do funcional da densidade é um método tradicional usado em física da matéria condensada para simular as propriedades eletrônicas de redes periódicas infinitas.

temas alcancem o estado metálico. Além disto, baseados nos resultados obtidos, Sen et al afirmam que a correlação eletrônica é afetada pela transferência de carga do dopante, tendendo a reduzir a dimerização da cadeia, sendo que a grande redução da mesma no trans-poliacetileno dopado pesadamente, em comparação com o puro, é devido aos efeitos da grande correlação eletrônica originada pela dopagem. Desta forma, a correlação eletrônica, mesmo com uma pequena distorção Peierls, é suficiente para originar o estado metálico no trans-poliacetileno.

Estes resultados estão em acordo com os obtidos anteriormente por Dong et al (16), que concluíram que as impurezas aumentam a localização dos estados solitônicos no gap, a localização dos estados no topo da banda de valência e no fundo da banda de condução. Estes autores afirmam ainda que o parâmetro de ordem da dimerização<sup>3</sup> não se anula, mesmo na região de dopagem pesada e que os dopantes têm um pequeno efeito neste parâmetro em níveis baixos de dopagem. Este efeito aumentaria com o aumento do nível da dopagem.

Yamabe et al (57) afirmam, com base nos resultados obtidos com a utilização do método tight-binding (LCAO)<sup>4</sup>, que a dopagem com iodo ou  $AsF_5$ , desloca uma parte desocupada da banda eletrônica para o nível de Fermi, dando origem às propriedades metálicas observadas.

---

<sup>3</sup>o parâmetro de ordem de dimerização é determinado pela diferença relativa dos comprimentos das ligações duplas e simples na cadeia.

<sup>4</sup>LCAO = linear combination of atomic orbitals: Método semi-empírico utilizado para o cálculo de estruturas de bandas eletrônicas, que possui a vantagem de que estas podem ser definidas em termos de um pequeno número de parâmetros de superposição

---

# Descrição do poliacetileno em Teoria de Campos

---

## 2.1 Modelo discreto: SSH

Além da alternância entre as ligações duplas e simples, os modelos teóricos para o tratamento do poliacetileno consideram como relativamente fraco o acoplamento entre as cadeias de  $CH$ , o que faz com que este polímero tenha um comportamento quase unidimensional. Há evidências experimentais que indicam que estas afirmações são válidas. Estudos de Raman (30) têm detectado a separação das ligações entre os átomos de carbono e vibrações resultantes da alternância das ligações que são consistentes com a análise do modo normal. A anisotropia observada em propriedades físicas do polímero, como a própria condutibilidade elétrica, sugere um fraco acoplamento entre as cadeias (18). Além disto, estudos com ressonância magnética nuclear têm demonstrado uma difusão de spin eletrônico unidimensional tanto no polímero não dopado quanto no intensamente dopado (36).

Por tratar-se aqui, primeiramente, da estrutura de dimerização do trans-poliacetileno, dos seis graus de liberdade de translação da molécula  $CH$ , considera-se apenas a denominada coordenada de dimerização ou configuração ( $u_n$ ), que descreve o deslocamento longitudinal do  $n$ -ésimo grupo  $CH$  da cadeia, sendo  $u_n = 0$  para a cadeia não dimerizada.

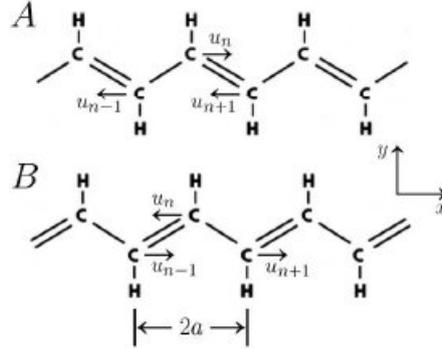


Figura 2.1: As duas possibilidades para a configuração da coordenada de dimerização  $u_n$  para o trans-poliacetileno (retirado de (21)).

Na estrutura perfeitamente dimerizada do poliacetileno, há duas possibilidades de combinações para a coordenada de dimerização:  $u_{n+1} < 0, u_{n-1} < 0$  e  $u_n > 0$ , que descreve ligação simples entre  $u_{n-1}$  e  $u_n$  e ligação dupla entre  $u_n$  e  $u_{n+1}$  (conformação A na figura 2.1); ou  $u_{n+1} > 0, u_{n-1} > 0$  e  $u_n < 0$  que descreve ligação dupla entre  $u_{n-1}$  e  $u_n$  e ligação simples entre  $u_n$  e  $u_{n+1}$  (conformação B na figura 2.1). Por causa da simetria, as demais cinco coordenadas não são acopladas na estrutura de dimerização para a primeira ordem nas coordenadas dos fônons.

A hamiltoniana usada para descrever o poliacetileno, de acordo com o modelo SSH (Su, Schrieffer e Heeger, 1979), pode ser escrita como sendo a soma de três termos, conforme (21):

$$H_{ssh} = H_\pi + H_{\pi-ph} + H_{ph} \quad (2.1)$$

O primeiro termo  $H_\pi$  descreve os elétrons  $\pi$  deslocando-se ao longo da cadeia numa aproximação *tight-binding*:

$$H_\pi = -t_0 \sum_{n,s} (c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}) \quad (2.2)$$

onde  $t_0$  é o chamado parâmetro de *hopping* para a cadeia não dimerizada;  $c_{n,s}$  e  $c_{n,s}^\dagger$  são operadores de destruição e criação de elétrons  $\pi$  com spin  $s$  e situado no  $n$ -ésimo grupo  $CH$ . Este termo descreve os “saltos” entre orbitais vizinhos dos  $n$  elétrons com spin  $s$  (figura 2.2).



Figura 2.2: Movimento dos elétrons ao saltar entre posições vizinhas na cadeia (retirado de (59)).

O segundo termo  $H_{\pi-ph}$  descreve a interação entre os elétrons e fônons:

$$H_{\pi-ph} = \alpha \sum_{n,s} (u_{n+1} - u_n) (c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}) \quad (2.3)$$

onde  $\alpha$  é uma constante de acoplamento entre os elétrons e as distorções da rede (fônons).

O terceiro termo representa os fônons, possuindo duas partes: uma parte cinética e uma parte de interação harmônica entre os grupos CH adjacentes, que surge das ligações  $\sigma$ .

$$H_{ph} = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (2.4)$$

onde  $M$  representa a massa total do grupo CH,  $K$  a constante elástica de deformação da cadeia e  $p_n$  é o momento conjugado a  $u_n$ .

Desta forma, a hamiltoniana pode ser escrita como:

$$H = -t_0 \sum_{n,s} (c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}) + \alpha \sum_{n,s} (u_{n+1} - u_n) (c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}) + \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (2.5)$$

ou como em (50):

$$H = - \sum_{n,s} t_{n+1,n} (c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}) + \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 \quad (2.6)$$

com  $t_{n+1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)$ .

Os operadores  $c_{n,s}$  e  $c_{n,s}^\dagger$  obedecem a relações de anti-comutação de Fermi,

enquanto  $u_n$  e  $p_n = M\dot{u}_n$  satisfazem as relações de comutação canônicas:

$$[p_n, u_{n'}] = \frac{\delta_{nn'}\hbar}{i} \quad (2.7)$$

Esta hamiltoniana não descreve explicitamente as interações entre os elétrons  $\pi$ , mas elas estão parcialmente descritas parametricamente nos termos  $\alpha$  e  $t_0$ . Entretanto, se estas interações forem muito fortes, as aproximações feitas até aqui não serão válidas (51). Este modelo é válido apenas quando a intensidade da repulsão coulombiana entre os elétrons vizinhos e a largura do *gap* ( $\Delta$ ) são muito menores do que a largura da banda de valência ( $W$ ).

Uma restrição necessária a ser feita é a de que o comprimento total da cadeia seja fixo, uma vez que foi assumido que  $a$  é o espaçamento de equilíbrio da cadeia não dimerizada, incluindo o comprimento das ligações  $\pi$ .

## 2.2 Modelo contínuo: TLM

Como a largura de um sóliton é da ordem de sete vezes a constante de rede (7a), de acordo com (51), é justificável usar um modelo contínuo para descrever o poliacetileno. O limite contínuo é válido quando o padrão de dimerização varia em uma escala muito maior do que a constante de rede ( $a$ ). Podemos obter a forma contínua do modelo SSH, conhecida como modelo TLM (Takayama, Lin-Liu e Maki, 1980), a partir de certas aproximações e considerações descritas a seguir. A principal delas é a linearização da estrutura de bandas.

No limite dos acoplamentos fracos, isto é para  $\Delta \ll W$  (sendo  $2\Delta$  a lacuna de energia do *gap* e  $W$  a largura da banda eletrônica), apenas elétrons com energias dentro do *gap* ( $\epsilon = E_F \pm \Delta$ ) da superfície de Fermi são afetados pela dimerização. Desta forma, é razoável linearizarmos a estrutura de bandas conforme a figura 2.3.

Como estamos interessados nos elétrons nas proximidades do nível de Fermi, com energia  $E \equiv \epsilon - \epsilon_F \ll \epsilon_F$ , e momento pequeno comparado com  $k_F$ , ou seja,  $p = k - k_F \ll k_F$ , o espectro de energia destes elétrons, pode ser

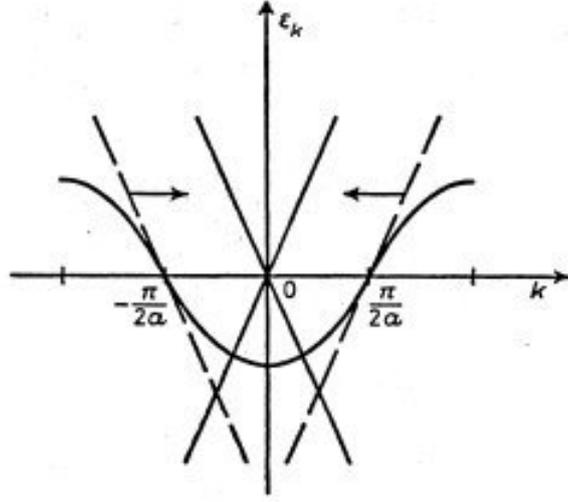


Figura 2.3: A energia das bandas linearizadas (linha tracejada) comparada com a estrutura do modelo original SSH (retirado de (21)).

descrito como em (59):

$$\epsilon = -2t \cos(ka) - \epsilon_F. \quad (2.8)$$

Esta expressão pode ser então expandida em série de Taylor como:

$$\epsilon = -2t \left[ 1 - \frac{(ka)^2}{2} + \dots \right] - \epsilon_F \equiv \epsilon_k - \epsilon_F, \quad (2.9)$$

ou seja,

$$\epsilon_k \approx \frac{k^2}{2m} - \epsilon_F, \quad (2.10)$$

onde foi definido:

$$m = \frac{1}{2ta^2}. \quad (2.11)$$

A linearização (expansão ao redor de  $+k_F$ ) é feita da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \epsilon_k &= \left. \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} \right|_{k=k_F} (k - k_F) + \dots \\ &\approx \frac{k_F}{m} (k - k_F) = v_F (k - k_F) = v_F p, \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde  $v_F \equiv \frac{k_F}{m}$ . O campo associado com esses elétrons é  $\Psi_R$ , representando os elétrons que se movem para a direita.

Similarmente, para elétrons com momento ao redor de  $-k_F$ , a linearização gera a seguinte relação de dispersão:

$$\begin{aligned}\epsilon_k &= \left. \frac{\partial \epsilon_k}{\partial k} \right|_{k=-k_F} (k - k_F) + \dots \\ &\approx -\frac{k_F}{m} (k - k_F) = -v_F (k - k_F) = -v_F p.\end{aligned}\quad (2.13)$$

O campo associado com esses elétrons é  $\Psi_L$ , representando os elétrons que se movem para a esquerda.

A estrutura de bandas resultante tem, então, dois ramos móveis para cada spin  $s$  e número de onda  $k$ : um ramo direito ( $j = 1$ ) com energia  $\epsilon \approx v_F (k - k_F)$  e outro ramo esquerdo ( $j = -1$ ) com  $\epsilon \approx -v_F (k - k_F)$ .

Os elétrons, ou melhor, os graus de liberdade eletrônicos de  $(CH)_x$  serão descritos por um espinor de Dirac, ou seja, um campo com duas componentes  $\Psi_{j,s}(na)$ , sendo que  $\Psi_{j,s}^\dagger(na)$  cria um elétron com spin  $s$  no ramo  $j$ .

Assim, temos um modelo contínuo numa teoria de campos com férmions de Dirac, que, em geral, possibilita uma solução de tratamento analítico mais simples do que na aproximação *tight-binding* do modelo SSH.

Os campo fermiônicos têm a seguinte forma:

$$c_{n,s} = \Psi_{+1,s}(na)e^{ik_F na} - i\Psi_{-1,s}(na)e^{-ik_F na}.\quad (2.14)$$

que é uma combinação linear dos ramos móveis direito  $\Psi_R = \Psi_{+1,s}(na)$  e esquerdo  $\Psi_L = \Psi_{-1,s}(na)$  da estrutura de bandas.

Uma vez que o momento linear médio está centrado nos limites próximo a  $\pm k_F$ , podemos expandir em série de Taylor nas proximidades da superfície de Fermi. Para a posição  $n+1$ , em termos da amplitude da posição  $n$ , esta expansão nos dá:

$$\Psi_{n+1,s\pm} = \Psi_{n,s\pm} + a\partial_x \Psi_{n,s\pm} + \dots\quad (2.15)$$

sendo que apenas o termo linear será conservado. Fazendo as devidas substituições de (2.14) e de (2.15) em (2.6) e tomando  $k_F a = \pi/2$  teremos, no limite contínuo, a versão contínua do modelo SSH, a hamiltoniana do modelo

TLM (53):

$$H = \frac{\omega_Q^2}{g^2} \int dx \Delta^2(x) + \sum_s \int dx \Psi_s^\dagger(x) [-i\hbar v_F \sigma_3 \partial_x + \Delta(x) \sigma_1] \Psi_s(x) \quad (2.16)$$

onde

$$g = 4\alpha \left( \frac{a}{M} \right)^{1/2}, \quad \omega_Q^2 = \frac{4K}{M}, \quad (2.17)$$

e  $a$  é a constante de rede. O parâmetro  $\Delta(x)$  representa um campo escalar que descreve o acoplamento da nuvem eletrônica com o valor da dimerização, sendo diretamente proporcional ao limite contínuo do padrão de dimerização  $\bar{u} = (-1)^n u_n$ :

$$\Delta(x) = g^{-1} \left( \frac{a}{M} \right)^{1/2} \bar{u}(x). \quad (2.18)$$

Na equação 2.16,

$$\Psi(x) = \begin{pmatrix} \Psi_L \\ \Psi_R \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

é a representação do espinor do campo eletrônico e  $\sigma_i$  são as matrizes de Pauli.

Uma forma alternativa para o modelo contínuo do poliacetileno foi apresentada por Heeger et al em (21), na qual a hamiltoniana é descrita como:

$$H = \frac{1}{2\pi\hbar v_F \lambda} \int dx \left[ \Delta^2(x) + \frac{\dot{\Delta}^2}{\Omega_0^2} \right] + \sum_s \int dx \Psi_s^\dagger(x) [-i\hbar v_F \sigma_3 \partial_x + \Delta(x) \sigma_1] \Psi_s(x) \quad (2.20)$$

onde:  $\lambda$  é uma constante adimensional,  $\Omega_0$  é a frequência dos fônons óticos e  $[\dot{\Delta}/\pi\hbar v_F \lambda \Omega_0^2]$  é o momento conjugado a  $\Delta$ . Sendo que na derivação deste modelo a partir do modelo discreto SSH, a relação entre os parâmetros dos dois modelos é:  $\hbar v_F = 2t_0 a$ ,  $\lambda = (2\alpha)^2 / 2\pi K t_0$ ,  $\Omega_0^2 = 4K/M$  e  $\Delta(na) = (-1)^n 4\alpha u_n$ .

Os dois modelos são equivalentes, exceto pelo fato que em (2.20) há um termo cinético para os fônons. Porém, na construção do modelo contínuo, utilizaremos, como usual, a aproximação adiabática que considera os núcleos atômicos em repouso e, desta forma, despreza-se as vibrações da rede. Esta

aproximação é válida se o tamanho do *gap* ( $2\Delta$ ) é grande comparado a energia dos fônons óticos  $\hbar\omega_0$ . No caso do poliacetileno esta condição é satisfeita uma vez que  $2\Delta \approx 1,4eV$  e  $\hbar\omega_0 \approx 0,14eV$  (52). Aplicando esta aproximação ao modelo TLM, o termo cinético é desprezado e a hamiltoniana (2.20) se torna totalmente equivalente à (2.16):

$$H = \frac{1}{2\pi\hbar v_F \lambda} \int dx \Delta^2(x) + \sum_s \int dx \Psi^\dagger(x) [-i\hbar v_F \sigma_3 \partial_x + \Delta(x) \sigma_1] \Psi(x) \quad (2.21)$$

Verifica-se que as hamiltonianas (2.16) e (2.21) do modelo TLM são equivalentes à hamiltoniana obtida a partir da lagrangeana do Modelo Gross-Neveu (MGN) (20) em duas dimensões (N=2), que pode ser expressa como:

$$\mathcal{L} = \Psi^\dagger (i\partial_0 - i\gamma^5 \partial_1 - \gamma^0 \sigma) \Psi - \frac{N}{2g_0} \sigma^2 \quad (2.22)$$

Para obter-se uma hamiltoniana a partir de uma lagrangeana, utilizamos, como usual, a seguinte transformação de Legendre:

$$\mathcal{H} = \Pi \partial_0 \Psi - \mathcal{L} \quad (2.23)$$

sendo:  $\Pi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial (\partial_0 \Psi)}$  (25). Para o MGN, a partir da lagrangeana (2.22), obtemos:  $\Pi = i\Psi^\dagger$ .

Portanto, a hamiltoniana do modelo MGN será obtida da aplicação de (2.22) em (2.23), resultando em:

$$\mathcal{H} = \Psi^\dagger (i\gamma^5 \partial_1 + \gamma^0 \sigma) \Psi + \frac{N}{2g_0} \sigma^2 \quad (2.24)$$

Como  $\gamma^5 = -\sigma_3$  e  $\gamma^0 = \sigma_1$ , esta hamiltoniana se mostra equivalente à hamiltoniana do modelo TLM (2.16) e idêntica à hamiltoniana (2.21), sendo feito  $\hbar = v_F = 1$ , a constante adimensional  $g_0 = \pi\lambda$  e o campo  $\sigma$  identificado com o parâmetro  $\Delta(x)$ .

## O Modelo Gross-Neveu

### 3.1 Quebra espontânea de simetria

Na natureza há uma grande diversidade de simetrias. Há também muitas situações nas quais há quebra de simetria. Um exemplo simples de quebra de simetria é o de uma haste vertical apoiada sobre um plano horizontal (figura 3.1).

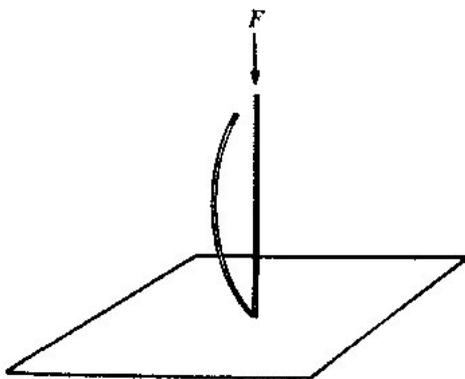


Figura 3.1: Haste vertical apoiada que se curva sob pressão, demonstrando quebra espontânea de simetria (retirado de (42)).

Se uma força  $F$  for realizada sobre a mesma, ela irá curvar-se num certo plano, desde que  $F > F_{crit}$ , onde  $F_{crit}$  é uma certa força crítica, limite de deformação da haste. Ao contrário do primeiro estado (normal, não curvado), o segundo não é simétrico. Após a aplicação da força  $F$ , o sistema se torna instável, tendendo ao novo estado fundamental, que é infinitamente degenerado, uma vez que há múltiplas possibilidades de planos nos quais a haste

pode se curvar, e que se relacionam por simetria rotacional. Deste exemplo, pode-se destacar três características básicas:

- i. um certo parâmetro (neste caso a força  $F$ ) alcança um valor crítico. Quando este limite é ultrapassado,
- ii. a configuração inicial (simétrica) se torna instável, e
- iii. o estado fundamental degenerado.

Um outro exemplo simples é o ferromagneto de Heisenberg. Seja um ferromagneto, tal que seus átomos possuam um spin  $S_i$ . A hamiltoniana do sistema pode ser descrita por:

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3.1)$$

e é invariante por rotações (sendo um escalar), não selecionando qualquer direção no espaço. Entretanto, no seu estado fundamental (de menor energia), os spins estão alinhados em uma certa direção (figura 3.2). Como a direção de alinhamento é arbitrária, o vácuo é infinitamente degenerado. A simetria do sistema é espontaneamente quebrada, uma vez que é necessário escolher um destes vácuos para estudar suas propriedades. A simetria rotacional foi quebrada, apesar da hamiltoniana permanecer simétrica. Para restaurar esta simetria é necessário aquecer o ferromagneto a uma alta temperatura, na qual os átomos estariam novamente alinhados aleatoriamente. Também este exemplo se encaixa no caso geral descrito no primeiro exemplo, sendo a temperatura do sistema o parâmetro relevante.

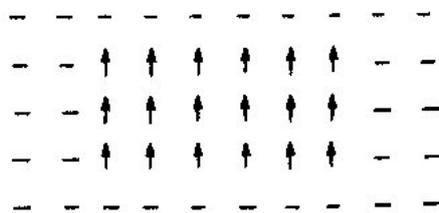


Figura 3.2: O estado fundamental de um ferromagneto (retirado de (42)).

Para descrever tais situações pode-se, ao invés de explicitar os termos de quebra de simetria na hamiltoniana do sistema, quebrar a simetria de

forma a manter-se a simetria das equações originais. Um mecanismo utilizado para isto é a quebra espontânea de simetria, na qual a hamiltoniana (ou a lagrangeana) é invariante sob alguma simetria, mas a simetria é quebrada porque o estado fundamental (ou vácuo) não é invariante. Os dois exemplos anteriores ilustram também a quebra espontânea de simetria. Em ambos os casos, o sistema possui simetria (rotacional), mas o seu estado fundamental não é invariante sobre esta simetria, e ele muda-se em um dos estados fundamentais degenerados.

Além disto, a quebra espontânea de simetria pode também estar associada com a criação de campos vetoriais massivos, quando a simetria quebrada é contínua. Na teoria da supercondutividade, por exemplo, a quebra espontânea de simetria ocorre a temperaturas extremamente baixas, dando origem ao efeito Meissner, no qual linhas de fluxo magnético são expulsas do interior de um supercondutor. Entretanto, o campo magnético penetra fracamente no meio, e assim há um campo eletromagnético de alcance finito, que corresponde a um “fóton massivo.”

Para ilustrar a quebra espontânea de simetria, vamos tratar a quebra de simetria de paridade ( $\phi \rightarrow -\phi$ ) num campo escalar com uma interação  $\phi^4$ . É um modelo  $\lambda\phi^4$  com a possibilidade do termo de massa possuir o sinal errado. Seja a sua densidade lagrangeana:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\partial_\mu\phi\partial^\mu\phi - \frac{1}{2}m^2\phi^2 - \frac{\lambda}{4!}\phi^4 = T - V \quad (3.2)$$

Se o termo de massa ( $m^2$ ) for negativo, quanticamente, isto pode significar que escolhemos o vácuo errado. Na figura 3.3, há dois potenciais: um com  $m^2$  positivo, que possui um único vácuo e outro com  $m^2$  negativo, que apresenta vácuo duplamente degenerado e quebra espontânea de simetria.

Para o segundo potencial, uma partícula preferiria não ocupar o vácuo normal ( $\phi = 0$ ). Ela preferiria ocupar uma posição de energia mais baixa, no fundo dos poços. Neste caso, temos um novo mínimo:

$$\phi_0 = v = \pm\sqrt{-6m^2/\lambda} \quad (3.3)$$

Espera-se, normalmente, que o vácuo do potencial tenha valor nulo. No

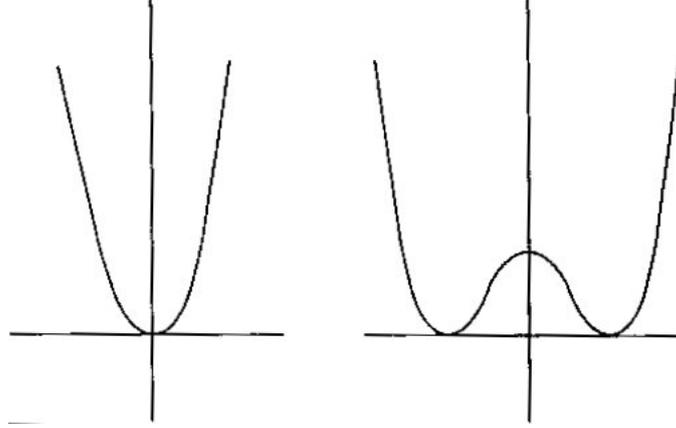


Figura 3.3: O primeiro gráfico corresponde ao potencial com termo de massa positivo ( $m^2 > 0$ ) e vácuo não degenerado, enquanto o segundo, para ( $m^2 < 0$ ) apresenta quebra espontânea de simetria e vácuo duplamente degenerado (retirado de (24)).

entanto, não é o que ocorre neste segundo caso, no qual

$$\langle 0|\phi|0\rangle = v \quad (3.4)$$

Para corrigir este problema, podemos fazer um deslocamento do potencial e da lagrangeana, definindo um novo campo  $\tilde{\phi}$  como:

$$\tilde{\phi} = \phi - v \quad (3.5)$$

Em termos deste novo campo, a simetria de paridade ( $\phi \rightarrow -\phi$ ) foi quebrada e temos um vácuo nulo:

$$\langle 0|\tilde{\phi}|0\rangle = 0 \quad (3.6)$$

e a lagrangeana (3.2) pode ser escrita como:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}\partial_\mu\tilde{\phi}\partial^\mu\tilde{\phi} + m^2\tilde{\phi}^2 - \frac{\lambda v}{6}\tilde{\phi}^3 - \frac{\lambda}{4!}\tilde{\phi}^4 \quad (3.7)$$

A simetria original sofreu uma quebra espontânea de simetria, uma vez que o campo foi deslocado e há um novo vácuo.

Tomando um exemplo um pouco mais complexo, descreveremos agora a quebra espontânea de simetria numa teoria escalar  $O(N)$  global, onde o campo  $\phi^i$  se transforma como um vetor- $N$ . A lagrangeana do sistema é dada por:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} \partial_\mu \phi^i \partial^\mu \phi^i - \frac{1}{2} m^2 \phi^i \phi^i - \frac{\lambda}{4!} (\phi^i \phi^i)^2 \quad (3.8)$$

Da mesma forma que no exemplo anterior, se o termo de massa for negativo ( $m^2 < 0$ ), haverá um novo vácuo dado por:

$$\phi^i \phi^i = v^2 = -6m^2/\lambda \quad (3.9)$$

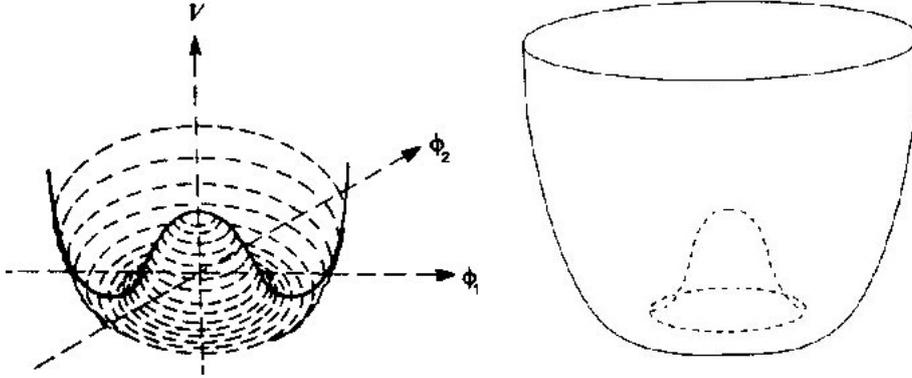


Figura 3.4: O potencial  $V$  que possui um mínimo em  $\phi^i \phi^i = v^2$ , que corresponde a um anel de soluções, representado aqui em  $\phi^1 \phi^2$  (retirado de (24) e de (42)).

Diferentemente do anterior, este potencial tem infinitos mínimos (vácuos). Na verdade, o que há é um anel degenerado de soluções no fundo do poço de potencial (figura 3.4).

Qualquer solução de (3.9) gera um novo vácuo. Podemos escolher uma direção específica no espaço, quebrando a degenerescência. Para tanto, vamos escrever o vácuo como:

$$\langle \phi \rangle_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ v \end{pmatrix} = (v_i) \quad (3.10)$$

onde  $v_i = 0$  se  $i = 1, \dots, N - 1$  e  $v_N = v$ .

Este novo vácuo ainda é invariante sob o subgrupo  $O(N - 1)$ , que deixa o último elemento  $v_N = v$  invariante. A simetria do grupo  $O(N)$  foi quebrada para  $O(N - 1)$  com esta escolha de vácuo.

## 3.2 O Modelo Gross-Neveu

Takayama, Lin-liu e Maki (53), e Campbell e Bishop (4), propuseram que, no limite contínuo e na aproximação que despreza as vibrações da rede, a transição isolante-metal no poliacetileno pode ser descrita pelo modelo de Gross-Neveu (MGN) (20) com  $N=2$ .

O MGN é um modelo de teoria de campos relativística bidimensional (1+1 dimensões) renormalizável, com interações fermiônicas quárticas. Este modelo exibe ainda liberdade assintótica, quebra dinâmica de simetria e transmutação dimensional.

O MGN admite uma expansão  $1/N$  e descreve  $N$  férmions interagentes sem massa em apenas uma dimensão espacial (e outra temporal). Desta forma ele é adequado para descrever o poliacetileno, por este se tratar de um sistema quase unidimensional.

As variáveis dinâmicas desta teoria são um conjunto de campos de Dirac,  $\Psi^a, a = 1, 2, \dots, N$ . Em duas dimensões, campos de Dirac possuem apenas duas componentes e as matrizes de Dirac são matrizes  $2 \times 2$ . Na base para os espinores que utilizaremos, as matrizes gama em duas dimensões são dadas pelas matrizes de Pauli:

$$\gamma_0 = \sigma_1, \gamma_1 = i\sigma_2 \text{ e } \gamma_5 = -\sigma_3.$$

Conforme demonstrado no Apêndice B, a lagrangeana do MGN possui a simetria quiral discreta:

$$\Psi \rightarrow \gamma_5 \Psi \text{ e } \bar{\Psi} \rightarrow -\bar{\Psi} \gamma_5.$$

Essa simetria é espontaneamente quebrada a temperatura e potenciais químicos nulos. Investigaremos sua restauração, que ocorre após uma transição de fase de primeira ordem, em função do potencial químico introduzido na teoria. Esta restauração foi associada, por Chodos e Minakata (9), à transição de primeira ordem, que o poliacetileno sofre, entre as fases solitônica e metálica a uma concentração de  $y = 0,06$  dopantes por átomo de carbono (34) e (6).

O MGN pode ser descrito pela seguinte densidade lagrangeana:

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi} i \gamma^\mu \partial_\mu \Psi + \frac{g_0}{2N} (\bar{\Psi} \Psi)^2. \quad (3.11)$$

onde  $\Psi$  representa um campo fermiônico, que para o modelo do poliacetileno irá descrever os elétrons que estão livres para se propagar ao longo da cadeia polimérica e  $g_0$  é uma constante de acoplamento.

O termo de interação na equação (3.11) pode também ser considerado na aproximação que considera  $N$  campos espinoriais interagentes,

$$\mathcal{L}_I = \frac{g_0}{2N} (\bar{\Psi} \Psi)^2. \quad (3.12)$$

onde  $\bar{\Psi} \Psi = \bar{\Psi}_a \Psi_a = \sum_{a=1}^N \bar{\Psi}_a \Psi_a$  com  $a = 1, 2, \dots, N$ . Quando  $N \rightarrow \infty$  (chamado na literatura de “Large N approximation,” ou aproximação para valores grandes de  $N$ ), o fator  $\frac{1}{N}$  em (3.12) pode ser usado como parâmetro perturbativo da seguinte maneira: define-se  $\lambda = g_0 N$ , e então toma-se o limite  $N \rightarrow \infty$  mantendo-se o parâmetro  $\lambda$  fixo.

Utilizando a transformação de Hubbard-Stratonovich, conforme está demonstrado no Apêndice A, podemos escrever a lagrangeana escrita na eq. (3.11) como:

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi} i \gamma^\mu \partial_\mu \Psi - \sqrt{\frac{g_0}{N}} \sigma' \bar{\Psi} \Psi - \frac{\sigma'^2}{2}. \quad (3.13)$$

A transformação acima consiste na introdução do campo auxiliar bosônico ( $\sigma'$ ) no funcional gerador, que irá representar a distorção ou os graus de

liberdade da rede. O campo  $\sigma'$  satisfaz a equação clássica de movimento  $\sigma' = g_0 \bar{\Psi} \Psi$  e, sob simetria quiral, transforma-se como  $\sigma' \rightarrow -\sigma'$ . Como na lagrangeana (3.13) não há termo cinético para  $\sigma$ , ela descreve o limite estático, onde os fônons foram eliminados.

Redefinindo o campo escalar da forma  $\sqrt{\frac{g_0}{N}} \sigma' \equiv \sigma$  em (3.11), reescrevemos a lagrangeana do MGN como:

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi} i \gamma^\mu \partial_\mu \Psi + \sigma \bar{\Psi} \Psi - \frac{N}{2g_0} \sigma^2, \quad (3.14)$$

ou como:

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi} (i \gamma^\mu \partial_\mu - \sigma) \Psi - \frac{N}{2g_0} \sigma^2. \quad (3.15)$$

Sendo  $\partial^\mu = \partial/\partial t + \vec{\nabla}$ ,  $\gamma^\mu = \gamma^0 + \vec{\gamma}$  e  $\bar{\Psi} \equiv \Psi^\dagger \gamma^0$ , esta lagrangeana se torna:

$$\mathcal{L} = \Psi^\dagger \gamma^0 \left( i \gamma^0 \frac{\partial}{\partial t} + i \vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla} - \sigma \right) \Psi - \frac{N}{2g_0} \sigma^2. \quad (3.16)$$

Como, neste caso, para o MGN,  $N=2$ , o termo cinético da lagrangeana é escrito como:

$$\gamma^\mu \partial_\mu = \gamma^0 \partial_0 - \gamma^1 \partial_1. \quad (3.17)$$

Logo, sendo  $\gamma^0 \gamma^0 = 1$  e  $\gamma^0 \gamma^1 = -\gamma^5$ , a lagrangeana (3.16) pode ser escrita como:

$$\mathcal{L} = \Psi^\dagger (i \partial_0 - i \gamma^5 \partial_1 - \gamma^0 \sigma) \Psi - \frac{N}{2g_0} \sigma^2. \quad (3.18)$$

Para estudar as propriedades termodinâmicas do sistema, a função de partição ( $Z$ ) é a mais importante função. A partir dela podem ser obtidas várias propriedades termodinâmicas do sistema, como a pressão, o número de partículas, a entropia e a energia (25). No presente trabalho, a função de partição será utilizada para obter o potencial efetivo, necessário para avaliarmos a quebra espontânea de simetria e sua posterior restauração.

O potencial efetivo será obtido a partir da seguinte relação <sup>1</sup>:

$$V_{eff} = \Omega = -P = -\frac{k_B T}{V} \ln Z, \quad (3.19)$$

sendo  $P$  a pressão,  $T$  a temperatura absoluta,  $V$  o volume e  $k_B$  a constante de Boltzman, que doravante em nossos cálculos será feita igual a identidade ( $k_B = 1$ ).

Usando o formalismo do tempo imaginário (25), a função de partição pode ser obtida como uma integral de caminho e sua expressão em duas dimensões, é:

$$Z = \int id\Psi^\dagger d\Psi \exp \left[ \int_0^\beta d\tau \int dx (\mathcal{L} + \mu \gamma^0 \Psi^\dagger \Psi) \right], \quad (3.20)$$

sendo  $\tau = it$  o tempo imaginário e  $\beta = 1/T$ . O símbolo  $\mu$  representa o potencial químico, que irá descrever uma carga de fundo, que pode ser associada com a dopagem experimental do poliacetileno. Os campos  $\Psi(\tau, x)$  e  $\Psi^\dagger(\tau, x)$  são anti-periódicos, com período  $\beta$ , ou seja  $\Psi(\beta, x) = -\Psi(0, x)$ .

Substituindo (3.16) em (3.20), temos:

$$\begin{aligned} Z[\sigma] = & \int id\Psi^\dagger d\Psi \exp \left\{ \int_0^\beta d\tau \int dx \left[ \bar{\Psi} \left( -\gamma^0 \frac{\partial}{\partial \tau} + i\vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla} - \sigma + \mu \gamma^0 \right) \Psi \right] \right\} \times \\ & \times \exp \left\{ - \int_0^\beta d\tau \int dx \left( \frac{N}{2g_0} \sigma^2 \right) \right\}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

É mais conveniente aqui efetuar os nossos cálculos no espaço dos momentos. Para a mudança do espaço das configurações  $(\vec{x}, \tau)$  para o espaço dos momentos  $(\vec{p}, \omega_n)$ , usamos a seguinte identidade (25):

$$\Psi_\alpha(\vec{x}, \tau) = V^{-1/2} \sum_n \sum_{\vec{p}} e^{i(\vec{p} \cdot \vec{x} + \omega_n \tau)} \tilde{\Psi}_{\alpha;n}(\vec{p}), \quad (3.22)$$

No espaço dos momentos, a equação (3.21) pode ser escrita como:

$$Z[\sigma] = e^{\beta V \left( -\frac{N}{2g_0} \sigma^2 \right)} \int [id\Psi^\dagger][d\Psi] e^S. \quad (3.23)$$

---

<sup>1</sup>o potencial efetivo se torna igual ao potencial termodinâmico ( $\Omega$ ) do sistema apenas no seu ponto mínimo.

Sendo  $S$  a ação, dada por:

$$S = \sum_n \sum_p i\tilde{\Psi}_{\alpha;n}^\dagger(\vec{p}) D_{\alpha\rho} \tilde{\Psi}_{\rho;n}(\vec{p}), \quad (3.24)$$

onde

$$D = -i\beta[(-i\omega_n + \mu) - \gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \vec{p} - \sigma\gamma^0] \quad (3.25)$$

e  $\omega_n = (2n + 1)\pi T$  são as frequências de Matsubara.

Para resolver a integração dos férmions em (3.23), usamos a identidade:

$$\int d\Psi^\dagger d\Psi e^{\Psi^\dagger D \Psi} = \det D. \quad (3.26)$$

Como são  $N$  espécies de férmions, a integração anterior deve ser feita  $N$  vezes e o resultado para a função de partição será:

$$Z[\sigma] = e^{\beta V \left(-\frac{N}{2g_0} \sigma^2\right)} (\det D)^N. \quad (3.27)$$

Para obtermos o potencial efetivo a partir de (3.19), precisamos do resultado de:

$$\ln Z[\sigma] = \beta V \left(-\frac{N}{2g_0} \sigma^2\right) + N \ln(\det D) = Z_0 + N \ln Z'. \quad (3.28)$$

Utilizando outra identidade conhecida, temos que:

$$\ln Z' = \ln(\det D) = \text{Tr}(\ln D). \quad (3.29)$$

Definimos uma nova variável auxiliar  $\tilde{m}$ :

$$\tilde{m} = \sigma\beta. \quad (3.30)$$

Derivando  $\ln Z'$  (3.29) em relação a  $\tilde{m}$ , temos:

$$\frac{\partial(\ln Z')}{\partial \tilde{m}} = \frac{\partial}{\partial \tilde{m}} \text{Tr}(\ln D) = \text{Tr} \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \tilde{m}}. \quad (3.31)$$

Usando (3.25), teremos:

$$\frac{\partial(\ln Z')}{\partial \tilde{m}} = Tr \frac{1}{D} i\gamma^0 = Tr \left\{ \frac{\gamma^0}{-\beta[(-i\omega_n + \mu) - (\gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \vec{p} + \sigma\gamma^0)]} \right\}, \quad (3.32)$$

que pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial(\ln Z')}{\partial \tilde{m}} = Tr \left\{ \frac{\gamma^0 [(-i\omega_n + \mu) + (\gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \vec{p} + \sigma\gamma^0)]}{-\beta[(-i\omega_n + \mu)^2 - (\gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \vec{p} + \sigma\gamma^0)^2]} \right\}. \quad (3.33)$$

Aplicando a operação do traço sobre as matrizes de Dirac, temos que  $Tr\gamma^\mu = 0$  e  $Tr\gamma^0\gamma_0 = 2$ . Desta forma, (3.33) se torna:

$$\frac{\partial(\ln Z')}{\partial \tilde{m}} = tr \left\{ \frac{2\sigma}{\beta[(i\mu + \omega_n)^2 + \omega^2]} \right\}, \quad (3.34)$$

com  $\omega^2 = (p^2 + \sigma^2)$ .

Observamos que:

$$tr \frac{\partial}{\partial \tilde{m}} \ln \left\{ \beta^2 [(i\mu + \omega_n)^2 + \omega^2] \right\} = tr \left\{ \frac{2\sigma}{\beta [(i\mu + \omega_n)^2 + \omega^2]} \right\}. \quad (3.35)$$

Comparando (3.35) com (3.34) concluímos que:

$$\ln Z' = tr \left\{ \ln \left\{ \beta^2 [(i\mu + \omega_n)^2 + \omega^2] \right\} \right\}. \quad (3.36)$$

A operação traço pode ser determinada por meio de um somatório. Portanto,

$$\ln Z' = \sum_n \sum_p \ln \left\{ \beta^2 [(i\mu + \omega_n)^2 + \omega^2] \right\}. \quad (3.37)$$

Uma vez que estamos somando frequências positivas e negativas e como  $\omega_n = (2n + 1)\pi T$ , ao expandirmos o somatório  $\sum_n \ln[(i\mu + \omega_n)^2 + \omega^2]$ , para valores positivos e negativos de  $n$  verificamos que:

$$\sum_n \ln[(i\mu + \omega_n)^2 + \omega^2] = \sum_n \ln[(i\mu - \omega_n)^2 + \omega^2]. \quad (3.38)$$

Desta forma, podemos reescrever a equação (3.37) como:

$$\ln Z' = \frac{1}{2} \sum_n \sum_p \{ \ln \{ \beta^2 [(i\mu + \omega_n)^2 + \omega^2] \} + \ln \{ \beta^2 [(i\mu - \omega_n)^2 + \omega^2] \} \}. \quad (3.39)$$

Usando a propriedade da soma de dois de logaritmos, temos:

$$\ln Z' = \frac{1}{2} \sum_n \sum_p \ln \{ \beta^4 [(\mu^2 + \omega_n^2)^2 + 2\omega^2(\omega^2 - \mu^2) + \omega^4] \}. \quad (3.40)$$

Somando e subtraindo o termo  $2\omega\mu\omega_n^2$ , podemos fatorar a expressão anterior como:

$$\ln Z' = \frac{1}{2} \sum_n \sum_p \ln \{ \beta^4 [\omega_n^2(\omega + \mu)^2 + \omega_n^2(\omega - \mu)^2 + (\mu^2 - \omega^2)^2 + \omega_n^4] \}, \quad (3.41)$$

que pode ser escrita como:

$$\ln Z' = \frac{1}{2} \sum_n \sum_p \ln \{ \beta^4 [\omega_n^2 + (\omega + \mu)^2][\omega_n^2 + (\omega - \mu)^2] \}. \quad (3.42)$$

O logaritmo do produto pode ser escrito como uma soma de dois logaritmos e o somatório em  $p$  como uma integral, originando:

$$\ln Z' = \frac{V}{2} \sum_n \int \frac{dp}{2\pi} \ln [\beta^2 [(\omega + \mu)^2 + \omega_n^2]] + \ln [\beta^2 [(\omega - \mu)^2 + \omega_n^2]]. \quad (3.43)$$

Para a soma nas frequências de Matsubara, usamos a identidade (25):

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \ln \left( \frac{\omega_n^2 + (E^\pm)^2}{T^2} \right) = \beta E^\pm + 2 \ln (1 + e^{-\beta E^\pm}), \quad (3.44)$$

sendo  $E^\pm = E_p \pm \mu$ , sendo  $E_p = \omega = \sqrt{p^2 + \sigma^2}$  e  $\beta = T^{-1}$ , o que nos leva a:

$$\ln Z' = \frac{V}{2} \int \frac{dp}{2\pi} \left[ \beta E^+ + 2 \ln (1 + e^{-\beta E^+}) + \beta E^- + 2 \ln (1 + e^{-\beta E^-}) \right]. \quad (3.45)$$

A equação acima pode ser reescrita como:

$$\ln Z' = V \int \frac{dp}{2\pi} \left[ \beta E_p + \ln \left( 1 + e^{-\beta E^+} \right) + \ln \left( 1 + e^{-\beta E^-} \right) \right]. \quad (3.46)$$

Levando este resultado a (3.19), obtemos o potencial efetivo como:

$$V_{eff} = \frac{N}{2g_0} \sigma^2 - N \int \frac{dp}{2\pi} \left[ E_p + T \ln \left( 1 + e^{-\frac{E_p + \mu}{T}} \right) + T \ln \left( 1 + e^{-\frac{E_p - \mu}{T}} \right) \right]. \quad (3.47)$$

A integração na equação (3.47) possui como limites de integração  $-\infty$  e  $+\infty$ , mas por se tratar de uma função par, podemos integrar de 0 a  $+\infty$ , multiplicando o resultado pelo fator 2. Podemos então reescrever esta equação como:

$$V_{eff} = \frac{N}{2g_0} \sigma^2 - N \int_0^{+\infty} \frac{dp}{\pi} \left[ E_p + T \ln \left( 1 + e^{-\frac{E_p + \mu}{T}} \right) + T \ln \left( 1 + e^{-\frac{E_p - \mu}{T}} \right) \right]. \quad (3.48)$$

### 3.2.1 1º caso: $T = \mu = 0$

Fisicamente,  $\mu = 0$  significa que o número de férmions e anti-férmions é o mesmo. No limite  $T \rightarrow 0$  e para  $\mu = 0$ , os termos com  $e^{-\frac{E_p}{T}} \rightarrow 0$  e a expressão (3.48) se reduz a:

$$V_{eff} = \frac{N}{2g_0} \sigma^2 - N \int_0^{\Lambda} \frac{dp}{\pi} E_p = \frac{N}{2g_0} \sigma^2 - N \int_0^{\Lambda} \frac{dp}{\pi} \sqrt{p^2 + \sigma^2}, \quad (3.49)$$

onde substituímos o limite de integração  $+\infty$  por uma constante  $\Lambda$ , sendo que  $\Lambda \rightarrow +\infty$ .

A integração indefinida pode ser obtida de uma tabela de integrais:

$$\int \sqrt{u^2 + a^2} du = \frac{u}{2} \sqrt{u^2 + a^2} + \frac{a^2}{2} \ln(u + \sqrt{u^2 + a^2}) + \text{constante}. \quad (3.50)$$

Usando o resultado acima, após a integração obtemos:

$$V_{eff} = \frac{N}{2g_0} \sigma^2 - \frac{N}{2\pi} \left[ p \sqrt{p^2 + \sigma^2} + \sigma^2 \ln(p + \sqrt{p^2 + \sigma^2}) \right]_0^{\Lambda}. \quad (3.51)$$

Quando tomarmos o limite  $\Lambda \rightarrow +\infty$ , teremos uma divergência quadrática e outra divergência logarítmica. Para eliminarmos a divergência quadrática, inserimos um termo constante, a momento fixo na expressão (3.49), que se torna:

$$V_{eff} = \frac{N}{2g_0}\sigma^2 - N \int_0^\Lambda \frac{dp}{\pi} (E_p - p) = \frac{N}{2g_0}\sigma^2 - N \int_0^\Lambda \frac{dp}{\pi} \left( \sqrt{p^2 + \sigma^2} - p \right). \quad (3.52)$$

Integrando, com o auxílio de (3.50), teremos:

$$V_{eff} = \frac{N}{2g_0}\sigma^2 - \frac{N}{2\pi} \left[ p\sqrt{p^2 + \sigma^2} + \sigma^2 \ln(p + \sqrt{p^2 + \sigma^2}) - p^2 \right]_0^\Lambda. \quad (3.53)$$

Substituindo os limites de integração, temos:

$$V_{eff} = \frac{N}{2g_0}\sigma^2 - \frac{N}{2\pi} \left[ \Lambda\sqrt{\Lambda^2 + \sigma^2} + \sigma^2 \ln(\Lambda + \sqrt{\Lambda^2 + \sigma^2}) - \Lambda^2 - \sigma^2 \ln\sigma \right]. \quad (3.54)$$

No limite  $\Lambda \rightarrow +\infty$ ,  $\sqrt{\Lambda^2 + \sigma^2} \approx \Lambda$ . Logo, o potencial pode ser escrito como:

$$V_{eff} = \frac{N}{2g_0}\sigma^2 - \frac{N}{2\pi} \left[ \sigma^2 \ln(2\Lambda) - \sigma^2 \ln\sigma \right], \quad (3.55)$$

ou como:

$$V_{eff} = \frac{N}{2g_0}\sigma^2 - \frac{N\sigma^2}{2\pi} \ln\left(\frac{2\Lambda}{\sigma}\right). \quad (3.56)$$

Como  $\Lambda \rightarrow +\infty$ , temos uma divergência logarítmica, sendo necessária a renormalização do potencial. Para tanto seguiremos o procedimento adotado em (9), tomando:

$$\left. \frac{d^2 V_{eff}}{d\sigma^2} \right|_{\sigma=m_F} = \frac{N}{g}. \quad (3.57)$$

A partir da expressão (3.55) do potencial, obtemos:

$$\frac{dV_{eff}}{d\sigma} = \frac{N\sigma}{g_0} - \frac{N\sigma}{\pi} \ln\left(\frac{2\Lambda}{\sigma}\right) + \frac{N\sigma}{2\pi}. \quad (3.58)$$

E desta última expressão, temos que:

$$\frac{d^2 V_{eff}}{d\sigma^2} = \frac{N}{g_0} - \frac{N}{\pi} \ln\left(\frac{2\Lambda}{\sigma}\right) + \frac{3N}{2\pi}. \quad (3.59)$$

Satisfazendo a condição de (3.57), temos que:

$$\frac{N}{g_0} + \frac{N}{\pi} \ln \left( \frac{m_F}{2\Lambda} \right) + \frac{3N}{2\pi} = \frac{N}{g}. \quad (3.60)$$

De onde tiramos que:

$$\frac{N}{g_0} = \frac{N}{\pi} \ln \left( \frac{2\Lambda}{m_F} \right) - \frac{3N}{2\pi} + \frac{N}{g}. \quad (3.61)$$

Substituindo esta expressão em (3.55), obtemos a expressão para o potencial efetivo renormalizado a  $T = 0$  e  $\mu = 0$ :

$$V_{eff} = N\sigma^2 \left( \frac{1}{2g} - \frac{3}{4\pi} \right) + \frac{N\sigma^2}{2\pi} \ln \left( \frac{\sigma}{m_F} \right). \quad (3.62)$$

Duas propriedades mencionadas para o MGN se manifestaram nesta seqüência. A primeira é que a teoria é renormalizável, uma vez que o resultado obtido em (3.62) é independente do “cutoff” ( $\Lambda$ ). A segunda é a liberdade assintótica, que pode ser percebida na equação (3.60), se mantivermos  $g$  e  $m_F$  fixos e tomarmos o limite no qual  $\Lambda \rightarrow +\infty$ ,  $g_0$  tende a zero.

Para obter os pontos extremos do potencial efetivo, devemos calcular:

$$\left. \frac{\partial V_{eff}(\sigma, T=0, \mu=0)}{\partial \sigma} \right|_{\sigma=\sigma_c} = 0. \quad (3.63)$$

A partir do potencial em (3.62), obtemos:

$$N\sigma_c \left( \frac{1}{g} - \frac{1}{\pi} \right) + \frac{\sigma_c}{\pi} \ln \left( \frac{\sigma_c}{m_F} \right) = 0. \quad (3.64)$$

A equação acima possui duas soluções:  $\sigma_c = 0$  e

$$\sigma_c = m_F e^{-\left(\frac{\pi}{g}-1\right)} = m_F(0), \quad (3.65)$$

onde  $\sigma_c$  estabelece a massa fermiônica ( $m_F(0)$ ), gerada dinamicamente, no limite para  $N$  grande (large- $N$  limit) a  $T = \mu = 0$ . É importante ressaltar que  $\sigma_c = \bar{\sigma}_c$  é um ponto mínimo do potencial efetivo e só coincide com  $m_F(0)$  em cálculos de campo médio (large- $N$  limit).

Para  $\sigma = m_F(0)$ , o potencial tem o seguinte valor:

$$V_{eff}(m_F(0)) = -\frac{N}{4\pi}m_F^2(0). \quad (3.66)$$

Temos que  $V_{eff}(0) = 0$ . Da equação (3.66) podemos observar que  $V_{eff}(m_F(0)) < V_{eff}(0)$  ou, em outras palavras, o modelo sofreu quebra espontânea de simetria quiral discreta, como consequência dos férmions terem adquirido massa ( $m_F(0)$ ). Fisicamente, esta massa está relacionada com o surgimento do *gap* no espectro eletrônico do poliacetileno.

### 3.2.2 2º caso: $T = 0$ e $\mu \neq 0$

Para obtermos a expressão para o potencial efetivo a  $\mu > 0$ , precisamos do resultado completo da integral (3.47). O termo  $e^{-\frac{E_p+\mu}{T}} \rightarrow 0$ , e assim temos:

$$V_{eff} = \frac{N}{2g_0}\sigma^2 - N \int_0^{+\infty} \frac{dp}{\pi} E_p - N \int_0^{+\infty} \frac{dp}{\pi} T \ln \left( 1 + e^{-\frac{E_p-\mu}{T}} \right). \quad (3.67)$$

Como  $E_p = \omega = \sqrt{p^2 + \sigma^2}$  representa a energia relativística dos férmions, no nível de Fermi  $p = p_F$ ,  $E_p - \mu = 0$ . Para  $p < p_F$ ,  $E_p - \mu < 0$  e no limite  $T \rightarrow 0$ ,  $e^{-\frac{E_p-\mu}{T}} \rightarrow +\infty$  e  $1 + e^{-\frac{E_p-\mu}{T}} \rightarrow e^{-\frac{E_p-\mu}{T}}$ . Para  $p > p_F$ ,  $E_p - \mu > 0$  e no limite  $T \rightarrow 0$ ,  $e^{-\frac{E_p-\mu}{T}} \rightarrow 0$ . Portanto, o resultado da segunda integral se anula para  $p > p_F$  e por isso seu limite superior de integração será  $p_F$ . Para  $T \rightarrow 0$ , a expressão do potencial efetivo se torna:

$$V_{eff} = \frac{N}{2g_0}\sigma^2 - N \int_0^{p_F} \frac{dp}{\pi} E_p - N \int_0^{p_F} \frac{dp}{\pi} (\mu - E_p). \quad (3.68)$$

O resultado da primeira integração é conhecido, pois a integral é idêntica à da equação (3.49), que resulta em (3.62). A segunda integral em (3.68) também pode ser resolvida de forma análoga à anterior, com o auxílio da identidade (3.50), fornecendo o resultado:

$$\int_0^{p_F} \frac{dp}{\pi} (\mu - E_p) = \frac{\mu}{\pi} p_F - \frac{1}{2\pi} \left[ p\sqrt{p^2 + \sigma^2} + \sigma^2 \ln(p + \sqrt{p^2 + \sigma^2}) \right] \Big|_0^{p_F}. \quad (3.69)$$

Substituindo os limites de integração, teremos:

$$\int_0^{p_F} \frac{dp}{\pi} (\mu - E_p) = \frac{\mu}{\pi} p_F - \frac{1}{2\pi} \left[ p_F \sqrt{p_F^2 + \sigma^2} + \sigma^2 \ln \left( \frac{p_F + \sqrt{p_F^2 + \sigma^2}}{\sigma} \right) \right]. \quad (3.70)$$

Sendo  $p_F$  o momento de Fermi, podemos usar  $p_F = \sqrt{\mu^2 - \sigma^2}$  ou  $\mu = \sqrt{p_F^2 + \sigma^2}$  para obter:

$$\int_0^{p_F} \frac{dp}{\pi} (\mu - E_p) = \frac{\mu}{2\pi} \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} - \frac{\sigma^2}{2\pi} \ln \left( \frac{\mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma^2}}{\sigma} \right). \quad (3.71)$$

Substituindo o resultado acima em (3.68) e utilizando ainda o resultado de (3.62), temos a seguinte expressão para o potencial efetivo a  $T = 0$  e  $\mu \neq 0$ :

$$V_{eff} = N\sigma^2 \left( \frac{1}{2g} - \frac{3}{4\pi} \right) + \frac{N\sigma^2}{2\pi} \ln \left( \frac{\sigma}{m_F} \right) + \frac{N}{2\pi} \Theta(\mu^2 - \sigma^2) \left[ \mu \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} - \sigma^2 \ln \left( \frac{\mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma^2}}{\sigma} \right) \right], \quad (3.72)$$

onde  $\Theta(x)$  é a função degrau definida como  $\Theta(x) = 0$  para  $x < 0$  e  $\Theta(x) = 1$  para  $x > 0$ .

Para  $\mu \leq \sigma$ , os pontos extremos do potencial efetivo são idênticos aos obtido em (3.65). Para  $\mu > \sigma$ , os pontos extremos podem ser encontrados a partir da equação (3.72), que nos leva a:

$$\frac{\partial V_{eff}}{\partial \sigma} \Big|_{\sigma=\sigma_c} = N\sigma_c \left( \frac{1}{g} - \frac{1}{\pi} \right) + \frac{N\sigma_c}{\pi} \ln \left( \frac{\mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma_c^2}}{m_F} \right) = 0. \quad (3.73)$$

De onde temos que  $\sigma_c = 0$  ou

$$\ln \left( \frac{\mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma_c^2}}{m_F} \right) = - \left( \frac{\pi}{g} - 1 \right). \quad (3.74)$$

Deste resultado, tiramos que:

$$m_F e^{-\left(\frac{\pi}{g}-1\right)} = \mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma_c^2}. \quad (3.75)$$

Comparando com (3.65), temos que:

$$m_F(0) = \mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma_c^2}. \quad (3.76)$$

De onde tiramos que:

$$\sigma_c = \sqrt{2m_F(0)\mu - m_F^2(0)}, \quad (3.77)$$

que é válido para  $m_F(0)/2 < \mu < m_F(0)$ . Para  $\mu < m_F(0)/2$ , o potencial efetivo irá ter um mínimo em  $\sigma_c = m_F(0)$  e um máximo em  $\sigma_c = 0$ .

Para  $m_F(0)/2 < \mu < m_F(0)$ , o potencial tem mínimos em  $\sigma_c = m_F(0)$  e  $\sigma_c = 0$  e um máximo em  $\sigma_c(\mu)$ . Há um valor de  $\mu$ , denominado potencial químico crítico ( $\mu_c$ ) em que o potencial efetivo satisfaz a condição dos dois mínimos idênticos:

$$V_{eff}(\sigma_c = m_F(0), T = 0, \mu_c) = V_{eff}(\sigma_c = 0, T = 0, \mu_c). \quad (3.78)$$

Da expressão do potencial efetivo (3.72), temos que:

$$V_{eff}(\sigma_c = 0, T = 0, \mu_c) = -\frac{N\mu^2}{2\pi}. \quad (3.79)$$

Para  $\sigma_c = m_F(0)$ , da expressão (3.77), temos que  $\mu = m_F(0)$ . Fazendo uso deste resultado em (3.72) e da transmutação dimensional com  $g = \pi$ , temos que:

$$V_{eff}(\sigma_c = m_F(0), T = 0, \mu_c) = -\frac{Nm_F^2(0)}{4\pi}. \quad (3.80)$$

A transmutação dimensional permite que façamos um ajuste na expressão do potencial efetivo de forma que, apesar da escolha arbitrária de  $m_F$  em (3.57), as expressões (3.80) e (3.66) coincidam e para que  $\sigma_c = m_F = m_F(0)$ . Assim, a transmutação dimensional permite que uma mudança em  $m_F$  possa sempre ser compensada por uma alteração apropriada no valor de  $g$ .

A transmutação dimensional é um aspecto importante de qualquer teoria de campos renormalizável que depende de apenas uma constante de acoplamento. A renormalização troca uma constante de acoplamento  $g_0$  por um par de constantes, que neste caso são:  $g$  (a constante de acoplamento renormalizada) e  $m_F$  (ponto de renormalização). Mas o par é redundante, pois a teoria só possui um parâmetro e o plano  $(g, m_F)$  é a união de curvas tais que,

qualquer dois pontos da mesma curva define a mesma teoria. Uma forma de parametrizar estas curvas é através de algum valor de  $m_F$  no qual elas passam através de algum valor fixo de  $g$ , como  $1/2$  ou  $\pi$ .

Igualando as expressões (3.79) e (3.80), temos a expressão para o potencial químico crítico:

$$\mu_c = \frac{m_F(0)}{\sqrt{2}} \quad (3.81)$$

Para valores de  $\mu < \mu_c$ ,  $\sigma_c = 0$  é um mínimo local, mas o verdadeiro mínimo, ou seja, o mínimo global situa-se em  $\sigma_c = m_F(0)$ , enquanto que para  $\mu > \mu_c$ ,  $\sigma_c = 0$  se torna o mínimo global, enquanto  $\sigma_c = m_F(0)$  é apenas um mínimo local. A mudança brusca dos mínimos indica uma transição de fase de primeira ordem em  $\mu = \mu_c$ , na qual o mínimo do parâmetro  $\sigma$  “salta” descontinuamente de seu valor assimétrico  $\sigma = m_F(0)$  para seu valor simétrico  $\sigma = 0$  e o sistema altera-se de uma fase na qual a simetria quiral é espontaneamente quebrada para outra na qual esta simetria é restaurada.

O gráfico da figura 3.5 mostra a transição de fase descrita acima.

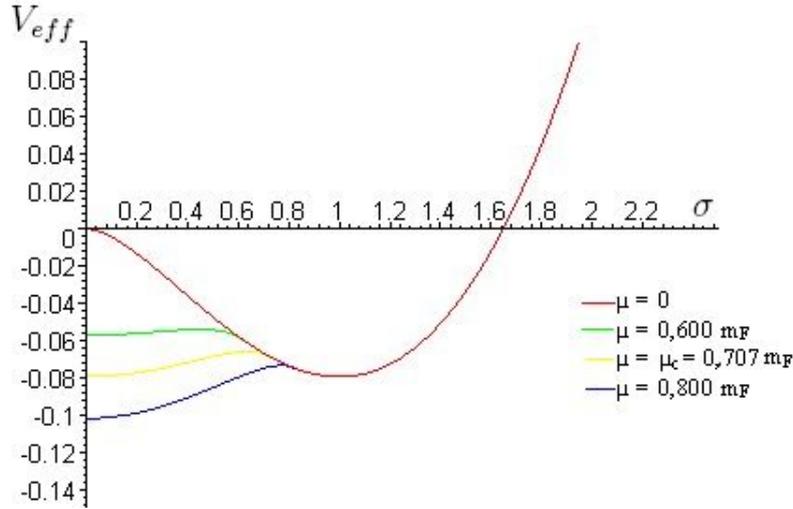


Figura 3.5: Gráfico que mostra a variação do potencial efetivo com o parâmetro  $\sigma$ , para vários valores de potencial químico ( $\mu$ ). As grandezas neste gráfico estão em unidades de  $m_F$ . A transição de fase ocorre para  $\mu = \mu_c = 0,707m_F$ , tendo sido feito  $g = \pi$ .

Para prosseguir a descrição do poliacetileno com o modelo Gross-Neveu, vamos associar o valor do potencial químico crítico com a concentração de

dopantes ( $y$ ), que é o número de dopantes por átomo de carbono. Assumindo que cada dopante cede (ou doa) um portador de carga, a concentração de dopantes se iguala a densidade eletrônica  $\rho$ . A densidade eletrônica é definida como:

$$\rho = -\frac{\partial V_{eff}}{\partial \mu} \quad (3.82)$$

Usando a expressão do potencial efetivo obtida em (3.72), obtivemos:

$$\rho = \frac{N}{2\pi} \Theta(\mu^2 - \sigma^2) \left[ \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} + \frac{\mu^2 - \sigma^2}{\sqrt{\mu^2 - \sigma^2}} - \frac{\sigma^2 \mu}{\sqrt{\mu^2 - \sigma^2}(\sqrt{\mu^2 - \sigma^2} + \mu)} \right] \quad (3.83)$$

Efetuando o mínimo múltiplo comum e agrupando termos semelhantes, chegamos a:

$$\rho = \frac{N}{\pi} \Theta(\mu^2 - \sigma^2) \left[ \frac{\mu^2 \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} + \mu^3 - \sigma^2 \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} - \mu \sigma^2}{\sqrt{\mu^2 - \sigma^2}(\mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma^2})} \right]. \quad (3.84)$$

Esta expressão pôde ser fatorada como:

$$\rho = \frac{N}{\pi} \Theta(\mu^2 - \sigma^2) \left[ \frac{(\mu^2 - \sigma^2) \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} + \mu(\mu^2 - \sigma^2)}{\sqrt{\mu^2 - \sigma^2}(\mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma^2})} \right], \quad (3.85)$$

e reduzida a:

$$\rho = \Theta(\mu^2 - \sigma^2) \frac{N}{\pi} \sqrt{\mu^2 - \sigma^2}. \quad (3.86)$$

Desta expressão, percebemos que a densidade eletrônica é nula para  $\mu < \sigma$ , ou seja, abaixo do ponto onde ocorre a transição de fase. Isto ocorre porque, abaixo da transição de fase, há um gap que impede que os elétrons injetados pela dopagem passem à banda de condução. Desta forma, o aumento do potencial químico não resulta num aumento de portadores livres.

Na transição de fase, quando  $\sigma = \sigma_c = 0$  em seu ponto mínimo, a densidade eletrônica crítica é:

$$\rho_c = \frac{N}{\pi} \mu_c. \quad (3.87)$$

Na passagem do modelo TLM para o Gross-Neveu, foi utilizado um sistema de unidades no qual  $\hbar = v_F = 1$ . Porém para descrever um sistema

real como o poliacetileno e fazer a ligação entre a teoria de campos e a teoria da matéria condensada, foi necessário a restauração das constantes. Desta forma, refizemos nossos cálculos com a inclusão destas duas constantes. O desenvolvimento dos cálculos é muito similar ao que foi feito até aqui e será apresentado no apêndice D. Conforme a equação (D.58), a densidade eletrônica crítica na transição de fase semicondutor-metal para o poliacetileno é:

$$\rho_c = \frac{N}{\pi\hbar v_F} \mu_c. \quad (3.88)$$

A concentração de dopantes é definida como o número de impurezas ( $N_d$ ) pelo número de átomos de carbono ( $N_a$ ).

$$y = \frac{N_d}{N_a}. \quad (3.89)$$

Considerando que cada dopante fornece um elétron ao sistema, a concentração de dopantes pode ser determinada pela razão entre o número de elétrons adicionados pela dopagem e o número de átomos de carbono:

$$y = \frac{N_e}{N_a}. \quad (3.90)$$

Faremos agora uso da condição periódica de contorno, que nos permite transformar uma cadeia linear em um círculo fechado. Isto pode ser feito, pois, conforme Strafstrom e Chao (49), se a cadeia é suficientemente longa, seu espectro de energia não deve mudar se a cadeia for aberta ou fechada. Considerando uma cadeia fechada de comprimento  $l$  e contendo  $N_a$  átomos separados pelo espaçamento de rede ( $a$ ), o número de elétrons será:  $N_e = \rho l = \rho N_a a$ .

Logo, a concentração de dopantes será:

$$y = \rho_c a. \quad (3.91)$$

Usando o resultado obtido em (3.88), temos:

$$y = \frac{N}{\pi\hbar v_F} \mu_c a. \quad (3.92)$$

A concentração crítica de dopantes para a qual ocorre a transição de fase está relacionada com o potencial químico crítico obtido em (3.81). Desta forma podemos escrever:

$$y = \frac{N}{\pi \hbar v_F} \frac{m_F(0)}{\sqrt{2}} a. \quad (3.93)$$

Sendo  $m_F(0) = \sigma_c$  definido em (3.65) e o campo  $\sigma$  identificado com o parâmetro  $\Delta$  na passagem do modelo TLM para o modelo de Gross-Neveu, conforme visto no capítulo 2. Assim, com  $m_F(0) = \sigma_c = \Delta$ , temos:

$$y = \frac{N}{\sqrt{2}\pi \hbar v_F} \Delta a. \quad (3.94)$$

Usando a definição para o comprimento de correlação eletrônica,  $\xi_0 = \hbar v_F / \Delta$  conforme (27) e (21), podemos escrever a concentração de dopantes como:

$$y = \frac{N}{\sqrt{2}\pi \xi_0} a. \quad (3.95)$$

Ou, usando notação idêntica a de (11), temos que a largura do sóliton  $\xi = \xi_0 / a$  e podemos escrever a equação acima como:

$$y = \frac{N}{\sqrt{2}\pi \xi}. \quad (3.96)$$

Lembrando que N tem de ser tomado como sendo igual a 2 para que o modelo Gross-Neveu descreva o poliacetileno (53) e que, conforme (51)  $\xi = 7$ , temos que a concentração crítica de dopantes é:

$$y = 0,064. \quad (3.97)$$

Isto significa que, na transição de fase temos uma proporção de aproximadamente 6 átomos de dopante para 100 unidades de CH.

Desta forma, observamos que este resultado obtido, apesar das sucessivas aproximações feitas durante os cálculos, está em excelente concordância com os resultados experimentais obtidos em (34), (23) e (6), que serão apresentados no próximo capítulo.

---

Por causa da natureza universal da transição de fase, a existência de uma fase metálica, num regime de alta dopagem, pode ser uma propriedade genérica de outros polímeros unidimensionais. Para a polianilina, isto foi mostrado em (44). Este polímero, após ser dopado com certo ácido sulfônico, apresenta altas condutividades (de  $1 \times 10^4$  a  $4 \times 10^4 \Omega^{-1} m^{-1}$ ) e um comportamento metálico, caracterizado pela suscetibilidade magnética de Pauli (independente da temperatura), acima de 50K.

---

# Resultados experimentais e investigações recentes

---

Conforme visto nos capítulos anteriores, há uma previsão teórica para a transição de fase no poliacetileno a uma concentração de dopantes de 6%. A literatura nos mostra que há vários resultados experimentais que confirmam esta teoria como os de F. Moraes e A. Heeger (6) e de Shirakawa, Heeger e Mac Diarmid, laureados com o prêmio Nobel (8). Neste capítulo serão apresentados e detalhados alguns experimentos realizados e seus resultados serão discutidos em consonância com as previsões teóricas.

## 4.1 Condutividade no poliacetileno dopado

Num artigo de 1977, Heeger, Shirakawa, Mac Diarmid e outros colaboradores apresentaram resultados experimentais do aumento em cerca de sete ordens de grandeza da condutividade do poliacetileno dopado com halogênios como cloro, bromo ou iodo e com pentafluoreto arsênico ( $AsF_5$ ) (8).

Nos experimentos realizados por eles, foram utilizados como amostras filmes de espessura entre 0,1 e 0,5 mm. Condutores de platina foram usados para os contatos elétricos com as amostras, que foram expostas a vapor do dopante *in vacuo*, isto é, isolado de outros gases como o ar, durante cerca de três a quatro horas. Durante o experimento, a resistência elétrica foi medida em certos intervalos. A composição da amostra foi determinada por análise laboratorial e/ou por medidas de peso da amostra. As medidas de transmissão de infravermelho foram obtidas com interferômetro do tipo de Michelson.

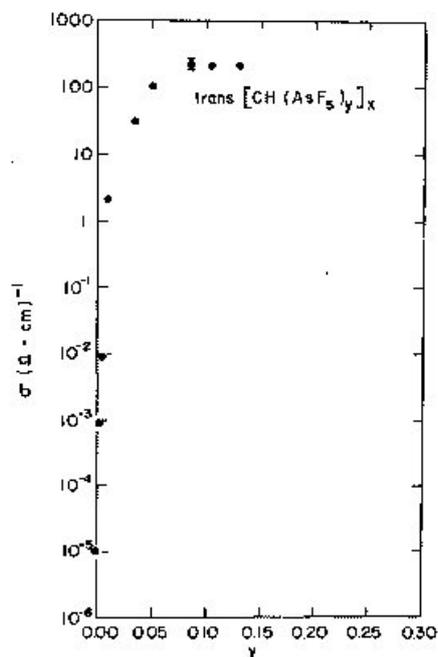


Figura 4.1: Condutividade elétrica do trans-CH como uma função da concentração do dopante ( $\text{AsF}_5$ ) (retirado de (8)).

A figura 4.1 apresenta os resultados obtidos para a condutividade do trans-poliacetileno em função da concentração do dopante ( $\text{AsF}_5$ ). Os pesquisadores observaram um brusco aumento na condutividade que parece saturar-se a  $200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Resultados similares foram encontrados com outros dopantes. Por exemplo, para dopagem com iodo foi obtido uma condutividade máxima de  $160 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  a 300K (8). Em todos os casos, o comportamento observado para a condutividade foi idêntico: um súbito aumento inicial, seguido de uma estabilização a pequenas concentrações do dopante.

A figura 4.2 apresenta os resultados obtidos em (8) para a transmissão de infravermelho (ir) a várias concentrações de dopantes. No caso da concentração de 6%, não foi observada transmissão de ir em todo o espectro abaixo de  $20 \text{ cm}^{-1}$ , o que demonstra um espectro de excitação contínuo, característico de comportamento metálico. Para a amostra dopada a 2%, não foi percebida transmissão acima de  $300 \text{ cm}^{-1}$ , mas ela aumenta para valores abaixo de  $300 \text{ cm}^{-1}$ , chegando a 60% para  $40 \text{ cm}^{-1}$ , o que demonstra, segundo (8), um gap de energia para baixas frequências. A transmissão a 0,9% de dopagem foi cerca de 90%, resultado semelhante ao obtido para a amostra

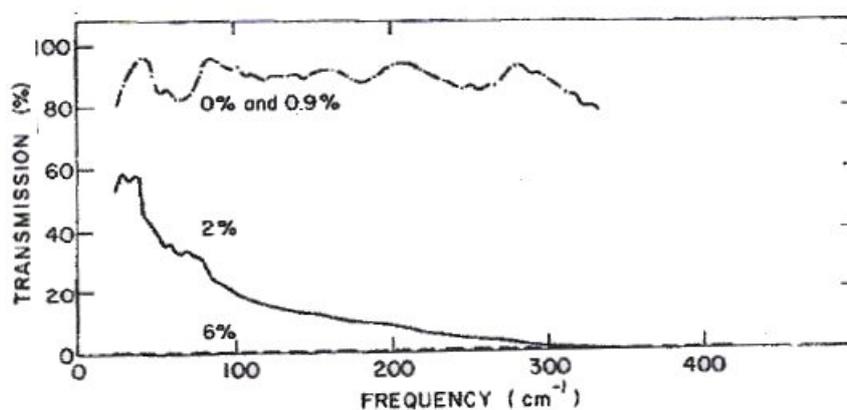


Figura 4.2: Transmissão de infravermelho do trans-CH dopado com ( $AsF_5$ ) como função da frequência de luz utilizada, para diferentes níveis de dopagem (retirado de (8)).

não dopada.

## 4.2 Medidas de suscetibilidade magnética, propriedades óticas e condutividade

Moraes et al (34) realizaram um estudo experimental coordenado das medidas de suscetibilidade magnética<sup>1</sup>, absorção ótica e condutividade contínua em películas finas sintetizadas de trans-poliacetileno quimicamente dopado com sódio  $[(Na^+)_y(CH)^{-y}]_x$ . Foi montada uma aparelhagem para dopar e medir a ressonância de spin eletrônico (ESR - eletronic spin resonance) e o espectro ótico da amostra contida em um recipiente hermeticamente fechado e isolado, evitando o contato com o ar. O espectro ótico foi medido com um espectrofotômetro McPherson EU700 controlado por computador e as medidas de ressonância de spin realizadas com espectômetro IBM E-200 ESR. O espectro ótico foi medido em cada nível de dopagem e os resultados comparados com as relações conhecidas na literatura e ilustradas na figura 4.3. Este procedimento serve para determinar o nível de dopagem e garantir que esta seja uniforme. Após esta medida, o conjunto era imediatamente levado para a medição de ressonância de spin e de condutividade. O sistema per-

<sup>1</sup>Numa primeira ordem de aproximação, a magnetização ( $M$ ) é proporcional ao campo magnético ( $H$ ), sendo a suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) um parâmetro significativo de proporção:  $M = \chi H$  (3).

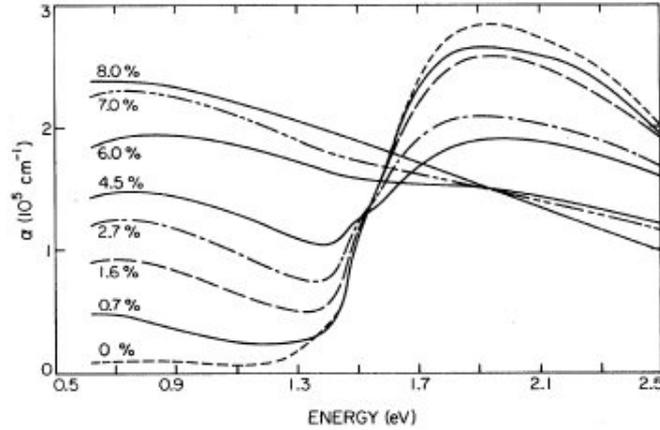


Figura 4.3: Coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) ótica em função da energia para o trans-poliacetileno dopado com sódio (retirado de (34)).

maneceu isolado do meio externo por várias semanas, durante as quais, a condutividade e a ressonância foram monitorados e não apresentaram alterações significativas. Os dados obtidos para a suscetibilidade magnética estão apresentados na figura 4.4. No quadro do canto superior esquerdo está a variação da largura da linha do ESR<sup>2</sup> ( $\Delta H$ ) com a concentração de dopantes. Os resultados mostrados nesta figura indicam que a suscetibilidade é baixa para  $y < 0,05$ , sendo reduzida para  $0,005 < y < 0,04$  e apresentando um grande “salto” para  $y \approx 0,06$ .

Na figura 4.5 é possível comparar a suscetibilidade magnética de Pauli com os dados obtidos para a condutividade a 300K.

Quando a suscetibilidade magnética é medida, há duas contribuições importantes para ela (15):

$$\chi_{total} = \frac{C}{T} + \chi_{Pauli} \quad (4.1)$$

O primeiro termo é a contribuição de Curie, que representa a parte dependente da temperatura e da constante  $C$  (concentração de spin) que pode ser calculada. A segunda contribuição é denominada suscetibilidade de Pauli e é proporcional à densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi. Um valor

<sup>2</sup>a largura da linha de ressonância é determinada, principalmente, pela interação hiperfina (interação magnética entre os momentos magnéticos de um núcleo e um elétron) com os átomos de hidrogênio, ou pelo tempo de vida do estado com spin.

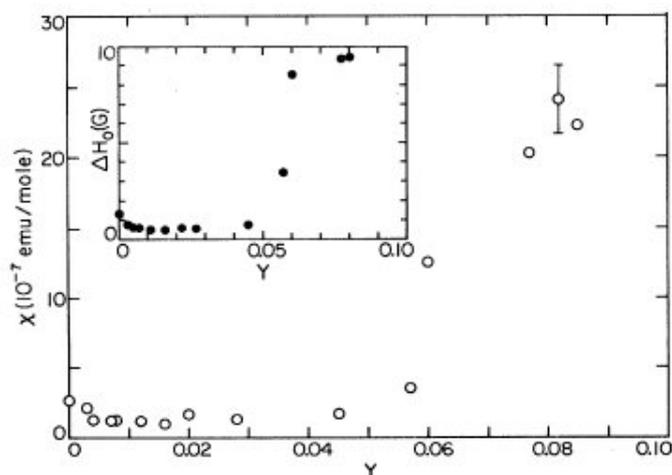


Figura 4.4: Suscetibilidade magnética a temperatura ambiente para o trans-poliacetileno dopado em função da concentração de dopantes. O quadro mostra a variação da largura de linha ESR ( $\Delta H$ ) com a concentração de dopantes (retirado de (34)).

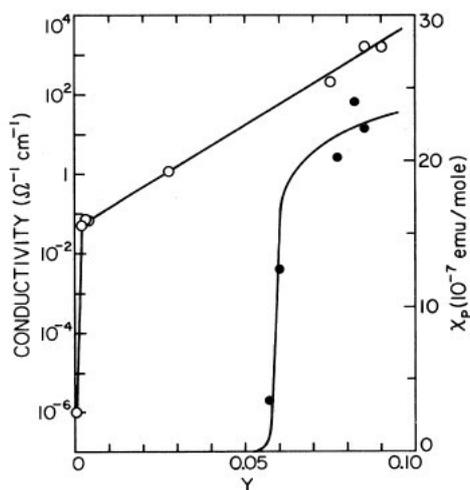


Figura 4.5: Suscetibilidade magnética de Pauli ( $\chi_p$ ) e a condutividade como função da concentração de dopantes ( $\gamma$ ). A escala da condutividade (lado esquerdo) é logarítmica (retirado de (34)).

finito de  $\chi_{Pauli}$  é uma propriedade metálica típica.

A baixas concentrações de dopagem, não há suscetibilidade de Pauli dentro dos limites experimentais porque o nível de Fermi está no *gap*. Há estados eletrônicos no *gap*, mas são estados localizados, e se forem simplesmente ocupados, eles contribuem para o termo de Curie apenas. A altos níveis de dopagem, há uma suscetibilidade magnética de Pauli, pois a transição de Peierls foi suprimida e não há mais um *gap*, o que caracteriza um comportamento metálico. A suscetibilidade magnética de Pauli é independente da temperatura para  $k_B T \ll \varepsilon_F$  (26).

A largura da linha do ESR se torna mais ampla quando há um aumento na densidade dos átomos magnéticos. Quando a energia de interação eletrostática dos elétrons é grande, comparada com a interação magnética entre os dipolos, uma estreita linha ESR é observada (3).

Neste experimento, foram feitas detalhadas medidas da temperatura, cujos resultados estão mostrados na figura 4.6. Os dados obtidos mostram que as amostras dopadas a 0,8% e 4,0%, têm um comportamento característico da lei de Curie ( $\chi \propto 1/T$ ), indicativa de uma fraca concentração de estados magnéticos localizados (cerca de  $3,0 \times 10^{-4}$  por átomo de carbono para a amostra a 0,8% e  $1,5 \times 10^{-4}$  por átomo de carbono para a amostra a 4,0%). A amostra dopada a 5,7%, embora abaixo da transição, mostra uma suscetibilidade independente da temperatura, o que indica uma suscetibilidade de Pauli, demonstrando uma densidade de estados finita no nível de Fermi. Com base nos resultados obtidos, Moraes et al (34) afirmaram que, devido à alta condutividade e baixa suscetibilidade para  $y < 0,05$ , os portadores de carga são não-magnéticos e seriam sólitons estáveis que dominariam as propriedades físicas do trans-poliacetileno para concentrações de dopantes inferiores a 5%, sendo responsáveis pela alta condutividade mesmo no regime de transição para o qual  $0,05 < y < 0,06$ .

Estas conclusões estão em acordo com as de Ikehata et al (23) obtidas num experimento similar. Neste experimento, eles mediram a suscetibilidade de spin do trans-poliacetileno quimicamente dopado com  $AsF_5 [CH(AsF_5)_y]_x$  em concentrações de dopantes variando de 0,00004 a 0,138. Verificaram que o número de elétrons desemparelhados cai bruscamente com o aumento da concentração de dopantes, conforme dados mostrados na figura 4.7.

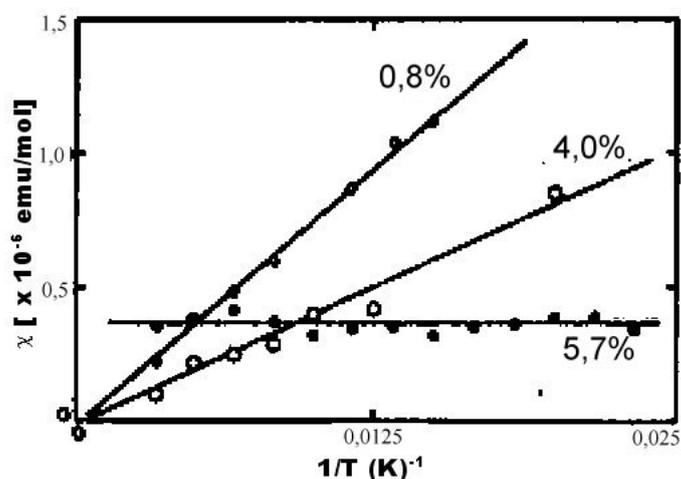


Figura 4.6: Variação da suscetibilidade magnética do trans-poliacetileno dopado com sódio, com o inverso da temperatura para os níveis de dopagem: 0,8%, 4% e 5,7% (retirado de (35)).

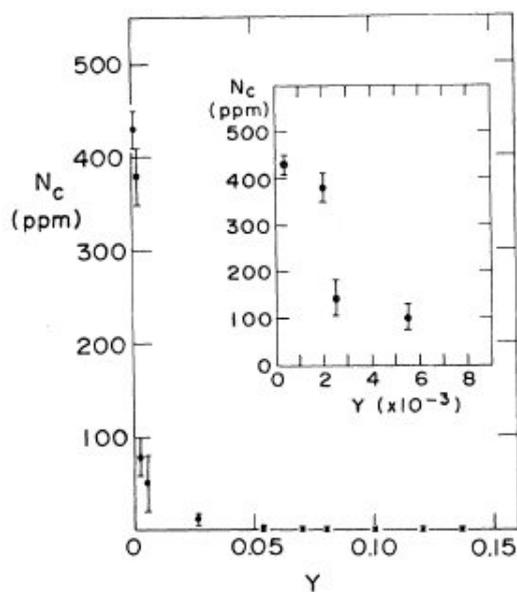


Figura 4.7: Concentração de elétrons desemparelhados em partes por milhão como função da concentração de dopantes. O quadro mostra o detalhe da transição brusca em uma escala expandida (retirado de (23)).

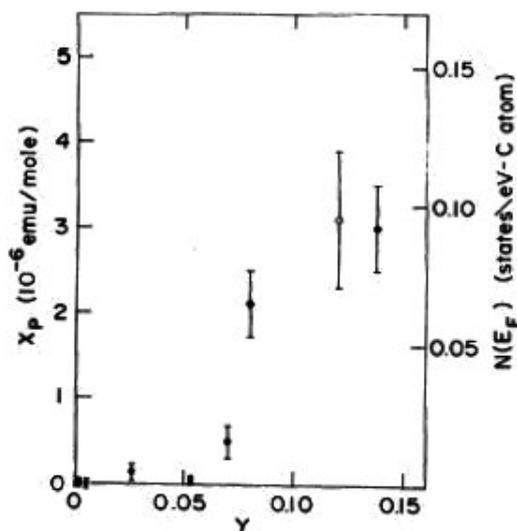


Figura 4.8: Suscetibilidade magnética de Pauli como função da concentração de dopantes. A escala à direita mostra a densidade de estados da energia de Fermi (retirado de (23)).

A suscetibilidade magnética de Pauli é muito reduzida para  $y < 0,05$ , o que é consistente com o modelo de sólitons sem spin criados por dopagem, e mostra grande e súbito aumento a concentrações de dopantes de  $y = 0,07$  conforme mostrado na figura 4.8, o que sugere o início de um comportamento metálico.

### 4.3 Ressonância de spin eletrônico em dopagem eletroquímica

J. Chen et al (6) investigaram a transição de fase solitônica-metálica no trans-poliacetileno  $(CH)_x$  a uma concentração de cerca de 6% dopantes por mol (6). No experimento realizado por eles, foi utilizado a dopagem eletroquímica do  $(CH)_x$  com sódio  $[(Na^+)_y(CH)^{-y}]_x$  e foram feitas medidas de suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) através de ressonância de spin eletrônico (ESR).

A figura 4.9 mostra um esquema da montagem utilizada para a obtenção dos dados. A amostra de  $(CH)_x$  consistia de uma estreita película, presa a um condutor vítreo e imersa num eletrólito de  $NaClO_4$ , juntamente com o

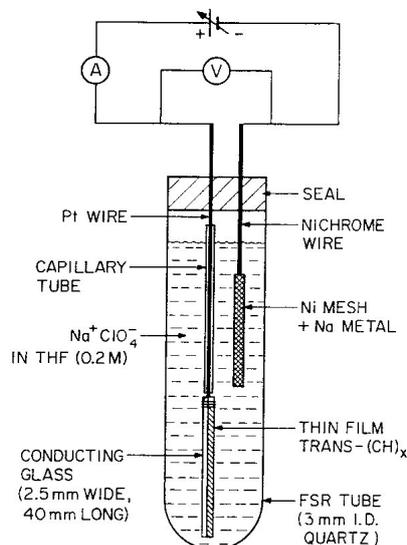


Figura 4.9: Esquema da montagem experimental para ressonância de spin eletrônico de uma amostra de  $(CH)_x$  eletroquimicamente dopado com  $Na^+$  (retirado de (6)).

contra-eletródo, no qual está montado uma amostra de sódio metálico. O conjunto foi montado dentro de um tubo de ressonância de spin de 3,0 mm, que por sua vez foi colocado na cavidade do espectômetro. O conjunto foi ligado a uma fonte de tensão externa variável, conforme a figura 4.9.

Os resultados obtidos para a variação da suscetibilidade magnética com o potencial eletroquímico ( $\mu$ ) são mostrados na figura 4.10. Observa-se um súbito aumento na suscetibilidade magnética a um potencial eletroquímico de 0,8 eV (relativo ao sódio). A mudança brusca observada é um forte indício da ocorrência de uma transição de fase de primeira ordem.

A obtenção dos dados foi feita da seguinte forma: ajustando-se a voltagem e medindo-se a corrente enquanto o sistema alcança o equilíbrio. Foram feitos acréscimos de 0,1 V na voltagem a cada passo. Os dados foram tomados duas vezes para obter-se a contribuição do spin para a suscetibilidade magnética.

Os dados apresentados na figura 4.10 foram obtidos em vários ciclos diferentes (representados por símbolos diferentes na figura) com amostras dopadas e não-dopadas.

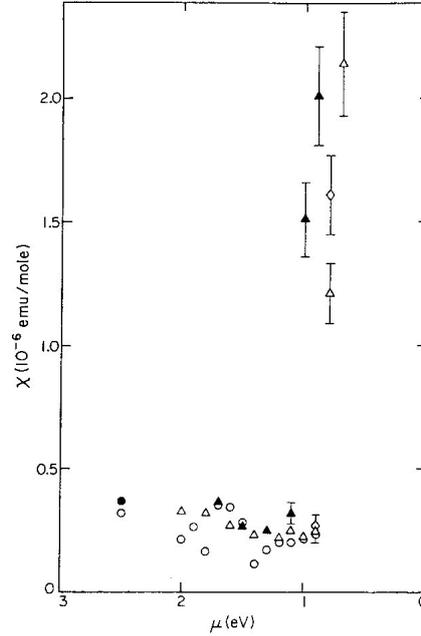


Figura 4.10: Gráfico que mostra a suscetibilidade de spin como função do potencial eletroquímico do polímero dopado, sendo que o conjunto de dados representado por uma mesma forma correspondem ao mesmo ciclo (retirado de (6)).

A figura 4.11 mostra os dados obtidos para a variação da largura da linha de pico-a-pico do ESR ( $\Delta H_{pp}$ )<sup>3</sup> com o potencial eletroquímico. O aspecto deste gráfico é semelhante ao da figura 4.10. A mudança brusca em  $\Delta H_{pp}$  reforça a tese de que há uma transição de fase de primeira ordem para o potencial eletroquímico de 0,8 eV.

Apesar de não terem sido feitas medidas de temperatura, a excelente concordância entre os dados obtidos (gráficos 4.10 e 4.11), nos dois regimes com os dados obtidos em (34), sugere o mesmo comportamento. Os dados obtidos indicam assim uma transição de uma rede solitônica para uma fase metálica.

A mudança descontínua de uma fase para a outra provoca o aparecimento de um platô no gráfico do potencial eletroquímico ( $\mu$ ) como função da concentração de dopantes ( $y$ ). Nos resultados experimentais obtidos por

<sup>3</sup>num gráfico da derivada da linha de ressonância, a distância entre dois extremos é a largura da linha ESR de pico-a-pico.

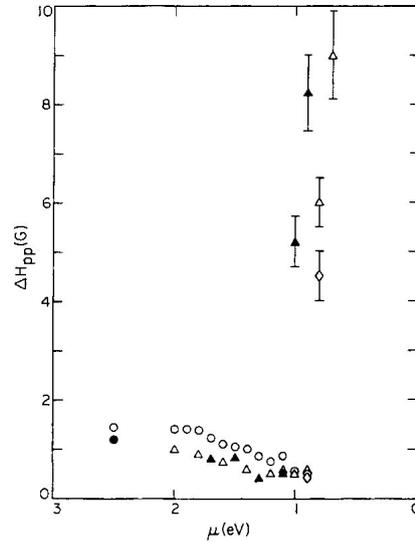


Figura 4.11: Gráfico que mostra a variação da largura da linha de pico-a-pico do ESR ( $\Delta H_{pp}$ ) do  $[(Na^+)_y(CH)^{-y}]_x$  como função do potencial eletroquímico do polímero dopado, sendo que o conjunto de dados representado por uma mesma forma correspondem ao mesmo ciclo (retirado de (6)).

Shacklette et al (48), observou-se, para  $[(Na^+)_y(CH)^{-y}]_x$ , que o primeiro platô se estende até uma concentração de 6% por mol com uma transição a  $\mu = 0,8$  eV em concordância com o observado na figura 4.10.

Os dados obtidos nos gráficos 4.10 e 4.11 são consistentes com os experimentos de dopagem química com sódio (34), descritos anteriormente. Em ambos os experimentos, verifica-se uma transição brusca entre os dois regimes.

O gráfico da figura 4.10 mostra clara concordância com outros estudos (34) e (23) que indicam que, abaixo do ponto da transição de fase, a concentração de cargas elétricas ocorre em estruturas não-magnéticas. Esta conclusão também está de acordo com as observações feitas em estudos de infravermelho em trans-poliacetileno dopado e fotoexcitado (56).

Nestes estudos, Vardeny et al (56) mostraram que as propriedades físicas do polímero são dominadas por sólitons carregados e sem spin, formados na dopagem, abaixo do nível de transição de fase. Enquanto que, após a transição de fase, caracteriza-se um regime metálico pela densidade finita de

estados no nível de Fermi e pela suscetibilidade de spin de Pauli associada.

## 4.4 Propriedades óticas do poliacetileno dopado com potássio

Vários modelos já foram propostos na literatura na tentativa de descrever a alta condutividade que ocorre no poliacetileno e seu comportamento “metálico” a níveis de dopagem de 6%. Um destes modelos é baseado na ocorrência de uma transição semiconductor-metal (8). Outro deles sugere que a dopagem é responsável pelo término da dimerização da cadeia, dando origem a ligações de mesmo comprimento e levando a uma distribuição uniforme de carga ao longo da cadeia polimérica (32).

Kivelson e Heeger (27), após a observação de uma transição de fase na suscetibilidade magnética do  $[(Na^+)_y(CH)^{-y}]_x$  (conforme visto nas seções anteriores), propuseram um modelo de uma transição de uma rede de sólitons para um metal polarônico.<sup>4</sup>

Existem ainda outros modelos baseados na estrutura eletrônica de uma rede solitônica, descrevendo o polímero pesadamente dopado como um condutor com uma suscetibilidade de Pauli finita (49).

Mais recentemente (43), propôs-se um modelo de fase misto que consiste em “ilhas” metálicas separadas por regiões semicondutoras.

De fato não há consenso sobre o modelo que descreve perfeitamente a fase metálica que ocorre no poliacetileno para níveis de dopagem acima de 6%.

No artigo de Tanner et al, datado de 2004 (54), foram apresentados resultados de experimentos que objetivaram dar uma resposta adequada a esta inquietante questão e indicar o melhor modelo para descrever o estado metálico do poliacetileno. Este estudo consistiu na observação da refletância de infravermelho do poliacetileno dopado com potássio na fase metálica. Experimentos anteriores (12) e (8) já haviam mostrado uma grande diferença no espectro de absorção do infravermelho entre sólitons e polarons isolados.

---

<sup>4</sup>Um polaron pode ser considerado um estado ligado de dois sólitons, ou melhor dizendo, entre um sóliton e um anti-sóliton, sendo um deles carregado e o outro neutro.

Os resultados deste experimento deveriam, portanto, estabelecer o regime em que o trans-poliacetileno dopado se encontra.

O método utilizado para a preparação do polímero dopado foi o da fase-vapor. Este consistiu de uma amostra de  $(CH)_x$  no interior de um vidro no qual foi feito vácuo, separado por uma fina película de outro vidro que continha potássio metálico. A estreita separação entre os dois recipientes foi rompida e o sistema foi aquecido. As concentrações de dopantes de potássio ( $y$ ) no momento das medidas foram:  $y = 0,08 \pm 0,02$  e  $y = 0,18 \pm 0,02$ .

Os resultados obtidos por Tanner et al (54) indicam que a absorção ótica do  $[CH(K)_y]_x$  aumenta aproximadamente linearmente quando a concentração de dopantes aumenta de 8% para 18%. Com base nos resultados obtidos, os autores afirmam que o modelo do metal polarônico é inviável (27).

Tais resultados, segundo os pesquisadores, são mais consistentes com uma rede de sólitons ou um estado fundamental de onda de densidade de carga (CDW). Alternativamente, segundo eles (54), poderia haver separação de fase em regiões metálicas e outras regiões menos fortemente dopadas (43), embora a fração de volume e o nível de dopagem nestas regiões deveria aumentar com a concentração geral de dopantes, e este comportamento parecer improvável na dopagem a 18%.

## 4.5 Correções para o potencial químico crítico

Conforme visto nos capítulos anteriores, há uma previsão teórica para uma transição isolante-metal no poliacetileno, que pode ser estudada a partir do Modelo Gross-Neveu (MGN), associada ao valor do potencial químico crítico, para o qual ocorre uma transição de fase de primeira ordem. Este resultado porém, foi obtido apenas em primeira ordem na expansão de  $1/N$  e, no final dos cálculos, a aproximação  $N=2$  foi tomada.

Com o intuito de obter resultados além da ordem dominante em  $1/N$ , Chodos e Minakata (10), calcularam a correção para a próxima ordem, além da primeira, para o potencial químico crítico do MGN. Para tanto, utilizaram o método TBA (thermodynamic Bethe ansatz), combinado com os resultados obtidos no cálculo  $1/N$  do MGN com potencial químico nulo.

O TBA é utilizado para calcular as propriedades termodinâmicas de sis-

temas unidimensionais de partículas cujos elementos da matriz-S são possíveis de serem obtidos ou já são conhecidos, como no caso do MGN (58). A teoria TBA aplica-se a sistemas onde há apenas interações entre dois tipos de corpos e a matriz-S é um fator de fase que depende da chamada rapidez relativa dos corpos. A estrutura básica do TBA, a temperatura nula<sup>5</sup>, baseia-se na equação linear integral para a energia de excitação “vestida” (dressed) para uma partícula simples ( $\varepsilon(\theta)$ ), que pode ser escrita como em (10):

$$\varepsilon = \mu - m \cosh \theta + \int_{-B}^B d\theta' K(\theta - \theta') \varepsilon(\theta') \quad (4.2)$$

onde  $\theta$  é a chamada rapidez da partícula e  $K$  é o Kernel, calculado a partir da derivada logarítmica da matriz-S:

$$K(\theta) = \frac{1}{2\pi i} \frac{d}{d\theta} \ln S(\theta). \quad (4.3)$$

Para o cálculo da correção ao valor do potencial químico crítico, Chodos e Minakata (10) seguiram os seguintes passos:

- usaram uma fórmula integral de Schonfeld (46) para obter uma correção para o potencial efetivo do MGN a potencial químico nulo e obtiveram uma correção para o parâmetro  $b$ :

$$b = \frac{1}{4\pi} \left( 1 - \frac{2, 12}{3N} \right); \quad (4.4)$$

- inseriram a primeira contribuição não nula para o kernel  $K$  no TBA e consideraram que apenas a matriz-S descrevendo o espalhamento dos férmions fundamentais é importante;
- tomaram o limite  $m \rightarrow 0$  da energia livre obtida no passo anterior, chegando a:

$$f_0(\mu) = -\frac{1}{2\pi} (1 + \delta) \mu^2, \quad (4.5)$$

---

<sup>5</sup>A restrição a temperatura nula fez-se necessária, uma vez que procurava-se demonstrar uma transição de fase e o teorema de Coleman-Mermin-Wagner proíbe transições de fase (quebra de simetria discreta) a temperatura finita em uma dimensão espacial. A exceção é quando a simetria já esteja quebrada, como no caso do modelo de Gross-Neveu massivo, onde a simetria quiral já está quebrada se os férmions tem massa (não gerada dinamicamente).

com  $\delta = \frac{0,232}{N}$ .

- comparando  $f(\mu)$  e  $f_0(\mu)$  de forma similar ao que foi feito por eles em primeira ordem (10), eles obtiveram o potencial químico crítico como:

$$\mu_c = \frac{1}{\sqrt{2}} m_F(0) \left[ 1 - \frac{0,47}{N} \right] \quad (4.6)$$

que, para  $N=2$ , fornece uma correção de 0,235 ou 23,5% a menos no valor do potencial químico crítico.

Como a concentração de dopantes é proporcional ao potencial químico crítico, ela também teria uma correção de 23,5% a menos do que seu valor obtido em (3.97). A concentração de dopantes crítica seria então:

$$y = 0,048, \quad (4.7)$$

A validade deste resultado será discutido no final desta seção.

Kneur et al apresentaram, em (28), os resultados dos cálculos obtidos por eles para avaliar o potencial efetivo para o MGN não massivo, em duas dimensões, a temperatura e densidade finitas, incluindo correções, além da primeira ordem na expansão de  $1/N$ . Eles utilizaram uma teoria interpolada, com a implementação do procedimento de expansão linear  $\delta$  (LDE).

O LDE é descrito a partir de uma interpolação numa lagrangeana ( $\mathcal{L}$ ) da seguinte forma (40):

$$\mathcal{L}^\delta = \mathcal{L}_0(\eta)(1 - \delta) + \delta\mathcal{L}, \quad (4.8)$$

sendo  $\mathcal{L}_0(\eta)$  a lagrangeana de uma teoria solúvel, que contém um parâmetro de massa arbitrário ( $\eta$ ). A lagrangeana  $\mathcal{L}^\delta$  está interpolada entre o modelo original ( $\delta = 1$ ) e o modelo solúvel ( $\delta = 0$ ).

Para o MGN, a lagrangeana interpolada foi escrita por Kneur et al (28) como:

$$\mathcal{L}^\delta = \bar{\Psi}_k (i\gamma^\mu \partial_\mu) \Psi_k - \delta\sigma \bar{\Psi}_k \Psi_k - \eta(1 - \delta) \bar{\Psi}_k \Psi_k - \frac{\delta N}{2\lambda} \sigma^2 + \mathcal{L}_{ct,\delta}, \quad (4.9)$$

sendo  $\mathcal{L}_{ct,\delta}$ , uma lagrangeana de contra-termos, utilizada na renormalização da teoria, cujos coeficientes podem ser dependentes de  $\delta$  e  $\eta$ .

Para o nosso trabalho, o mais interessante nos resultados obtidos por Kneur et al (28) é o cálculo das correções, além da primeira ordem na expansão  $1/N$ , para o potencial químico crítico do MGN.

Para  $T=0$  e  $\mu \neq 0$ , o resultado obtido por Kneur et al (28) para o potencial químico crítico, na primeira ordem no LDE foi:

$$\mu_{c,\delta^1} = \frac{M}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\lambda}{2\pi N}\right)^{-1/2} \exp\left\{-\frac{\pi}{\lambda[1 - 1/(2N)]}\right\}. \quad (4.10)$$

Para  $\lambda = \pi$  e  $N = 2$ , temos como resultado de 4.10:

$$\mu_{c,\delta^1} \cong 0,215M, \quad (4.11)$$

que, comparado com o resultado obtido (28) para large- $N$  ( $\mu_{c,N \rightarrow \infty} \cong 0,260M$ ), nos fornece uma correção de  $-0,173$  ou seja de  $-17,3\%$ .

Com esta correção, aplicada à concentração crítica de dopantes obtida em 3.97, temos:

$$y = 0,0496. \quad (4.12)$$

Esta é uma primeira aproximação, feita aplicando-se a correção obtida do LDE no resultado da concentração de dopantes obtida a partir do potencial efetivo, que por sua vez foi obtido em cálculos de primeira ordem na aproximação de  $1/N$ .

De fato, para o resultado ser mais consistente, deveríamos utilizar a densidade eletrônica e a concentração de dopantes obtidas a partir do potencial efetivo determinado através do método LDE (28).

As correções obtidas para a concentração de dopantes em (4.7) e (4.12), mostram um desvio de cerca de 20% em relação ao valor obtido experimentalmente para a transição de fase que é  $y = 0,06$ . Os resultados obtidos, além da primeira ordem, não são tão próximos do valor experimental quanto o obtido em primeira ordem, mas ainda estão bem próximos do valor obtido experimentalmente.

## 4.6 Além de SSH: um exemplo de uma pesquisa recente

Várias investigações têm sido feitas em polímeros fotoexcitados e quimicamente dopados com a inclusão dos efeitos de correlação entre os elétrons e dos potenciais iônicos desprezados no modelo SSH original. Os efeitos da correlação eletrônica e da adição de íons (dopantes) foram estudados por Stafstrom e Chao (49) e mais recentemente (2006) por Lin et al (31) em bandas  $\pi$  estendidas.

No trabalho de Stafstrom e Chao, foi mostrado que a densidade local de estados do sóliton de SSH esvazia a densidade de estados das bandas  $\pi$  nas posições correspondentes. Neste trabalho, mostra-se que, devido à simetria elétron-buraco do modelo SSH e ao fato de que a cadeia  $(CH)_x$  permanece estável antes e depois da geração do sóliton, um estado por spin é retirado das bandas de valência e de condução juntas. Assim, meio estado por spin é “puxado” de cada banda para o gap. A densidade de estados por spin criada no gap numa certa posição da cadeia é compensada pela mesma quantidade de estados por spin faltantes da banda de valência e na banda de condução na mesma posição da cadeia.

No trabalho de Lin et al (31) foram apresentados resultados de cálculos obtidos no estudo de um sistema de trans-poliacetileno, utilizando-se métodos de primeiros princípios Hartree-Fock e da teoria do funcional da densidade, que resultaram na previsão de vários estados auto-localizados no gap.

A investigação da origem e da natureza destes estados foi feita por Xi Lin et al (31), utilizando-se o modelo estendido de Hubbard, para incluir as interações inter-eletrônicas, complementando o modelo SSH. Segundo Lin et al, os estados adicionais surgem de deslocamentos locais das bandas de valência e de condução induzidas pela presença de sólitons carregados. Tais deslocamentos permanecem mesmo na presença de íons dopantes adicionados à cadeia.

Os resultados obtidos por Lin et al (31) trazem várias consequências. Primeiramente, o fato de aparecerem múltiplos estados localizados centrados na mesma posição da rede cria várias distorções da rede que devem afetar a mobilidade do sóliton. Tendo em vista que o sóliton desloca-se entre dis-

torções da rede e reorganizações locais das bandas de energia e mudanças conformacionais na cadeia, a sua massa efetiva pode ser diferente do valor estimado por SSH de seis vezes a massa do elétron (51).

Além dos estados no gap da banda  $\pi$ , os resultados obtidos por Xi Lin et al (31) demonstraram que estados auto-localizados existem também abaixo da banda de valência e acima da banda de condução. Como os estados da banda de condução são deslocalizados sobre a toda a cadeia e os estados solitônicos criados pela dopagem são mais concentrados ao redor das impurezas (íons), as energias destes são mais reduzidas, facilitando a localização eletrônica. Além disto, eles concluem que a presença de íons dopantes desloca a energia dos estados localizados secundários para a extremidade da banda correspondente, o que demonstraria a sensibilidade destes estados a campos externos. Uma vez que o espectro de energia depende do número total de elétrons, ele é afetado pela dopagem.

---

# CONCLUSÃO

---

Neste trabalho pudemos conhecer e explorar bem o poliacetileno e o Modelo de Gross-Neveu (MGN), suas características e os fenômenos relacionados a eles. No caso do poliacetileno, a sua condutividade elétrica, seu aspecto mais interessante, eleva-se em cerca de sete ordens de grandeza com o acréscimo de dopantes. No MGN, vários aspectos foram explorados como a quebra e a restauração de simetria, a renormalização, a transmutação dimensional e a liberdade assintótica.

Foi visto que o estado fundamental do poliacetileno puro é duplamente degenerado, possibilitando a existência de defeitos na cadeia, denominados na literatura de sólitons, responsáveis pela condutividade elétrica do polímero puro e em baixos níveis de dopagem.

Os experimentos que descrevemos confirmaram que há uma transição de fase de primeira ordem no poliacetileno a uma concentração de dopantes de cerca de 6%, acima da qual ele exibe um comportamento metálico, com condutividade e suscetibilidade magnética comparáveis às de um metal.

Através do método do potencial efetivo, foi demonstrado que o MGN sofre uma transição de fase de primeira ordem a um potencial químico crítico  $\mu_c = m_F(0)/\sqrt{2}$ . Foi visto que, abaixo deste ponto crítico, o MGN exibe quebra espontânea de simetria quiral, enquanto que, acima deste ponto, a simetria é restaurada.

As semelhanças entre as transições de fase que ocorrem no poliacetileno e no MGN, conduziram-nos e a outros autores a associá-los e a usar o MGN para descrever o poliacetileno na transição de fase isolante-metal.

Conforme visto, a concentração crítica de dopantes, para o qual o polímero

adquire um comportamento metálico, foi obtida a partir do potencial químico crítico do MGN, como  $y = 0,064$  ou  $y = 6,4\%$ , o que nos dá uma boa precisão em relação ao valor experimental (de  $6\%$ ). A partir do modelo discreto de rede SSH (2.6), foram feitas sucessivas aproximações, como a linearização das bandas eletrônicas (2.15), a aproximação adiabática (de 2.20 para 2.21) para obter-se um modelo contínuo para a descrição do poliacetileno, como o TLM (2.21) e o MGN (2.24), e por último, tomado o limite  $N=2$  no MGN (de (3.96) para (3.97)). É realmente surpreendente que, apesar de todas as aproximações feitas, o resultado obtido, a partir do MGN, nos dá uma ótima descrição da ordem, natureza e da concentração crítica da transição de fase observada no poliacetileno dopado. Assim, o MGN é um bom modelo teórico para descrever a transição de fase no poliacetileno, sendo que este, pode ser considerado uma aplicação do MGN em laboratório.

Com base nos resultados de (10) e (28), com as correções feitas, além da primeira ordem na expansão  $1/N$ , para o potencial químico crítico, obtivemos a correção para a concentração crítica de dopantes. Percebemos que os resultados obtidos, em (4.7) e (4.12), não são melhores do que o resultado obtido em ordem dominante, mostrando-se cerca de  $20\%$  menor do que os resultados experimentais. Dessa análise, pode-se observar que, se por um lado as correções feitas não melhoraram os resultados, por outro lado, elas demonstram uma estabilidade nos resultados obtidos em ordem dominante, que não se afastam muito do valor experimental.

Para se concluir a respeito da ordem de aproximação ótima a ser realizada em cálculos utilizando-se o MGN, outras grandezas relevantes deveriam ser calculadas em ordem dominante na aproximação  $1/N$  para o poliacetileno (ou outros polímeros unidimensionais, como a polianilina), além do potencial químico crítico, que possam ser comparadas com resultados experimentais. Assim, após efetuar-se as correções além da primeira ordem nestas grandezas, uma nova comparação deverá ser realizada, para que possamos concluir se a concordância dos resultados em primeira ordem com as observações experimentais para o potencial químico crítico foi apenas uma coincidência.

---

---

## BIBLIOGRAFIA

---

- [1] ALLCOCK, H. R., LAMPE, F. W, **Contemporary Polymer Chemistry**, 2 ed., London, 1990.
- [2] BLAIZOT, J.-P., GALAIN, R. M. e WSCHEBOR, N. "The Gross-Neveu model at finite temperature at next to leading order in the  $1/N$  expansion," **Annals of Physics**, v.307, n. 2, pp. 209-271, out. 2003.
- [3] BLAKEMORE, J. S., **Solid State Physics**. 2ed. New York, Cambridge University Press, 1985.
- [4] CAMPBELL, D. K., BISHOP, A. R., "Solitons in polyacetylene and relativistic-field-theory models," **Physical Review B** , v. 24, n.8, pp. 4859-4862, out 1982.
- [5] CAMPBELL, D. K., "Conducting polymers and relativistic field theories," **Synthetic Metals**, v. 125, pp. 117-128, 2002.
- [6] CHEN, J., MORAES, F., HEEGER, A. J., "Soliton Lattice to metal: A First Order Phase Transition," **Solid State Communications**, v. 53, n. 9, pp. 757-763, 1985.
- [7] CHIANG, C. K., DRUY, M. A., GAUL S. C. et al, "Synthesis of Highly Conducting Films of Derivatives of Polyacetylene,  $(CH)_x$ ," **Journal of the American Chemical Society**, v. 100, n. 3, pp. 1013-1015, fev 1978.
- [8] CHIANG, C. K., FINCHER, C. R., PARK, Y. W. et al, "Electrical conductivity in doped polyacetylene," **Physical Review Letters**, v.39, n.17, pp. 1098-1101, out. 1977.

- [9] CHODOS, A., MINAKATA, H., "The Gross-Neveu model as an effective theory for polyacetylene," **Physical Letters A**, v.191, n.39, mai. 1994.
- [10] CHODOS, A., MINAKATA, H., "The thermodynamic Bethe ansatz and  $1/N$  correction to the density phase transition in the Gross-Neveu model," **Nuclear Physics B**, n. 490, pp.687-698, jan. 1997.
- [11] CHODOS, A., MINAKATA, H., "The Gross-Neveu model with chemical potential; an effective theory for solitonic-metallic phase in polyacetylene?," **arxiv** hep-th/9709179 v1, set. 1997.
- [12] CHOI, H.-Y., MELE, E.J., " Dynamical conductivity of soliton lattice and polaron lattice in the continuum model of polyacetylene," **Physical Review B**, v.34, n. 12, pp. 8750-8757, dez.1986.
- [13] COLEMAN, S. "**Aspects of Symmetry:: Selected Erice Lectures of Sidney Coleman**," 1 ed., New York, Cambridge University Press, 1985.
- [14] CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA, "O plástico que conduz eletricidade," Disponível em [http://www.crqiv.org.br/informativo/dezembro\\_2000/pagina07.html](http://www.crqiv.org.br/informativo/dezembro_2000/pagina07.html). Acesso em 15 jan. 2006
- [15] CURRAN, S., STARK-HAUSER, A., ROTH, S., **Handbook of organic conductive molecules and polymers**, v. 2: conductive polymers: synthesis and electrical properties, Jonh Wiley and Sons Ltd, Baffins Lane, 1997.
- [16] DONG, J. M., JIA, R. Y. e XING, D. Y. "Effects of the impurity potential on the band structure of doped trans -polyacetylene," **Journal of Physics: Condensate Matter**, n. 5, pp. 3351-3358, jan. 1993.
- [17] ERIKSSON, L. A. e SPRINGBORG, M. "Eletronic structure of heavily doped polyacetylene," **Physical Review B**, v.46, n.24, pp. 15833-15843, dez. 1992
- [18] FINCHER C. R., PEEBLES, D. L., HEEGER, A. J. et al, "Anisotropic optical properties of pure and doped polyacetylene," **Solid State Communications**, v. 27, n. 5, pp. 489-494, ago. 1979.

- [19] GOMES, M. O. C. **Teoria quântica de campos**. 1 ed., São Paulo, Edusp, 2002.
- [20] GROSS, D. J., NEVEU, A., “Dynamical symmetry breaking in asymptotically free theories,” **Physical Review D**, v.10, n.10, pp. 3235-3253, nov. 1974
- [21] HEEGER, A. J., KIVELSON, S., SCHRIEFFER, J. R. , et al, “Solitons in conducting polymers,” **Review of Modern Physics**, v.60, n.3, pp.781-850, jul. 1988.
- [22] HALL, N. “Twenty-five years of conducting polymers” Disponível em: <http://www.rsc.org/chemcomm>. Acessado em 12 jul. 2007.
- [23] IKEHATA, S., KAUFER, J., WOERNER, T. et al, “Solitons in polyacetylene: magnetic susceptibility,” **Physical Review Letters**, v.45, n.13, pp. 1123-1126, set. 1984.
- [24] KAKU, M., **Quantum field theory: a modern introduction**. 1 ed., New York, Oxford University, 1993.
- [25] KAPUSTA, J. I., **Finte-temperature Field Theory**. 1 ed., New York, Cambridge university Press, 1989.
- [26] KITTEL, C., **Introdução à física do estado sólido**, 5ed., Rio de Janeiro, Guanabara, 1978.
- [27] KIVELSON, S., HEEGER, A. J., “First-order transition to a metallic state in polyacetylene: a strong-coupling polaronic metal,” **Physical Review Letters**, v.55, n.3, pp. 308-311, jul. 1985.
- [28] KNEUR, J. L., PINTO, M. B. e RAMOS, R., “Critical and Tricritical Points for the Massless 2d Gross-Neveu Model Beyond large-N,” **Physical Review D**, v. 74, pp. 125020-125037, dez. 2006.
- [29] KNEUR, J. L., PINTO, M. B. e RAMOS, R., “The 2d Gross-Neveu Model at Finite Temperature and Density with Finite N Corrections,” **Brazilian Journal of Physics**, v. 37, pp. 2580-2586, abr. 2007.
- [30] LEFRANT, S., LICHTMAN, L. S., TEMKIN, H. et al, “Raman scattering in  $(CH)_x$  and  $(CH)_x$  treated with bromine and iodine,” **Solid State Communications**, v. 29, n. 3, pp. 191-196, jan. 1979.

- [31] LIN, X., LI, J., FÖRST, C. J. et al, "Multiple self-localized electronic states in trans-polyacetylene," **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, vol 103, no. 24, pp.8943-8946, jun. 2006
- [32] MELE, E. J., RICE, E. J., "Semiconductor-metal transition in polyacetylene," **Physical Review B**, v.23, n.10, pp. 5397-5412, mai. 1981
- [33] MONDAINI, L. **Sólitos Quânticos em Teorias com Simetria Z(N): Aplicações a Fenômenos Críticos e de Transporte**, Tese de D.Sc. - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- [34] MORAES, F., CHEN, J., CHUNG T. C. et al, "Solitons at high density in trans-(CH)<sub>x</sub>: collective transport by mobile, spinless charges solitons," **Physical Review B**, v.29, n. 4, pp. 2341-2343, fev.1984.
- [35] MORAES, F., CHEN, J., CHUNG T. C. et al, "First-order transition to a novel metallic state in [Na<sup>y+</sup>(CH)<sup>-y</sup>]<sub>x</sub>: In situ electron spin resonance during chemical and electrochemical doping," **Synthetic Metals**, v. 11, n.4-5, pp. 271-292, set. 1985.
- [36] NECHTSCHHEIN, M., DEVREUX, F., GREENE. R. L. et al, "One-Dimensional Spin Diffusion in Polyacetylene (CH)<sub>x</sub>," **Physical Review Letters**, v. 44, n.5, pp. 356-359, fev. 1980.
- [37] PEIERLS, R., **Quantum theory of solids**, 1 ed., New York, Oxford University press, 1955.
- [38] PELIKAN, P., BUCKOA, T., BISKUPICA, S. et al "Peierls distortion and conductivity of polymers," Disponível em <http://www.fch.vutbr.cz/udalosti/mol/sbornik00/peierls.pdf>, acessado em 11/03/2006.
- [39] PHILLIPS, PHILIP, **Advanced Solid State Physics**, 1 ed., Boulder, Westview Press, 2003.
- [40] PINTO, M. B. e RAMOS, R., "High temperature resummation in the linear  $\delta$  expansion," **Physical Review D**, v. 60, n.5, pp. 1050051-10500518, out. 1999.

- [41] ROTH, S., HARTMUT, B. "Solitons in polyacetylene," **Advances In Physics**, v. 36, n. 4, pp. 385-462, 1987.
- [42] RYDER, L.H., **Quantum Field Theory**. 1 ed., New York, Cambridge University Press, 1987.
- [43] SALKOLA, M. I., KIVELSON, S. A., "Two-phase coexistence and semimetallic states in conducting polymers," **Physical Review B** v.50, n. 15, pp. 13962-13973, nov. 1994.
- [44] SARICIFTCI, N. S, KOLBERT, A. C., CAO, Y. et al "Magnetic Resonance evidence for metallic state in Highly conducting polyaniline," **Synthetic Metals**, v. 69, pp. 243-244, 1995.
- [45] SCHNETZ, O., THIES, M., URLICHS, K., "Full Phase Diagram of the Massive Gross-Neveu Model," **arxiv**, hep-th 0511206 v2, dez. 2005
- [46] SCHONFELD, J. F., "Higher orders in  $N^{-1}$  in the Gross-Neveu model," **Nuclear Physics B** v. 95, n. 1 pp. 148-172, ago. 1975.
- [47] SEN, S. e Chakrabartia, S., "Correlation induced insulator to metal transition: A systematic density functional study on highly doped n-type trans-polyacetylene," **The Journal of Chemical Physics**, n. 124, pp.0347021-0347026, jan. 2006.
- [48] SHACKLETTE, L. W., MURTHY, N. S., BAUGHMAN, R. H., "New structural phases of polymer battery anode materials: alkali-metal-doped polyacetylene and polyphenylene," **Molecular Crystals & Liquid Crystals**, v. 121, pp.201-209, 1985.
- [49] STRAFSTROM, S., CHAO, K. A., "Soliton states in polyacetylene," **Physical Review B**, v.29, n. 4, 2255-2266, fev. 1984
- [50] SU, W. P., SCHRIEFFER, J. R., HEEGER, A. J., "Soliton in polyacetylene," **Physical Review Letters**, v. 42, n.25, 1698-1701, jun. 1979.
- [51] SU, W. P., SCHRIEFFER, J. R., HEEGER, A. J., "Soliton excitations in polyacetylene," **Physical Review B**, v.22, n. 4, 2099-2111, ago. 1980.

- [52] SU, W. P., SCHRIEFFER, J. R., "Soliton dynamics in polyacetylene," **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 77, n. 10, pp. 5626-5629, out. 1980.
- [53] TAKAYAMA, H. Y., LIN-LIU, R., MAKI, K., "Continuum model for solitons in polyacetylene," **Physical Review B**, v.21, n. 6, pp. 2388-2393, mar. 1980.
- [54] TANNER, D. B., DOLL, G.L., RAOB, A.M. et al, "Optical properties of potassium-doped polyacetylene," **Synthetic Metals**, v. 141, pp. 75-79, 2004.
- [55] TINOCO, M. B. C. "Plásticos que conduzem electricidade" Disponível em: <http://www.cinvestav.mx/publicaciones/avayper/enefeb/NOBEL%20QUIMICA.pdf>. Acesso em 30 de julho de 2006.
- [56] VARDENY, Z., ORENSTEIN, J., BAKER, G. L., "Photoinduced Infrared Activity in polyacetylene," **Physical Review Letters**, v.50, n. 25, pp. 2032-2035, jun. 1983.
- [57] YAMABE, T., TANAKA, K., TERAMA-E, H. et al "Electronic properties of pure and doped polyacetylenes," **Journal of Physics C: Solid State Physics**, n. 12, pp. 257-262, fev. 1979.
- [58] ZAMOLODCHIKOV, AL. B., ZAMOLODCHIKOV, A. B., "Exact S matrix of Gross-Neveu elementary fermions," **Physical Letters B**, v.72, n. 4, pp. 481-483, jan. 1978.
- [59] ZEE, A. **Quantum Field Theory in a nutshell**. 1 ed., Hyderabad (India), Universities Press, 2005.

# Transformação de Hubbard-Stratonovich

---

Seja o funcional gerador:

$$Z = \int d\sigma'(x) \exp \left[ i \int d^2x \left( -\frac{\sigma'^2}{2} - \sqrt{\frac{g_0}{N}} \bar{\Psi} \Psi \sigma' \right) \right]. \quad (\text{A.1})$$

Usaremos a identidade, obtida a partir da integração gaussiana (42):

$$\exp \left( \frac{1}{2} A^2 \right) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \exp \left( -\frac{1}{2} x^2 - Ax \right) \quad (\text{A.2})$$

Tomamos  $x = \sigma$  e:

$$\frac{1}{2} A^2 = \frac{g_0}{2N} (\bar{\Psi} \Psi)^2 \quad (\text{A.3})$$

ou seja:

$$A = \sqrt{\frac{g_0}{N}} \bar{\Psi} \Psi. \quad (\text{A.4})$$

Assim, temos a identidade:

$$\begin{aligned} I &= \exp \left[ i \int d^2x \left( \frac{g_0}{2N} (\bar{\Psi} \Psi)^2 \right) \right] \\ &= (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma' \exp \left[ i \int d^2x \left( -\frac{1}{2} \sigma'^2 - \sqrt{\frac{g_0}{N}} \bar{\Psi} \Psi \sigma' \right) \right], \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

ou:

$$(2\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} d\sigma' \exp \left[ i \int d^2x \left( \frac{1}{2} \sigma'^2 + \sqrt{\frac{g_0}{N}} \bar{\Psi} \Psi \sigma' + \frac{g_0}{2N} (\bar{\Psi} \Psi)^2 \right) \right] = 1. \quad (\text{A.6})$$

Uma vez que o resultado acima é igual à identidade, podemos multiplicar a expressão (A.1) pelo lado esquerdo de (A.6), sem alterar o seu resultado. Assim, obtivemos:

$$Z = \mathcal{N} \exp \left( i \int d^2x \frac{g_0}{2N} (\bar{\Psi} \Psi)^2 \right) \quad (\text{A.7})$$

sendo  $\mathcal{N} = (2\pi)^{1/2}$ .

Isto prova a transformação da Eq. (3.11) para a Eq. (3.13).

# Demonstração da simetria quiral discreta do Modelo Gross-Neveu

---

Empregando as transformações quirais discretas:  $\Psi \rightarrow \gamma_5 \Psi$  e  $\bar{\Psi} \rightarrow -\bar{\Psi} \gamma_5$  no termo cinético da Lagrangeana (3.11), encontramos:

$$\bar{\Psi} i \gamma^\mu \partial_\mu \Psi \rightarrow -i \bar{\Psi} \gamma_5 (\gamma_0 \partial_0 + \gamma_1 \partial_1) \gamma_5 \Psi, \quad (\text{B.1})$$

onde utilizamos  $\gamma^\mu \partial_\mu = \gamma_0 \partial_0 - \gamma_1 \partial_1$ , uma vez que estamos tratando o MGN em duas dimensões. Considerando que as matrizes gama em duas dimensões são dadas pelas matrizes de Pauli:  $\gamma_0 = \sigma_1$ ,  $\gamma_5 = -\sigma_3$  e  $\gamma_1 = i\sigma_2$ , temos que os resultados dos produtos matriciais são:  $\gamma_5 \gamma_0 = -\gamma_1$  e  $\gamma_5 \gamma_1 = -\gamma_0$ . Assim, temos que:

$$-i \bar{\Psi} \gamma_5 (\gamma_0 \partial_0 + \gamma_1 \partial_1) \gamma_5 \Psi = -i \bar{\Psi} (-\gamma_1 \partial_0 - \gamma_0 \partial_1) \gamma_5 \Psi \quad (\text{B.2})$$

Utilizando as regras de anticomutação das matrizes gama, temos que:  $\gamma_0 \gamma_5 = \gamma_1$  e  $\gamma_1 \gamma_5 = \gamma_0$ , temos:

$$-i \bar{\Psi} \gamma_5 (\gamma_0 \partial_0 + \gamma_1 \partial_1) \gamma_5 \Psi = -i \bar{\Psi} (-\gamma_0 \partial_0 - \gamma_1 \partial_1) \Psi \quad (\text{B.3})$$

Desta forma provamos que:

$$-i \bar{\Psi} \gamma_5 (\gamma_0 \partial_0 + \gamma_1 \partial_1) \gamma_5 \Psi = i \bar{\Psi} (\gamma_0 \partial_0 + \gamma_1 \partial_1) \Psi = \bar{\Psi} i \gamma^\mu \partial_\mu \Psi \quad (\text{B.4})$$

ou seja, o termo cinético da lagrangeana possui simetria quiral discreta.

---

Empregando agora as transformações quirais ( $\Psi \rightarrow \gamma_5 \Psi$  e  $\bar{\Psi} \rightarrow -\bar{\Psi} \gamma_5$ ) no termo de interação da lagrangeana, temos:

$$(\bar{\Psi} \Psi)^2 \rightarrow (-\bar{\Psi} \gamma_5 \gamma_5 \Psi)^2 = (\bar{\Psi} \Psi)^2, \quad (\text{B.5})$$

uma vez que  $\gamma_5 \gamma_5 = 1$ . Desta forma está comprovada a invariância quiral discreta da lagrangeana (3.11).

Caso houvesse um termo de massa na lagrangeana, esta não teria a invariância quiral discreta, uma vez que este termo, nesta transformação, se transforma como:

$$m \bar{\Psi} \Psi \rightarrow m(-\bar{\Psi} \gamma_5 \gamma_5 \Psi) = -m \bar{\Psi} \Psi. \quad (\text{B.6})$$

## Método alternativo para obtenção do potencial efetivo

---

A partir da equação (3.14), podemos utilizar um método alternativo para encontrar a expressão do potencial efetivo e demonstrar a quebra espontânea de simetria, que será descrito a seguir.

Utilizando o método do *campo de fundo* (19), representado por um  $\sigma_0$  constante, fazemos  $\sigma' = \sigma + \sigma_0$ , cuja substituição na Lagrangeana acima resulta em:

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi} i\gamma^\mu \partial_\mu \Psi - \bar{\Psi}(\sigma + \sigma_0)\Psi - \frac{N}{2g_0}(\sigma^2 + 2\sigma_0\sigma + \sigma_0^2). \quad (\text{C.1})$$

O potencial efetivo será obtido a partir da ação efetiva  $\Gamma$  para o campo escalar  $\sigma_0$ , que pode ser definida como:

$$e^{i\Gamma[\sigma_0]} \equiv \tilde{N} \int D\bar{\Psi} D\Psi D\sigma e^{iS[\Psi, \sigma, \sigma_0] + iJ\sigma}, \quad (\text{C.2})$$

onde  $S$  é a ação construída a partir da equação (3.14) e  $J$  é uma fonte externa. Após a integração Gaussiana dos férmions, temos:

$$e^{i\Gamma[\sigma_0]} = \tilde{N} e^{-\frac{iN}{2g_0} \int d^2x \sigma_0^2} \int D\sigma e^{iS[\sigma_0] + iJ\sigma}. \quad (\text{C.3})$$

A ação para o campo escalar é, então:

$$S[\sigma_0] = -\frac{N}{g_0} \int d^2x \left( \sigma_0\sigma + \frac{\sigma^2}{2} \right) - iN \text{Tr} \ln[i\gamma^\mu \partial_\mu - (\sigma_0 + \sigma)]. \quad (\text{C.4})$$

O logaritmo na equação acima pode ser escrito como:

$$\ln[i\gamma^\mu\partial_\mu - (\sigma_0 + \sigma)] = \ln \left[ (i\gamma^\mu\partial_\mu - \sigma_0) \left( 1 - \frac{\sigma}{i\gamma^\mu\partial_\mu - \sigma_0} \right) \right]. \quad (\text{C.5})$$

Utilizando a propriedade do produto de dois logaritmos, temos:

$$\ln[i\gamma^\mu\partial_\mu - (\sigma_0 + \sigma)] = \ln(i\gamma^\mu\partial_\mu - \sigma_0) + \ln \left( 1 - \frac{\sigma}{i\gamma^\mu\partial_\mu - \sigma_0} \right). \quad (\text{C.6})$$

Aplicando a expansão:  $\ln(1 - x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-1}{n} x^n$ , obtemos:

$$\ln[i\gamma^\mu\partial_\mu - (\sigma_0 + \sigma)] = \ln(i\gamma^\mu\partial_\mu - \sigma_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-1}{n} \left( \frac{\sigma}{i\gamma^\mu\partial_\mu - \sigma_0} \right)^n. \quad (\text{C.7})$$

Substituindo a igualdade acima em  $S[\sigma_0]$  e tomando o logaritmo em ambos os lados da equação (C.3), obtemos:

$$i\Gamma[\sigma_0] = \ln(\tilde{N}) - \frac{iN}{2g_0} \int d^2x \sigma_0^2 + NTr \ln(i\gamma^\mu\partial_\mu - \sigma_0) + \ln \left[ \int D\sigma e^{iS_1 + iS_2 + \dots} \right], \quad (\text{C.8})$$

onde

$$S_1 = N \int d^2x \sigma \left[ \frac{J}{N} - \frac{\sigma_0}{g} + iTr \frac{1}{\gamma^\mu\partial_\mu - \sigma_0} \right], \quad (\text{C.9})$$

$$S_2 = \frac{N}{2} \int d^2x \left[ -\frac{\sigma^2}{g_0} + iTr \left( \frac{\sigma}{i\gamma^\mu\partial_\mu - \sigma_0} \frac{\sigma}{\gamma^\mu\partial_\mu - \sigma_0} \right) \right], \quad (\text{C.10})$$

e assim sucessivamente. A menos de uma constante irrelevante, e em ordem dominante, podemos escrever:

$$\Gamma[\sigma_0] = -\frac{N}{2g_0} \int d^2x \sigma_0^2 - iNTr \ln(i\gamma^\mu\partial_\mu - \sigma_0). \quad (\text{C.11})$$

Da definição do potencial efetivo  $\Gamma[\phi_{clas}] = -V \cdot V_{eff}(\phi_{clas})$ , onde  $V_{eff}$  é o volume, e  $\phi_{clas}$  é o campo clássico (que no presente caso é o campo  $\sigma_0$ ), obtemos o potencial efetivo como:

$$V_{eff}(\sigma_0) = \frac{N}{2g_0} \sigma_0^2 + iNTr \ln(i\gamma^\mu\partial_\mu - \sigma_0). \quad (\text{C.12})$$

Minimizando o potencial efetivo,  $\frac{dV_{eff}(\sigma_0)}{d\sigma_0} = 0$ , temos:

$$\frac{N}{g_0}\sigma_0 + iNTr \frac{-1}{(i\gamma^\mu \partial_\mu - \sigma_0)} = 0, \quad (C.13)$$

ou:

$$N \left[ -\frac{\sigma_0}{g_0} + iTr \frac{1}{(i\gamma^\mu \partial_\mu - \sigma_0)} \right] = 0, \quad (C.14)$$

donde concluimos que  $S_1[J=0] = 0$ .

No espaço dos momentos o potencial efetivo é, obtido em C.12, é escrito como:

$$V_{eff}(\sigma_0) = \frac{N}{2g_0}\sigma_0^2 + iN \int \frac{d^2p}{(2\pi)^2} tr \ln(\gamma^\mu p_\mu - \sigma_0). \quad (C.15)$$

Subtraindo uma constante independente de  $\sigma_0$ , temos

$$\begin{aligned} tr \ln(\gamma^\mu p_\mu - \sigma_0) - tr \ln(\gamma^\mu p_\mu) &= tr \ln \left( 1 - \frac{\sigma_0}{\gamma^\mu p_\mu} \right) = tr \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-1}{n} \left( \frac{\sigma_0}{\gamma^\mu p_\mu} \right)^n = \\ &= tr \left( \sum_{m=1}^{\infty} \frac{-1}{2m} \frac{\sigma_0^{2m}}{(p^2)^m} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{-1}{2m-1} \frac{\sigma_0^{2m-1} \gamma^\mu p_\mu}{(p^2)^m} \right) = 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{-1}{2m} \frac{\sigma_0^{2m}}{(p^2)^m} = \ln \left( 1 - \frac{\sigma_0^2}{p^2} \right). \end{aligned} \quad (C.16)$$

Levando este resultado em C.15, obtemos o potencial efetivo como:

$$V_{eff}(\sigma_0) = \frac{N}{2g_0}\sigma_0^2 + iN \int \frac{d^2p}{(2\pi)^2} \ln \left( 1 - \frac{\sigma_0^2}{p^2} \right). \quad (C.17)$$

Em duas dimensões, temos que  $p^2 = p_0^2 - p_1^2$ . No espaço Euclideano,  $p_0 \rightarrow ip_2$ ,  $dp_0 = idp_2$ ,  $d^2p = dp_0 dp_1 \rightarrow idp_1 dp_2 \equiv id^2p_E$  e assim,  $p^2 \rightarrow -p_E^2 = -p_1^2 - p_2^2$ .

A partir de C.17, o potencial efetivo será escrito, no espaço Euclideano como:

$$V_{eff}(\sigma_0) = \frac{N}{2g_0}\sigma_0^2 - N \int \frac{d^2p_E}{(2\pi)^2} \ln \left( 1 + \frac{\sigma_0^2}{p_E^2} \right). \quad (C.18)$$

Uma vez que a mesma é divergente, precisamos regularizá-la. Para tanto, calcularemos a integral até um “cut off” ( $\Lambda$ ), sendo que  $\Lambda \rightarrow +\infty$ . Após a

integração, obtemos:

$$V_{eff}(\sigma_0) = \frac{N}{2g_0}\sigma_0^2 + \frac{N}{4\pi}\sigma_0^2 \left( \ln \frac{\sigma_0^2}{\Lambda^2} - 1 \right). \quad (C.19)$$

### *A Renormalização da Teoria*

Para a renormalização da teoria, definimos por  $M$  o valor de  $\sigma_0$  para o qual:

$$\frac{1}{g} \equiv \frac{1}{N} \frac{d^2V}{d\sigma_0^2} \Big|_{\sigma_0=M}. \quad (C.20)$$

Resolvendo para  $g$ , encontramos:

$$\frac{1}{g} = \frac{1}{g_0} + \frac{1}{2\pi} \ln \left( \frac{M^2}{\Lambda} \right) + \frac{1}{\pi}. \quad (C.21)$$

Retirando  $1/g_0$  da equação acima e substituindo na equação (C.19) temos a seguinte expressão renormalizada (independente do cut off  $\Lambda$ ) para o potencial efetivo:

$$V_{eff}(\sigma_0) = N \left[ \frac{\sigma_0^2}{2g} + \frac{1}{4\pi}\sigma_0^2 \left( \ln \frac{\sigma_0^2}{M^2} - 3 \right) \right]. \quad (C.22)$$

### *Quebra Espontânea de simetria*

Minimizando o potencial efetivo obtido em C.22, temos:

$$\frac{dV_{eff}(\sigma_0)}{d\sigma_0} = N\sigma_0 \left[ \frac{1}{g} + \frac{1}{2\pi} \left( \ln \frac{\sigma_0^2}{M^2} - 2 \right) \right] = 0. \quad (C.23)$$

A equação (C.23) admite duas soluções, a trivial  $(\sigma_0) = 0$  e a não trivial:

$$\sigma_0^2 = \bar{\sigma}_0^2 \equiv M^2 e^{(2-\frac{2\pi}{g})}. \quad (C.24)$$

Neste ponto, o potencial tem o seguinte valor:

$$V_{eff}(\bar{\sigma}_0) = -\frac{N}{4\pi}\bar{\sigma}_0^2. \quad (C.25)$$

Temos que  $V(0) = 0$ . Da equação (C.25) podemos observar que  $V_{eff}(\bar{\sigma}_0) < V_{eff}(0)$  ou, em outras palavras, o modelo sofreu quebra espontânea de simetria quiral discreta, em consequência dos férmions terem adquirido massa,

que em ordem dominante, tem como valor  $\bar{\sigma}_0$ .

# Resultados obtidos restaurando $\hbar$ e $v_F$

---

Na passagem da descrição do poliacetileno do modelo contínuo TLM para o modelo de Gross-Neveu, foi feito  $\hbar = 1$  e  $v_F = 1$ . Neste apêndice, refaremos os cálculos do capítulo 3, mantendo estas constantes no modelo de Gross-Neveu.

Comparando a hamiltoniana do modelo TLM (equação 2.21) com a hamiltoniana do MGN (2.24), verificamos que a lagrangeana do MGN (2.22) deve ser escrita como:

$$\mathcal{L} = \Psi^\dagger (i\partial_0 - i\hbar v_F \gamma^5 \partial_1 - \gamma^0 \sigma) \Psi - \frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 \quad (\text{D.1})$$

Logo, a função de partição será:

$$Z = \int [id\Psi^\dagger][d\Psi] \exp \left\{ \int_0^\beta d\tau \int dx \left[ \Psi^\dagger \gamma^0 \left( -\gamma^0 \frac{\partial}{\partial \tau} + i\hbar v_F \vec{\gamma} \cdot \vec{\nabla} - \sigma + \mu \gamma^0 \right) \Psi \right] \right\} \times \\ \times \exp \left\{ - \int_0^\beta d\tau \int dx \left( \frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 \right) \right\}. \quad (\text{D.2})$$

Com a mudança do espaço  $(\vec{x}, \tau)$  para o espaço  $(\vec{p}, \omega_n)$ :

$$\Psi_\alpha(\vec{x}, \tau) = V^{-1/2} \sum_n \sum_{\vec{p}} e^{i(\frac{\vec{p}}{\hbar} \cdot \vec{x} + \omega_n \tau)} \tilde{\Psi}_{\alpha;n}(\vec{p}), \quad (\text{D.3})$$

a equação (D.2) pode ser escrita como:

$$Z = e^{\beta V \left( -\frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 \right)} \int [d\Psi^\dagger][d\Psi] e^S \quad (\text{D.4})$$

Sendo  $S$  a ação, dada por:

$$S = \sum_n \sum_p i \tilde{\Psi}_{\alpha;n}^\dagger(\vec{p}) D_{\alpha\rho} \tilde{\Psi}_{\rho;n}(\vec{p}), \quad (\text{D.5})$$

onde

$$D = -i\beta [(-i\omega_n + \mu) - v_F \gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \vec{p} - \sigma \gamma^0] \quad (\text{D.6})$$

e  $\omega_n = (2n + 1)\pi T$  são as frequências de Matsubara.

Para resolver a integração dos férmions em (D.4), usamos a identidade:

$$\int d\Psi^\dagger d\Psi e^{\Psi^\dagger D \Psi} = \det D \quad (\text{D.7})$$

Como são  $N$  espécies de férmions, a integração anterior deve ser feita  $N$  vezes e o resultado para a função de partição será:

$$Z = e^{\beta V \left( -\frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 \right)} (\det D)^N. \quad (\text{D.8})$$

Para obtermos o potencial efetivo a partir de (3.19), precisamos do resultado de:

$$\ln Z = \beta V \left( -\frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 \right) + N \ln(\det D) = Z_0 + N \ln Z'. \quad (\text{D.9})$$

Utilizando outra identidade conhecida, temos que:

$$\ln Z' = \ln(\det D) = \text{Tr}(\ln D) \quad (\text{D.10})$$

Definindo uma nova variável auxiliar  $\tilde{m}$ :

$$\tilde{m} = \sigma \beta \quad (\text{D.11})$$

Derivando  $\ln Z'$  (D.10) em relação a  $\tilde{m}$ , temos:

$$\frac{\partial(\ln Z')}{\partial \tilde{m}} = \frac{\partial}{\partial \tilde{m}} Tr(\ln D) = Tr \frac{1}{D} \frac{\partial D}{\partial \tilde{m}} \quad (D.12)$$

Usando (D.6), teremos:

$$\frac{\partial(\ln Z')}{\partial \tilde{m}} = Tr \frac{1}{D} i\gamma^0 = Tr \left\{ \frac{\gamma^0}{-\beta[(-i\omega_n + \mu) - (v_F \gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \vec{p} + \sigma \gamma^0)]} \right\} \quad (D.13)$$

que pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial(\ln Z')}{\partial \tilde{m}} = Tr \left\{ \frac{\gamma^0 [(-i\omega_n + \mu) + (v_F \gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \vec{p} + \sigma \gamma^0)]}{-\beta[(-i\omega_n + \mu)^2 - (v_F \gamma^0 \vec{\gamma} \cdot \vec{p} + \sigma \gamma^0)^2]} \right\} \quad (D.14)$$

Aplicando a operação do traço sobre as matrizes de Dirac, temos que  $Tr \gamma^\mu = 0$  e  $Tr \gamma^0 \gamma_0 = 2$ . Desta forma, (D.14) se torna:

$$\frac{\partial(\ln Z')}{\partial \tilde{m}} = tr \left\{ \frac{2\sigma}{\beta[(i\mu + \omega_n)^2 + \omega^2]} \right\} \quad (D.15)$$

com  $\omega^2 = (v_F^2 p^2 + \sigma^2)$ .

Observamos que:

$$tr \frac{\partial}{\partial \tilde{m}} \ln \left\{ \beta^2 [(i\mu + \omega_n)^2 + \omega^2] \right\} = tr \left\{ \frac{2\sigma}{\beta [(i\mu + \omega_n)^2 + \omega^2]} \right\} \quad (D.16)$$

Comparando (D.16) com (D.15) concluímos que:

$$\ln Z' = tr \left\{ \ln \left\{ \beta^2 [(i\mu + \omega_n)^2 + \omega^2] \right\} \right\} \quad (D.17)$$

Seguindo os passos demonstrados no capítulo 3, obtemos o potencial efetivo semelhante ao da expressão 3.47:

$$V_{eff} = \frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 - N \int_0^{+\infty} \frac{dp}{\pi \hbar} \left[ E_p + T \ln \left( 1 + e^{-\frac{E_p + \mu}{T}} \right) + T \ln \left( 1 + e^{-\frac{E_p - \mu}{T}} \right) \right] \quad (D.18)$$

## D.1 1º caso: $T = \mu = 0$

No limite  $T \rightarrow 0$  e para  $\mu = 0$ , os termos  $e^{-\frac{E_p \pm \mu}{T}} \rightarrow 0$  e a expressão D.18 se reduz a:

$$V_{eff} = \frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 - N \int_0^\Lambda \frac{dp}{\pi \hbar} E_p. \quad (D.19)$$

Usando a definição de  $E_p = \omega = \sqrt{v_F^2 p^2 + \sigma^2}$ , teremos:

$$V_{eff} = \frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 - N \int_0^\Lambda \frac{dp}{\pi \hbar} \sqrt{v_F^2 p^2 + \sigma^2}, \quad (D.20)$$

sendo que substituímos o limite de integração  $+\infty$  por uma constante  $\Lambda$ , sendo que  $\Lambda \rightarrow +\infty$ . Fisicamente,  $\mu = 0$  significa que o número de férmions e anti-férmions é o mesmo.

Após a integração, com a utilização da identidade (3.50), obtemos:

$$V_{eff} = \frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 - \frac{N}{2\hbar v_F \pi} \left[ v_F p \sqrt{v_F^2 p^2 + \sigma^2} + \sigma^2 \ln \left( v_F p + \sqrt{v_F^2 p^2 + \sigma^2} \right) \right]_0^\Lambda. \quad (D.21)$$

Quando tomarmos o limite  $\Lambda \rightarrow +\infty$ , teremos uma divergência quadrática e outra divergência logarítmica. Para eliminarmos a divergência quadrática, inserimos um termo constante, a momento fixo na expressão (D.20), que se torna:

$$V_{eff} = \frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 - N \int_0^\Lambda \frac{dp}{\pi \hbar} \left( \sqrt{v_F^2 p^2 + \sigma^2} - v_F p \right) \quad (D.22)$$

Integrando, com o auxílio de (3.50), teremos:

$$V_{eff} = \frac{N \sigma^2}{2\hbar v_F g_0} - \frac{N}{2\hbar v_F \pi} \left[ v_F p \sqrt{v_F^2 p^2 + \sigma^2} + \sigma^2 \ln \left( v_F p + \sqrt{v_F^2 p^2 + \sigma^2} \right) - v_F^2 p^2 \right]_0^\Lambda. \quad (D.23)$$

Substituindo os limites de integração, temos:

$$\begin{aligned} V_{eff} &= \frac{N \sigma^2}{2\hbar v_F g_0} - \frac{N}{2\hbar v_F \pi} \left[ v_F \Lambda \sqrt{v_F^2 \Lambda^2 + \sigma^2} + \sigma^2 \ln \left( v_F \Lambda + \sqrt{v_F^2 \Lambda^2 + \sigma^2} \right) \right] + \\ &+ \frac{N}{2\hbar v_F \pi} \left[ v_F^2 \Lambda^2 + \sigma^2 \ln \sigma \right]. \end{aligned} \quad (D.24)$$

No limite  $\Lambda \rightarrow +\infty$ ,  $\sqrt{v_F^2 \Lambda^2 + \sigma^2} \approx v_F \Lambda$ . Logo, o potencial efetivo pode ser escrito como:

$$V_{eff} = \frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 - \frac{N}{2\hbar v_F \pi} [\sigma^2 \ln(2v_F \Lambda) - \sigma^2 \ln \sigma], \quad (D.25)$$

ou como:

$$V_{eff} = \frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 - \frac{N \sigma^2}{2\hbar v_F \pi} \ln \left( \frac{2v_F \Lambda}{\sigma} \right) \quad (D.26)$$

Como  $\Lambda \rightarrow +\infty$ , temos uma divergência logarítmica, sendo necessária a renormalização do potencial. Para tanto seguiremos o procedimento similar ao adotado em (9), tomando:

$$\left. \frac{d^2 V_{eff}}{d\sigma^2} \right|_{\sigma=m_F} = \frac{N}{\hbar v_F g} \quad (D.27)$$

A partir da expressão (D.25) do potencial, obtemos:

$$\frac{dV_{eff}}{d\sigma} = \frac{N\sigma}{\hbar v_F g_0} - \frac{N\sigma}{\hbar v_F \pi} \ln \left( \frac{2v_F \Lambda}{\sigma} \right) + \frac{N\sigma}{2\hbar v_F \pi} \quad (D.28)$$

e desta última expressão, temos que:

$$\frac{d^2 V_{eff}}{d\sigma^2} = \frac{N}{\hbar v_F g_0} - \frac{N}{\hbar v_F \pi} \ln \left( \frac{2v_F \Lambda}{\sigma} \right) + \frac{3N}{2\hbar v_F \pi} \quad (D.29)$$

Satisfazendo a condição de (D.27), temos que:

$$\frac{N}{\hbar v_F g_0} + \frac{N}{\hbar v_F \pi} \ln \left( \frac{m_F}{2v_F \Lambda} \right) + \frac{3N}{2\hbar v_F \pi} = \frac{N}{\hbar v_F g} \quad (D.30)$$

De onde tiramos que:

$$\frac{N}{g_0} = \frac{N}{\pi} \ln \left( \frac{2v_F \Lambda}{m_F} \right) - \frac{3N}{2\pi} + \frac{N}{g} \quad (D.31)$$

Substituindo esta expressão em (D.25), obtemos a expressão para o po-

tencial efetivo renormalizado a  $T = \mu = 0$ :

$$V_{eff} = \frac{N\sigma^2}{\hbar v_F} \left( \frac{1}{2g} - \frac{3}{4\pi} \right) + \frac{N\sigma^2}{2\hbar v_F \pi} \ln \left( \frac{\sigma}{m_F} \right) \quad (D.32)$$

Para obter os pontos extremos do potencial efetivo, devemos calcular:

$$\left. \frac{\partial V_{eff}(\sigma, T = 0, \mu = 0)}{\partial \sigma} \right|_{\sigma = \sigma_c} = 0 \quad (D.33)$$

A partir do potencial em (D.32), obtemos:

$$\frac{N\sigma_c}{\hbar v_F} \left[ \frac{1}{g} - \frac{1}{\pi} + \frac{1}{\pi} \ln \left( \frac{\sigma_c}{m_F} \right) \right] = 0 \quad (D.34)$$

A equação acima possui duas soluções:  $\sigma_c = 0$  e

$$\sigma_c = m_F e^{-\left(\frac{\pi}{g}-1\right)} = m_F(0) \quad (D.35)$$

onde  $\sigma_c$  estabelece a massa fermiônica ( $m_F(0)$ ), gerada dinamicamente no limite para  $N$  grande (large- $N$  limit) a  $T = \mu = 0$ . Para  $\sigma = m_F(0)$ , o potencial tem o seguinte valor:

$$V_{eff}(m_F(0)) = -\frac{N}{4\hbar v_F \pi} m_F^2(0). \quad (D.36)$$

## D.2 2º caso: $T = 0$ e $\mu \neq 0$

Para obtermos a expressão para o potencial efetivo a  $\mu > 0$ , precisamos do resultado completo da integral (D.18). O termo  $e^{-\frac{E_p+\mu}{T}} \rightarrow 0$ , e assim temos:

$$V_{eff} = \frac{N}{2\hbar v_F g_0} \sigma^2 - N \int_0^{+\infty} \frac{dp}{\pi \hbar} E_p - N \int_0^{+\infty} \frac{dp}{\pi \hbar} T \ln \left( 1 + e^{-\frac{E_p-\mu}{T}} \right) \quad (D.37)$$

Como  $E_p = \omega = \sqrt{v_F^2 p^2 + \sigma^2}$  representa a energia relativística dos férmions, no nível de Fermi  $p = p_F$ ,  $E_p - \mu = 0$ . Para  $p < p_F$ ,  $E_p - \mu < 0$  e no limite  $T \rightarrow 0$ ,  $e^{-\frac{E_p-\mu}{T}} \rightarrow +\infty$  e  $1 + e^{-\frac{E_p-\mu}{T}} \rightarrow e^{-\frac{E_p-\mu}{T}}$ . Para  $p > p_F$ ,  $E_p - \mu > 0$  e no limite  $T \rightarrow 0$ ,  $e^{-\frac{E_p-\mu}{T}} \rightarrow 0$ . Portanto, o resultado da segunda integral se

anula para  $p > p_F$  e por isso seu limite superior de integração será  $p_F$ . Para  $T \rightarrow 0$ , a expressão do potencial efetivo se torna:

$$V_{eff} = \frac{N}{2\hbar v_F g} \sigma^2 - N \int_0^\Lambda \frac{dp}{\pi \hbar} E_p - N\Upsilon, \quad (D.38)$$

sendo

$$\Upsilon = \int_0^{p_F} \frac{dp}{\pi \hbar} (\mu - E_p). \quad (D.39)$$

O resultado da primeira integração é conhecido, pois a integral é idêntica à da equação (D.19), que resulta em (D.32). O resultado de (D.39) pode ser obtido de forma análoga à anterior, com o auxílio da identidade ?? fornecendo o resultado:

$$\Upsilon = \frac{\mu p_F}{\pi \hbar} - \frac{1}{2\pi \hbar v_F} \left[ v_F p \sqrt{v_F^2 p^2 + \sigma^2} + \sigma^2 \ln(v_F p + \sqrt{v_F^2 p^2 + \sigma^2}) \right]_0^{p_F} \quad (D.40)$$

Substituindo os limites de integração, teremos:

$$\Upsilon = \frac{\mu}{\pi \hbar} p_F - \frac{1}{2\pi \hbar v_F} \left[ v_F p_F \sqrt{v_F^2 p_F^2 + \sigma^2} + \sigma^2 \ln \left( \frac{v_F p_F + \sqrt{v_F^2 p_F^2 + \sigma^2}}{\sigma} \right) \right] \quad (D.41)$$

Sendo  $p_F$  o momento de Fermi, podemos usar  $v_F p_F = \sqrt{\mu^2 - \sigma^2}$  ou  $\mu = \sqrt{v_F^2 p_F^2 + \sigma^2}$  para obter:

$$\Upsilon = \frac{\mu}{2\pi \hbar v_F} \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} - \frac{\sigma^2}{2\pi \hbar v_F} \ln \left( \frac{\mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma^2}}{\sigma} \right) \quad (D.42)$$

Substituindo o resultado acima em (D.38) e utilizando ainda o resultado de (D.32), temos a seguinte expressão para o potencial efetivo a  $T = 0$  e  $\mu \neq 0$ :

$$V_{eff} = \frac{N\sigma^2}{\hbar v_F} \left( \frac{1}{2g} - \frac{3}{4\pi} \right) + \frac{N\sigma^2}{2\pi \hbar v_F} \ln \left( \frac{\sigma}{m_F} \right) + \\ - \frac{N}{2\pi \hbar v_F} \Theta(\mu^2 - \sigma^2) \left[ \mu \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} - \sigma^2 \ln \left( \frac{\mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma^2}}{\sigma} \right) \right] \quad (D.43)$$

onde  $\Theta(x)$  é a função degrau definida como  $\Theta(x) = 0$  para  $x < 0$  e  $\Theta(x) = 1$  para  $x > 0$ .

Para  $\mu \leq \sigma$ , os pontos extremos do potencial efetivo são idênticos aos obtidos em (D.35). Para  $\mu > \sigma$ , os extremos podem ser encontrados a partir da equação (D.43), que nos leva a:

$$\left. \frac{\partial V_{eff}}{\partial \sigma} \right|_{\sigma=\sigma_c} = \frac{N\sigma_c}{\hbar v_F} \left[ \frac{1}{g} - \frac{1}{\pi} + \frac{1}{\pi} \ln \left( \frac{\mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma_c^2}}{m_F} \right) \right] = 0 \quad (D.44)$$

De onde temos que  $\sigma_c = 0$  ou

$$\ln \left( \frac{\mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma_c^2}}{m_F} \right) = - \left( \frac{\pi}{g} - 1 \right) \quad (D.45)$$

ou

$$m_F e^{-\left(\frac{\pi}{g}-1\right)} = \mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma_c^2} \quad (D.46)$$

Comparando com (D.35), temos que:

$$m_F(0) = \mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma_c^2} \quad (D.47)$$

De onde tiramos que:

$$\sigma_c = \sqrt{2m_F(0)\mu - m_F^2(0)} \quad (D.48)$$

que é válido para  $m_F(0)/2 < \mu < m_F(0)$ . Para  $\mu < m_F(0)/2$ , o potencial efetivo irá ter um mínimo em  $\sigma_c = m_F(0)$  e um máximo em  $\sigma_c = 0$ .

Para  $m_F(0)/2 < \mu < m_F(0)$ , o potencial tem mínimos em  $\sigma_c = m_F(0)$  e  $\sigma_c = 0$  e um máximo em  $\sigma_c(\mu)$ . Há um valor de  $\mu$ , denominado potencial químico crítico ( $\mu_c$ ) em que o potencial efetivo satisfaz a condição dos dois mínimos idênticos:

$$V_{eff}(\sigma_c = m_F(0), T = 0, \mu_c) = V_{eff}(\sigma_c = 0, T = 0, \mu_c) \quad (D.49)$$

Da expressão do potencial efetivo (D.43), temos que:

$$V_{eff}(\sigma_c = 0, T = 0, \mu_c) = -\frac{\mu_c^2}{2\hbar v_F \pi}. \quad (D.50)$$

Para  $\sigma_c = m_F(0)$ , da expressão (D.48), temos que  $\mu = m_F(0)$ . Fazendo uso deste resultado em (D.43) e da transmutação dimensional com  $g = \pi$ , temos

que:

$$V_{eff}(\sigma_c = m_F(0), T = 0, \mu_c) = -\frac{N}{4\hbar v_F \pi} m_F^2(0) \quad (D.51)$$

Igualando as expressões (D.50) e (D.51), temos a expressão para o potencial químico crítico:

$$\mu_c = \frac{m_F(0)}{\sqrt{2}} \quad (D.52)$$

Para prosseguir a descrição do poliacetileno com o modelo Gross-Neveu, vamos associar o valor do potencial químico crítico com a concentração de dopantes ( $y$ ), que é o número de dopantes por átomo de carbono. Assumindo que cada dopante cede (ou doa) um portador de carga, a concentração de dopantes se iguala a densidade eletrônica  $\rho$ . A densidade eletrônica é definida como:

$$\rho = -\frac{\partial V_{eff}}{\partial \mu} \quad (D.53)$$

Usando a expressão do potencial efetivo obtida em (D.43), obtemos, para  $\mu > \sigma$ :

$$\rho = \frac{N}{2\pi\hbar v_F} \left[ \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} + \frac{\mu^2 - \sigma^2}{\sqrt{\mu^2 - \sigma^2}} - \frac{\sigma^2 \mu}{\sqrt{\mu^2 - \sigma^2}(\sqrt{\mu^2 - \sigma^2} + \mu)} \right] \quad (D.54)$$

Efetuando o mínimo múltiplo comum e agrupando termos semelhantes, chega-se a:

$$\rho = \frac{N}{\pi\hbar v_F} \left[ \frac{\mu^2 \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} + \mu^3 - \sigma^2 \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} - \mu \sigma^2}{\sqrt{\mu^2 - \sigma^2}(\mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma^2})} \right] \quad (D.55)$$

Esta expressão pode ser fatorada como:

$$\rho = \frac{N}{\pi\hbar v_F} \left[ \frac{(\mu^2 - \sigma^2) \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} + \mu(\mu^2 - \sigma^2)}{\sqrt{\mu^2 - \sigma^2}(\mu + \sqrt{\mu^2 - \sigma^2})} \right] \quad (D.56)$$

que se reduz a:

$$\rho = \frac{N}{\pi\hbar v_F} \sqrt{\mu^2 - \sigma^2} \quad (D.57)$$

Acima da transição de fase, quando  $\sigma = 0$  em seu ponto mínimo, a

densidade eletrônica será então:

$$\rho = \frac{N}{\pi \hbar v_F} \mu \quad (\text{D.58})$$

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)