

Propriedades Termodinâmicas de Nanotubos de Rede Triangular (Thermodynamic properties of nanotubes of triangular lattice)

André N. Ribeiro e Cláudio A. Macedo

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-00, São Cristóvão-SE, Brasil

aribeiro@ufs.br

(Recebido em 12 de agosto de 2005; aceito em 26 de agosto de 2005)

As nano-estruturas de carbono, conhecidas como nanotubos, são estruturas feitas de forma cilíndrica que podem ser visualizadas como uma rede bidimensional de anéis benzênicos (*honeycomb*) enrolada. Os parâmetros estruturais influenciam fortemente as propriedades de transporte dos nanotubos. Neste trabalho, desenvolvemos uma expressão matemática para o cálculo da condutividade elétrica, calculamos a densidade de estados e determinamos diversas propriedades termodinâmicas de um nanotubo gerado a partir da rede triangular. Foram obtidas as propriedades termodinâmicas tais como energia média, calor específico, susceptibilidade magnética, magnetização e condutividade elétrica, utilizando o modelo de Hubbard com a técnica da equação de movimento da função de Green de tempo real. Os resultados mostram que os nanotubos com quatro sítios no perímetro ($m = 4$) apresenta uma transição ferromagnética-paramagnética em $T_c = 1,02 k_B/t$ com $U/t = 8$. Este trabalho mostra também que o valor de U/t crítico a partir do qual o nanotubo apresenta magnetização depende do número de sítios no perímetro (m), ou seja, do diâmetro do nanotubo, e a partir de $m = 50$ essa interação crítica se iguala ao valor de U/t crítico da rede triangular que é $U_c/t \sim 5,5$. A partir de $m = 50$ o nanotubo deixa de apresentar ferromagnetismo não saturado e a magnetização é saturada. Existe supercondutividade no nanotubo e na própria rede triangular até as temperaturas $T_{cs} = 0,4 k_B/t$ e $T_{cs} = 0,6 k_B/t$, respectivamente. A partir dessas temperaturas os dois sistemas apresentam comportamento metálico.

Palavras-chave: nano-estruturas, modelo de Hubbard, funções de Green, propriedades termodinâmicas.

The carbon nano-structures, known as nanotubes, are cylindrical structures that can be visualized as a rolled two-dimensional honeycomb lattice. The structural parameters strongly influence the transport properties of nanotubes. In this work we develop a mathematical expression for the calculation of the electric conductivity, and we calculate the density of states and determine several thermodynamic properties of a nanotube created from a triangular lattice. The thermodynamic properties such as mean energy, specific heat, magnetic susceptibility, magnetization, and electric conductivity, have been obtained using the Hubbard model with the technique of the equation of motion of the real time Green function. The results show that the nanotube with four sites in the perimeter ($m = 4$) present a ferromagnetic-paramagnetic transition at $T_c = 1,02 k_B/t$ with $U/t = 8$. This work also shows that the initial critical value of U/t from which nanotube presents magnetization depends on the number of sites of the perimeter (m), that is, on the nanotube diameter, and from $m = 50$ on this critical interaction is equal to the value of the critical U/t of the triangular lattice, that is $U_c/t \sim 5.5$. From $m = 50$ on the nanotube also stops to present non-saturated ferromagnetism and the magnetization is saturated. There is superconductivity in the nanotube and in the triangular lattice itself up to temperatures $T_{cs} = 0.4 k_B/t$ and $T_{cs} = 0.6 k_B/t$, respectively. Above these temperatures the two systems present metallic behavior.

Keywords: Nano-structures, Hubbard model, Green function, thermodynamic properties

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de nano-estruturas de carbono gerou uma nova área de pesquisa em sistemas magnéticos de baixa dimensionalidade com importantes aplicações tecnológicas[1-4]. Os nanotubos, em particular, são estruturas feitas de forma cilíndrica que podem ser visualizadas como uma rede bidimensional de anéis benzênicos (*honeycomb*) enrolada. O conhecimento disponível na literatura indica que os parâmetros estruturais, diâmetro, helicidade, quiralidade e o número de cilindros concêntricos, influenciam fortemente a estrutura de bandas e conseqüentemente influenciam as propriedades de transporte dos nanotubos. A implicação mais importante disso é que um nanotubo pode ser metal, semimetal ou isolante, dependendo dos parâmetros estruturais. A presença de um campo magnético é outro fator que afeta fortemente a estrutura de bandas de uma nano-estrutura de carbono[4].

Visando contribuir para o entendimento dos nanotubos, aplicamos o método da equação de movimento da função de Green ao modelo de Hubbard para calcular a densidade de estados, as propriedades termodinâmicas magnéticas e a condutividade elétrica de um nanotubo com banda meio-cheia, construído a partir de uma rede triangular. O motivo da escolha de um nanotubo de rede triangular, que é um sistema teórico, é o fato da rede triangular, ao contrário da *honeycomb*, ser uma rede de Bravais. Isso facilita a obtenção da energia de banda eletrônica do nanotubo.

O método da equação de movimento da função de Green para aplicação em sistemas magnéticos de elétrons itinerantes foi originalmente empregado por Hubbard[5] em 1963, baseando-se no trabalho de Zubarev[6]. Trata-se de um método seguro que tem sido empregado regularmente na investigação de propriedades termodinâmicas de sistemas magnéticos de elétrons itinerantes[7-9].

O modelo de Hubbard[5], em sua versão mais simples, descreve os efeitos de correlação dos elétrons em uma rede cristalina considerando-se uma banda *s* como hipoteticamente estreita. O hamiltoniano do modelo (1) consiste de duas partes: o termo que expressa a dinâmica eletrônica intersítios (“hopping”), caracterizado pela energia de transferência eletrônica t_{ij} , e o termo de repulsão coulombiana intrasítio, representado pela energia U .

$$H = \sum_{i,j} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i,\sigma}^+ c_{j,\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma} n_{i,\sigma} n_{i,-\sigma}, \quad (1)$$

$$t_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}, \quad (t_{ii} = 0)$$

em que $c_{i\sigma}^+$, $c_{i\sigma}$, são os operadores de criação e destruição, respectivamente; $\sigma = \pm 1$, ou \uparrow e \downarrow , é o rótulo do spin; $n_{i\sigma}$ é o operador número de ocupação das partículas com spin σ no sítio i e é expresso por $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^+ c_{i\sigma}$; \mathbf{R}_i é o vetor posição do sítio i , N é o número de sítios da rede, $\epsilon_{\mathbf{k}}$ é a energia de elétrons correspondente ao estado de Bloch (\mathbf{k}, σ) e \mathbf{k} é o vetor de onda. A soma em i e j é feita sobre todos os sítios da rede, no entanto neste trabalho consideramos que os saltos eletrônicos entre os sítios que não são primeiros vizinhos são desprezíveis. Logo, o hamiltoniano de Hubbard torna-se

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle} \sum_{\sigma} c_{i\sigma}^+ c_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (1')$$

sendo t a energia de salto eletrônico entre primeiros vizinhos e a soma feita em $\langle i,j \rangle$ é somente entre primeiros vizinhos.

Esse trabalho tem na seção 2 a descrição do método da equação de movimento da função de Green e o cálculo das funções de Green de interesse. As expressões para as grandezas termodinâmicas calculadas e os resultados obtidos são apresentados na seção 3. A seção 4 é reservada para as conclusões.

2. MÉTODO DA EQUAÇÃO DE MOVIMENTO DA FUNÇÃO DE GREEN E CÁLCULO DAS FUNÇÕES DE GREEN DE INTERESSE

O método da equação de movimento que empregamos no desenvolvimento deste trabalho é baseado na técnica de funções de Green descrita por Hubbard e Zubarev[5,6]. As funções de Green retardada (+) e avançada (-) são definidas por

$$\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^{(\pm)} = \mp i \theta[\pm(t-t')] \langle [A(t), B(t')]_{\eta} \rangle, \quad (2)$$

em que i é a unidade imaginária, $[A,B]_{\eta} = AB + \eta BA$, $\eta = \pm 1$, $\theta(x)$ é a função degrau e a média é realizada no ensemble grande canônico. Estas funções de Green satisfazem a equação de movimento

$$i \frac{d}{dt} \langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^{(\pm)} = \delta(t-t') \langle [A(t), B(t')]_{\eta} \rangle + \langle\langle [A(t), H]; B(t') \rangle\rangle^{(\pm)}, \quad (3)$$

$\delta(x)$ é a função delta de Dirac.

Como $\langle\langle A(t); B(t') \rangle\rangle^{(\pm)}$ são funções de $t - t'$ apenas, nós podemos definir as transformadas de Fourier

$$\langle\langle A; B \rangle\rangle_E^{(\pm)} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle\langle A(t); B(0) \rangle\rangle^{(\pm)} e^{iEt} dt. \quad (4)$$

A partir de (3) e (4) pode ser mostrado que

$$E \langle\langle A; B \rangle\rangle_E = \frac{1}{2\pi} \langle [A, B]_{\eta} \rangle + \langle\langle [A, H]; B \rangle\rangle_E, \quad (5)$$

$$e \langle B(t') A(t) \rangle = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} [\langle\langle A; B \rangle\rangle_{E+i\epsilon} - \langle\langle A; B \rangle\rangle_{E-i\epsilon}] \frac{e^{-iE(t-t')}}{e^{\beta(E-\mu)} + \eta} dE. \quad (6)$$

Seja a função de Green[5] de uma partícula dada abaixo,

$$G_{ij}^{\sigma}(E) = \langle\langle c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E, \quad (\eta = +1) \quad (7)$$

usando a equação de movimento (5) temos,

$$E G_{ij}^{\sigma}(E) = \frac{1}{2\pi} \delta_{ij} + \sum_l t_{il} G_{lj}^{\sigma} + U \Gamma_{ij}^{\sigma}, \quad (8)$$

em que δ_{ij} é a função delta de Kronecker, $\Gamma_{ij}^{\sigma}(E) = \langle\langle n_{i,-\sigma} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E$. Fazendo a aproximação de fase aleatória[6] (RPA) descrita por Zubarev

$$\langle\langle n_{i,-\sigma} c_{i\sigma}; c_{j\sigma}^{\dagger} \rangle\rangle_E \cong \langle n_{i,-\sigma} \rangle G_{ij}^{\sigma}(E), \quad (9)$$

é encontrado

$$G^{\sigma}(\mathbf{k}, E) = \frac{1}{2\pi N} \frac{1}{E - (\epsilon_{\mathbf{k}} + U n_{-\sigma})}, \quad (10)$$

com $\langle n_{i,\sigma} \rangle = n_{\sigma}$ e utilizando-se a seguinte transformação de Fourier

$$G_{ij}^{\sigma}(E) = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} G^{\sigma}(\mathbf{k}, E) \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)]. \quad (11)$$

A seguinte função de Green[7] de duas partículas também é de nosso interesse,

$$G'_{\sigma}(\mathbf{q}, t) = \sum_{\mathbf{k}} \langle\langle \varphi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{q}, t); s_z(-\mathbf{q}) \rangle\rangle, \quad (12)$$

com

$$\varphi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{q}, t) = c_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma}^{\dagger}(t) c_{\mathbf{k},\sigma}(t) \quad e$$

$$s_z(\mathbf{q}, t) = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k},\uparrow}(\mathbf{q}, t) - \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k},\downarrow}(\mathbf{q}, t) \right\} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k},\sigma} \varphi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{q}, t) \eta_{\sigma} \quad \text{com} \quad \eta_{\sigma} = \begin{cases} 1, \sigma = \uparrow \\ -1, \sigma = \downarrow \end{cases}.$$

Utilizando a equação de movimento (3) para (12) obtemos

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle \varphi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{q}, t); s_z(-\mathbf{q}) \rangle\rangle = & -\frac{1}{2} \delta(t) (f_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} - f_{\mathbf{k},\sigma}) \eta_{\sigma} + \\ & + (\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \langle\langle \varphi_{\mathbf{k},\sigma}(\mathbf{q}, t); s_z(-\mathbf{q}) \rangle\rangle + \frac{U}{N} (f_{\mathbf{k}+\mathbf{q},\sigma} - f_{\mathbf{k},\sigma}) \times \\ & \times \sum_{\mathbf{k}'} \langle\langle \varphi_{\mathbf{k}',-\sigma}(\mathbf{q}, t); s_z(-\mathbf{q}) \rangle\rangle, \end{aligned} \quad (13)$$

em que utilizamos o hamiltoniano (1) na representação dos momentos

$$H = \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}, \sigma} + \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^+ c_{\mathbf{k}, \uparrow} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \downarrow}^+ c_{\mathbf{k}', \downarrow} \quad (14)$$

e realizada a RPA $[\varphi_{\mathbf{k}, \sigma}(\mathbf{q}), H_c] \cong \frac{U}{N} \langle n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma} - n_{\mathbf{k}, \sigma} \rangle \sum_{\mathbf{k}'} \varphi_{\mathbf{k}', -\sigma}(\mathbf{q})$ com

$$H_c = \frac{U}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \uparrow}^+ c_{\mathbf{k}, \uparrow} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \downarrow}^+ c_{\mathbf{k}', \downarrow} \quad \text{e} \quad f_{\mathbf{k}, \sigma} = \langle n_{\mathbf{k}, \sigma} \rangle \quad \text{a função de Fermi.}$$

Aplicando-se a transformação de Fourier

$$\langle\langle \varphi_{\mathbf{k}, \sigma}(\mathbf{q}, \omega); s_z(-\mathbf{q}) \rangle\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} dt \langle\langle \varphi_{\mathbf{k}, \sigma}(\mathbf{q}, t); s_z(-\mathbf{q}) \rangle\rangle \quad (15)$$

em (13), temos[7]

$$G'_\sigma(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2} \eta_\sigma \frac{\Gamma_\sigma(\mathbf{q}, \omega) \{1 - (U/N) \Gamma_{-\sigma}(\mathbf{q}, \omega)\}}{1 - (U/N)^2 \Gamma_{-\sigma}(\mathbf{q}, \omega) \Gamma_\sigma(\mathbf{q}, \omega)} \quad (16)$$

$$\text{com } \Gamma'_\sigma(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_{\mathbf{k}, \sigma} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega}.$$

A última função de Green[10] de nosso interesse é também de duas partículas e é dada por

$$G''_{ij, \sigma}(\omega) = \langle\langle c_{i, \sigma}^+ c_{j, \sigma}; P_\nu \rangle\rangle_\omega, \quad (17)$$

em que $P_\nu = e \sum_{i, \sigma} R_i^\nu c_{i, \sigma}^+ c_{i, \sigma}$ é o operador da componente ν da polarização, e é a carga do elétron, R_i^ν é a ν -ésima componente do vetor posição do sítio i e $\hbar = 1$. Na verdade estamos interessados no $\lim_{\delta \rightarrow 0^+} G''_{ij, \sigma}(\omega - i\delta)$ que será justificado a posteriori.

Fazendo uso dos operadores projeção $\begin{cases} n_{i, \sigma}^+ \equiv n_{i, \sigma} \\ n_{i, \sigma}^- \equiv 1 - n_{i, \sigma} \end{cases}$ escrevemos (17) como

$$G''_{ij, \sigma}(\omega) = \sum_{\alpha, \beta = \pm} G''_{ij, \sigma}^{\alpha\beta}(\omega), \quad (18)$$

com $G''_{ij, \sigma}^{\alpha\beta}(\omega) = \langle\langle c_{i, \sigma}^+ n_{i, -\sigma}^\alpha c_{j, \sigma} n_{j, -\sigma}^\beta; P_\nu \rangle\rangle_\omega \quad (19)$

Construindo a equação de movimento (5) para (19) chegamos a (20). Foi usado $t_{ij} = t_{ji}$ ($\varepsilon_{\mathbf{k}} = \varepsilon_{-\mathbf{k}}$) e definido

$$\phi_{ij, \sigma}^{\alpha\beta} \equiv \langle c_{i, \sigma}^+ n_{i, -\sigma}^\alpha c_{j, \sigma} n_{j, -\sigma}^\beta \rangle,$$

$$\begin{cases} n_\sigma^+ \equiv n_\sigma = \langle n_{i, \sigma} \rangle \\ n_\sigma^- \equiv 1 - n_\sigma \end{cases} \quad \text{e} \quad \begin{cases} \varepsilon_+ \equiv U \\ \varepsilon_- \equiv 0 \end{cases}.$$

$$\begin{aligned}
 \omega G_{ij,\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) = & -eR_{ij}^v \phi_{ij,\sigma}^{\alpha\beta} + (\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta) G_{ij,\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) + \\
 & + n_{-\sigma}^\alpha \sum_l t_{il} \ll c_{l,\sigma}^+ c_{j,\sigma} n_{j,-\sigma}^\beta; P_v \gg_\omega - \\
 & - n_{-\sigma}^\beta \sum_l t_{lj} \ll c_{i,\sigma}^+ n_{i,-\sigma}^\alpha c_{l,\sigma}; P_v \gg_\omega \\
 & + \sum_l t_{il} \ll c_{l,\sigma}^+ (n_{i,-\sigma}^\alpha - n_{-\sigma}^\alpha) c_{j,\sigma} n_{j,-\sigma}^\beta; P_v \gg_\omega - \\
 & - \sum_l t_{lj} \ll c_{i,\sigma}^+ n_{i,-\sigma}^\alpha c_{l,\sigma} (n_{j,-\sigma}^\beta - n_{-\sigma}^\beta); P_v \gg_\omega \\
 & - \xi_\alpha \sum_l t_{il} \ll c_{i,\sigma}^+ (c_{i,-\sigma}^+ c_{l,-\sigma} - c_{l,-\sigma}^+ c_{i,-\sigma}) c_{j,\sigma} n_{j,-\sigma}^\beta; P_v \gg_\omega + \\
 & - \xi_\beta \sum_l t_{lj} \ll c_{i,\sigma}^+ n_{i,-\sigma}^\alpha c_{j,\sigma} (c_{j,-\sigma}^+ c_{l,-\sigma} - c_{l,-\sigma}^+ c_{j,-\sigma}); P_v \gg_\omega
 \end{aligned} \tag{20}$$

Escrevendo uma equação de movimento para cada uma das novas funções de Green que apareceram em (20) e realizando a RPA somente nas funções que surgiram dessas equações de movimento obtemos finalmente, no limite de fortes correlações $I \gg \Delta$ e ω , que[10]

$$\lim_{\delta \rightarrow +0} G_{\mathbf{k},\sigma}(\omega - i\delta) = -ie \left[\frac{1}{\omega - i \frac{1}{\tau_{\mathbf{k},\sigma}^u}} \frac{\partial}{\partial k_v} f_{\mathbf{k},\sigma}^u + \frac{1}{\omega - i \frac{1}{\tau_{\mathbf{k},\sigma}^l}} \frac{\partial}{\partial k_v} f_{\mathbf{k},\sigma}^l \right] \tag{21}$$

em que $G_{ij,\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} G_{\mathbf{k},\sigma}^{\alpha\beta}(\omega) e^{i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}$; $f_{\mathbf{k},\sigma}^u = n_{-\sigma} f(\varepsilon_{\mathbf{k},\sigma}^u)$ e

$f_{\mathbf{k},\sigma}^l = n_{-\sigma}^- f(\varepsilon_{\mathbf{k},\sigma}^l)$ ($f(x)$ é a função de Fermi usual); $\frac{1}{\tau_{\mathbf{k},\sigma}^u} = \frac{1}{\tau_{\mathbf{k},\sigma}^{su}} + \frac{1}{\tau_{\mathbf{k},\sigma}^{du}}$ e

$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k},\sigma}^l} = \frac{1}{\tau_{\mathbf{k},\sigma}^{sl}} + \frac{1}{\tau_{\mathbf{k},\sigma}^{dl}}$ com

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k},\sigma}^{su}} = 2n_{-\sigma}^- \text{Im} \lim_{\delta \rightarrow +0} \lambda_\sigma(\varepsilon_{\mathbf{k},\sigma}^u - i\delta)$$

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k},\sigma}^{sl}} = 2n_{-\sigma} \text{Im} \lim_{\delta \rightarrow +0} \lambda_\sigma(\varepsilon_{\mathbf{k},\sigma}^l - i\delta)$$

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k},\sigma}^{du}} = 2n_{-\sigma}^- \text{Im} \lim_{\delta \rightarrow +0} \lambda_{-\sigma}(\varepsilon_{\mathbf{k},\sigma}^u - i\delta)$$

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{k},\sigma}^{dl}} = 2n_{-\sigma} \text{Im} \lim_{\delta \rightarrow +0} \lambda_{-\sigma}(\varepsilon_{\mathbf{k},\sigma}^l - i\delta)$$

$$\lambda_{\sigma}(\epsilon_{k,\sigma}^l - i\delta) = \frac{1}{N} \sum_q \frac{n_{-\sigma} \epsilon_q}{\epsilon_{k,\sigma}^l - \epsilon_{q,\sigma}^u - i\delta} \left[\epsilon_k - \frac{1}{N} \sum_p \frac{1}{\epsilon_{k,\sigma}^l - \epsilon_{p,\sigma}^u - i\delta} \frac{1}{N} \sum_p \frac{\epsilon_p}{\epsilon_{k,\sigma}^l - \epsilon_{p,\sigma}^u - i\delta} \right] + \frac{1}{N} \sum_q \frac{n_{-\sigma}^-}{\epsilon_{k,\sigma}^l - \epsilon_{q,\sigma}^l - i\delta} \left[\epsilon_k - \frac{1}{N} \sum_p \frac{1}{\epsilon_{k,\sigma}^l - \epsilon_{p,\sigma}^l - i\delta} \frac{1}{N} \sum_p \frac{\epsilon_p}{\epsilon_{k,\sigma}^l - \epsilon_{p,\sigma}^l - i\delta} \right] \quad (22)$$

3. DENSIDADE DE ESTADOS, PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS MAGNÉTICAS E DE TRANSPORTE

O nanotubo estudado possui apenas 4 sítios em seu perímetro e foi construído a partir de uma rede triangular. A figura 1 exemplifica a rede triangular e indica, com um X, os pontos que foram unidos para construir o nanotubo. O número de sítios total do nanotubo é dado por $N = L \cdot m$, em que m é o número de sítios no perímetro do nanotubo e L o número de sítios na direção perpendicular ao perímetro.

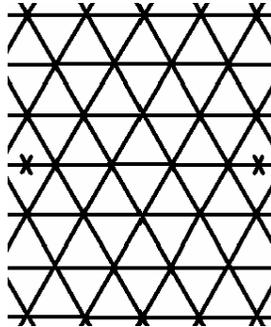


Figura 1. As marcas em X indicam as posições que foram unidas para formar o nanotubo.

Foram calculadas as densidades de estados do nanotubo e da rede triangular, assim como a resistividade elétrica. As propriedades termodinâmicas energia média, calor específico, susceptibilidade magnética e magnetização somente foram calculadas para o nanotubo. O cálculo da densidade de estados foi realizado para o nanotubo com $L = 100.000$ e para a rede triangular com $N = 1.000.000$. As propriedades termodinâmicas magnéticas com $L = 1.000$, e a resistividade elétrica com $L = 30$ para o nanotubo e $N = 100$ para a rede triangular. Todos os sistemas estudados estão meio-cheios ($n = 1$) e m é sempre [4]. O valor de m só foi variado na construção de um diagrama de fases magnéticas.

A teoria desenvolvida na seção 2 depende de $\epsilon_{\mathbf{k}}$ que é uma função própria da rede. A rede de nosso interesse é a triangular cujo $\epsilon_{\mathbf{k}}$ considerando-se apenas saltos eletrônicos entre primeiros vizinhos [11] é dado por

$$\epsilon_{\Delta}(\mathbf{k}) = -t \left(2 \cos(k_x) + 4 \cos\left(\frac{k_x}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2} k_y\right) \right) \quad (23)$$

em que os vetores de onda \mathbf{k} pertencem à primeira zona de Brillouin.

Os valores de $\epsilon_{\mathbf{k}}$ do nanotubo é o da rede triangular em que colocamos condições de contorno em uma direção.

A. Densidade de estados

A densidade de estados é definida[5] como

$$\rho_{\sigma}(E) = i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mathbf{k}} \{G^{\sigma}(\mathbf{k}, E + i\epsilon) - G^{\sigma}(\mathbf{k}, E - i\epsilon)\}, \quad (24)$$

Substituindo (10) em (24), temos

$$\rho_{\sigma}(E) = N^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \delta[E - (\epsilon_{\mathbf{k}} + Un_{-\sigma})]. \quad (25)$$

O gráfico da figura 2, construído através de (25), para $U/t = 0$ mostra que o valor de energia em que há um maior número de estados é distinto entre a rede triangular e seu nanotubo. Ao contrário da densidade de estado da rede triangular que só tem um pico, a densidade de seu nanotubo tem mais de um pico, no entanto, as energias dos estados mais e menos energéticos do nanotubo e da rede triangular são as mesmas.

O nanotubo não tem simetria partícula-buraco a exemplo da própria rede triangular.

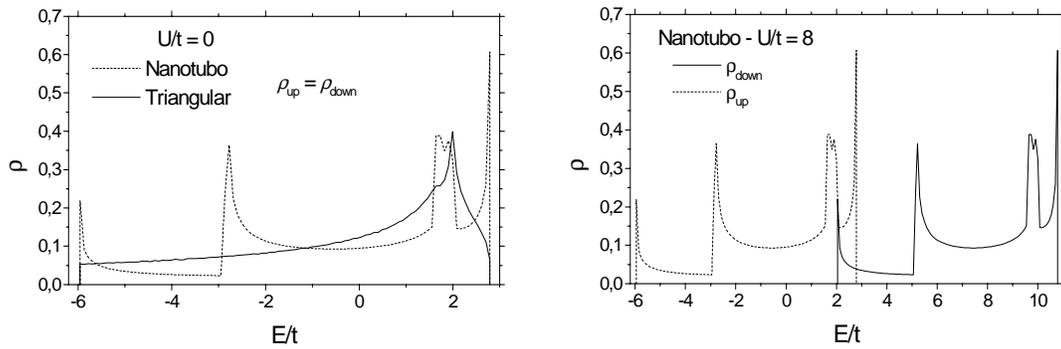


Figura 2. Densidade de estados ρ para o nanotubo de rede triangular com $m = 4$ e uma rede triangular, ambos com $T = 0,008 k_B/t$ e $E = \epsilon_{\mathbf{k}} + Un_{-\sigma}$.

Ao aumentarmos o valor de U/t para 8 no nanotubo de rede triangular, percebemos uma separação entre as sub-bandas *up* e *down*, logo, o sistema tende a favorecer um spin, conseqüentemente ocorre magnetização espontânea.

A forma das duas sub-bandas da densidade de estados é a mesma de quando não ocorre magnetização espontânea. A explicação está na aproximação realizada para a obtenção da função de Green (7) que gera energias do tipo $E_{\mathbf{k},\sigma} = \epsilon_{\mathbf{k}} + Un_{-\sigma}$ e assim quando U é diferente de zero há apenas uma translação de $Un_{-\sigma}$ em $\epsilon_{\mathbf{k}}$ que é quem dá a forma da banda. Como a diferença entre as energias mínimas das duas sub-bandas é igual a U , isso implica que $n_{-\sigma} = 1$ e então $n_{\sigma} = 0$. Conseqüentemente em $T = 0,008 k_B/t$ o nanotubo de rede triangular com $U/t = 8$ apresenta ferromagnetismo saturado.

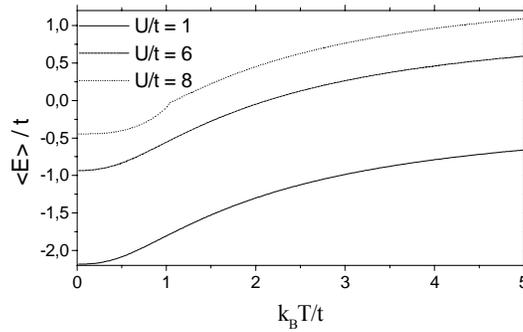


Figura 3. Energia média $\langle E \rangle$ em função da temperatura para um nanotubo com $m = 4$.

B. Energia média

A energia média[11] é dada por

$$\langle E \rangle = \frac{i}{2} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \int_{-\infty}^{+\infty} \{G^\sigma(\mathbf{k}, E+i\epsilon) - G^\sigma(\mathbf{k}, E-i\epsilon)\} (E + \epsilon_{\mathbf{k}}) f(E) dE, \quad (26)$$

em que $f(x)$ é a função de Fermi.

Substituindo (10) em (26), obtemos

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} (E_{\mathbf{k}, \sigma} + \epsilon_{\mathbf{k}}) f(E_{\mathbf{k}, \sigma}), \quad (27)$$

com $E_{\mathbf{k}, \sigma} = \epsilon_{\mathbf{k}} + U n_{-\sigma}$.

É de se esperar que a energia aumente com o acréscimo de U já que U é positivo no hamiltoniano (1) e isso é verificado no gráfico da figura 3 que foi construído implementando (27).

A energia do nanotubo apresenta uma mudança brusca da concavidade com $U/t = 8$ em $T = 1,02 k_B/t$ o que indica uma descontinuidade em sua derivada. Como a derivada da energia é o calor específico, então nessa temperatura há uma mudança de fase no sistema com $U/t = 8$.

As energias do nanotubo para $U/t = 1$ e 6 têm comportamentos semelhantes que ficam evidentes no gráfico da figura 4, em que os calores específicos do nanotubo com $U/t = 1$ e 6 estão sobrepostos.

C. Calor específico

O calor específico em campo magnético externo nulo é obtido através de

$$c = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T}. \quad (28)$$

Na figura 4 vemos que com $U/t = 8$ e $T_c = 1,02 k_B/t$ o nanotubo de rede triangular apresenta divergência no calor específico, indicando que há transição de fase no nanotubo, como previsto na seção B (anterior).

D. Susceptibilidade magnética

A susceptibilidade[7] longitudinal é dada pela seguinte expressão

$$\chi_{zz}(\mathbf{q}, t) = \langle\langle s_z(\mathbf{q}, t); s_z(-\mathbf{q}) \rangle\rangle = \frac{1}{2} \{G'_\uparrow(\mathbf{q}, t) - G'_\downarrow(\mathbf{q}, t)\}. \quad (29)$$

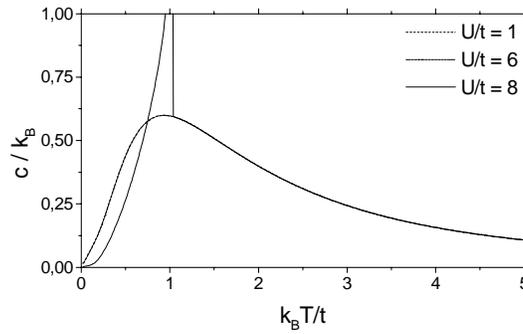


Figura 4. Calor específico c em função da temperatura para um nanotubo com $m = 4$.

Aplicando (15) em (29) e depois substituindo (16) temos

$$\chi_{zz}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{4} \frac{\Gamma_{\downarrow}(\mathbf{q}, \omega) + \Gamma_{\uparrow}(\mathbf{q}, \omega) - 2(U/N)\Gamma_{\downarrow}(\mathbf{q}, \omega)\Gamma_{\uparrow}(\mathbf{q}, \omega)}{1 - (U/N)^2 \Gamma_{\uparrow}(\mathbf{q}, \omega)\Gamma_{\downarrow}(\mathbf{q}, \omega)}. \quad (30)$$

Finalmente a susceptibilidade longitudinal estática e uniforme[7] é dada por

$$\chi_{zz}(\mathbf{0}, 0) = \frac{1}{4} \frac{\Gamma_{\downarrow}(\mathbf{0}, 0) + \Gamma_{\uparrow}(\mathbf{0}, 0) - 2(U/N)\Gamma_{\downarrow}(\mathbf{0}, 0)\Gamma_{\uparrow}(\mathbf{0}, 0)}{1 - (U/N)^2 \Gamma_{\uparrow}(\mathbf{0}, 0)\Gamma_{\downarrow}(\mathbf{0}, 0)}, \quad (31)$$

em que $\Gamma_{\sigma}(\mathbf{0}, 0) = \sum_{\mathbf{k}} \left| \frac{\partial f(E_{\mathbf{k}, \sigma})}{\partial E_{\mathbf{k}, \sigma}} \right| = \beta \sum_{\mathbf{k}} e^{\beta(E_{\mathbf{k}, \sigma} - \mu)} f(E_{\mathbf{k}, \sigma})^2$, $f(x)$ é a função de Fermi e $E_{\mathbf{k}, \sigma} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + Un_{-\sigma}$.

A divergência na susceptibilidade do nanotubo de rede triangular na mesma temperatura crítica do calor específico com $U/t = 8$, conforme mostra o gráfico da figura 5 revela que a transição de fase sofrida pelo sistema é de caráter magnético.

Após a transição, a susceptibilidade decresce com o aumento da temperatura que é um comportamento de paramagnetos. Logo, a divergência da susceptibilidade indica uma transição ferromagnética-paramagnética.

Em $U/t = 1$ e $U/t = 6$ o nanotubo de rede triangular apresenta um máximo na susceptibilidade que indica uma mudança de correlação do sistema em aproximadamente $1 k_B/t$. Esses máximos também existem nas respectivas curvas do calor específico da figura 4.

E. Magnetização

A magnetização é calculada simplesmente por

$$M = |n_{\uparrow} - n_{\downarrow}| = \left| f(E_{\mathbf{k}, \uparrow}) - f(E_{\mathbf{k}, \downarrow}) \right|, \quad (32)$$

em que $f(x)$ é a função de Fermi e $E_{\mathbf{k}, \sigma} = \varepsilon_{\mathbf{k}} + Un_{-\sigma}$.

Construindo os gráficos a partir de (32) para um nanotubo de rede triangular com $U/t = 1, 6$ e 8 encontramos que com $U/t = 1$ e 6 o sistema é paramagnético em qualquer temperatura. No entanto, com $U/t = 8$ há magnetização até $T_c = 1,02 k_B/t$ conforme mostra a figura 6. Estes resultados estão de acordo com o que foi discutido nas seções A e D.

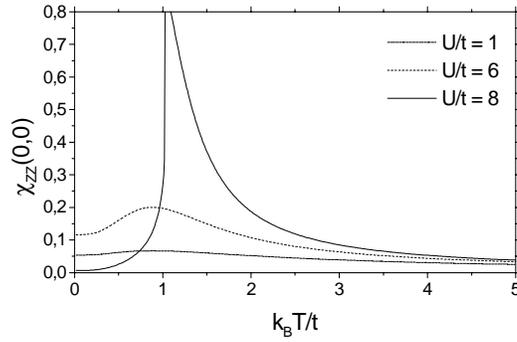


Figura 5. Susceptibilidade χ em função da temperatura para um nanotubo com $m = 4$.

Montando um gráfico da magnetização em função de U/t conseguimos saber a interação crítica U/t a partir do qual o sistema apresenta magnetização. Construindo esses gráficos para nanotubos com diferentes valores de m , ou seja, diferentes diâmetros, montamos o diagrama de fases magnéticas exposto na figura 7.

O valor de U/t obtido na figura 7 para $m = 100$ é o de uma rede triangular com 10.000 sítios, já que todos os nanotubos utilizados na construção do diagrama de fases têm 100 sítios na direção perpendicular ao seu perímetro. A partir disto percebemos que o valor de U/t que satura o nanotubo converge muito rápido para o valor da rede triangular. Com um perímetro de 10 sítios já é praticamente atingido o valor de U/t que satura a rede triangular.

Ao contrário da rede triangular o nanotubo apresenta uma faixa de ferromagnetismo não saturado. O valor de U/t crítico a partir do qual o nanotubo apresenta magnetização oscila em torno do valor de interação crítica da rede triangular e praticamente se igualam em $m = 50$.

F. Resistividade elétrica

A condutividade elétrica[10] é dada por

$$\sigma_{\mu\nu}(\omega) = -\frac{ie}{V} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{i,j} \sum_{\sigma} R_{ij}^{\mu} t_{ij} G_{ij,\sigma}''(\omega - i\delta), \tag{33}$$

em que i é a unidade imaginária, e é a carga do elétron e R_{ij}^{μ} é a μ -ésima componente da diferença do vetor posição do sítio i e do sítio j .

Aplicando a transformada de Fourier (11) em (33) e depois substituindo (21) obtemos a seguinte fórmula para a condutividade elétrica longitudinal

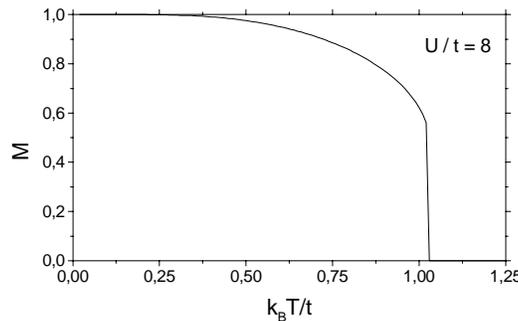


Figura 6. Magnetização M em função da temperatura para um nanotubo com $m = 4$.

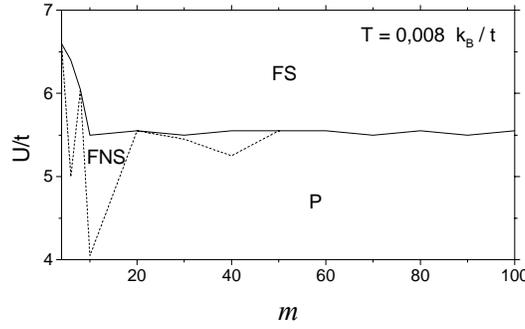


Figura 7. Diagrama de fases magnéticas. P – paramagnetismo, FNS – ferromagnetismo não saturado e FS - ferromagnetismo saturado.

$$\sigma_{VV}(\omega) = ie^2 \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_V} \left[\frac{1}{\omega - i \frac{1}{\tau_{\mathbf{k}, \sigma}^u}} \frac{\partial}{\partial k_V} f_{\mathbf{k}, \sigma}^u + \frac{1}{\omega - i \frac{1}{\tau_{\mathbf{k}, \sigma}^l}} \frac{\partial}{\partial k_V} f_{\mathbf{k}, \sigma}^l \right] \quad (34)$$

Calculando a parte real de (34) e fazendo $\omega = 0$, chegamos à seguinte expressão para a condutividade elétrica real e estática[10]

$$\sigma_{VV} = [\text{Re} \sigma_{VV}(\omega)]_{\omega=0} = -\frac{e^2}{V} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \left(\frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}{\partial k_V} \right)^2 \left[\tau_{\mathbf{k}, \sigma}^u \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} f_{\mathbf{k}, \sigma}^u + \tau_{\mathbf{k}, \sigma}^l \frac{\partial}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} f_{\mathbf{k}, \sigma}^l \right] \quad (35)$$

A resistividade elétrica calculada neste trabalho é dada por

$$R_{VV} = \frac{1}{\sigma_{VV}} \quad (36)$$

A figura 8 mostra que a resistividade elétrica do nanotubo de rede triangular é nula até atingir uma temperatura crítica $T_{cs} = 0,4 \text{ k}_B/t$, que significa que o nanotubo é supercondutor até essa temperatura. À medida que T aumenta a resistividade é basicamente crescente, ou seja, o nanotubo passa a ter um comportamento metálico.

A rede triangular também apresenta supercondutividade com $T_{cs} = 0,6 \text{ k}_B/t$. Logo, um efeito no nanotubo é resistir à supercondutividade em relação a rede triangular. À medida que T aumenta o comportamento da resistividade da rede triangular se assemelha muito ao de seu nanotubo e a rede triangular também apresenta comportamento metálico.

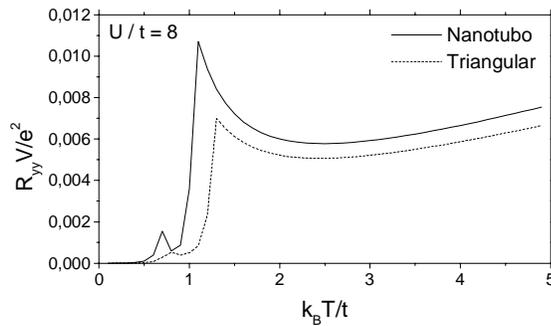


Figura 8. Resistividade R_{yy} em função da temperatura para um nanotubo com $m = 4$ e uma rede triangular.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que o nanotubo construído a partir de uma rede triangular com quatro sítios no perímetro mantém a não simetria partícula-buraco da rede que o originou e apresenta um ponto de Curie em $T_c = 1,02 k_B/t$ com $U/t = 8$.

O valor de U_c/t crítico a partir do qual o nanotubo estudado apresenta magnetização é fortemente influenciado pelo número de sítios em seu perímetro, ou seja, pelo seu diâmetro. À medida que aumentamos o número de sítios no perímetro do nanotubo seu U_c/t oscila em torno da interação crítica da rede triangular, e quando $m = 50$ o nanotubo comporta-se como a própria rede quanto ao valor de U_c/t em $T = 0,008 k_B/t$.

Os nanotubos com até 50 sítios em seu perímetro, apresentam em sua maioria absoluta uma faixa de ferromagnetismo não saturado, inexistente na rede triangular, e/ou U_c/t de saturação da magnetização maior que o da rede triangular. Logo, em média, os nanotubos resistem a saturação da magnetização em relação à rede triangular em $T = 0,008 k_B/t$.

Os gráficos da resistividade elétrica indicaram a existência de supercondutividade no nanotubo de rede triangular e na própria rede triangular, sendo a temperatura crítica a partir do qual há resistividade $T_{cs} = 0,4 k_B/t$ e $T_{cs} = 0,6 k_B/t$, respectivamente. Portanto, o nanotubo de rede triangular com $U/t = 8$ resiste à supercondutividade em relação à rede a partir da qual ele foi construído. A partir dessas temperaturas os dois sistemas apresentam comportamento metálico.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

-
1. PARK, N.; LEE, K.; HAN, S.; YU, J. and IHM, J. Energetics of large carbon clusters: crossover from fullerenes to nanotubes. *Phys. Rev. B* 65 (121405): 1-4, 2002.
 2. CHICO, L.; CRESPI, V. H.; BENEDICT, L. X.; LOUIE, S. G. and COHEN, M. L. Pure carbon nanoscale devices: nanotube heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.* 76: 971-974, 1996.
 3. HEREMANS, J.; OLK, C. H. and MORELLI, D. T. Magnetic susceptibility of carbon structures. *Phys. Rev. B* 49: 15122-15125, 1994.
 4. LANGER, L.; BAYOT, V.; GRIVEI, E. and ISSI, J. P. Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube. *Phys. Rev. Lett.* 76: 479-482, 1996.
 5. HUBBARD, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. *Proc. Roy. Soc. A*, 276: 238-257, 1963.
 6. ZUBAREV, D. N. Double-time Green functions in statistical physics. *Sov. Phys. Usp.*, 3 (3): 320-345, 1960.
 7. IZUYAMA, T.; KIM, D. J.; KUBO, R. Band theoretical interpretation of neutron diffraction phenomena in ferromagnetic metals. *J. Phys. Soc. Japan*, 18 (7): 1025-1042, 1963.
 8. KISHORE, R.; JOSHI, S. K. Electron correlation in ferromagnetism. *Phys. Rev.*, 186 (2): 484-490, 1969.
 9. EL-JAICK, L. J.; TROPER, A.; GOMES, A. A. Remarks on the ferromagnetic solutions of the extended Hubbard model. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 99: 397-407, 1980.
 10. OHATA, N. Electrical Conduction in a Narrow Band. III. *Phys. Rev. B*, 30, No. 4: 941-956, 1971.
 11. RIBEIRO, A. N.; MACEDO, C. A. Propriedades Magnéticas de Elétrons Itinerantes em Redes Triangulares. *Scientia Plena* 1 (1): 1-5, 2005.