



Universidade Federal do Piauí – UFPI

Centro de Ciências da Natureza – CCN

Programa de Pós-Graduação em Física – PPGF

Modelo Relativístico com Interação Efetiva para Nanotubos de Carbono

Gildário Dias Lima

Dissertação de Mestrado

Teresina - PI

Fevereiro de 2010

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Gildário Dias Lima

Modelo Relativístico com Interação Efetiva para Nanotubos de Carbono

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Claudette Elísea Cordeiro - UFF

Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo Renato - UFPI

Trabalho de Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) da Universidade Federal do Piauí (UFPI) como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física da Matéria Condensada.

Teresina - PI

Fevereiro de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

L732m Lima, Gildário Dias
 Modelo relativístico com intenção efetiva para Nanotubos
 de carbono / Gildário Dias Lima. – 2010.
 82 f.

 Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal
 do Piauí, 2010.
 Orientador: Prof^a. Dra. Claudete Elísea Cordeiro

 1. Nanotecnologia. 2. Nanotubos de Carbono. 3. Física. I.
 Titulo.

CDD 536.7

A Deus, minha Família e minha
noiva Islany.

Agradecimentos

- A minha Orientadora Claudette Elísea Cordeiro pela oportunidade e dedicação enquanto profissional e amiga.
- A meus tios Manoel e Maria pela base familiar.
- A meus primos e amigos Esdra, Edson, José Filho, Marinho, Jerlean e Renara pelos incentivos.
- A José Luiz Félix por acreditar em minha capacidade.
- Aos professores:
Delfino, pela paciência e ensinamentos;
Wellington, pela força de vontade em querer que as coisas aconteçam;
Paulo Renato, pela Co-orientação; e
Pimentel pela dedicação aos alunos.
- Aos amigos da Pós-Graduação e UFPI, principalmente
Marcelo, Francivaldo, Humberto, Livia, Cícero, Ana, Natanael e Odilon (UFF),
- A Maria Eugênia, secretária da Pós Graduação.
- Ao Programa de Pós Graduação pela oportunidade e recursos necessários a minha formação.

Resumo

Neste trabalho, estudaremos um modelo relativístico com interação efetiva para nanotubos de carbono, onde descreveremos as propriedades termodinâmicas do modelo. Nosso problema será considerar uma abordagem relativística partindo de uma densidade de Lagrangiana com termos de interações efetivas, escalar e vetorial. Este modelo é completamente resolvido num sistema de coordenadas cilíndricas que reflete aplicações para nanotubos de carbono. A geometria cilíndrica de nanotubos confere propriedades únicas em sistemas quânticos de muitos corpos restritos a uma análise na sua superfície. Estamos interessados em investigar para esses nanotubos as propriedades termodinâmicas para um sistema de elétrons na superfície cilíndrica mediante uma interação efetiva de contato entre os elétrons. A partir de resultados experimentais para a função trabalho do grafeno ($WFG = 4.8 \text{ eV}$) foi possível parametrizar o modelo. Nossos resultados permitem verificar uma diferença entre as duas versões do modelo, não relativística e relativística. Uma comparação exaustiva entre essas duas versões é expressada. Na versão relativística, também resolvida analiticamente, pôde-se verificar que a geração dinâmica de massa está plenamente associada à abertura de “gaps” entre as bandas de condução e valência.

Abstract

In this work, we study a relativistic model with effective interaction for carbon nanotubes, in which we describe the thermodynamic properties of the model. Our problem is to consider a relativistic approach starting with a Lagrangian density with effective interaction terms, scalar and vectorial. This model is completely solved in a cylindrical frame of reference which shows applications for carbon nanotubes. Nanotube cylindric geometry, displays unique properties in many-body quantum systems restricted to an analysis on its surface. We are interested in investigating the thermodynamic properties of nanotubes for an electrons system on its cylindrical surface by means of an effective interaction of contact among electrons. From the experimental results for graphene work function we could parameterize the model. Our results allow us to verify a difference between the two versions of the model, one relativistic and one non-relativistic. An exhaustive comparison between the two versions is expressed. In the relativistic version, analytically solved as well, one can verify that the dynamic generation of mass is fully associated to the gaps opening between conduction and valence bands.

Sumário

1	Introdução	1
2	Nanotubos	5
2.1	Hibridização do Átomo de Carbono	5
2.2	Estrutura do Grafeno	6
2.3	Nanotubos de Carbono	9
2.3.1	Nanotubos de Paredes Simples - <i>SWNT</i>	11
2.3.2	Nanotubos de Paredes Múltiplas - <i>MWNT</i>	12
2.4	Estrutura Geométrica dos Nanotubos de Carbono	12
3	Equação de Dirac	15
3.1	A Equação de Klein-Gordon	15
3.2	Equação de Dirac	18
3.2.1	Interpretação Probabilística	20
3.2.2	Determinação das Matrizes de Dirac	21
3.2.3	Formulação Covariante da Equação de Dirac	23

3.2.4	Corrente de Probabilidade	24
3.3	Solução para uma Partícula em Repouso	24
3.3.1	Soluções de Energia Negativa	26
3.4	Soluções em Ondas Planas	27
3.5	Energia Maior que Zero ($E > 0$)	29
3.6	Energia Menor que Zero ($E < 0$)	31
3.7	Equação de Dirac em Coordenadas Cilíndricas	32
4	Modelos Efetivos para Nanotubos de Carbono	36
4.1	Abordagem não Relativística	36
4.2	Abordagem Relativística	40
4.3	Análise Termodinâmica do Problema	48
4.4	Cálculo da componente do tensor T^{00}	48
4.4.1	Cálculo da Equação de Movimento	49
5	Aplicações	51
5.1	Calculando a componente do tensor T^{00}	53
5.2	Calculando a componente do tensor T^{zz}	54
5.3	Calculando a componente do tensor $T^{\theta\theta}$	54
5.4	Cálculo da Função Trabalho para o Grafeno	58
5.5	Resultados	60
5.5.1	Abordagem Geral, R Contínuo	60

<i>SUMÁRIO</i>	X
5.6 Raio R em Função dos Números <i>Chirais</i>	63
6 Conclusões	68
Referências Bibliográficas	70
A Aproximação de Hartree e Hartree-Fock	74
A.1 Teoria de Hartree	74
A.2 Teoria de Hartree-Fock	76
B Cálculo de G crítico	79
C Efeito do Gap no Potencial Químico	81

Lista de Tabelas

5.1	Descrição dos parâmetros usados no modelo	60
5.2	<i>Comparação dos resultados para função trabalho entre a referência [41] e nosso modelo.</i>	67

Lista de Figuras

2.1	<i>Distribuição das camadas de grafeno.</i>	6
2.2	<i>Rede de colmeia que descreve a superfície do grafeno juntamente com a descrição da célula unitária, vetores da rede a_1, a_2 e plano cartesiano.</i>	7
2.3	<i>Pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin do grafite.</i>	8
2.4	<i>Estrutura das ligações do carbono no grafeno.</i>	11
2.5	<i>a) O vetor chiral é dobrado, enquanto o vetor de translação fica em linha reta para $(n,0)$; b) Zigzag $(n,0)$; c) O vetor chiral é dobrado, enquanto o vetor de translação fica em linha reta (n,n); d) Armchair (n,n); e) n e m podem ser contadas no final do tubo (n,m); f) Chiral (n,m).</i>	13
4.1	<i>Abordagem em coordenadas cilíndricas.</i>	41
4.2	<i>Distribuição da Energia.</i>	44
5.1	<i>Comportamento da função $f(x)$ em função de x</i>	57
5.2	<i>Componentes do Tensor Energia-Momento T^{zz}(linha cheia), $T^{\theta\theta}$ (linha pontilhada) em função de R.</i>	61
5.3	<i>Função trabalho relativística (linha cheia) e não relativística (linha pontilhada) em função do raio R.</i>	62

5.4	<i>Distribuição dos elétrons na banda.</i>	62
5.5	<i>Função trabalho relativística (linha cheia) e não relativística (linha pontilhada) ambos numa mesma escala em função do raio R.</i>	64
5.6	<i>Função trabalho para o nanotubo tipo zigzag $(n,0)$ com R de acordo com a equação (5.1).</i>	65
5.7	<i>Função trabalho para o nanotubo tipo armchair (n,n) com R de acordo com a equação (5.1).</i>	65
5.8	<i>Função trabalho para o nanotubo tipo chiral (n,m) com R de acordo com a equação (5.1).</i>	66

Capítulo 1

Introdução

Em 1959, o cientista Richard Feynman pronunciou em um encontro da Sociedade Americana de Física que, no futuro, o homem seria capaz de manipular átomos e moléculas fazendo deles o que bem entendesse. Seria como brincar com legos, utilizando átomos e moléculas como peças de construção. Na época ele não foi levado a sério por seus colegas, mas hoje em dia, Feynman é considerado o “pai da nanotecnologia” que está em franco desenvolvimento.

As nanociências estudam as propriedades dos átomos e moléculas, enquanto as nanotecnologias desenham, criam e sintetizam materiais através do controle da matéria em nanoescala.

Podemos conceituar nanotecnologia como o conjunto de técnicas usadas para manipulação da matéria na escala nanométrica que dista de 10^{-9} m. Um nanometro equivale a um bilionésimo do metro ou a milionésima parte do milímetro [1]. O domínio da nanotecnologia encontra-se compreendido entre 0,1 e 100 nm. Para que tenhamos uma referência “macro”, a espessura de um fio de cabelo é de aproximadamente 80 mil nanômetros; um vírus tem de 20 a 300 nanômetros. Nesta, escala os materiais manifestam propriedades diversas das que exibem em uma escala maior por consequência imediata da mecânica quântica que adquire importância ainda maior. Por exemplo, propriedades reativas, magnéticas, ópticas, elétricas e tóxicas passam a ser diferentes dos materiais em macroescala. Um material como o carbono em nanoescala pode ser mais resistente que um diamante devido as propriedades de suas ligações químicas ou pesar muitas vezes menos que o aço e ainda ter uma condutividade elétrica com mínimas perdas pela transmissão e distância.

Os cientistas, entusiasmados com essas novas propriedades, buscam como explorá-las em novos materiais e produtos [1, 2].

Os processos nanotecnológicos podem ser aplicados praticamente em qualquer produto manufaturado, em toda a gama de setores industriais [2]. Pesquisadores estão empregando a nanotecnologia para conseguir computadores mais rápidos, materiais mais resistentes, mais leves, com maior durabilidade, curativos, e produtos inteligentes, tais como: drogas direcionadas para células específicas, sensores que possibilitam monitoração de processos industriais, agrícolas, etc.

Os nanotubos de carbono, objetos de estudo deste trabalho, que são de cinquenta a cem vezes mais fortes que o aço e com $1/6$ de sua densidade, terão aplicações em diversos materiais para as indústrias aeroespacial, automotriz, eletrônica, entre outras. Pesquisadores prometem computadores muito velozes e eficientes, e chips poderosos e reduzidos ao tamanho de poucos átomos. Talvez pequenas bactérias providas de sensores sejam capazes de consumir corpos de água contaminados por metais pesados, ou descontaminar em tempo recorde a atmosfera terrestre.

Nanocápsulas com sistemas combinados de sensores e aditivos revolucionarão as indústrias de lubrificantes, farmacêutica, filtros, etc. Outra promessa das nanotecnologias são os sistemas para purificar água e eliminar produtos poluentes [1].

Em definitivo, nanociências e nanotecnologias constituem um campo de pesquisa emergente, considerado revolucionário, capaz de alterar significativamente as atuais condições de produção e a vida cotidiana das pessoas. E, ao que tudo indica, tais mudanças caminharão muito rapidamente. O Projeto Tecnologias Emergentes do *Woodrow Wilson International Center for Scholars*, dos Estados Unidos, em seu inventário sobre produtos contendo nanotecnologias já disponíveis no mercado, indicava a existência de 803 produtos em agosto de 2008.

Os efeitos sociais e econômicos dessas novas tecnologias em nível nacional e mundial serão, sem dúvida, de grande envergadura. As nanotecnologias tornarão obsoletas as tecnologias concorrentes hoje existentes, podendo causar consequências desestabilizadoras para os países em desenvolvimento. Setores industriais poderão perder mercados, novas indústrias poderão ser desenvolvidas, haverá mudanças nas matérias primas utilizadas, podendo afetar as exportações de matérias primas naturais. Haverá mudanças na quantidade e qualidade do trabalho demandada pelos processos industriais [1, 2].

Em outra ordem de implicações, encontram-se os potenciais impactos para a saúde e o ambiente, que se assemelham à polêmica sobre os transgênicos, exigindo uma atitude preventiva. Ainda não existem regulamentações nacionais nem internacionais para avaliar a toxicidade das nanopartículas, embora já existam pesquisas alertando sobre a questão. Também há preocupação com a contaminação do meio ambiente, pois nanopartículas podem ser absorvidas pelo solo, e por conseguinte entrar na cadeia alimentar [2]. As regulamentações e critérios de qualidade e segurança dos produtos serão no futuro outro fator a afetar os mercados. Os países mais industrializados destacam-se nas pesquisas e produção de produtos nanotecnológicos, o Brasil destaca-se no nível latino-americano, sendo o primeiro país da região a ter um Programa Nacional de Nanotecnologia (PNN). Este começou a ser articulado por iniciativa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e lançado em 2005. Desde então, vem se desenvolvendo iniciativas, organização de redes de pesquisa e dotação de infra-estrutura. O Brasil tem procurado não ficar de fora da corrida por esta tecnologia, e o governo começou um esforço conjunto nesta área em 2001, conhecido como Iniciativa Brasileira em Nanotecnologia, formando uma rede de pesquisa cooperativa neste tema, que conta com a participação de mais de uma centena de instituições de pesquisa e ensino em todo o país. Dada a relevância outorgada a esta área na agenda de pesquisa brasileira, assim como o caráter revolucionário dessas tecnologias, capazes de desencadear alterações importantes nas condições produtivas, a investigação das implicações para o trabalho e a qualificação da força de trabalho constitui um aspecto relevante para o país.

Nosso trabalho segue as seguintes distribuições de capítulos:

No capítulo 2, faremos um estudo das propriedades das folhas de grafeno, que são a base para geração de nanotubos. São discutidas as principais propriedades geométricas do arranjo cristalino da rede que possui um formato de favo de mel com a repetição simétrica de hexágonos de lado médio $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$. Essas propriedades são caracterizadas inteiramente pelas informações do vetor *chiral* C_h que define a direção de enrolamento da folha de grafeno para gerar o nanotubo.

No capítulo 3, é estudada a fundamentação para equação de Dirac que parte de uma análise da equação de Klein-Gordon e suas dificuldades na probabilística para a função de onda e energias negativas. Resolvemos a equação de Dirac para partícula livre em coordenadas cartesianas e cilíndricas, sendo a última, a base geométrica do nosso problema.

No capítulo 4, descreveremos de forma sucinta a abordagem não relativística do problema e em

seguida iniciaremos uma exaustiva abordagem relativística. Ao se considerar relativisticamente o problema, construímos um modelo capaz de gerar massa (*gap*) dinamicamente que tem sido observada recentemente e derivaremos as expressões termodinâmicas que levam ao cálculo da função trabalho mediante interações tensoriais.

No capítulo 5, investigamos as propriedades termodinâmicas de um sistema de elétrons na superfície de um condutor cilíndrico mediante uma interação efetiva de contato entre os elétrons. A partir da expressão para o cálculo das componentes tensoriais e parametrização com os resultados do grafeno, foi possível fazer uma análise termodinâmica da densidade de energia e pressão do sistema de férmions.

Capítulo 2

Nanotubos

2.1 Hibridização do Átomo de Carbono

Os materiais baseados no carbono, assim como os *clusters* e moléculas, são considerados únicos por algumas razões. Uma delas é atribuída às possíveis configurações dos estados eletrônicos do átomo de carbono. O carbono é o primeiro elemento do grupo IVA da tabela periódica, o que significa que no seu estado basal a sua configuração tem dois elétrons fortemente ligados no nível ($1s^2$) e quatro elétrons na banda de valência ($2s^2$ e $2p^2$).

De todos os elementos do grupo IVA, somente o carbono pode ter configurações sp^1 , sp^2 e sp^3 . Isto deve-se ao fato de ser o único átomo deste grupo que não contém elétrons internos tipo p . No caso do *Si* e do *Ge*, a interação entre o orbital de valência p e os elétrons internos tipo p , aumenta a energia da configuração sp^2 . Estes dois elementos apresentam essencialmente hibridização tipo sp^3 e isto pode ser a razão pela qual os compostos orgânicos não são feitos de *Si* e *Ge*. Porém, hoje em dia a química orgânica do *Si* tem-se tornado um campo de pesquisa muito ativo [3].

2.2 Estrutura do Grafeno

A estrutura cristalina ideal do grafite consiste de átomos de carbono ligados, formando uma rede hexagonal planar. Cada uma dessas empilhada sobre as outras, formando assim uma estrutura tridimensional (Figura 2.1). Cada dois planos adjacentes encontram-se deslocados de forma que um átomo do primeiro plano encontra-se no centro do hexágono do segundo plano. Podemos então definir um plano basal **ab** e um eixo **c** na direção em que os planos estão empilhados. A distância mínima entre dois átomos de carbono no plano basal a_0 é $1,42 \text{ \AA}$.

O parâmetro de rede ao longo do eixo **c** (c_0) é $6,71 \text{ \AA}$ e a distância entre dois planos adjacentes $c_0/2$ é $3,35 \text{ \AA}$. É essa estrutura que faz com que o grafite seja um material anisotrópico, apresentando um comportamento semi-metálico no seu plano basal (**ab**) e baixa condutividade elétrica ao longo da direção axial **c**.

Pelos dados de sua estrutura cristalina, podemos observar que a distância entre dois planos adjacentes é mais que o dobro da distância entre dois átomos vizinhos localizados no mesmo plano basal. Sendo assim, podemos considerar que as interações entre átomos de diferentes camadas são pequenas se comparadas com as interações entre átomos do mesmo plano. Assim, para estudarmos as propriedades eletrônicas do grafite podemos utilizar uma aproximação onde substituímos a estrutura tridimensional do grafite (grafite 3D) por uma estrutura bidimensional (grafite 2D ou grafeno) que se estende ao longo do plano **ab** como na Figura 2.1.

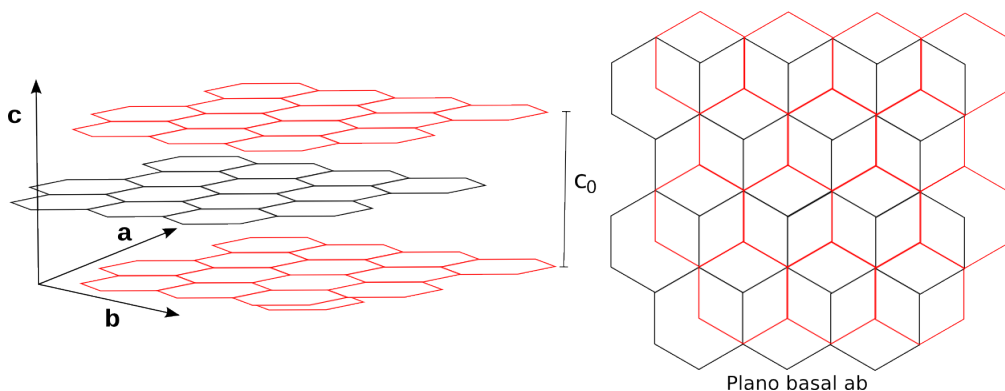


Figura 2.1: Distribuição das camadas de grafeno.

Observando um dos planos do grafite, podemos definir a célula unitária envolvendo dois átomos cuja distância entre eles é a_0 . A célula unitária no espaço real está representada na Figura 2.2 pelo

plano formado pelos pontos $ABCD$.

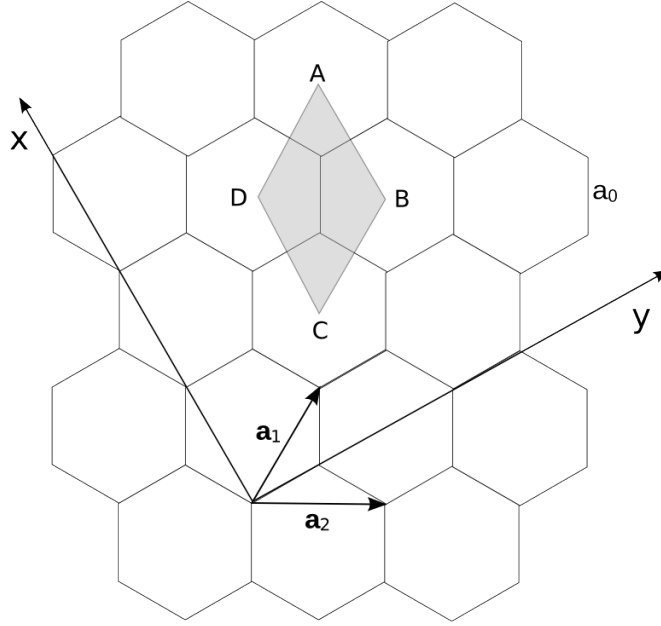


Figura 2.2: Rede de colmeia que descreve a superfície do grafeno juntamente com a descrição da célula unitária, vetores da rede $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e plano cartesiano.

O vetor da rede de Bravais, conhecido como vetor *chiral* é dado por:

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2. \quad (2.1)$$

Os vetores $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ são unitários da rede hexagonal no espaço real, podendo ser expressos em termos das coordenadas cartesianas (x, y) :

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) a, \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) a, \quad (2.2)$$

onde $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a = \sqrt{3}a_0 = 2,46 \text{ \AA}$. Podemos definir também a primeira zona de Brillouin para o grafite bidimensional. Observa-se na Figura 2.3 que a rede no espaço recíproco do grafite é uma rede hexagonal. Nela podemos definir o vetor $\mathbf{K}$ como:

$$\mathbf{K} = m_1\mathbf{b}_1 + m_2\mathbf{b}_2. \quad (2.3)$$

Os vetores-base da rede recíproca podem ser escritos em função do plano cartesiano da forma:

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, \quad \mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right) \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}. \quad (2.4)$$

Para a rede hexagonal recíproca do grafite definimos os três pontos de alta simetria: Γ , K e M (Figura 2.3). A relação de dispersão para o grafite 2D é calculada ao longo do perímetro do triângulo formado por esses três pontos.

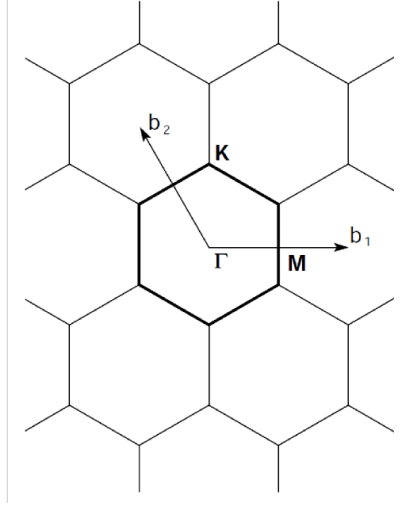


Figura 2.3: Pontos de alta simetria na primeira zona de Brillouin do grafite.

Além do vetor $\mathbf{C}_h$, a célula unitária é delimitada por outro vetor, paralelo ao eixo do tubo e perpendicular ao vetor *chiral*, denominado vetor de translação $\mathbf{T}$. O módulo do vetor de translação define o período translacional t ao longo do tubo.

O vetor $\mathbf{T}$ liga o átomo de origem (átomo O) ao primeiro átomo cristalograficamente idêntico na rede hexagonal. Ele pode ser escrito em termos dos vetores bases $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ como:

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2), \quad (2.5)$$

sendo $\mathbf{T}$ e $\mathbf{C}_h$ perpendiculares, é fácil ver que:

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0. \quad (2.6)$$

Podemos assim definir os índices t_1 e t_2 :

$$t_1 = \frac{(2m + n)}{N_R}, \quad t_2 = -\frac{(2n + m)}{N_R}, \quad (2.7)$$

sendo N_R o máximo divisor comum de $(2m + n)$ e $(2n + m)$.

O número de hexágonos de uma célula unitária pode ser determinado dividindo a área da célula unitária do nanotubo pela área do hexágono. Assim:

$$N = \left| \frac{\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}}{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2} \right| = \frac{(n^2 + m^2 + nm)}{N_R}, \quad (2.8)$$

sendo N o número de hexágonos. Como cada hexágono na estrutura do grafeno possui 2 átomos distintos, a célula unitária do nanotubo tem $2N$ átomos de carbono.

A região delimitada pelos vetores $\mathbf{C}_h$ e $\mathbf{T}$ (região cinza da Figura 2.2) corresponde à célula unitária do nanotubo.

A direção do vetor *chiral* é dada pelo ângulo *chiral* (θ) que é definido como o ângulo entre o vetor $\mathbf{a}_1$ e o vetor $\mathbf{C}_h$. O ângulo *chiral* pode ser facilmente calculado a partir de relações trigonométricas e pode ser expresso em termos dos índices (n,m) como [4]:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{3m}{m + 2n} \right). \quad (2.9)$$

2.3 Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbonos são nanoestruturas únicas com propriedades mecânicas e elétricas notáveis. Essas moléculas são as mais fortes, flexíveis e resistentes a tensões que já foram produzidas. Além disso, podem ser simultaneamente excelentes condutores, tanto de calor como de eletricidade.

Uma forma simples de gerar um nanotubo consiste em enrolar folhas de grafeno na forma de cilindros com diâmetros da ordem de um nanômetro (10^{-9} m). Estes modelos apresentam destacáveis potenciais como elementos básicos para um conjunto de dispositivos em nanoescala.

Os nanotubos são também apropriados para estudar as relações entre estruturas atômicas unidimensionais bem definidas e respectivas propriedades eletrônicas. Através de microscopia de varredura por efeito túnel tornou-se possível revelar as estruturas atômicas de nanotubos de carbono de diferentes quiralidades. Além disso, tais estudos tem permitido exames de interessantes fenômenos quânticos associados a tubos de comprimentos finitos com aplicações fundamentais em propriedades de transporte eletrônico em nanotubos [5].

A descoberta dos fulerenos de carbono em 1985 foi fundamental para definir o caminho que a pes-

quisa em novos materiais tomaria a partir daquela data. Até então, estudava-se carbono na forma de cadeias lineares, diamante e grafite. O que o grupo de Curl, Smalley e Kroto [6] fizeram, valendo a esses três o prêmio Nobel de Química em 1997, foi propor uma nova forma para estruturas de carbono, apropriada para a interpretação do experimento dos autores com aglomerados desse elemento. Lembrando os domos geodésicos construídos pelo arquiteto americano Buckminster Fuller, essa nova forma consistia em estruturas fechadas, nas quais átomos de carbono ocupavam vértices de hexágonos e pentágonos. Nesse modelo, o aglomerado obtido com maior abundância, com 60 átomos de carbono, tinha uma estrutura idêntica a uma bola de futebol, e passou a ser conhecida como buckyball.

Mais tarde, em 1991, ao tentar otimizar a técnica de obtenção de fulerenos, S. Iijima [7] observou a formação de estruturas de carbono tubulares e multicamadas que se formavam a partir da passagem de uma descarga elétrica entre dois eletrodos de grafite. Os nanotubos de carbono, como passaram a ser chamados, encontraram um terreno fértil, e o experimento de Iijima marcou o início de intensa atividade de pesquisa concentrada nesses compostos. Para entender o porquê, é útil usar primeiramente uma construção geométrica, na qual os nanotubos são vistos como o resultado do dobramento de folhas de grafeno.

O grafeno é uma folha planar de átomos de carbono em ligação sp^2 densamente compactados e com espessura de apenas um átomo, reunidos em uma estrutura cristalina hexagonal (favo de mel), Figura 2.4.

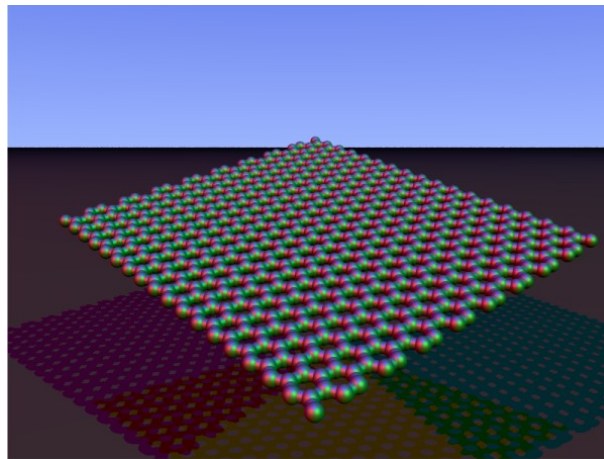


Figura 2.4: *Estrutura das ligações do carbono no grafeno.*

O grafeno é bastante abundante e de estrutura significativamente estável e resistente. Ele pode ser a chave para a produção de transístores de apenas $0,01 \mu m$, indo além do limite teórico de $0,02 \mu m$, pelo qual os transístores possuiriam apenas dois ou três átomos de espessura e poucas dezenas de átomos de comprimento, aproximando-se dos limites físicos da matéria.

Há várias maneiras distintas de se dobrar as folhas de grafeno, cada uma levando a um tipo de nanotubo. O curioso é que as propriedades eletrônicas de um nanotubo dependem fortemente desses aspectos geométricos [8, 9]. Os nanotubos podem ser caracterizados por diversos tipos mediante sua forma topológica de enrolamento bem como na forma da distribuição dos vetores *chirais*. Iremos estudar para nosso modelo os nanotubos de paredes simples.

2.3.1 Nanotubos de Paredes Simples - SWNT

A maioria dos nanotubos de parede simples (SWNT) tem um diâmetro de cerca de $1 nm$, com comprimento do tubo podendo ser milhões de vezes maior. A estrutura de um SWNT pode ser construída envolvendo um átomo de mesma espessura da camada do grafite, chamado grafeno em um cilindro transparente. A forma como a folha de grafeno é dobrada pode ser representada por um par de índices (n,m) , chamados de números *chirais*.

Os números inteiros n e m denotam o número de vetores unitários ao longo das duas direções na estrutura cristalina do favo de mel do grafeno. Se $m = 0$, os nanotubos são chamados de *zigzag*.

Se $m = n$, os nanotubos são chamados de *armchair*. Caso contrário, eles são chamados de *chiral* (Figura 2.5).

2.3.2 Nanotubos de Paredes Múltiplas - *MWNT*

Os nanotubos de paredes múltiplas consistem em várias camadas de laminados (tubos concêntricos) de grafite. Existem dois modelos que podem ser usados para descrever a estrutura dos nanotubos de paredes múltiplas. No modelo Doll, russo, folhas de grafite são dispostas em cilindros concêntricos, por exemplo, um nanotubo (*SWNT*) de parede única (0, 8) dentro de um nanotubo de parede única (0, 10) maior. No modelo de pergaminho, uma única folha de grafite é enrolada em torno de si, assemelhando-se a um rolo de pergaminho ou de um jornal enrolado. A distância interlamelar em nanotubos de paredes múltiplas (entre as camadas de grafeno) é cerca de 3,3 Å.

Os nanotubos de paredes múltiplas (*MWNT*) são importantes porque a sua morfologia e as propriedades são semelhantes às *SWNT* mas sua resistência aos produtos químicos são significativamente melhoradas. Isto é especialmente importante quando é necessário o uso de reações químicas (isto significa interações químicas na superfície dos nanotubos) para adicionar novas propriedades para o *SWNT*. No caso de *SWNT*, a interação com reagentes químicos quebrarão algumas ligações tipo $C-C$, deixando “buracos” na estrutura do nanotubo, e assim, modificando tanto suas propriedades mecânicas como elétricas. No caso de *MWNT*, apenas a parede exterior é modificada. A síntese de *MWNT* foi proposta pela primeira vez em 2003 [10] pela técnica de deposição catalítica de vapor químico (CVD), a partir da redução seletiva de soluções de óxido de metano e hidrogênio.

2.4 Estrutura Geométrica dos Nanotubos de Carbono

Um nanotubo de carbono é uma molécula cilíndrica e oca feita de uma camada singular de carbonos ligados entre si numa configuração sp^2 . O seu diâmetro é da ordem de poucos nanômetros e o seu comprimento pode chegar a vários micrometros. Os extremos destes tubos ficam fechados por estruturas tipo fulerenos [11]. O que garante uma minimização dos efeitos de borda.

Como discutido anteriormente, cada nanotubo é especificado pelo vetor *chiral* $\mathbf{C}_h$ que corresponde à direção de enrolamento da folha bidimensional de grafeno. Na Figura 2.2 é apresentada a folha na forma de colmeia que representa o grafeno. Os eixos $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ fazem um ângulo de 60° entre si. Definiremos a origem para $\theta = 0^\circ$ na direção de $\mathbf{a}_1$. Assim, um nanotubo com vetor *chiral* na direção de $\theta = 0^\circ$ é chamado de *zigzag*. Aquele com um ângulo $\theta = 30^\circ$ é um nanotubo tipo *armchair*, e todos os outros formados com um ângulo *chiral* na faixa $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ são chamados de nanotubos *chirais* de acordo com a Figura 2.5.

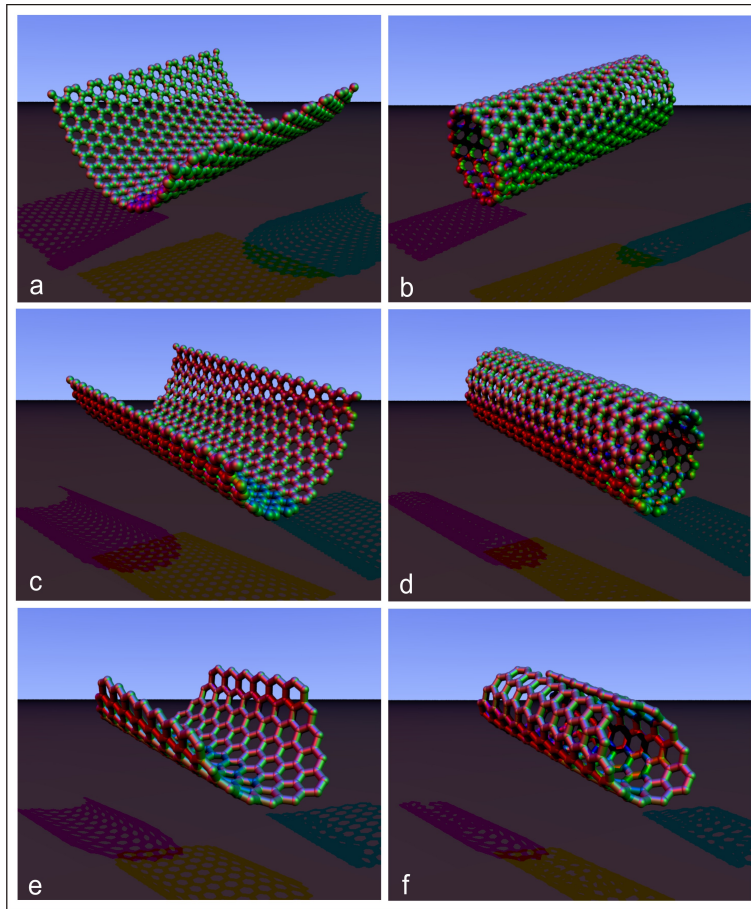


Figura 2.5: a) O vetor *chiral* é dobrado, enquanto o vetor de translação fica em linha reta para $(n,0)$; b) Zigzag $(n,0)$; c) O vetor *chiral* é dobrado, enquanto o vetor de translação fica em linha reta (n,n) ; d) Armchair (n,n) ; e) n e m podem ser contadas no final do tubo (n,m) ; f) Chiral (n,m) .

O vetor *chiral* $\mathbf{C}_h$, também conhecido como vetor de Hamada [12], pode ser expresso em termos dos vetores unitários no espaço real $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$ da Figura 2.2 da rede hexagonal.

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m). \quad (2.10)$$

A partir do vetor *chiral* (2.10) podemos descrever as propriedades geométricas dos nanotubos de paredes simples. O diâmetro do nanotubo, d , é descrito pela equação

$$d = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}. \quad (2.11)$$

A constante a é denominada constante do grafeno ($a = \sqrt{3}a_0 = 2,49 \text{ \AA}$) e $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$ é a ligação $C - C$ em nanotubos de carbono. A expressão do ângulo *chiral* θ em função de (n, m) é dada pela equação:

$$\cos\theta = \frac{\mathbf{C}_h \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}, \quad (2.12)$$

onde $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 30^\circ$ correspondem aos nanotubos *zigzag* e *armchair* respectivamente, como foi mencionado anteriormente.

Assim, um nanotubo do tipo *armchair* (Figura 2.5-d) é sempre metálico, enquanto um do tipo *zigzag* (Figura 2.5-b) pode ser metálico ou semicondutor. Tamanha versatilidade em suas propriedades dá aos nanotubos um grande potencial de aplicação em nanotecnologia.

Em resumo, os *SWNT* podem ser definidos pelos diferentes coeficientes (n, m) :

- a) *Armchair* $n = m$, $\mathbf{C}_h = (n, n)$, $\theta = 30^\circ$;
- b) *Zigzag* $m = 0$, $\mathbf{C}_h = (n, 0)$, $\theta = 0^\circ$;
- c) *Chiral* $n \neq m$, $0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$.

Capítulo 3

Equação de Dirac

3.1 A Equação de Klein-Gordon

Da mecânica quântica elementar [13] sabemos que a equação de Schrödinger é

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\vec{x}) \right] \Psi(\vec{x}, t), \quad (3.1)$$

que corresponde a uma energia não relativística que se relaciona com o operador da seguinte forma:

$$\hat{E} = \frac{\hat{p}^2}{2m_0} + U(\vec{x}). \quad (3.2)$$

Para a qual

$$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad e \quad \hat{p} = -i\hbar \vec{\nabla} \quad (3.3)$$

são os operadores de energia e momento, respectivamente.

Para que a velocidade assuma qualquer $v \leq c$, obteremos uma equação de onda relativística, iniciando por considerar uma partícula livre com a relação

$$p^\mu p_\mu = \frac{E^2}{c^2} - \vec{p}\vec{p} = m^2 c^2, \quad (3.4)$$

lembrando que $x_\mu = g_{\mu\nu}x^\nu = (ct, -x, -y, -z)$ para qual

$$g_{\nu\mu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Vamos agora substituir o quadri-momento p_μ pelo quadri-momento operador

$$\hat{p}^\mu = i\hbar \frac{\partial}{\partial x_\mu} = i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial(ct)}, -\frac{\partial}{\partial x}, -\frac{\partial}{\partial y}, -\frac{\partial}{\partial z} \right] = i\hbar \left[\frac{\partial}{\partial(ct)}, -\vec{\nabla} \right] = (p_0, \vec{p}) \quad (3.5)$$

ou de maneira condensada

$$i\hbar \left[\frac{1}{c} \partial_t, -\vec{\nabla} \right] = (p_0, \vec{p}),$$

onde $\frac{\partial}{\partial x} = \partial_x$. Podemos obter agora a equação de Klein-Gordon.

$$\hat{p}^\mu \hat{p}_\mu \Psi = m^2 c^2 \Psi, \quad (3.6)$$

ou

$$\left(\square^2 + \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \right) \Psi = \left(\frac{1}{c^2} \partial_t^2 - \partial_x^2 - \partial_y^2 - \partial_z^2 + \frac{m_0^2 c^2}{\hbar^2} \right) \Psi = 0. \quad (3.7)$$

Considerando a equação da continuidade,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0, \quad (3.8)$$

que é satisfeita para

$$\rho = \frac{1}{c} (\Psi^* \partial_t \Psi - \Psi \partial_t \Psi^*), \quad (3.9)$$

onde

$$\vec{j} = c (\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*). \quad (3.10)$$

A equação de Klein-Gordon faz surgir duas singularidade:

1. A densidade ρ pode ter qualquer sinal, pois Ψ , Ψ^* , $\partial\Psi$ e $\partial\Psi^*$ são arbitrários;
2. A equação de Klein-Gordon fornece duas soluções para energia: uma positiva e outra negativa, para uma partícula livre, cuja energia é constante. Isso é difícil de aceitar [14].

Por ser uma equação de segunda ordem não permite que fique bem definida a questão da normalização da função de onda. Fock deduziu-a através da generalização da equação de Schrödinger para campos magnéticos (onde as forças dependem da velocidade). Fock e Klein usaram ambos o método de Kaluza-Klein para deduzí-la. Só mais tarde compreendido, o motivo da inadequação desta equação ao átomo de hidrogênio é que ela se aplica bem somente a partículas sem carga e de spin nulo.

A fim de dar à equação de Klein-Gordon uma interpretação como uma equação de amplitude de probabilidade para uma única partícula de ter uma determinada posição, a frequência de soluções negativa devem ser interpretada como descrevendo a partícula viajando para trás no tempo, para que elas propaguem ao passado. A equação com esta interpretação não prevê o futuro a partir de hoje, salvo no limite não relativístico, mas coloca uma restrição global sobre as amplitudes. Isto pode ser utilizado para construir uma perturbação e expansão com partículas *zippin* para trás e para a frente no tempo, os diagramas de Feynman, mas não permitem uma simples descrição em termos de função de ondas, uma vez que cada partícula tem o seu próprio tempo.

O que é necessário, então, é uma equação que deve ser de primeira ordem no espaço e tempo. Poderíamos ter formalmente a expressão relativística para a energia $E = c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$, substituir p pelo seu operador equivalente, expandir a raiz quadrada de uma série infinita de derivativos operadores, criação de um problema de autovalor e, em seguida, resolver a equação formalmente por iterações. A maioria dos físicos não acreditava em um processo como este, mesmo que fosse tecnicamente possível [15].

3.2 Equação de Dirac

Como a história mostra [16], Dirac estava olhando para a lareira em Cambridge, pensando neste problema, quando teve uma idéia de tomar a raiz quadrada do operador de onda

$$\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 = \left(\mathbf{A} \partial_x + \mathbf{B} \partial_y + \mathbf{C} \partial_z + \frac{i}{c} \mathbf{D} \partial_t \right) \left(\mathbf{A} \partial_x + \mathbf{B} \partial_y + \mathbf{C} \partial_z + \frac{i}{c} \mathbf{D} \partial_t \right). \quad (3.11)$$

Com $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$ e $\mathbf{D}$ matrizes 4×4 . Note que a equação entre parênteses gera probabilidades positivas $\rho > 0$, pois são de primeira ordem no tempo como a equação de Scrödinger. Procura-se uma equação relativística de primeira ordem no tempo. Uma expressão geral é:

$$\left(\alpha_x \partial_x \Psi + \alpha_y \partial_y \Psi + \alpha_z \partial_z \Psi + \frac{i}{c} \beta_t \partial_t \Psi \right) = \frac{1}{c} \partial_t \Psi, \quad (3.12)$$

onde α_x , α_y , α_z e β são matrizes 4×4 e Ψ é uma matriz coluna de quatro elementos. Exemplo:

$$\alpha_x \Psi = \begin{pmatrix} A & B & C & D \\ E & F & G & H \\ I & J & L & M \\ N & O & P & Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_x \Psi_1 \\ \partial_x \Psi_2 \\ \partial_x \Psi_3 \\ \partial_x \Psi_4 \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

Em termos dos elementos de matriz, a equação é:

$$\sum_{\sigma} \left((\alpha_x)_{\rho\sigma} \partial_x \psi_{\sigma} + (\alpha_y)_{\rho\sigma} \partial_y \psi_{\sigma} + (\alpha_z)_{\rho\sigma} \partial_z \psi_{\sigma} + \frac{imc}{\hbar} (\beta)_{\rho\sigma} \partial_t \psi_{\sigma} \right) = \frac{1}{c} \Psi_{\rho}. \quad (3.14)$$

Todos os elementos das α 's e de β devem ainda ser determinados. Para isso, vamos impor a condição que, para cada componente Ψ_{ρ} , valha a equação de Klein-Gordon, ou seja,

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \right) \Psi_{\rho} = \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \Psi_{\rho}. \quad (3.15)$$

A motivação é a seguinte: considere as equações de Maxwell (escritas no sistema CGS) na ausência

de cargas e correntes:

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot \vec{B} &= 0, \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0, \\ \vec{\nabla} \times \vec{E} &= -\frac{1}{c} \partial_t \vec{B}, \\ \vec{\nabla} \times \vec{B} &= \frac{1}{c} \partial_t \vec{E}.\end{aligned}$$

Trata-se de um sistema de equações lineares, de primeiro grau, que mistura as várias componentes de $\vec{E}$ e $\vec{B}$.

Tomando o rotacional da última e usando a penúltima, obtemos

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} = -\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} \quad (3.16)$$

ou

$$\vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - \nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \vec{B}, \quad (3.17)$$

que é semelhante a

$$\square^2 B_i = 0, \quad (3.18)$$

para todo i . Obtém-se, de modo análogo, que

$$\square^2 E_i = 0, \quad (3.19)$$

para todo i .

A Teoria de Maxwell é relativisticamente invariante e essas duas últimas relações mostram uma propriedade que essas equações devem satisfazer. Mas elas não são senão as equações de Klein-Gordon para o eletromagnetismo. Logo, justifica-se a exigência de que para cada componente a equação de Klein-Gordon seja satisfeita. Resumindo, se é uma solução da equação de Dirac, exigiremos que

$$\left(\square^2 - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \Psi_\rho = 0, \quad (3.20)$$

para todo ρ .

3.2.1 Interpretação Probabilística

Preliminarmente, precisamos de uma interpretação probabilística. Gostaríamos de ter

$$\rho = \sum_{\sigma} \Psi_{\sigma}^* \Psi_{\sigma}, \quad (3.21)$$

por ser esta uma quantidade positiva e que generaliza a densidade $\rho = |\Psi|^2$ da teoria de Schrödinger. Como

$$\int d^3x \rho = 1, \quad (3.22)$$

(se a integral é sobre todo o espaço), teremos

$$\frac{d}{dt} \int \rho d^3x = 0 = \sum_{\sigma} \int d^3x ((\partial_t \Psi_{\sigma}^*) \Psi_{\sigma} + \Psi_{\sigma}^* (\partial_t \Psi_{\sigma})). \quad (3.23)$$

Da equação de Dirac se obtém

$$\frac{1}{c} \partial_t \Psi_{\sigma} = - \sum_{\sigma} \left(\sum_{k=1}^3 \alpha_{\rho\sigma}^k \partial_{x_k} \Psi_{\sigma} + i \frac{mc}{\hbar} \beta_{\rho\sigma} \Psi_{\sigma} \right). \quad (3.24)$$

Inserindo esta na penúltima,

$$\begin{aligned} 0 &= -c \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} \int d^3x \left(\sum_{k=1}^3 \alpha_{\sigma}^{*k} \Psi_{\sigma} \partial_x \Psi_{\lambda}^* + \frac{imc}{\hbar} \beta_{\sigma\lambda}^* \Psi_{\sigma} \Psi_{\lambda}^* \right), \\ 0 &= -c \sum_{\sigma} \sum_{\lambda} \int d^3x \left(\sum_{k=1}^3 \alpha_{\sigma}^k \Psi_{\sigma}^* \partial_x \Psi_{\lambda} + \frac{imc}{\hbar} \beta_{\sigma\lambda} \Psi_{\sigma}^* \Psi_{\lambda} \right), \end{aligned} \quad (3.25)$$

de onde segue que

$$\begin{aligned} \beta_{\sigma\lambda}^* &= \beta_{\lambda\sigma}, \\ \alpha_{\sigma\lambda}^{*k} &= \alpha_{\lambda\sigma}^k, \end{aligned}$$

ou seja, β e as α 's são hermiteanas. Mais precisamente, temos que,

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_{\sigma} \Psi_{\sigma}^* \Psi_{\sigma}, \\ \vec{j} &= c (\Psi^* \vec{\alpha} \Psi), \end{aligned}$$

onde $\vec{\alpha}$ é o vetor de componentes $(\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z)$ e é válida a equação

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0. \quad (3.26)$$

3.2.2 Determinação das Matrizes de Dirac

Reescrevendo a equação de Dirac como

$$\alpha^i \partial_{x_i} \Psi + \frac{imc}{\hbar} \beta \Psi - \frac{1}{c} \partial_t \Psi = 0, \quad (3.27)$$

(onde o primeiro termo representa uma soma sobre i) e multiplicado à esquerda pelo operador

$$\alpha^i \partial_{x_i} + \frac{imc}{\hbar} \beta - \frac{1}{c} \partial_t = 0, \quad (3.28)$$

temos, após alguns cancelamentos,

$$\alpha^i \alpha^j \partial_{x_i}^2 \Psi + \frac{imc}{\hbar} \alpha^j \beta \partial_{x_j} \Psi + \frac{imc}{\hbar} \beta \alpha^i \partial_{x_i} \Psi - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \beta^2 \Psi - \frac{1}{c^2} \partial_t^2 \Psi = 0. \quad (3.29)$$

Para que isto se reduza a

$$\left(\square^2 - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \right) \Psi_\rho = 0, \quad (3.30)$$

devemos ter:

$$\beta^2 = \alpha^2 = 1, \quad (3.31)$$

$$\{\alpha^i, \beta\} = 0 \Rightarrow \alpha^i \beta + \beta \alpha^i = 0, \quad (3.32)$$

$$\{\alpha^i, \alpha^j\} = 2g^{ij} \quad (3.33)$$

e g^{ij} é a métrica do espaço.

$$g^{ij} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.34)$$

Dirac, que tinha acabado de se envolver intensamente com a elaboração das bases de Heisenberg da mecânica matricial, imediatamente compreendeu que estas condições poderiam ser satisfeitas se α^k e β fossem matrizes, com a implicação de que a função onda tenha múltiplos componentes. Este resultado explica imediatamente o aparecimento de duas funções das componentes em função das matrizes de Pauli, antes fenomenologicamente proposta da teoria do *spin*, algo que até então tinha sido considerada misteriosa, mesmo para o próprio Pauli. No entanto, necessita de pelo menos um espaço de matrizes 4×4 para criar um sistema com as propriedades desejadas, de modo que a função de onda tenha quatro componentes, e não dois, como na teoria de Pauli.

As matrizes que satisfazem essas condições são as matrizes de Dirac. A seguir, está escrita uma das várias formas de representação:

$$\alpha^1 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.35)$$

$$\alpha^2 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.36)$$

$$\alpha^3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.37)$$

$$\beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (3.38)$$

que podem ser reescritas através das matrizes de Pauli:

$$\alpha^k = \begin{pmatrix} 0 & \sigma^k \\ \sigma^k & 0 \end{pmatrix}, \quad (3.39)$$

onde $k = 1, 2 \text{ e } 3$ e

$$\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}. \quad (3.40)$$

3.2.3 Formulação Covariante da Equação de Dirac

Queremos colocar a equação de Dirac numa forma em que o tempo e as coordenadas apareçam simetricamente. Para isso, faz se necessário a seguinte notação:

$$\begin{aligned} x_1 &= x, \\ x_2 &= y, \\ x_3 &= z, \\ x_4 &= ict. \end{aligned}$$

Assim, o invariante relativístico $x^2 + y^2 + z^2 - c^2 t^2$ é escrito $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + x_4^2$ ou $x_\mu x_\nu$, que é idêntico a

$$\sum_{\mu=1}^4 x_\mu x_\nu.$$

A equação de Dirac é:

$$\alpha^i \partial_{x_i} \Psi + \frac{imc}{\hbar} \beta \Psi + \frac{1}{c} \partial_t \Psi = 0,$$

onde $\alpha^i \frac{\partial \Psi}{\partial x_i}$ é uma abreviação para

$$\sum_{i=1}^3 \alpha^i \frac{\partial \Psi}{\partial x_i}.$$

Multiplicando a equação de Dirac à esquerda por $(-i\beta)$ e introduzindo a notação

$$\begin{aligned}\gamma^4 &= \beta, \\ \gamma^k &= -i\beta\alpha^k,\end{aligned}$$

para $k = 1, 2, 3$, temos

$$\gamma^i \partial_{xi} \Psi + \frac{mc}{\hbar} \Psi + \beta \frac{\partial_t \Psi}{(ic)} = 0$$

ou

$$\gamma^\mu \partial_{x\mu} \Psi + \frac{mc}{\hbar} \Psi = 0, \quad (3.41)$$

com

$$\gamma^\mu \gamma^\nu + \gamma^\nu \gamma^\mu = 2g^{\mu\nu}.$$

3.2.4 Corrente de Probabilidade

Seja Ψ uma solução da equação de Dirac, definiremos

$$\bar{\Psi}(x) \equiv \Psi^\dagger(x) \gamma_4. \quad (3.42)$$

Então, obtém-se da equação de Dirac,

$$\partial_{x\mu} \bar{\Psi} \gamma_\mu - \frac{mc}{\hbar} \bar{\Psi} = 0.$$

O quadrivetor densidade de corrente de probabilidade $j_\mu \equiv i \bar{\Psi} \gamma_\mu \Psi$, é tal que

$$\partial_{x\mu} j_\mu = \frac{1}{c} \left(\partial_t \rho + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} \right) = 0, \quad (3.43)$$

que é a forma quadri-dimensional da equação da continuidade.

3.3 Solução da Equação de Dirac para uma Partícula em Repouso

Para uma partícula em repouso, temos

$$p_k \Psi = 0,$$

onde p_k é “operador componente k do momento”. Equivalentemente,

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} = 0,$$

para $k = 1, 2, 3$. Logo, para uma partícula em repouso, temos

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(t),$$

com isso, a equação de Dirac torna-se

$$\gamma_4 \frac{\partial \Psi}{\partial x_4} = -\frac{mc}{\hbar} \Psi.$$

Dessa forma, explicitamente teremos

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{ic} \partial_t \begin{pmatrix} \Psi_1(t) \\ \Psi_2(t) \\ \Psi_3(t) \\ \Psi_4(t) \end{pmatrix} = -\frac{mc}{\hbar}. \quad (3.44)$$

Assim, os autoestados da energia apresentam a seguinte forma

$$\Psi(t) = \Psi(0) e^{-\frac{i}{\hbar} Et}.$$

Logo para essas funções, podemos escrever

$$\frac{1}{ic} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} \partial_t e^{-\frac{i}{\hbar} Et} = \frac{mc}{\hbar} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} Et}. \quad (3.45)$$

Desse modo, cancelando-se as exponenciais do item anterior, temos

$$\frac{E}{\hbar c} \begin{pmatrix} a \\ b \\ -c \\ -d \end{pmatrix} = \frac{mc}{\hbar} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix}. \quad (3.46)$$

Logo,

$$\begin{aligned} E &= mc^2 \text{ e} \\ c &= d = 0, \end{aligned}$$

ou seja, as soluções são

$$\Psi(t) = \begin{pmatrix} a \\ b \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t}.$$

Todas estas podem ser escritas como combinações lineares de

$$\Psi_1(t) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t}$$

e

$$\Psi_2(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} mc^2 t}.$$

3.3.1 Soluções de Energia Negativa

Com os vínculos

$$\begin{aligned} E &= -mc^2, \\ a &= 0 \text{ e} \\ b &= 0, \end{aligned}$$

na equação (3.46) podem ser verificados facilmente. Logo, temos ainda como soluções as combinações lineares

$$\Psi_3(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar} mc^2 t},$$

e

$$\Psi_4(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{\frac{i}{\hbar} mc^2 t}.$$

Note que se trata de soluções correspondentes a partículas livres e em repouso. Além das soluções esperadas, com energia $E = mc^2$, encontramos outras totalmente inesperadas, com energia de repouso dada por $E = -mc^2$.

3.4 As Soluções de Ondas Planas para uma Partícula Livre

Considere o Hamiltoniano

$$H = c\alpha_\mu \cdot \mathbf{P} + \beta mc^2,$$

usando $\vec{P} = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla}$ no Hamiltoniano, temos

$$\left(-i\hbar c\alpha_\mu \vec{\nabla} + \beta mc^2 \right) \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \partial_t \Psi(\vec{r}, t), \quad (3.47)$$

onde $\Psi(\vec{r}, t)$ é um quadriespinor,

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}, \quad (3.48)$$

propondo uma solução da forma

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \psi(\mathbf{r})e^{-iEt/\hbar},$$

substituindo em (3.47):

$$\left[-i\hbar c \vec{\alpha} \cdot \nabla + \beta mc^2 \right] \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}).$$

Note que $\mathbf{H}$ é função de $\mathbf{P}$, portanto, $[\mathbf{P}, \mathbf{H}] = 0$. Então, os autovalores $\mathbf{p}$ de $\mathbf{P}$ também são autovalores de $\mathbf{H}$. Assim, podemos escrever uma solução na base das ondas planas:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{p}}e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}, \quad (3.49)$$

que resulta em

$$\left[c \vec{\alpha} \cdot \mathbf{p} + \beta mc^2 \right] u_{\mathbf{p}} = Eu_{\mathbf{p}}.$$

Propondo a seguinte mudança

$$u_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \phi_{\mathbf{p}} \\ \chi_{\mathbf{p}} \end{pmatrix}, \quad (3.50)$$

onde $\phi_{\mathbf{p}}$ e $\chi_{\mathbf{p}}$ são matrizes 2×2 . Continuando, teremos

$$\begin{pmatrix} mc^2 & c\sigma_{\mu}\mathbf{p} \\ c\sigma_{\mu}\mathbf{p} & -mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{\mathbf{p}} \\ \chi_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{\mathbf{p}} \\ \chi_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} \quad (3.51)$$

ou

$$\begin{pmatrix} E - mc^2 & -c\sigma_{\mu}\mathbf{p} \\ -c\sigma_{\mu}\mathbf{p} & E + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{\mathbf{p}} \\ \chi_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} = 0. \quad (3.52)$$

Continuando

$$(E - mc^2) \phi_{\mathbf{p}} - c\sigma_{\mu} \cdot \mathbf{p} \chi_{\mathbf{p}} = 0$$

e

$$-c\sigma_{\mu} \cdot \mathbf{p} \phi_{\mathbf{p}} + (E + mc^2) \chi_{\mathbf{p}} = 0,$$

obtemos

$$\chi_{\mathbf{p}} = \frac{c\sigma_{\mu} \cdot \mathbf{p}}{E + mc^2} \phi_{\mathbf{p}}, \quad (3.53)$$

e

$$\phi_{\mathbf{p}} = \frac{c\sigma_{\mu} \cdot \mathbf{p}}{E - mc^2} \chi_{\mathbf{p}}. \quad (3.54)$$

3.5 Energia Maior que Zero ($E > 0$)

$$\phi_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.55)$$

onde

$$\chi_{\mathbf{p}} = \frac{c\sigma_{\mu}\mathbf{p}}{E_p + mc^2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.56)$$

ou

$$\chi_{\mathbf{p}} = \frac{c\sigma_{\mu}\mathbf{p}}{E_p + mc^2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Da referência [17]

$$\begin{pmatrix} p_z & p_x - ip_y \\ p_x + ip_y & -p_z \end{pmatrix}, \quad (3.57)$$

logo

$$\chi_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \frac{cp_z}{E_p + mc^2} \\ \frac{c(p_x + ip_y)}{E_p + mc^2} \end{pmatrix} \quad (3.58)$$

ou

$$\chi_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \frac{c(p_x - ip_y)}{E_p + mc^2} \\ -\frac{cp_z}{E_p + mc^2} \end{pmatrix}. \quad (3.59)$$

De forma geral, temos

$$u_p = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp_z}{E_p + mc^2} \\ \frac{c(p_z + ip_y)}{E_p + mc^2} \end{pmatrix} \quad (3.60)$$

ou

$$u_p = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{c(p_z - ip_y)}{E_p + mc^2} \\ -\frac{cp_z}{E_p + mc^2} \end{pmatrix} \quad (3.61)$$

e

$$\Psi = \sqrt{\frac{mc^2}{EV}} u_{\mathbf{p}} \vec{p} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} - Et)}.$$

Note que quando $\mathbf{p} = 0$ a terceira e quarta componentes se anulam e a solução é $E_0 = mc^2$ que independe do tempo. Portanto

$$\Psi(t) \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-\frac{imc^2 t}{\hbar}}, \quad (3.62)$$

ou

$$\Psi(t) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-\frac{imc^2 t}{\hbar}}. \quad (3.63)$$

3.6 Energia Menor que Zero ($E < 0$)

Para $E < 0$, o procedimento é semelhante ao caso anterior:

$$\chi_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad ou \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.64)$$

com

$$\phi_{\mathbf{p}} = c \frac{\sigma_{\mu} \mathbf{p}}{E_p - mc^2} \chi_{\mathbf{p}} = -c \frac{\sigma_{\mu} \mathbf{p}}{|E_p| - mc^2} \chi_{\mathbf{p}}.$$

De forma geral

$$u_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} -\frac{cp_z}{(|E_p| + mc^2)} \\ -c \frac{(p_x + ip_y)}{(|E_p| + mc^2)} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.65)$$

ou

$$u_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} -c \frac{(p_x - ip_y)}{(|E_p| + mc^2)} \\ \frac{cp_z}{(|E_p| + mc^2)} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (3.66)$$

e

$$\Psi = \sqrt{\frac{mc^2}{|E|V}} u_{\mathbf{p}} \vec{p} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} + |E|t)}.$$

Fazendo $\mathbf{p} = 0$, temos $E_0 = -mc^2$:

$$\Psi(t) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{\frac{imc^2 t}{\hbar}} \quad (3.67)$$

ou

$$\Psi(t) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{\frac{imc^2 t}{\hbar}}, \quad (3.68)$$

que descreve uma partícula que se move para trás no tempo. Assim a interpretação é que as soluções para energia negativa correspondem as medidas das anti-partículas, $\phi_{\mathbf{p}}$ e $\chi_{\mathbf{p}}$ as medidas das partículas, respectivamente. Assim, a equação de Dirac não só descreve os spins mas também inclui a descrição das partículas e anti-partículas das soluções.

No limite não-relativístico para $E > 0$, temos

$$E_{\mathbf{p}} \approx mc^2 + \frac{\mathbf{p}^2}{2m},$$

com

$$\chi_{\mathbf{p}} = \frac{c \vec{\sigma} \cdot \mathbf{p}}{2mc^2 + \mathbf{p}^2/2m} \phi_{\mathbf{p}}.$$

Portanto, se $mc^2 \gg \mathbf{p}^2/2m$, então

$$\chi_{\mathbf{p}} \ll \phi_{\mathbf{p}},$$

mostrando que a influência das anti-partículas na solução é desprezível [18].

3.7 Solução da Equação de Dirac em Coordenadas Cilíndricas

Considere a equação de Dirac na forma

$$(i\hbar \gamma^\mu \partial_\mu - mc^2) \Psi = 0, \quad (3.69)$$

onde γ_μ são as matrizes de Dirac (3.35), (3.36), (3.37) e (3.38).

Em coordenadas cilíndricas, temos a seguinte derivada

$$\partial^\mu = \left(\partial_t, \partial_z, \frac{1}{R} \partial_\theta \right), \quad (3.70)$$

onde estamos considerando $\hbar = c = 1$ (coordenadas naturais).

Aplicando (3.70) em (3.69), temos

$$\left(i \gamma^0 \partial_t - i \gamma^z \partial_z - \frac{i}{R} \gamma^\theta \partial_\theta - m \right) \Psi = 0. \quad (3.71)$$

Sabemos que toda solução da equação de Dirac também é solução da equação de Klein-Gordon, e que a partir de (3.71) recuperamos a equação de Klein-Gordon em coordenadas cilíndricas.

$$\left(-\partial_t^2 + \partial_z^2 + \frac{1}{R^2} \partial_\theta^2 - m^2 \right) \Psi = 0. \quad (3.72)$$

Usando o método de Dirac da raiz quadrada do operador, obtemos os vínculos da equação acima

$$(i\hbar \gamma^\mu \partial_\mu - mc^2) (i\hbar \gamma^\nu \partial_\nu - mc^2) \Psi = 0. \quad (3.73)$$

Para recuperarmos (3.72) devemos satisfazer alguns vínculos:

1. Os termos de operadores cruzados devem anular-se (anticomutar);
2. $\gamma^\mu \gamma^\mu = I$;
3. $\{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} = 2g^{\mu\nu}$.

Então, temos a liberdade de fazer algumas escolhas mediante às soluções possíveis, de forma que:

1. Visto que estamos trabalhando num espaço 3×3 , já que a coordenada em R foi eliminada pelo vínculo da superfície cilíndrica, podemos usar um espaço de dimensão menor que tenha a mesma álgebra do espaço de Dirac. Convenientemente, escolheremos o espaço das matrizes de Pauli, com vínculo $\{\sigma_i, \sigma_j\} = 2\delta_{ij}$;

2. Definição:

$$\begin{aligned} \gamma^0 \gamma^0 + \gamma^0 \gamma^0 &= 2I \text{ definiremos } \gamma^0 = \sigma_z, \\ \gamma^z \gamma^z + \gamma^z \gamma^z &= -2I \text{ definiremos } \gamma^z = i\sigma_x \text{ e} \\ \gamma^\theta \gamma^\theta + \gamma^\theta \gamma^\theta &= -2I \text{ definiremos } \gamma^\theta = i\sigma_y, \end{aligned}$$

onde $g^{\theta\theta} = g^{zz} = -1$. Portanto, a equação de Dirac em coordenadas cilíndricas é

$$\left(i \sigma_z \partial_t + \sigma_x \partial_z + \sigma_y \frac{1}{R} \partial_\theta - m \right) \Psi = 0. \quad (3.74)$$

Através da equação de autovalor $i \partial_t \Psi = \mathbf{H} \Psi$, podemos identificar o Hamiltoniano.

$$\mathbf{H} = -\sigma_z \sigma_x \partial_z - \sigma_z \sigma_y \frac{1}{R} \partial_\theta + \sigma_z m. \quad (3.75)$$

Da equação (3.74), temos que

$$E^2 = k_\theta^2 + k_z^2 + m^2, \quad (3.76)$$

com $k_\theta = \frac{n}{R}$, para a função Ψ periódica em θ :

$$\Psi = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} e^{i(n\theta + k_z z - Et)}, \quad (3.77)$$

onde E pode ser negativo ou positivo. Os autovetores normalizados são:

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{E+m}{2E}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{K_\theta + i k_z}{E+m} \end{pmatrix} e^{i(n\theta + k_z z - Et)} \quad (3.78)$$

e

$$\Psi_2 = \sqrt{\frac{E+m}{2E}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{K_\theta - i k_z}{E+m} \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(n\theta - k_z z - Et)}. \quad (3.79)$$

Com o vínculo $s = R\theta$, temos

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{E+m}{2E}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \frac{K_\theta + i k_z}{E+m} \end{pmatrix} e^{i(k_\theta s + k_z z - Et)} \quad (3.80)$$

e

$$\Psi_2 = \sqrt{\frac{E+m}{2E}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{K_\theta - ik_z}{E+m} \\ 0 \end{pmatrix} e^{i(k_\theta s - k_z z - Et)}. \quad (3.81)$$

Estamos interessados em reduzir o espaço utilizando as matrizes de Pauli, portanto, a solução será

$$\Psi = \sqrt{\frac{E+m}{2E}} \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{K_\theta + ik_z}{E+m} \end{pmatrix} e^{i(k_\theta s + k_z z - Et)}. \quad (3.82)$$

Capítulo 4

Modelos Efetivos para Nanotubos de Carbono

4.1 Abordagem não Relativística

Nesta seção, descreveremos de forma sucinta, um trabalho recente no qual férmions na superfície de um cilindro foram estudados via um formalismo de teoria de campos. Neste modelo, os férmions foram considerados como quase livres [19, 20]. Na verdade, tal abordagem é bem diferente daquela tratada via aproximação de *tight-binding* onde os elétrons aparecem como presos nos poços de potencial dos átomos de carbono. Neste trabalho, vislumbrando-se tratar de um problema de muitos corpos não relativisticamente, escolheu-se uma densidade de Lagrangiana cujas equações de movimento obtidas através das equações de Euler-Lagrange para campos, conduzissem a uma equação do tipo Schrödinger. Isto posto, o método de segunda quantização foi utilizado e posteriormente, por se tratar de férmions, a anti-simetrização da função de onda foi realizada de forma usual pelo formalismo de Hartree-Fock (ver apêndice A).

A densidade de Lagrangiana proposta foi

$$\mathcal{L} = \frac{i}{2}\psi^*\dot{\psi} - \frac{i}{2}\dot{\psi}^*\psi - \frac{1}{2m}\nabla\psi^* \cdot \nabla\psi - V(\psi^*, \psi), \quad (4.1)$$

onde $\hbar = 1$ e $\dot{\psi}$ indicam derivadas temporais.

Tomando-se ψ e ψ^* como campos independentes, a equação de Euler-Lagrange [21, 22, 23, 24],

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \psi^*} - \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}^*} - \nabla \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \nabla \psi^*} = 0, \quad (4.2)$$

permite escrever a equação de movimento proveniente da equação (4.1),

$$-\frac{1}{2m} \nabla^2 \psi + \frac{\partial V}{\partial \psi^*} = i\dot{\psi}. \quad (4.3)$$

Os momentos conjugados da densidade de Lagrangiana são

$$\pi = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}} = \frac{i}{2} \psi^* \quad \text{e} \quad \pi^* = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\psi}^*} = -\frac{i}{2} \psi. \quad (4.4)$$

Das equações acima, a densidade Hamiltoniana, $\mathcal{H} = \pi \dot{\psi} + \pi^* \dot{\psi}^* - \mathcal{L}$ pode ser escrita como,

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \nabla \psi^* \cdot \nabla \psi + V(\psi^*, \psi), \quad (4.5)$$

que igualmente poderia ser obtida da componente zero do tensor energia-momento,

$$T^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \partial_\mu \psi} \partial^\nu \psi + \partial^\nu \psi^* \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \partial_\mu \psi^*} - g^{\mu\nu} \mathcal{L}. \quad (4.6)$$

Da mecânica dos meios contínuos [25], sabe-se que, para um sistema uniforme em equilíbrio e num sistema em repouso, este tensor pode ser expresso como sendo

$$T^{\mu\nu} = (P + \mathcal{E}) u^\mu u^\nu - P g^{\mu\nu}, \quad (4.7)$$

onde P é a pressão, $\mathcal{E}$ a densidade de energia e u^μ a quadri-velocidade do fluido. Note, T^{00} representa a mesma densidade hamiltoniana apresentada anteriormente e $T^{ii} = P$. Estas grandezas são essenciais caso se pretenda descrever a termodinâmica do sistema. No modelo derivado e apresentado por Cordeiro [19], a interação entre dois férmions foi particularizada para $V(\psi^*, \psi) = \frac{\lambda}{2} |\psi(\vec{r})|^4$.

Após efetuar uma segunda quantização (impor relações de anti-comutação para os campos fermiônicos) utilizou-se uma aproximação de campo médio que, via procedimento variacional (método de Hartree-Fock), foi possível obter várias grandezas físicas analiticamente. Nesta aproximação de elétrons quase livres para nanotubos, resolvida em coordenadas cilíndricas, o raio do cilindro é R e seu comprimento é L . A quantização dá-se em duas dimensões. A função de onda apresenta-se como sendo função de z , coordenada ao longo de L , e θ . Nesta última variável,

são impostas condições de periodicidade por rotação de 2π que geram números quânticos inteiros. O número de onda neste modelo é $k = \sqrt{k_z^2 + (n/R)^2}$ e o número de partículas,

$$N = 2 \sum_n \frac{L}{2\pi} \int dk_z \theta(k_F - k), \quad (4.8)$$

obtido para cada momeno de k_F . Na integração acima, cujo resultado apresentaremos a seguir, supõe-se uma superfície de Fermi onde a densidade superficial de férmions é dada por $\sigma = N/A$, com a área da seção transversal definida por $A = 2\pi RL$,

$$N = \frac{2L}{\pi} \sum_{|n| \leq n_{max}} \sqrt{k_F^2 - \frac{n^2}{R^2}}, \quad (4.9)$$

onde n_{max} é o maior número inteiro menor do que $k_F R$. Além desta expressão analítica, várias outras também foram obtidas. Apresentaremos apenas algumas delas abaixo,

$$\langle T^{00} \rangle = \frac{L}{\pi} \sum_{|n| \leq n_{max}} \frac{1}{3m} \left(k_F^2 + 2 \frac{n^2}{R^2} \right) \sqrt{k_F^2 - \frac{n^2}{R^2}} + \frac{\lambda}{2} \sigma N, \quad (4.10)$$

$$\langle T^{zz} \rangle = \frac{\lambda}{2} \sigma^2 + \frac{2}{3} \frac{L}{\pi m A} \sum_{|n| \leq n_{max}} \left(k_F^2 - \frac{n^2}{R^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.11)$$

e

$$\langle T^{\theta\theta} \rangle = \frac{\lambda}{2} \sigma^2 + \frac{2L}{\pi m A R^2} \sum_{|n| \leq n_{max}} n^2 \left(k_F^2 - \frac{n^2}{R^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.12)$$

As expressões acima são cruciais para se estabelecer a consistência termodinâmica do problema, uma vez que $\langle T^{00} \rangle$ e $\langle T^{zz} \rangle$ podem ser identificados com a densidade de energia $\mathcal{E}$ e a pressão P . Assim, de uma relação geral que associa grandezas termodinâmicas, pode-se obter para temperatura nula

$$-P = \mathcal{E} - \mu\sigma. \quad (4.13)$$

Com isto, a função trabalho $WF = -\mu$, que é a energia necessária para se extrair um elétron da superfície de Fermi, torna-se, neste modelo,

$$WF = E_F + \lambda\sigma, \quad (4.14)$$

onde $E_F = k_F^2/2m$, sendo m a massa do elétron. Pode-se ainda escrever a função trabalho de uma forma ainda mais explícita:

$$WF = E_F \left(1 + \frac{2m\lambda}{\pi^2 x} f(x) \right), \quad (4.15)$$

com

$$f(x) = \frac{1}{x} \sum_{|n| \leq n_{max}} \sqrt{1 - \frac{n^2}{x^2}}, \quad (4.16)$$

onde $x = k_F R$. Há dois parâmetros livres nesta teoria: a constante λ que corresponde ao *cut-off* e k_F que se relaciona com a energia de Fermi. Um deles, λ por exemplo, pode ser eliminado ao impor que a função trabalho WF (energia necessária para arrancar ou manter um elétron na superfície do cilindro) reproduza o valor experimental 4.8 eV determinado experimentalmente para grafeno [26]. A estrutura do grafeno neste modelo é obtido ao se tomar o limite do raio indo para o infinito, tornando o cilindro uma superfície plana. Nesta situação, deve-se usar $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \pi/2$. Da equação (4.15), obtêm-se então uma relação entre λ , E_F e a função trabalho do grafeno $GW F$. Eliminando-se λ em termos das duas outras e substituindo-se novamente na equação (4.15), tem-se

$$WF = E_F \left(-1 + \frac{2}{\pi} \left[\frac{GW F}{E_F} + 1 \right] f(x) \right). \quad (4.17)$$

Eliminado λ , permanece ainda uma liberdade para a escolha de E_F , posto que para qualquer valor desta quantidade o limite de se reobter $GW F$ quando R vai para o infinito é assegurado. Na referência [20], $E_F = 1.24 \text{ eV}$ foi escolhido como sendo o valor que melhor ajustou a distribuição assimétrica de valores para WF em 93 nanotubos de carbono [27]. Algumas restrições podem ser feitas ao modelo acima apresentado. Uma delas é a de que sua relação de dispersão para a energia seja quadrática, uma herança da equação de Schrödinger na qual sua fenomenologia é baseada. No modelo *tight-binding*, por exemplo, esta relação é linear, a exemplo do que poderia obter o modelo que apresentamos acima caso o mesmo estivesse baseado numa equação de Dirac. De fato, entende-se hoje que o grafeno pode ser bem descrito por quase partículas sem massa de *spin* $1/2$. Sem massa aqui não significa que estas quase partículas tenham a velocidade da luz c , mas uma velocidade de Fermi $v_F \approx c/300$. Uma outra restrição relaciona-se com os parâmetros livres e a forma de como foram eliminados. É razoável se esperar que a dependência de λ e E_F com R seja mais rica do que a proposta, já que a dispersão do momento para o grafeno é linear (obtida experimentalmente) e no caso não relativístico, essa dispersão é naturalmente quadrática por uma consequência da equação de Schrödinger. Um outro ponto seria de que o modelo simplifica todas as interações para uma interação efetiva de contato. A ignorância de muitos detalhes de várias interações do tipo elétron-elétron, elétron-átomo, etc foi parametrizada pelo ajuste que se descreveu antes (ver apêndice A). Por outro lado, neste particular deve-se ressaltar que em um problema de muitos corpos onde estes interajam efetivamente apenas via contato, a solução pelo método de

Hartree-Fock fornece uma primeira ordem do modelo de funcional densidade DFT [28, 29, 30]. De fato, a densidade de energia que apresentamos é proporcional a σ , que é a densidade superficial de elétrons no nanotubo. Em outras palavras, DFT empresta maior importância à dependência de um modelo qualquer de muitas partículas com a sua densidade do que com as interações.

4.2 Abordagem Relativística

Os mesmos autores da proposta anterior para descrever elétrons quase livres na superfície de um nanotubo não relativisticamente generalizaram, em colaboração com André J. C. Chaves (Iniciação Científica) e Wayne de Paula (Doutorado), orientandos do Professor Dr. Tobias Frederico (ITA), o mesmo modelo para o caso relativístico. Nesta dissertação, tive a oportunidade de participar desta colaboração no desenvolvimento do modelo que descreverei apresentando algumas aplicações. Ao se considerar relativisticamente o problema anterior, não se trata apenas da busca de uma relação de dispersão linear para a energia de partícula independente que é verificada experimentalmente nos pontos K quando se analisa a estrutura de bandas nos nanotubos de carbono. Trata-se também de se obter um modelo que seja capaz de gerar massa (*gap*) dinamicamente que tem sido observada recentemente tanto para *SWNT* quanto para nanofitas de grafeno (*nanoribbons*) [31, 32, 33, 34, 35]. Vamos considerar interações de contato atrativas (índice s) e repulsivas (índice v). Note que no caso não relativístico tínhamos apenas uma interação atrativa, (veja seção anterior). No caso presente, nossa tentativa de incluir um termo repulsivo deve-se à intenção preliminar de que tal termo repulsivo pudesse representar impurezas no modelo. Como veremos posteriormente, isto não foi possível, uma vez que repulsão e atração combinaram-se em um só parâmetro.

Seguindo o mesmo procedimento de basear nosso modelo relativístico em uma teoria de campos, a exemplo do que fizemos para o caso não relativístico; definimos como ponto de partida uma densidade de Lagrangiana. Tal densidade tem o propósito de gerar ,dinamicamente, via as equações de movimento, uma equação de Dirac. Assim, a densidade Lagrangiana proposta é

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi}(i\gamma^\mu\partial_\mu - m)\Psi + G_s(\bar{\Psi}\Psi)^2 + G_v(\bar{\Psi}\gamma^\mu\Psi)^2, \quad (4.18)$$

onde os índices s e v referem-se às interações escalar e vetorial, respectivamente. O tensor energia-

momento, como já mencionado, é definido como

$$T^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \partial_\nu \Psi} \partial^\mu \Psi - g^{\mu\nu} \mathcal{L}. \quad (4.19)$$

Nosso problema será resolvido em duas dimensões. Esquemáticamente, com férmions distribuídos na superfície de um cilindro. Veja a figura 4.1

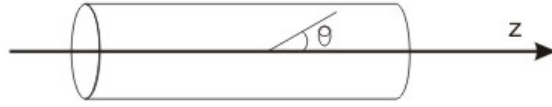


Figura 4.1: *Abordagem em coordenadas cilíndricas.*

Para resolver o problema em duas dimensões, torna-se bastante conveniente definir nossas matrizes γ utilizando as próprias matrizes de Pauli.

$$\gamma^\theta \equiv i\sigma_2 = i \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.20)$$

$$\gamma^z \equiv i\sigma_1 = i \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

e

$$\gamma^0 \equiv \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

Nota: as matrizes γ não são as matrizes 4×4 . Portanto, (4.19) se torna

$$\begin{aligned} T^{\mu\nu} = & i \langle \bar{\Psi} \gamma^\nu \partial^\mu \Psi \rangle - g^{\mu\nu} \langle \bar{\Psi} (i\not{\partial} - m) \Psi \rangle \\ & - g^{\mu\nu} [G_s \langle \bar{\Psi} \Psi \rangle^2 - G_s \langle \bar{\Psi}_\alpha \Psi_\beta \rangle \langle \bar{\Psi}_\beta \Psi_\alpha \rangle \\ & + G_v \langle \bar{\Psi} \gamma^\delta \Psi \rangle^2 - G_v \langle \bar{\Psi}'_\alpha \gamma^\delta_{\alpha'\alpha} \Psi_\beta \rangle \langle \bar{\Psi}_{\beta'} \gamma^\delta_{\beta'\beta} \Psi_\alpha \rangle]. \end{aligned} \quad (4.23)$$

A equação de movimento é dada por

$$[(i\not{\partial} - m)\Psi]_\alpha + 2G_s \langle \bar{\Psi} \Psi \rangle \Psi_\alpha - 2G_s \langle \bar{\Psi}_\beta \Psi_\alpha \rangle \Psi_\beta$$

$$+2G_v \langle \bar{\Psi} \gamma^\mu \Psi \rangle (\gamma_\mu \Psi)_\alpha - 2G_v \gamma_{\alpha\beta}^\mu \langle \bar{\Psi}_{\alpha'} \Psi_\beta \rangle \gamma_{\mu, \alpha\beta'} \Psi_{\beta'} = 0. \quad (4.24)$$

Definiremos a média $\langle \Psi_\alpha \bar{\Psi}_\beta \rangle$ como

$$\tilde{\Sigma}_{\alpha\beta} = \langle \Psi_\alpha \bar{\Psi}_\beta \rangle = \frac{2L}{A\pi} \sum_n \int dk_z \Theta(\Lambda + E) v_\alpha(k_z, n) \bar{v}_\beta(k_z, n), \quad (4.25)$$

para qual, Λ é um *cut-off* para tornar a integral finita e que posteriormente será relacionado com alguma grandeza física de interesse. Os parâmetros v 's representam funções de onda que dependem da coordenada z e do ângulo θ de acordo com a figura anterior. A parte relativa à coordenada z será contínua e a dependente de θ , $\exp(in\theta)$, será quantizada, onde iremos impor condições periódicas. Este procedimento, seleciona os valores de n do somatório que serão inteiros: $0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Podemos então obter a equação de Dirac em sua forma operatorial,

$$(i\cancel{\partial} - m - \Sigma) \Psi = 0, \quad (4.26)$$

para a qual

$$\Sigma = -2G_s t_r \tilde{\Sigma} + 2G_s \tilde{\Sigma} - 2G_v t_r \left(\gamma^\mu \tilde{\Sigma} \right) \gamma_\mu + 2G_v \gamma^\mu \tilde{\Sigma} \gamma_\mu. \quad (4.27)$$

Decompondo Σ no espaço de matrizes de Pauli, obtemos

$$\Sigma = I\Sigma^s + \gamma^\mu \Sigma_\mu^\nu = I\Sigma^s - i\sigma_1 \Sigma^z - i\sigma_2 \Sigma^\theta + \sigma_3 \Sigma^0,$$

com

$$\begin{aligned} \Sigma^s &= \frac{1}{2} t_r \Sigma, \quad \Sigma_\mu^\nu = \frac{1}{2} t_r \gamma^\mu \Sigma, \\ \Sigma^0 &= \frac{1}{2} t_r \sigma_3 \Sigma, \quad \Sigma^\theta = \frac{i}{2} t_r \sigma_2 \Sigma \quad e \quad \Sigma^z = \frac{i}{2} t_r \sigma_1 \Sigma. \end{aligned}$$

Pode-se decompor Σ em duas partes, uma escalar Σ_s e outra vetorial $\cancel{\Sigma}_v$,

$$(i\cancel{\partial} - m - \Sigma_s - \cancel{\Sigma}_v) \Psi = 0, \quad (4.28)$$

com

$$\Sigma_s = -2G_s t_r \tilde{\Sigma} + 2G_s \tilde{\Sigma} \quad (4.29)$$

e

$$\cancel{\Sigma}_v = -2G_v t_r \left(\gamma^\mu \tilde{\Sigma} \right) \gamma_\mu + 2G_v \gamma^\mu \tilde{\Sigma} \gamma_\mu. \quad (4.30)$$

Substituindo pelas matrizes onde α concentra a parte espacial, temos

$$\left(i \frac{\partial}{\partial t} - i \vec{\alpha} \vec{\partial} - m \gamma^0 - \gamma^0 \Sigma_s - \gamma^0 \not{Z}_v \right) \Psi = 0, \quad (4.31)$$

$$H \Psi = i \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (4.32)$$

que é a equação de Dirac.

Iremos agora levar nosso sistema do espaço das coordenadas para o espaço dos momentos, através de operações matemáticas com a função de Green definida por

$$G = \frac{1}{E - H_0}. \quad (4.33)$$

Simbolicamente,

$$(E - H_0)G = 1 \leftrightarrow G = \sum_{\lambda} \frac{u_{\lambda} u_{\lambda}^+}{E - E_{\lambda} + i\varepsilon \text{Sign}(E_{\lambda})}. \quad (4.34)$$

Para $E > 0$ propaga-se para frente no tempo. Para $E < 0$ propaga-se para trás no tempo (Figura 4.2). Escolheremos doravante, $\text{Sign}(E_{\lambda}) = +1$. Para o caso mais geral de uma função de Green não livre,

$$\beta(E - \hbar)G\beta = 1, \quad (4.35)$$

onde β é uma matriz definida no capítulo 2, temos

$$iG\beta = \sum_{\lambda} \frac{u_{\lambda} u_{\lambda}^+}{E - E_{\lambda} + i\varepsilon} \equiv D_F \quad (4.36)$$

e

$$D_F(i\not{k} - m - \Sigma_s - \not{Z}_v) = i. \quad (4.37)$$

A média será

$$\tilde{\Sigma}_{\alpha\beta}^v = \frac{L}{(2A\pi)(2\pi i)} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_n \int dk_0 dk_z D_F(k_0) e^{i\delta k_0}. \quad (4.38)$$

Note que

$$D_F(\not{k} - m - \Sigma_s - \not{Z}_v) = i, \quad (4.39)$$

onde DF é o propagador.

$$D_F = \frac{(\not{k} - \not{Z}_v + m + \Sigma_s)}{(k - \Sigma_v)^2 - (m + \Sigma_s)^2 + i\varepsilon}, \quad (4.40)$$

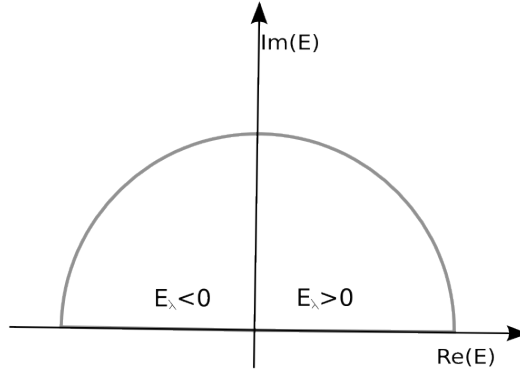


Figura 4.2: Distribuição da Energia.

$$\tilde{\Sigma} = -\frac{iL}{2\pi^2 A} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_n \int dk_z \int \frac{dk_0 (\not{k} - \not{\Sigma}_v + m + \Sigma_s)}{(k - \Sigma_v)^2 - (m + \Sigma_s)^2 + i\varepsilon} e^{i\delta k_0}, \quad (4.41)$$

onde

$$(k - \Sigma_v)^2 = (k_0 - \Sigma_v)^2 - (\vec{k} - \vec{\Sigma}_v)^2. \quad (4.42)$$

Note que o produto entre dois quadrivetores é assim definido:

$$\begin{cases} \mathbf{A} = (A_0, \vec{A}), \\ \mathbf{B} = (B_0, \vec{B}), \\ \mathbf{A} \cdot \mathbf{B} = A_0 B_0 - \vec{A} \vec{B}. \end{cases} \quad (4.43)$$

Os polos da integral serão

$$(k_0 - \Sigma_v)^2 - (\vec{k} - \vec{\Sigma}_v)^2 - (m + \Sigma_s)^2 + i\varepsilon = 0, \quad (4.44)$$

$$\left(k_0 - \Sigma_v + \sqrt{(\vec{k} - \vec{\Sigma}_v)^2 + (m + \Sigma_s)^2} - i\varepsilon \right) = 0$$

e

$$\left(k_0 - \Sigma_v - \sqrt{(\vec{k} - \vec{\Sigma}_v)^2 + (m + \Sigma_s)^2} + i\varepsilon \right) = 0. \quad (4.45)$$

Definiremos um w para condensar a notação

$$w \equiv (\vec{k} - \vec{\Sigma}_v)^2 + (m + \Sigma_s)^2. \quad (4.46)$$

Já com o polo a ser integrado acima, nossas integrais serão do tipo,

$$\Sigma = \frac{L}{4\pi A} \sum_n \int \frac{dk_z \Theta(\Lambda_F - \sqrt{w}) (\not{k} - \Sigma_v + m + \Sigma_s)}{\sqrt{w}} \Big|_{k_0 = \Sigma_v - \sqrt{w}}. \quad (4.47)$$

A variável $\tilde{\Sigma}$, na verdade um condensado, deve ser utilizada para calcular Σ de forma auto-consistente, (veja a equação (4.25)).

$$\Sigma = -2G_s t_r \tilde{\Sigma} + 2G_s \tilde{\Sigma} - 2G_v t_r \left(\gamma^\mu \tilde{\Sigma} \right) \gamma_\mu + 2G_v \gamma^\mu \tilde{\Sigma} \gamma_\mu \equiv \Sigma_s I + \not{\Sigma}_v, \quad (4.48)$$

$$\begin{aligned} \Sigma &= \frac{L}{A\pi} G_s \sum_n \int dk_z \frac{(m + \Sigma_s)}{\sqrt{w}} \Theta \Big|_{k_0 = \Sigma_v - \sqrt{w}}, \\ &- \frac{LG_s}{2A\pi} \sum_n \int dk_z \frac{(\not{\partial} - \Sigma_v + m + \Sigma_s)}{\sqrt{w}} \Theta \Big|_{k_0 = \Sigma_v - \sqrt{w}} \\ &+ \frac{L}{A\pi} G_v \Sigma \int dk_z \frac{(\not{\partial} - \not{\Sigma}_v)}{\sqrt{w}} \Theta \Big|_{k_0 = \Sigma_v - \sqrt{w}} \\ &- \frac{L}{2A\pi} G_v \sum \int dk_z \gamma^\mu \frac{(\not{\partial} - \not{\Sigma}_v + m + \Sigma_s)}{\sqrt{w}} \gamma_\mu \Theta \Big|_{k_0 = \Sigma_v - \sqrt{w}}, \end{aligned} \quad (4.49)$$

onde

$$\begin{aligned} \Sigma_s &= \frac{L}{2A\pi} G_s \sum \int \frac{(m + \Sigma_s)}{\sqrt{w}} \Theta \\ &- \frac{L}{2A\pi} G_v \sum \int \Theta t_r \left(\gamma^\mu (\not{\partial} - \Sigma_v + m + \Sigma_s) \gamma_\mu \right) \Big|_{k_0 = \Sigma_v - \sqrt{w}}, \end{aligned} \quad (4.50)$$

com as identidades

$$\gamma_\mu \gamma^\mu = \sigma_3^2 - (i\sigma_2)^2 - (i\sigma_1)^2 = 3, \quad (4.51)$$

$$\Sigma = \Sigma_s + \gamma^\mu \Sigma_\mu^v = \Sigma_s - i\sigma_1 \Sigma_z - i\sigma_2 \Sigma_\theta + \sigma_3 \Sigma_0, \quad (4.52)$$

$$\Sigma_v^i = \frac{1}{2} t_r \gamma^i \Sigma \quad (4.53)$$

e

$$t_r \gamma^i (\not{\partial} - \Sigma_v) = -t_t \gamma^i \gamma^j (k^j - \Sigma_v^j) = 2\delta_{i,j} (k^i - \Sigma_v^i). \quad (4.54)$$

Portanto

$$\Sigma_v^i = \frac{L}{2A\pi} \sum \int \frac{\Theta}{\sqrt{w}} (k^i - \Sigma_v^i) (-G_s + 2G_v). \quad (4.55)$$

Vamos precisar de algumas identidades auxiliares, como

$$t_r [\gamma^i \gamma^\mu (\not{\partial} - \not{\Sigma}_v + m + \Sigma_s) \gamma_\mu] = t_r [\gamma^i \gamma^\mu \gamma^\nu \gamma^\mu] g_{\nu \nu'} g_{\mu \mu'} (k - \Sigma_v)^{\nu'}, \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned} \{\gamma^\mu, \gamma^\nu\} &= 2g^{\mu\nu'} \quad ; \quad t_r \gamma^i \gamma^\mu \gamma^\nu \gamma_\mu = 2g^{\mu\nu} t_r \gamma^i \gamma_\mu - tr [\gamma^i \gamma^\nu \gamma^\mu \gamma_\mu], \\ &= 2t_r \gamma^i \gamma^\nu - 3t_r \gamma^i \gamma^\nu = -t_r \gamma^i \gamma^\nu = -2g^{i\nu}. \end{aligned} \quad (4.57)$$

Note que

$$t_r [\gamma^i \gamma^\mu (\not{\partial} - \not{\Sigma}_v) \gamma_\mu] = -2g^{i\nu} (k - \Sigma_v) = -2 (k^i - \Sigma_v^i)$$

e

$$\gamma^\mu \gamma_\nu = \gamma^0 \gamma_0 - \vec{\gamma} \vec{\gamma} = 1 + 2 = 3, \quad (4.58)$$

portanto,

$$\Sigma_v^i = \frac{L}{2A\pi} \sum \int \frac{\Theta (k^i - \Sigma_v^i) (-G_s + 2G_v + G_v)}{\sqrt{w}} dk_z \quad (4.59)$$

e

$$\Sigma_v^\nu = -\frac{L}{2A\pi} (G_s - 3G_v) \Sigma \int \frac{\Theta (k^\nu - \Sigma_v^\nu)}{\sqrt{w}} dk_z. \quad (4.60)$$

Prosseguiremos com a evolução de nossos cálculos onde usaremos a equação (4.46) com $\Sigma_v^i = 0$ (média de um vetor simétrico) [36].

Assim,

$$w = k_z^2 + (k_\theta - \Sigma_\theta)^2 + (m + \Sigma_s)^2.$$

Definindo $a^2 = (k_\theta - \Sigma_\theta)^2 + (m + \Sigma_s)^2$,

então $w = k_z^2 + a^2$. Portanto,

$$\Sigma_s = \frac{L}{2A\pi} (G_s - 3G_v) \sum \int \frac{dk_z \Theta \left(\wedge - (m - \Sigma_s) \sqrt{k_z^2 + a^2} \right)}{\sqrt{k_z^2 + a^2}}, \quad (4.61)$$

$$\Sigma_v^0 = \frac{L}{2A\pi} (G_s - 3G_v) \sum \int dk_z \Theta \left(\wedge - \sqrt{k_z^2 + a^2} \right) \quad (4.62)$$

e

$$\Sigma_v^\theta = \frac{L}{2A\pi} (3G_v - G_s) \Sigma \int \frac{dk_z \Theta \left(\wedge - \sqrt{k_z^2 + a^2} \right)}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} (k_\theta - \Sigma_v^\theta). \quad (4.63)$$

Neste ponto, já podemos ver que as constantes de acoplamento escalar e vetorial, se agrupam em uma só nas equações dos potenciais. Manteremos ainda G_s e G_v para verificar se em outras expressões tal redução das duas constantes em uma só, permanece. Além disso, por simetria, $\Sigma_v^\theta = 0$ já que se deve efetuar a soma tanto para números inteiros positivos quanto para seus correspondentes negativos conforme veremos mais adiante.

Acima, usamos $k_\theta = \frac{n}{R}$ (condição de contorno periódica em θ), o que restringe n a um número inteiro, e identificamos $\Sigma_v^\theta \equiv \Sigma_\theta$. O *cut-off* nos momentos é

$$\Lambda^2 - k_z^2 - a^2 \geq 0, \quad (4.64)$$

que foi obtido na equação

$$\Theta \left(\Lambda - \sqrt{k_z^2 + (k_\theta - \Sigma_\theta)^2 + (m + \Sigma_s)^2} \right) \equiv \Theta \left(\Lambda - \sqrt{k_z^2 + a^2} \right). \quad (4.65)$$

Para $\Sigma_s = 0$, $\Sigma_\theta = 0$, $m = 0$. As integrais das equações (5.7) e (5.11) serão do tipo

$$\int_{-\sqrt{k_z^2 + k_\theta^2}}^{\sqrt{k_z^2 + k_\theta^2}} \frac{dk_z}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} = 2 \ln \left[\sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right], \quad (4.66)$$

e a integral da equação (5.9) será do tipo

$$\int_{-\sqrt{k_z^2 + k_\theta^2}}^{\sqrt{k_z^2 + k_\theta^2}} dk_z = 2\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2},$$

com os mesmos intervalos de integração da integral anterior. Após substituir as integrais, nossas equações serão:

$$\Sigma_s = \frac{2L}{A\pi} (G_s - 3G_v) (m + \Sigma_s) \sum_n \ln \left[\sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right] \quad (4.67)$$

e

$$\Sigma_v^0 = \frac{2L}{A\pi} (G_s - 3G_v) \sum_n \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}, \quad (4.68)$$

$$\Sigma_v^\theta = \frac{2L}{A\pi} (3G_v - G_s) \sum_n \ln \left\{ \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right\} (k_\theta - \Sigma_v^\theta). \quad (4.69)$$

A diferença de fatores acima é devido a termos de multiplicidades de acordo com a referência [37].

Note que a depende de k_θ , Σ_θ , $m + \Sigma_s$ e, portanto, duas das equações acima terão que ser resolvidas autoconsistentemente. As equações (4.67), (4.68) e (4.69) contêm toda informação física do problema e assim, são os alvos centrais do nosso modelo.

4.3 Análise Termodinâmica do Problema

Até agora neste modelo não construímos qualquer análise termodinâmica. As análises termodinâmicas serão derivadas a partir do cálculo das médias das componentes do tensor energia-momento $\langle T^{\mu\nu} \rangle$ a exemplo do caso não relativístico [19]. Partindo da equação (4.19), calcularemos as componentes do tensor $T^{\nu\mu}$.

4.4 Cálculo da componente do tensor T^{00}

$$\begin{aligned} T^{00} = & i\langle \vec{\Psi} \gamma^0 \dot{\Psi} \rangle - \langle \vec{\Psi} (i\vec{\not{\partial}} - m) \Psi \rangle - G_s \langle \vec{\Psi} \Psi \rangle^2 - G_s \langle \vec{\Psi}_\alpha \Psi_\beta \rangle \langle \vec{\Psi}_\beta \Psi_\alpha \rangle \\ & + G_v \langle \vec{\Psi} \gamma \Psi \rangle^2 - G_v t_r \left[\gamma^\mu \langle \Psi \vec{\Psi} \rangle \gamma_\mu \langle \Psi \vec{\Psi} \rangle \right], \end{aligned} \quad (4.70)$$

$$\begin{aligned} T^{00} = & \langle \vec{\Psi} (-i\partial^i \partial^i - m) \Psi \rangle - \langle \vec{\Psi} (i\vec{\not{\partial}} - m) \Psi \rangle - G_s \langle \vec{\Psi} \Psi \rangle^2 - G_s \langle \vec{\Psi}_\alpha \Psi_\beta \rangle \langle \vec{\Psi}_\beta \Psi_\alpha \rangle \\ & + G_v \langle \vec{\Psi} \gamma \Psi \rangle^2 - G_v t_r \left[\gamma^\mu \langle \Psi \vec{\Psi} \rangle \gamma_\mu \langle \Psi \vec{\Psi} \rangle \right], \end{aligned} \quad (4.71)$$

$$\begin{aligned} T^{00} = & -i\langle \vec{\Psi} \gamma^0 \dot{\Psi} \rangle - \langle \vec{\Psi} (i\vec{\not{\partial}} - m) \Psi \rangle - G_s \langle \vec{\Psi} \Psi \rangle^2 - G_s \langle \vec{\Psi}_\alpha \Psi_\beta \rangle \langle \vec{\Psi}_\beta \Psi_\alpha \rangle \\ & + G_v \langle \vec{\Psi} \gamma \Psi \rangle^2 - G_v t_r \left[\gamma^\mu \langle \Psi \vec{\Psi} \rangle \gamma_\mu \langle \Psi \vec{\Psi} \rangle \right], \end{aligned} \quad (4.72)$$

$$\begin{aligned} T^{00} = & -i\langle \vec{\Psi} \gamma^0 \dot{\Psi} \rangle + \langle \vec{\Psi} \Sigma \Psi \rangle \\ & - \left\{ G_s \left(t_r \tilde{\Sigma} \right)^2 - G_s t_r \tilde{\Sigma}^2 + G_v \left(t_r \gamma^\mu \tilde{\Sigma} \right)^2 - G_v t_r \gamma^\mu \tilde{\Sigma} \gamma_\mu \tilde{\Sigma} \right\}. \end{aligned} \quad (4.73)$$

Para expressarmos o tensor T^{00} de forma completa, necessitaremos agora calcular a equação de movimento.

4.4.1 Cálculo da Equação de Movimento

$$(i\cancel{\partial} - m - \Sigma) \Psi = 0, \quad (4.74)$$

$$\begin{aligned} -i\langle \vec{\Psi} \gamma^0 \dot{\Psi} \rangle &= it_r \left(\langle \dot{\Psi} \vec{\Psi} \rangle \gamma^0 \right) = -\frac{2L}{A\pi} \sum_n \int \frac{dk_z \left(\Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 + a^2} \right) \Theta}{\sqrt{k_z^2 + a^2}}, \\ i\langle \vec{\Psi} \gamma^0 \dot{\Psi} \rangle - \langle \vec{\Psi} (i\cancel{\partial} - m) \Psi \rangle &= \langle \vec{\Psi} (-i\partial^i \partial^i - m) \Psi \rangle = \langle \Psi^+ (-i\alpha^i \partial^i \beta m) \rangle. \end{aligned} \quad (4.75)$$

Usando a métrica cilíndrica, $i\cancel{\partial} = i\gamma^0 \partial^0 - i\gamma^i \partial^i$ onde a parte espacial é $(\frac{1}{R}\partial_\theta; \partial_z)$ e usando a equação de movimento, podemos expressar o tensor da seguinte forma.

$$\begin{aligned} T^{00} &= -\frac{2L}{A\pi} \sum \int \frac{dk_z \left(\Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 + a^2} \right)^2 \Theta}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} \\ &\quad - \left\{ G_s \left(t_r \tilde{\Sigma} \right)^2 - G_s t_r \tilde{\Sigma}^2 + G_v \left(t_r \gamma^\mu \tilde{\Sigma} \right)^2 - G_v t_r \gamma^\mu \tilde{\Sigma} \gamma_\mu \tilde{\Sigma} \right\}, \end{aligned} \quad (4.76)$$

com

$$\tilde{\Sigma} = \tilde{\Sigma}_s + \gamma^\mu \tilde{\Sigma}_{\mu, \nu},$$

sendo

$$\Sigma = -4G_s \tilde{\Sigma}_s + 2G_s \tilde{\Sigma}_s + 2G_s \tilde{\Sigma}_v - 4G_v \tilde{\Sigma}_v + 6G_v \tilde{\Sigma}_s + 2G_v \gamma^\mu \tilde{\Sigma}_v \gamma_\mu, \quad (4.77)$$

$$\begin{cases} \Sigma_s = -2G_s \tilde{\Sigma}_s + 6G_v \tilde{\Sigma}_s = -2(G_s - 3G_v) \tilde{\Sigma}_s, \\ \Sigma_v^0 = 2G_s \tilde{\Sigma}_v^0 - 4G_v \tilde{\Sigma}_v^0 - 2G_v \tilde{\Sigma}_v^0 = 2(G_s - 3G_v) \tilde{\Sigma}_v^0, \\ \Sigma_v^\theta = 2(G_s - 3G_v) \tilde{\Sigma}_v^\theta, \end{cases} \quad (4.78)$$

e

$$\tilde{\Sigma} = -\frac{\Sigma_s}{2(G_s - 3G_v)} + \frac{\cancel{\Sigma}}{2(G_s - 3G_v)} = \frac{1}{2(G_s - 3G_v)} [-\Sigma_s + \cancel{\Sigma}]. \quad (4.79)$$

Ainda, desde que

$$\gamma^\mu \gamma_\mu = 3 \quad ; \quad t_r (\gamma^0 \gamma_0) = \wedge.$$

Então, podemos escrever T^{00} da forma completa,

$$\begin{aligned}
 t_r \gamma^\mu \left(\tilde{\Sigma}_s + \tilde{\Sigma}_v \right) \gamma_\mu \left(\tilde{\Sigma}_s + \tilde{\Sigma}_v \right) &= 3\tilde{\Sigma}_s^2 + t_r \gamma^\mu \tilde{\Sigma}_v \gamma_\mu \tilde{\Sigma}_v = 3\tilde{\Sigma}_s^2 - 2 \left(\Sigma_v^2 - \Sigma_\theta^2 \right), \\
 T^{00} &= -\frac{L}{2\pi} \sum_n \int \frac{dk_z \left(\Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 + a^2} \right)^2 \Theta}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} \\
 &\quad + \left\{ \frac{-G_s \Sigma_s^2}{(G_s - 3G_v)^2} + \frac{G_s (\Sigma_s^2 + \Sigma_0^2 - \Sigma_\theta^2)}{2 (G_s - 3G_v)^2} \right. \\
 &\quad \left. - G_v \frac{(\Sigma_0^2 - \Sigma_\theta^2)}{(G_s - 3G_v)^2} - \frac{G_v (6\Sigma_s^2 - 2\Sigma_\theta^2 + 2\Sigma_0^2)}{4 (G_s - 3G_v)^2} \right\} g^{00}. \tag{4.80}
 \end{aligned}$$

Por analogia reescreveremos a forma geral das componentes tensoriais

$$T^{ij} = i \langle \vec{\Psi} \gamma^i \partial^j \Psi \rangle + g^{ij} \mathcal{L}, \tag{4.81}$$

$$T^{ij} = \frac{-2L}{\pi} \sum_n \int \frac{dk_z \Theta (k^i - \Sigma_v^i) k^j}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} + g^{ij} \mathcal{L}. \tag{4.82}$$

Note que para o caso de T^{00} havíamos obtido uma expressão da forma:

$$T^{00} = -\frac{2L}{\pi} \sum_n \int \frac{dk_z \Theta (k^0 - \Sigma_v^0) k^0}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} \Big|_{k^0 = \Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 + a^2}}, \tag{4.83}$$

De modo geral,

$$T^{\mu\nu} = -\frac{2L}{A\pi} \sum_n \int \frac{dk_z \Theta (k^\mu - \Sigma_v^\mu) k^\nu}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} \Big|_{k^0 = \Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 + a^2}} + g^{\mu\nu} \{\dots\}, \tag{4.84}$$

com

$$\begin{aligned}
 \{\dots\} &= \left\{ \frac{-G_s \Sigma_s^2}{(G_s - 3G_v)^2} + \frac{G_s (\Sigma_s^2 + \Sigma_0^2 - \Sigma_\theta^2)}{2 (G_s - 3G_v)^2} \right. \\
 &\quad \left. - G_v \frac{(\Sigma_0^2 - \Sigma_\theta^2)}{(G_s - 3G_v)^2} - \frac{G_v (6\Sigma_s^2 - 2\Sigma_\theta^2 + 2\Sigma_0^2)}{4 (G_s - 3G_v)^2} \right\}. \tag{4.85}
 \end{aligned}$$

As definições de tensores serão, no próximo capítulo, associadas às densidades de energias e pressão para definir a termodinâmica do modelo.

Capítulo 5

Aplicações

A geometria cilíndrica de nanotubos confere propriedades únicas em sistemas quânticos de muitos corpos restritos a uma análise da superfície. Neste capítulo, estamos interessados em investigar as propriedades termodinâmicas de um sistema de elétrons na superfície de um condutor cilíndrico mediante uma interação efetiva de contato entre os elétrons. Um estudo a partir de uma abordagem não relativística já foi realizado em [19] e resumidamente descrita no início do capítulo anterior. Consideraremos agora a abordagem relativística desenvolvida no capítulo 3 que parte de uma densidade de Lagrangiana com interações de contato cujos acoplamentos propostos (escalar índice s e vetorial índice v) ver equação (4.18), permitem que as equações de movimento (obtidas pela equação de Euler-Lagrange) gerem equações tipo Dirac equação (4.18) com dois tipos de interações, uma G_s de potencial atrativo efetivo e uma interação vetorial repulsiva G_v . O modelo de N férmions é resolvido através de uma aproximação auto consistente de Hartree-Fock que é aplicada para estudar as propriedades eletrônicas de nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT). A partir da expressão para o cálculo das componentes tensoriais, foi possível fazer uma análise termodinâmica da densidade de energia e pressão do sistema de férmions. Na forma como se apresenta, o raio do cilindro é uma variável contínua e em princípio a condição de periodicidade da função de onda dependente de θ dá-se sem que tenhamos que selecionar os números quânticos para cada tipo de nanotubo de acordo com sua quiralidade. No entanto, os números *chirais* (n,m) definem o raio do nanotubo, de acordo com a relação,

$$R = \sqrt{3}a_0 \left[\frac{\sqrt{m^2 + nm + n^2}}{2\pi} + \right]$$

$$\pi \frac{4(n^2 + nm + m^2)^3 - 9n^2 m^2 (n + m)^2}{64(n^2 + nm + m^2)^{7/2}} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^3}\right), \quad (5.1)$$

com $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$ sendo a distância interatômica da ligação $C - C$ no grafeno. O segundo termo da equação (5.1) é devido a efeitos de curvatura para pequenos raios [38, 39]. Portanto, no nosso modelo usaremos a equação (5.1) para calcular R em função dos números *chirais* m e n . Assim, podemos inferir cada categoria na qual se classifica os vários tipos de nanotubos pelos valores assumidos de (n, m) , *chiral* ($n \neq m$), *zigzag* ($m = 0$) e *armchair* ($n = m$).

Como apontado por Baughman [40] os nanotubos de paredes simples (SWNT), consistem de uma única folha de grafite devidamente enrolada (ver Figura 2.5) na forma de tubos. Estes tipos de processos são capazes de gerar nanotubos tipo condutores e semicondutores mediante a descrição dos vetores *chirais*. Iremos calcular os tensores T^{00} , T^{zz} e $T^{\theta\theta}$ a partir de um *cut-off* Λ que torne suas expressões finitas. Na verdade Λ guarda uma certa relação com os momenta de Fermi k_F do caso não relativístico anteriormente apresentado. Nesta escolha de Λ usaremos $m = 0$, conveniente para parametrizar o grafeno onde o gap (a energia que separa a banda de condução da banda de valência) é zero. Recordando as equações principais de nosso modelo:

$$\Sigma_s = \frac{2L}{A\pi} G(m + \Sigma_s) \sum_n \ln \left[\sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right], \quad (5.2)$$

$$\Sigma_v^0 = \frac{2L}{A\pi} G \sum_n \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} \quad (5.3)$$

e

$$-\Sigma_v^\theta = \frac{2L}{A\pi} G \sum_n \ln \left\{ \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right\} (k_\theta - \Sigma_v^\theta), \quad (5.4)$$

onde

$$a^2 = k_\theta^2 + (m + \Sigma_s)^2, \quad (5.5)$$

com

$$k_\theta = \frac{n}{R}, \quad (5.6)$$

e $G = G_s - 3G_v$.

As soluções não triviais da equação (5.2) com $m = 0$, isto é, $\Sigma_s \neq 0$ indicam a possibilidade do sistema abrir “gap”. Trata-se aqui de geração dinâmica de massa. Note que a equação (5.2)

depende implicitamente de Σ_v^θ que por questão de simetria como discutido na seção anterior é nulo. A Eq. (5.3) está associada ao número de partículas, como veremos posteriormente. Neste particular, Σ_v^0 guarda uma semelhança direta com o somatório que define o número de partículas no caso não relativístico onde aqui, Λ faz o papel de k_F . Apesar desta grande semelhança, veremos que tanto Λ quanto k_F determinam as escalas da abordagem relativística e não relativística, respectivamente. Vamos a seguir explicitar com mais clareza cada componente de nossos tensores.

5.1 Calculando a componente do tensor T^{00}

Partindo da equação (4.84) para a componente T^{00} do tensor teremos

$$T^{00} = -\frac{2L}{A\pi} \sum_n \int_{-\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}}^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} dk_z \frac{(k^0 - \Sigma_v^0) k^0}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} \Big|_{k_0 = \Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 - a^2}} + g^{00} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right).$$

Substituindo k_0 temos

$$T^{00} = \frac{2L}{A\pi} \sum_n \int_{-\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}}^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} dk_z \left(\Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 + a^2} \right) + g^{00} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right),$$

$$T^{00} = \frac{2L}{A\pi} \sum_n \left[\Sigma_v^0 \int_{-\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}}^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} dk_z - \int_{-\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}}^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} dk_z \sqrt{k_z^2 + a^2} \right] + g^{00} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right).$$

Como a função $g(k_z) = \sqrt{k_z^2 + a^2} = g(-k_z)$, ou seja, a função $g(k_z)$ é par, podemos dividir os intervalos de integração da forma

$$T^{00} = \frac{2L}{A\pi} \sum_n \left[2\Sigma_v^0 \int_0^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} dk_z - 2 \int_0^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} dk_z \sqrt{k_z^2 + a^2} \right] + g^{00} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right).$$

A segunda integral é da forma

$$\int dx \sqrt{x^2 + a^2} = \frac{1}{2} \left(x\sqrt{x^2 + a^2} \right) + \frac{1}{2} a^2 \ln \left(x + \sqrt{x^2 + a^2} \right). \quad (5.7)$$

Substituindo a integral (5.7) e aplicando os limites de integração, podemos escrever T^{00} como

$$T^{00} = \frac{2L}{\pi A} \sum_n \left[\left(2\Sigma_v^0 \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} \right) - \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2 + a^2} \right] \quad (5.8)$$

$$-a^2 \ln \left(\sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right) \Big] + g^{00} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right).$$

5.2 Calculando a componente do tensor T^{zz}

Partindo da equação (4.84) para a componente T^{zz} do tensor teremos

$$T^{zz} = -\frac{2L}{A\pi} \sum_n \int_{-\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}}^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} dk_z \frac{(k_z^z - \Sigma_v^z) k_z^z}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} + g^{zz} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right).$$

Lembrando que $\Sigma_v^z = 0$, pois trata-se de uma média de um vetor de $-L$ a $+L$,

$$T^{zz} = -\frac{2L}{A\pi} \sum_n \int_{-\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}}^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} dk_z \frac{k_z^2}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} + g^{zz} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right).$$

Por um argumento de paridade semelhante ao caso anterior, podemos escrever

$$T^{zz} = -\frac{2L}{A\pi} \sum_n 2 \int_0^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} dk_z \frac{k_z^2}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} + g^{zz} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right),$$

a integral acima é do tipo

$$\int dx \frac{x^2}{\sqrt{x^2 + a^2}} = \frac{1}{2} \left(x\sqrt{x^2 + a^2} \right) - \frac{1}{2} a^2 \ln \left(x + \sqrt{x^2 + a^2} \right). \quad (5.9)$$

Usando a integral (5.9) e aplicando os limites de integração de T^{zz} , esse pode ser escrito na forma

$$T^{zz} = \frac{-2L}{A\pi} \sum_n \left[\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2 + a^2} - a^2 \ln \left(\sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right) \right] + g^{zz} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right). \quad (5.10)$$

5.3 Calculando a componente do tensor $T^{\theta\theta}$

Partindo da equação (4.84) para a componente $T^{\theta\theta}$ do tensor teremos

$$T^{\theta\theta} = -\frac{2L}{A\pi} \sum_n \int_{-\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}}^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} dk_z \frac{(k^\theta - \Sigma_v^\theta) k^\theta}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} + g^{\theta\theta} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right).$$

Lembrando que $\Sigma_v^\theta = 0$,

$$T^{\theta\theta} = -\frac{2L}{A\pi} \sum_n k_\theta^2 \int_{-\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}}^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} \frac{dk_z}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} + g^{\theta\theta} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right).$$

Por um argumento de paridade semelhante ao caso anterior, podemos escrever

$$T^{\theta\theta} = -\frac{2L}{A\pi} \sum_n 2k_\theta^2 \int_0^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} \frac{dk_z}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} + g^{\theta\theta} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right).$$

A integral acima é do tipo

$$\int \frac{dx}{\sqrt{x^2 + a^2}} = \ln(2x + 2\sqrt{x^2 + a^2}). \quad (5.11)$$

Substituindo a integral (5.11) e aplicando os limites de integração de $T^{\theta\theta}$, podemos escrevê-lo como

$$T^{\theta\theta} = \frac{-4L}{A\pi} k_\theta^2 \sum_n \ln \left(\sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right) + g^{\theta\theta} \left(\frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 - \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right). \quad (5.12)$$

Obtidos as componentes dos tensores, precisaremos da equação termodinâmica para o grande potencial $\Omega = -PV$,

$$U = ST - PV + \mu N. \quad (5.13)$$

Como estamos trabalhando em duas dimensões, o volume V acima será substituído pela área A . Para o caso de temperatura nula ($T = 0$), dividimos toda a expressão acima por A , após a consideração anterior,

$$-\frac{U}{A} = \frac{-PA}{A} - \frac{\mu N}{A}$$

e

$$\mu = \frac{\varepsilon + P}{\sigma} \quad (5.14)$$

com

$$\frac{N}{A} = \sigma \quad (5.15)$$

e

$$\frac{U}{A} = \varepsilon. \quad (5.16)$$

A pressão e a densidade de energia podem ser determinadas pelos tensores:

$$\varepsilon = T^{00} \quad (5.17)$$

e

$$P = T^{ii}. \quad (5.18)$$

Portanto,

$$\mu = \frac{T^{00} + T^{ii}}{\sigma}. \quad (5.19)$$

Para valores pequenos de R , T^{zz} é diferente de $T^{\theta\theta}$. Para valores grandes de R se espera que $T^{zz} = T^{\theta\theta}$. Isso porque para valores grandes de R as componentes dos tensores tornam-se iguais, devido a questões de simetria. Note que no caso tridimensional com geometria esférica, todas as componentes tensoriais são iguais. Expressaremos μ da forma

$$\mu = \frac{T^{00} + T^{zz}}{\sigma}, \quad (5.20)$$

que nos fornece depois de usar as equações (5.8) e (5.10)

$$\mu = \frac{4L}{\sigma\pi A} \sum_n \left[\left(\Sigma_v^0 - \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2 + a^2} \right) \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} \right]. \quad (5.21)$$

O número de partículas é dado por

$$N = \frac{4L}{\pi} \sum_{-n_{max}}^{n_{max}} \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}. \quad (5.22)$$

Definimos:

$$S(R) = \sum_{-n_{max}}^{n_{max}} \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2},$$

que pode ser reescrita na forma

$$S(R) = \wedge \sum_{-n_{max}}^{n_{max}} \sqrt{1 - \frac{k_{\theta}^2}{\wedge^2}} = R \wedge^2 \left(\frac{1}{\wedge R} \sum_{-n_{max}}^{n_{max}} \sqrt{1 - \frac{k_{\theta}^2}{\wedge^2}} \right).$$

Definindo ainda $x = \wedge R \Rightarrow \frac{k_{\theta}}{\wedge} = \frac{n}{\wedge R} = \frac{n}{x}$, definiremos a soma como

$$f(x) = \frac{1}{x} \sum_{-n_{max}}^{n_{max}} \sqrt{1 - \frac{n^2}{x^2}}. \quad (5.23)$$

A seguir ilustramos o gráfico da função $f(x)$

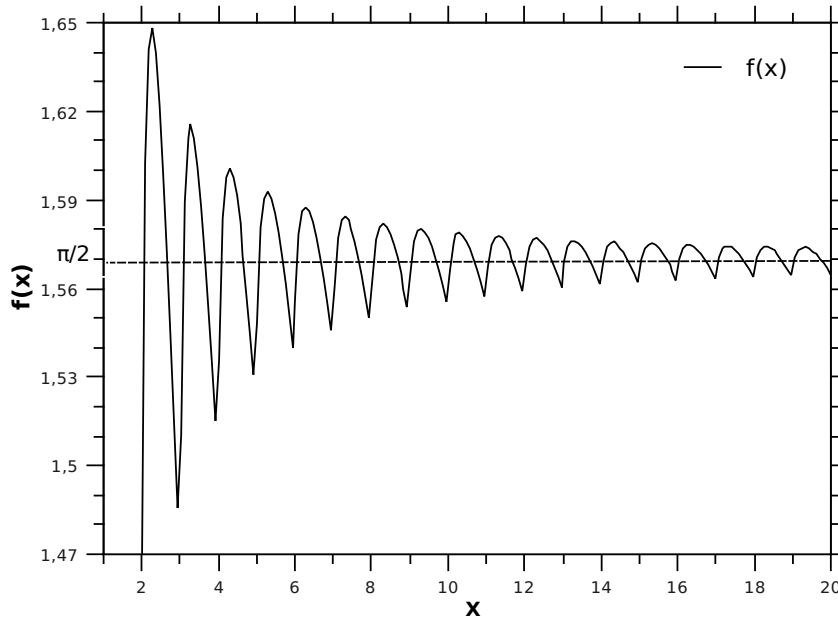


Figura 5.1: Comportamento da função $f(x)$ em função de x

A equação (5.22) torna-se

$$N = \frac{4RL\wedge^2}{\pi} f(x). \quad (5.24)$$

Portanto, $\sigma = \frac{N}{A}$ com $A = 2\pi RL$, conduz a

$$\sigma = \frac{2\wedge^2}{\pi^2} f(x). \quad (5.25)$$

Assim, podemos escrever (5.3) em função da soma (5.23)

$$\Sigma_v^0 = \frac{2LG \wedge^2 R}{A\pi} f(x), \quad (5.26)$$

ou em termos dos parâmetros

$$\Sigma_v^0 = \frac{G\wedge^2}{\pi^2}. \quad (5.27)$$

Usando agora a equação (5.21)

$$\mu = \frac{4L}{\sigma\pi A} \sum_n \left[\left(\Sigma_v^0 - \sqrt{\wedge^2 - k_\theta^2 + a^2} \right) \sqrt{\wedge^2 - k_\theta^2} \right]$$

com

$$N = \frac{4L}{\pi} \sum_n \sqrt{\wedge^2 - k_\theta^2} = \frac{4RL\wedge^2}{\pi} f(x),$$

e então

$$\sum_n \sqrt{\wedge^2 - k_\theta^2} = R \wedge^2 f(x). \quad (5.28)$$

Das equações (5.28), (5.25) e (5.26) em (5.21), com $\Sigma_\theta = 0$, rescreveremos o potencial químico μ da forma

$$\mu = \frac{G\wedge^2}{\pi^2} f(x) - \sqrt{\wedge^2 + (m + \Sigma_s)^2}. \quad (5.29)$$

O potencial químico acima, nada mais é do que a energia de partícula independente (*single particle*) do modelo e na próxima seção a associaremos à função trabalho, definida como

$$WF = -\mu. \quad (5.30)$$

5.4 Cálculo da Função Trabalho para o Grafeno

Consideraremos agora o limite para o grafeno, que consiste em “abrir” o nanotubo. Para tanto, tomaremos o limite de $R \rightarrow \infty$, onde definimos

$$WFG = -\mu^{GRF} \quad (5.31)$$

que é a energia necessária para arrancar um elétron da superfície do grafeno já considerando a parametrização. Note que neste caso fazemos $m = 0$ e $\Sigma_s = 0$, ausência completa de gap. Ainda neste limite a função $f(x)$ converge,

$$f(x \rightarrow \infty) = \frac{\pi}{2}, \quad (5.32)$$

e por consequência

$$\sigma = \frac{\Lambda^2}{\pi}. \quad (5.33)$$

Então,

$$WFG = -\frac{G\Lambda^2}{2\pi} + \Lambda.$$

Isolaremos o termo

$$\frac{G\Lambda^2}{\pi^2} = \frac{2}{\pi}(\Lambda - WFG). \quad (5.34)$$

No apêndice **B** calculamos o G^{cri} crítico partindo de uma análise no espaço contínuo da equação (5.2) para o caso de $m = 0$ e obtemos $G^{cri} = 2WFG = 9.6 \text{ eV}$. Partindo da equação (5.34) também podemos mostrar o mesmo resultado. Resolvendo a equação do segundo grau em Λ

$$\Lambda^2 - \frac{2\pi}{G}\Lambda + \frac{2\pi}{G}WFG. \quad (5.35)$$

A solução será da forma

$$\Lambda = \frac{\pi}{G} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{2G}{\pi}WFG} \right), \quad (5.36)$$

com a restrição

$$1 - \frac{2G}{\pi}WFG \geq 0.$$

Para o caso limite de $1 - \frac{2G}{\pi}WFG = 0$, isso implica

$$G = G^{cri} = \frac{\pi}{\Lambda},$$

substituindo este resultado

$$\frac{2G}{\pi}WFG = \frac{2WFG}{\Lambda} = 1,$$

portanto,

$$\Lambda = 2WFG = 9.6 \text{ eV}. \quad (5.37)$$

Esta segunda forma é extremamente mais simples de derivar. Continuando iremos substituir a identidade (5.34) na equação (5.29)

$$WF = \frac{2f(x)}{\pi} (WFG - \Lambda) + \sqrt{\Lambda^2 + (m + \Sigma_s)^2}. \quad (5.38)$$

Se definirmos a energia de Fermi relativística da forma

$$E_F^R = \sqrt{\Lambda^2 + (m + \Sigma_s)^2}. \quad (5.39)$$

Então podemos reescrever WF da forma

$$WF^R = E_F^R \left[\frac{2f(x)}{\pi} \left(\frac{WFG}{E_F^R} - \frac{\Lambda}{E_F^R} \right) + 1 \right]. \quad (5.40)$$

Note a semelhança da expressão (5.40) com a função trabalho não relativística WF^{NR} obtida na seção anterior como sendo

$$WF^{NR} = E_F \left[\frac{2f(x)}{\pi} \left(\frac{WFG}{E_F} - 1 \right) + 1 \right]. \quad (5.41)$$

Iremos agora tratar o problema numericamente atribuindo os parâmetros de acordo com a Tabela 5.1

Tabela 5.1: Descrição dos parâmetros usados no modelo

Símbolo	Descrição	Valor
WFG	Função trabalho para o grafeno	4.8 eV
μ	Potencial químico	$\mu = -WF$
Λ	<i>Cut-off</i> relativístico	9.6 eV
E_F^R	Energia de Fermi relativística	$\sqrt{\Lambda^2 + (m + \Sigma_s)^2}$
v_f^R	Velocidade de Fermi do modelo relativístico	$\frac{0.8c}{300}$ [37]
E_F	Energia de Fermi não relativística	1.2 eV[19]

5.5 Resultados

5.5.1 Abordagem Geral, R Contínuo

Considerando as equações (5.2) e (5.3) e resolvendo-as numericamente de maneira a determinar Σ_s dinamicamente e usando os parâmetros da Tabela 5.1 calculamos as componentes do tensor energia-momento T^{zz} e $T^{\theta\theta}$ para vários valores de R , mostrando que para R suficientemente

grande, as componentes tensoriais são iguais como previstas teoricamente por questões de simetrias. A Figura 5.2 mostra o gráfico que descreve o comportamento das componentes tensoriais T^{zz} e $T^{\theta\theta}$ em função do raio R .

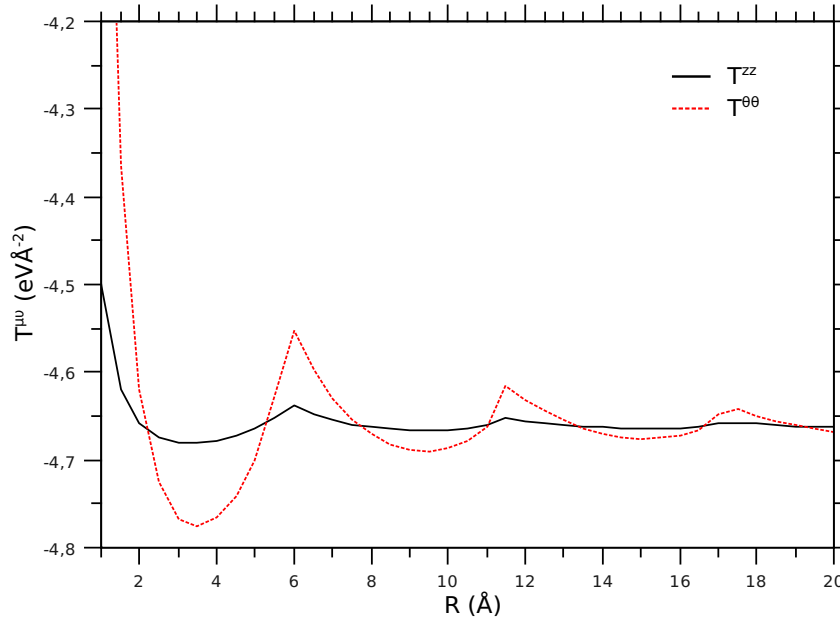


Figura 5.2: Componentes do Tensor Energia-Momento T^{zz} (linha cheia), $T^{\theta\theta}$ (linha pontilhada) em função de R .

O modelo de elétrons quase-livres para nanotubos de carbono para o caso relativístico tem a mesma estrutura geral do caso não relativístico, isso pode ser observado pela semelhança entre as equações (5.40) e (5.41). Porém, há sutilezas que os diferenciam.

O gráfico da função trabalho WFG^R para os ajustes dos parâmetros G e Λ mediante as aproximações tomadas possui um comportamento assintótico devido a dependência com a função $f(x)$ que converge para o valor $\frac{\pi}{2}$ com R suficientemente grande na ordem de 15 Å, recuperando a função trabalho do grafeno $WFG = 4,8 \text{ eV}$. Os resultados mostram que o modelo relativístico oscila menos que o modelo não relativístico para os valores da função trabalho, ver Figura 5.3.

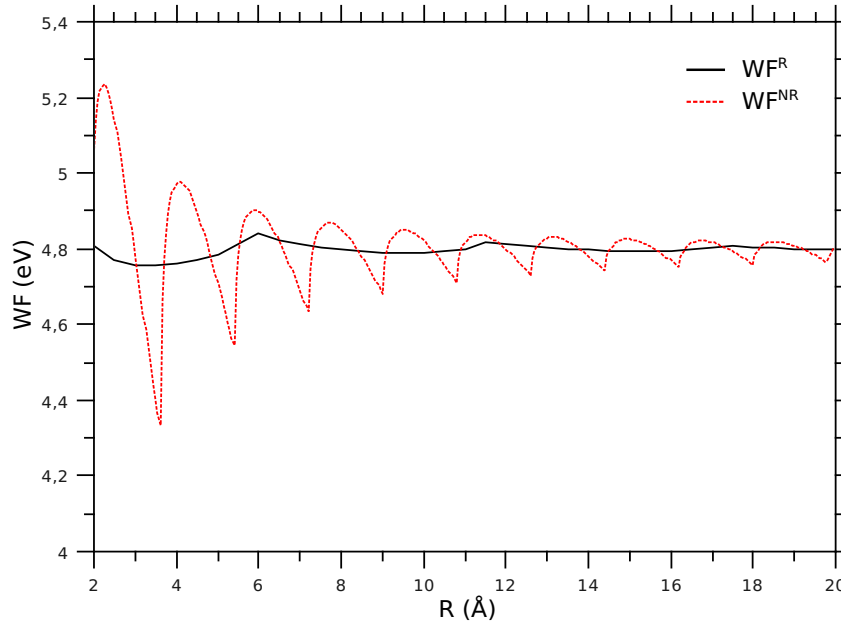


Figura 5.3: *Função trabalho relativística (linha cheia) e não relativística (linha pontilhada) em função do raio R .*

Este fato é devido aos diferentes *cut-off's* que se relacionam como $\frac{\Lambda}{k_F} = 3.23$ onde Λ é o *cut-off* relativístico e k_F o *cut-off* não relativístico. Portanto, para um mesmo raio R o parâmetro x , da qual depende fortemente a função trabalho relativística, é transladado. Este fato implica a convergência rápida da função trabalho. A função trabalho WF é a energia necessária para arrancar um elétron da superfície do nanotubo. Note que para o caso não relativístico, a banda escolhida como preenchida foi a superior, já no caso relativístico a banda escolhida foi a inferior de acordo com a Figura 5.4

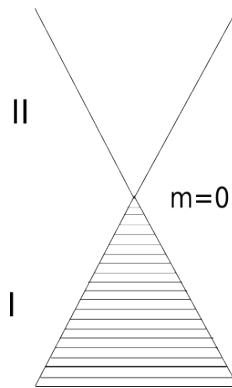


Figura 5.4: *Distribuição dos elétrons na banda.*

Esta escolha é devido às propriedades do grafeno, que apresenta sua banda inferior completamente preenchida e um gap nulo. Para o modelo relativístico, a massa de portadores de carga é nula, dessa forma, nosso modelo foi proposto para gerar massa dinamicamente, Σ_s , que é uma consequência direta da equação (5.2). Apenas com uma verificação de que as oscilações WF^R e WF^{NR} são diferentes por uma questão de escala, iremos impor a seguir uma escala comum para mostrar que neste caso tais oscilações adquirem um mesmo padrão. Igualaremos os cut-off's de ambos os casos para colocarmos os modelos numa mesma escala. Assumindo-se

$$\Lambda = \frac{3600}{\hbar c},$$

e

$$k_F = \frac{1000\sqrt{E_F^{NR}}}{\hbar c},$$

forçamos a igualdade dos cut-off's para determinarmos a energia de Fermi não relativística E_F^{NR} necessária para pôr os modelos na mesma escala.

$$\begin{aligned} \frac{\Lambda}{k_F} &= \frac{3600}{1000\sqrt{E_F^{NR}}} \\ E_F^{NR} &= 12,96 \text{ eV} \end{aligned} \tag{5.42}$$

Veja na Figura 5.5 o comportamento das funções trabalho de cada caso, numa mesma escala.

Note que para reescalarmos os modelos, a energia de Fermi não relativística deve ser aproximadamente 10 vezes o valor de $1,2 \text{ eV}$, onde $1,2 \text{ eV}$ foi a energia de Fermi usada em [19] para descrever o modelo não relativístico.

5.6 Raio R em Função dos Números *Chirais*

Nosso modelo foi proposto para raios contínuos, no entanto, nem todos os raios são possíveis durante o processo de enrolamento de folhas de grafeno para gerar um dos tipos de nanotubos, *chiral*, *zigzag* e *armchair*. Podemos expressar os raios possíveis através de uma combinação dos números *chirais* que contêm informações das condições de contorno necessárias para enrolamento das folhas de grafeno. Isto torna possível comparar os resultados de nosso modelo com dados experimentais e com outros modelos, tais como por exemplo, o *tightbinding* [11]. Também podemos

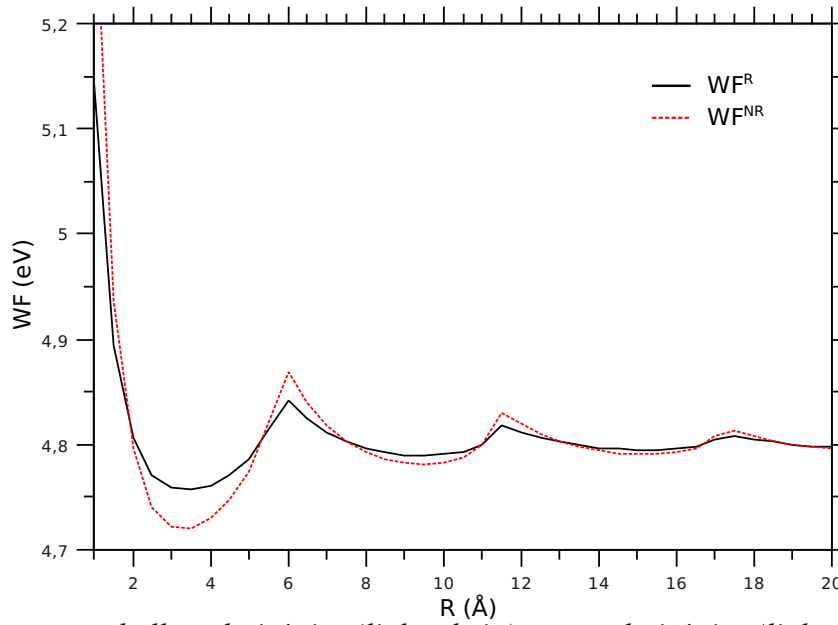


Figura 5.5: Função trabalho relativística (linha cheia) e não relativística (linha pontilhada) ambos numa mesma escala em função do raio R .

incluir correções de curvatura importantes para raios pequenos ($< 5 \text{ Å}$ por exemplo). Isto será feito via a equação (5.1) proposta por Cox e Hill [38]. Dessa forma, associa-se R contínuo a um par de números inteiros n e m , conhecidos como números *chirais* que satisfaçam a equação (2.10) que define a direção em que a folha de grafeno é enrolada [11]. O raio será então obtido quando se substituir os números chirais (n, m) na Eq. (5.1). Nosso modelo, veja Figura 5.3, apresenta uma fraca dependência de WF com relação ao raio R . Nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8 WF é mostrado em função de R separadamente para os casos de nanotubos tipo *zigzag*, *armchair* e *chiral*.

Note que no caso do modelo não relativístico tais oscilações eram maiores e desta forma foi possível reproduzir as oscilações experimentais de WF em função do raio para valores de R entre 5 Å e 15 Å [26, 27]. Isto sugere que necessitamos ter mais ingredientes físicos em nosso modelo relativístico, quais sejam: a) inclusão de ordens superiores nos acoplamentos dos campos ainda no estágio de se propor a densidade de Lagrangiana ou b) introdução de quase partículas no mar de Fermi (energia positiva) já que no modelo presente estas estão no mar de energias negativas (valência).

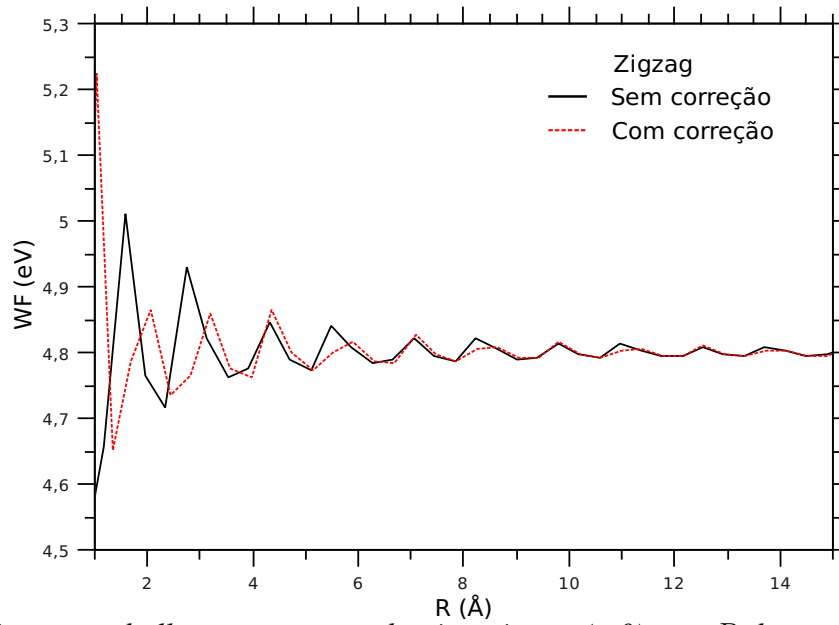


Figura 5.6: Função trabalho para o nanotubo tipo zigzag ($n,0$) com R de acordo com a equação (5.1).

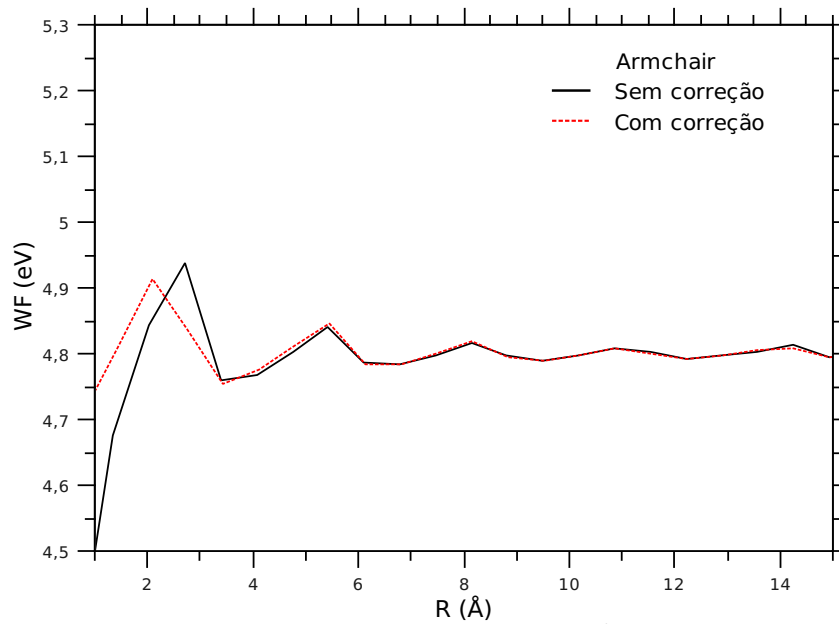


Figura 5.7: Função trabalho para o nanotubo tipo armchair (n,n) com R de acordo com a equação (5.1).

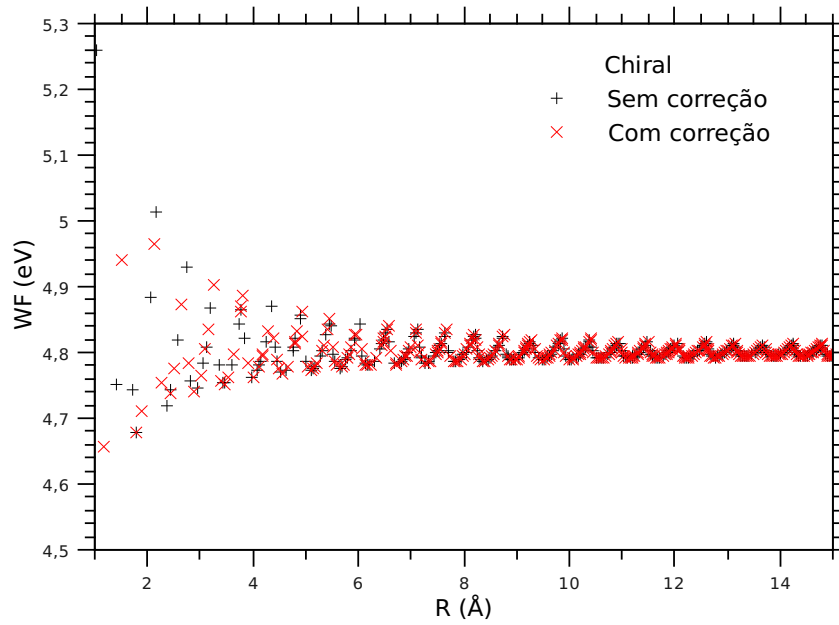


Figura 5.8: Função trabalho para o nanotubo tipo chiral (n,m) com R de acordo com a equação (5.1).

Para concluir esta apresentaremos nossos resultados na tabela 5.2 para compará-los com cálculos de *primeiro princípios* apresentados na referência [41]. Uma vez que nesta referência o cálculo para a WF para o grafeno foi de 4.48 eV e não 4.8 eV como vínhamos utilizando, tivemos que ajustar nosso modelo para obter $WFG = 4.48 \text{ eV}$. Assim, nosso cut-off Λ passa a ser $\Lambda = 2WFG = 8.96 \text{ eV}$ e não 9.6 eV como foi utilizado ao longo da Dissertação.

R (Å)	Ref [41] (eV)	Modelo (eV)	variação (eV)
Armchair			
2,075	4,480	4,431	0,05
2,747	4,500	4,494	0,01
3,424	4,503	4,537	0,03
4,065	4,511	4,549	0,04
5,413	4,523	4,457	0,07
6,720	4,525	4,465	0,06
8,197	4,523	4,508	0,01
10,869	4,520	4,474	0,05
13,514	4,510	4,488	0,02
20,000	4,500	4,480	0,02
33,333	4,496	4,481	0,02
Chiral			
1,515	5,520	4,439	1,08
2,118	4,700	4,465	0,24
2,762	4,560	4,504	0,06
2,857	4,640	4,571	0,07
3,125	4,500	4,420	0,08
3,484	4,570	4,571	0
Zigzag			
1,672	5,900	4,667	1,23
2,083	5,350	4,437	0,91
2,500	4,960	4,403	0,56
2,762	4,970	4,504	0,47
3,164	4,790	4,429	0,36
3,571	4,500	4,474	0,03
3,906	4,570	4,417	0,15
5,000	4,520	4,460	0,06
5,102	4,550	4,486	0,06
5,434	4,521	4,455	0,07
5,820	4,525	4,518	0,01
6,250	4,539	4,479	0,06
6,578	4,517	4,463	0,05
6,954	4,529	4,500	0,03
7,352	4,529	4,471	0,06
8,928	4,519	4,469	0,05

Tabela 5.2: Comparação dos resultados para função trabalho entre a referência [41] e nosso modelo.

Pode-se então verificar que a exemplo de nosso modelo relativístico os cálculos de primeiros princípios também prevê oscilações para a função trabalho.

Capítulo 6

Conclusões

Nesta Dissertação, propusemos, resolvemos e discutimos um modelo relativístico para descrição de elétrons na superfície de nanotubos. Utilizamos um sistema de coordenadas bastante conveniente para tal abordagem. O modelo foi completamente descrito em coordenadas cilíndricas. Tal tratamento permite, de forma simultânea, unificar os nanotubos de carbono em si com seu limite planar, o grafeno. Tal unificação dá-se de forma simples pois para se obter este último, basta que se tome o limite do raio do cilindro tendendo ao infinito.

O modelo é baseado em teoria de campos que permite um entendimento da complexidade das interações microscópicas elétron-elétron, elétron-átomo e termos de troca (*exchange*) através de interações efetivas. Em outras palavras, toda a ignorância relativa ao bom conhecimento destes detalhes são colocadas em termos da densidade, seguindo desta forma o grande sucesso apresentado pela teoria de funcional densidade. No nosso caso, com acoplamentos de campos simples, que representam no espaço de coordenadas, interações pontuais, este funcional apresenta apenas com dois parâmetros livres que puderam ser eliminados. De fato, foram eliminados pelo compromisso de se reproduzir a função trabalho para o grafeno.

A derivação deste modelo relativístico é bastante extensa e dedicamos praticamente dois capítulos de nossa Dissertação tentando mostrar muitos detalhes até que as equações autoconsistentes pudessem estar no ponto de solução numérica. Em nossa descrição tentamos mostrar que nosso modelo é termodinamicamente consistente de forma que nossa definição para a função trabalho (WF) é

feita diretamente com a associação com o potencial químico. Nesta perspectiva, esta definição é bem clara, contornando uma grande dificuldade que normalmente se encontra ao se estudar tal assunto para nanotubos de carbono, onde o zero da energia de Fermi é tomado de forma arbitrária, embora de forma correta, mas de difícil compreensão.

Ao longo deste trabalho apresentamos também de forma comparativa como o modelo relativístico pode ser comparado com um modelo não relativístico anteriormente proposto [19, 20]. Verificamos que no caso relativístico a função trabalho tem uma variação (oscilação) menor com relação à variação do raio do cilindro, quando comparada com o caso não relativístico. Tais pequenas oscilações, curiosamente, também são verificadas em cálculos de primeiros princípios [41]. Isto pode ser verificado através de nossa tabela da Figura 5.2 onde comparamos os resultados de nosso modelo relativístico com aqueles apresentados pelo modelo baseado em primeiros princípios [41].

Um ponto importante que deve ser mencionado é que nosso modelo prevê o grafeno como manifestando uma certa criticalidade se comparado com os nanotubos e estabelecendo uma relação unificadora entre o *cut-off* (Λ) e a constante de acoplamento G ; $G\Lambda = \pi$. Isto pode ser visto tanto na equação (5.35) quanto no Apêndice B.

Finalmente, uma questão que evitamos discutir nesta Dissertação, embora em andamento, foi a abertura de gaps nos nanotubos (energia de separação entre as quase partículas da banda de condução e de valência) que no nosso modelo aparece de forma dinamicamente clara ver apêndice C. Isto é, para se obter a função trabalho que apresentamos foi necessário resolver as equações (5.2) e (5.4). Assim, Σ_s teve que ser encontrado, uma vez que WF depende desta grandeza. No entanto, Σ_s é o próprio gap ! Nossos cálculos preliminares mostram que tais gaps (na ordem de meV) estão em boa concordância com valores experimentais recentemente obtidos [31] ver tabela 5.2. Um ponto que nos causou surpresa foi o fato de que mesmo para metal, onde se espera que não haja gap, nosso modelo indica sua existência mostrando que existe uma solução não nula para Σ_s que é a geração dinâmica de massa. Fica também muito evidente em nosso estudo sobre este ponto que Σ_s decresce com o raio do nanotubo.

Referências Bibliográficas

- [1] Invernizzi N., Foladori G. e Maclurcan D., *Nanotechnology's Controversial Role for the South*, Science Technology and Society **13**,123 (2008).
- [2] ETC Group *The Little Big Down: A Small Introduction to Nano-scale Technologies*,(2004).
- [3] Rappoport Z. e Apeloig Y., *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* Wiley,**V3** (2001).
- [4] Saito R., Fujita M., Dresselhaus G. e Dresselhaus *Electronic structure of graphene tubules based on C_{60}* , Phys. Rev. B **46**, 1804 (1992)
- [5] Mota R. *Nanotubos de Carbono: história, propriedades, dopagem, nanocones, aplicações e desafios*, Editora Livraria da Física Escola brasileira de Estrutura Eletrônica- Juiz de Fora. (2002)
- [6] Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F. and Smalley R. E., *C60: Buckminsterfullerene*, Nature,**318**, 162 (1985).
- [7] Iijima S., *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature **354**, 56 (1991).
- [8] Hamada N., Sawada S. and Oshiyama A., *New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules*, Physical Review Letters., **68** 1579 (1992).
- [9] Dai W. S. and Mi Xie, *Geometry effects in confined space* Physical Review E, **70**, 016103 (2004).
- [10] Flahaut E., Bacsá R., Peigney A. and Laurent C., *Gram-Scale CCVD Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes*. Chemical Communications **12** 1442 (2003).

- [11] Saito, R., Dresselhaus M., and Dresselhaus G., *Physical Properties of Carbon Nanotubes* Imperial College Press, 1.1, 2, 2.2, 2.3.1, 2.3.1, 2.3.2, 2.3.2 (2003).
- [12] Hamada N., Sawada S. and Oshiyama A., *New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules*. Physical Review Letters **68**, 1579 (1992).
- [13] Cohen T., *Quantum Mechanics*, John Wiley, **Vol-1**, 914 (1977).
- [14] Greiner W., *Relativistic Quantum Mechanics* - Third Edition, Springer.
- [15] Bruno G., Dissertação de Mestrado: *Transformação de Foldy-Wouthuysen exata para campo de Dirac interagindo com uma onda gravitacional*, UFJF (2007).
- [16] Thaller, B., *A equação de Dirac, Textos e monografias na física*, Springer, (1992)
- [17] Barata J. C. A., Notas de Aula: *Curso de Física Matemática* Endereço: [http : //denebola.if.usp.br/ jbarata/Notas_de_aula/capitulos.html](http://denebola.if.usp.br/~jbarata/Notas_de_aula/capitulos.html)
- [18] Portal E0 Física-IFUSP - Física Moderna. www.fisica.if.usp.br/moderna/mq/apendice1
- [19] Cordeiro C. E., Delfino A., and Frederico T., *Nearly-free-electron effective model for conducting nanotubes*. Physical Review B **79**, 035417 (2009)
- [20] Cordeiro C., E., Delfino A. and Frederico T., *Theoretical study of work function of conducting single-walled carbon nanotubes by a non-relativistic field theory approach*. Carbon N **47**, 690-695
- [21] Sólyom J., *The Fermi gas model of one-dimensional conductors*, Advances in Physics, **28**, 201-303 (1979)
- [22] Philip L., Taylor and Heinonen O., *A quantum approach to condensed matter physics*, Cambridge University Press (2002)
- [23] Tsvelik A. M., *Quantum field theory in condensed matter physics*, Second Edition, Cambridge University Press (2003)
- [24] Enrico A., *Spin and charge excitation in three-legs fermionic ladder— a renormalization-group study*, Physics Letters A **215**, 91 (1996)

- [25] Brekhovskikh L. M. and Goncharov V., *Mechanics of Continua and Wave Dynamics*, Springer-Verlag, (1994).
- [26] Suzuki S., Watanabe Y., Heuen S., *Photoelectron spectroscopy and microscopy of carbon nanotubes*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, **10**, 53 (2006).
- [27] Suzuki S., Watanabe Y., Homma Y., Fukuba S., Heun S, and Locattelli S., *Work function of individual single-walled carbon nanotubes*, Applied Physics Letters **85**, 124 (2004).
- [28] Kohn W. and Sham L.J., *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical Review, **140**, 1133 (1965).
- [29] Brack M., *Some recent developments in the mean-field description of low-energy nuclear physics*. Helv Phys Acta, **58**, 715 (1985)
- [30] Furnstahl R. J., *Density functional theory: methods and problems*, Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics, **31**, S1357 (2005).
- [31] Vikram V. Deshpande, Bhupesh C., Robert C., Dmitry S. N., James H. Marc B. *Mott Insulating State in Ultraclean Carbon Nanotubes* Science **323**, 106 (2009)
- [32] Xiaolin Li, et al. *Chemically Derived, Ultrasooth Graphene Nanoribbon Semiconductors*. Science **319**, 1229 (2008)
- [33] Young-Woo S. Marvin L. C. e Steven G. L. *Energy Gaps in Graphene Nanoribbons*. PRL **97**, 216803 (2006)
- [34] Melinda Y. H., Barbaros O., Yuanbo Z. e Philip K. *Energy band Gap Engineering of Graphene nanoribbons* Physical Review Letters **98**, 206805 (2007)
- [35] Geim A. K. e Novoselov K. S. *The rise of graphene* Nature, **6**, 183 (2007)
- [36] Greiner W and Muller B., *Quantum Mechanics - Symmetries*, 2nd ed. -
- [37] Castro N. A. H., *Reviews of Modern Physics*, **81**, (2009)
- [38] Cox B.J. and Hill J.M. *Exact and approximate geometric parameters for carbon nanotubes incorporating curvature*, Carbon **45**, 1453 (2007)

- [39] James R., *Theoretical Study of Small-Radius Carbon Nanotubes*. Thesis, London University-2006
- [40] Baughman R. H., Zakhidov A. A., and Herr W. A., *Science* **297**, 787 (2002).
- [41] Leung W. S. Su, T. C. and Chan C. T., *Work function of single-walled and multiwalled carbon nanotubes: First-principles study* *Physical Review B* **76**, 235413 (2007)
-

Apêndice A

Aproximação de Hartree e Hartree-Fock

A.1 Teoria de Hartree

Os métodos de cálculos de estrutura eletrônica, por primeiros princípios, tentam mapear o sistema de muitos elétrons interagentes em um sistema de elétrons não interagentes. A dificuldade da solução para o problema multieletrônico está associado ao termo de repulsão intereletrônica visto na equação

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^n \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}}. \quad (\text{A.1})$$

No formalismo de partículas independentes, este termo está incluído em um potencial efetivo com características dependendo das hipóteses iniciais. Na teoria de Hartree a hipótese é supor que o Hamiltoniano total do sistema de N elétrons possa ser escrito de uma forma desacoplada, isto é, pelo somatório de Hamiltonianas de 1 elétron da seguinte forma:

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (\text{A.2})$$

onde $h(i)$ é o operador Hamiltoniano que descreve as energias de cada elétron.

A solução mais simples da equação de Schrödinger para o hamiltoniano (A.2) é obtida

expressando-se a função de onda total dos elétrons, $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, como um produto simples de funções de onda de um elétron, que dependem das suas coordenadas espaciais como um produto simples de funções de onda de um elétron, que dependem das suas coordenadas espaciais r_i da forma

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2)\phi_3(\vec{r}_3)\dots\phi_N(\vec{r}_N). \quad (\text{A.3})$$

A função de onda escrita na forma da equação (A.3) é conhecida pelo nome de *produto Hartree* e cada auto-função, $\phi(r_i)$, é conhecida como orbital espacial, satisfazendo a condição de normalização $\int d\vec{r}_i |\phi_i|^2 = 1$ e obedecendo a equação (A.4), conhecida como *equação de Hartree*:

$$h(i)\phi_i(\vec{r}_i) = \left(-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{\vec{r}_i A} \right) \phi_i(\vec{r}_i) = \xi_i \phi_i(\vec{r}_i), \quad (\text{A.4})$$

onde,

$$V_H = \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (\text{A.5})$$

O autovalor do hamiltoniano (A.2) é a soma das autoenergias das funções de onda de cada elétron:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \dots \varepsilon_N.$$

O termo descrito por (A.5), potencial efetivo da teoria de Hartree, é resultado das hipóteses iniciais, pelas quais os elétrons são distinguíveis ao se atribuir um estado específico a cada um deles e ao se representar a função de onda total como um produto simples desses estados. O resultado é que a interação coulombiana com os demais elétrons aparece de forma média, isto é, cada elétron interage com a distribuição eletrônica $|\phi_j|^2$ de cada um dos demais elétrons. Este é o significado do termo (A.5).

Deve-se chamar a atenção para o fato de que cada orbital, ϕ_i , depende unicamente das coordenadas espaciais do respectivo elétron i . Desta maneira, a teoria de Hartree não contempla todas as características eletrônicas. Um desses aspectos corresponde a indistinguibilidade dos elétrons. Um outro seria o fato de que os elétrons são caracterizados como férmions e a interação de troca de elétrons de mesmo spin não aparece no potencial efetivo V_H . A teoria que leva em conta tais aspectos é chamada de *Hartree-Fock*, conforme está descrita na próxima seção.

A.2 Teoria de Hartree-Fock

Para incluir os efeitos de spin a função total deve ser função das coordenadas espaciais ($\vec{r}$) e de spin (ω):

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\}. \quad (\text{A.6})$$

As funções que agora incluem as coordenadas espaciais e de spin são denominadas de spin-orbitais. Uma outra característica que deve ser incluída na função de onda é que, uma vez que ela representa férmions, ela deve trocar de sinal toda vez que forem efetuadas trocas nas coordenadas de dois elétrons quaisquer, isto é:

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N). \quad (\text{A.7})$$

Uma função de onda que apresenta essa propriedade é denominada de função de onda antissimétrica. Uma maneira simples de construir funções de onda antissimétricas é através de uma combinação linear de soluções do tipo (A.3), escrevendo a função de onda para um sistema de N elétrons como um determinante, chamado determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_1(\vec{x}_2) & \dots & \phi_1(\vec{x}_n), \\ \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_2(\vec{x}_n), \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{x}_1) & \phi_n(\vec{x}_2) & \dots & \phi_n(\vec{x}_n). \end{vmatrix} \quad (\text{A.8})$$

O primeiro termo da direita da equação (A.8) corresponde apenas a um fator de normalização. Construindo-se a função de onda através desse determinante, observa-se que todos os elétrons serão colocados em todos os spin-orbitais, e que se for efetuada uma troca de coordenadas entre esses elétrons, a função de onda trocará de sinal e será, portanto, antissimétrica. Da mesma forma que na teoria de Hartree devemos obter as equações que descrevem o elétron independente que se move no potencial efetivo de Hartree-Fock. Para isto vamos aplicar o princípio variacional.

O princípio variacional permite encontrar a energia aproximada para o estado fundamental de um sistema quântico caracterizado por um Hamiltoniano H . Assim, a melhor função de onda que representa o estado fundamental de um sistema é aquela que minimiza a energia eletrônica:

$$E = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle. \quad (\text{A.9})$$

Para se chegar à equação de Hartree-Fock através do método variacional, adota-se o determinante de Slater (A.8) como função tentativa. Para isso, deve-se anular a variação em primeira ordem do funcional do valor esperado do Hamiltoniano

$$H_{ele} = T_e + V_{eN} + V_{ee}, \quad (\text{A.10})$$

quando se faz uma pequena variação arbitrária em (A.8), com a restrição de manter $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$. O problema da minimização com restrição é resolvido pelo método dos *multiplicadores de Lagrange*:

$$\delta \left[E[\Psi] - \sum_i \varepsilon \int |\phi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \right] = 0. \quad (\text{A.11})$$

Isto leva à equação de *Hartree-Fock* [18]:

$$f(i)\phi(\vec{x}_i) = \varepsilon\phi(\vec{x}_i), \quad (\text{A.12})$$

com

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}, \quad (\text{A.13})$$

onde $f(i)$ é o operador de fock e v^{HF} é o potencial efetivo de Hartree-Fock. Esse potencial pode ser interpretado como sendo o potencial médio sentido por um elétron i devido a todos os outros elétrons. O potencial v^{HF} se divide em um termo local e um não local:

$$v^{HF}(\vec{x}_i) = V_H(\vec{x}_i) + k_b, \quad (\text{A.14})$$

com V_H sendo o potencial de Hartree (termo local) dada na Eq. (A.5). O último termo, k_b , surge da antissimetria da função de onda e é definido como potencial de exchange:

$$k_b(\vec{x}_i)\phi(\vec{x}_i) = \sum_b \int d\vec{x}_j \phi_b^*(\vec{x}_j) \frac{1}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|} \phi_a(\vec{x}_j). \quad (\text{A.15})$$

Esse é o termo não local e indica a correlação entre elétrons de spins paralelos. Para obter a correlação entre spins opostos, deve-se considerar a função de onda exata [18] do sistema:

$$|\Psi_i\rangle = C_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ra} C_a^\gamma |\Psi_a^\gamma\rangle + \sum_{a < b, r < s} C_{ab}^\gamma + \sum_{a < b < c, r < s < t} C_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots, \quad (\text{A.16})$$

na qual $|\Psi_a^\gamma\rangle$ representa os possíveis estados com excitações simples, no qual o elétron que ocupava o orbital f_a foi transferido para o orbital f_r . O terceiro termo representa os estados duplamente excitados, e assim sucessivamente. Os determinantes de Slater $|\psi_0\rangle, ; |\Psi_a^\gamma\rangle, \dots$ são definidos por

especificações da configuração dos spins orbitais que os formam. Este procedimento é chamado interação de configuração (Configuration Interaction, CI). Na CI estão incluídos os efeitos de exchange e de correlação. A série infinita (A.16) deve ser truncada em algum termo. A solução para o problema de N elétrons na aproximação CI é obtida utilizando-se (A.16) como função tentativa no método variacional. Tal procedimento leva a um problema de alto custo computacional e aplicável somente para sistemas simples.

Apêndice B

Cálculo de G crítico

Reescreveremos a equação (4.67) para o caso do metal, partindo da preposição que exista um G crítico para o caso de $\Sigma_s = 0$, porém admitiremos que este G_{cri} também adimita soluções $\Sigma \neq 0$. Logo reescrevendo a equação para este fato, teremos

$$\frac{G}{\pi^2 R} \sum_{-n_{max}}^{n_{max}} \ln \left(\sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right) = 1. \quad (B.1)$$

Tomando o limite contínuo $R \rightarrow \infty$, $\left(\sum_n \rightarrow \frac{2\pi R}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_\theta \right)$ com $G = G_{cri}$, para o caso $\Sigma_s = 0$ a soma se torna uma integral contínua. Das condições acima ficamos com

$$a^2 = (k_\theta - \Sigma_\theta)^2 + (m + \Sigma_s)^2 = k_\theta^2 .$$

Logo,

$$\frac{G_{cri}}{\pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk_\theta \ln \left(\sqrt{\frac{\Lambda^2}{k_\theta^2} - 1} + \frac{\Lambda}{|k_\theta|} \right) = 1 ,$$

com $y = \frac{k_\theta}{\Lambda}$ ficamos com

$$\frac{2 \wedge G_{cri}}{\pi^2} \int_0^1 dy \ln \left(\sqrt{\frac{1}{y^2} - 1} + \frac{1}{y} \right) = 1. \quad (B.2)$$

A solução da integral é $\frac{\pi}{2}$. Portanto,

$$G_{cri} = \frac{\pi}{\Lambda}. \quad (\text{B.3})$$

O G_{cri} também pode ser obtido de maneira mais geral para $m \neq 0$.

Com a aproximação para G_{cri} , temos agora um parâmetro a menos para determinação de Σ_s , já que para o metal, $m = 0$ e $\Sigma_\theta = 0$.

Apêndice C

Efeito do Gap no Potencial Químico

Considere a função trabalho do modelo relativístico

$$\mu = E_F^R \left[\frac{2f(x)}{\pi} \left(\frac{GWF}{E_F^R} - \frac{\Lambda}{E_F^R} \right) \right], \quad (\text{C.1})$$

substituindo a energia de Fermi relativística

$$E_F^R = \sqrt{\Lambda^2 + (\Sigma_s + m)^2},$$

na equação (C.1) ficamos com

$$\mu = \sqrt{\Lambda^2 + (\Sigma_s + m)^2} \left[\frac{2f(x)}{\pi} \left(\frac{GWF}{\sqrt{\Lambda^2 + (\Sigma_s + m)^2}} - \frac{\Lambda}{\sqrt{\Lambda^2 + (\Sigma_s + m)^2}} \right) \right],$$

usando a aproximação do binômio de Newton teremos

$$\mu \cong \Lambda \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Sigma_s^2}{\Lambda^2} \right) \left[1 + \frac{2}{\pi} f(x) \left(\frac{GWF}{\Lambda \sqrt{1 + \frac{\Sigma_s^2}{\Lambda^2}}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{\Sigma_s^2}{\Lambda^2}}} \right) \right],$$

ou

$$\mu \cong \Lambda \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Sigma_s^2}{\Lambda^2} \right) \left[1 + \frac{2}{\pi} f(x) \left(\frac{GWF}{\Lambda} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Sigma_s^2}{\Lambda^2} \right) - \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Sigma_s^2}{\Lambda^2} \right) \right) \right],$$

evoluindo

$$\mu \cong \left(\Lambda + \frac{1}{2} \frac{\Sigma_s^2}{\Lambda} \right) \left[1 + \frac{2f(x) GWF}{\Lambda \pi} - \frac{f(x) GWF \Sigma_s^2}{\Lambda^3 \pi} - \frac{2f(x)}{\pi} + \frac{2}{\pi} \frac{f(x) \Sigma_s^2}{2\Lambda^2} \right].$$

Distribuindo a fatoração

$$\mu \cong \Lambda + \frac{2f(x) GWF}{\pi} - \frac{f(x) GWF \Sigma_s^2}{\pi \Lambda^2} - \frac{2\Lambda f(x)}{\pi} + \frac{f(x) \Sigma_s^2}{\pi \Lambda}$$

$$\begin{aligned}
 & + \frac{1}{2} \frac{\Sigma_s^2}{\Lambda} + \frac{f(x) \text{GW}F \Sigma_s^2}{\pi \Lambda^2} - \frac{f(x) \text{GW}F (\Sigma_s^2)^2}{2\pi \Lambda^4} \\
 & - \frac{f(x) \Sigma_s^2}{\pi \Lambda} + \frac{f(x) (\Sigma_s^2)^2}{2\pi \Lambda^3}.
 \end{aligned}$$

Alguns termos se cancelam e a equação se torna

$$\begin{aligned}
 \mu & \cong \Lambda \left[1 + \frac{2}{\pi} f(x) \left(\frac{\text{GW}F}{\Lambda} - 1 \right) \right] + \frac{f(x) \Sigma_s^2}{\pi \Lambda} \left[\frac{\Sigma_s^2}{2\Lambda} \left(1 - \frac{\text{GW}F}{\Lambda} \right) \right], \\
 & = \Lambda \left[1 + \frac{2f(x)}{\pi} \left(\frac{\text{GW}F}{\Lambda} - 1 + \frac{1}{4} \frac{(\Sigma_s^2)^2}{\Lambda^4} - \frac{\text{GW}F}{4\Lambda^5} (\Sigma_s^2)^2 \right) \right].
 \end{aligned}$$

Por fim, temos

$$\mu \cong \Lambda \left[1 + \frac{2f(x)}{\pi} \left(\frac{\text{GW}F}{\Lambda} - 1 \right) \left(1 - \frac{1}{4} \left(\frac{\Sigma_s}{\Lambda} \right)^2 \right) \right] \quad (\text{C.2})$$

Portanto, as medidas da função trabalho WF (potencial químico μ) não são convenientes para observação dos efeitos da abertura de gap's nos nanotubos, já que o termo $\left(\frac{\Sigma_s}{\Lambda} \right)^4 \sim 0$.

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](#)