



**Universidade Federal Fluminense – UFF**

**Instituto de Física da UFF – IF-UFF**

**Programa de Pós-Graduação em Física – PPGF**

# **Modelos Efetivos de Teoria de Campos aplicados a Nanotubos de Carbono e Grafeno**

Gildário Dias Lima

**Tese de Doutorado**

**Niterói - RJ**

Agosto de 2014



**INSTITUTO DE FÍSICA**  
**Universidade Federal Fluminense**

Gildário Dias Lima

# Modelos Efetivos de Teoria de Campos aplicados a Nanotubos de Carbono e Grafeno

Orientadora: Profa. Dra. Claudette Elísea Cordeiro - UFF

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGF) do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (IF-UFF) como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física da Matéria Condensada.

Niterói - RJ  
Agosto de 2014

L732 Lima, Gildário Dias

Modelos efetivos de Teoria de Campos aplicados a nanotubos de Carbono e Grafeno / Gildário Dias Lima ; orientadora: Claudette Elísea Cordeiro. -- Niterói, 2014.

136 p. : il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal Fluminense, Instituto de Física, 2014.

Bibliografia: p. 109-116.

1.TEORIA DE CAMPO (FÍSICA). 2.NANOTUBOS. 3.EQUAÇÃO DE DIRAC. 4.GRAFENO. I. Cordeiro, Claudette Elísea, Orientadora. II.Universidade Federal Fluminense. Instituto de Física, Instituição responsável. III.Título.

CDD 530.14

A Deus e Minha família, principalmente a meus pais pelo amor, exemplo e atenção incondicionais.

## Agradecimentos

- A minha orientadora Claudette Elísea Cordeiro por toda dedicação e tempo empregados na minha orientação como aluno de doutorado, bem como aos ensinamentos que levarei para minha vida de pesquisador. Agradeço a todas as vezes em que aos sábados, domingos e feriados, se fez presente, me acompanhando e discutindo o trabalho na busca por bons resultados.
- Ao professores Antônio Delfino, Tobias Frederico, e Lauro Tomio pela experiência, paciência e por serem exemplos de postura em pesquisa a qual seguirei.
- A meus tios Manoel e Maria pela base familiar.
- Aos amigos de todas as horas que nunca me faltaram com apoio, conselhos e incentivos Edson Bezerra , Esdra Bezerra, Alexandro Marinho, Jerlean Carvalho e José Luiz Felix.
- Aos que me acolheram no Estado do Rio com amizade e ensinamentos, tornando-se parte de minha família: Tatiana Jotha em nome de toda família Jotha, Renan Simens, Ana Portugal, Declev Ferreira, Paulo Peixoto, Patrícia Dalpra, Adriana Motta e Clide Zelaso.
- Aos amigos de pesquisa/profissão que por quatro anos foram companheiros em Niterói Marcelo Wagner (UFF), Odilon Lorenço (UFCAR), Mariana Dutra (ITA), André Chaves (ITA), Tiago Correia (UFF), Thiago Caramês (UFF), Flaviano Santos (UFF) e Estefani Marchiori (UFF);
- Mesmo que na fase final, ao carinho, apoio e dedicação de Ester Martins Carneiro, sempre torcendo para que ocorra tudo bem.
- Ao Programa de Pós Graduação do Instituto de Física da UFF pela oportunidade e recursos necessários junto à CAPES para minha formação.

# Resumo

Apresentamos estudos feitos para sistemas com  $N$  férmions interagentes sobre uma superfície cilíndrica. Usamos modelos efetivos não relativísticos e relativísticos baseados em teoria de campos para investigar, do ponto de vista de uma aproximação de campo médio, as energias de tais sistemas. Usamos interações de contato para descrever sua dinâmica. Este fato permite que se obtenha grande parte dos resultados dos modelos de forma analítica. A parametrização é feita para reproduzir experimentalmente a função trabalho experimental do grafeno e se presta à obtenção das funções trabalho de nanotubos de carbono assim como também calcular a abertura de *gaps* em nanofitas de carbono. Nossos resultados para abertura de *gaps* em nanofitas de carbono - GNRs são comparados com dados experimentais da literatura, assim como também com resultados obtidos através de métodos teóricos baseados no funcional densidade (DFT). Nosso modelo apresenta bons resultados para nanofitas com larguras acima de 10 nm, mostrando-se como uma opção simples baseada em interação efetiva. No final é apresentado um estudo preliminar e prospectivo que pretende estender os modelos mencionados para temperatura finita.

# Abstract

Some properties of an interacting N-fermion system on a cylindrical surface focusing in the quantum mechanical size effects of the ground-state observables are presented. The nonrelativistic as well as the relativistic approaches we use are based on field theory in which point-coupling fermionic fields gives the dynamics of the system. This effective zero-range two-fermion interaction allows an analytical Hartree-Fock approach. The parametrization is done in order to reproduce experimentally the graphene work function. The models are extended to describe carbon nanotube work functions as well as, in the relativistic case, the dynamical gap generation in graphene nanoribbons. Our results are compared with experimental data and with theoretical results obtained from sophisticated density functional calculations as well. Finally we present a preliminar and prospective study which intends to extend the previous models to finite temperature.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Motivações Tecnológicas . . . . .	1
1.2	Abordagem Técnica . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Nanotubos</b>	<b>10</b>
2.1	Hibridização do Átomo de Carbono . . . . .	10
2.2	Estrutura do Grafeno . . . . .	11
2.3	Solução do tight-binding para o grafeno . . . . .	13
2.4	Nanotubos de Carbono . . . . .	23
2.4.1	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples - SWNCTs . . . . .	25
2.4.2	Nanotubos de Paredes Múltiplas - MWNT . . . . .	25
2.5	Estrutura Geométrica dos Nanotubos de Carbono . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>30</b>
3.1	Solução para uma Partícula em Repouso . . . . .	30
3.1.1	Soluções de Energia Negativa . . . . .	32

3.2	Soluções em Ondas Planas . . . . .	33
3.2.1	Para $E > 0$ . . . . .	35
3.2.2	Para $E < 0$ . . . . .	36
3.3	Equação de Dirac em Coordenadas Cilíndricas . . . . .	38
3.4	Modelo de <i>Gross-Neveu</i> . . . . .	41
3.5	Formalismo de tempo imaginário: frequências de Matsubara . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Abordagem não Relativística</b>	<b>45</b>
4.1	Propriedades para N férmions interagentes em 2D . . . . .	50
4.2	Resultados . . . . .	57
<b>5</b>	<b>Abordagem Relativística via Campo Médio</b>	<b>63</b>
5.1	Equação de Gap e o cálculo de G crítico . . . . .	72
5.2	Análise termodinâmica do problema . . . . .	73
5.3	Parametrização do modelo . . . . .	75
5.4	Cálculo da Função Trabalho para o Grafeno . . . . .	81
5.5	Resultados . . . . .	84
5.5.1	Abordagem Geral, $R$ Contínuo . . . . .	84
5.6	Raio $R$ em Função dos Números <i>Chirais</i> . . . . .	87
5.7	Aplicações para nanofitas de carbono . . . . .	91
<b>6</b>	<b>Abordagem relativística via formalismo de temperatura finita</b>	<b>96</b>

6.1	Formalismo de temperatura finita . . . . .	96
<b>A</b>	<b>Demonstrações</b>	<b>117</b>
A.1	Convergência $f(x)$ . . . . .	117
<b>B</b>	<b>Aproximação de Hartree e Hartree-Fock</b>	<b>119</b>
B.1	Teoria de Hartree . . . . .	119
B.2	Teoria de Hartree-Fock . . . . .	121

# Lista de Tabelas

5.1	Descrição dos parâmetros usados no modelo . . . . .	83
5.2	<i>Comparação dos resultados entre a referência [1] e nosso modelo . . . . .</i>	90

# Lista de Figuras

2.1	<i>Distribuição das camadas de grafite</i> . . . . .	11
2.2	<i>Rede de colmeia que descreve a superfície do grafeno, juntamente com a descrição da célula unitária, vetores da rede <math>a_1</math>, <math>a_2</math> e plano cartesiano.</i> . . . . .	12
2.3	<i><a href="http://www.asbury.com/Table/Introduction-to-Graphite/">http://www.asbury.com/Table/Introduction-to-Graphite/</a></i> . . . . .	14
2.4	<i><a href="http://www.asbury.com/Table/Introduction-to-Graphite/">http://www.asbury.com/Table/Introduction-to-Graphite/</a></i> . . . . .	15
2.5	<i>Vetores de base nas sub-redes <b>A</b> e <b>B</b> para o grafeno</i> . . . . .	16
2.6	<i>Energia de Fermi do grafeno para o modelo tight-binding com interação entre os primeiros vizinhos (<a href="http://oer.physics.manchester.ac.uk/">http://oer.physics.manchester.ac.uk/</a>)</i> . . . . .	19
2.7	<i>Estrutura das ligações do carbono no grafeno</i> . . . . .	24
2.8	<i>a) O vetor chiral é dobrado, enquanto o vetor de translação fica em linha reta para <math>(n,0)</math>; b) Zigzag <math>(n,0)</math>; c) O vetor chiral é dobrado, enquanto o vetor de translação fica em linha reta <math>(n,n)</math>; d) Armchair <math>(n,n)</math>; e) <math>n</math> e <math>m</math> podem ser contadas no final do tubo <math>(m, n)</math>; f) Quirais <math>(n,m)</math>.</i> . . . . .	27
4.1	<i>Energias de <i>bulk</i> e de superfície em função da quantidade adimensional <math>x = k_F R</math> para <math>T_F = 1</math> eV e <math>\mu = 0</math>.</i> . . . . .	57
4.2	<i>Densidade superficial de elétrons em unidades da densidade na superfície plana como função do raio do cilindro <math>R</math>.</i> . . . . .	58

4.3	Parâmetro $\lambda$ para $\mu = 0$ como uma função da grandeza adimensional $x = k_F R$ . A unidade de $\lambda$ é obtida multiplicando-se a Eq. (4.41) por $\hbar^2$ . . . . .	59
4.4	$p(x)$ em unidades de eV como uma função de $x = k_F R$ , para $T_F = 1$ eV. . . . .	59
4.5	Energia total por partícula $E_b/N$ e Energia de superfície por partícula $E_s/N$ em função do raio $R$ para um valor fixo $T_F = 1$ eV e $\lambda = -138.85$ eV.Å <sup>-2</sup> . . . . .	61
5.1	<i>Abordagem em coordenadas cilíndricas</i> . . . . .	65
5.2	<i>Componentes do Tensor Energia-Momento <math>T^{zz}</math> (linha cheia), <math>T^{\theta\theta}</math> (linha pontilhada) em função de <math>R</math></i> . . . . .	84
5.3	<i>Função trabalho relativística (linha cheia) e não relativística (linha pontilhada) em função do raio <math>R</math></i> . . . . .	85
5.4	<i>Distribuição dos elétrons na banda</i> . . . . .	86
5.5	<i>Função trabalho relativística (linha cheia) e não relativística (linha pontilhada) ambos numa mesma escala em função do raio <math>R</math></i> . . . . .	87
5.6	<i>Função trabalho para o nanotubo tipo zigzag <math>(n,0)</math> com <math>R</math> de acordo com a Eq. (5.56)</i> . . . . .	88
5.7	<i>Função trabalho para o nanotubo tipo armchair <math>(n,n)</math> com <math>R</math> de acordo com a Eq. (5.56)</i> . . . . .	89
5.8	<i>Função trabalho para o nanotubo tipo chiral <math>(n,m)</math> com <math>R</math> de acordo com a Eq. (5.56)</i> . . . . .	89
5.9	<i>Resultados comparativos entre nosso modelo com os dados experimentais obtidos na referência [2]</i> . . . . .	93
5.10	<i>Resultados comparativos entre nosso modelo com os obtidos por métodos teóricos utilizando DFT [3]</i> . . . . .	94

6.1	<i>Esquema para a descrição dos potenciais químicos <math>\mu</math> e <math>\bar{\mu}</math></i>	99
A.1	<i>Comportamento da função <math>f(x)</math> em função de <math>x</math></i>	118

# Capítulo 1

## Introdução

Esta tese apresenta contribuições para um melhor entendimento de alguns aspectos teóricos da ciência de nanomateriais (nanotubos de carbono, grafeno e nanofitas de carbono). Dividimos a introdução em duas partes. A primeira sobre aspectos gerais de suas aplicações muito mais como motivação e divulgação da importância da área em si e uma segunda parte onde o conteúdo propriamente técnico para o avanço da fronteira da ciência dos sistemas que estudamos será apresentada.

### 1.1 Motivações Tecnológicas

Construindo um comparativo entre as descobertas e manipulação de novos materiais e repercussão na forma de vida devida a essas descobertas, observamos a grande influência que o estudo e caracterizações de novos materiais pode implicar. Não apenas de contextos científicos, mas de mudanças de postura e hábitos e mudanças na dimensão e maneira de pensar. Voltando atrás no tempo, observamos o quanto o domínio do homem pré-histórico sobre a pedra e o fogo, influenciou diretamente no modelo de sociedade, sempre exaltando as tribos e povos que primeiro detiveram o controle dessas tecnologias da época. Outro grande momento tecnológico, foi a influência da descoberta da máquina a vapor no setor industrial e de transporte, levando este momento histórico a ser conhecido atualmente como Revolução

Industrial, que se iniciou na segunda metade do século XVIII, e segue até nos dias de hoje em vários marcos de divisão, como veremos. A Revolução Industrial originou-se no Reino Unido e se espalhou para outros países e regiões do globo. Seu principal símbolo tecnológico foi a máquina a vapor e a indústria têxtil, sendo que o mais importante destes dois símbolos, teve o carvão como principal fonte de energia. A descoberta e domínio de materiais como o carvão, ocasionaram mudança fora do contexto acadêmico, mudando fortemente a seta do comportamento e redefinição do contexto social. Seguindo este contexto histórico e tecnológico, uma segunda fase da Revolução Industrial, foi a que se estendeu do fim do século XIX até o fim do século XX, simbolizada pelo automóvel e a repercussão do mesmo na vida social. A principal fonte de energia foi o petróleo e as indústrias de vanguarda eram a automobilística, a petroquímica, a mecânica, e a siderúrgica. O grande líder da segunda revolução industrial, o que mais avançou nessa fase e servia como exemplo para os demais foram os Estados Unidos, a maior economia durante todo o século XX, ressaltando mais uma vez a corrida para descobrir e dominar novos materiais e técnicas. Uma terceira fase dessa revolução, que se encontra em andamento e deverá atingir o seu maior desenvolvimento no transcorrer do século XXI, iniciou-se no fim dos anos 1970. Ela é marcada pela substituição do petróleo por outras fontes de energia - hidrogênio e solar e pelos avanços da tecnologia nos componentes microeletrônicos, principalmente a descoberta e manuseio do silício, construindo-se assim transistores a base de silício muitas vezes menores que aqueles construídos com a válvula. Trabalhar com circuitos cada vez menores, possibilitou a construção do chamado Computador Pessoal -PC, e alavancou um novo contexto, em que a internet passou a fazer parte do dia a dia, bem como o desenvolvimento de ferramentas tecnológicas compactas e construindo uma nova maneira de transmitir informações e conectar pessoas, dando a base para o que chamamos de Globalização. Essa mudança foi rápida, de modo que se compararmos o cenário de hoje com o de 15 anos atrás, perceberemos o quanto as ações diárias de um indivíduo mudaram com a quantidade de ferramentas que auxiliam nas tarefas diárias, principalmente na difusão da informação por meio da internet. Em todas essas fases da revolução, a descoberta de novos materiais e tecnologias, está sempre relacionada a manusear materiais cada vez menores, se na pré histórica o elemento era a pedra, na revolução industrial foi o manuseio do carvão como fonte de energia e a moldagem do ferro, para construção de grandes máquinas que suportassem e funcionassem a base de calor. Com a descoberta da energia elétrica, essas máquinas sofreram mudanças e começa então a era

do rádio com a invenção das válvulas e a construção de rádios na escala de metros. A descoberta e manuseio do silício, mudou bruscamente esta realidade, de forma que as válvulas foram substituídas por transistores e os rádios passaram a ser construídos em escalas cada vez menores. A era da micro eletrônica revolucionou a forma de viver e não há dúvida dos grandes feitos com o domínio desta tecnologia. Surge agora no contexto atual a NANO-TECNOLOGIA. Antes de tudo, a descoberta e manuseio de materiais de carbono em escala nano, como o grafeno e nanotubos, já garante muitas mudanças, já que estes novos materiais operam numa escala nano ( $10^{-9}$  metros), mil vezes menor que a microeletrônica e antes de qualquer outra coisa, o simples fato de podermos reconstruir tudo da micro eletrônica, dez, cem ou mil vezes menor, já é por se só algo revolucionário. No entanto, além desta nova engenharia de dimensões menores, os materiais nanos, principalmente os que são a base de carbono, apresentam propriedades incríveis jamais observadas em outros materiais, tais como rigidez, leveza, propriedades elétricas, efeitos de escala, conforme veremos adiante. Este pequeno resumo, apenas coloca a realidade da importância de se estudar e desenvolver nanotecnologia, mostrando em comparação com as tecnologias anteriores, o patamar no qual a nanotecnologia se encontra, possibilitando uma estimativa dos resultados revolucionários que ainda estamos por saber.

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. Ele não foi levado a sério por seus colegas na época, mas hoje em dia Feynman é considerado o profeta da nanotecnologia que está em franco desenvolvimento.

As nanociências estudam as propriedades dos átomos e moléculas em escala nano( $10^{-9}$  metros), enquanto as nanotecnologias desenham, criam, 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 [4]. O domínio da nanotecnologia encontra-se compreendido entre 0,1 e 100 nm. Para que tenhamos uma referência “macro”, um nanotubo de carbono é em diâmetro aproximadamente 80 mil vezes menor que um fio

de cabelo; um vírus tem entre 20 e 300 nanômetros. Nessa escala, os materiais manifestam propriedades diversas das que exibem numa escala maior por consequência imediata vislumbrada pela mecânica quântica que adquire importância ainda maior nesta escala. 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 a distância. Os cientistas, entusiasmados com essas novas propriedades, buscam explorá-las em novos materiais e produtos [4, 5].

Os processos nanotecnológicos podem ser aplicados praticamente em qualquer produto manufaturado, em toda a gama de setores industriais [5]. Pesquisadores estão empregando a nanotecnologia para conseguir computadores mais rápidos, materiais mais resistentes, mais leves, com maior durabilidade, e produtos inteligentes, tais como: drogas direcionadas para células específicas, sensores que possibilitam monitoração de processos industriais, agrícolas, etc.

Os nanotubos de carbono, objeto de estudo deste trabalho, que são de cinquenta a cem vezes mais resistentes do que o aço e com 1/6 de sua densidade, terão aplicações em diversos materiais para as indústrias aeroespacial, construção, automotriz, eletrônica e outras. Pesquisadores prometem computadores muito velozes e eficientes, e chips poderosos e reduzidos ao tamanho de poucos átomos. De forma basicamente especulativa, 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. Combinando a especulação, nanocápsulas com sistemas integrados 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 [4].

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 nano-

tecnologias 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 [4, 5].

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 regulações nacionais nem internacionais para avaliar a toxicidade das nanopartículas, embora já existam pesquisas alertando sobre a questão. Também há preocupação com a contaminação do ambiente, pois nanopartículas podem ser absorvidas pelo solo, e depois entrar na cadeia alimentar [5]. 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). O PNN começou a ser articulado no início da presente década por iniciativa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e lançado em 2005. Desde então, vem se desenvolvendo iniciativas de pesquisa, 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.

## 1.2 Abordagem Técnica

Nanotubos de carbono com paredes simples (SWCNTs), grafeno e nanofitas de grafeno (GNRs) são temas bastante próximos uns dos outros e configuram desafiantes problemas de mecânica quântica numa superfície em duas dimensões. Isto é, nanotubos de carbono, grafeno e nanofitas são um problema de muitos férmions submetidos a condições de contorno dentro de uma geometria bidimensional. Toda esta física de nanomateriais tem sido objeto de uma intensa investigação recente devido ao seu grande potencial de aplicação tecnológica no que diz respeito as suas propriedades eletrônicas peculiares [6, 7, 8, 9, 10, 11]. Assim, o estudo de nanomateriais abre oportunidades para se tentar a criação de dispositivos em eletrônica-óptica, biologia molecular e filmes finos [6]. Particularmente, o estudo de SWCNTs exige um tratamento de férmions (elétrons) sobre uma superfície cilíndrica e há, hoje, métodos bem desenvolvidos de muitos corpos que propiciam tal estudo. Aqui, relacionamos os principais: primeiros princípios (*ab initio* [12]), Teoria do Funcional Densidade (DFT) [3] e o mais simples, já com divulgação em nível de livros texto, *Tight Binding* (TB) [13]. Tais métodos são capazes de descrever propriedades experimentais surpreendentes para nanotubos de carbono. Tais quais, por exemplo, as de que um SWCNTs pode resultar ser metálico ou semi-condutor dependendo apenas da direção na qual uma folha de grafeno seja enrolada para fazer o cilindro (nanotubo). Outras aplicações importantes de tais métodos dizem respeito à investigação de *gap* de energia nas bandas de GNRs, hoje experimentalmente acessíveis [12, 14]. Neste particular, em oposição ao modelo TB, cálculos de primeiros princípios não reproduzem GNRs metálicas [12], enquanto o modelo DFT prediz oscilações de *gaps* para pequenas larguras das nanofitas.

A folha de grafeno bidimensional é essencialmente um semicondutor sem *gap* (com nível de Fermi  $E_F$  precisamente em  $E = 0$ ), com uma relação de dispersão da energia cinética linear dada por  $E = \hbar v_F k$  [15], onde  $k$  é o vetor de onda em 2D e  $v_F$  é a velocidade de Fermi (independente da densidade dos portadores de carga). O comportamento dos férmions na folha de grafeno tem sido discutido dentro da Hamiltoniana livre  $\hat{H}_0$ , usando quatro diferentes abordagens [16]:

- como férmions de Schroedinger  $\hat{H}_0 = \hat{p}^2/2m^*$ , onde  $m^*$  é uma massa efetiva;

- como férmions de Dirac sem massa  $\vec{H}_0 = v_F \vec{\sigma} \hat{p}$ , onde  $\vec{\sigma}$  são as matrizes de Pauli;
- como férmions ultrarelativísticos de Dirac, onde  $\hat{H}_0 = c \vec{\sigma} \cdot \hat{p}$ ;
- e como férmions quirais massivos com  $\hat{H}_0 = \vec{\sigma} p^2 / 2m^*$ , onde  $\vec{\sigma}$  é uma matriz de pseudospin descrevendo as duas subredes da rede favo de mel [10].

Nesta tese, usaremos a primeira abordagem quando discutirmos o problema de SWCNTs, grafeno e GNRs do ponto de vista não relativístico e a segunda quando nosso tratamento para tais problemas for relativístico. Em ambos os casos, diante da complexidade de um sistema com  $N$  elétrons na superfície de SWCNTs, não utilizaremos a interação de Coulomb. Suporemos os SWCNTs como sendo neutros, uma vez que a carga dos núcleos é igual em magnitude à carga da densidade dos elétrons não contribuindo para o funcional de energia; remanescendo assim, como interação dominante, o potencial efetivo entre dois elétrons contribuindo para a ligação dos elétrons na superfície. Nossos modelos são baseados em teoria de campos, cujas Lagrangianas contem acoplamentos entre campos fermiônicos interagindo apenas quando em contato, dependendo de uma constante de acoplamento  $\lambda$ . É um modelo para elétrons quase-livres na superfície dos SWCNTs. Para aplicações, o valor de  $\lambda$  deverá ter sido obtido para reproduzir um certo dado experimental bem estabelecido. No nosso caso, exigimos que nossos modelos reproduzam a função trabalho do grafeno. Uma vez parametrizados, supõe-se que tais modelos efetivos, apesar de muito simples, descrevam várias correlações existentes dentro da complexidade de um sistema de muitos elétrons. Na verdade, em outras áreas, muitos modelos com interações de contato (no espaço de configurações, tipo  $\delta$  de Dirac) tentaram descrever a física complexa de um sistema de muitos férmions. Após seus surpreendentes bons resultados, em função de sua simplicidade, tais tipos de interação mereceram estudos mais aprofundados, como por exemplo na referência [17]. Tais autores concluíram que sistemas de  $N$  férmions interagindo aos pares com interação de contato e com a energia de ligação do estado fundamental calculados com uma aproximação tipo *Hartree-Fock* carregam informações contidas na primeira ordem de um método de funcional densidade (DFT) [18]. No entanto, torna-se muito difícil distinguir, a contribuição de uma correlação particular. Simplificando, é como se nestes modelos que usamos tenhamos um funcional de energia de *Hartree-Fock* cujas partes cinética e de interação dependam apenas da densidade mas de uma forma na qual os detalhes das interações elétron-elétron já se

encontrem absorvidos no modelo. Agora, apresentaremos o formato de apresentação desta tese.

No **Capítulo 2** descreveremos a abordagem do elemento carbono em sua forma cristalina hexagonal (grafeno), resumindo suas propriedades geométricas de rede e de interações eletrônicas. Após esta descrição, apresentamos, por uma questão de completeza, o modelo *tight-binding* para esta rede, descrevendo alguns resultados, dentre eles a estimativa da velocidade de Fermi, parâmetro a ser considerado nos modelos seguintes, justificando a inspiração para uma abordagem relativística no estudo das propriedades eletrônicas do grafeno. Em seguida, partiremos do grafeno para a determinação da estrutura e das propriedades geométricas dos nanotubos de carbono de paredes simples- (SWCNTs).

No **Capítulo 3** é feita uma revisão de toda a fundamentação para descrição dos modelos. Assim, apresentamos a equação de Dirac partindo de uma análise da equação de Klein Gordon e suas dificuldades na interpretação da conservação da probabilidade. Resolve-se a equação de Dirac para partícula livre em coordenadas esféricas e cilíndricas, servindo esta última como base para melhor entendimento dos spinores nestas coordenadas quando fizermos uma abordagem relativística do problema. Com intuito de generalizar futuramente o formalismo para temperatura finita, fazemos uma descrição da estatística quântica para o uso de integração funcional em mecânica quântica de muitos corpos, construindo uma análise para o potencial efetivo. Para melhor descrever a dinâmica, em andamento, apresentamos o formalismo de Matsubara com a utilização de tempo complexo. Como aplicação para temperaturas finitas fazemos uma discussão sobre o modelo de *Gross-Neveu* com a quebra espontânea de simetria, naturalmente exibida pelo modelo.

No **Capítulo 4**, numa primeira parte, apresentamos uma abordagem não relativística baseada no modelo que inspirou este trabalho. Como acima mencionado, este modelo, baseado em teoria de campos, utiliza um acoplamento entre os campos fermiônicos como sendo pontual e dependente de uma constante de acoplamento  $\lambda$ . 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. No modelo que apresentamos, por se tratar de um problema de muitos corpos não relativístico, escolheu-se uma densidade Lagrangiana cujas equações de movimento obtidas através das equações de *Euler-Lagrange* para

campos conduzissem a uma equação do tipo Schroedinger. 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* (Apêndice B). Na segunda parte deste capítulo estendemos esta abordagem com novos resultados que permitem um melhor entendimento da contribuição da energia de superfície, tanto para férmions sobre uma superfície cilíndrica quanto para um plano.

No **Capítulo 5** apresentamos nossa proposta para um modelo efetivo, relativístico, para descrição de SWCNTs e GNRs. O modelo, de campo médio e com temperatura nula, foi resolvido analiticamente resolvendo-se uma equação tipo Schwinger-Dyson para um *loop*, equivalente à aproximação de *Hartree-Fock*. Este modelo foi apresentado de forma detalhada e extensa, contendo toda sua construção termodinâmica. Ao se considerar relativisticamente o problema, surgiu de forma natural a possibilidade para gerar massa dinamicamente, podendo tal mecanismo ser associado à abertura de *gaps* em GNRs. Tais *gaps* que calculamos para GNRs foram comparados com dados experimentais recentes e com cálculos sofisticados do formalismo DFT. Em ambas as comparações pode-se com segurança, considerar nossos resultados teóricos, em função da simplicidade de nosso modelo, como bons. Apresentamos também resultados para SWNTs.

No **Capítulo 6** apresentamos a fase inicial de uma nova modelagem para estender nossos estudos, até então efetuados para temperatura nula, para o caso de temperatura finita. Para tanto, iniciamos com o modelo efetivo, também baseado em teoria de campos, de *Gross-Neveu* [19]. Tal modelo é bem discutido na literatura em uma dimensão vislumbrando aplicações em poliacetilenos. Neste capítulo, fazemos seu estudo em  $(2+1)$ , colocando-o pela primeira vez em coordenadas cilíndricas, tendo como perspectiva sua investigação para SWCNTs. Resultados preliminares são apresentados.

# 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  $sp^3$  e isto se deve ao fato deste 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 [20].

## 2.2 Estrutura do Grafeno

A estrutura cristalina 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 se encontram deslocados de tal 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 Å.

O parâmetro de rede ao longo do eixo **c** ( $c_0$ ) é 6,71 Å e a distância entre dois planos adjacentes  $c_0/2$  é 3,35 Å. 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.

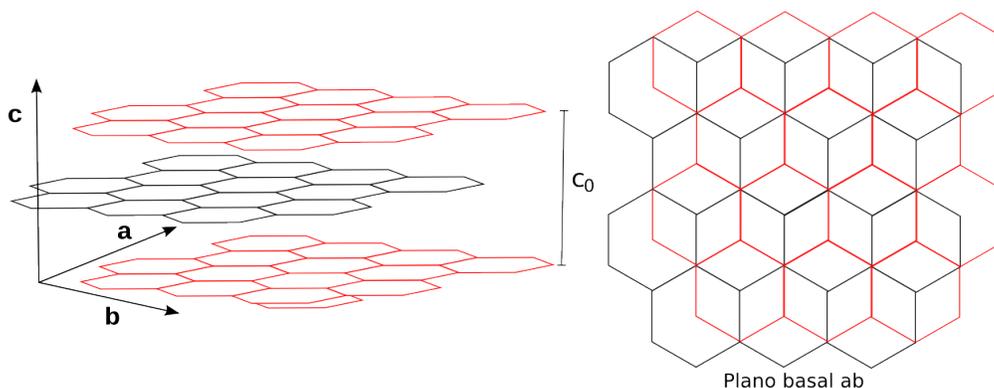


Figura 2.1: *Distribuição das camadas de grafite*

Observando um dos planos do grafite podemos definir a célula unitária como 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  $ABCD$ .

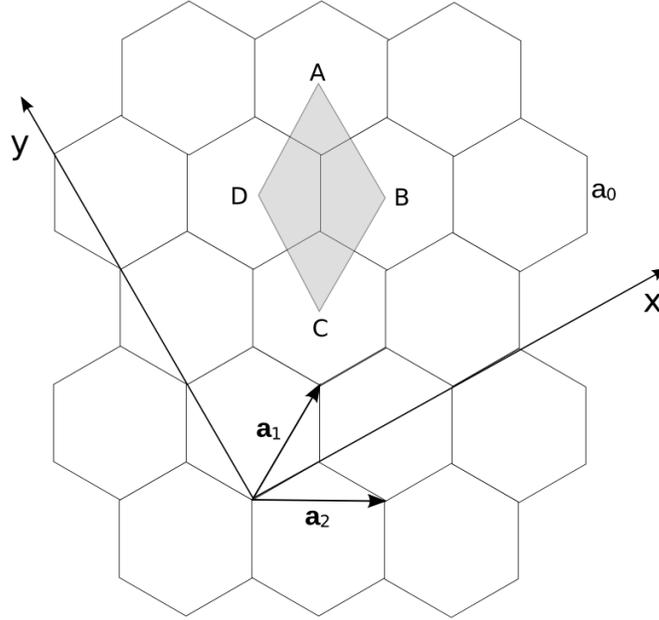


Figura 2.2: Rede de colmeia que descreve a superfície do grafeno, juntamente com a descrição da célula unitária, vetores da rede  $a_1$ ,  $a_2$  e plano cartesiano.

Os vetores 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 vetores 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 pela Figura 2.3 que a rede no espaço recíproco do grafite é também 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:

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

## 2.3 Solução do tight-binding para o grafeno

O estudo da estrutura de bandas de um material é fundamental para descrição do seu comportamento eletrônico ou mesmo de transporte. Ela informa como por exemplo, quais são os valores permitidos de energia para o sistema. Manusear com estruturas cristalinas em escalas muito pequenas (nanométricas) nos leva a uma abordagem não relativística em que precisaremos resolver a equação de Schrödinger para muitos corpos, o que torna o problema atualmente inviável do ponto de vista computacional, uma vez que, deveria-se incluir, no operador hamiltoniano, as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos bem como, as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo. Para enfrentar este problema, diversas aproximações se mostraram eficientes como é o caso da aproximação de Born-Oppenheimer e método de Hartree-Fock (ver apêndice B), o primeiro considera o núcleo “parado” em relação ao elétron, o que torna um problema predominantemente eletrônico, podendo-se então, buscar os valores permitidos de energia para o sistema. Outro método muito utilizado é o *tight-binding*[21] em que há na sua forma mais simples, uma aproximação de primeiros vizinhos, o qual é um instrumento importante para a descrição de sistemas envolvendo um grande número de átomos que se mostra muito útil para maioria dos materiais a base de carbono, para os quais os elétrons dos orbitais  $P_z$  determinam a mobilidade de carga e outras propriedades destes materiais.

Nesta seção, abordaremos os estados eletrônicos no grafeno, calculando seus orbitais para os átomos isolados. Supõe-se que, nesses orbitais, os elétrons estão fortemente ligados aos núcleos atômicos da estrutura cristalina. Isso significa que os elétrons ficam praticamente confinados numa região de dimensões lineares pequenas, em comparação com as distâncias inter nucleares, o que nos permite fazer aproximações para um potencial periódico de curto alcance em torno dos núcleos atômicos. Este conjunto de aproximações, é denominado de *tight-binding approximation*[21, 22]. A função de Bloch do elétron no cristal satisfaz a

seguinte equação de Schroedinger:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\vec{r}) \right] \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.5)$$

em que  $v(\vec{r})$  é o potencial cristalino. A ideia central do *tight-binding* é aproximar  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  por uma combinação linear de orbitais dos átomos que compõem o cristal. Essa abordagem é chamada de LCAO (*linear combination of atomic orbitals*)[23]. Como mencionado anteriormente, o carbono é o primeiro elemento do grupo IVA da tabela periódica, que significa que seu estado basal tem dois elétrons fortemente ligados no nível ( $1s^2$ ) e quatro elétrons na banda de valência ( $1s^2$  e  $2p^2$ ). O grafite, possui as seguintes características:

- Hibridização  $sp^2$ ;
- Estrutura hexagonal (folha de grafeno);
- Anisotropia (planos de grafeno).

O esquema estrutural para hibridização ( $sp^2$ ) do grafeno, é apresentado na figura a seguir

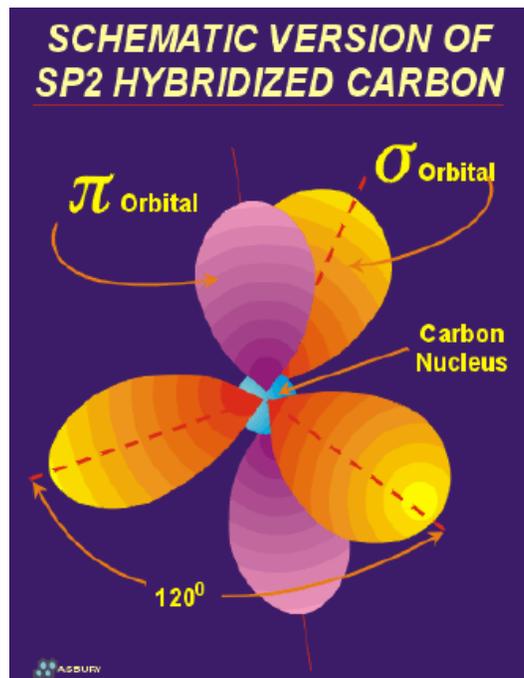


Figura 2.3: <http://www.asbury.com/Table/Introduction-to-Graphite/>

Os orbitais  $\sigma$  se hibridizam formando as ligações da rede hexagonal, veja figura a seguir

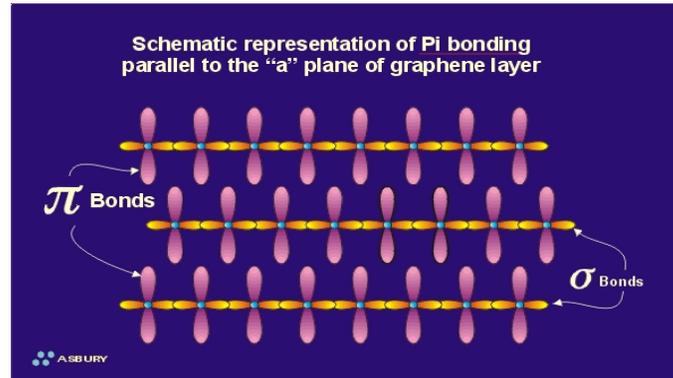


Figura 2.4: <http://www.asbury.com/Table/Introduction-to-Graphite/>

A análise a seguir, limita-se para estrutura de banda que se origina a partir do orbital  $P_z$ , que é o principal parâmetro para contribuição da dispersão de colagem dos planos de grafenos para formar o grafite e são chamadas de bandas  $\pi$  e  $\pi^*$ . As funções de onda dos orbitais de valência são:

$$\text{orbital } \sigma \begin{cases} \Psi_1 = \frac{1}{3}\psi_{2s} + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{2px} \\ \Psi_2 = \frac{1}{3}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2px} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2py} \\ \Psi_3 = \frac{1}{3}\psi_{2s} - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{2px} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{2py} \end{cases} \quad (2.6)$$

$$\text{orbital } \pi \{ \Psi_4 = \psi_{2pz} . \quad (2.7)$$

Dividiremos a estrutura hexagonal da rede do grafeno, em duas sub-redes **A** e **B**, como na figura

onde os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  foram dados em (2.4) e  $\vec{\tau} = \frac{-1}{3}(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$  e  $|\vec{\tau}| = 3a$ .

Abordaremos a modelagem do *tight-binding* para o orbital ( $P_{2pz} = P_z$ ) e estudaremos a estrutura da banda  $\pi$ . O vetor chiral, equação (2.1), localiza os átomos na sub-rede **A** e consideraremos apenas a interação destes átomos com os primeiros vizinhos, de forma que os vetores que localizam os três vizinhos mais próximos (sub-red **B**) de um dado átomo da

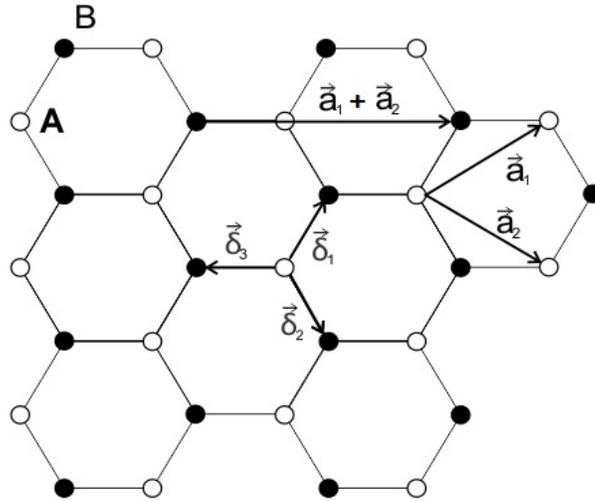


Figura 2.5: Vetores de base nas sub-redes **A** e **B** para o grafeno

sub-rede **A**, são

$$\vec{\delta}_1 = \vec{\tau} + \vec{a}_1 \quad (2.8)$$

$$\vec{\delta}_2 = \vec{\tau} + \vec{a}_2 \quad (2.9)$$

$$\vec{\delta}_3 = \vec{\tau}, \quad (2.10)$$

ou

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \text{e} \quad \vec{\delta}_3 = \frac{a}{2}(-1, 0). \quad (2.11)$$

A Hamiltoniana do modelo *tight-binding* para uma interação forte de primeiros vizinhos para folha de grafeno pode ser dado por

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -t \sum_{\vec{R}} \left[ |\vec{R}\rangle \langle \vec{R} + \vec{\delta}_1| + |\vec{R}\rangle \langle \vec{R} + \vec{\delta}_2| + |\vec{R}\rangle \langle \vec{R} + \vec{\delta}_3| \right. \\ & \left. + |\vec{R} + \vec{\delta}_1\rangle \langle \vec{R}| + |\vec{R} + \vec{\delta}_2\rangle \langle \vec{R}| + |\vec{R} + \vec{\delta}_3\rangle \langle \vec{R}| \right], \end{aligned} \quad (2.12)$$

onde  $t$  é integral *hopping* de um estado semelhante para outro adjacente. Fazendo as substituições, teremos

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -t \sum_{\vec{R}} \left[ |\vec{R}\rangle \langle \vec{R} + \vec{\tau}| + |\vec{R}\rangle \langle \vec{R} + \vec{\tau} + \vec{a}_1| + |\vec{R}\rangle \langle \vec{R} + \vec{\tau} + \vec{a}_2| + |\vec{R} + \vec{\tau}\rangle \langle \vec{R}| \right. \\ & \left. + |\vec{R} + \vec{\tau} + \vec{a}_1\rangle \langle \vec{R}| + |\vec{R} + \vec{\tau} + \vec{a}_2\rangle \langle \vec{R}| \right]. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Os argumentos de simetria que utilizamos para a distribuição dos orbitais do grafeno, são suficientes para truncarmos os sistema de orbitais para o estudo apenas do orbital  $P_z$ , como foi citado anteriormente, levando ao estudo sobre a banda  $\pi$  próximo ao nível de Fermi. Uma vez que existem dois átomos na célula unitária, podemos formar duas funções de Bloch

$$|\vec{k}A\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\vec{R}\rangle \quad \text{e} \quad |\vec{k}B\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} |\vec{R} + \vec{\tau}\rangle,$$

de modo que

$$|\vec{k}\rangle = \alpha |\vec{k}A\rangle + \beta |\vec{k}B\rangle, \quad (2.14)$$

com a condição de normalização  $|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1$ .

Para escrever (2.13) na base dos momentos, devemos fazer

$$\hat{H}(\vec{k}) = \begin{pmatrix} \langle \vec{k}A | \hat{H} | \vec{k}A \rangle & \langle \vec{k}A | \hat{H} | \vec{k}B \rangle \\ \langle \vec{k}B | \hat{H} | \vec{k}A \rangle & \langle \vec{k}B | \hat{H} | \vec{k}B \rangle \end{pmatrix}, \quad (2.15)$$

os elementos da matriz diagonal serão nulos  $\langle \vec{k}A | \hat{H} | \vec{k}A \rangle = \langle \vec{k}B | \hat{H} | \vec{k}B \rangle = 0$ . O Hamitoniano será então

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -t \sum_{\vec{R}} \left[ \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{R}\cdot(\vec{k}'-\vec{k})} |\vec{k}A\rangle \langle \vec{k}'B| + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{R}\cdot(\vec{k}'-\vec{k})} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{a}_2} |\vec{k}A\rangle \langle \vec{k}'B| + \right. \\ & + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} e^{i\vec{R}\cdot(\vec{k}'-\vec{k})} e^{i\vec{k}'\cdot\vec{a}_1} |\vec{k}A\rangle \langle \vec{k}'B| + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} e^{-i\vec{R}\cdot(\vec{k}'-\vec{k})} |\vec{k}B\rangle \langle \vec{k}'A| + \\ & \left. + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} e^{-i\vec{R}\cdot(\vec{k}'-\vec{k})} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{a}_2} |\vec{k}B\rangle \langle \vec{k}'A| + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}'} e^{-i\vec{R}\cdot(\vec{k}'-\vec{k})} e^{-i\vec{k}'\cdot\vec{a}_1} |\vec{k}B\rangle \langle \vec{k}'A| \right]. \quad (2.16) \end{aligned}$$

Usando a relação

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{R}\cdot(\vec{k}'-\vec{k})} = \delta(\vec{k}' - \vec{k}), \quad (2.17)$$

que torna

$$\hat{H} = -t \sum_{\vec{k}} \left[ \left( 1 + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \right) |\vec{k}A\rangle \langle \vec{k}B| + \left( 1 + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_1} + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{a}_2} \right) |\vec{k}B\rangle \langle \vec{k}A| \right]. \quad (2.18)$$

Escrevendo o Hamiltoniano em termos dos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  com  $\vec{k} = (k_x, k_y)$ , teremos

$$\begin{aligned} \hat{H} = -t \sum_{\vec{k}} \left\{ \left[ 1 + e^{i\left(\frac{3}{2}k_x a_0 - \frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right)} + e^{i\left(\frac{3}{2}k_x a_0 + \frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right)} \right] |\vec{k}A\rangle \langle \vec{k}B| + \right. \\ \left. + \left[ 1 + e^{-i\left(\frac{3}{2}k_x a_0 - \frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right)} + e^{-i\left(\frac{3}{2}k_x a_0 + \frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right)} \right] |\vec{k}B\rangle \langle \vec{k}A| \right\} \end{aligned} \quad (2.19)$$

ou

$$\begin{aligned} \hat{H} = -t \sum_{\vec{k}} \left\{ \left[ 1 + 2e^{i\frac{3}{2}k_x a_0} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) \right] |\vec{k}A\rangle \langle \vec{k}B| + \right. \\ \left. + \left[ 1 + 2e^{-i\frac{3}{2}k_x a_0} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) \right] |\vec{k}B\rangle \langle \vec{k}A| \right\}. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Na forma matricial obtemos

$$\hat{H} = -t \sum_{\vec{k}} \begin{bmatrix} \langle \vec{k}A| & \langle \vec{k}B| \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 + 2e^{i\frac{3}{2}k_x a_0} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) \\ 1 + 2e^{-i\frac{3}{2}k_x a_0} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\vec{k}A\rangle \\ |\vec{k}B\rangle \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

Resolvendo a equação de autovalor,  $\det(\varepsilon \hat{I} - \hat{A}) = 0$ , teremos

$$\varepsilon^2 = t^2 \left\{ \left[ 1 + 2e^{i\frac{3}{2}k_x a_0} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) \right] \left[ 1 + 2e^{-i\frac{3}{2}k_x a_0} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) \right] \right\} \quad (2.22)$$

ou

$$\varepsilon_{\pm} = \pm \sqrt{t \left[ 1 + 4 \cos\left(\frac{3}{2}k_x a_0\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) \right]}, \quad (2.23)$$

que é a equação para dispersão da banda da folha de grafeno (cristal em 2D) que está plotada no gráfico a seguir

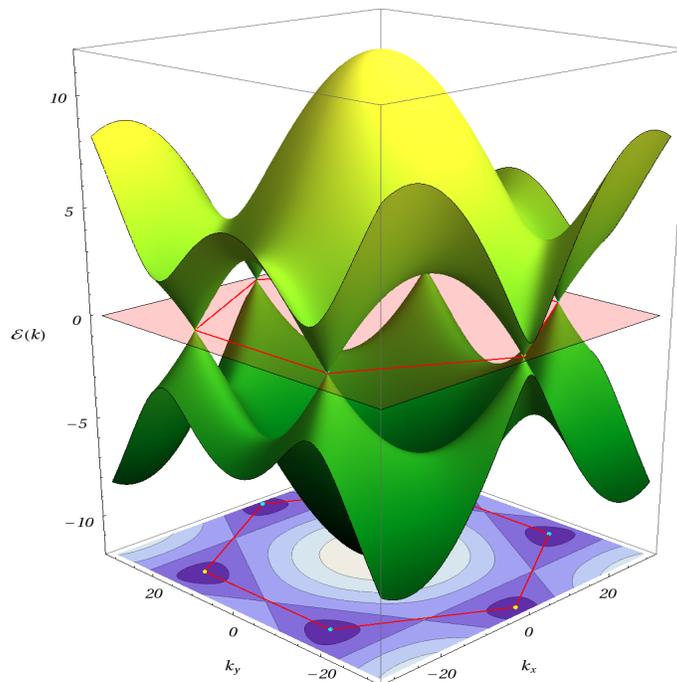


Figura 2.6: *Energia de Fermi do grafeno para o modelo tight-binding com interação entre os primeiros vizinhos* (<http://oer.physics.manchester.ac.uk/>)

Um dos parâmetros principais que justifica a utilização de uma abordagem relativística é sem dúvida o valor da velocidade das partículas envolvidas no processo físico em questão. Estamos interessados em estimar a partir da modelagem do *tight-binding*, a velocidade de Fermi na folha de grafeno, para entendermos o relevância desta velocidade na necessidade de uma abordagem relativística dessa estrutura. Seguimos com o quadrado da energia, dada por

$$\varepsilon^2 = t^2 \left\{ \left[ 1 + 2e^{i\frac{3}{2}k_x a_0} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) \right] \left[ 1 + 2e^{-i\frac{3}{2}k_x a_0} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) \right] \right\}, \quad (2.24)$$

para o caso de  $\varepsilon$  anular-se, devemos ter o primeiro ou o segundo termo entre parênteses da equação (2.24) igual a zero, o que nos fornece

$$1 + 2e^{-i\frac{3}{2}k_x a_0} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) = 0$$

ou

$$2 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a_0\right) = -e^{i\frac{3}{2}k_x a_0}.$$

Aplicando a fórmula de Euler, obtemos

$$2 \cos \left( \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a_0 \right) = - \left[ \cos \left( \frac{3}{2} k_x a_0 \right) + i \sin \left( \frac{3}{2} k_x a_0 \right) \right].$$

Desta obtemos duas equações

$$2 \cos \left( \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a_0 \right) = - \cos \left( \frac{3}{2} k_x a_0 \right) \quad (2.25)$$

e

$$\sin \left( \frac{3}{2} k_x a_0 \right) = 0. \quad (2.26)$$

Note que (2.25) é satisfeita somente se

$$\frac{3}{2} k_x a_0 = n\pi \quad \text{for } n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad \text{ou} \quad k_x = \frac{2}{3a_0} n\pi. \quad (2.27)$$

Se substituirmos  $k_x$  em (2.26), obtemos

$$2 \cos \left( \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a_0 \right) = - (-1)^n = (-1)^{n+1} \quad \text{ou} \quad \cos \left( \frac{\sqrt{3}}{2} k_y a_0 \right) = \frac{(-1)^{n+1}}{2}. \quad (2.28)$$

Para  $n = 0$  temos

$$k_x = 0 \quad \text{ou} \quad k_y = \pm \frac{2\pi}{3a_0} \left( \frac{2}{\sqrt{3}} \right). \quad (2.29)$$

Para  $n = \pm 1$  temos

$$k_x = \pm \frac{2\pi}{3a_0} \quad \text{ou} \quad k_y = \pm \frac{2\pi}{3a_0} \left( \frac{1}{\sqrt{3}} \right). \quad (2.30)$$

Podemos escrever agora os vértices na rede recíproca, que são denominados de pontos K de Dirac

$$(k_x, k_y) = \frac{2\pi}{3a_0} \left( 0, \pm \frac{2}{\sqrt{3}} \right) \quad \text{and} \quad (k_x, k_y) = \frac{2\pi}{3a_0} \left( \pm 1, \pm \frac{1}{\sqrt{3}} \right). \quad (2.31)$$

Tomando novamente o quadrado da energia,

$$\varepsilon^2 = t^2 \left[ \left( 1 + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} \right) \left( 1 + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1} + e^{-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2} \right) \right], \quad (2.32)$$

estamos interessados em estudar o caso limite em que a energia tende a zero, isto é, que definiremos o vetor  $\delta\vec{k} = \vec{k} - \vec{K}$ , onde  $\delta\vec{k} = (\delta k_x, \delta k_y)$  e  $\vec{K}$  é o vetor dado por  $\vec{K} =$

$\frac{2\pi}{3a_0} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}}\right)$ , correspondente a um dos vértices do hexágono no espaço recíproco. Substituindo este fato em (2.32), obtemos

$$\varepsilon^2 = t^2 \left[ \left(1 + e^{i\vec{a}_1 \cdot (\vec{\delta k} + \vec{K})} + e^{i\vec{a}_2 \cdot (\vec{\delta k} + \vec{K})}\right) \left(1 + e^{-i\vec{a}_1 \cdot (\vec{\delta k} + \vec{K})} + e^{-i\vec{a}_2 \cdot (\vec{\delta k} + \vec{K})}\right) \right] \quad (2.33)$$

ou

$$\varepsilon^2 = t^2 \left[ \left(1 + e^{i\vec{a}_1 \cdot \vec{\delta k}} e^{i\vec{a}_1 \cdot \vec{K}} + e^{i\vec{a}_2 \cdot \vec{\delta k}} e^{i\vec{a}_2 \cdot \vec{K}}\right) \left(1 + e^{-i\vec{a}_1 \cdot \vec{\delta k}} e^{-i\vec{a}_1 \cdot \vec{K}} + e^{-i\vec{a}_2 \cdot \vec{\delta k}} e^{-i\vec{a}_2 \cdot \vec{K}}\right) \right]. \quad (2.34)$$

Agora vamos usar a fórmula de Euler para os termos contendo o vetor  $\vec{K}$  e expandir os termos que envolvem o vector  $\vec{\delta k}$  até a primeira ordem. Este procedimento nos leva a

$$\begin{aligned} \varepsilon^2 = t^2 & \left\{ \left[ 1 + \left( \frac{i\sqrt{3}-1}{2} \right) \left( 1 + i\vec{a}_2 \cdot \vec{\delta k} \right) + \left( \frac{-i\sqrt{3}-1}{2} \right) \left( 1 + i\vec{a}_1 \cdot \vec{\delta k} \right) \right] \times \right. \\ & \left. \times \left[ 1 + \left( \frac{-i\sqrt{3}-1}{2} \right) \left( 1 - i\vec{a}_2 \cdot \vec{\delta k} \right) + \left( \frac{i\sqrt{3}-1}{2} \right) \left( 1 - i\vec{a}_1 \cdot \vec{\delta k} \right) \right] \right\}. \quad (2.35) \end{aligned}$$

Com um pouco mais de álgebra, obtemos

$$\begin{aligned} \varepsilon^2 = t^2 & \left\{ \left[ 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} - \frac{i}{2}\vec{a}_2 \cdot \vec{\delta k} - \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{a}_2 \cdot \vec{\delta k} - \frac{i}{2}\vec{a}_1 \cdot \vec{\delta k} + \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{a}_1 \cdot \vec{\delta k} \right] \times \right. \\ & \left. \times \left[ 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - i\frac{\sqrt{3}}{2} + i\frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{i}{2}\vec{a}_2 \cdot \vec{\delta k} - \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{a}_2 \cdot \vec{\delta k} + \frac{i}{2}\vec{a}_1 \cdot \vec{\delta k} + \frac{\sqrt{3}}{2}\vec{a}_1 \cdot \vec{\delta k} \right] \right\}. \quad (2.36) \end{aligned}$$

Alguns termos anulam-se mutuamente, obtemos

$$\begin{aligned} \varepsilon^2 = t^2 & \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{\delta k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) - \frac{i}{2} \vec{\delta k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \right] \times \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} \vec{\delta k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) + \frac{i}{2} \vec{\delta k} \cdot (\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \right] \\ & = t^2 \left( -i\frac{3a_0}{2} \delta k_x + \frac{3a_0}{2} \delta k_y \right) \times \left( i\frac{3a_0}{2} \delta k_x + \frac{3a_0}{2} \delta k_y \right) \end{aligned}$$

$$= \frac{9}{4} a_0^2 t^2 [(\delta k_x)^2 + (\delta k_y)^2] = \frac{9}{4} a_0^2 t^2 |\delta \vec{k}|^2. \quad (2.37)$$

Portanto,

$$\varepsilon = \pm \frac{3}{2} a_0 t |\delta \vec{k}| \quad (2.38)$$

que por uma análise dimensional identificamos que  $v_F = \frac{3}{2} a_0 t$  é a velocidade de Fermi. Temos que  $a_0 \approx 1,42 \text{ \AA}$  e  $t \approx 2,7 \text{ eV}$ , inicialmente foi tomado a simplificação de  $\hbar = m = 1$ , recuperando as unidades, temos que a velocidade de Fermi é dada por

$$v_F = \frac{3}{2\hbar} a_0 t, \quad (2.39)$$

a constante  $\hbar$  nas dimensões de [eV, s], elétron volt e segundos, respectivamente, é dada por  $\hbar \approx 0,66 \times 10^{-15} \text{ eV.s}$  e portanto obtemos

$$\begin{aligned} v_F &\approx \frac{5,75 \cdot 10^{-10}}{0,66 \cdot 10^{-15}} \\ &\approx 8,7 \times 10^5 \\ &\approx \frac{c}{300}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Para relatividade restrita, a raiz  $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ , representa a quantidade que correlaciona eventos relativísticos e não relativísticos, sendo igual a 1 para baixas velocidades  $v$ . Para a velocidade que encontramos, teremos

$$\begin{aligned} \delta &= \sqrt{1 - \frac{v_F^2}{c^2}} \\ &= \sqrt{1 - \frac{1}{300^2}} \\ &\approx 1. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Esse resultado leva a crer que não existe uma justificativa para uma abordagem relativística, em relação a velocidade de Fermi que é considerada pequena frente as dimensões que geram situações em que uma abordagem relativística se faz necessária. Nossa motivação está principalmente na dispersão da energia, de acordo com a figura (2.6), que exhibe uma configuração natural dos cones de Dirac, ou seja, uma dispersão linear de energia.

Com esse resultado, naturalmente muitos são levados a pensar inicialmente que a velocidade dos elétrons na superfície do grafeno que é aproximadamente a mesma na superfície do

nanotubo, não justifica a necessidade de uma abordagem relativística, no entanto, faremos essa abordagem inspirados nas distribuições das estruturas de bandas  $\pi$  (figura (2.6)). Ao se considerar relativisticamente um problema que estudará propriedades eletrônicas na estrutura do grafeno, não se trata apenas da busca de uma dispersão linear para a energia de partícula independente que é verificada experimentalmente nos pontos  $K$ , ao se analisar a estrutura de bandas no grafeno. Trata-se também de se obter um modelo que seja capaz de gerar massa (gap) dinamicamente, que tem sido observada tanto para nanotubos de paredes simples, como para nanofitas de grafeno [24, 25, 26, 2, 12, 14].

## 2.4 Nanotubos de Carbono

Nanotubos de carbonos são nanoestruturas únicas com propriedades mecânicas e elétricas notáveis. Essas estruturas 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 se pensar para 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 nano escala.

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 têm permitido exames de interessantes fenômenos quânticos associados a tubos de comprimentos finitos com aplicações fundamentais em propriedades de transporte eletrônico em nanotubos [27].

A descoberta dos fulerenos de carbono em 1985 foi fundamental para definir o caminho que a pesquisa em novos materiais tomaria a partir daquela data. Até então, estudava-se carbono na forma diamante e grafite. Na referência [28] foi proposto uma nova forma para estruturas de carbono, apropriada para a interpretação do experimento dos autores com aglomerados

desse elemento, valendo a esse trabalho o prêmio Nobel de Química em 1997. 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 [29] 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 figura 2.7.

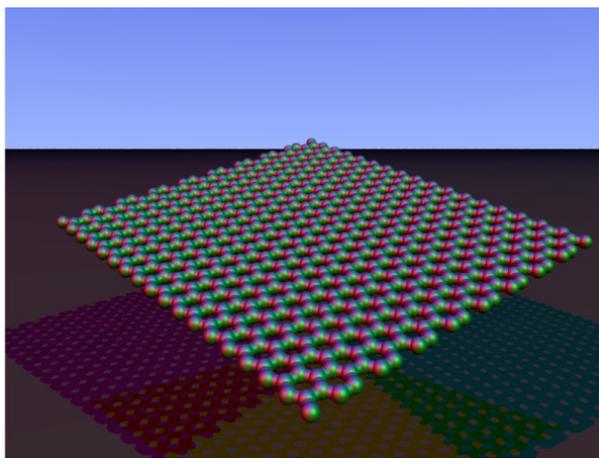


Figura 2.7: *Estrutura das ligações do carbono no grafeno*

O grafeno é bastante abundante e de estrutura significativamente estável e resistente, ele pode ser a chave para a produção de transístores de apenas 10  $nm$ , indo além do limite teórico de 20  $nm$ , 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 [30]. 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.

### 2.4.1 Nanotubos de Carbono de Paredes Simples - SWNCTs

Nanotubos de parede simples (*SWCNTs*) têm um diâmetro inicial de cerca de um nanometro ao  $\mu$ , com um comprimento do tubo podendo ser milhões de vezes maior. A estrutura de um *SWCNTs* 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 2.8).

### 2.4.2 Nanotubos de Paredes Múltiplas - MWNT

Consistem em várias camadas de laminados (tubos concêntricos) de grafite. Existem dois modelos que podem ser usadas para descrever a estrutura dos nanotubos de paredes. 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 um rolo de pergaminho ou de um jornal enrolado. A distância interlamelar em nanotubos de paredes (entre as camadas de grafeno) é cerca de  $3,3 \text{ \AA}$ .

Os nanotubos de paredes duplas (*DWNT*) 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 CNT. 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 *DWNT*, apenas a parede exterior é modificada. A síntese de *DWNT* foi proposta pela primeira vez em 2003 [31] pela técnica de deposição catalítica de vapor químico (CVD), a partir da redução seletiva de soluções de óxido de metano e hidrogênio.

## 2.5 Estrutura Geométrica dos Nanotubos de Carbono

Um nanotubo de carbono é uma estrutura 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 [27]. O que garante uma minimização dos efeitos de borda.

Como discutido acima, 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 colméia de abelhas que representa o grafeno. Os eixos  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  fazem um ângulo de  $60^\circ$  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 2.8.

O vetor *chiral*  $\mathbf{C}_h$ , também conhecido como vetor de Hamada [32], 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.

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (2.42)$$

A partir do vetor *chiral* (2.42) podemos descrever as propriedades geométricas dos nanotubos

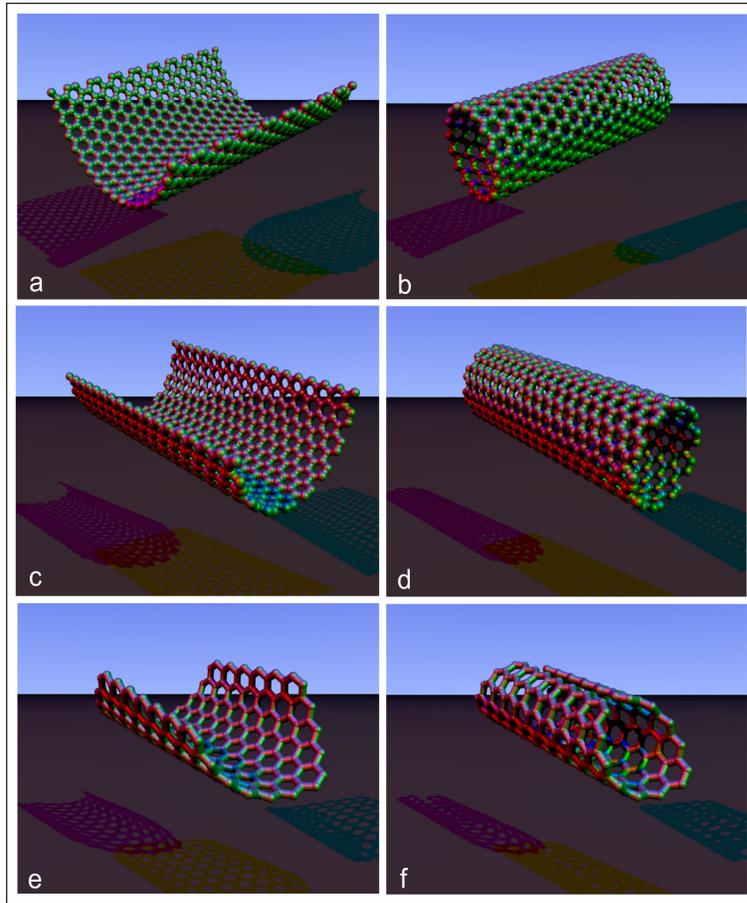


Figura 2.8: a) O vetor chiral é dobrado, enquanto o vetor de translação fica em linha reta para  $(n,0)$ ; b) Zigzag  $(n,0)$ ; c) O vetor chiral é dobrado, enquanto o vetor de translação fica em linha reta  $(n,n)$ ; d) Armchair  $(n,n)$ ; e)  $n$  e  $m$  podem ser contadas no final do tubo  $(m, n)$ ; f) Quirais  $(n,m)$ .

de paredes simples. O diâmetro do nanotubo,  $d$ , é descrito pela equação

$$d = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = a \frac{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi}. \quad (2.43)$$

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*  $\theta$  em função de  $(n, m)$  é dada pela equação:

$$\cos\theta = \frac{\mathbf{C}_h \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (2.44)$$

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 2.8-d) é sempre metálico, enquanto um do tipo *zigzag* (Figura 2.8-b) pode ser metálico ou semicondutor. Tamanha versatilidade em suas propriedades dá aos nanotubos um grande potencial de aplicação em nanotecnologia.

Em resumo, os *SWCNTs* 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*  $n \neq m$ ,  $0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$ , .

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  $\mathbf{T}$  é o vetor que 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:

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (2.45)$$

Sendo  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{C}_h$  perpendicular é fácil ver que:

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0 \quad (2.46)$$

Podemos assim definir os índices  $t_1$  e  $t_2$ :

$$t_1 = \frac{(2m+n)}{N_R} \quad t_2 = -\frac{(2n+m)}{N_R} \quad (2.47)$$

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-se a área da célula unitária do nanotubo pela área do hexágono. Assim:

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{(n^2 + m^2 + nm)}{N_R} \quad (2.48)$$

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* ( $\theta$ ) 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:

$$\theta = \operatorname{tg}^{-1} \left( \frac{3m}{m + 2n} \right) \quad (2.49)$$

# Capítulo 3

## Fundamentação Teórica

Neste capítulo, descreveremos um resumo das fundamentações teóricas para os modelos que serão descritos nos capítulos seguintes. Iniciaremos por uma revisão da formulação e propriedades da equação de Dirac, sua interpretação à luz da mecânica quântica, solução na base das ondas planas e solução da equação de Dirac em coordenadas cilíndricas, sugerida pela geometria do problema principal, que é o estudo dos nanotubos de carbono de paredes simples. Por fim, abordaremos o formalismo de Matsubara para temperatura finita.

### 3.1 Solução da Equação de Dirac para uma Partícula em Repouso

Para uma partícula em repouso,

$$p_k \Psi = 0,$$

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

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

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

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

Com isso, a equação de Dirac torna-se

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

Dessa forma, explicitamente teremos

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{ic} \partial_t \begin{pmatrix} \Psi_1(t) \\ \Psi_2(t) \\ \Psi_3(t) \\ \Psi_4(t) \end{pmatrix} = -\frac{mc}{\hbar} \begin{pmatrix} \Psi_1(t) \\ \Psi_2(t) \\ \Psi_3(t) \\ \Psi_4(t) \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Assim, os autoestados da energia apresentam a seguinte forma

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

Logo, para essas funções, podemos escrever

$$\frac{1}{ic} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} \partial_t e^{-\frac{i}{\hbar} Et} = \frac{mc}{\hbar} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} Et}. \quad (3.2)$$

Desse modo, cancelando as exponenciais do item anterior, temos

$$\frac{E}{\hbar c} \begin{pmatrix} a \\ b \\ -c \\ -d \end{pmatrix} = \frac{mc}{\hbar} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix}. \quad (3.3)$$

Logo,

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

ou seja, as soluções são

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

Todas estas podem ser escritas como combinações lineares de

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

e

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

### 3.1.1 Soluções de Energia Negativa

Com os vínculos,

$$E = mc^2$$

$$a = 0$$

$$b = 0$$

em (3.3), como se verifica facilmente. Logo, temos ainda como soluções as combinações lineares

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

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  $E = -mc^2$ .

## 3.2 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

$$\left(-i\hbar c\alpha_\mu \vec{\nabla} + \beta mc^2\right) \Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \partial_t \Psi(\vec{r}, t), \quad (3.4)$$

onde  $\Psi(\vec{r}, t)$  é um quadri-espinor

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \begin{pmatrix} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_2(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_3(\mathbf{r}, t) \\ \Psi_4(\mathbf{r}, t) \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

Propondo uma solução da forma

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

e substituindo em (3.4), temos que

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

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:

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{p}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}, \quad (3.6)$$

que resulta em

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

Propomos a seguinte mudança

$$u_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \phi_{\mathbf{p}} \\ \chi_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

onde  $\phi_{\mathbf{p}}$  e  $\chi_{\mathbf{p}}$  são matrizes  $2 \times 2$ .

Continuando, teremos

$$\begin{pmatrix} mc^2 & c\sigma_{\mu}\mathbf{p} \\ c\sigma_{\mu}\mathbf{p} & -mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{\mathbf{p}} \\ \chi_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{\mathbf{p}} \\ \chi_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

ou

$$\begin{pmatrix} E - mc^2 & -c\sigma_{\mu}\mathbf{p} \\ -c\sigma_{\mu}\mathbf{p} & E + mc^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_{\mathbf{p}} \\ \chi_{\mathbf{p}} \end{pmatrix} = 0. \quad (3.9)$$

Continuando,

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

e assim obtemos

$$\chi_{\mathbf{p}} = \frac{c\sigma_{\mu} \cdot \mathbf{p}}{E + mc^2} \phi_{\mathbf{p}} \quad (3.10)$$

e

$$\phi_{\mathbf{p}} = \frac{c\sigma_{\mu} \cdot \mathbf{p}}{E - mc^2} \chi_{\mathbf{p}}. \quad (3.11)$$

**3.2.1 Para  $E > 0$** 

$$\phi_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

onde

$$\chi_{\mathbf{p}} = \frac{c\sigma_{\mu}\mathbf{p}}{E_p + mc^2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

ou

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

Logo,

$$\chi_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \frac{cp_z}{E_p + mc^2} \\ \frac{c(p_z + ip_y)}{E_p + mc^2} \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

ou

$$\chi_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} \frac{c(p_z - ip_y)}{E_p + mc^2} \\ -\frac{cp_z}{E_p + mc^2} \end{pmatrix}. \quad (3.15)$$

De forma geral temos

$$u_p = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \frac{cp_z}{E_p + mc^2} \\ \frac{c(p_z + ip_y)}{E_p + mc^2} \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

ou

$$u_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ \frac{c(p_z - ip_y)}{E_p + mc^2} \\ -\frac{cp_z}{E_p + mc^2} \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

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  $E_0 = mc^2$ , independente do tempo

$$\Psi(t) \longrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-\frac{imc^2 t}{\hbar}} \quad (3.18)$$

ou

$$\Psi(t) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} e^{-\frac{imc^2 t}{\hbar}}. \quad (3.19)$$

### 3.2.2 Para $E < 0$

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

$$\chi_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{ou} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

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,

$$u_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} -\frac{cp_z}{(|E_p| + mc^2)} \\ (p_x + ip_y) \\ -c\frac{(|E_p| + mc^2)}{(|E_p| + mc^2)} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

ou

$$u_{\mathbf{p}} = \begin{pmatrix} -c\frac{(p_x - ip_y)}{(|E_p| + mc^2)} \\ \frac{cp_z}{(|E_p| + mc^2)} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (3.22)$$

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  $E_0 = -mc^2$  e

$$\Psi(t) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} e^{\frac{imc^2t}{\hbar}} \quad (3.23)$$

$$\Psi(t) \longrightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} e^{\frac{imc^2t}{\hbar}}, \quad (3.24)$$

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 antipartículas,  $\phi_{\mathbf{p}}$  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 antipartículas 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

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

A influência das antipartículas na solução é desprezível.

### 3.3 Solução da Equação de Dirac em Coordenadas Cilíndricas

Nos capítulos seguintes, iremos tratar do estudo de modelos aplicados a nanotubos de carbono de paredes simples. Para tanto, necessitaremos da solução da equação de Dirac em coordenadas cilíndricas. Considere a equação de Dirac para uma partícula livre, com  $\hbar = c = 1$

$$\begin{aligned} (\not{\partial} - m)\Psi &= 0 \\ (i\gamma^\mu \partial_\mu - m)\Psi &= 0 \\ (i\gamma^0 \partial_t - i\gamma^i \partial_i - m)\Psi &= 0 \end{aligned} \tag{3.25}$$

onde, em coordenadas cilíndricas, o operador  $\vec{\nabla}$  é dado por

$$\vec{\nabla} = \partial_r \hat{r} + \frac{1}{r} \partial_\theta \hat{\theta} + \partial_z \hat{z}. \tag{3.26}$$

Estamos interessados em resolver a equação de Dirac em coordenadas cilíndricas para o vínculo de  $r = \text{constante}$ , portanto teremos

$$\vec{\nabla} = \frac{1}{r} \partial_\theta \hat{\theta} + \partial_z \hat{z}, \tag{3.27}$$

onde  $\partial_r = 0$ . A equação de Dirac se torna

$$(i\gamma^0\partial_t - i\frac{1}{r}\gamma^\theta\partial_\theta - i\gamma^z\partial_z - m)\Psi = 0. \quad (3.28)$$

Considerando a redução do número de variáveis espaciais, devido ao vínculo de  $r = \text{constante}$ , é conveniente usarmos as matrizes  $\gamma$  em função das matrizes de Pauli, já que reduzimos o problema para (2+1) dimensões, portanto, definiremos

$$\gamma^0 = \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad \gamma^\theta = \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma^z = \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (3.29)$$

. Substituindo as matrizes de Pauli e multiplicando (3.28) por  $\sigma_3$ , obtemos

$$\begin{aligned} \sigma_3(i\sigma_3\partial_t + \frac{1}{r}\partial_\theta + \sigma_1\partial_z - m)\Psi &= 0 \\ (i\sigma_3^2\partial_t + \frac{1}{r}\sigma_3\sigma_2\partial_\theta + \sigma_3\sigma_1\partial_z - \sigma_3m)\Psi &= 0 \\ (i\partial_t - i\frac{1}{r}\sigma_1\partial_\theta - i\sigma_2\partial_z - \sigma_3m)\Psi &= 0. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Dando continuidade a solução, iremos propor uma solução na base das ondas planas dada por

$$\begin{aligned} \Psi &= \mathbf{U}e^{i(k_\theta\theta + k_z z - IE)} \\ \Psi &= \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} e^{i(k_\theta\theta + k_z z - IE)}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

com  $\mathbf{U} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}$ . Note que, para a simetria cilíndrica, temos a seguinte condição de contorno em  $\theta$ :

$$\Psi(\theta = 0, z, E) = \Psi(\theta = 2\pi, z, E). \quad (3.32)$$

, Aplicando (3.32) em (3.30), obtemos o seguinte vínculo

$$\begin{aligned} 1 &= e^{2\pi i k_\theta} \\ 1 &= \cos(2\pi k_\theta) + i\text{sen}(2\pi k_\theta). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Portanto podemos concluir que  $k_\theta = n$ , com  $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ . Aplicando (3.31) em (3.30), obtemos

$$\begin{aligned} & (E + \frac{k_\theta}{r}\sigma_1 + k_z\sigma_2 - m\sigma_3)\mathbf{U} = 0 \\ \left[ E \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + k_\theta \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + k_z \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} - m \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = 0 \\ & \begin{bmatrix} E - m & k_\theta - ik_z \\ k_\theta + ik_z & E + m \end{bmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = 0. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Note que definimos  $k'_\theta = \frac{n}{r} = k_\theta$ . A equação (3.34) é a equação de autovalores, portanto seu determinante deve ser nulo

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} E - m & k_\theta - ik_z \\ k_\theta + ik_z & E + m \end{vmatrix} = 0 \\ & (E + m)(E - m) - [(k_\theta + ik_z)(k_\theta - ik_z)] = 0 \\ & E^2 - m^2 - k_\theta^2 - k_z^2 = 0 \\ & E^2 = m^2 + k_\theta^2 + k_z^2, \end{aligned} \quad (3.35)$$

que é a energia. Determinando a solução, a partir de (3.34) temos o sistema de equações

$$(E - m)u_1 + (k_\theta - ik_z)u_2 = 0 \text{ com } u_1 = \frac{k_\theta - ik_z}{(E - m)}u_2 \quad (3.36)$$

$$(k_\theta + ik_z)u_1 + (E + m)u_2 = 0 \text{ com } u_2 = \frac{k_\theta + ik_z}{(E + m)}u_1. \quad (3.37)$$

Os autovalores serão

$$\langle u_1 | = \alpha_1 \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{k_\theta + ik_z}{(E + m)} \end{bmatrix} \text{ e } \langle u_2 | = \alpha_2 \begin{bmatrix} \frac{k_\theta - ik_z}{(E - m)} \\ 1 \end{bmatrix}, \quad (3.38)$$

que normalizados, temos as constantes

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{(E + m)}{2E}} \text{ e } \alpha_2 = \sqrt{\frac{(E - m)}{2E}}. \quad (3.39)$$

A solução completa será

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{(E + m)}{2E}} \begin{bmatrix} 1 \\ \frac{k_\theta + ik_z}{(E + m)} \end{bmatrix} e^{i(k_\theta\theta + k_z z - Et)} \quad (3.40)$$

$$\Psi_1 = \sqrt{\frac{(E-m)}{2E}} \begin{bmatrix} \frac{k_\theta - ik_z}{(E-m)} \\ 1 \end{bmatrix} e^{i(k_\theta \theta + k_z z - Et)}. \quad (3.41)$$

### 3.4 Modelo de *Gross-Neveu*

O modelo de *Gross-Neveu* (**GN**), proposto em 1974 [19] é na prática uma particularização do modelo de Nambu-Jona-Lasinio (**NJL**) [33, 34] para os casos de dimensões menores que (3+1).

O modelo **GN**, é aplicado na teoria quântica de campos relativística com interações fermiônicas quárticas. O modelo admite uma expansão com parâmetro  $1/N$  onde  $N$  descreve o número de férmions interagentes sem massa. O modelo de *Gross-Neveu* pode ser descrito pela seguinte densidade Lagrangiana:

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi} (i\cancel{\partial} - m) \Psi + \frac{g_0}{2N} (\bar{\Psi}\Psi)^2 \quad (3.42)$$

onde  $\Psi$  representa um campo fermiônico, que para o nosso modelo irá descrever os elétrons quase livres na superfície de um nanotubo de parede simples. A constante  $g_0$  é de acoplamento. Para  $N$  grande ( $N \rightarrow \infty$ ), descrevemos o chamado limite *large N approximation*, onde o fator  $1/N$  pode ser usado como parâmetro perturbativo, definindo-se  $\lambda = g_0 N$ , e então toma-se o limite de  $N \rightarrow \infty$  com  $\lambda$  fixo.

O Modelo de **GN** também é parte de uma família de modelos com interação quártica entre férmions de  $N$  espécies distintas em uma dimensão espacial, além de ser um modelo bastante atraente, pois o conhecimento de quaisquer propriedades e mecanismos a eles associados podem ser de grande utilidade para esclarecer a física de teorias de *gauge* não abelianas em (3+1) dimensões, já que apresenta: liberdade assintótica, geração dinâmica de massa e transmutação dimensional. Além disso, este modelo apresenta quebra espontânea de simetria, mecanismo este muito desejado para as teorias de *gauge* de interações fortes, uma vez que a simetria de *gauge* destas não pode ser quebrada pela simples introdução de partículas de *Higgs* sem destruir a liberdade assintótica destas teorias que são a razão para sua existência.[35]

### 3.5. FORMALISMO DE TEMPO IMAGINÁRIO: FREQUÊNCIAS DE MATSUBARA 42

Estamos interessados em usar a transformação de simetria quiral na Lagrangiana do modelo 3.42, dada por

$$\psi \rightarrow \gamma_5, \quad \bar{\psi} \rightarrow -\bar{\psi}\gamma_5. \quad (3.43)$$

Aplicando a transformação quiral 3.43 na densidade Lagrangiana 3.42, obtemo-la transformada

$$\mathcal{L}' = \bar{\Psi} (i\cancel{\partial} + m) \Psi + \frac{g_0}{2N} (\bar{\Psi}\Psi)^2, \quad (3.44)$$

que difere de 3.42 pelo sinal do termo de massa. Isso mostra que o termo de massa não permite a invariância da densidade Lagrangiana frente à transformação quiral e discreta. Como estamos interessados no caso em que há simetria, trabalharemos numa teoria na qual a densidade Lagrangiana de **GN** descreve férmions sem massa, de modo que (3.42) seja reescrita como

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi} i\cancel{\partial} \Psi + \frac{g_0}{2N} (\bar{\Psi}\Psi)^2. \quad (3.45)$$

Por uma questão de analogia com o modelo desenvolvido anteriormente, redefiniremos a densidade Lagrangiana na forma

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi} i\cancel{\partial} \Psi + \frac{G_s}{2} (\bar{\Psi}\Psi)^2. \quad (3.46)$$

## 3.5 Formalismo de tempo imaginário: frequências de Matsubara

O uso do formalismo de Matsubara é extremamente simples e consiste na escolha de um contorno  $C$  no plano complexo, esse contorno é denominado contorno de Matsubara e nesta seção faremos uma apresentação simples deste formalismo. Esse formalismo apresenta a vantagem de gerar diagramas similares aos da teoria de campos à temperatura zero, quando faremos a expansão perturbativa. O contorno define-se com a mudança na variável tempo

$$\tau \equiv it \in [0, \beta] \quad (3.47)$$

### 3.5. FORMALISMO DE TEMPO IMAGINÁRIO: FREQUÊNCIAS DE MATSUBARA 43

para que a condição de contorno do caminho no plano complexo  $-\beta < \text{Im}(t - t') < 0$  seja satisfeita, devemos ter

$$\partial_0 = i\partial_\tau \text{ e } i \int dt = \int_0^\beta d\tau, \quad (3.48)$$

consequentemente  $t_2 - t_1 = -i\beta$ . Também definiremos a notação quadrivetor

$$x^\mu = (x^0, x^1, x^2, x^3) \equiv (t, x, y, z), \quad (3.49)$$

e as derivadas

$$\frac{\partial}{\partial x^\mu} = \left( \frac{\partial}{\partial x^0}, \frac{\partial}{\partial x^1}, \frac{\partial}{\partial x^2}, \frac{\partial}{\partial x^3} \right) \equiv \left( \frac{\partial}{\partial t}, \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad (3.50)$$

com o tensor métrico do espaço de Minkowski, definido por

$$g^{\mu\nu} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (3.51)$$

Podemos escrever o gerador das funções de Green para bósons escalares no formalismo de tempo imaginário

$$Z[J] = N \int_{\varphi(\tau, \mathbf{R}) = \varphi(\tau + \beta, \mathbf{R})} D\varphi e^{\int_0^\beta d\tau \int d^d x [\mathcal{L}(\varphi, i\partial_\tau \varphi, \vec{\nabla} \varphi) + J\varphi]}. \quad (3.52)$$

O análogo ocorre para o funcional gerador das funções de Green para férmions no mesmo formalismo

$$Z[\bar{\eta}, \eta] = N \int_{\psi(\tau + \beta, \mathbf{R}) = -\psi(\tau, \mathbf{R})} D\bar{\psi} D\psi e^{i \int_0^\beta d\tau \int d^d x [\mathcal{L}(\psi, \bar{\psi}, i\gamma^0 \partial_\tau \psi, \gamma^i \vec{\nabla} \psi) + \eta \bar{\psi} + \bar{\eta} \psi]}. \quad (3.53)$$

Sabemos que a solução  $\varphi(x)$  da equação de *Klein-Gordon*, que descreve bósons escalares com spin zero, pode ser reescrita como uma transformada de Fourier da seguinte forma

$$\varphi(x) = \int \frac{d^D p}{(2\pi)^d} [\varphi_n(p) e^{ip \cdot x} + \varphi^*(p) e^{-ip \cdot x}], \quad (3.54)$$

com  $p \equiv (\omega, \mathbf{p})$  e  $x \equiv (t, \mathbf{R})$ , que implica em  $p \cdot x = \omega t - \mathbf{p} \cdot \mathbf{R}$ . Quando levamos esta solução para o formalismo de tempo imaginário, temos

$$\varphi(\tau, \mathbf{R}) = \frac{i}{\beta} \sum_\nu \int \frac{d^D p}{(2\pi)^d} [\varphi_n(\mathbf{p}) e^{i(\omega_n \tau - \mathbf{p} \cdot \mathbf{R})} + \varphi_n^*(\mathbf{p}) e^{-i(\omega_\nu \tau - \mathbf{p} \cdot \mathbf{R})}], \quad (3.55)$$

### 3.5. FORMALISMO DE TEMPO IMAGINÁRIO: FREQUÊNCIAS DE MATSUBARA 44

onde foram efetuadas as seguintes mudanças  $t = -i\tau$ ,  $\omega = i\omega_\nu$  e a discretização

$$\int \frac{d^D p}{(2\pi)^D} \rightarrow \frac{i}{\beta} \sum_n \int \frac{d^d p}{(2\pi)^d},$$

já que apenas valores discretos das frequências de Matsubara  $\omega_\nu$  são permitidos. O somatório ocorre para as frequências negativas e positivas. Quando consideramos as condições de contorno periódicas, encontramos

$$\varphi(\tau, \mathbf{R}) = \varphi(\tau + \beta, \mathbf{R}) \quad (3.56)$$

$$\varphi_n(\mathbf{p})e^{i(\omega_\nu\tau - \mathbf{p}\cdot\mathbf{R})} + \varphi_n^*(\mathbf{p})e^{-i(\omega_\nu\tau - \mathbf{p}\cdot\mathbf{R})} = \varphi_n(\mathbf{p})e^{i(\omega_\nu(\tau+\beta) - \mathbf{p}\cdot\mathbf{R})} + \varphi_n^*(\mathbf{p})e^{-i(\omega_\nu(\tau+\beta) - \mathbf{p}\cdot\mathbf{R})} \quad (3.57)$$

onde, para que possamos ter os valores permitidos para as frequências  $\omega_\nu$ , igualamos as exponenciais de mesmo coeficientes, de modo que é suficiente escrevermos

$$\begin{aligned} e^{i(\omega_n\tau - \mathbf{p}\cdot\mathbf{x})} &= e^{i(\omega_\nu(\tau+\beta) - \mathbf{p}\cdot\mathbf{x})} \\ 1 &= e^{i\omega_\nu\beta}. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Por fim, temos que as frequências de Matsubara para férmions e bósons são dadas portanto por

$$\omega_\nu = \begin{cases} (2\nu + 1)\pi/\beta & \text{para férmions} \\ 2\nu\pi/\beta & \text{para bósons} \end{cases} \quad (3.59)$$

# Capítulo 4

## Abordagem não Relativística

Neste capítulo, inicialmente, 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 [37, 38]. 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 modelo, vislumbrando-se tratar de um problema de muitos corpos não relativisticamente, escolheu-se uma densidade Lagrangiana cujas equações de movimento obtidas através das equações de Euler-Lagrange para campos conduzissem a uma equação do tipo Schroedinger. 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 (Apêndice B).

Numa segunda parte deste capítulo, apresentamos nossa contribuição para seu desenvolvimento. Neste particular, fazemos um estudo mais detalhado analítico e com aplicações de suas contribuições separadamente para energia total, energia de superfície e potencial químico [39].

A 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  $\psi$  e  $\psi^*$  como campos indepen-

dentos, a equação de Euler-Lagrange,

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

permite escrever a equação de movimento proveniente da Eq. 4.1,

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

. Os momentos conjugados da Lagrangiana são,

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

Das equações acima, a densidade Hamiltoniana na  $\mathcal{H} = \pi \dot{\psi} + \pi^* \dot{\psi}^* - \mathcal{L}$  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-momentum,

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

Da mecânica dos meios contínuos, 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  $u^\mu$  a quadri-velocidade do fluido. Note, que  $T^{00}$  representa a mesma densidade de energia 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 et al [37], a interação entre dois férmions foi particularizado para  $V(\psi^*, \psi) = \frac{\lambda}{2} |\psi(\vec{r})|^4$ . Isto é, vista no espaço de coordenadas espaciais, a interação efetiva é de contato, tipo  $\delta(\vec{r})$  de Dirac, fato que em muito simplifica o cálculo de elementos de matriz. Tendo, no espaço das configurações, a interação presente apenas quando em contato, os férmions estão, por assim dizer, quase livres.

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 *Hartee-Fock*, Apêndice B) foi possível obter várias grandezas físicas analiticamente.

Em linhas gerais, basicamente, o procedimento foi o seguinte: (a) Parte-se do operador Hamiltoniano fermiônico com interações de dois corpos

$$H = \sum_{spin} \int d\vec{r} \left[ \frac{1}{2m} \nabla \psi_s^\dagger(\vec{r}) \cdot \nabla \psi_s(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r}' \psi_{s'_1}^\dagger(\vec{r}) \psi_{s'_2}^\dagger(\vec{r}') \langle s'_1 s'_2 | v(\vec{r}' - \vec{r}) | s_1 s_2 \rangle \psi_{s_2}(\vec{r}') \psi_{s_1}(\vec{r}) \right] \quad (4.8)$$

onde o potencial local para dois corpos pode depender também do estado de spin, com elementos de matriz  $\langle s'_1 s'_2 | v(\vec{r}' - \vec{r}) | s_1 s_2 \rangle$ . (b) Os operadores de campo fermiônicos são quantizados de acordo com as regras-padrão de anticomutação, isto é,

$$\{\psi_{s'}(\vec{r}'), \psi_s^\dagger(\vec{r})\} = \delta_{s's} \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \quad \text{e} \quad \{\psi_{s'}(\vec{r}'), \psi_s(\vec{r})\} = 0, \quad (4.9)$$

onde o subíndice  $s$  indica o estado de spin. (c) No modelo [37], a ação do potencial efetivo sobre os estados de spin *singlete* tem elementos de matriz dado por

$$\langle s'_1 s'_2 | v(\vec{r}' - \vec{r}) | s_1 s_2 \rangle = \frac{\lambda}{2} \langle s'_1 s'_2 | 00 \rangle \delta(\vec{r}' - \vec{r}) \langle 00 | s_1 s_2 \rangle, \quad (4.10)$$

onde  $\langle s_1 s_2 | SM \rangle$  é o coeficiente de *Clebsh-Gordan*. O tratamento de *Hartree-Fock* (HF) para o estado fundamental foi detalhado na ref. [37] e aqui apenas destacamos os principais resultados termodinâmicas à temperatura zero para  $N \rightarrow \infty$ . As correlações de ordem superior não são levadas em conta na aproximação HF, mas efetivamente elas são incluídas na equação de estado, ajustando a intensidade do potencial ( $\lambda$ ) para a função trabalho do grafeno, o que obviamente exige que a função de onda total dos elétrons correlacionados seja calculada corretamente. O valor de  $\lambda$  será eliminado posteriormente para reproduzir uma grandeza física experimentalmente bem definida.

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 se dá em duas dimensões. A função de onda se apresenta como sendo função de  $z$ , coordenada ao longo de  $L$ , e  $\theta$ . Nesta última variável são impostas condições de periodicidade por rotação de  $2\pi$  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,

$$N = 2 \sum_n \frac{L}{2\pi} \int dk_z \theta(k_F - k), \quad (4.11)$$

obtido para cada momentum de  $k_F$ . Na integração acima, cujo resultado apresentaremos abaixo, 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  $A = 2\pi RL$ ,

$$N = \frac{2L}{\pi} \sum_{|n| \leq n_{max}} \sqrt{k_F^2 - \frac{n^2}{R^2}}, \quad (4.12)$$

$$\sigma = \frac{N}{A} \quad (4.13)$$

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

$$\langle T^{00} \rangle = \frac{L}{\pi} \sum_{|n| \leq n_{max}} \frac{1}{3m} \left( k_F^2 + 2\frac{n^2}{R^2} \right) \sqrt{k_F^2 - \frac{n^2}{R^2}} + \frac{\lambda}{2} \sigma N. \quad (4.14)$$

$$\langle T^{zz} \rangle = \frac{\lambda}{2} \sigma^2 + \frac{2}{3} \frac{L}{\pi mA} \sum_{|n| \leq n_{max}} \left( k_F^2 - \frac{n^2}{R^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.15)$$

e

$$\langle T^{\theta\theta} \rangle = \frac{\lambda}{2} \sigma^2 + \frac{2L}{\pi mA R^2} \sum_{|n| \leq n_{max}} n^2 \left( k_F^2 - \frac{n^2}{R^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.16)$$

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,

$$-P = \mathcal{E} - \mu\sigma. \quad (4.17)$$

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,

$$WF = E_F + \lambda\sigma, \quad (4.18)$$

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,

$$WF = E_F \left( 1 + \frac{2m\lambda}{\pi^2 x} f(x) \right) \quad (4.19)$$

com

$$f(x) = \sum_{|n| \leq n_{max}} \left( \sqrt{1 - \frac{n^2}{x^2}} \right) \quad (4.20)$$

onde  $x = k_F R$ . Há dois parâmetros livres nesta teoria,  $\lambda$  e  $k_F$ . Um deles,  $\lambda$ , por exemplo, pode ser eliminado ao se impor que  $WF$  reproduza o valor experimental 4.8eV para o grafeno [40]. O 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 Eq. (4.18), obtém-se então uma relação entre  $\lambda$ ,  $E_F$  e a função trabalho do grafeno  $WFG$ . Eliminando-se  $\lambda$  em termos das duas outras e substituindo-se novamente na Eq. (4.19), tem-se

$$WF = E_F \left( -1 + \frac{2}{\pi} \left[ \frac{WFG}{E_F} + 1 \right] f(x) \right). \quad (4.21)$$

Eliminado  $\lambda$ , permanece ainda uma liberdade para a escolha de  $E_F$ , posto que para qualquer valor desta quantidade o limite de se reobter  $WFG$  quando  $R$  vai para o infinito é assegurado. Na ref. ([38]),  $E_F = 1.24eV$  foi escolhido como sendo o valor que melhor ajustou a distribuição assimétrica de valores para  $WF$  em 93 nanotubos de carbono [41].

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 Schroedinger no qual sua fenomenologia é baseada. No modelo *tight-binding* (TB), por exemplo, esta relação é linear a exemplo do que poderia obter o modelo que apresentamos acima caso este estivesse baseado numa equação de Dirac. De fato, hoje entende-se o grafeno como podendo 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  $\lambda$  e  $E_F$  com  $R$  seja mais rica do que a proposta. 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-núcleo etc foi parametrizada pelo ajuste que se descreveu antes. Por outro lado, e 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 (Apêndice B), fornece uma primeira ordem do modelo de funcional densidade DFT [17, 18].

De fato, a densidade de energia que apresentamos é proporcional a  $\sigma$  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 propriamente. A evidência de que sistemas com N férmions tratados com a aproximação de *Hartree-Fock* onde os férmions interajam entre si via um potencial de contato reproduzam a primeira ordem de DFT é apresentada nas referências [17]. Isto é bastante auspicioso para o modelo acima apresentado. Assim, isto nos fez explorar, na próxima seção, do ponto de vista da mecânica quântica, propriedades gerais contidas em modelos bidimensionais com N férmions interagentes.

## 4.1 Propriedades para N férmions interagentes em 2D

A mecânica quântica em sistemas unidimensionais de N-partículas tem sido historicamente estudada por causa da sua simplicidade para algumas interações de dois corpos que permitem soluções analíticas do problema de muitos corpos. Este é o caso de sistemas de partículas com interações de contato entre dois corpos[42, 43]. Tais soluções são úteis em estatística quântica [44]. A interação de contato também tem sido usada dentro da teoria do funcional densidade (DFT) com o objetivo de fornecer mais esclarecimentos para uma melhor compreensão desta teoria [45]. Esta interação pode ser de importância em problemas para N-corpos que envolvem o uso da mecânica quântica com dimensões superiores. Os efeitos da mecânica quântica em duas dimensões (2D) difere em muitos aspectos dos efeitos nos casos unidimensional (1D) e (3D) tridimensional. Particularmente, a barreira centrífuga é zero ou positiva em 3D, enquanto que em 2D a barreira centrífuga na onda  $s$  é negativa. Consequentemente, duas partículas em duas dimensões estão no limiar de ligação mesmo quando elas não interagem, ou seja, uma quantidade infinitesimal de atração produz um estado ligado. Em 3D ocorre uma situação completamente diferente, uma vez que é bem conhecido ser necessária uma quantidade finita de atração para produzir estados ligados de dois corpos. O efeito da dimensão do problema quântico de muitos corpos ainda é uma questão bastante interessante. Particularmente, uma grande via teórica foi aberta para sistemas quânticos de baixa dimensionalidade desde o crescimento fenomenal da nanociência[46]. Por exemplo, recentemente o modelo jellium em matéria condensada [47] foi aplicado para calcular a energia

de um gás de elétrons de spins polarizados em duas dimensões finitas de forma analítica [48], visando a investigação de como a energia converge para o limite termodinâmico.

Consideremos o teorema de Hugenholtz-Van Hove [49], válido para um sistema interagente de N-corpos, onde o potencial químico é dado por

$$\mu = \frac{E + P\Omega}{N}, \quad (4.22)$$

com  $T = 0$ . Acima,  $E$ ,  $P$  e  $\Omega$  são respectivamente: a energia total, a pressão e o volume (no caso 3D) ou área (no caso 2D) do sistema. Ao estudar as propriedades médias gerais de um sistema líquido tridimensional, os autores de [50] encontraram uma maneira de descrever o potencial químico em termos da energia de *bulk* na superfície. Isso foi feito estendendo o teorema de Budd-Vannimenus [51] para incluir efeitos de volume. O estudo de [50] permite separar os efeitos de volume e superfície em consistência com a eq. (4.22). Em suma, Eq. (4.22) pode ser reescrita como

$$N\mu = E_b + P\Omega \equiv E_b + E_s, \quad (4.23)$$

onde se pode identificar  $P\Omega$  como energia de superfície  $E_s$ . Conforme [50] o potencial degrau na superfície também é responsável pela pressão. Além disso, os autores de [50] mostram que a diferença entre  $\mu$  e a energia por partícula é exatamente o potencial degrau eletrostático na superfície. Os autores usam este fato para investigar um modelo integrável unidimensional para o *crossover* BEC-BCS de forma analítica. Assim, é interessante ter em mãos modelos 2D para sistemas de N-férmions interagentes com soluções analíticas para efeitos de *bulk* e de superfície que possam ser vistos separadamente não só para uma superfície plana, mas também para uma superfície cilíndrica. Com certeza, a rica variedade de superfícies com objetos na escala nano poderia se beneficiar com tal estudo. Por exemplo, a superfície de nanotubos, que idealmente fornece um nano-cilindro onde um gás de elétrons interagentes com sua elevada mobilidade é a base para a descrição das propriedades ópticas e eletrônicas destes materiais [52]. Por outro lado, aspectos teóricos relevantes para um sistema de N-Férmions interagentes em mecânica quântica, não diretamente vinculados por uma aplicação de engenharia específica, poderão servir de base para um amplo uso prático. Este é o caso de uma boa compreensão para a energia de um gás de férmions numa superfície plana ou cilíndrica, essencial para se obter um controle sobre propriedades desejadas da interação do

material. Dessa forma, as soluções analíticas, desempenham um papel relevante. Em especial, é vantajoso obter informações sobre as contribuições da energia cinética e potencial para as energias de *bulk* e superfície. É razoável que as contribuições das energias de *bulk* e de superfície para o potencial sejam iguais em 2D, quando os férmions se propagam na superfície, bem como as suas interações estão restritas a uma única camada. Espera-se que, para a superfície cilíndrica, a igualdade entre as contribuições potenciais para as energias de *bulk* e superfície sejam mantidas para uma interação efetiva de curto alcance que atua em distâncias menores do que o raio do cilindro, e as correlações de curto alcance são essencialmente inalteradas quando a camada (o plano) é dobrada para se formar o cilindro. No entanto, esta tendência física geral muda quando a energia cinética é considerada a partir de uma superfície plana para uma cilíndrica. A razão para isso é a compactação de uma dimensão que confina o sistema quântico com os estados quantizados devido à condição de contorno periódica. Isto não é essencial à curtas distâncias, mas altera o comportamento de infravermelho das propriedades da densidade de um corpo, enquanto que a densidade de dois corpos em distâncias menores do que o raio não são sensíveis à curvatura da camada 2D.

Todas essas características são de fato verificadas analiticamente no modelo esquemático que discutiremos a seguir [39]. A partir de agora vamos discutir as contribuições das energias de *bulk* e superfície para um sistema de elétrons interagentes em 2D na superfície de um cilindro. Para tanto, vamos explorar o modelo anteriormente discutido, baseado em teoria de campos com mecânica quântica não-relativística [37]. Como visto, para obter as propriedades do estado fundamental, a aproximação de Hartree-Fock é realizada analiticamente para uma interação efetiva de contato para dois corpos em um sistema de coordenadas cilíndricas ( $z$ ,  $\theta$ ),

$$V(z, \theta) = -\frac{\lambda}{R}\delta(z)\delta(\theta), \quad (4.24)$$

onde  $R$  é o raio do cilindro e  $\lambda$  é uma constante de acoplamento. Neste modelo, assume-se férmions de massa  $m$  e uma superfície de Fermi, definida por um momentum  $k_F$ . Este modelo [37] foi aplicado para investigar as propriedades de nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNTs) e  $\lambda$  foi encontrado para reproduzir o valor experimental da função trabalho do grafeno, a saber, 4,8 eV [53]. O limite do grafeno foi alcançado com  $R$  indo até o infinito. Abaixo, definiremos algumas grandezas do modelo. A energia cinética da partícula no nível

de Fermi é

$$T_F = \frac{k_F^2}{2m} \quad (4.25)$$

onde  $k_F$  é o momentum de Fermi. A energia média total de *bulk* é obtida a partir do elemento de matriz do operador Hamiltoniano no estado fundamental, a saber,  $\langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle$ . Doravante, chamaremos esta energia média total de  $E_b$  que, na aproximação HF é dada por

$$E_b = \langle H \rangle = \frac{L}{3\pi m} \sum_{|n| \leq n_{max}} \left( k_F^2 + 2 \frac{n^2}{R^2} \right) \sqrt{k_F^2 - \frac{n^2}{R^2}} + \frac{\lambda}{2} \sigma N. \quad (4.26)$$

A energia de superfície é:

$$E_s = -\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial A} A = P.A = \frac{2}{3} \frac{L}{\pi m} \sum_{|n| \leq n_{max}} \left( k_F^2 - \frac{n^2}{R^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{\lambda}{2} \sigma N \quad (4.27)$$

onde  $P$  é a pressão. É conveniente introduzir aqui um parâmetro adimensional  $x$  da forma

$$x = k_F R, \quad (4.28)$$

algumas funções auxiliares,

$$f(x) = \frac{1}{x} \sum_{|n| \leq n_{max}} \left( 1 - \frac{n^2}{x^2} \right)^{1/2}, \quad (4.29)$$

$$g(x) = \sum_{|n| \leq n_{max}} \frac{2n^2}{x^3} \left( 1 - \frac{n^2}{x^2} \right)^{1/2}, \quad (4.30)$$

$$h(x) = \sum_{|n| \leq n_{max}} \frac{2}{3x} \left( 1 - \frac{n^2}{x^2} \right)^{3/2}, \quad (4.31)$$

que simplificarão as expressões obtidas no modelo para as diferentes grandezas físicas. Em seguida, procederemos na separação das energias de *bulk* cinética (superfície)  $T_b$  ( $T_s$ ) e potencial  $V_b$  ( $V_s$ ) do sistema de elétrons interagentes na superfície. A separação do termo de interação e contribuição cinética  $\langle H \rangle/N$  (4.32) e  $PA/N$  (4.33), é facilmente feita ao se inspecionar as expressões analíticas destas grandezas. Com isto,

$$\frac{T_b}{N} = \frac{T_F}{3} \left\{ 1 + \frac{g(x)}{f(x)} \right\}, \quad (4.32)$$

$$\frac{T_s}{N} = T_F \left\{ \frac{h(x)}{f(x)} \right\}, \quad (4.33)$$

e

$$\frac{V_b}{N} = \frac{V_s}{N} = \frac{\langle V \rangle}{N} = \frac{\lambda}{2}\sigma, \quad (4.34)$$

onde  $\sigma$ , dado pela Eq. (4.35), pode ser reescrito como

$$\sigma = \frac{k_F^2}{\pi^2} f(x) = \frac{2m}{\pi^2} T_F f(x). \quad (4.35)$$

Então as energias de *bulk* e superfície são,

$$\frac{E_b}{N} = \frac{T_b}{N} + \frac{V_b}{N} = T_F \left\{ \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \frac{g(x)}{f(x)} + \frac{\lambda m}{\pi^2} f(x) \right\}, \quad (4.36)$$

$$\frac{E_s}{N} = \frac{T_s}{N} + \frac{V_s}{N} = T_F \left\{ \frac{h(x)}{f(x)} + \frac{\lambda m}{\pi^2} f(x) \right\}. \quad (4.37)$$

Agora, seguindo a equação (4.22), se somarmos as energias por partículas de *bulk* e de superfície para obtermos o potencial químico, temos que:

$$\mu = \frac{E_b}{N} + \frac{E_s}{N} = T_F + \lambda\sigma. \quad (4.38)$$

Consistentemente, é o mesmo resultado obtido pelo potencial químico habitual definido termodinamicamente por

$$\mu = \frac{\partial E_b}{\partial N} = \frac{\partial E_b / \partial k_F}{\partial N / \partial k_F} = T_F + \lambda\sigma. \quad (4.39)$$

Esta grandeza corresponde à energia necessária para remover ou adicionar uma partícula ao sistema de muitos férmions e fornece uma forma inequívoca para se definir a função trabalho ( $WF$ ). A saber,

$$WF = -\mu = -T_F - \lambda\sigma. \quad (4.40)$$

A função trabalho, obtida antes pela relação termodinâmica, junta os ingredientes importantes do modelo, essencial para parametrizá-lo.  $WF$  depende de  $\lambda$  e  $T_F$ , ou em termos de  $\mu$  e  $T_F$ , se usarmos Eq. (4.40) será dada por:

$$\lambda = \frac{\mu - T_F}{\sigma} = \frac{(\mu - T_F)\pi^2}{2mT_F f(x)}. \quad (4.41)$$

Agora as energias de superfície e de *bulk* podem ser escritas em termos de  $\mu$ , como:

$$\frac{E_b}{N} = T_F \left\{ \frac{1}{3} \frac{g(x)}{f(x)} + \frac{1}{2} \frac{\mu}{T_F} - \frac{1}{6} \right\}, \quad (4.42)$$

$$\frac{E_s}{N} = T_F \left\{ \frac{h(x)}{f(x)} + \frac{1}{2} \frac{\mu}{T_F} - \frac{1}{2} \right\}. \quad (4.43)$$

Analicamente, podemos escrever a diferença entre as energias por partícula de superfície e de *bulk*,

$$p(x) = \frac{E_s}{N} - \frac{E_b}{N} = \frac{T_F}{3} \left[ 1 - 2 \frac{g(x)}{f(x)} \right], \quad (4.44)$$

que não depende de  $\mu$  e, conseqüentemente, não depende da interação (independe de  $\lambda$ ). Embora  $E_s/N$  e  $E_b/N$  dependam de  $\lambda$ , sua diferença não. Isto sugere que a diferença entre as energias de *bulk* e de superfície é uma grandeza independente do modelo. Esta diferença depende somente da geometria, representada por  $x$  que depende de  $R$  e de efeitos cinemáticos através da energia cinética livre  $T_F$ .

Em situações geométricas extremas correspondentes  $x < 1$  ou  $x \rightarrow \infty$ , as expressões acima podem ser simplificadas, porque as somas que são definidas pelas funções auxiliares  $f(x)$ ,  $g(x)$  e  $h(x)$  convergem e são dadas pelas equações (A.1), eq. (4.30) e Eq. (4.31). Por exemplo,

$$f(x < 1) = \frac{1}{x}, \quad (4.45)$$

$$g(x < 1) = 0, \quad (4.46)$$

$$h(x < 1) = \frac{2}{3x}. \quad (4.47)$$

A região  $x < 1$  corresponde ao limite em que o cilindro pode ser visto como um fio, caso unidimensional. Neste caso, só a contribuição com  $n = 0$  sobrevive em todos os somatórios. Este resultado é de importância na análise da compactação dimensional, como foi recentemente estudado para um sistema de dois corpos com estados ligados na superfície de um cilindro [54]. Por outro lado, no caso em que a superfície cilíndrica torna-se uma superfície plana,  $R \rightarrow \infty$ , os somatórios podem ser substituídos por integrais e os seguintes limites são exatamente alcançados:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \pi/2 \quad (4.48)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} g(x) = \pi/4 \quad (4.49)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} h(x) = \pi/4. \quad (4.50)$$

Portanto, todas as grandezas apresentadas anteriormente em função de  $x$  serão simplificações de limites bem definidos. Aqui, sob os limites acima, apresentamos algumas delas,

$$\left[ \frac{T_b}{N} \right]_{x < 1} = \frac{T_F}{3}, \quad \left[ \frac{T_s}{N} \right]_{x < 1} = \frac{2T_F}{3}, \quad (4.51)$$

$$[\sigma]_{x < 1} = \frac{2mT_F}{\pi^2 x}, \quad (4.52)$$

$$\left[ \frac{E_b}{N} \right]_{x < 1} = T_F \left\{ -\frac{1}{6} + \frac{\mu}{2T_F} \right\}, \quad \left[ \frac{E_s}{N} \right]_{x < 1} = T_F \left\{ \frac{1}{6} + \frac{\mu}{2T_F} \right\} \quad (4.53)$$

e

$$p(x < 1) = \frac{T_F}{3}. \quad (4.54)$$

Note que neste limite,  $p(x)$  depende apenas de  $T_F$  e não de  $R$ . Por outro lado,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{T_b}{N} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{T_s}{N} = \frac{T_F}{2}, \quad (4.55)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \sigma = \frac{k_F^2}{2\pi} = \frac{mT_F}{\pi}, \quad (4.56)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[ \frac{V_b}{N} \right] = \lim_{x \rightarrow \infty} \left[ \frac{V_s}{N} \right] = \lambda \frac{mT_F}{2\pi}, \quad (4.57)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \left[ \frac{E_b}{N} \right] = \lim_{x \rightarrow \infty} \left[ \frac{E_s}{N} \right] = \frac{\mu}{2} \quad (4.58)$$

e

$$p(x \rightarrow \infty) = 0 \quad (4.59)$$

Aqui,  $p(x)$  se anula mostrando que quando mudamos do caso cilíndrico para o planar a diferença entre as energias de *bulk* e de superfície desaparece. Como uma última observação, vamos apresentar uma grandeza adimensional para a intensidade da interação como:

$$\gamma = \lambda \hbar^{-2} m, \quad (4.60)$$

que depende somente da massa do elétron. Na próxima seção, vamos descobrir que  $\gamma$  não está longe da unidade quando o valor experimental da função trabalho do grafeno é ajustado.

## 4.2 Resultados

Em primeiro lugar, consideremos o acoplamento muito fraco, caso em que podemos controlar dinamicamente o sistema para manter um potencial químico zero ou uma função trabalho nula. Isso é feito calculando a intensidade da interação com a Eq. (4.41) por  $\mu = 0$  para diferentes valores de  $x$ , obtidos quando  $T_F = 1$  eV e variando os valores de  $R$ . Na fig. 4.1, exibimos as energias de *bulk* e de superfície, calculando-as com as equações (4.42) e (4.43), respectivamente. Para  $\mu = 0$ , estas quantidades são de sinal contrário, com o mesmo módulo. A estrutura de bandas é claramente vista para valores inteiros de  $x$ , onde as singularidades de Van Hove estão presentes. Os saltos abruptos da figura a seguir são caracterizados pela variação de  $n$  impostos pela condição de periodicidade, como visto. Usamos  $m$  como a massa de repouso do elétron e isto faz  $R$  (Å) =  $1.973x/\sqrt{T_F(\text{eV})}$ . Esta relação ajuda a identificar os valores de  $x$  para os correspondentes raios do cilindro  $R$  (Å). Note que para  $\mu = 0$ ,  $\lambda$

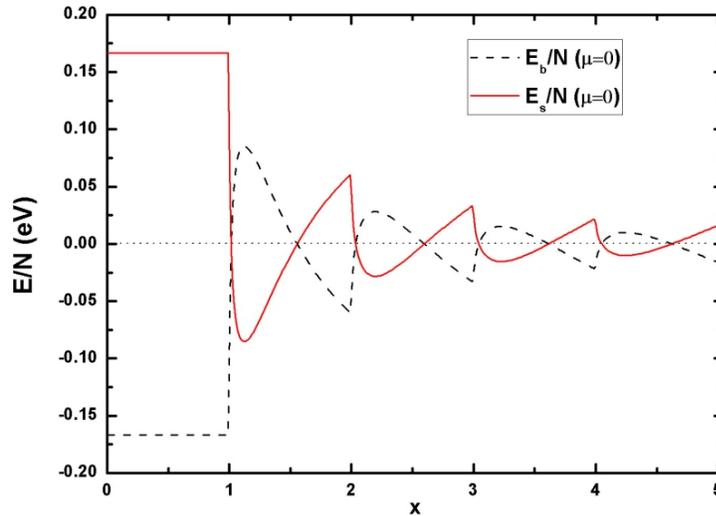


Figura 4.1: Energias de *bulk* e de superfície em função da quantidade adimensional  $x = k_F R$  para  $T_F = 1$  eV e  $\mu = 0$ .

pode ser escrito em termos de  $T_F/\sigma$ , que varia com  $\sigma$  quando  $R$  varia e com  $k_F$  fixo.

Veremos ainda que a variação de  $\lambda$  reflete-se em uma variação da densidade de elétrons na superfície  $\sigma$ . Apresentamos  $\sigma$  como uma função de  $R$  na fig. 4.2, onde a estrutura de camadas e as singularidades de Van Hove são claramente vistas. Na fig. 4.3 mostramos os

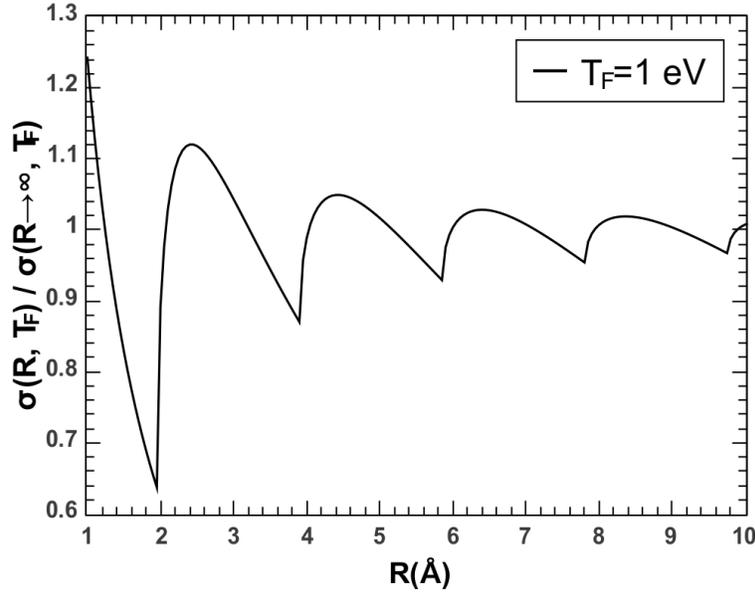


Figura 4.2: Densidade superficial de elétrons em unidades da densidade na superfície plana como função do raio do cilindro  $R$ .

valores de  $\lambda$  da Eq. (4.41), calculados com  $\mu = 0$  para todos os valores de  $x$ . Além deste limite extremo e forçado de  $\mu = 0$ , qualquer valor de  $|\lambda(x)|$  maior do que aqueles dados na fig. 4.3 permite  $\mu < 0$ . É, no entanto, notável que a fig. 4.1 tenha o poder de prever as energias por partícula,  $E_b/N$  e  $E_s/n$  para qualquer  $\mu \neq 0$ . O padrão de simetria da fig. 4.1 não vai mudar. A única diferença é que os novos valores de  $E_b/N$  e  $E_s/N$  serão deslocados por  $\mu/(2T_F)$ , veja as equações (4.42 - 4.43). De forma análoga, a partir da equação (4.41), novos valores de  $\lambda$  podem ser encontrados a partir da figura 4.3. Agora, apresentamos a figura 4.4 cujo comportamento de  $p(x)$  é independente de  $\lambda$  e de  $\mu$ . Apenas como um comentário lateral, é fácil notar que da figura 4.1 pode-se verificar que as regiões  $x < 1$  e  $x \rightarrow \infty$  estão em concordância com as Eq. (4.53) e Eq. (4.58). De forma análoga, tais concordâncias são encontradas ao se comparar a Fig. 4.4 com a Eq. (4.54) e com a Eq. (4.59).

Nosso estudo mostra que existe uma relação direta entre o potencial químico, e a energia total  $E_b$ . De fato, pode-se escrever,

$$N\mu = E_b + E_s = 2E_b + E_s - E_b = 2E_b + p(x) = 2(\langle T \rangle + \langle V \rangle) + p(x). \quad (4.61)$$

Como já mencionado,  $p(x)$  na Eq. (4.44) pode ser obtido apenas via cinemática e propriedades geométricas do sistema. No caso particular,  $R \rightarrow \infty$ , a simetria cilíndrica é quebrada

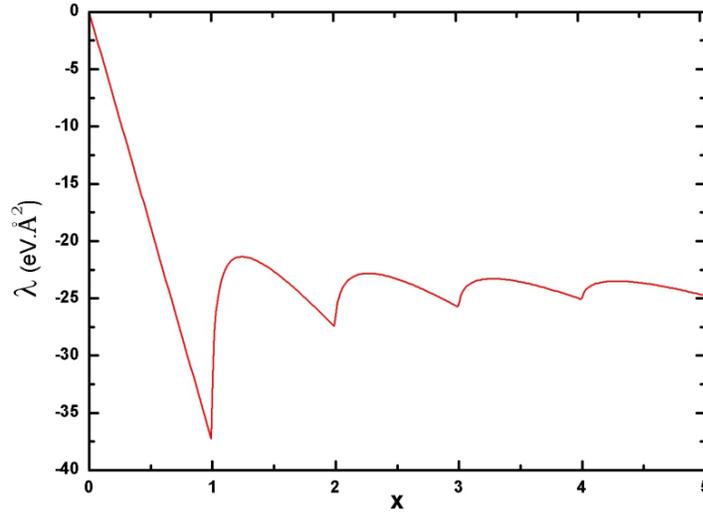


Figura 4.3: Parâmetro  $\lambda$  para  $\mu = 0$  como uma função da grandeza adimensional  $x = k_F R$ . A unidade de  $\lambda$  é obtida multiplicando-se a Eq. (4.41) por  $\hbar^2$ .

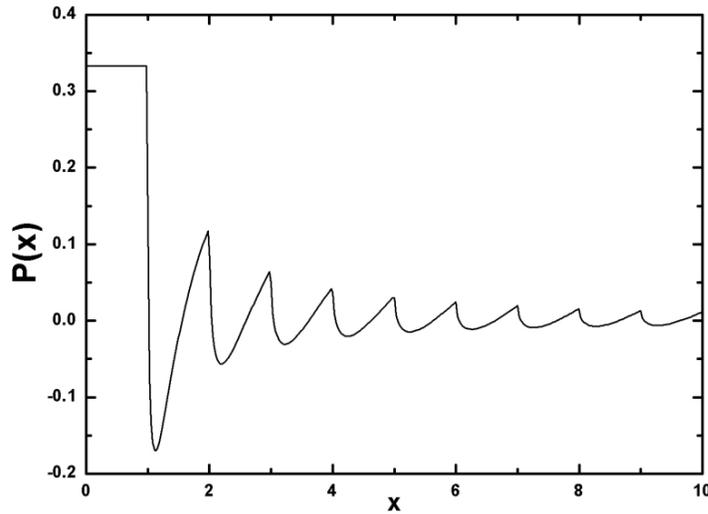


Figura 4.4:  $p(x)$  em unidades de eV como uma função de  $x = k_F R$ , para  $T_F = 1$  eV.

e recomposta para uma superfície plana. Neste caso, da Eq. (4.59),  $p(x) = 0$  e obtém-se

$$N\mu = 2 ( \langle T \rangle + \langle V \rangle ). \quad (4.62)$$

Antes de concluir esta seção, mais algumas palavras a respeito da interação efetiva  $\delta$  que

usamos. Aqui, o potencial efetivo de dois corpos não descreve férmions interagindo com um potencial de Coulomb, mas parametriza todo o tipo de correlações que contribui para o funcional densidade no mesmo espírito do formalismo DFT [55]. Por exemplo, quando parametrizado através de  $\lambda$  o modelo incorpora muitos ingredientes não especificados para poder descrever um observável conhecido. Isto é bem característico de modelos efetivos. Como já dito, um sistema de  $N$  corpos com interações de contato, cuja energia de ligação do estado fundamental seja calculada via a aproximação de Hartree-Fock, contém a primeira ordem de um cálculo com DFT [17]. Isto é, o cálculo vai além da simples aproximação de Hartree-Fock. Na física atômica, o *crossover* BEC-BCS é muito próximo do limite unitário. Neste limite, a magnitude do comprimento de espalhamento de dois corpos vai para infinito e o alcance da interação tende para zero. Portanto, o alcance efetivo nulo da interação propicia estudos perto do limite unitário. Neste caso, nossos resultados podem ser vistos como um primeiro passo em direção ao estudo de *crossover* BEC-BCS em uma superfície cilíndrica. Além disso, o modelo que apresentamos neste trabalho foi aplicado com sucesso para descrever propriedades de nanotubos de carbono de paredes simples(SWCNTs).

A escala de energia em nanotubos de carbono está inserida para acoplamentos fortes e distantes do caso  $\mu = 0$  uma vez que a função trabalho experimental do grafeno é  $-\mu = 4,8$  eV [41]. Nanotubos de carbono típicos com  $5 < R < 15$  Å têm valores oscilantes da função trabalho em uma média de menos de 0,5 eV. Então, a variação esperada de  $E_b/N$  e  $E_s/N$ , em comparação com os valores de  $\mu = 0$  apresentados na fig. 4.1 devem ser deslocados de  $\mu/(2T_F) = -2.4$  se tivéssemos mantido os valores de  $\mu = -4,8$  eV e  $T_F = 1$  eV. Numa situação real, no entanto, o potencial químico muda com o raio do nanotubo CNT [56], e mostramos na fig. 4.5 os resultados para as energias por partícula  $E_b/N$  e  $E_s/N$  em função de  $R$  em que o valor de  $\lambda$  foi obtido para reproduzir o valor experimental da função trabalho do grafeno,  $GWF=4.8$  eV [41].

$$\lambda = -\frac{\pi}{mT_F} [T_F + GWF]. \quad (4.63)$$

Substituindo este valor na Eq. (4.39), obtem-se a expressão para função trabalho do modelo [37].

$$WF = T_F \left\{ -1 + \left[ \frac{GWF}{T_F} + 1 \right] \frac{2}{\pi} f(x) \right\}. \quad (4.64)$$

O resultado que se obtém com a Eq. (4.64) é exatamente o mesmo que se obtém computando

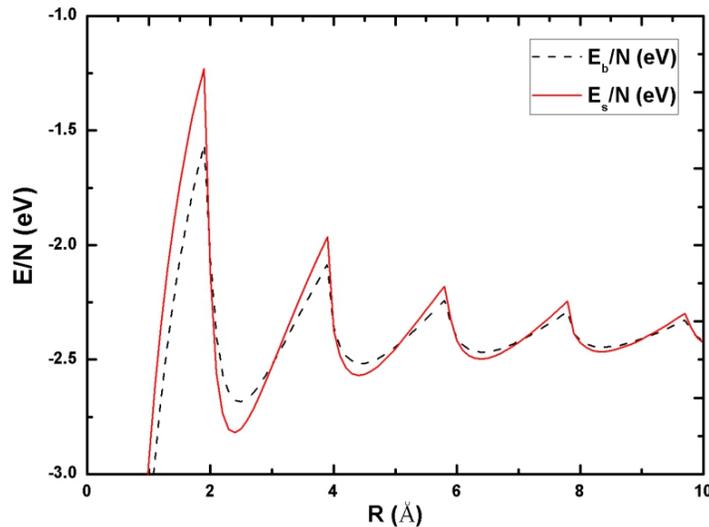


Figura 4.5: Energia total por partícula  $E_b/N$  e Energia de superfície por partícula  $E_s/N$  em função do raio  $R$  para um valor fixo  $T_F = 1$  eV e  $\lambda = -138.85$  eV.Å<sup>-2</sup>.

$WF = -(E_b/N + E_s/N)$  a partir de fig. 4.2. Estes valores dão uma boa descrição experimental dos valores da função trabalho encontrados para um grande conjunto de nanotubos de carbono cujos raios variam de 5 a 15Å[53]

Finalmente, apresentamos nossas principais conclusões desta seção,

- Mostramos analiticamente que no tratamento de um sistema com  $N$  férmions interagindo, via uma interação de contato, sobre uma superfície cilíndrica e com o método de Hartree-Fock, a energia do estado fundamental é totalmente dependente da densidade superficial  $\sigma$ , Eq. (4.65),

$$E[\sigma] = T[\sigma] + U[\sigma], \quad (4.65)$$

em uma estreita analogia com o formalismo DFT.

- Identificamos separadamente as contribuições das interações  $V_b$ ,  $V_s$ , e cinéticas  $T_b$ ,  $T_s$  para obtenção do potencial químico. Em particular, vimos que  $V_b$  e  $V_s$  são os mesmos, enquanto as energias cinéticas  $T_b$  e  $T_s$  são diferentes. À medida que o raio dos cilindros aumenta e no limite ( $R \rightarrow \infty$ ),  $T_b = T_s = T_F/2$ . Neste mesmo limite planar,  $E_b$  e  $E_s$  são exatamente a metade do potencial químico Eq. (4.58).

- Analiticamente, a diferença entre as energias por partícula de superfície  $E_s$  e de *bulk*  $E_b$  determinada por  $p(x)$ , Eq. (4.44), mostrou-se uma pura correção de tamanho finito.
- Numa aproximação de Hartree-Fock, uma relação entre o potencial químico e a energia de *bulk* foi analiticamente encontrada para  $N$  férmions com interação de contato sobre uma superfície cilíndrica, Eq. (4.61). O caso no qual os férmions estão sobre uma superfície plana é um caso particular do anterior, eq. (4.66),

$$N\mu = 2 ( \langle T \rangle + \langle V \rangle ), \quad (4.66)$$

que é uma relação fechada relacionando o potencial químico com os valores médios da energia cinética e do potencial para um sistema com  $N$  férmions em duas dimensões.

# Capítulo 5

## Abordagem Relativística via Campo Médio

Apresentamos no capítulo anterior uma proposta para tratar férmions sobre uma superfície cilíndrica bidimensional baseada no formalismo de teoria de campos numa perspectiva não relativística. Naquele modelo, a relação de dispersão  $E(k)$  apresentou uma dependência quadrática com relação ao momentum  $k$ . A interação efetiva entre os férmions foi suposta ser de contato, interação delta de Dirac. Havia apenas dois parâmetros livres, a energia cinética de Fermi,  $E_F$  e a constante de acoplamento  $\lambda$ . O primeiro,  $E_F$ , foi eliminado de forma a reproduzir uma distribuição experimental de resultados para cerca de 90 nanotubos [41]. O segundo,  $\lambda$ , foi escolhido para reproduzir, experimentalmente, a função trabalho do grafeno  $WFG=4.8$  eV [40]. No modelo anterior, apresentado para nanotubos de carbono com raio  $R$ , o grafeno torna-se um caso particular quando se faz  $R \rightarrow \infty$ .

Neste capítulo, fazemos uma extensão do modelo anterior para o caso relativístico. A inspiração dessa nova abordagem, está centrada principalmente na estrutura de bandas do grafeno, que apresenta uma relação de dispersão linear para  $E(k)$ . Quando se fala em abordagem relativística, poder-se-ia pensar que a velocidade dos elétrons na superfície do grafeno, aproximadamente a mesma na superfície dos nanotubos de carbono, estaria neste limite. Na verdade, a necessidade de uma abordagem relativística, está muito mais inspirada no entendimento das estruturas de bandas e abertura de *gaps*, onde este último é um problema ainda

em aberto e de grande interesse. Trata-se também de se obter um modelo que seja capaz de gerar massa (*gap*) dinamicamente, que tem sido observada tanto para nanotubos de paredes simples, como para nanofitas de grafeno [57].

No nosso modelo, vamos considerar interações de contato atrativas (índice *s*) e repulsivas (índice *v*). Note que para o caso não relativístico tínhamos apenas interações atrativas. Nossa tentativa em incluir um termo repulsivo deveu-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. Mais do que isso, o nosso tratamento de campo médio não possibilita o tratamento de impurezas e torna o modelo limitado nesta área.

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

$$\mathcal{L} = \bar{\psi}(i\partial - m)\Psi + G_s(\bar{\psi}\psi)^2 + G_v(\bar{\psi}\gamma^\mu\psi)^2, \quad (5.1)$$

onde, como explicado anteriormente, o primeiro termo trata da teoria de partícula livre, o segundo termo uma interação efetiva escalar e o terceiro termo uma interação vetorial. Usaremos a equação de Euler-Lagrange no formalismo de campos, para obter as equações de movimento. Além disso, faremos uso do tensor energia-momentum para obtermos as expressões de campo médio para a pressão,  $T^{ii}$ , ( $i=1,2,3$ ) e para a densidade de energia  $T^{00}$  [58]. De forma geral, o tensor energia-momentum pode ser expresso como [58],

$$T^{\mu\nu} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \partial_\nu} \partial^\mu \Psi - g^{\mu\nu} \mathcal{L}. \quad (5.2)$$

O problema será resolvido em (2+1) dimensões, esquematicamente com férmions distribuídos na superfície do cilindro, veja figura a seguir. Usaremos as mesmas definições para as matrizes de Dirac em (3.29). Usando a equação de Euler-Lagrange, obtemos a equação de movimento

$$\begin{aligned} & [(i\partial - m)]_\alpha + 2G_s \langle \bar{\Psi} \Psi \rangle \Psi_\alpha - 2G_s \langle \bar{\Psi}_\beta \Psi_\alpha \rangle \Psi_\beta \\ & + 2G_v \langle \bar{\Psi} \gamma^\mu \Psi \rangle (\gamma_\mu \Psi)_\alpha - 2G_v \gamma_{\alpha\beta}^\mu \langle \bar{\Psi}_{\alpha'} \Psi_\beta \rangle \gamma_{\mu,\alpha\beta'} \psi_{\beta'} = 0. \end{aligned} \quad (5.3)$$

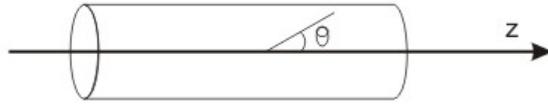


Figura 5.1: Abordagem em coordenadas cilíndricas

Para simplificar, definiremos toda interação no termo

$$\Sigma = -2G_s \langle \bar{\Psi} \Psi \rangle + 2G_s \text{Tr} \langle \bar{\Psi} \Psi \rangle - 2G_v \gamma^\mu \langle \bar{\Psi} \Psi \rangle \gamma_\mu + 2G_v \text{Tr} (\gamma^\mu \langle \bar{\Psi} \Psi \rangle) \gamma_\mu, \quad (5.4)$$

que escrito em termos das matrizes de Pauli (3.29) se torna

$$\Sigma = I \Sigma_s + \gamma^\mu \Sigma_v^\mu, \quad (5.5)$$

em que o primeiro termo contempla a interação escalar e o segundo termo a interação vetorial.

Reescrevendo a equação de movimento com as definições, teremos

$$[i \not{\partial} - m - \Sigma] \Psi = 0, \quad (5.6)$$

que é a equação de Dirac com uma interação  $\Sigma$ . Aplicaremos uma transformada de Fourier em (5.6) do tipo

$$\Psi = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k e^{i k_\mu x^\mu} \psi_k \quad (5.7)$$

para reescrevermos (5.6) no espaço dos momentos

$$[i \not{k}^\mu - m - \Sigma] \Psi = 0, \quad (5.8)$$

onde  $\not{k} = \gamma^\mu k_\mu$  é o quadrimomentum. Note que por uma questão de notação e redução dos graus de liberdade do problema podemos escrever  $k^\mu = k_\mu$ . Determinaremos  $\Sigma$  de maneira autoconsistente usando o condensado definido por

$$\langle \bar{\Psi} | \Psi \rangle = i \text{Tr} [D_F], \quad (5.9)$$

onde  $D_F$  é o propagador de Dirac, dado por

$$\begin{aligned}
 D_F &= \frac{i}{[\not{k}^\mu - m - \Sigma]} \\
 &= \frac{i}{[\not{k}^\mu - m - \Sigma_s - \not{\Sigma}_v^\mu]} \\
 &= \frac{i}{[(\not{k}^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) - (m + \Sigma_s)]} \\
 &= \frac{i [(\not{k}^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]}{[(\not{k}^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) - (m + \Sigma_s)] [(\not{k}^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]} \\
 &= \frac{i [(\not{k}^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]}{[(\not{k}^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu)^2 - (m + \Sigma_s)^2]} \\
 &= \frac{i [(\not{k}^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]}{[(k^0 - \Sigma_v^0)^2 - (\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2]}, \tag{5.10}
 \end{aligned}$$

com  $\not{\Sigma}_v^\mu = \gamma^\mu \Sigma_v^\mu$ ,  $\Sigma^\mu = \Sigma_\mu$  e  $(\not{k}^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu)^2 = (k^0 - \Sigma_v^0)^2 - (\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2$ . Podemos reescrever o propagador (5.9) no espaço contínuo substituindo o traço pela integral

$$\begin{aligned}
 \langle \bar{\Psi} \Psi \rangle &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int dk^\theta dk^z dk^0 D_F \\
 &= \frac{i}{(2\pi)^3} \int \frac{dk^\theta dk^z dk^0 [(\not{k}^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]}{[(k^0 - \Sigma_v^0)^2 - (\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2]} \\
 &= \frac{i}{(2\pi)^3} \left( \frac{2\pi}{S} \right) \sum_n \int \frac{dk^z dk^0 [(\not{k}^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]}{[(k^0 - \Sigma_v^0)^2 - (\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2]} \\
 &= \frac{i}{(2\pi)^2} \left( \frac{L}{A} \right) \sum_n \int \frac{dk^z dk^0 [(\not{k}^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]}{[(k^0 - \Sigma_v^0)^2 - (\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2]}, \tag{5.11}
 \end{aligned}$$

onde em  $k_\theta$  fizemos uma discretização devido à condição de periodicidade em  $\theta$ . Portanto fizemos a substituição ( $\int k_\theta \rightarrow \frac{2\pi}{S} \sum_n$ ), sendo  $S = 2\pi r$  o perímetro (arco) do cilindro. Resolveremos a integral em  $k^0$  usando o teorema de resíduos. Os pólos em  $k^0$  serão obtidos de

$$\begin{aligned}
 0 &= [(k^0 - \Sigma_v^0)^2 - (\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2] \\
 (k^0 - \Sigma_v^0)^2 &= (\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2 \\
 (k^0 - \Sigma_v^0) &= \pm \sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2} \\
 k^0 &= \Sigma_v^0 \pm \sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2} \\
 k^0 &= \Sigma_v^0 \pm a \text{ com } a^2 = (\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2. \tag{5.12}
 \end{aligned}$$

A integral será feita sob o contorno do pólo  $k^0 = \Sigma_v^0 - a$ ,

$$\begin{aligned}
 I_0 &= \int \frac{dk^0 [(k^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]}{[(k^0 - \Sigma_v^0)^2 - (\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2]} \\
 &= 2\pi i \operatorname{Res}(k^0, a) \\
 &= 2\pi i \frac{[(k^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]}{-2\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0 = a - \Sigma_v^0} \\
 &= -\pi i \frac{[(k^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0 = a - \Sigma_v^0}, \tag{5.13}
 \end{aligned}$$

portanto, a integral (5.11) torna-se

$$\langle \bar{\Psi} \Psi \rangle = \frac{-i^2}{4\pi} \left( \frac{L}{A} \right) \sum_n \int dk^z \frac{[(k^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0 = a - \Sigma_v^0}, \tag{5.14}$$

que é a nossa última expressão do condensado onde usando (5.14) em (5.5), calcularemos de maneira autoconsistente (5.5),

$$\begin{aligned}
 \Sigma &= -\frac{2G_s}{4\pi} \left( \frac{L}{A} \right) \sum_n \int dk^z \frac{[(k^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0 = a - \Sigma_v^0} \\
 &+ \frac{2G_s}{4\pi} \left( \frac{L}{A} \right) \sum_n \int dk^z \frac{\operatorname{Tr} [(k^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)]}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0 = a - \Sigma_v^0} \\
 &- \frac{2G_v}{4\pi} \left( \frac{L}{A} \right) \sum_n \int dk^z \frac{\gamma^\mu [(k^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)] \gamma_\mu}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0 = a - \Sigma_v^0} \\
 &+ \frac{2G_v}{4\pi} \left( \frac{L}{A} \right) \sum_n \int dk^z \frac{\operatorname{Tr} \{ \gamma^\mu [(k^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)] \} \gamma_\mu}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0 = a - \Sigma_v^0}. \tag{5.15}
 \end{aligned}$$

Continuando, iremos separar todos os termos, calcular os traços das matrizes e agrupar por semelhança de dimensão das matrizes em  $I$  e  $\gamma^\mu$ . Note que usaremos as operações

$$\begin{aligned}
 \operatorname{Tr} [(k^\mu - \not{\Sigma}_v^\mu) + (m + \Sigma_s)] &= \operatorname{Tr} [\gamma_\mu (k^\mu - \Sigma_v^\mu) + \mathbf{I}(m + \Sigma_s)] \\
 &= (\operatorname{Tr} \gamma_\mu) (k^\mu - \Sigma_v^\mu) + (\operatorname{Tr} \mathbf{I}) (m + \Sigma_s) \\
 &= 0(k^\mu - \Sigma_v^\mu) + 2(m + \Sigma_s) \\
 &= 2(m + \Sigma_s). \tag{5.16}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \gamma^\mu [(k^\mu - \Sigma_v^\mu) + (m + \Sigma_s)] \gamma_\mu &= \gamma^\mu [\gamma_\mu (k^\mu - \Sigma_v^\mu) + \mathbf{I}(m + \Sigma_s)] \gamma_\mu \\
 &= (\gamma^\mu \gamma_\mu) (k^\mu - \Sigma_v^\mu) + (\gamma^\mu \gamma_\mu) (m + \Sigma_s) \\
 &= 3(k^\mu - \Sigma_v^\mu) + 3(m + \Sigma_s).
 \end{aligned} \tag{5.17}$$

$$\begin{aligned}
 Tr \{ \gamma^\mu [(k^\mu - \Sigma_v^\mu) + (m + \Sigma_s)] \} \gamma_\mu &= Tr [3(k^\mu - \Sigma_v^\mu) + \gamma^\mu (m + \Sigma_s)] \gamma_\mu \\
 &= [3Tr(\mathbf{I})(k^\mu - \Sigma_v^\mu) + Tr(\gamma^\mu)(m + \Sigma_s)] \gamma_\mu \\
 &= 6(k^\mu - \Sigma_v^\mu) + 0.
 \end{aligned} \tag{5.18}$$

Assim, temos

$$\begin{aligned}
 \Sigma &= -\frac{2G_s}{4\pi} \left(\frac{L}{A}\right) \sum_n \int dk^z \frac{(k^\mu - \Sigma_v^\mu) \gamma_\mu}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0} \\
 &- \frac{2G_s}{4\pi} \left(\frac{L}{A}\right) (m + \Sigma_s) \sum_n \int dk^z \frac{1}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0} \\
 &+ \frac{4G_s}{4\pi} \left(\frac{L}{A}\right) (m + \Sigma_s) \sum_n \int dk^z \frac{1}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0} \\
 &- \frac{6G_v}{4\pi} \left(\frac{L}{A}\right) \sum_n \int dk^z \frac{(k^\mu - \Sigma_v^\mu) \gamma_\mu}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0} \\
 &- \frac{6G_v}{4\pi} \left(\frac{L}{A}\right) (m + \Sigma_s) \sum_n \int dk^z \frac{1}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0} \\
 &+ \frac{12G_v}{4\pi} \left(\frac{L}{A}\right) \sum_n \int dk^z \frac{(k^\mu - \Sigma_v^\mu) \gamma_\mu}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0}
 \end{aligned} \tag{5.19}$$

$$\begin{aligned}
 \Sigma &= (-2G_s + 4G_s - 6G_v) \frac{1}{4\pi} \left( \frac{L}{A} \right) (m + \Sigma_s) \sum_n \int dk^z \frac{1}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0} \\
 &+ (-2G_s - 6G_v + 12G_v) \frac{1}{4\pi} \left( \frac{L}{A} \right) \sum_n \int dk^z \frac{(k^\mu - \Sigma_v^\mu) \gamma_\mu}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0} \quad (5.20)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Sigma &= (G_s - 3G_v) \frac{2}{4\pi} \left( \frac{L}{A} \right) (m + \Sigma_s) \sum_n \int dk^z \frac{1}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0} \\
 &+ (3G_v - G_s) \frac{2}{4\pi} \left( \frac{L}{A} \right) \sum_n \int dk^z \frac{(k^\mu - \Sigma_v^\mu) \gamma_\mu}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0} . \quad (5.21)
 \end{aligned}$$

Separaremos a (5.21) em parte escalar (índice s) e parte vetorial (índice v)

$$\Sigma_s = (G_s - 3G_v) \frac{2}{4\pi} \left( \frac{L}{A} \right) (m + \Sigma_s) \sum_n \int dk^z \frac{1}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0} \quad (5.22)$$

$$\Sigma_v^\mu = (3G_v - G_s) \frac{2}{4\pi} \left( \frac{L}{A} \right) \sum_n \int dk^z \frac{(k^\mu - \Sigma_v^\mu)}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0} . \quad (5.23)$$

Nesta etapa, podemos ver que as constantes de interação  $G_s$  e  $G_v$  se acoplam em uma só constante. Para simplificar a notação, redefiniremos as constantes de interação da forma:  $G = (G_s - 3G_v)$ . Reescrevendo (5.22) e (5.23), temos

$$\Sigma_s = \frac{GL}{2\pi A} (m + \Sigma_s) \sum_n \int dk^z \frac{1}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} . \quad (5.24)$$

$$\Sigma_v^\mu = \frac{-GL}{2\pi A} \sum_n \int dk^z \frac{(k^\mu - \Sigma_v^\mu)}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0=a-\Sigma_v^0} . \quad (5.25)$$

Separando as componentes de (5.25), resolveremos as integrais em  $k_z$ , considerando uma aproximação para uma teoria finita, mediante o uso de um *cut-off*. O *cut-off* nos momentos é dado por

$$\Lambda^2 - k_z^2 - a^2 \geq 0, \quad (5.26)$$

que foi obtido na equação

$$\Theta \left( \Lambda - \sqrt{k_z^2 + (k_\theta - \Sigma_v^\theta)^2 + (m + \sigma_s)^2} \right) \equiv \Theta \left( \Lambda - \sqrt{k_z^2 + a^2} \right), \quad (5.27)$$

portanto, teremos  $\Lambda \pm \sqrt{k_z^2 + a^2}$ . Para o vínculo que descreve um metal, temos no *cut-off* que  $\Sigma_v^s = 0$ ,  $\Sigma_v^\theta$  e  $m = 0$  e para vínculo da geometria do nanotubo de parede simples, o valor de  $R$  (raio) passa a ser quantizado pelos números quirais  $(m_c, n_c)$ . **Note que fizemos  $k^i = k_i$  para simplificar a notação.** Um nanotubo de carbono será sempre metal para o caso de  $m_c = n_c$ . Em nosso trabalho, manteremos  $m$  ligeiramente diferente de zero para assim podermos estudar as propriedades próximas do valor crítico de  $m = 0$ . Adiante usaremos integrais em  $k_z$  do tipo

$$\int dx \frac{1}{\sqrt{x^2 + a^2}} = \ln |x + \sqrt{x^2 + a^2}| \quad (5.28)$$

$$\int dx \frac{x^2}{\sqrt{x^2 + a^2}} = \frac{1}{2} \left( x\sqrt{x^2 + a^2} \right) - \frac{1}{2} a^2 \ln \left[ x + \sqrt{x^2 + a^2} \right]. \quad (5.29)$$

Calculando  $\Sigma_s$

$$\begin{aligned} \Sigma_s &= \frac{GL}{2\pi A} (m + \Sigma_s) \sum_n \int dk^z \frac{1}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \\ &= \frac{GL}{2\pi A} (m + \Sigma_s) \sum_n \int_{-\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}}^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} \frac{dk^z}{\sqrt{k_\theta^2 + k_z^2 + \Sigma_s^2}} \\ &= \frac{GL}{2\pi A} (m + \Sigma_s) \sum_n 2 \int_0^{\sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} \frac{dk^z}{\sqrt{k_\theta^2 + k_z^2 + \Sigma_s^2}} \\ &= \frac{GL}{\pi A} (m + \Sigma_s) \sum_n \left[ \ln \left( \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} + \sqrt{\Lambda^2 + \Sigma_s^2} \right) - \ln \left( \sqrt{\Lambda^2 + \Sigma_s^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.30)$$

Note que  $(\vec{k}^i - \vec{\Sigma}_v^i)^2 = (k^\theta - \Sigma_v^\theta)^2 + (k^z - \Sigma_v^z)^2 = k_\theta^2 + k_z^2$  e que  $k^\mu = k_\mu$ .

Calculando  $\Sigma_0$

$$\begin{aligned}
 \Sigma_v^0 &= \frac{-GL}{2\pi A} \sum_n \int dk^z \frac{(k^0 - \Sigma_v^\mu)}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \Big|_{k^0 = a - \Sigma_v^0} \\
 &= \frac{-GL}{2\pi A} \sum_n \int dk^z \frac{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} \\
 &= \frac{-GL}{2\pi A} \sum_n \int dk^z \\
 &= \frac{-GL}{2\pi A} \sum_n 2 \int_0^{k_z} dk^z \\
 &= \frac{-GL}{\pi A} \sum_n \int_0^{k_z = \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}} dk^z \\
 &= \frac{GL}{\pi A} \sum_n \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}
 \end{aligned} \tag{5.31}$$

Calculando  $\Sigma_\theta$

$$\begin{aligned}
 \Sigma_v^\theta &= \frac{-GL}{2\pi A} \sum_n \int dk^z \frac{1}{\sqrt{(\vec{k}^i - \Sigma_v^i)^2 - (m + \Sigma_s)^2}} k_\theta \\
 &= \frac{-GL}{2\pi A} \sum_n \left[ \ln \left( \sqrt{1 - \frac{k_\theta^2}{\Lambda^2}} + 1 \right) \right] k_\theta \\
 &= 0,
 \end{aligned} \tag{5.32}$$

uma vez que  $k_\theta = \frac{n}{r}$  e temos uma soma de  $(-\infty)$  a  $(+\infty)$  em um termo linear  $k_\theta$ .

As equações que contemplam toda física de interação do problema são:

$$\Sigma_s = \frac{GL}{\pi A} (m + \Sigma_s) \sum_n \left[ \ln \left( \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} + \sqrt{\Lambda^2 + \Sigma_s^2} \right) - \ln \left( \sqrt{\Lambda^2 + \Sigma_s^2} \right) \right] \tag{5.33}$$

e

$$\Sigma_0 = \frac{GL}{\pi A} \sum_n \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}. \tag{5.34}$$

## 5.1 Equação de Gap e o cálculo de $G$ crítico

Reescreveremos a equação de  $gap$  da forma

$$1 = \frac{GL}{\pi A} \sum_n \left[ \ln \left( \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} + \sqrt{\Lambda^2 + \Sigma_s^2} \right) - \ln \left( \sqrt{\Lambda^2 + \Sigma_s^2} \right) \right], \quad (5.35)$$

para o caso do metal, partindo da suposição que exista um  $G$  crítico para o caso de  $\Sigma_s = 0$ , porém admitiremos que este  $G_{cri}$  também admita soluções  $\Sigma \neq 0$ . Assim, supondo que  $\Sigma_s$  seja infinitamente próximo de zero mas ainda finito e no limite de  $m = 0$ , a equação de  $gap$  pode ser reescrita como

$$\frac{G}{\pi^2 R} \sum_{-n_{max}}^{n_{max}} \ln \left( \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right) = 1, \quad (5.36)$$

onde usamos  $A = 2\pi RL$ . Tomando o limite do 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. 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

$$\frac{2 \wedge G_{cri}}{\pi^2} \int_0^1 dy \ln \left( \sqrt{\frac{1}{y^2} - 1} + \frac{1}{y} \right) = 1 \quad (5.37)$$

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

$$G_{cri} = \frac{\pi}{\wedge} \quad (5.38)$$

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  $\Sigma_s$ , já que para o metal,  $m = 0$  e  $\Sigma_\theta = 0$ , Eq.(5.32).

## 5.2 Análise termodinâmica do problema

Até agora não temos ainda qualquer análise termodinâmica do modelo. 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 [37]. Partindo da Eq. (??), calcularemos as componentes do tensor  $T^{\nu\mu}$ .

### Cálculo de $T^{00}$

$$T^{00} = i\langle \vec{\Psi} \gamma^0 \dot{\Psi} \rangle - \langle \vec{\Psi} (i\cancel{\partial} - m) \Psi \rangle - G_s \langle \vec{\Psi} \Psi \rangle^2 - G_s \langle \vec{\Psi}_\alpha \Psi_\beta \rangle \langle \vec{\Psi}_\beta \Psi_\alpha \rangle + \\ + G_v \langle \vec{\Psi} \gamma \Psi \rangle^2 - G_v t_r \left[ \gamma^\mu \langle \Psi \vec{\Psi} \rangle \gamma_\mu \langle \Psi \vec{\Psi} \rangle \right] \quad (5.39)$$

$$T^{00} = \langle \vec{\Psi} (-i\partial^i \partial^i - m) \Psi \rangle - \langle \vec{\Psi} (i\cancel{\partial} - m) \Psi \rangle - G_s \langle \vec{\Psi} \Psi \rangle^2 - G_s \langle \vec{\Psi}_\alpha \Psi_\beta \rangle \langle \vec{\Psi}_\beta \Psi_\alpha \rangle + \\ + G_v \langle \vec{\Psi} \gamma \Psi \rangle^2 - G_v t_r \left[ \gamma^\mu \langle \Psi \vec{\Psi} \rangle \gamma_\mu \langle \Psi \vec{\Psi} \rangle \right] \quad (5.40)$$

$$= -i\langle \vec{\Psi} \gamma^0 \dot{\Psi} \rangle - \langle \vec{\Psi} (i\cancel{\partial} - m) \Psi \rangle - G_s \langle \vec{\Psi} \Psi \rangle^2 - G_s \langle \vec{\Psi}_\alpha \Psi_\beta \rangle \langle \vec{\Psi}_\beta \Psi_\alpha \rangle + \\ + G_v \langle \vec{\Psi} \gamma \Psi \rangle^2 - G_v t_r \left[ \gamma^\mu \langle \Psi \vec{\Psi} \rangle \gamma_\mu \langle \Psi \vec{\Psi} \rangle \right] \quad (5.41)$$

$$= -i\langle \vec{\Psi} \gamma^0 \dot{\Psi} \rangle + \langle \vec{\Psi} \Sigma \Psi \rangle \\ = -i\langle \vec{\Psi} \gamma^0 \dot{\Psi} \rangle - \left\{ G_s \left( t_r \tilde{\Sigma} \right)^2 - G_s t_r \tilde{\Sigma}^2 + G_v \left( t_r \gamma^\mu \tilde{\Sigma} \right)^2 - G_v t_r \gamma^\mu \tilde{\Sigma} \gamma_\mu \tilde{\Sigma} \right\} \quad (5.42)$$

onde a equação de movimento,

$$(i\cancel{\partial} - m - \Sigma) \Psi = 0, \quad (5.43)$$

$$-i\langle \vec{\Psi} \gamma^0 \dot{\Psi} \rangle = i t_r \left( \langle \dot{\Psi} \vec{\Psi} \rangle \gamma^0 \right) = -\frac{2L}{A\pi} \sum_n \int \frac{dk^z \left( \Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 + a^2} \right) \Theta}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} \\ i\langle \vec{\Psi} \gamma^0 \dot{\Psi} \rangle - \langle \vec{\Psi} (i\cancel{\partial} - m) \Psi \rangle = \langle \vec{\Psi} (-i\partial^i \partial^i - m) \Psi \rangle = \langle \Psi^+ (-i\alpha^i \partial^i \beta m) \rangle. \quad (5.44)$$

Usando a métrica cilíndrica,  $i\cancel{\partial} = i\gamma^0 \partial^0 - i\gamma^i \partial^i$ , onde a parte espacial é:  $(\frac{1}{R} \partial_\theta ; \partial_z)$

$$T^{00} = -\frac{2L}{A\pi} \sum_n \int \frac{dk^z \left( \Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 + a^2} \right)^2 \Theta}{\sqrt{k_z^2 + a^2}}$$

$$- \left\{ G_s \left( t_r \tilde{\Sigma} \right)^2 - G_s t_r \tilde{\Sigma}^2 + G_v \left( t_r \gamma^\mu \tilde{\Sigma} \right)^2 - G_v t_r \gamma^\mu \tilde{\Sigma} \gamma_\mu \tilde{\Sigma} \right\}, \quad (5.45)$$

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

$$\Sigma = -4G_s \tilde{\Sigma}_s + 2G_s \tilde{\Sigma}_s + 2G_s \tilde{\Sigma}_v - 4G_v \tilde{\Sigma}_v + 6G_v \tilde{\Sigma}_s + 2G_v \gamma^\mu \tilde{\Sigma}_v \gamma_\mu \quad (5.46)$$

$$\begin{cases} \Sigma_s = -2G_s \tilde{\Sigma}_s + 6G_v \tilde{\Sigma}_s = -2(G_s - 3G_v) \tilde{\Sigma}_s \\ \Sigma_v^0 = 2G_s \tilde{\Sigma}_v^0 - 4G_v \tilde{\Sigma}_v^0 - 2G_v \tilde{\Sigma}_v^0 = 2(G_s - 3G_v) \tilde{\Sigma}_v^0 \\ \Sigma_v^\theta = 2(G_s - 3G_v) \tilde{\Sigma}_v^\theta \end{cases} \quad (5.47)$$

$$\tilde{\Sigma} = -\frac{\Sigma_s}{2(G_s - 3G_v)} + \frac{\Sigma_v^\theta}{2(G_s - 3G_v)} = \frac{1}{2(G_s - 3G_v)} [-\Sigma_s + \Sigma_v^\theta] \quad (5.48)$$

Ainda, desde que

$$\gamma^\mu \gamma_\mu = 3 \quad ; \quad t_r (\gamma^0 \gamma_0) = 1,$$

$$t_r \gamma^\mu \left( \tilde{\Sigma}_s + \tilde{\Sigma}_v \right) \gamma_\mu \left( \tilde{\Sigma}_s + \tilde{\Sigma}_v \right) = 3\tilde{\Sigma}_s^2 + t_r \gamma^\mu \tilde{\Sigma}_v \gamma_\mu \tilde{\Sigma}_v = 3\tilde{\Sigma}_s^2 - 2(\Sigma_v^2 - \Sigma_\theta^2). \quad (5.49)$$

Podemos escrever  $T^{00}$  de forma compacta,

$$\begin{aligned} T^{00} &= -\frac{L}{2\pi} \sum_n \int \frac{dk^z \left( \Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 + a^2} \right)^2 \Theta}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} \\ &+ \left\{ \frac{-G_s \Sigma_s^2}{(G_s - 3G_v)^2} + \frac{G_s (\Sigma_s^2 + \Sigma_0^2 - \Sigma_\theta^2)}{2(G_s - 3G_v)^2} - \right. \\ &- \left. G_v \frac{(\Sigma_0^2 - \Sigma_\theta^2)}{(G_s - 3G_v)^2} - \frac{G_v (6\Sigma_s^2 - 2\Sigma_\theta^2 + 2\Sigma_0^2)}{4(G_s - 3G_v)^2} \right\} g^{00} \\ &= -\frac{L}{2\pi} \sum_n \int \frac{dk^z \left( \Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 + a^2} \right)^2 \Theta}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} + \frac{1}{2G} (\Sigma_s^2 + \Sigma_0^2 - \Sigma_\theta^2) g^{00} \end{aligned} \quad (5.50)$$

Por analogia, reescreveremos a forma geral das componentes tensoriais

$$T^{ij} = i \langle \vec{\Psi} \gamma^i \partial^j \Psi \rangle + g^{ij} \mathcal{L} \quad (5.51)$$

$$T^{ij} = \frac{-2L}{\pi} \sum_n \int \frac{dk^z \Theta (k^i - \Sigma_v^i) k^j}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} + g^{ij} \mathcal{L} \quad (5.52)$$

Note que para o caso de  $T^{00}$  que havíamos obtido, a integral é

$$-\frac{2L}{\pi} \sum_n \int \frac{dk^z \Theta(k^0 - \Sigma_v^0) k^0}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} \Big|_{k^0 = \Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 + a^2}} \quad (5.53)$$

$$\partial^j \Psi = ik^j \Psi \quad (5.54)$$

usado antes.

De modo geral:

$$T^{\mu\nu} = -\frac{2L}{A\pi} \sum_n \int \frac{dk^z \Theta(k^\mu - \Sigma_v^\mu) k^\nu}{\sqrt{k_z^2 + a^2}} \Big|_{k^0 = \Sigma_v^0 - \sqrt{k_z^2 + a^2}} + g^{\mu\nu} \left[ \frac{1}{2G} (\Sigma_s^2 + \Sigma_0^2 - \Sigma_\theta^2) \right]. \quad (5.55)$$

As definições de tensores serão no próximo capítulo associadas à densidade de energia e pressão para definir a termodinâmica do modelo.

## 5.3 Parametrização do modelo

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 no capítulo anterior. Consideraremos agora a abordagem relativística desenvolvida no capítulo 3 que parte de uma Lagrangiana com interações de contato cujos acoplamentos propostos (escalar e vetorial) permitem que as equações de movimento (obtidas pela equação de *Euler-Lagrange*) gerem equações tipo Dirac Eq. (5.6) 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 (SWCNTs). 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  $\theta$  dá-se sem que tenhamos que selecionar os

números quânticos para cada tipo de nanotubo de acordo com sua quiralidade. No entanto, os números quirais  $(n, m)$  definem o raio do nanotubo, de acordo com a relação,

$$R = \sqrt{3}a_0 \left[ \frac{\sqrt{m^2 + nm + n^2}}{2\pi} + \pi \frac{4(n^2 + nm + m^2)^3 - 9n^2m^2(n + m)^2}{64(n^2 + nm + m^2)^{7/2}} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^3}\right) \right] \quad (5.56)$$

com  $a_0 = 1,42 \text{ \AA}$  sendo a distância interatômica da ligação  $C - C$  no grafeno. O segundo termo da Eq. (5.56) é devido a efeitos de curvatura para pequenos raios [59]. Portanto, no nosso modelo usaremos a Eq. (5.56) para calcular  $R$  em função dos números quirais  $m$  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 *poltrona* ( $n = m$ ).

Como apontado por Baughman [60] os nanotubos de paredes simples (SWCNTs), consistem de uma única folha de grafite devidamente enrolada (ver Figura 2.8) 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*  $\Lambda$  que torne suas expressões finitas com aproximação para o caso do metal (*gap* nulo). Na verdade,  $\Lambda$  guarda uma certa relação com o momento de Fermi  $k_F$  do caso não relativístico anteriormente apresentado. Nesta escolha de  $\Lambda$  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. As equações principais para análise do problema são

$$\Sigma_s = \frac{GL}{\pi A} (m + \Sigma_s) \sum_n \ln \left( \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right) \quad (5.57)$$

e

$$\Sigma_0 = \frac{GL}{\pi A} \sum_n \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2}, \quad (5.58)$$

onde

$$a^2 = k_\theta^2 + (m + \Sigma_s)^2. \quad (5.59)$$

As soluções não triviais da Eq. (5.57) com  $m = 0$ , isto é,  $\Sigma_s \neq 0$  indicam a possibilidade do sistema abrir “gap”. Trata-se aqui de geração dinâmica de massa. A Eq. (5.58) está associada ao número de partículas, como veremos posteriormente. Neste particular,  $\Sigma_v^0$  guarda uma semelhança direta com o somatório que define o número de partículas no caso não relativístico onde aqui,  $\Lambda$  faz o papel de  $k_F$ . Apesar desta grande semelhança, veremos que tanto  $\Lambda$  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.

**Calculando  $T^{00}$**

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

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

$$\int dx \sqrt{x^2 + a^2} = \frac{1}{2} \left( x\sqrt{x^2 + a^2} \right) + \frac{1}{2} a^2 \ln \left( x + \sqrt{x^2 + a^2} \right). \quad (5.60)$$

Substituindo a integral (5.60) e aplicando os limites de integração, podemos escrever  $T^{00}$  como

$$T^{00} = \frac{2L}{\pi A} \sum_n \left[ \left( 2\Sigma_v^0 \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} \right) - \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2 + a^2} \right. \quad (5.61)$$

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

Calculando  $T^{zz}$

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

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

$$\int dx \frac{x^2}{\sqrt{x^2 + a^2}} = \frac{1}{2} \left( x\sqrt{x^2 + a^2} \right) - \frac{1}{2} a^2 \ln \left( x + \sqrt{x^2 + a^2} \right). \quad (5.62)$$

Usando a integral (5.62) e aplicando os limites de integração de  $T^{zz}$ , esse pode ser escrito na forma

$$T^{zz} = \frac{-2L}{A\pi} \sum_n \left[ \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2 + a^2} - a^2 \ln \left( \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right) \right] + g^{zz} \left( \frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 + \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right). \quad (5.63)$$

Calculando  $T^{\theta\theta}$

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

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

$$\int \frac{dx}{\sqrt{x^2 + a^2}} = \ln(2x + 2\sqrt{x^2 + a^2}). \quad (5.64)$$

Substituindo a integral (5.64) e aplicando os limites de integração de  $T^{\theta\theta}$ , poderemos reescrevê-lo como

$$T^{\theta\theta} = \frac{-4L}{A\pi} k_\theta^2 \sum_n \ln \left( \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k_\theta^2}{a^2} + 1} \right) + g^{\theta\theta} \left( \frac{1}{2G} (\Sigma_0^2 + \Sigma_s^2 - \Sigma_\theta^2) \right). \quad (5.65)$$

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

$$U = ST - PV + \mu N. \quad (5.66)$$

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  $A$ , que após a consideração anterior,

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

ou

$$\mu = \frac{\varepsilon + P}{\sigma} \quad (5.67)$$

com

$$\frac{N}{A} = \sigma \quad (5.68)$$

e

$$\frac{U}{A} = \varepsilon. \quad (5.69)$$

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

$$\varepsilon = T^{00} \quad (5.70)$$

e

$$P = T^{ii}. \quad (5.71)$$

Portanto,

$$\mu = \frac{T^{00} + T^{ii}}{\sigma}. \quad (5.72)$$

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  $\mu$  da forma

$$\mu = \frac{T^{00} + T^{zz}}{\sigma} \quad (5.73)$$

que nos fornece depois de usar as equações (5.61) e (5.63)

$$\mu = \frac{4L}{\sigma\pi A} \sum_n \left[ \left( \Sigma_v^0 - \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2 + a^2} \right) \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} \right]. \quad (5.74)$$

O número de partículas é dado por

$$\begin{aligned} N &= \frac{4L}{\pi} \sum_n \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} \\ &= \frac{4L}{\pi} \left( \Lambda \sum_n \sqrt{1 - \frac{k_\theta^2}{\Lambda^2}} \right) \\ &= \frac{4L}{\pi} R \Lambda^2 \left( \frac{1}{\Lambda R} \sum_n \sqrt{1 - \frac{k_\theta^2}{\Lambda^2}} \right) \\ &= \frac{4RL\Lambda^2}{\pi} f(x), \end{aligned} \quad (5.75)$$

em que definimos  $f(x) = \frac{1}{x} \sum_n \sqrt{1 - \frac{n^2}{x^2}}$  com a substituição  $x = \Lambda R$ . Veja que  $f(x \rightarrow \infty) = \frac{\pi}{2}$ , apêndice A, seção A.1.

Definindo-se a densidade superficial de elétrons como  $\sigma = \frac{N}{A}$  e  $A = 2\pi RL$ , obtém-se

$$\sigma = \frac{2\Lambda^2}{\pi^2} f(x). \quad (5.76)$$

Ainda, podemos escrever (5.58) em função de  $f(x)$

$$\Sigma_v^0 = \frac{2LG \Lambda^2 R}{A\pi} f(x) \quad (5.77)$$

ou em termos dos parâmetros

$$\Sigma_v^0 = \frac{G\Lambda^2}{\pi^2} \quad (5.78)$$

Usando agora a Eq. (5.74)

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

com

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

e então

$$\sum_n \sqrt{\Lambda^2 - k_\theta^2} = R \Lambda^2 f(x). \quad (5.79)$$

Das equações (5.78) e (5.76) em (5.74), com  $\Sigma_\theta = 0$ , reescreveremos  $\mu$  na forma

$$\mu = \frac{G\Lambda^2}{\pi^2} f(x) - \sqrt{\Lambda^2 + (m + \Sigma_s)^2} \quad (5.80)$$

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

$$WF = -\mu \quad (5.81)$$

## 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

$$WFG = -\mu^{GRF} \quad (5.82)$$

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

$$f(x \rightarrow \infty) = \frac{\pi}{2} \quad (5.83)$$

e por consequência

$$\sigma = \frac{\Lambda^2}{\pi}. \quad (5.84)$$

Então,

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

Isolaremos o termo

$$\frac{G\Lambda^2}{\pi^2} = \frac{2}{\pi}(\Lambda - WFG). \quad (5.85)$$

Na seção 5.1 obtemos  $G^{cri} = 2WFG = 9.6 \text{ eV}$ . Agora, de uma forma diferente, partindo da Eq. (5.85) também podemos mostrar o mesmo resultado. Resolvendo a equação do segundo grau em  $\Lambda$

$$\Lambda^2 - \frac{2\pi}{G}\Lambda + \frac{2\pi}{G}WFG \quad (5.86)$$

A solução será da forma

$$\Lambda = \frac{\pi}{G} \left( 1 \pm \sqrt{1 - \frac{2G}{\pi}WFG} \right), \quad (5.87)$$

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,

$$\Lambda = 2WFG = 9.6\text{eV}. \quad (5.88)$$

Esta segunda forma é extremamente mais simples de derivar. Continuando, iremos substituir a identidade (5.85) na Eq. (5.80)

$$WF = \frac{2f(x)}{\pi} (WFG - \Lambda) + \sqrt{\Lambda^2 + (m + \Sigma_s)^2}. \quad (5.89)$$

Se definirmos a energia de Fermi relativística da forma

$$E_F^R = \sqrt{\Lambda^2 + (m + \Sigma_s)^2}, \quad (5.90)$$

então podemos reescrever  $WF$  na forma

$$WF^R = E_F^R \left[ \frac{2f(x)}{\pi} \left( \frac{WFG}{E_F^R} - \frac{\Lambda}{E_F^R} \right) + 1 \right]. \quad (5.91)$$

Note a semelhança desta expressão com a função trabalho não relativística  $WF^{NR}$  obtida no capítulo anterior como sendo

$$WF^{NR} = E_F \left[ \frac{2f(x)}{\pi} \left( \frac{WFG}{E_F} + 1 \right) - 1 \right]. \quad (5.92)$$

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
$\mu$	Potencial químico	$\mu = -WF$
$\Lambda$	Cut-off 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	$\frac{0.8c}{300}$ [46]
$E_F$	Energia de Fermi não relativística	1.2 eV [38]

## 5.5 Resultados

### 5.5.1 Abordagem Geral, $R$ Contínuo

Considerando as equações (5.57) e (5.22) e resolvendo-as numericamente de maneira a determinar  $\Sigma_s$  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 simetria. A Figura 5.2 mostra o gráfico que descreve o comportamento das componentes tensoriais  $T^{zz}$  e  $T^{\theta\theta}$  em função do raio  $R$ .

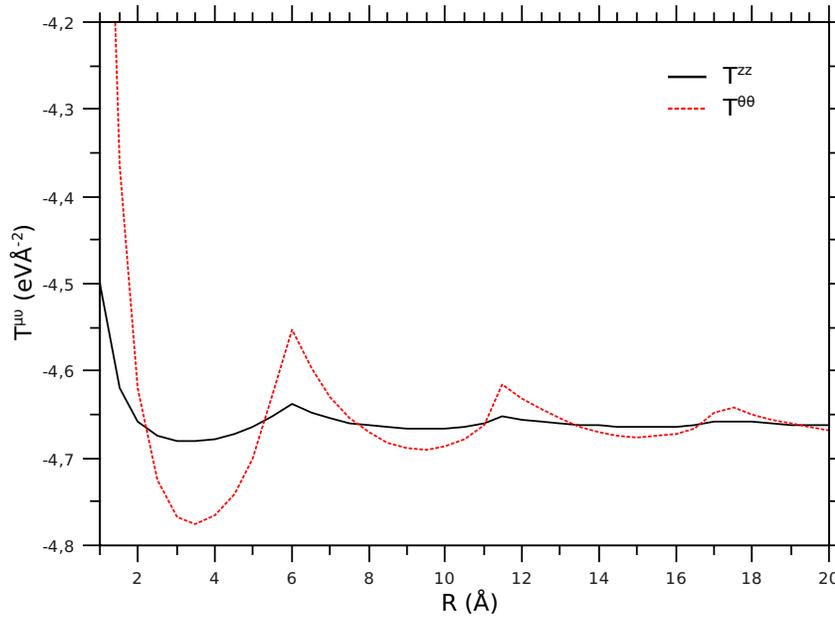


Figura 5.2: Componentes do Tensor Energia-Momento  $T^{zz}$  (linha cheia),  $T^{\theta\theta}$  (linha pontilhada) em função de  $R$

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 (5.91) e (5.92). Porém, há sutilezas que os diferenciam.

O gráfico da função trabalho  $WFG^R$  para os ajustes dos parâmetros  $G$  e  $\Lambda$  mediante as aproximações tomadas, possui um comportamento assintótico devido à dependência com a

função  $f(x)$  que converge para o valor  $\frac{\pi}{2}$  com  $R$  suficientemente grande na ordem de  $15 \text{ \AA}$ , 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.

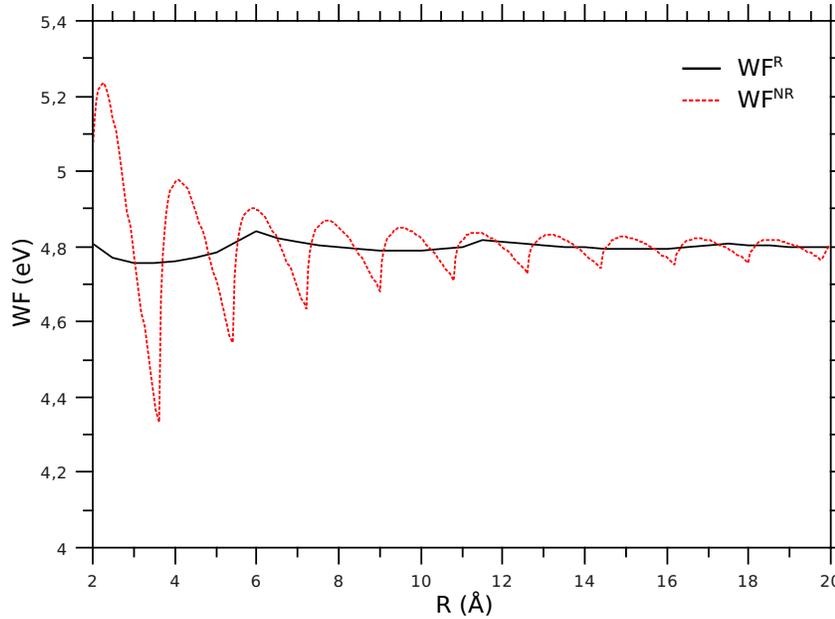


Figura 5.3: Função trabalho relativística (linha cheia) e não relativística (linha pontilhada) em função do raio  $R$

Este fato deve-se aos diferentes cut-off's que se relacionam com  $\frac{\Lambda}{\lambda} = 3.23$  onde  $\Lambda$  é o cut-off relativístico e  $\lambda$  o cut-off não relativístico. Portanto, para um mesmo raio  $R$  o parâmetro  $x$ , do qual depende fortemente a função trabalho relativística, é transladado. Este fato implica na 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.

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,  $\Sigma_s$ , que é uma consequência direta da Eq. (5.57). Apenas com uma verificação de que as

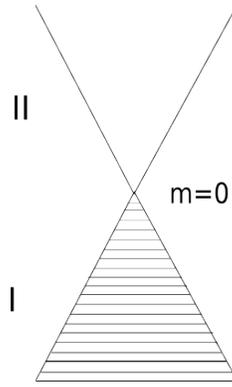


Figura 5.4: *Distribuição dos elétrons na banda*

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

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

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

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.

$$\frac{\Lambda}{\lambda} = \frac{3600}{1000\sqrt{E_F^{NR}}}$$

$$E_F^{NR} = 12,96 \text{ eV} \tag{5.93}$$

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

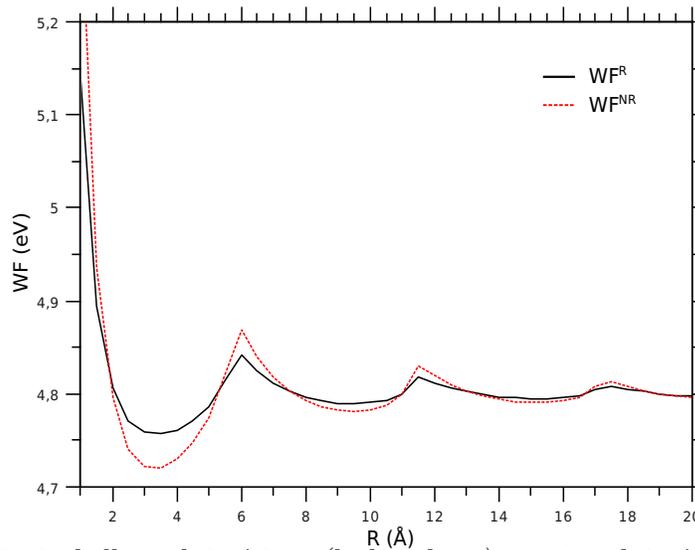


Figura 5.5: Função trabalho relativística (linha cheia) e não relativística (linha pontilhada) ambos numa mesma escala em função do raio  $R$

Note que para reescalarmos os modelos, a energia de Fermi não relativística deve ser aproximadamente 10 vezes  $1,2 \text{ eV}$ , que foi a energia de Fermi usada em [38] 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, quirais, *zigzag* e *armchair*. Podemos expressar os raios possíveis através de uma combinação dos números quirais 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* [27]. Também podemos incluir correções de curvatura importantes para raios pequenos ( $R < 5 \text{ \AA}$  por exemplo). Isto será feito via a Eq. (5.56) proposta por Cox e Hill [59]. Desta forma, associa-se  $R$  contínuo a um par de números inteiros  $n$  e  $m$ , conhecidos como números chirais que satisfaçam a Eq. (2.42) que define a direção em que a folha de grafeno é enrolada [27]. O raio será então obtido quando se substituir os números *chirais* ( $n, m$ ) na Eq. (5.56).

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  $5 \text{ \AA}$  e  $15 \text{ \AA}$  [40, 41]. Isto sugere que se necessita 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 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).

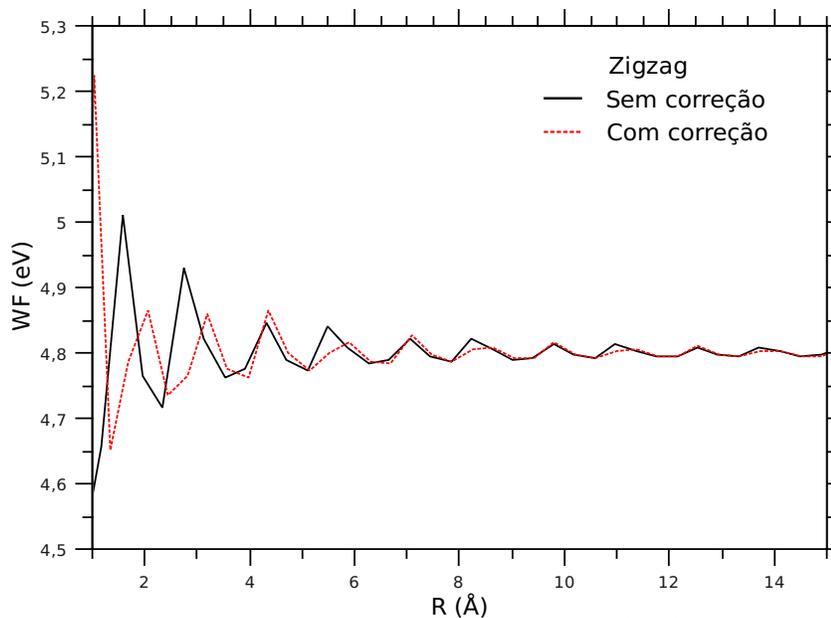


Figura 5.6: Função trabalho para o nanotubo tipo zigzag  $(n,0)$  com  $R$  de acordo com a Eq. (5.56)

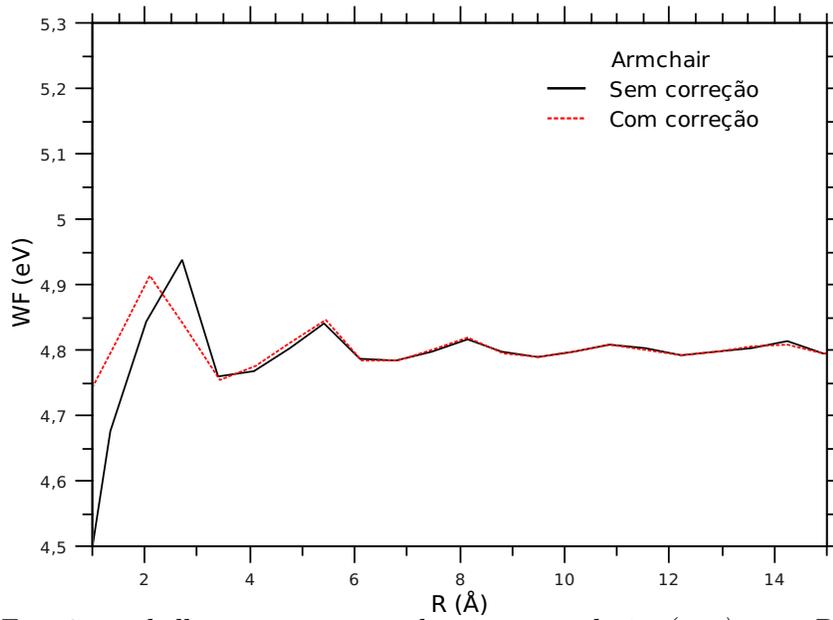


Figura 5.7: Função trabalho para o nanotubo tipo armchair  $(n,n)$  com  $R$  de acordo com a Eq. (5.56)

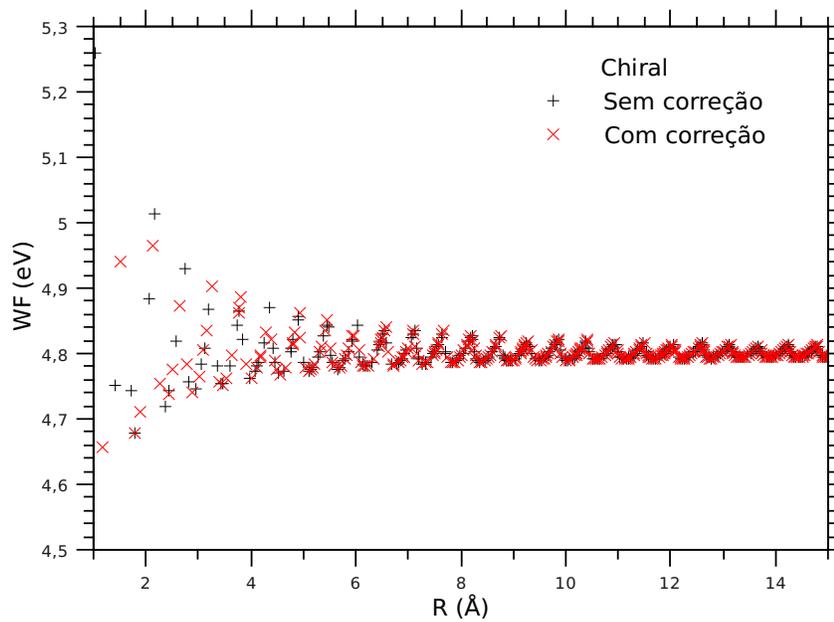


Figura 5.8: Função trabalho para o nanotubo tipo chiral  $(n,m)$  com  $R$  de acordo com a Eq. (5.56)

R (Å)	Ref [41] (eV)	Modelo (eV)	variação (eV)
<b>Armchair</b>			
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
<b>Chiral</b>			
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
<b>Zigzag</b>			
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 entre a referência [1] e nosso modelo

Para concluir esta seção apresentaremos nossos resultados na tabela da Figura 5.2 para compará-los com cálculos de primeiros princípios apresentados na referência [1]. 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  $WFG = 4.48 eV$ . Assim, nosso cut-off  $\Lambda$  passa a ser  $\Lambda = 2WFG = 8.96 eV$  e não  $9.6 eV$  como foi utilizado ao longo da dissertação.

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

## 5.7 Aplicações para nanofitas de carbono

Inicialmente vamos agrupar os resultados principais desenvolvidos nas seções anteriores. Para poder aplicar o método ao caso de nanofitas de carbono observamos o seguinte. Começamos com uma geometria cilíndrica apropriada para descrever nanotubos. As coordenadas apropriadas são a posição ao longo do nanotubo, eixo  $z$  e o ângulo no plano transversal  $\theta$ , veja ref. [38]. As nanofitas são obtidas desdobrando-se nanotubos de carbono de comprimento infinito. A folha resultante é uma nanofita com largura  $W$  após eliminação de defeitos nas bordas (*dangling bonds*). O procedimento para se obter nanofitas de carbono a partir de nanotubos é discutido na ref. [3]. Assim, os modos de Dirac são quantizados ao longo da direção transversal com a imposição de que os spinores anulem-se nas bordas da nanofita. Desta condição, segue que os valores de momento transversos permitidos sejam dados por  $k_n = n\pi/W$ , onde  $n = \pm 1, \pm 2, \dots, n_{max}$  com  $n_{max}$  sendo o maior valor inteiro menor do que  $\Lambda W/\pi$ . Note-se aqui que as novas condições de contorno para nanofitas de carbono excluem o valor  $n = 0$ , presente nos cálculos de nanotubos de carbono. O valor máximo do momentum está indicado na Fig. 5.4 (este valor é  $\Lambda$ ) e diz respeito ao preenchimento dos elétrons na banda de valência com energias negativas. Para esta aplicação, reunimos as equações principais para as equações de auto-energias *gap* após a integração ao longo do momentum longitudinal,

$$\Sigma_s = \frac{2G}{\pi W} (\Sigma_s + m) \sum_{n=-n_{max}}^{+n_{max}} S(k_n), \quad (5.94)$$

$$\Sigma_v^0 = \frac{2G\Lambda^2}{\pi^2} f(x), \quad (5.95)$$

$$\Sigma_v^\theta = -\frac{2G}{\pi W} \sum_{n=-n_{max}}^{+n_{max}} S(k_n) (k_n - \Sigma_v^\theta), \quad (5.96)$$

onde

$$S(k) = \ln \left[ \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k^2}{a^2}} + \sqrt{\frac{\Lambda^2 - k^2}{a^2} + 1} \right], \quad (5.97)$$

$$f(x) = \frac{1}{x} \sum_{n=-n_{max}}^{+n_{max}} \sqrt{1 - \frac{n^2}{x^2}} \quad (5.98)$$

e

$$a^2 = (k_n - \Sigma_v^\theta)^2 + (\Sigma_s + m)^2. \quad (5.99)$$

Nas equações acima nós definimos  $x = \Lambda W/\pi$  e colocamos um fator 2 para levar em conta os elétrons nos pontos  $K$  e  $K'$ . Pode-se notar que as equações incluem uma massa de repouso  $m$  para os férmions. Entretanto, em nossas aplicações consideraremos apenas o caso  $m = 0$ . A auto-energia escalar,  $\Sigma_s$  é identificada como sendo a metade da largura do *gap* da nanofita. A auto-energia da componente vetorial é de fato um 4-vetor contendo componentes espaço-tempo. Entretanto, por questões de simetria, somente a parte temporal dada por  $\Sigma_v^0$  sobrevive. Esta componente está diretamente relacionada ao número de partículas  $N$  através de

$$N = \frac{2LW}{G} \Sigma_v^0, \quad (5.100)$$

onde  $L$  é o comprimento da nanofita de carbono. Na visão relativística de nosso tratamento, o grafeno é reobtido ao se fazer a largura da fita ser infinita ( $W \rightarrow \infty$ ). Neste caso, não há elétrons na banda de condução e a banda de valência é completamente preenchida, não havendo qualquer *gap* entre as bandas, isto é,  $\Sigma_s = 0$ . Assim, restaria ser parametrizada apenas a Eq. (5.95), uma vez que  $\Sigma_s = 0$  é uma solução trivial da Eq. (5.94). Lembremos que estamos considerando  $m = 0$ . Mesmo assim, ao se considerar valores grandes mas ainda finitos para  $W$ , a Eq. (5.94) admite soluções além da trivial  $\Sigma_s = 0$ , gerando assim *gaps* dinamicamente. Em nossas aplicações, usaremos o valor de  $G = G_{crit} = \pi/\Lambda$ , onde  $\Lambda = 2GWF = 9.6$  eV. As quantidades,  $G_{crit}$  e  $\Lambda$  já haviam sido obtidas na seção anterior.

O procedimento numérico é o seguinte:

(i) para cada largura da nanofita  $W$ ,  $x = \Lambda W/\pi$  e  $k_n = n\pi/W$  são definidos limitando os valores de  $n_{max} \leq x$ . (ii) uma vez que  $\Sigma_v^\theta = 0$ ,  $a^2 = k_n^2 + \Sigma_s^2$  e a Eq. (5.94) pode ser resolvida iterativamente para computar a energia de *gap*,  $E_g = 2\Sigma_s$ . Note que,  $\Sigma_v^0$  é calculado diretamente da Eq. (5.95).

Na Fig. 5.9, após resolver a Eq. (5.94), nossos resultados teóricos para o *gap*  $E_g = 2\Sigma_s$  são apresentados em comparação com os dados experimentais da ref. [2]. Como podemos verificar, há concordância com os experimentos para um grande número de larguras  $W$ . Note que não fizemos qualquer outro ajuste de parâmetros e os resultados foram completamente obtidos da forma simples que o modelo apresentou. Isto sugere fortemente que nosso modelo conseguiu capturar os ingredientes fundamentais para a abertura de *gaps*. É claro que à medida que a largura  $W$  diminui, os parâmetros do modelo, ajustados para descrever o grafeno,

de largura infinita, começam a não bem descrever a física contida para regiões de elétrons geometricamente próximos, exigindo mais detalhes que a interação efetiva não consegue capturar. Mesmo assim, a física de nanotubos de carbono mostra que para regiões de raios pequenos entre 0.5 e 1.5 nm a função trabalho oscila com uma amplitude de aproximadamente 0.5 eV ou menos em torno da função trabalho do grafeno GWF. Mais ainda, à medida que o raio do nanotubo aumenta as oscilações rapidamente tornam-se suaves, convergindo para o valor GWF. Estas considerações justificam o comportamento de nossos resultados para a Fig. 5.9.

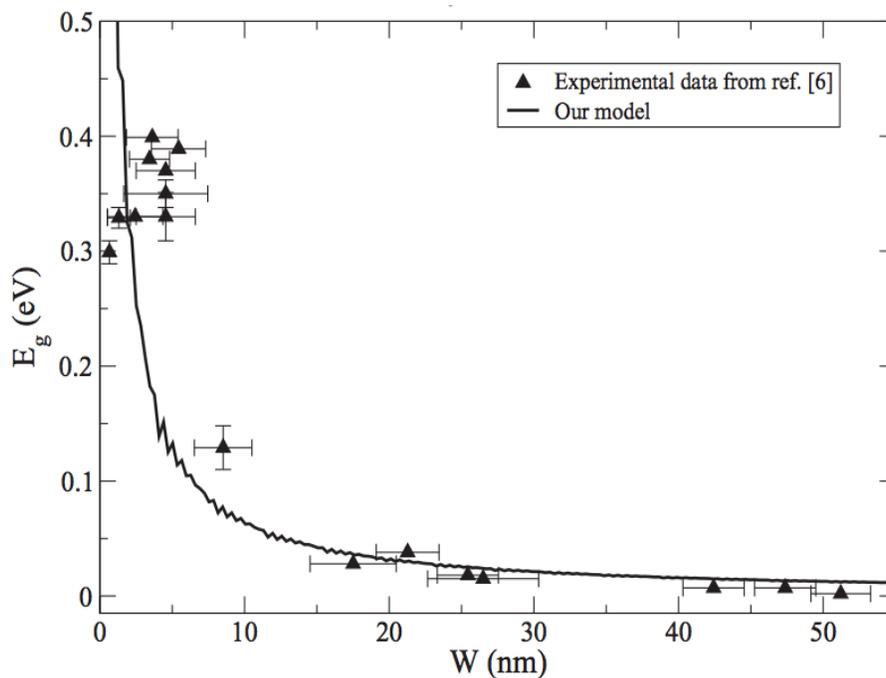


Figura 5.9: Resultados comparativos entre nosso modelo com os dados experimentais obtidos na referência [2]

Comparamos também nossos resultados com outros obtidos teoricamente através de sofisticados modelos com funcional densidade tais quais Perdew et al (PBE) [61] e Heyd et al (HSE) [62].

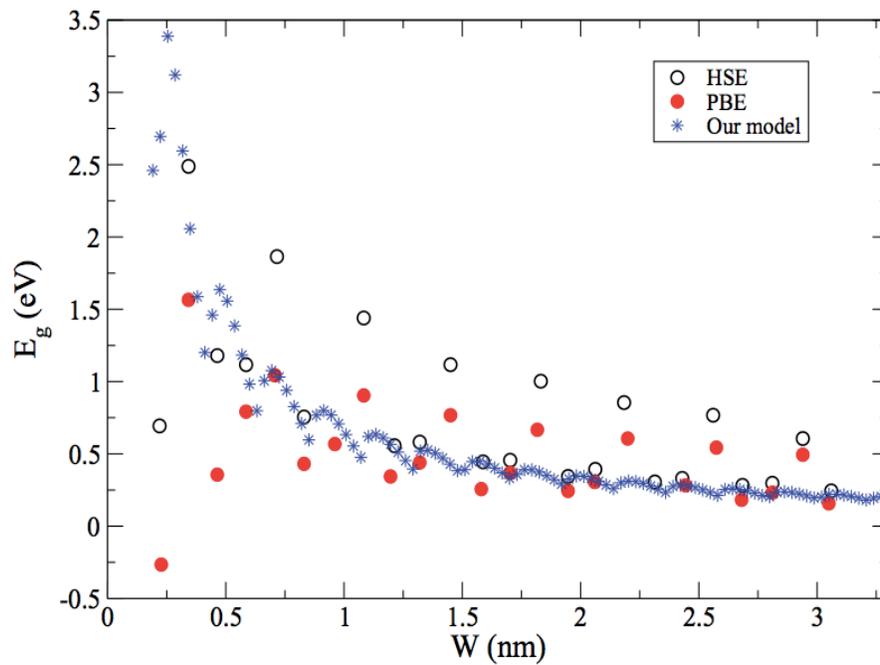


Figura 5.10: Resultados comparativos entre nosso modelo com os obtidos por métodos teóricos utilizando DFT [3]

Pode-se ver da Fig. 5.10, que nossos resultados situam-se entre os dois cálculos de DFT usando os modelos PBE e HSE apresentados pela ref. [3].

Finalmente, algumas palavras sobre como melhorar nosso modelo. Para larguras pequenas das nanofitas há um aumento da energia cinética dos elétrons podendo eventualmente levar alguns deles para a banda de condução. Portanto, talvez, para pequenas larguras o modelo necessitasse não apenas de um *cut-off*  $\Lambda$  mas de dois:  $\Lambda_1$  e  $\Lambda_2$  para as bandas de valência e de condução respectivamente. Mais ainda, à medida que  $W$  diminui, as bordas começam a revelar peculiaridades distintas das nanofitas *zigzag* e *armchair* que não foram incorporadas nas condições de contorno de nosso modelo.

# Capítulo 6

## Abordagem relativística via formalismo de temperatura finita

### 6.1 Formalismo de temperatura finita

Neste capítulo, iremos construir uma nova abordagem que, para casos limites, contempla os resultados da modelagem do capítulo 5. Essa nova abordagem permite a discussão de vários pontos importantes tais como:

- estudar o modelo para temperaturas diferentes de zero;
- Aplicar, pela primeira vez, o modelo de Gross-Neveu para uma geometria cilíndrica, preparando-o para uma eventual aplicação futura.

Em uma tentativa de simplificar, usaremos o modelo de *Gross-Neveu*, já que a densidade Lagrangiana deste modelo se assemelha à densidade usada na abordagem do capítulo 5, exceto pela interação vetorial que, como discutida também no capítulo 5, não representou um parâmetro significativo, já que as interações vetorial e escalar combinaram-se em uma única constante. Adiante, faremos uma apresentação rápida da Lagrangiana do modelo de Gross-Neveu e daremos sequência na solução da equação de Dirac em coordenadas cilíndricas

para um potencial efetivo via integral funcional e usaremos o formalismo de Matsubara para introduzir a temperatura.

O modelo de *Gross-Neveu* é aplicado a teoria quântica de campos relativística com interações fermiônicas quárticas. O modelo admite uma expansão com parâmetro  $1/N$ , onde  $N$  descreve o número de férmions interagentes sem massa. O modelo de *Gross-Neveu* pode ser descrito pela seguinte densidade Lagrangiana:

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi}i\not{\partial}\Psi + \frac{g_0}{2N}(\bar{\Psi}\Psi)^2 \quad (6.1)$$

onde  $\Psi$  representa um campo fermiônico, que para nosso modelo irá descrever os elétrons quase livres na superfície de um nanotubo de parede simples. A constante  $g_0$  é de acoplamento para os campos fermiônicos. Para  $N$  grande ( $N \rightarrow \infty$ ), descrevemos o chamado limite *large N approximation*, onde o fator  $1/N$  pode ser usado como parâmetro perturbativo, definindo-se  $\lambda = g_0N$ , e toma-se o limite de  $N \rightarrow \infty$  com  $\lambda$  fixo. Por uma questão de analogia com o modelo desenvolvido anteriormente, redefiniremos a densidade Lagrangiana da forma

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi}i\not{\partial}\Psi + \frac{G_s}{2}(\bar{\Psi}\Psi)^2. \quad (6.2)$$

Estamos interessados em resolver este modelo em  $(2 + 1)$  dimensões usando coordenadas cilíndricas, com o raio fixo. Usaremos as mesmas definições para as matrizes  $\gamma$  do capítulo 5, escrevendo-as, devido à singularidade da dimensão, em função das matrizes de Pauli, como segue

$$\gamma^0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \gamma^\theta = i \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad e \quad \gamma^z = i \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (6.3)$$

Note que

$$\gamma^0 = \sigma_3, \quad \gamma^\theta = i\sigma_2 \quad e \quad \gamma^z = i\sigma_1, \quad (6.4)$$

onde  $\sigma_i$  são as matrizes de Pauli. Utilizando a transformada de *Hubbard-Stratonovich* na densidade Lagrangiana, obtemos a última em função de um campo auxiliar, que em nosso modelo trata-se do potencial  $\phi$ :

$$\mathcal{L} = \bar{\Psi} i \not{\partial} \Psi + \frac{1}{2G_s} \phi^2 + \bar{\Psi} \Psi \phi. \quad (6.5)$$

Usaremos a seguinte aproximação de campo médio

$$\phi = -G_s \langle \bar{\Psi} \Psi \rangle = -G_s \langle \bar{\Psi} \Psi \rangle. \quad (6.6)$$

Note que  $\phi$  acima, obtido através de um condensado guardará analogia com o termo de massa  $\Sigma_s$  do capítulo anterior. A Eq. (6.6) é obtida aplicando a equação de *Euler-Lagrange* ao campo auxiliar  $\phi$ . Para o tratamento de sistemas em temperatura finita, usaremos o formalismo de Matsubara onde define-se  $t_2 - t_1 = -i\beta$  e  $\tau = it$ , sendo  $t$  o tempo real e  $\tau$  o tempo imaginário.  $\beta$  é dado como  $\beta = 1/k_B T$  onde  $T$  é a temperatura. A ação em  $(2+1)$  dimensões é dada por

$$S = \int_{t_1}^{t_2} dt \int dx^2 \left[ \bar{\Psi} (i \not{\partial} + \phi) \Psi + \frac{1}{2G_s} \phi^2 \right] \quad (6.7)$$

$$= -i\beta A [\bar{\Psi} (i \not{\partial} + \phi) \Psi] - \frac{\beta A}{2G_s} \phi^2. \quad (6.8)$$

É conveniente executarmos os cálculos no espaço dos momenta. Para isso, usaremos a transformada de Fourier, já incluindo as frequências de Matsubara.

$$\begin{aligned} \Psi &= \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_{\nu} \sum_k \Psi_k e^{-ik^{\mu} x_{\mu}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_{\nu} \sum_k \Psi_k e^{-i(k^i x_i + k^0 x_0)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_{\nu} \sum_k \Psi_k e^{-i(-\vec{k}\vec{x} + k^0 x_0)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{A}} \sum_{\nu} \sum_k \Psi_k e^{i(\vec{k}\vec{x} + \omega\tau)}, \end{aligned} \quad (6.9)$$

com  $(k_0 = -i\omega)$ ,  $(\tau = it)$  e  $(\omega_{\nu} = \frac{(2\nu+1)\pi}{\beta})$  onde os  $\omega_{\nu}$  são as frequências de Matsubara, onde  $\nu$  são números inteiros. Reescrevendo a ação no espaço dos momenta, obtém-se

$$S = -i\beta \left[ \sum_{\nu} \sum_k \Psi_k^{\dagger} (-i\omega_{\nu} + \phi) \Psi_k \right] - \frac{i\beta A}{2G_s} \phi^2 \quad (6.10)$$

com as definições:  $\bar{\Psi} = \Psi_k^\dagger \sigma_3$ ,  $\phi = -k_\theta \sigma_1 + k_z \sigma_2 + \phi \sigma_3$  e  $k_\theta = \frac{n}{r}$  sendo a condição de simetria azimutal para solução da equação de Dirac em coordenadas cilíndricas. Para um sistema fermiônico, usando o formalismo de tempo imaginário, a função de partição em mecânica quântica é dada por

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int \mathcal{D}\Psi_k^\dagger \mathcal{D}\Psi_k \exp \left\{ i^2 \beta \left[ \sum_\nu \sum_k \Psi_k^\dagger [(-i\omega_\nu + \bar{\mu}) + \phi] \Psi_k \right] + \frac{i^2 \beta A}{2G_s} \phi^2 \right\} \\ &= \exp \left[ -\frac{\beta A}{2G_s} \phi^2 \right] \int \mathcal{D}\Psi_k^\dagger \mathcal{D}\Psi_k \exp \left\{ -\beta \sum_\nu \sum_k \Psi_k^\dagger [(-i\omega_\nu + \bar{\mu}) + \phi] \Psi_k \right\}, \end{aligned} \quad (6.11)$$

onde  $\bar{\mu}$  é o potencial químico fora de nível de Fermi. O mesmo se refere a um efeito de partículas excedentes que populam a banda de valência, ver figura 6.1

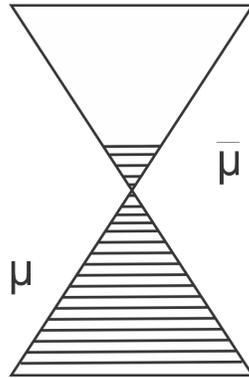


Figura 6.1: Esquema para a descrição dos potenciais químicos  $\mu$  e  $\bar{\mu}$

O termo  $\mu$  da figura acima, refere-se ao potencial químico interpretado nos capítulos (5) e (4) como sendo a função trabalho. Nesta tese não nos deteremos a estudar os detalhes do caso  $\bar{\mu}$  diferente de zero, pois esse trabalho será feito posteriormente. Uma abordagem unidimensional, para o estudo do poliacetileno no caso de  $\bar{\mu}$  diferente de zero é estudado na referência [63]. Note que

$$[(-i\omega_\nu + \bar{\mu}) + \phi] = -i [(\omega_\nu + i\bar{\mu}) + i\phi], \quad (6.12)$$

portanto reescrevendo  $\mathcal{Z}$ ,

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \exp \left[ -\frac{\beta A}{2G_s} \phi^2 \right] \int \prod_{\nu} \prod_k \mathcal{D}\Psi_k^\dagger \mathcal{D}\Psi_k \exp \left\{ i\beta \Psi_k^\dagger [(\omega_\nu + i\mu) + i\phi] \Psi_k \right\} \\ &= \exp \left[ -\frac{\beta A}{2G_s} \phi^2 \right] \prod_{\nu} \prod_k \int \mathcal{D}\Psi_k^\dagger \mathcal{D}\Psi_k \exp \left\{ \Psi_k^\dagger \mathbf{M} \Psi_k \right\},\end{aligned}\quad (6.13)$$

com a matriz  $\mathbf{M}$  dada por

$$\mathbf{M} = i\beta [(\omega_\nu + i\bar{\mu}) + i\phi]. \quad (6.14)$$

Usaremos a propriedade [58]

$$\int \prod_{\nu} \prod_k \mathcal{D}\Psi_k^\dagger \mathcal{D}\Psi_k \exp \left\{ -\Psi_k^\dagger \mathbf{M} \Psi_k \right\} = Det \mathbf{M}. \quad (6.15)$$

Portanto,

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} &= \exp \left[ -\frac{\beta A}{2G_s} \phi^2 \right] \prod_{\nu} \prod_k Det \mathbf{M} \\ &= \exp \left[ -\frac{\beta A}{2G_s} \phi^2 \right] \prod_{\nu} \prod_k \exp (\ln Det \mathbf{M}) \\ &= \exp \left[ -\frac{\beta A}{2G_s} \phi^2 \right] \exp \left[ \sum_{\nu} \sum_k (\ln Det \mathbf{M}) \right] \\ &= \exp \left[ -\frac{\beta A}{2G_s} \phi^2 \right]^N \exp \left[ \sum_{\nu} \sum_k (\ln Det \mathbf{M}^N) \right],\end{aligned}\quad (6.16)$$

onde  $N$  significa a interação entre as  $N$  partículas. Podemos mostrar que

$$Tr (\ln \mathbf{M}) = \ln \left\{ \beta^2 [(\omega_\nu + i\bar{\mu})^2 + \omega^2] \right\} \quad [58]. \quad (6.17)$$

Usaremos uma derivada auxiliar para calcular  $Tr(\ln \mathbf{M})$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \phi} [Tr(\ln \mathbf{M})] &= Tr \left[ \frac{\partial}{\partial \phi} (\ln \mathbf{M}) \right] \\ &= Tr \left[ \mathbf{M}^{-1} \frac{\partial}{\partial \phi} \mathbf{M} \right].\end{aligned}\quad (6.18)$$

Note que

$$\begin{aligned}\mathbf{M}^{-1} &= \frac{1}{i\beta [(\omega_\nu + i\bar{\mu}) + i\phi]} \\ &= \frac{-i [(\omega_\nu + i\bar{\mu}) - i\phi]}{\beta [(\omega_\nu + i\bar{\mu})^2 + \omega^2]},\end{aligned}\quad (6.19)$$

e temos que

$$\frac{\partial}{\partial \phi} \mathbf{M} = i^2 \beta \sigma_3 = -\beta \sigma_3. \quad (6.20)$$

Portanto,

$$\begin{aligned} Tr \left[ \mathbf{M}^{-1} \frac{\partial}{\partial \phi} \mathbf{M} \right] &= Tr \left[ \frac{i\beta \sigma_3 [(\omega_\nu + i\bar{\mu}) - i\phi]}{\beta [(\omega_\nu + i\bar{\mu})^2 + \omega^2]} \right] \\ &= Tr \left[ \frac{\beta [i\sigma_3(\omega_\nu + i\bar{\mu}) - i^2 \sigma_3 \phi]}{\beta [(\omega_\nu + i\bar{\mu})^2 + \omega^2]} \right] \\ &= Tr \left[ \frac{\beta [\sigma_3(i\omega_\nu + i^2 \bar{\mu}) + \sigma_3 \phi]}{\beta [(\omega_\nu + i\bar{\mu})^2 + \omega^2]} \right] \\ &= \frac{2\beta \phi}{\beta [(\omega_\nu + i\bar{\mu})^2 + \omega^2]}, \end{aligned} \quad (6.21)$$

e assim concluimos que uma função que satisfaz a Eq. (6.18) é

$$Tr(\ln \mathbf{M}) = \ln [\beta^2 [(\omega_\nu + i\bar{\mu}) + \omega^2]]. \quad (6.22)$$

A função  $\mathcal{Z}$  pode agora ser escrita na forma

$$\mathcal{Z} = \exp \left[ -\frac{\beta A}{2G_s} \phi^2 \right] \exp \left\{ \sum_\nu \sum_k \ln [\beta^2 (\omega_\nu + i\bar{\mu})^2 + \omega^2]^N \right\}, \quad (6.23)$$

englobando a interação das  $N$  partículas. Calculando o logaritmo de  $\mathcal{Z}$  obtemos,

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z} &= \left[ -N \frac{\beta A}{2G_s} \phi^2 \right] + N \sum_\nu \sum_k \ln [\beta^2 (\omega_\nu + i\bar{\mu})^2 + \omega^2] \\ &= NZ_0 + N \ln Z'. \end{aligned} \quad (6.24)$$

Note que  $Z_0 = \left[ -\frac{\beta A}{2G_s} \phi^2 \right]$ . Usaremos algumas identidades matemáticas para determinar  $\ln Z'$  [58]. Note que,

$$\sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \ln \{ \beta^2 [(\omega_\nu + i\bar{\mu})^2 + \omega^2] \} = \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \ln \{ \beta^2 [(\omega_\nu - i\bar{\mu})^2 + \omega^2] \} = S_\nu. \quad (6.25)$$

Podemos escrever a soma na forma

$$S_\nu = \frac{1}{2} \left\{ \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \ln \{ \beta^2 [(\omega_\nu + i\bar{\mu})^2 + \omega^2] \} + \sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \ln \{ \beta^2 [(\omega_\nu - i\bar{\mu})^2 + \omega^2] \} \right\}. \quad (6.26)$$

Calculando o  $\ln Z'$

$$\ln Z' = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_k \left\{ \ln [\beta^2 [(\omega_{\nu} + i\bar{\mu})^2 + \omega^2]] + \ln [\beta^2 [(\omega_{\nu} - i\bar{\mu})^2 + \omega^2]] \right\}. \quad (6.27)$$

Podemos escrever  $\ln Z'$  de outra forma, agrupando  $\omega$  com  $\mu$ ,

$$\ln Z' = \frac{1}{2} \sum_{\nu} \sum_k \left\{ \ln [\beta^2 [(\omega + \bar{\mu})^2 + \omega_{\nu}^2]] + \ln [\beta^2 [(\omega - \bar{\mu})^2 + \omega_{\nu}^2]] \right\}. \quad (6.28)$$

Iremos propor a hipótese de quebrar a simetria entre partículas e antipartículas, inserindo multiplicadores de Lagrange diferentes para as frequências de Matsubara positivas ( $\bar{\mu}_+$ ) e negativas ( $\bar{\mu}_-$ )

$$\begin{aligned} \ln Z' &= \frac{1}{2} \sum_k \left\{ \sum_{\nu < 0}^{-\infty} \left\{ \ln [\beta^2 [(\omega + \bar{\mu}_-)^2 + \omega_{\nu}^2]] + \ln [\beta^2 [(\omega - \bar{\mu}_-)^2 + \omega_{\nu}^2]] \right\} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\nu > 0}^{\infty} \left\{ \ln [\beta^2 [(\omega + \bar{\mu}_+)^2 + \omega_{\nu}^2]] + \ln [\beta^2 [(\omega - \bar{\mu}_+)^2 + \omega_{\nu}^2]] \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (6.29)$$

Usaremos a identidade [58]

$$\sum_{\nu=-\infty}^{\infty} \ln [\beta^2 (\omega_{\nu}^2 + (\omega^2 \pm b^2))] = \beta(\omega) + 2 \ln (1 + e^{-\beta(\omega \pm b)}), \quad (6.30)$$

observando que

$$\sum_{\nu < 0}^{-\infty} \ln [\beta^2 (\omega_{\nu}^2 + (\omega^2 \pm b^2))] = \sum_{\nu > 0}^{\infty} \ln [\beta^2 (\omega_{\nu}^2 + (\omega^2 \pm b^2))] = \frac{1}{2} \beta(\omega) + \ln (1 + e^{-\beta(\omega \pm b)}) \quad (6.31)$$

Portanto

$$\begin{aligned} \ln Z' &= \sum_k \left\{ \beta\omega + \frac{1}{2} \left[ \ln (1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_-)}) + \ln (1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_-)}) \right] \right. \\ &\quad \left. + \ln (1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln (1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)}) \right\}. \end{aligned} \quad (6.32)$$

Calculando

$$\begin{aligned} \ln Z &= NZ_0 + N \ln Z' \\ &= NZ_0 + N \sum_k \left\{ \beta\omega + \frac{1}{2} \left[ \ln (1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_-)}) + \ln (1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_-)}) \right] \right. \\ &\quad \left. + \ln (1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln (1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)}) \right\}, \end{aligned} \quad (6.33)$$

note que a soma em  $k$  é dupla:  $\left(\sum_k \rightarrow \sum_{k_\theta} \sum_{k_z}\right)$  e  $\left(\sum_{k_\theta} \rightarrow \sum_n\right)$  pois  $\left(k_\theta = \frac{n}{r}\right)$ . Levaremos a soma em  $k_z$  para o contínuo  $\left(\sum_{k_z} \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int dk_z\right)$ , portanto

$$\begin{aligned} \ln \mathcal{Z} &= N \left[ -\frac{\beta A}{2G_s} \phi^2 \right] + \frac{NL}{2\pi} \sum_n \int dk_z \left\{ \beta \omega + \frac{1}{2} \left[ \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_-)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_-)}) \right] \right. \\ &\quad \left. + \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)}) \right\}. \end{aligned} \quad (6.34)$$

O potencial efetivo é definido da forma [63]

$$V_{ef} = -\frac{1}{\beta A} \ln \mathcal{Z}, \quad (6.35)$$

o qual pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} V_{ef} &= \left[ \frac{1}{2G_s} \phi^2 \right] - \frac{L}{2\pi A} \sum_n \int dk_z \left\{ \omega + \frac{1}{2\beta} \left[ \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_-)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_-)}) \right] \right. \\ &\quad \left. + \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)}) \right\}. \end{aligned} \quad (6.36)$$

A Eq. (6.36) contém toda física do problema e as demais informações são retiradas via derivações do potencial gran-canônico. Adiante, faremos uma conexão com a termodinâmica para determinar o potencial químico e parametrizá-lo com a física do grafeno.

A partir do potencial efetivo, podemos determinar as outras grandezas termodinâmicas, energia, entropia e número de partículas, usando as relações

$$s = -\left(\frac{\partial V_{ef}}{\partial T}\right), \quad \epsilon = \left(1 + \beta \frac{\partial}{\partial \beta}\right) V_{ef} \quad e \quad N = \frac{\partial}{\partial \mu} V_{ef}. \quad (6.37)$$

Calculando as grandezas com o fato de que  $\bar{\mu}_- = 0$ ,

$$s = -\left(\frac{\partial V_{ef}}{\partial T}\right) \quad (6.38)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{L}{2\pi A} \sum_n \int dk_z \left\{ \frac{k_B}{2} \left[ 2\ln(1 + e^{-\beta\omega}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)}) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2\beta} \left[ \frac{2\beta\omega}{(1 + e^{\beta\omega})} \frac{1}{T} + \frac{\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega + \bar{\mu}_+)})} \frac{1}{T} + \frac{\beta(\omega - \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})} \frac{1}{T} \right] \right\} \end{aligned} \quad (6.39)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{L}{2\pi A} \sum_n \int dk_z \left\{ \frac{k_B}{2} \left[ 2\ln(1 + e^{-\beta\omega}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)}) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left[ \frac{2\omega}{(1 + e^{\beta\omega})} \frac{1}{T} + \frac{(\omega + \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega + \bar{\mu}_+)})} \frac{1}{T} + \frac{(\omega - \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})} \frac{1}{T} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Multiplicando por  $T$ , resulta em

$$Ts = -T \left( \frac{\partial V_{ef}}{\partial T} \right) \quad (6.41)$$

$$= \frac{L}{2\pi A} \sum_n \int dk_z \left\{ \frac{1}{2\beta} [2\ln(1 + e^{-\beta\omega}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})] \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[ \frac{2\omega}{(1 + e^{\beta\omega})} + \frac{(\omega + \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega + \bar{\mu}_+)})} + \frac{(\omega - \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})} \right] \right\}. \quad (6.42)$$

Para o cálculo da energia por partícula, a quantidade  $\beta \frac{\partial}{\partial \beta} V_{ef}$  pode ser dada por

$$\beta \frac{\partial}{\partial \beta} V_{ef} = \frac{L}{2\pi A} \sum_n \int dk_z \left\{ \frac{1}{2\beta} [2\ln(1 + e^{-\beta\omega}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})] \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[ \frac{2\omega}{(1 + e^{\beta\omega})} + \frac{(\omega + \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega + \bar{\mu}_+)})} + \frac{(\omega - \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})} \right] \right\}. \quad (6.43)$$

Sendo assim, temos

$$\epsilon = V_{ef} + \beta \frac{\partial}{\partial \beta} V_{ef} \\ = \left[ \frac{1}{2G_s} \phi^2 \right] - \frac{L}{2\pi A} \sum_n \int dk_z \left\{ \omega - \frac{1}{2\beta} [2\ln(1 + e^{-\beta\omega}) \right. \\ \left. + \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})] \right\} \\ + \frac{L}{2\pi A} \sum_n \int dk_z \left\{ \frac{1}{2\beta} [2\ln(1 + e^{-\beta\omega}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})] \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[ \frac{2\omega}{(1 + e^{\beta\omega})} + \frac{(\omega + \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega + \bar{\mu}_+)})} + \frac{(\omega - \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})} \right] \right\} \quad (6.44)$$

$$= \left[ \frac{1}{2G_s} \phi^2 \right] - \frac{L}{2\pi A} \sum_n \int dk_z \left\{ \omega \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \left[ \frac{2\omega}{(1 + e^{\beta\omega})} + \frac{(\omega + \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega + \bar{\mu}_+)})} + \frac{(\omega - \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})} \right] \right\}. \quad (6.45)$$

O número de partículas é dado por

$$N = N^+ + N^-, \quad (6.46)$$

com

$$N^+ = \frac{L}{4\pi} \sum_n \int dk_z \left[ \frac{1}{1 + e^{\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}} - \frac{1}{1 + e^{\beta(\omega - \bar{\mu}_+)}} \right] \quad e \quad (6.47)$$

$$N^- = \frac{L}{4\pi} \sum_n \int dk_z \left[ \frac{1}{1 + e^{\beta(\omega + \bar{\mu}_-)}} - \frac{1}{1 + e^{\beta(\omega - \bar{\mu}_-)}} + 2 \right], \quad (6.48)$$

onde  $N^-$  foi definido para o caso de ( $T = 0$  e  $\bar{\mu}_- = 0$ ) gerar o número de partícula  $N$  da teoria livre. Faremos uma análise termodinâmica usando o potencial gran-canônico e estamos interessados em calcular o potencial químico. Para (2 + 1) dimensões considere

$$\begin{aligned}
U &= ST - PA + \mu N \\
\frac{U}{A} &= \frac{ST}{A} - \frac{PA}{A} + \frac{N\mu}{A} \\
\epsilon &= sT - V_{ef} + \sigma\mu \\
\sigma\mu &= \epsilon - sT + V_{ef} \\
\mu &= \frac{\epsilon}{\sigma} - \frac{sT}{\sigma} + \frac{V_{ef}}{\sigma},
\end{aligned} \tag{6.49}$$

onde  $\sigma = \frac{N}{A}$  é o número de partículas por área (densidade superficial),  $\epsilon$  é a energia por área e  $s$  é a entropia por área. Iremos calcular explicitamente o potencial químico

$$\begin{aligned}
\mu\sigma &= \epsilon - sT + V_{ef} \\
&= \left[ \frac{1}{2G_s} \phi^2 \right] - \frac{L}{2\pi A} \sum_n \int dk_z \left\{ \omega - \frac{1}{2} \left[ \frac{2\omega}{(1 + e^{\beta\omega})} + \frac{(\omega + \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega + \bar{\mu}_+)})} + \frac{(\omega - \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})} \right] \right\} \\
&\quad - \frac{L}{2\pi A} \sum_n \int dk_z \left\{ \frac{1}{2\beta} [2\ln(1 + e^{-\beta\omega}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})] \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \left[ \frac{2\omega}{(1 + e^{\beta\omega})} + \frac{(\omega + \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega + \bar{\mu}_+)})} + \frac{(\omega - \bar{\mu}_+)}{(1 + e^{\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})} \right] \right\} \\
&\quad + \left[ \frac{1}{2G_s} \phi^2 \right] - \frac{L}{2\pi A} \sum_n \int dk_z \left\{ \omega + \frac{1}{2\beta} [2\ln(1 + e^{-\beta\omega}) \right. \\
&\quad \left. + \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})] \right\},
\end{aligned} \tag{6.50}$$

que se torna

$$\begin{aligned}
\mu &= \left[ \frac{1}{\sigma G_s} \phi^2 \right] - \frac{L}{\sigma\pi A} \sum_n \int dk_z \left\{ \omega + \frac{1}{2\beta} [2\ln(1 + e^{-\beta\omega}) \right. \\
&\quad \left. + \ln(1 + e^{-\beta(\omega + \bar{\mu}_+)}) + \ln(1 + e^{-\beta(\omega - \bar{\mu}_+)})] \right\}.
\end{aligned} \tag{6.51}$$

Para aplicações, a Eq. (6.51) poderá ser parametrizada. Espera-se que tal parametrização reproduza o modelo do capítulo anterior para temperatura nula. A presença de  $\phi$  que é um termo de massa equivalerá ao  $\Sigma_s$  do modelo anterior e a representação do grafeno nesta abordagem se dará para  $\phi = 0$ . A importância do que desenvolvemos até aqui é que, já poderemos fazer aplicações em temperaturas finitas. Possivelmente em breve, dados experimentais relativos a SWCNTs e GNRs estarão disponíveis para temperaturas

acima da ambiental. A reprodução teórica de tais dados deverá envolver um formalismo com temperatura que a Eq. (6.51) já incorpora. Um próximo passo será tentar fazer uma expansão em baixas temperaturas  $T \neq 0$ , a exemplo de uma expansão tipo Sommerfeld.

# Conclusões

Nesta tese apresentamos estudos feitos para sistemas com  $N$  férmions, interagindo apenas quando em contato, sobre uma superfície cilíndrica. A simplicidade da interação permitiu que obtivéssemos, na aproximação de Hartree-Fock, os observáveis de interesse em uma forma analítica fechada. Isto permitiu, já desde o Capítulo 4, verificar que a densidade superficial de elétrons  $\sigma = N/A$  depende apenas da energia cinética destes e do raio do nanotubo. Esta quantidade permite ainda enxergar que as singularidades de Van-Hove obtidas pela derivada de  $N$  com relação à energia de partícula independente *single-particle* surgem quando  $n$  no somatório muda de uma unidade. Expressamos também, na abordagem não relativística, a energia de Hartree-Fock de forma completamente dependente de  $\sigma$ , bem no espírito do formalismo DFT,  $E[\sigma] = T[\sigma] + U[\sigma]$ . Conseguimos também separar a energia de superfície da energia de *bulk*. Mostramos ainda uma relação compacta relacionando o potencial químico  $\mu$  com as energias cinética média ( $\langle T \rangle$ ) e a energia de interação ( $\langle V \rangle$ ) como sendo  $\mu = \langle T \rangle + \langle V \rangle + p(x)$ , onde  $p(x)$  é um parâmetro puramente cinético e geométrico que se anula quando o raio do cilindro vai para o infinito e a geometria cilíndrica transforma-se em uma superfície plana. Este resultado pode ser de importância no estudo de sistemas de muitos férmions onde se procura através do teorema do Virial uma relação entre estas quantidades que, para uma superfície cilíndrica não é conhecida. O modelo também se presta, como apresentado, para cálculos na obtenção da função trabalho de SWCNTs onde se obtém para raios maiores que 0,5 nm resultados bem razoáveis.

Na abordagem relativística apresentamos a construção do modelo desde sua origem. O resultado principal desta derivação foi mostrar que a abertura de *gaps* ( $\Sigma_s$ ) em GNRs são gerados dinamicamente e através de uma equação simples. Os resultados que obtivemos foram comparados com dados experimentais e com modelos teóricos sofisticados, mostrando-

se bastante bons para uma teoria de campo médio. Há uma explicação para isso. Ao parametrizar o modelo, escolhemos o grafeno (sem abertura de *gap*), *gap* nulo e com um  $G_{crit}$  no seu limiar. A quantidade experimental escolhida para a parametrização do modelo foi a função trabalho do grafeno. Ocorre que tal observável varia muito pouco de valor, desde seu tamanho infinito (grafeno) até SWCNTs de aproximadamente 2 nm. Assim, a física contida nos GNRs de larguras acima de 2 nm ainda capturam a informação emprestada pelo grafeno para parametrizar o modelo. De forma semelhante, SWCNTs apresentam também abertura de *gaps* que também poderão ser calculados através do mesmo modelo, apenas com mudança das condições de contorno usadas para os GNRs. Este trabalho já foi iniciado. Neste particular, cabe aqui uma observação importante relativa à simplicidade de nossos modelos. Ao colocá-los em coordenadas cilíndricas e parametrizá-los, estes tornam-se capazes de uma descrição de SWCNTs para uma variável contínua de seus raios  $R$ . Os modelos atingem o grafeno quando se faz  $R$  tender ao infinito. E podem descrever os GNRs apenas mudando-se as condições periódicas anteriormente impostas aos SWCNTs.

Não vamos nos estender sobre o apresentado no capítulo 6 já que ali tratou-se apenas de passos iniciais para uma futura extensão de nosso modelo relativístico para temperaturas finitas.

# Referências Bibliográficas

- [1] W. S. Su, T. C. Leung, and C. T. Chan, “Work function of single-walled and multiwalled carbon nanotubes: First-principles study,” *Phys. Rev. B*, vol. 76, p. 235413, Dec 2007.
- [2] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, and H. Dai, “Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors,” *Science*, vol. 319, no. 5867, pp. 1229–1232, 2008.
- [3] V. Barone, O. Hod, and G. E. Scuseria, “Electronic structure and stability of semi-conducting graphene nanoribbons,” *Nano Letters*, vol. 6, no. 12, pp. 2748–2754, 2006. PMID: 17163699.
- [4] N. Invernizzi, G. Foladori, and D. Maclurcan, “Nanotechnology’s controversial role for the south,” *Science Technology and Society*, vol. 13, no. 1, pp. 123–148, 2008.
- [5] T. Theis, “The little big down: A small introduction to nano-scale technologies,” *ETC Group*, vol. 1, no. 1, pp. 1–10, 2004.
- [6] P. R. Wallace, “The band theory of graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 71, pp. 622–634, May 1947.
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [8] D. S. L. Abergel, A. Russell, and V. I. Faláko, “Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate,” *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 6, pp. –, 2007.

- [9] C. Casiraghi, A. Hartschuh, E. Lidorikis, H. Qian, H. Harutyunyan, T. Gokus, K. S. Novoselov, and A. C. Ferrari, “Rayleigh imaging of graphene and graphene layers,” *Nano Letters*, vol. 7, no. 9, pp. 2711–2717, 2007.
- [10] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp. 109–162, Jan 2009.
- [11] N. M. R. Peres, “Colloquium,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 82, pp. 2673–2700, Sep 2010.
- [12] Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Energy gaps in graphene nanoribbons,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 216803, Nov 2006.
- [13] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón, “Tight-binding description of graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 035412, Jul 2002.
- [14] M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim, “Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, p. 206805, May 2007.
- [15] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, pp. 197–200, 11 2005.
- [16] A. K. Geim, “Graphene: Status and prospects,” *Science*, vol. 324, no. 5934, pp. 1530–1534, 2009.
- [17] R. J. Furnstahl, “Density functional theory: methods and problems,” *Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics*, vol. 31, no. 8, p. S1357, 2005.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [19] D. J. Gross and A. Neveu, “Dynamical symmetry breaking in asymptotically free field theories,” *Phys. Rev. D*, vol. 10, pp. 3235–3253, Nov 1974.
- [20] Z. Rappoport and Y. Apeloig, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, vol. 3 of 978-0-471-62384-7. USA: Wiley, 2001.
- [21] A. P. Horsfield and A. M. Bratkovsky, “Ab initio tight binding,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, no. 2, p. R1, 2000.

- [22] C. M. Goringe, D. R. Bowler, and E. Hernández, “Tight-binding modelling of materials,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 60, no. 12, p. 1447, 1997.
- [23] J. C. Slater and G. F. Koster, “Simplified lcao method for the periodic potential problem,” *Physical Review*, vol. 94, pp. 1498–1524, June 1954.
- [24] C.-O. Almbladh and U. von Barth, “Exact results for the charge and spin densities, exchange-correlation potentials, and density-functional eigenvalues,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 3231–3244, Mar 1985.
- [25] V. V. Deshpande, B. Chandra, R. Caldwell, D. S. Novikov, J. Hone, and M. Bockrath, “Mott insulating state in ultraclean carbon nanotubes,” *Science*, vol. 323, no. 5910, pp. 106–110, 2009.
- [26] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nature Publishing Group*, vol. 6.
- [27] M. D. A. Jorio and G. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, vol. 111 of *Springer Series on Topics in Applied Physics*.
- [28] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, “C60: Buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 11 1985.
- [29] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature Publishing Group*, vol. 354, p. 56, 11 1991.
- [30] A. Yamanaka and S. Okada, “Electronic properties of carbon nanotubes under an electric field,” *Applied Physics Express*, vol. 5, no. 9, p. 095101, 2012.
- [31] E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, and C. Laurent, “Gram-scale ccvd synthesis of double-walled carbon nanotubes,” *Chem. Commun.*, pp. 1442–1443, 2003.
- [32] N. Hamada, S.-i. Sawada, and A. Oshiyama, “New one-dimensional conductors: Graphitic microtubules,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 68, pp. 1579–1581, Mar 1992.
- [33] Y. Nambu and G. Jona-Lasinio, “Dynamical model of elementary particles based on an analogy with superconductivity. i,” *Phys. Rev.*, vol. 122, pp. 345–358, Apr 1961.

- [34] Y. Nambu and G. Jona-Lasinio, “Dynamical model of elementary particles based on an analogy with superconductivity. ii,” *Phys. Rev.*, vol. 124, pp. 246–254, Oct 1961.
- [35] P. Belletato, *Quantização de Sólitos no Modelo de Gros-Neveu*. Phd dissertation, Pontifícia Universidade católica-PUC, Rio de Janeiro, 1990. Dissertação de Mestrado.
- [36] D. Possa, F. Pereira, and J. c. A. Nogueira, “O potencial efetivo e sua expansão em ”loop”, interpretação e convexidade,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 27, pp. 415 – 421, 09 2005.
- [37] C. E. Cordeiro, A. Delfino, and T. Frederico, “Nearly-free-electron effective model for conducting nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 035417, Jan 2009.
- [38] C. Cordeiro, A. Delfino, and T. Frederico, “Theoretical study of work function of conducting single-walled carbon nanotubes by a non-relativistic field theory approach,” *Carbon*, vol. 47, no. 3, pp. 690 – 695, 2009.
- [39] A. D. C. E. Cordeiro, G. D. Lima and T. Frederico, “Energetics of an interacting electron system on a surface,” *Surface*, no. -, pages = , year = 2014, doi = , note =Submetido, URL = <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl0617033>, eprint = <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/nl0617033>.
- [40] S. Suzuki, Y. Watanabe, and S. Heun, “Photoelectron spectroscopy and microscopy of carbon nanotubes,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 10, no. 2, pp. 53 – 59, 2006.
- [41] S. Suzuki, Y. Watanabe, Y. Homma, S.-y. Fukuba, S. Heun, and A. Locatelli, “Work functions of individual single-walled carbon nanotubes,” *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 1, 2004.
- [42] J. B. McGuire, “Study of exactly soluble one-dimensional n-body problems,” *Journal of Mathematical Physics*, vol. 5, no. 5, 1964.
- [43] M. Gaudin *Physics Letters B*, vol. 24, no. 55, 1967.
- [44] M. Takahashi, *Thermodynamics of One-Dimensional Solvable Models*, vol. 1. Cambridge University Press: Cambridge University Press, 1999.

- [45] R. J. Magyar and K. Burke, “Erratum: Density-functional theory in one dimension for contact-interacting fermions [phys. rev. a <http://www.w3.org/1999/xhtml> style="font-weight: bold;">70, 032508 (2004)],” *Phys. Rev. A*, vol. 72, p. 029901, Aug 2005.
- [46] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “The electronic properties of graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, pp. 109–162, Jan 2009.
- [47] M. Brack, “The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 65, pp. 677–732, Jul 1993.
- [48] A. W. Orion Ciftja, Bradley Sutton, “Energy in a finite two-dimensional spinless electron gas,” *AIP Advances*, vol. 3, no. 052110, 2013.
- [49] L. v. Hugenholtz, N.M.; Hove, “A theorem on the single particle energy in a fermi gas with interaction,” *Physica*, vol. 24, no. 5, pp. 363–376, 1958.
- [50] K. Morawetz, N. March, and R. Squire, “The chemical potential for the inhomogeneous electron liquid in terms of its kinetic and potential parts with special consideration of the surface potential step and bcs-bec crossover,” *Physics Letters A*, vol. 372, no. 10, pp. 1707 – 1711, 2008.
- [51] H. F. Budd and J. Vannimenus, “Surface forces and the jellium model,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 31, pp. 1218–1221, Nov 1973.
- [52] V. A. R. M. Tans, Sander J. and C. Dekker, “Surface forces and the jellium model,” *Nature*, vol. 393, pp. 49–52, Nov 1998.
- [53] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, and O. Zhou, “Work functions and valence band states of pristine and cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles,” *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 26, 2000.
- [54] A. Delfino, V. S. Timóteo, T. Frederico, L. Tomio, and C. E. Cordeiro, “Dimensional compactification and two-particle binding,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 111, no. 7-8, pp. 1458–1465, 2011.
- [55] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.

- [56] G. D. R. Saito and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, vol. 1. CLondon: Imperial College Press, 1998.
- [57] A. J. Chaves, G. D. Lima, W. de Paula, C. E. Cordeiro, A. Delfino, T. Frederico, and O. Oliveira, “Dynamical gap generation in graphene nanoribbons: An effective relativistic field theoretical model,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 153405, Apr 2011.
- [58] J. I. Kapusta and C. Gale, *Finite-Temperature Field Theory: Principles and Applications (Cambridge Monographs on Mathematical Physics)*, vol. 1 of 0-521-35155-3. USA: Cambridge University Press, 2006.
- [59] B. J. Cox and J. M. Hill, “Geometric structure of ultra-small carbon nanotubes,” *Carbon*, vol. 46, no. 4, pp. 711 – 713, 2008.
- [60] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, “Carbon nanotubes—the route toward applications,” *Science*, vol. 297, no. 5582, pp. 787–792, 2002.
- [61] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [62] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, “Hybrid functionals based on a screened coulomb potential,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 118, no. 18, 2003.
- [63] F. J. D. Oliveira, *O Modelo de Gross-Neveu como uma teoria efetiva para o poliacetileno: efeitos a densidade finita*. Dissertação de mestrado, UFSJ/FISICA, QUIMICA E NEUROCIÊNCIAS, São João del Rei, MG - Brasil, 2007.
- [64] D. K. Campbell and A. R. Bishop, “Solitons in polyacetylene and relativistic-field-theory models,” *Phys. Rev. B*, vol. 24, pp. 4859–4862, Oct 1981.
- [65] D. K. Campbell and A. R. Bishop, *Soliton excitations in polyacetylene and relativistic field theory models*. Los Alamos, NM: Los Alamos Nat. Lab., 1981.
- [66] W. Bietenholz, A. Gfeller, and U.-J. Wiese, “Dimensional reduction of fermions in brane worlds of the gross-neveu model,” *Journal of High Energy Physics*, vol. 2003, no. 10, p. 018, 2003.

- [67] W. Bietenholz, A. Gfeller, and U.-J. Wiese, “Naturally light fermions from dimensional reduction,” *Nuclear Physics B - Proceedings Supplements*, vol. 129?130, no. 0, pp. 868 – 870, 2004. Lattice 2003.
- [68] J. Feinberg, “Kinks and bound states in the gross-neveu model,” *Phys. Rev. D*, vol. 51, pp. 4503–4511, Apr 1995.
- [69] G. D. Lima, *Modelo Relativístico com Interação Efetiva para Nanotubos de Carbono*. Dissertação de mestrado, Departamento de Física da UFPI, Teresina, Piauí - Brasil, 2010.
- [70] P. H. A. Manso, *Teoria quântica de campos para férmions interagentes no plano a temperatura e potencial químico finitos, na presença de um campo magnético externo oblíquo*. Dissertação de mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - Brasil, 2011.
- [71] B. G, “Transformação de foldy-wouthuytsen exata para campo de dirac interagindo com uma onda gravitacional,” 2007.
- [72] J. Passos Sobrinho and A. Tort, “Uma Introdução aos Métodos de Cálculo da Energia de Casimir,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 23, pp. 401 – 421, 12 2001.
- [73] R. Kirschner, “Ryder, I. H., quantum field theory, Cambridge et al., Cambridge University Press 1985. xii, 443 s., £ 40.00. 74, 50. isbn 0-521-23764-5,” *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 66, no. 7, pp. 317–317, 1986.
- [74] J. Iliopoulos, C. Itzykson, and A. Martin, “Functional methods and perturbation theory,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 47, pp. 165–192, Jan 1975.
- [75] P. Ramond and H. M. Fried, “Field theory: A modern primer,” *Physics Today*, vol. 35, no. 6, pp. 57–59, 1982.
- [76] S. Panfil, “Path integral methods in quantum field theory,” *Acta Applicandae Mathematica*, vol. 18, no. 3, pp. 300–302, 1990.
- [77] D. Campbell and A. Bishop, “Soliton excitations in polyacetylene and relativistic field theory models,” *Nuclear Physics B*, vol. 200, no. 2, pp. 297 – 328, 1982.

- [78] M. O. C. Gomes, *Teoria quântica de Campos*, vol. 1. São Paulo: Edusp, 2002.
- [79] M. Brack and H. P. Acta *Physica Acta*, vol. 58, p. 715, 1985.

# Apêndice A

## Demonstrações

### A.1 Convergência $f(x)$

Considere a função

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{1}{|x|} \sum_n \sqrt{1 - \frac{n^2}{x^2}} \\ &= \frac{1}{x} \int_{-x}^x \sqrt{1 - \frac{n^2}{x^2}} dn, \end{aligned} \tag{A.1}$$

propondo  $\frac{n}{|x|} = y$ , temos  $dn = x dy$  e portanto

$$f(x) = \int_{-1}^1 \sqrt{1 - y^2} dy, \tag{A.2}$$

resolvendo a integral por substituição trigonométrica temos  $y = \operatorname{sen} \alpha$  e  $dy = \operatorname{cos} \alpha d\alpha$  que torna

$$\begin{aligned} f(x) &= 2 \int_0^{\pi/2} \operatorname{cos}^2 \alpha d\alpha \\ &= \frac{\pi}{2}. \end{aligned} \tag{A.3}$$

Esse valor só é válido para  $x$  suficientemente grande, o que implica  $R \gg 0$ , veremos que em termos de escala e aplicação, um valor para uma boa convergência é  $R$  aproximadamente 30 Å. Uma outra demonstração para convergência da função  $f(x)$  é através de cálculo numérico. A solução numérica nos retorna o gráfico a seguir

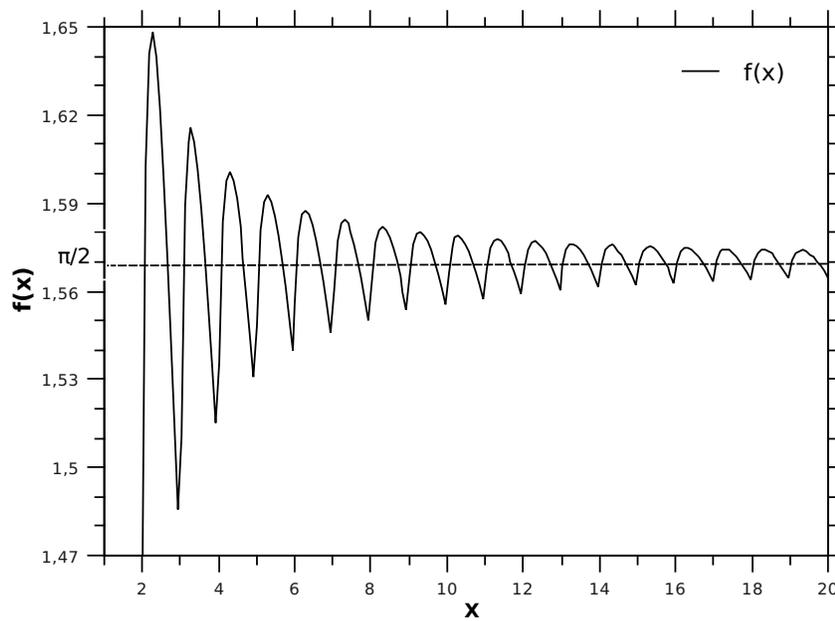


Figura A.1: *Comportamento da função  $f(x)$  em função de  $x$*

# Apêndice B

## Aproximação de Hartree e Hartree-Fock

### B.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

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

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:

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

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

A solução mais simples da equação de Schroedinger para o hamiltoniano (B.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

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

A função de onda escrita na forma da equação (B.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 (B.4), conhecida como *equação de Hartree*:

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

O autovalor do hamiltoniano (B.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 (B.14), 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  $|f_i|^2$  de cada um dos demais elétrons. Este é o significado do termo (B.14).

Deve-se chamar a atenção para o fato de que cada orbital,  $\phi_i$ , 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.

## B.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 ( $\omega$ ):

$$\vec{x} = \{\vec{r}, \omega\} \quad (\text{B.5})$$

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:

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) \quad (\text{B.6})$$

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 (B.3), escrevendo a função de onda para um sistema de  $N$  elétrons como um determinante, chamado determinante de Slater:

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_1(\vec{x}_2) & \dots & \phi_1(\vec{x}_n) \\ \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_2(\vec{x}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(\vec{x}_1) & \phi_n(\vec{x}_2) & \dots & \phi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{B.7})$$

O primeiro termo da direita da equação (B.7) 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:

$$E = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle \quad (\text{B.8})$$

Para se chegar à equação de Hartree-Fock através do método variacional, adota-se o determinante de Slater (B.7) como função tentativa. Para isso, deve-se anular a variação em primeira ordem do funcional do valor esperado do hamiltoniano

$$H_{ele} = T_e + V_{eN} + V_{ee} \quad (\text{B.9})$$

quando se faz uma pequena variação arbitrária em (B.7), com a restrição de manter  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ . O problema da minimização com restrição é resolvido pelo método dos *multiplicadores de Lagrange*:

$$\delta \left[ E[\Psi] - \sum_i \varepsilon \int |\phi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \right] = 0 \quad (\text{B.10})$$

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

$$f(i)\phi(\vec{x}_i) = \varepsilon\phi(\vec{x}_i) \quad (\text{B.11})$$

com

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF} \quad (\text{B.12})$$

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:

$$v^{HF}(\vec{x}_i) = V_H(\vec{x}_i) + k_b, \quad (\text{B.13})$$

onde,

$$V_H = \sum_{j \neq i} \int \frac{|\phi_j|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{B.14})$$

com  $V_H$  sendo o potencial de Hartree (termo local) dada na Eq. (B.14). O último termo,  $k_b$ , surge da antissimetria da função de onda e é definido como potencial de exchange:

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

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:

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

na qual  $|\Psi_a^r\rangle$  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  $|\psi_0\rangle, ; |\Psi_a^r\rangle, \dots$  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 (B.16) deve ser truncada em algum termo. A solução para o problema de  $N$  elétrons na aproximação CI é obtida utilizando-se (B.16) como função tentativa no método variacional. Tal procedimento leva a um problema de alto custo computacional e aplicável somente para sistemas simples.