Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1595-1599

APROXIMACIÓN ESTOCÁSTICA AL POSIBLE COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE NANOTUBOS

Diego F. Mulato G [1], W. R. Aguirre-Contreras [1], Joao Antonio Plascak [2]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (4): 1595-1599

APROXIMACIÓN ESTOCÁSTICA AL POSIBLE COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE NANOTUBOS

Diego F. Mulato G [1], W. R. Aguirre-Contreras [1], Joao Antonio Plascak [2]*

1: Dpto de Física, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia
2: Dpto de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, caixa Postale 702, 30123-970 Belo Horizonte, Brazil

** E-mail: difemugo@gmail.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Estudios recientes abren la posibilidad de crear nanotubos constituidos de átomos con momento dipolar magnético, en ellos se presentarían interacciones de intercambio o súper-intercambio de acuerdo con las especies de átomos presentes en el nanotubo. Ante dicha posibilidad, en este trabajo se realizan simulaciones de nanotubos con propiedades magnéticas. Usando la técnica Metropolis-Monte Carlo, se simula el modelo de Ising-2D en nanotubos; debido a la simetría cilíndrica, se imponen condiciones de contorno periódicas en torno al perímetro y libres a lo largo del eje axial del nanotubo. Para diferentes tamaños de nanotubos (definidos por su perímetro P y longitud L) se obtienen la energía media, el momento magnético, la capacidad calorífica y la susceptibilidad magnética, todas en función de la temperatura adimensional $\Theta=k_BT/J$. Finalmente se obtiene la temperatura pseudo-crítica Θ_{pc} de cada nanotubo y se representa el comportamiento de esta variable en función de la longitud L y el perímetro P.

Palabras Claves: *Nanotubos, Modelo de Ising, Método de Monte Carlo, Dinámica de Metropolis*

Abstract

Recent studies open the possibility of creating nanotubes made up of atoms with magnetic dipole moment, they presented exchange interactions or super-exchange in agreement with the species of atoms present in the nanotube, due to this possibility, in this work simulations of nanotubes with magnetic properties are made. Using the technique Metropolis-Monte Carlo, it was simulated the Ising-2D model in nanotubes; periodic boundary conditions were imposed on the perimeter and along the free axial axis of the nanotube. Definning different sizes of the nanotube by its perimeter P and lenght L, we calculated average energy, magnetic moment, heat capacity and magnetic susceptibility, like a function of the adimensional temperature $\Theta=K_BT/J$. Finally we get the pseudo-critical temperature Θ_{pc} of each nanotube and we represent the behavior of this variable depending on the length L and perimeter P.

Keywords*: Nanotubes, Ising model, Monte Carlo method, Dynamic Metropolis*

1. INTRODUCCIÓN

Gran parte de la investigación científica actual se centra en el estudio de sistemas a escalas nanométricas ($\sim 10^{-9}$m), los cuales se caracterizan por ser de menor tamaño y de mayor eficiencia que los convencionales. El estudio de estos sistemas ha sido posible gracias al desarrollo de algunas técnicas que permiten observar e incluso manipular la materia a escalas atómicas, como ejemplo, el microscopio de fuerza atómica "AFM", basado en la interacción local de la punta con la muestra, proporciona imágenes tridimensionales de alta resolución en tiempo real [1,2,3]. Los sistemas nanoestructurados aun se encuentran en la etapa inicial de su desarrollo y, sin embargo, ya se han logrado grandes avances científicos y tecnológicos con este tipo de materiales. Algunos materiales nanoestructurados cambian sus propiedades con los parámetros que caracterizan su geometría [4], tal como sucede con los nanotubos; ellos han sido estudiados tanto teórica como experimentalmente [5,6,7,8], especialmente en las áreas de electrónica y mecánica de materiales.

Actualmente se está desarrollando un método químico con el que se obtienen nanotubos compuestos de óxidos metálicos con una longitud y diámetro específico [9]. Ante la posibilidad de crear nanotubos con átomos de naturaleza magnética, y además controlar sus parámetros geométricos, la propuesta del presente trabajo es estudiar las

posibles propiedades magnéticas en nanotubos desde una perspectiva estocástica; cualificar y en la medida de lo posible cuantificar los cambios que se presentan en sus propiedades al variar sus parámetros geométricos (en nuestro caso la longitud L y el perímetro P). Para ello se realizaron simulaciones computacionales de 49 muestras (nanotubos con diferentes valores de L y P).

2. MODELO Y SIMULACIÓN

Para describir el sistema, se supuso que los átomos que componen cada nanotubo tienen un momento magnético de espín ½ (representado por la variable σ que puede tomar los valores ±1), además solamente se consideraron las interacciones entre pares de espines vecinos por hamiltoniano de Ising sin campo ($h=0$) [10,11]. Para estudiar el comportamiento físico del sistema tenemos:

$$H = -\beta H = -\frac{k_B T}{J}\sum_{\langle i,j\rangle}\sigma_i\sigma_j = \Theta^{-1}\sum_{\langle i,j\rangle}\sigma_i\sigma_j \quad (1)$$

en este hamiltoniano reducido ‹ij› indica que la suma ha de realizarse entre espines vecinos, J representa la energía de intercambio entre los átomos magnéticos, σ es la variable de espín asociada a cada átomo (σ = ±1) y finalmente Θ es la temperatura adimensional (k_BT/J).

Para llevar a cabo la simulación se implementó el método de Monte Carlo con dinámica de Metropolis [12,13] tomando una muestra estadística que contuviera "M" configuraciones significativas del espacio de fases del sistema a una temperatura dada; sobre estas M configuraciones se evaluaron las funciones de interés (energía, momento magnético, capacidad calorífica y susceptibilidad magnética). En el método Monte Carlo con Metropolis, la media térmica, de una cantidad observable sobre todo el espacio de configuraciones, es aproximadamente igual a la media aritmética de ella medida sobre las M configuraciones seleccionadas (en nuestro caso M="*mcs*" *Monte Carlo steps*), es decir:

$$\langle A\rangle \cong \frac{\sum_{r=1}^{mcs} A_r}{mcs} \quad (2)$$

donde A es el observable físico.

El calor específico y la susceptibilidad magnética es posible obtenerlas a partir de las fluctuaciones de la energía y la magnetización, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar la evolución del sistema se realizaron simulaciones de nanotubos con longitudes $L = 2^n$ y perímetros $P = 2^n$ (con $n=2, 3, 4, 5, 6, 7$ *y* 8) lo cual da lugar a 49 muestras en total. En cada simulación se partió de una configuración aleatoria ($\Theta \to \infty$), se realizo un barrido de altas a bajas temperaturas desde $\Theta = 64$ hasta $\Theta = 0.40$ usando en cada temperatura 300 000 *mcs*.

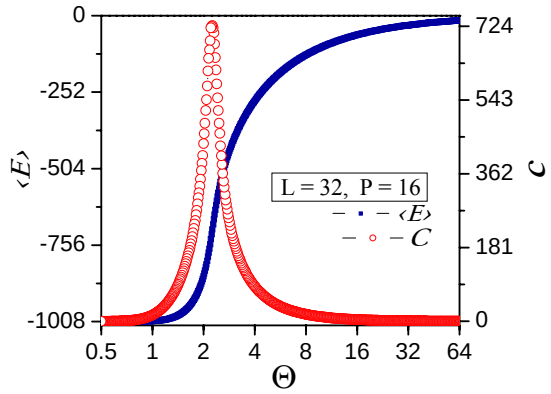


Figura 1. Energía media y capacidad calorífica como función de la temperatura adimensional para un nanotubo de Longitud 32 y Perímetro 16.

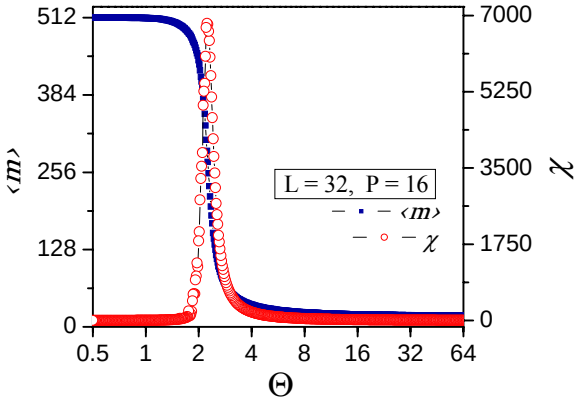


Figura 2. Momento magnético y susceptibilidad en función de la temperatura adimensional para un nanotubo de Longitud 32 y Perímetro 16.

En las figuras 1 y 2 se muestra el comportamiento para un nanotubo de longitud $L=32$ y perímetro $P=16$ como función de la temperatura adimensional Θ; se observa en la figura 1 el comportamiento energético (energía media ‹E› y capacidad calorífica C) y en la figura 2 el comportamiento magnético (momento magnético ‹m› y susceptibilidad magnética χ). En la figura 1 se puede apreciar que a la más baja temperatura

medida la energía media alcanza su estado fundamental (E_0 =-1008), que de acuerdo con la geometría cilíndrica de un nanotubo está determinada por el número de enlaces posibles:

$$E_0 = -P(2L-1) \qquad (3)$$

Se puede observar en la figura 1 que el sistema cumple con la tercera ley de la termodinámica (Si $\Theta \to 0 \Rightarrow C \to 0$). En cuanto a las variables magnéticas, en la figura 2 se muestra que a bajas temperaturas se presenta el fenómeno de saturación, observe que cuando $\Theta = 0.5$ el momento magnético se satura hacia el valor de $\langle m_s \rangle = 512$ que está en acuerdo con el valor esperado determinado por el número de espines en el sistema:

$$\langle m_s \rangle = LP \qquad (4)$$

En la región de temperaturas que está entre 2.0 y 4.0 se observa que la energía (figura 1) y la magnetización (figura 2) presentan cambio de concavidad y en el calor específico (figura 1) y la susceptibilidad (figura 2) se presenta un pico. Cabe aclarar que en esa región NO se presenta una transición de fase, pues el sistema es finito (no termodinámico), además con base en la clasificación de Ehrenfest las funciones representadas en las figuras 1 y 2 no presentan discontinuidad alguna. Lo que podemos afirmar, es que el sistema presenta un ordenamiento de tipo ferromagnético a bajas temperaturas a partir de una temperatura característica a la cual hemos denominado pseudo-crítica Θ_{pc} (la llamamos así debido a que no es propiamente crítica). Esta temperatura la hemos asociado a la temperatura del máximo de susceptibilidad magnética (ver figura2).

Curvas equivalentes a las mostradas en las figuras 1 y 2 fueron obtenidas para la totalidad de los 49 nanotubos mencionados anteriormente y un compendio de los resultados se presenta en las superficies mostradas en las figuras 3 a 6. Para facilitar la visualización, en estas figuras los ejes de longitud y perímetro se han representado en escala logarítmica "$\log_2 L$ y $\log_2 P$".

En la figura 3 se ha graficado la temperatura pseudo crítica como función de la longitud y el perímetro de los nanotubos estudiados (cada punto en la superficie corresponde a la temperatura Θ_{pc} para una pareja de valores de L y P). Se observa que la superficie es simétrica respecto al eje $L=P$ donde se logran los mayores valores de Θ_{pc}; al analizar el comportamiento sobre este eje observamos que la temperatura Θ_{pc} tiende asintóticamente a la temperatura crítica 2D obtenida por Onsager (Θ_C = 2.269185). Los cortes de esta superficie, perpendiculares al eje de simetría ($L=P$), tienen forma parabólica.

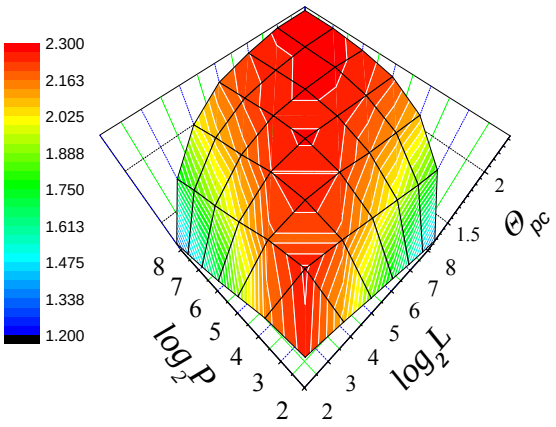


Figura 3. Calor específico en función de la longitud y el perímetro evaluado en la temperatura pseudo-crítica.

En la figura 4 se puede apreciar que el calor específico es máximo para los nanotubos más pequeños ($L=2^2=4$ y $P=2^2=4$) y mínimo para los más grandes ($L=2^8=256$ y $P=2^8=256$), este comportamiento concuerda con lo esperado, debido a que la inercia térmica de una nanotubo aumenta conforme aumenta el número de átomos en el sistema, y por lo tanto es más difícil generar una

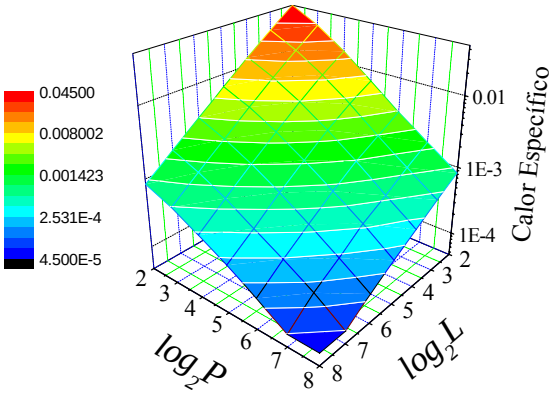


Figura 4. Calor específico en función de la longitud y el perímetro evaluado en la temperatura pseudo-crítica.

variación de temperatura en el sistema, suministrando o extrayendo una cantidad de energía en forma de calor al sistema. Observamos que la superficie de calor específico es plana y al ajustarla

obtenemos la siguiente relación:

$$c = 0.42L^{-0.83}P^{-085} \quad (5)$$

donde los exponentes asociados a P y L son aproximadamente iguales, implicando una simetría respecto a L=P.

En la figura 5 se observa que la magnetización decrece fuertemente ante aumentos en el perímetro y decrece de una forma más suave al aumentar la longitud, esto significa que cuando el sistema está en la temperatura pseudo-crítica Θ_{pc}, el número de espines orientados en la dirección preferente del sistema, disminuye considerablemente con aumentos de P y de una forma "sutil", moderada, conforme aumenta L. Se observa que la superficie de magnetización no es tan simétrica como la de calor específico, sin embargo su comportamiento tiende al plano:

$$M = 16.24L^{-0.12}P^{-1.14} \quad (6)$$

La diferencia entre los exponentes de L y P denota lo ya discutido.

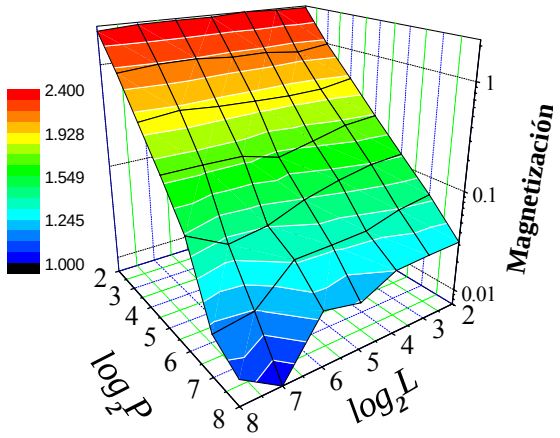


Figura 5. Magnetización en función de la longitud y el perímetro evaluado en la temperatura pseudo-crítica.

Por otra parte, la figura 6 muestra que la susceptibilidad decrece muy fuertemente al aumentar el perímetro, y varía suavemente ante aumentos en la longitud, esto implica que los nanotubos de perímetro pequeño ($P \sim 4$) son los más susceptibles entre las 49 muestras estudiadas, es decir, se pueden magnetizar más fácilmente ante la presencia de una campo magnético. Para cuantificar el comportamiento descrito se realizó el ajuste de la superficie de la figura 6 obteniendo la siguiente relación:

$$\chi = 19.07L^{-0.18}P^{-2.21} \quad (7)$$

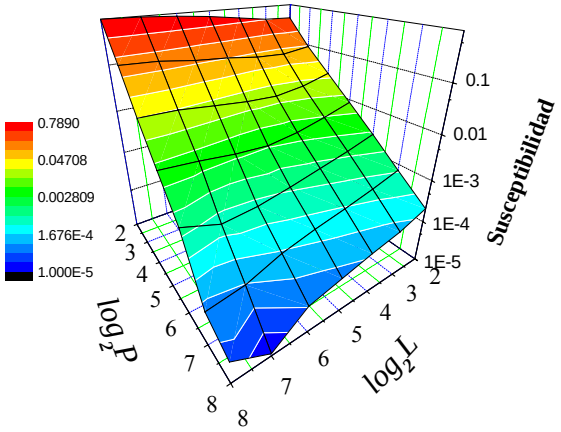


Figura 6. Susceptibilidad magnética en función de la longitud y el perímetro en la temperatura pseudo-crítica.

4. CONCLUSIONES

Los resultados expuestos y discutidos en la sección anterior nos permiten concluir lo siguiente:

- El calor específico de los nanotubos a la temperatura pseudo-crítica Θ_{pc} decrece en forma de potencias con el aumento de la longitud L y el perímetro P, el decrecimiento es similar con cualquiera de los dos parámetros ($c \sim L^{-0.83}P^{-0.85}$).
- La magnetización de los nanotubos a la temperatura pseudo-crítica Θ_{pc} decrece rápidamente ante aumentos en el perímetro y en forma moderada debido a incrementos en la longitud L ($M \sim L^{-0.12}P^{-1.14}$).
- La susceptibilidad magnética de los nanotubos a temperatura pseudo-crítica Θ_{pc}, también decrece en forma de potencias conforme aumenta tanto el perímetro P como la longitud L, al igual que en el caso de la magnetización el decrecimiento debido al incremento de la longitud es moderado, mientras el decrecimiento debido al perímetro es mucho más rápido ($\chi \sim L^{-0.18}P^{-2.21}$).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo de la Universidad del Valle y del Grupo de Metalurgia y Teoría de Transiciones de Fase de UniValle. Parte de este trabajo ha sido logrado gracias al proyecto 7682

"Criticidad en sistemas magnéticos obtenida por simulaciones MonteCarlo" Convocatoria 2005 VRI-Universidad del Valle. También el apoyo del CENM "Centro de Excelencia en Nuevos Materiales".

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Chen F, Klimchitskaya G L, Mostepanenko V M and Mohideen U *Phys. Rev.* 2007 **76** 035338.

[2] R. Garcia and R. Perez, *Surface Science Reports*, 2002, p. 197–301.

[3] K. Kobayashi, H. Yamada, T. Horiuchi, K. Matsushige, *Applied Surface Science*, 2000, **157**, 228.

[4] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, London: Imperial College Press, 1998.

[5] J. Beenakker, V. Borman, and S. Krylov, Chem. Phys. Lett. 1995, **232**, 379.

[6] Q. Wang, S. Challa, D. Sholl, and J. Johnson, Phys. Rev. Lett. 1999, **82**, 956.

[7] S. Challa, D. Sholl, and J. Johnson, Phys. Rev. B, 2001, **63**, 245419.

[8] S. Challa, D. Sholl, and J. Johnson, J. Chem. Phys. 2002, **116**, 814.

[9] John Toon. En: The Georgia Tech [on line]. 23-Ago-2007. Disponible en la web: <http://www.gatech.edu/newsroom/release.html?id=1468>

[10] Ising E., Z. Phys. **31** 253-258 (1925)

[11] Kerson Huang. *Statistical Mechanics*. ISBN, 1987.p 341- 344.

[12] D. P. Landau and K. Binder, in: A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

[13] M.E. J. Newman, G.T. Barkema, in: *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford: Clarendon Press, 1999.