

Eduardo Bedê Barros

*Propriedades das Espumas Grafíticas e dos
Nanotubos de Carbono*

Fortaleza – CE

Setembro / 2006

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Eduardo Bedê Barros

*Propriedades das Espumas Grafíticas e dos
Nanotubos de Carbono*

Fortaleza – CE

Setembro / 2006

Eduardo Bedê Barros

*Propriedades das Espumas Grafíticas e dos
Nanotubos de Carbono*

Tese apresentada à Coordenação de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Gomes Souza Filho

Co-orientadora:

Prof.(a) Dr.(a) Mildred Spiewak Dresselhaus

Co-orientadora:

Prof.(a) Dr.(a) Vólia Lemos

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Fortaleza – CE

Setembro / 2006

*Dedico esta tese a meus pais e meus irmãos,
cujo o carinho e dedicação foram
um apoio importante à minha formação pessoal.*

Agradecimentos

Dedico meus sinceros agradecimentos para:

- o professor doutor Antônio Gomes de Souza Filho, pela orientação na construção dessa tese, por seu incentivo ao meu crescimento profissional, e principalmente por sua amizade;
- a professora Vólia Lemos, pela co-orientação na produção dessa tese de doutorado, por sua indispensável contribuição à minha formação como aluno e pesquisador, e pela grande amizade que lhe tenho;
- a professora doutora Mildred Dresselhaus, pela orientação durante o estágio de doutorado no MIT, por sua paciência e sabedoria e valiosos ensinamentos;
- o professor doutor Josué Mendes Filho pela sua dedicação pelo meu sucesso pela grande amizade e pelos ensinamentos;
- o professor doutor Riichiro Saito, por sua sabedoria e ajuda na compreensão e transposição das dificuldades;
- o professor doutor Gene Dresselhaus, por seu bom humor, sua boa vontade, pelos esclarecimentos e interessantes discussões;
- o professor doutor Ado Jorio, a quem muito admiro, pelo seu apoio e amizade;
- a professora doutora Jing Kong por sua delicadeza, amizade, e pela sua infinita disposição em ajudar;
- aos colaboradores do grupo de espectroscopia Raman da Universidade Federal do Ceará, que compartilhou das minhas dificuldades e vitórias;
- ao grupo de microscopia eletrônica do LNLS/Campinas, ao laboratório de Raman do Instituto de Geociências da UNICAMP e ao CENAPAD/SP, pela disponibilização de equipamento e treinamento necessário à realização desse trabalho;
- ao centro de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

– os meus amigos Talita Vasconcelos, Felipe Munarin, Cláudio Lucas Nunes, Samir Jácome, Mariana Tavares e a todos os colegas e amigos da Universidade Federal do Ceará, por sua amizade e compreensão;

– os grandes amigos Oded Rabin e Daan Livestro, cuja amizade é para mim motivo de grande alegria e orgulho;

– os amigos: Ricardo Rajsbaum, Tad Tornaga, Steve Cronin, Hanna Chang, Bilal Zuberi, Kathrin Schröder que me apoiaram com sua amizade durante minha estadia em Boston;

– os amigos e companheiros: HyungBin Son, Georgii Samsonidze, Shin Grace Chou, Mario Hoffman, Daniel Nezich, Ming Tang, Hootan Farhat, Alfonso Cecco, Federico Villalpando e a todos os colegas do MIT que tanto me apoiaram e ensinaram durante o meu estágio de doutorado;

– os meus amigos e companheiros de música, Igor Bedê, Rubens Barros, Ivo Correia, Rodrigo Pereira e Alexandre Grandão, por todo o seu apoio e paciência;

– a meus pais, Luis Eduardo Fontenelle Barros e Elaine Bedê Barros que sempre me apoiaram em tudo e que, mesmo eu estando distante, sempre estiveram ao meu lado;

– os meus irmãos Marcelo e Tatiana Bedê Barros, por todo o seu amor e carinho.

– a toda minha família e todos os grandes amigos.

*“Joy in looking and comprehending
is nature’s most beautiful gift”*

Albert Einstein

Resumo

Nesse trabalho foram utilizadas as técnicas experimentais de Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica, e análises de teoria de grupos para estudar as propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de materiais grafiticos.

Um estudo de espectroscopia Raman for realizado em espumas grafiticas observando a dependência com a posição na amostra e com a energia de excitação dos modos Raman com origem de dupla ressonância. Mudanças foram observadas na intensidade relativa da banda D e na contribuição relativa das componentes da banda G' que se originam da estrutura turbostrática (2D) e da estrutura altamente alinhada (3D) presentes na amostra. Notou-se uma redução linear na intensidade relativa da banda D com o aumento da energia de excitação (E_L), em contraste com experimentos anteriores, que obtiveram um dependência com E_L^{-4} . Além disso, a análise da *skewness* (que é uma medida da assimetria de uma distribuição) do perfil da banda G' mostrou-se uma boa medida da concentração relativa de graphite 2D e 3D em uma região qualquer da amostra. Uma comparação direta entre a distribuição espacial da intensidade da banda D e da *skewness* da banda G' sugere uma forte correlação entre a presença de defeitos estruturais e a alta densidade de graphite 2D.

As propriedades básicas dos nanotubos de carbono foram revisadas sob a ótica da teoria de grupos. O procedimento de dobramento de zona foi explicado em termos da simetria helicoidal dos nanotubos. A teoria de grupos para os nanotubos quirais e aquirais é apresentada em detalhes e as representações irredutíveis do grupo fator do vetor de onda k são obtidas. Os números quânticos que rotulam essas representações são discutidas em termos dos momenta linear e quasi-angular. Finalmente, os resultados da teoria de grupos são utilizados para entender as propriedades eletrônicas e excitônicas dos nanotubos de carbono. As regras de seleção para a absorção da luz são discutidas para o caso em que a interação elétron-elétron é forte e a energia de ligação dos excitons não pode ser desprezada.

Experimentos de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microdifração de elétrons foram realizados em nanotubos de carbono crescidos diretamente na grade de TEM. A identificação (n, m) precisa foi obtida para o caso de uma corda de dois nanotubos. Esse resultado mostra que a técnica de microdifração, passível de ser realizada em qualquer equipamento de TEM, é capaz de fornecer a determinação da estrutura dos nanotubos de carbono na amostra.

Finalmente, estudos espectroscópicos foram realizados em nanotubos de carbono tratados com ácidos. Inicialmente, nanotubos de carbono de paredes simples (SWNTs) preparados pela técnica de descarga em arco foram oxidados por meio de um tratamento com ácido nítrico e analisados usando espectroscopia Raman e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os resultados de FTIR indicaram que a presença de grupos carboxílicos $-COOH$ nas amostras tratadas. Além disso, um aumento

na frequência dos modos radiais sugere que os nanotubos de carbono agem como doadores de carga após o tratamento com o ácido, de modo que a transferência de carga ocorre do nanotubo para o grupo carboxílico. Cálculos *ab initio* de nanotubos de carbono interagindo com os grupos ácidos $-\text{COOH}$ corroboram com essa interpretação. Para melhor compreender os efeitos da transferência de carga nos nanotubos de carbono, experimentos de espectroscopia Raman foram também realizados em misturas de nanotubos de carbono de paredes simples e duplas em diferentes concentrações. Nesse experimento, dois grupos de amostras foram estudados, um foi exposto ao tratamento com H_2SO_4 e o outro permaneceu sem o tratamento. O H_2SO_4 é conhecido por agir como um receptor de elétrons na interação com materiais gráfiticos. O efeito da dopagem nas propriedades vibracionais e eletrônicas dos nanotubos de carbono foi estudado usando espectroscopia Raman, com diferentes energias de excitação, o que permitiu a análise de diferentes nanotubos na amostra. Esse estudo também permitiu analisar os efeitos do tratamento nas paredes interna e externa dos nanotubos carbono de paredes duplas.

Abstract

In this work we applied experimental techniques, such as Raman spectroscopy and electron microscopy, and group theoretical analysis to study the structural, electronic and vibrational properties of graphitic materials.

A Raman spectroscopy study of graphitic foams was performed for probing the spatial and laser excitation energy dependence of the double resonance Raman peaks. We have observed changes in the D band relative intensity, and on the relative contribution from turbostratic (2D) graphite and from highly aligned (3D) graphite to the G' band. The D band integrated intensity was found to decrease linearly with increasing laser energy (E_L), in contrast with previous experiments on nanographite which showed a E_L^{-4} dependence. The calculation of the skewness (which is a measure of the asymmetry of a distribution) of the G' band profile was found to be a good qualitative measure of the relative density of 2D and 3D graphite in a given region of the sample. The direct comparison between spatial distribution of the D band relative intensity and the skewness of the G' band, suggests a correlation between the presence of defects and the high density of 2D graphite.

We also reviewed the basic properties of carbon nanotubes from the standpoint of group theory. The zone folding scheme is explained in the light of the helical symmetry of the nanotubes. The group theory for chiral and achiral nanotubes is presented in detail, and the irreducible representations of the factor groups of the wavevector k are obtained. The quantum numbers which label those representations are discussed in terms of the linear and quasi-angular momenta. Finally, we extend the results of group theory to shed light on the electronic and excitonic properties of carbon nanotubes. Selection rules for the optical absorption are discussed for the case where the electron–electron interaction is strong and the exciton binding energies cannot be neglected.

Transmission Electron Microscopy (TEM) and electron microdiffraction experiments were performed on carbon nanotubes in small bundles grown directly on the TEM grid. A precise (n, m) identification was obtained in the case of a two-nanotube rope. This result shows that the microdiffraction technique, which can be performed on any simple TEM apparatus, can be used to provide structural determination of the carbon nanotubes in the sample.

Finally, spectroscopic studies were performed in acid treated carbon nanotubes. Initially, Single-wall carbon nanotubes (SWNTs) prepared by the arc discharge method were oxidized using nitric acid. The samples were analyzed by using Raman scattering and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). The FTIR results indicate the presence of $-\text{COOH}$ acid groups in the treated samples. The up shifts observed in the radial breathing mode frequencies suggest that SWNTs behave as donors after the acid treatment, with charge transfer occurring from the nanotubes to the $-\text{COOH}$ groups. *Ab initio* calculations of SWNTs interacting with $-\text{COOH}$ acid groups support the charge transfer process from the nanotubes to the carboxyl groups. To better understand the

charge transfer effects on carbon nanotubes, Raman spectroscopy experiments were also performed on a mixture of Single-wall and Double-wall carbon nanotubes for different relative concentrations. In this experiment, two sets of samples were analyzed, one which was exposed to H_2SO_4 for 5 s and one which is pristine. The H_2SO_4 is known to act as an acceptor for the electrons of graphitic materials. The effect of the hole doping on the vibrational and electronic properties of the double and single-wall carbon nanotubes is probed using Resonant Raman scattering with different excitation energies probing different nanotubes. The doping effects on the inner and outer walls of double-wall nanotubes is also discussed.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Introdução	p. 17
1 Fundamentos Teóricos	p. 22
1.1 Introdução	p. 22
1.2 As Propriedades do Grafite	p. 22
1.2.1 Grafeno e suas Propriedades	p. 22
1.2.1.1 Estrutura Eletrônica do Grafeno	p. 23
1.2.1.2 Os modos Vibracionais do Grafeno	p. 24
1.2.2 Duas fases do Grafite	p. 26
1.2.2.1 Grafite 3D	p. 26
1.2.2.2 Grafite 2D	p. 27
1.3 Nanotubos de Carbono	p. 28
1.3.1 A Estrutura dos Nanotubos de Carbono	p. 28
1.3.2 Os Vetores de Rede no Espaço Real	p. 29
1.3.3 Vetores de Rede do Espaço Recíproco	p. 30
1.3.4 As Operações Compostas e a Helicidade dos Nanotubos	p. 30
1.3.4.1 Construção linear-helical	p. 32
1.3.5 A Estrutura Eletrônica dos Nanotubos de Carbono	p. 35

2	Espectroscopia Raman em Espumas Graffíticas	p. 39
2.1	Introdução	p. 39
2.1.1	Método de Produção	p. 40
2.2	Aspectos Gerais	p. 41
2.2.1	Transferência de Calor através de Fônons	p. 41
2.2.2	Espectro Raman do Grafite 2D e 3D	p. 41
2.3	Procedimento Experimental	p. 43
2.4	Resultados e Discussão	p. 45
2.5	Conclusão	p. 58
3	Simetria dos Nanotubos de Carbono de Paredes Simples	p. 60
3.1	Introdução	p. 60
3.2	Grupo dos Vetores de Onda para Nanotubos Quirais	p. 60
3.2.1	Grupo do vetor de onda no ponto Γ ($k = 0$)	p. 63
3.2.2	Grupo do Vetor de Onda $0 < k < \pi/T$	p. 66
3.3	Teoria de Grupos para Nanotubos Aquirais	p. 67
3.4	Os Autovetores e as Representações Irredutíveis	p. 69
3.4.1	Números Quânticos e os Momenta linear e Quasi-Angular	p. 72
3.4.2	Simetria das Bandas Eletrônicas	p. 74
3.5	Simetria dos Excitons em Nanotubos de Carbono	p. 76
3.5.1	A simetria dos excitons	p. 78
3.5.1.1	Nanotubos Quirais	p. 79
3.5.1.2	Nanotubos <i>zigzag</i>	p. 82
3.5.1.3	Nanotubos <i>armchair</i>	p. 83
3.5.1.4	Regras de Seleção para a Absorção Ótica	p. 85
3.6	Conclusões	p. 87

4	Microscopia Eletrônica e Difração de Elétrons em Nanotubos de paredes simples	p. 88
4.1	Introdução	p. 88
4.1.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão	p. 89
4.1.2	Técnicas de Difração de Elétrons	p. 90
4.1.3	Difração de Elétrons em Nanotubos de Carbono	p. 92
4.2	Experimental	p. 94
4.2.1	Preparação das amostras	p. 94
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	p. 95
4.3	Resultados e Discussões	p. 97
4.3.1	Difração de elétrons	p. 97
4.4	Conclusões	p. 99
5	Efeitos de dopagem em Nanotubos de Carbono de Paredes Simples e Duplas	p. 101
5.1	Introdução	p. 101
5.1.1	Espectroscopia Raman em Nanotubos	p. 103
5.1.1.1	Modos de Respiração Radial	p. 103
5.1.1.2	Banda G	p. 104
5.1.1.3	Banda G'	p. 105
5.2	Nanotubos de Carbono Dopados com Ácido Nítrico	p. 105
5.2.1	Experimental	p. 105
5.2.1.1	Preparação das Amostras	p. 105
5.2.1.2	Técnicas Experimentais	p. 106
5.2.1.3	Cálculos Teóricos	p. 106
5.2.2	Resultados e Discussão	p. 107
5.2.2.1	Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier	p. 107

5.2.2.2	Espectroscopia Raman	p. 107
5.2.2.3	Cálculos de <i>Ab initio</i>	p. 112
5.3	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples e Duplas dopados com H ₂ SO ₄	p. 113
5.3.1	Preparação de amostras	p. 113
5.3.2	Experimental	p. 114
5.3.3	Resultados e Discussões	p. 115
5.3.3.1	Modos de Vibração Radiais (RBM)	p. 115
5.3.3.2	Modos de Vibração Tangenciais (Banda G)	p. 121
5.3.3.3	Banda G'	p. 123
5.4	Conclusões	p. 126
	Conclusão	p. 127
	Referências	p. 129
	Anexo	p. 135
	Publicações Relacionas à Tese	p. 135
	Publicações Relacionadas à Tese onde participei como colaborador	p. 136
	Premiação em Congresso Internacional	p. 137
	Apêndice	p. 138
	Teoria Clássica do Espalhamento Raman	p. 138
	Teoria Quântica do Espalhamento Raman	p. 141

Lista de Figuras

1	Estrutura do Grafeno no Espaço Real	p. 23
2	Estrutura Eletrônica do Grafeno	p. 24
3	Relação de Dispersão de Fônons do Grafeno	p. 25
4	Estrutura Tridimensional do Grafite	p. 27
5	Projeção de um Nanotubo Desenrolado Sobre uma Camada de Grafeno.	p. 29
6	Vetor de Simetria de um Nanotubo (4,2)	p. 33
7	Célula Unitária do Nanotubo com Vetor de Simetria	p. 34
8	Espaço Recíproco do Nanotubo (4,2)	p. 35
9	Estrutura Eletrônica dos Nanotubos de Carbono	p. 36
10	Diferença entre Nanotubos Metálicos e Semicondutores	p. 38
11	Espumas Grafíticas	p. 44
12	Espectro Raman em Espumas Grafíticas	p. 46
13	Regiões das Espumas Grafíticas Estudadas com Espectroscopia Raman	p. 48
14	Intensidade Relativa das Componentes 2D e 3D da banda G' em função da posição na amostra.	p. 49
15	Dependência do Espectro Raman com a Polarização	p. 50
16	Região das Espumas Grafíticas Escolhidas para o Mapeamento bidimensional	p. 51
17	Mapeamento Bidimensional da Razão I_D/I_G para as Regiões Escolhidas	p. 52
18	Dependência da Razão I_D/I_G com a Energia de Excitação	p. 54
19	Mapeamento Bidimensional da Razão I_D/I_G e da <i>skewness</i> da Banda G' para uma Mesma Região da Amostra.	p. 56

20	Forma de linha da banda G' para grafite 2D e 3D	p. 57
21	Operações de Simetria Pontuais dos Nanotubos	p. 61
22	Operações Não-Simórficas dos Nanotubos Aquirais	p. 69
23	Bandas eletrônicas e Excitônicas dos Nanotubos	p. 77
24	Técnicas de Difração de Elétrons	p. 91
25	Padrão de Difração dos Nanotubos	p. 93
26	Diagrama da Grade de TEM	p. 95
27	Imagem real e Recíproca de uma corda com Dois Nanotubos	p. 96
28	Padrão de Difração da Corda com Dois Nanotubos	p. 97
29	Oscilação da Linha Equatorial Para a Corda de Dois Nanotubos	p. 99
30	Ângulo Quiral em Função do Diâmetro dos Nanotubos	p. 100
31	FTIR de Nanotubos Tratados e Não-Tratados com Ácido Nítrico	p. 108
32	Raman dos Modos Radiais de Nanotubos Tratados e Não-Tratados com Ácido Nítrico	p. 109
33	Kataura Plot	p. 110
34	Estrutura de Bandas Eletrônicas Calculadas Para o Nanotubo (8,0)	p. 113
35	Gráfico de Kataura para Nanotubos de Paredes Simples e Duplas	p. 116
36	Modos Radiais de Nanotubos de Paredes Simples	p. 118
37	Espectro Raman dos modos vibracionais dos nanotubos de paredes du- plas (DW) para um energias de excitação de 2,052, 2,105, 2,134 e 2,186 eV, para amostras não-tratadas (preto) e tratadas (vermelho).	p. 119
38	Banda G para Nanotubos de Paredes Simples	p. 121
39	Banda G para Nanotubos de Paredes Duplas	p. 122
40	Dependência da Frequência da Banda G' com a Energia do Laser	p. 124
41	Banda G' de Nanotubos de Paredes Simples e Duplas	p. 126

Lista de Tabelas

1	Frequências (em cm^{-1}) das bandas D e G' nas espumas gráficas estudadas.	p. 47
2	Parâmetros de Ajuste para as Diferentes Regiões das Espumas Gráficas	p. 54
3	Tabela de caracteres para o grupo D_N	p. 65
4	Tabela de caracteres para o grupo C_N	p. 68
5	Tabela de caracteres para o grupo D_{2nh}	p. 70
6	Tabela de caracteres para o grupo C_{2nv}	p. 71
7	Relações de compatibilidade entre as representações irredutíveis dos grupos D_N e C_N	p. 72
8	Relações de compatibilidade entre as representações irredutíveis dos grupos D_{2nh} e C_{2nv}	p. 72
9	Representações irredutíveis para os estados eletrônicos nas bandas de valência de condução de nanotubos quirais e aquirais.	p. 75
10	Identificação (n, m) de dois nanotubos em uma corda.	p. 98
11	Identificação (n, m) dos modos radiais observados nos espectros Raman das amostras tratada e não-tratada	p. 111

Introdução

Os materiais gráfiticos têm sido amplamente estudados desde o século passado devido às suas propriedades interessantes e à sua aplicabilidade industrial. Apesar do intenso estudo e atenção dispensados, muitas das propriedades do grafite, ainda não foram completamente desvendadas ou compreendidas.

O grafite é formado pelo empilhamento de folhas de grafeno. O grafeno, estrutura bidimensional formada por um único plano de átomos de carbono com estrutura hexagonal foi amplamente estudado do ponto de vista teórico. No entanto, por muito tempo, se acreditava que a estrutura bi-dimensional do grafeno não seria uma estrutura estável, tendendo sempre a se deformar para formar estruturas mais estáveis como os nanotubos de carbono. No entanto, em 2005 monocamadas de grafeno foram obtidas e estudadas experimentalmente com grande sucesso. Várias das propriedades previstas teoricamente foram verificadas, dentre elas está a presença de uma fase de Berry não nula ao se contornar os pontos K e K' da zona de Brillouin do grafeno e a presença de portadores de Dirac sem massa na região do nível de Fermi do grafeno.[1, 2] Esses resultados experimentais reativaram o interesse científico no estudo do grafeno, além dos interesses tecnológicos já conhecidos.

Nas últimas décadas, o desenvolvimento tecnológico têm sido fortemente direcionando aos materiais carbonosos, dentre os quais, os materiais gráfiticos ocupam posição de destaque. Dentre esses materiais desenvolvidos após a década de 90, os nanotubos de carbono e as espumas gráficas têm atraído atenção da comunidade científica.

Nanotubos de carbono têm sido amplamente estudados desde sua descoberta, em 1991 por Iijima *et al.*[3] Do ponto de vista científico, esses tubos, que possuem diâmetros de alguns poucos nanômetros enquanto podem se estender em comprimento por vários micrômetros, se comportando como sistemas unidimensionais. Do ponto de vista tecnológico, a dimensionalidade desses materiais os permite ter propriedades únicas, que podem ser aproveitadas na criação de diversos novos dispositivos. No entanto, o avanço tecnológico nessa área ainda está limitado pela relativa falta de compreensão do funcionamento dos sistemas de dimensões nanométricas, e da capacidade de controle das

propriedades por eles apresentados.

A estrutura dos nanotubos de carbono pode ser facilmente representada tomando-se uma folha de grafeno (uma única camada da estrutura de grafite) enrolada em um cilindro. Dependendo da direção na qual se enrola a folha de grafeno e do tamanho da folha, diferentes estruturas de nanotubos são obtidas.[4] A direção na qual o cilindro é enrolado determina a quiralidade do nanotubo, enquanto o tamanho da folha determina o diâmetro do mesmo. Essas duas características do nanotubo determinam univocamente a sua estrutura atômica. Outra maneira de descrever a estrutura do nanotubo é em função dos vetores da rede cristalina do grafeno, que é obtida escrevendo a direção e o comprimento de enrolamento da folha na forma de um vetor (vetor quiral) cujas bases são os vetores da rede hexagonal. Desta forma, pode-se descrever a estrutura dos nanotubos com um par de inteiros (n, m) , que representam a projeção do vetor quiral nas duas direções cristalográficas da rede hexagonal do grafeno.[4]

Grande parte das propriedades dos nanotubos de carbono são determinadas por sua estrutura, dentre elas, as propriedades eletrônicas são de grande interesse científico e tecnológico. Dependendo de sua estrutura cristalina os nanotubos de carbono podem ser metálicos ou semi-condutores. Como explicado posteriormente, se o valor da diferença entre os inteiros n e m que representam o nanotubo for divisível por 3, o nanotubo é metálico, caso contrário, ele é um semicondutor (ver Seção 1.3.5). Além disso, a quase unidimensionalidade dos nanotubos faz com que a estrutura eletrônica dos mesmos apresente singularidades em sua densidade de estados, as chamadas singularidades de van Hove (VHSs do inglês *van Hove singularities*). A posição, em energia, das singularidades é determinada pela estrutura do nanotubo.

As estrutura quase unidimensional dos nanotubos os tornam excelentes fontes de emissão de elétrons, sendo assim ótimos candidatos como componentes de mostradores eletrônicos.[5, 6, 7] Além disso, sua extraordinária resistência à tensão (50 vezes maior que a do aço) é a maior já medida em laboratório.[8, 9] Essa resistência mecânica excepcional aliada ao pequeno peso, faz dos nanotubos de carbono componente perfeito para reforço estrutural de compósitos. Apesar de ser muito rígido na direção axial, os nanotubos de carbono são flexíveis e elásticos na direção radial [10]. Essa combinação de rigidez e flexibilidade têm sido utilizada pela indústria esportiva na confecção de bastões de *baseball* e raquetes de tênis.

As propriedades de transporte dos nanotubos de carbono também tem atraído atenção da comunidade científica devido à sua possível descrição em termos das propriedades

de líquido de Lüttinger, no qual os elétrons estão fortemente correlacionados devido à estrutura unidimensional. Evidências de um comportamento de líquido de Lüttinger foram observadas experimentalmente nas propriedades dos nanotubos de carbono.[11, 12]

As espumas gráficas desenvolvidas em 1997 no Laboratório Nacional de Oak Ridge, nos Estados Unidos, possuem uma excelente condutividade térmica em relação a seu peso e volume. Por isso, esse material inovador é excelente para aplicações de gerenciamento térmico nas indústrias aeronáuticas e aeroespacial, onde o peso dos componentes é um fator determinante para a sua aplicabilidade. Nesse sentido, esses materiais têm sido cogitados como possíveis componentes de dispositivos de transferência de calor, como por exemplo em radiadores.[13] Além disso, esses materiais podem ser altamente resistentes à ação mecânica e a altas temperaturas. A sua estrutura microcelular permite que uma resistência mecânica tridimensional, em contraste com a resistência bi-dimensional característica das fibras de carbono e dos materiais gráficos tradicionais. Adiciona-se a essas qualidades o baixo custo de produção e a manuseabilidade das técnicas de síntese desse material, que facilitam a sua aplicação.

As propriedades estruturais das espumas de carbono foram estudadas teoricamente por Sihn *et al.*[14] e experimentalmente por Mukhopadhyay *et al.* [15] e por Klett *et al.*[16] Estes estudos concluíram que a microestrutura das espumas gráficas pode ser dividida em 2 partes, os ligamentos e as junções. As junções são formadas do encontro de quatro ligamentos. A região dos ligamentos tem uma estrutura alinhada e suas propriedades se assemelham com o grafite pirolítico altamente alinhado (HOPG). A região das junções é também altamente gráfica, mas os planos de grafeno nessas estruturas não estão bem alinhados. Estudos de microscopia eletrônica mostraram que a quantidade de microrachaduras e outros defeitos estruturais encontrados nas espumas gráficas podem ser controlados através do controle da taxa de aumento da temperatura de grafitação [16], permitindo obter espumas com condutividade térmica desejada.

Diversas técnicas de caracterização são utilizadas para o estudo desses materiais. Dessas técnicas, se destacam a espectroscopia Raman. Essa técnica baseia-se na interação entre a luz incidente em um material e as vibrações da rede cristalina. Como essa interação é feita através de mudanças na polarizabilidade do material devido às vibrações atômicas, ela está fortemente relacionada com a estrutura eletrônica do material. Assim, em condições apropriadas, a técnica de espectroscopia Raman pode acessar informações sobre a estrutura atômica, vibracional e eletrônica do material, sendo assim de grande ajuda na compreensão de suas propriedades físicas.

Em geral, para os materiais em estado sólido, a espectroscopia Raman traz informações principalmente vibracionais e estruturais, já que a energia dos elétrons envolvidos no processo de espalhamento é muito maior que a energia dos fônons (quanta das vibrações do material), e muito menor que a energia dos fótons (quanta das oscilações eletromagnéticas). No entanto, no caso dos nanomateriais a energia dos elétrons envolvidos no processo de espalhamento da luz pode ser comparável à energia da luz incidente, ou espalhada, resultando em um processo de espalhamento Raman ressonante. Essa ressonância faz com que a intensidade dos picos Raman se intensifiquem de várias ordens de magnitude. No que diz respeito ao grafite, esse é especial por ser um semi-metal de *gap zero*, de modo que a energia de transição entre dois estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi é muito pequena (podendo ir a zero em alguns casos). Dessa forma, espera-se que esses estados interajam com fônons do sistema modificando suas propriedades. Assim, percebe-se que a espectroscopia Raman é uma técnica de grande utilidade no estudo de materiais grafiticos e principalmente dos materiais grafiticos nano-estruturados.

Devido a esse processo de ressonância, a espectroscopia Raman é uma das técnicas mais utilizadas no estudo das propriedades eletrônicas e vibracionais de materiais carbonos e em especial dos nanotubos de carbono. A presença de singularidades na densidade de estados eletrônicos permite que se selecione os nanotubos em ressonância escolhendo uma excitação que tenha energia equivalente à transição entre duas singularidades, permitindo assim, utilizar a intensidade dos picos do espectro Raman para obter acesso à informações sobre as posições das VHSs. De fato, Souza Filho *et al.* [17] mostraram que se obtendo o espectro Raman Stokes e anti-Stokes de um mesmo nanotubo, pode-se obter com precisão a posição em energia da singularidade com a qual o fóton está em ressonância.

Outra técnica de grande utilidade no estudo de materiais em geral é a microscopia de transmissão eletrônica, com a qual se pode estudar a estrutura atômica do material de forma direta através da obtenção de imagens e através das técnicas de difração de elétrons.

O trabalho apresentado nesta Tese está relacionado com as propriedades do grafite através do estudo das novas formas alotrópicas do carbono. Devido à semelhança estrutural entre os nanotubos de carbono e o grafite, as propriedades desses dois materiais estão fortemente relacionadas. Nesse sentido, o entendimento dos nanotubos de carbono traz informações sobre as propriedades do grafite e o estudo dos materiais grafiticos é de grande importância na compreensão das propriedades dos nanotubos de carbono. Com isso, o nosso primeiro estudo foi relacionado com as propriedades 2D e 3D do grafite,

estabelecendo as relação entre as propriedades espectrais (espectro Raman) das espumas grafiticas e a sua estrutura. Em seguida realizamos um estudo detalhado das propriedades de simetria dos nanotubos de carbono que é fundamental para a correta transposição das propriedades do grafite para os nanotubos através do tratamento de dobramento de zona. Essas propriedades de simetria se manifestam diretamente no estrutura do nanotubo no espaço recíproco, que pode ser verificada experimentalmente com a técnica de difração de elétrons. Por isso, a análise do padrão de difração de elétrons dos nanotubos de carbono permite a determinação de sua estrutura atômica e, com isso, a identificação precisa do nanotubo. As propriedades de simetria também são de grande importância na compreensão do espectro Raman dos nanotubos de carbono. Finalizamos nosso estudo analisando os efeitos do tratamento de amostras de nanotubos de carbono com ácidos. O entendimento desses sistemas é muito importante já que o tratamento com ácido é uma das principais técnicas utilizadas para a purificação das amostras de nanotubos de carbono.

Essa tese está dividida em 5 capítulos. No Capítulo 1, são apresentados os conceitos básicos necessários para a compreensão do estudo em espumas grafiticas e nanotubos de carbono. No Capítulo 2 são apresentados os resultados dos estudos realizados nas espumas grafiticas usando espalhamento Raman. No Capítulo 3 são mostrados os resultados teóricos obtidos à partir da aplicação dos conceitos de teoria de grupos aos nanotubos de carbono de paredes simples. Nele são discutidos as propriedades de simetria dos estados eletrônicos e excitônicos envolvidos nas transições óticas dos nanotubos de carbono, inclusive no processo de espalhamento Raman. Já no Capítulo 4, são analisados alguns resultados experimentais do estudo de nanotubos de carbono de paredes simples com o uso de técnicas de microscopia de transmissão eletrônica e de difração de elétrons, mostrando a possibilidade de identificação de nanotubos de grandes diâmetros ($d_t > 2$ nm) através do uso dessa técnica. No capítulo 5 são discutidos os resultados experimentais de espectroscopia Raman em nanotubos de carbono de paredes simples e duplas sob a ação de dopantes. Nesse capítulo são discutidos dois sistemas distintos, o primeiro é caracterizado por nanotubos de paredes simples tratados com HNO_3 e o segundo é composto de uma mistura de nanotubos de paredes simples e duplas dopados com H_2SO_4 . A tese é então concluída com um sumário dos resultados obtidos. Nos anexos estão listadas as publicações científicas relacionadas com o trabalho e os fundamentos teóricos do espalhamento Raman.

1 Fundamentos Teóricos

1.1 Introdução

Para possibilitar uma melhor compreensão dos assuntos tratados no decorrer desta tese, apresentaremos nesse capítulo uma descrição das principais propriedades estruturais eletrônicas e vibracionais do grafite e dos nanotubos de carbono.

1.2 As Propriedades do Grafite

O grafite é um material formado por átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal planar que é empilhada de modo à formar uma estrutura tridimensional. Dá-se o nome de grafeno a cada camada isolada do grafite. A distância que separa as folhas de grafeno ($> 3,35 \text{ \AA}$) que formam o grafite é muito maior que a menor distância entre átomos de carbono na mesma folha de grafeno ($\sim 1,42 \text{ \AA}$). Por esse motivo, em primeira aproximação, as propriedades do grafite podem ser obtidas a partir das propriedades dos grafeno.

1.2.1 Grafeno e suas Propriedades

O grafeno é uma monocamada de átomos de carbono com uma estrutura hexagonal que se assemelha à estrutura de uma colméia de abelhas. A Figura 1 mostra a estrutura do grafeno no (a) espaço real e no (b) espaço recíproco. A célula unitária do grafeno é composta de dois átomos (A e B na Figura 1(a)) que formam, de fato, duas sub-redes intercambiáveis pela simetria de inversão espacial. Os vetores de rede do espaço real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 do grafeno podem ser usados para construir a estrutura bi-dimensional do mesmo a partir de quaisquer dois átomos A e B. A célula unitária pode então ser definida como a região losangular delimitada por esses dois vetores. Já os vetores de rede do espaço recíproco \vec{b}_1

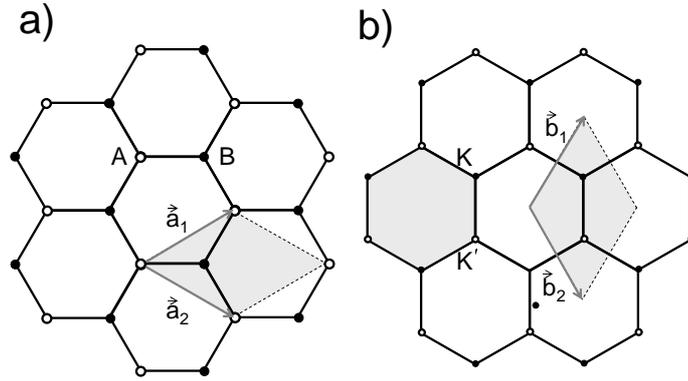


Figura 1: (a) Estrutura do grafeno no espaço real. O losango representa a célula unitária do grafeno, delimitada pelos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . Notar que essa área envolve dois átomos, uma A e um B atom. (b) Estrutura do Grafeno no espaço recíproco mostrando os vetores unitários \vec{b}_1 e \vec{b}_2 e a zona de Brillouin por eles delimitada. Nota-se também que a zona de Brillouin envolve dois pontos não-equivalentes K e K'. O hexágono sombreado mostra a zona de Brillouin da forma hexagonal normalmente definida.

e \vec{b}_2 são definidos de modo que $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$. A zona de Brillouin do grafeno pode então ser definida como o losango delimitado pelos vetores de rede do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 . No entanto é comum definir a zona de Brillouin como sendo um dos hexágonos da rede recíproca. Essa definição é interessante por que essa zona de Brillouin apresenta todas as operações de simetria da célula unitária do grafeno. Nos vértices do hexágono estão dois pontos não equivalentes, denominados pontos K e K'.

1.2.1.1 Estrutura Eletrônica do Grafeno

Cada um dos dois átomos de carbono A e B na célula unitária da folha de grafeno tem um único elétron π livre, resultando em uma estrutura eletrônica composta de uma banda de valência e uma banda de condução para o grafeno. A banda de valência π corresponde a estados ligantes da combinação entre estados eletrônicos dos átomos A e B enquanto a banda de condução π^* corresponde a estados anti-ligantes. Na Fig. 2(a), é mostrada a estrutura de bandas do grafeno calculada utilizando a aproximação de ligação dura (TB, do inglês *tight-binding*) considerando somente a banda π . Nessa figura, os pontos de alta simetria da zona de Brillouin são mostrados e denominados K e M. É interessante notar que as bandas de valência e de condução são degeneradas nos pontos K e K' do espaço recíproco, que ocorrem no nível de Fermi. As outras bandas eletrônicas correspondem a combinações entre os estados eletrônicos hibridizados sp^2 que participam das ligações covalentes e que têm energia muito longe do nível de Fermi. Na Fig. 2(b) é mostrada a

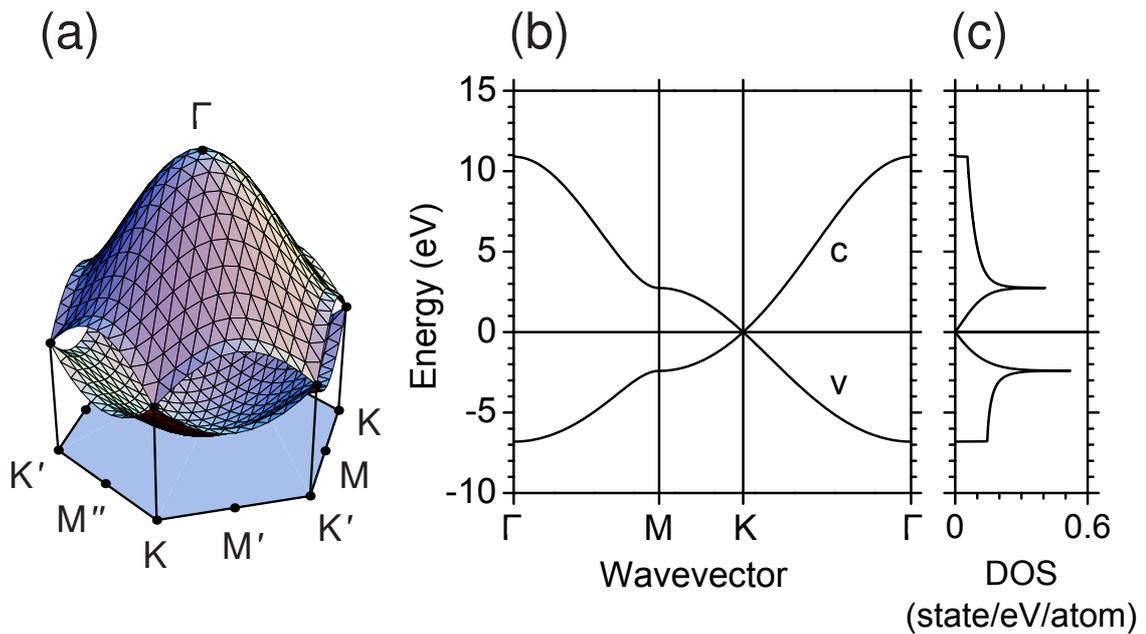


Figura 2: (a) Diagrama mostrando as bandas de valência e condução na primeira zona de Brillouin hexagonal do grafeno. Os pontos de alta simetria Γ , K , K' , M , M' , M'' são mostrados na projeção hexagonal abaixo. (b) Bandas de valência e de condução nas direções de alta simetria ΓK , KM , $M\Gamma$ da zona de Brillouin do grafeno. (c) Densidade de estados eletrônicos para o grafeno.

estrutura de bandas do grafeno nas direções de alta simetria. Nota-se que a dispersão das bandas eletrônicas é linear nas proximidades do ponto K , de modo que a região próxima ao nível de Fermi possa ser entendido como dois cones opostos que se tocam no vértice, ponto K .

Na Fig. 2(c) mostra-se a densidade de estados eletrônicos por átomo de carbono onde notamos dois picos que correspondem aos estados das bandas de valência e condução próximos ao ponto M da zona de Brillouin. Nota-se também que a densidade de estados vai à zero nas proximidades do nível de Fermi, no entanto nota-se a ausência de um *gap* entre as bandas de valência e condução, o que caracteriza o grafeno como uma material semi-metálico de *gap zero*.

1.2.1.2 Os modos Vibracionais do Grafeno

O grafeno têm 2 átomos na célula unitária, cada um com 3 graus de liberdade para a vibração. Com isso, são esperados 6 modos vibracionais, dos quais 3 são caracteristicamente acústicos, e têm frequência nula para $q = 0$ e 3 tem características óticas. Devido à estrutura planar do grafeno, pode-se separar os modos de vibração entre modos *in-plane*,

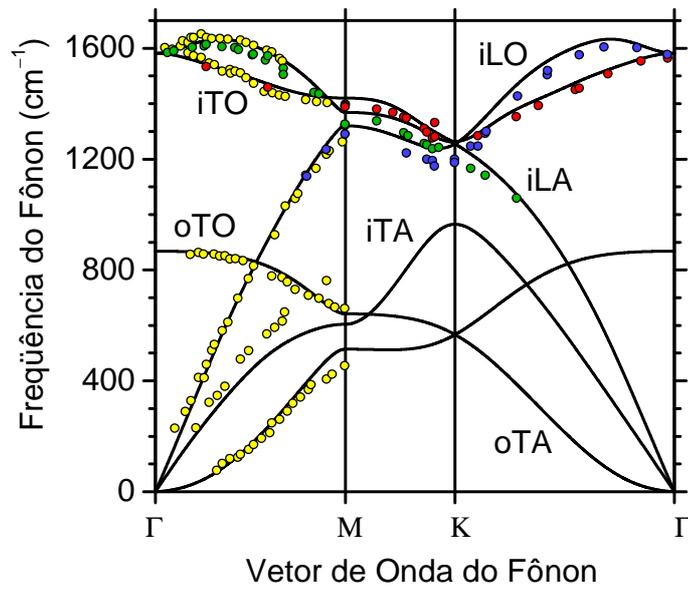


Figura 3: Relação de dispersão para os fônons de uma estrutura de grafeno calculadas (linhas sólidas) a partir do modelo de TB estendido. Os modos estão rotulados por sua característica principal como *in-plane* (i) ou *out-of-plane* (o), longitudinal (L) ou Transversal (T) e óptico (O) ou acústico (A), como explicado no texto. Os resultados experimentais obtidos por espalhamento inelástico de raios-X e espalhamento de nêutrons são mostrados para comparação.[18]

para os quais o movimento dos átomos estão na direção planar, e *out-of-plane*, para os quais os átomos se movem na direção perpendicular ao plano. Dentre os três modos óticos e três modos acústicos dois são modos *in-plane*, um transversal e um longitudinal nos quais a vibração dos átomos é perpendicular ou ao longo do vetor de onda \vec{q} , respectivamente, e um é *out-of-plane*. Na Figura 3, a relação de dispersão dos fônons do grafeno é mostrada para as direções de alta simetria da zona de Brillouin junto com os resultados experimentais obtidos utilizando técnicas de espalhamento inelástico de raios-X e de nêutrons.[18]

Como se pode observar na Fig. 3, o modo iTO tem uma dispersão não nula nas proximidades do ponto K, esse efeito foi explicado no contexto das anomalias de Kohn.[19, 20] Uma anomalia de Kohn ocorre em materiais metálicos quando é possível que um fônon com vetor de onda q leve um estado eletrônico da banda de valência a um estado da banda de condução. O resultado dessa interação é uma blindagem das vibrações da rede cristalina pelos elétrons, o que diminui a frequência de oscilação dessas vibrações. Como a energia dos fônons é geralmente muito pequena, esse fenômeno ocorre somente em materiais nos quais a separação entre as bandas de valência e de condução é pequena (da ordem de

meV), como é o caso dos materiais metálicos. No grafite e nos nanotubos de carbono metálicos, a separação entre as bandas de valência e de condução é pequena, ou nula, nas proximidades dos pontos K e K'. Assim, fônons do grafite com vetor de onda $q \rightarrow \Gamma$ que levam elétrons do ponto K da banda de valência para o ponto K da banda de condução e $q \rightarrow K$ que levam elétrons da banda de valência em K para a banda de condução em K', e vice-versa, podem ser blindados pela interação com os elétrons.

Esse fenômeno de blindagem só é efetivo se houver uma forte interação entre os elétrons e os fônons envolvidos no processo. No caso do grafite, essa interação entre elétrons e fônons é efetiva para o modo iLO próximo ao ponto Γ e para o modo iTO próximo ao ponto K. No caso das vibrações próximas ao ponto Γ , a distorção na rede causada pelo modo iLO desloca o ponto de encontro das bandas de valência e condução para longe dos pontos K e K'. [21] Já o modo iTO próximo ao ponto K causa a abertura de um *gap* entre as bandas de valência e de condução, originando uma forte interação com os elétrons. [21]

1.2.2 Duas fases do Grafite

A estrutura do grafite pode ser compreendida como um empilhamento de folhas de grafeno. No entanto, é importante notar que existem diversas maneiras de empilhar as folhas de grafeno de modo a formar um cristal nas 3 dimensões. As folhas de grafeno se ligam através da interação de *van der Waals* que é uma interação dipolar e que enfraquece rapidamente com o aumento da distância interplanar.

1.2.2.1 Grafite 3D

O grafite pirolítico altamente alinhado (HOPG, do inglês “Highly Aligned Pyrolytic Graphite”) tem uma estrutura de empilhamento do tipo ...ABAB... (como mostrado na Fig. 4). Nessa situação a distância entre os planos é de $\sim 3.354 \text{ \AA}$, resultando em um parâmetro de rede na direção perpendicular aos planos (definida como direção z) de $6,708 \text{ \AA}$.

Nota-se que os planos denominados A e B estão deslocados lateralmente um em relação ao outro de uma distância igual a_{C-C} na direção das ligações, de modo que de cada dois átomos adjacentes da camada A, um deles coincide com a posição de um dos átomos na camada B e o outro fica na posição equivalente ao centro de um dos hexágonos da camada B. Esse deslocamento entre os planos causa uma quebra na simetria do grafeno que por sua vez pode resultar na quebra da degenerescência de algumas bandas de energia

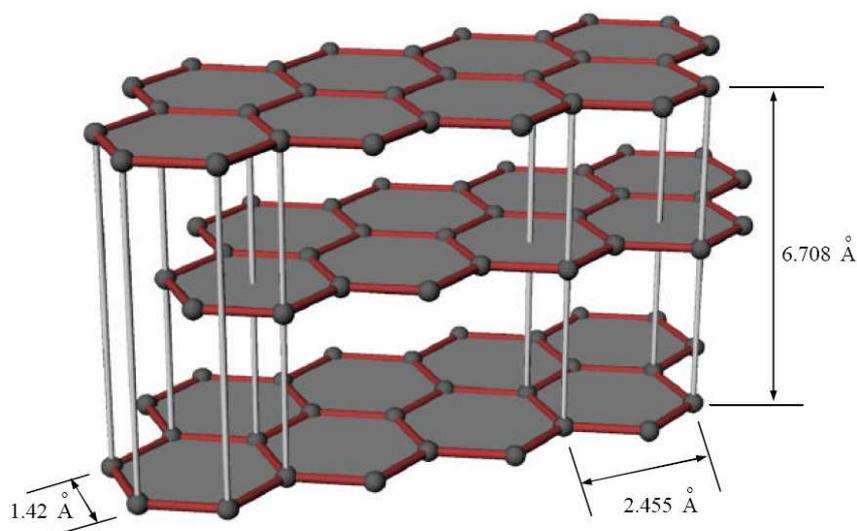


Figura 4: Diagrama da estrutura do grafite 3D. Note a diferença na posição relativa entre os planos de cima e de baixo e o plano do meio.[13]

eletrônica ou vibracionais. Assim, fica claro que essa estrutura não pode ser representada como um conjunto de planos independentes e sim como uma estrutura tridimensional onde a interação interplanar tem grande importância. Por esse motivo, essa estrutura será referida durante todo esse trabalho como grafite 3D.

1.2.2.2 Grafite 2D

Quando os planos de grafeno não estão perfeitamente alinhados o empilhamento ...ABAB... do grafite fica comprometido, o que resulta em uma estrutura de grafite na qual os planos estão separados por distância bem maiores que 3,354 Å. Nessa situação a interação interplanar diminui drasticamente. Além disso, como não existe correlação entre os planos de grafeno, a interação interplanar deverá ser interpretada como uma perturbação que não quebra a simetria translacional do grafeno. Assim, mesmo para situações em que a interação interplanar não pode ser negligenciada, as propriedades desses materiais serão, em primeira aproximação, similares às do grafeno. Por isso, nos referimos à essa estrutura do grafite como grafite 2D. Essa estrutura é também referida na literatura como grafite turbostrático.

1.3 Nanotubos de Carbono

1.3.1 A Estrutura dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono podem ser vistos como uma folha de grafeno enrolada em um cilindro perfeito. As propriedades do nanotubo dependem de como o grafeno é enrolado formando, do ponto de vista de simetria, dois tipos de nanotubos, os nanotubos aquirais, que podem ser *armchair* ou *zigzag*, e os nanotubos quirais.

Devido ao seu diminuto diâmetro (~ 1 nm) e sua alta razão entre o comprimento e o diâmetro ($> 10^4$) os nanotubos de carbono são de grande importância no estudo das propriedades de materiais unidimensionais (1D), tanto no aspecto teórico como no experimental. Assim, ao discutir as propriedades de simetria dos nanotubos de carbono, é comum desconsiderar os efeitos das bordas dos nanotubos. Com isso, para muitas propriedades, o nanotubo de carbono pode ser considerado como um cristal uni-dimensional com um vetor de translação \vec{T} ao longo de seu eixo principal, e que tem um pequeno número de átomos de carbono associados à direção circunferencial.

A estrutura do nanotubo de carbono pode ser determinada de forma unívoca pelo vetor quiral \vec{C}_h que, ao enrolar a folha de grafeno, cobre toda a circunferência do nanotubo. O vetor quiral pode ser escrito em função dos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 do grafeno na forma $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. Os valores de n e m são números inteiros arbitrários que vão caracterizar a estrutura do nanotubo. A forma (n, m) tem sido amplamente utilizada na literatura para descrever o vetor quiral e com isso caracterizar a estrutura do nanotubo.

O nanotubo pode ser também caracterizado pelo seu diâmetro d_t e pelo ângulo quiral θ , que estão relacionados com o comprimento do vetor quiral, $C_h = |\vec{C}_h| = \pi d_t$, e a orientação do mesmo em relação à folha de grafeno (veja a Fig. 5). Os valores de d_t e θ estão relacionados aos índices (n, m) pelas expressões $d_t = a\sqrt{n^2 + nm + m^2}/\pi$ e $\tan \theta = \sqrt{3}m/(2n + m)$, onde $a = \sqrt{3}a_{C-C} = 0,246$ nm é parâmetro de rede para o grafeno e $a_{C-C} = 0,142$ nm é a distância $C-C$ entre os primeiros vizinhos. Por exemplo, o vetor quiral na Fig. 5 é dado por $\vec{C}_h = 4\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2$, e por isso é identificado como o nanotubo $(4, 2)$. Devido à simetria de ordem seis da folha de grafeno, todos os nanotubos não equivalentes podem ser caracterizados pelos índices (n, m) , onde $0 \leq m \leq n$. No entanto, também é possível definir nanotubos de “mão” oposta, para os quais $0 \leq n \leq m$. [22] Os nanotubos são classificados como quirais ($0 < m < n$), e aquirais ($m = 0$ ou $m = n$). Já esses últimos podem ser separados em nanotubos *zigzag* ($m = 0$) e *armchair* ($m = n$).

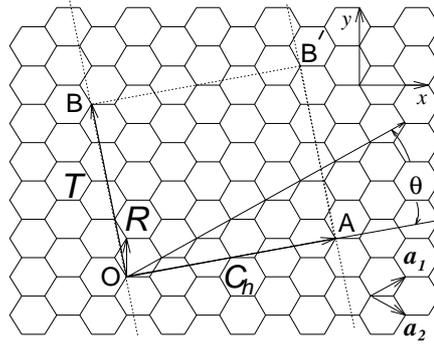


Figura 5: Projeção de um nanotubo desenrolado sobre uma camada de grafeno. Quando a folha de grafeno é enrolada para formar o nanotubo, o vetor quiral \vec{C}_h se torna a circunferência do cilindro, e o vetor de translação \vec{T} fica alinhado paralelo ao eixo do nanotubo. O vetor \vec{R} é conhecido como vetor de simetria e θ é o ângulo quiral. Os vetores unitários (\vec{a}_1, \vec{a}_2) do grafeno estão indicados na figura junto com os dois átomos não-equivalentes A e B da célula unitária do grafeno. A célula unitária do nanotubo é definida pelo retângulo delimitado pelos dois vetores \vec{C}_h e \vec{T} . [4]

Faz-se importante comentar aqui que, no caso de nanotubos de diâmetro muito pequeno ($d_t < 1$ nm), a estrutura geométrica do nanotubo diferirá um pouco da obtida simplesmente a partir do enrolar da folha de grafeno. Nesse caso, para uma descrição correta das propriedades físicas dos nanotubos, é necessário considerar os efeitos de curvatura na otimização geométrica da estrutura [23, 24].

1.3.2 Os Vetores de Rede no Espaço Real

Para especificar as propriedades de simetria dos nanotubos de carbono como sistemas 1D é necessário definir o vetor de rede, mais conhecido como vetor de translação \vec{T} , na direção do eixo principal do nanotubo. Os vetores \vec{T} e \vec{C}_h definem a célula unitária do nanotubo de carbono. O vetor de translação \vec{T} de um nanotubo qualquer pode ser escrito em função de n e m como $\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2$, onde $t_1 = (2m+n)/d_R$ e $t_2 = -(2n+m)/d_R$. O comprimento do vetor de translação é $T = \sqrt{3}C_h/d_R$, onde d é o máximo divisor comum de (n, m) , escrito como $mdc(n, m)$ e d_R é o $mdc(2n+m, 2m+n)$. Os valores de d e d_R estão relacionados por:[4]

$$d_R = \begin{cases} d & \text{se } n - m \text{ não é múltiplo de } 3d \\ 3d & \text{se } n - m \text{ é múltiplo de } 3d. \end{cases} \quad (1.1)$$

Para o nanotubo $(4, 2)$ mostrado na Fig. 5, temos $d_R = d = 2$ e $(t_1, t_2) = (4, -5)$. Para nanotubos aquirais *zigzag* e *armchair*, $T = \sqrt{3}a$ e $T = a$, respectivamente. A célula

unitária do nanotubo desenrolado sobre o plano de grafite tem a forma de um retângulo delimitado pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} .

A área da célula unitária do nanotubo pode ser encontrada realizando o produto vetorial entre esses dois vetores, $|\vec{C}_h \times \vec{T}| = \sqrt{3}a^2(n^2 + nm + m^2)/d_R$. Dividindo esse valor pela área da célula unitária do grafeno $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2| = \sqrt{3}a^2/2$ encontramos o número de hexágonos na célula unitária do nanotubo,

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}. \quad (1.2)$$

No caso do nanotubo (4,2), N é igual a 28, de modo que a célula unitária desse nanotubo tem 56 átomos de carbono, já que existem dois átomos de carbono na célula unitária do grafeno. Para nanotubos aquirais $N = 2n$.

1.3.3 Vetores de Rede do Espaço Recíproco

Os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca do grafeno podem ser construídos a partir dos vetores da rede real \vec{a}_1 e \vec{a}_2 através da relação $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde δ_{ij} denota a delta de Kronecker. Nas Figuras 1(a) e (b), são mostradas as redes real e recíproca do grafeno, respectivamente. É interessante notar a diferença de 30° entre orientação dos hexágonos no espaço real (Fig. 1(a)) e no espaço recíproco (Fig. 1(b)).

Considerando o nanotubo como um cristal 1D com uma estrutura interna composta de $2N$ átomos na sua célula unitária e com uma simetria translacional dada pelo vetor de translação \vec{T} , o espaço recíproco do nanotubo pode ser construído encontrando o par de vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 que satisfazem às relações: $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$ e $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0$. Devido ao confinamento espacial na direção circunferencial do nanotubo, o vetor \vec{C}_h não se comporta como um vetor de translação, mas sim como um gerador de rotações puras. Assim, entende-se que a relação $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1$ somente pode ser satisfeita para \vec{K}_1 sendo múltiplo de $2/d_t$, onde d_t é o diâmetro do nanotubo.

1.3.4 As Operações Compostas e a Helicidade dos Nanotubos

Sabe-se que todas as translações múltiplas de \vec{T} são operações de simetria do nanotubo.[25] No entanto, para ser mais geral, é necessário considerar que qualquer vetor de rede

$$\vec{t}_{p,q} = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2, \quad (1.3)$$

com p e q inteiros quaisquer, da folha de grafeno será também uma operação de simetria do nanotubo quando esta se enrola. De fato, a operação de simetria que surge desse vetor $\vec{t}_{p,q}$ será traduzida como uma rotação em parafuso do nanotubo. As rotações em parafuso podem ser descritas como uma rotação simples de um ângulo ϕ (R_ϕ) e uma translação $\vec{\tau}$ na direção axial do nanotubo. É comum representar essas operações pela notação $\{R|\tau\}$. [4, 26]

O vetor de translação $\vec{t}_{p,q}$ pode ser também escrito em termos das suas componentes na direção dos vetores de rede dos nanotubos \vec{C}_h e \vec{T} como

$$\vec{t}_{p,q} = \vec{t}_{u,v} = (u/N)\vec{C}_h + (v/N)\vec{T}, \quad (1.4)$$

onde u e v são dados por

$$u = \frac{(2n+m)p + (2m+n)q}{d_R} \quad (1.5)$$

e

$$v = mp - nq. \quad (1.6)$$

Os números de u e v podem assumir quaisquer valores inteiros, positivos ou negativos.

As rotações em parafuso do nanotubo associados ao vetor de rede do grafeno $\vec{t}_{u,v}$ pode então ser escrito como

$$\vec{t}_{u,v} = \{C_N^u | vT/N\}, \quad (1.7)$$

onde C_N^u denota uma rotação de $u(2\pi/N)$ ao redor do eixo principal do nanotubo e $\{E|vT/N\}$ é uma translação de vT/N ao longo do eixo do nanotubo, com E sendo a operação de identidade. Fica claro que se $\{C_N^u | vT/N\}$ é uma operação de simetria do nanotubo, então $\{C_N^u | vT/N\}^s$, para qualquer valor inteiro de s também é uma operação de simetria. Assim, já que $\{C_N^u | vT/N\}^N = \{E|vT\}$, onde vT é sempre uma translação pura do nanotubo, o número de hexágonos N assume o papel da ordem do eixo de rotação em parafuso $\{C_N^u | vT/N\}$.

Partindo dessa operação de simetria, a estrutura do nanotubo pode ser construída usando um número pequeno de átomos (entre 2 e $2N$). Para isso, é necessário escolher dois vetores não-colineares $\{C_N^{u_1} | v_1T/N\}$ e $\{C_N^{u_2} | v_2T/N\}$.¹ A área da superfície cilíndrica do nanotubo que é delimitada por esses dois vetores não co-lineares pode ser compreendida como uma célula unitária reduzida do nanotubo. O número de átomos nessa célula

¹Dois vetores são colineares se existe um par de inteiros s e l diferentes de 1, para os quais $lu_1 = su_2 + \lambda N$ e $lv_1 = sv_2 + \gamma N$, sendo λ e γ inteiros quaisquer.

unitária reduzida é dado por

$$2 \frac{|\vec{t}_{u_1, v_1} \times \vec{t}_{u_2, v_2}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = 2 \frac{|v_2 u_1 - u_2 v_1|}{N}. \quad (1.8)$$

É importante frisar que, nesse caso, o nanotubo não pode mais ser descrito como um sistema 1D, e sim como um sistema com duas dimensões de quasi-translações, geradas pelos dois vetores de rotação em parafuso escolhidos.

Existem várias combinações de vetores de rotação em parafuso que podem ser utilizadas para a construção do nanotubo. Essas combinações podem ser divididas em quatro categorias:

- *Helical-helical* - É a construção na qual dois vetores quaisquer não co-lineares são escolhidos;
- *linear-helical* - É a construção em que um dos vetores escolhidos está alinhado com a direção axial do nanotubo \vec{T} , enquanto o outro é um vetor qualquer;
- *helical-angular* - É a construção na qual um dos vetores está alinhado com a direção da circunferência do nanotubo \vec{C}_h enquanto o outro é um vetor qualquer;
- *linear-angular* - É a construção na qual um dos vetores está alinhado com a direção axial \vec{T} e o outro alinhado com a direção circunferencial \vec{C}_h .

É interessante ressaltar que a representação *linear-helical* do nanotubo mantém a simetria translacional do nanotubo. Sendo assim útil no estudo das propriedades de simetria dos nanotubos de carbono com o formalismo dos grupos dos vetores de onda. Por isso, desenvolveremos essa representação em detalhes na próxima sessão. As demais construções estão discutidas em detalhes no artigo de revisão da Referência [27].

1.3.4.1 Construção linear-helical

A construção *linear-helical* é obtida escolhendo o vetor de translação \vec{T} para ser um dos vetores utilizados para construir o nanotubo e um outro vetor de rotação em parafuso qualquer, escrito da forma $\{C_N^u | vT/N\}$. Nesse sistema, o vetor de translação \vec{T} faz o papel do gerador de translações enquanto o vetor $\{C_N^u | vT/n\}$ faz o papel de uma operação quasi-rotacional. O número de átomos na célula unitária reduzida pode se obtido substituindo $\vec{T} = \vec{t}_{0,N}$ na Equação (1.8), resultando que o número de átomos na célula unitária reduzida é $2u$. Assim, para definir uma célula unitária reduzida de 2 átomos, deve-se escolher além

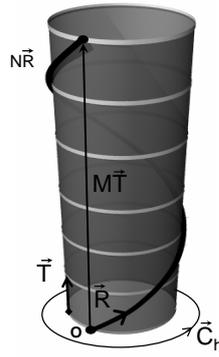


Figura 6: O vetor de simetria $\vec{R} = \{C_N^u | vT/N\}$, com $u = 1$ e $v = M$, é mostrado sobre a superfície cilíndrica com origem em O . O efeito de N sucessivas aplicações do vetor \vec{R} ($N\vec{R} = \{C_N^u | vT/N\}^N$) é ilustrado pela curva helicoidal. Após caminhar de 2π ao redor do nanotubo o vetor $N\vec{R}$ chega a um ponto da rede do nanotubo que é equivalente ao ponto O , mas separado do mesmo de $M\vec{T}$. Nessa figura nós mostramos o caso do nanotubo (4,2) para o qual $v = M = 6$.

do vetor de translação, um vetor de rotação em parafuso com $u = 1$. Substituindo $u = 1$ nas Eqs. (1.5) e (1.6) obtém-se uma equação para v :

$$v = \frac{md_R}{(2n + m)} - \frac{N}{(2n + m)}q, \quad (1.9)$$

onde q é um número inteiro que deve ser escolhido convenientemente de modo que v seja também um número inteiro e que esteja dentro da célula unitária do nanotubo. Devido a simetria do nanotubo sob a rotação ao redor de um eixo perpendicular ao eixo do nanotubo, para qualquer nanotubo (n, m) existem dois vetores equivalentes que irão obedecer a Eq. (1.9) e que estejam dentro da célula unitária do nanotubo. Um vetor é obtido para $q > 0$ e o outro para $q < 0$. Esses vetores estão relacionados por $|v^+| = N - |v^-|$. Para evitar ambigüidade, se convencionou utilizar sempre o menor valor de v . Fazendo essa escolha, nós reproduzimos o vetor \vec{R} definido por Saito *et al.*[4], onde o valor de v foi chamado de M . É interessante notar que M pode ser compreendido como o número de células unitárias que é coberto pelo vetor \vec{R} quando este é aplicado N vezes, como mostrado na Fig. 6. Outra característica do vetor \vec{R} é o fato de que o nanotubo é rotacionado de exatamente 2π quando o vetor \vec{R} é aplicado N vezes, de modo que $N\vec{R} \rightarrow M\vec{T}$. Para melhor ilustrar a ação do vetor \vec{R} , mostra-se na Figura 7(a) um diagrama da célula unitária do nanotubo (4, 2). Os átomos vermelhos na parte de baixo representam um “motivo” de dois átomos que pode ser utilizado para construir o nanotubo. Também é mostrado um outro conjunto de dois átomos vermelhos na parte de trás do nanotubo, esses dois “motivos” são equivalentes devido à simetria de rotação de $2\pi/d$, com $d = 2$

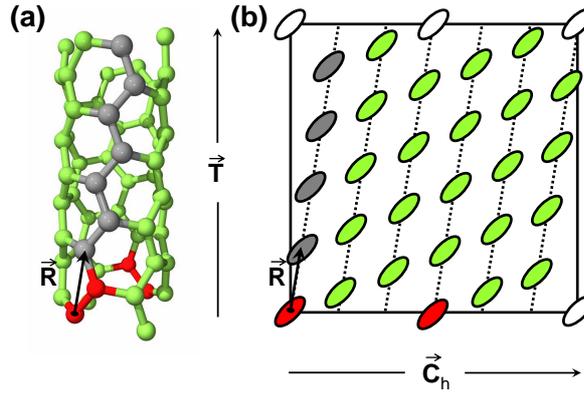


Figura 7: Célula unitária do nanotubo (4,2) com seus 56 átomos coloridos para uma melhor visualização da construção *linear-helical* do nanotubo de carbono. (b) Diagrama para a célula unitária do nanotubo desenrolado. Para facilitar a visualização, cada “motivo” com dois átomos foi representado por uma elipse, e colorido de acordo. Átomos e elipses coloridos em vermelho representam os átomos no “motivo” que pode ser utilizado para a construção do nanotubo. Os átomos cinzas representam os átomos que são obtidos pela aplicação sucessiva de \vec{R} e os átomos e elipses verdes são aqueles que são obtidos por aplicações sucessivas de \vec{R} e \vec{T}

para o nanotubo (4,2), ao redor do eixo do nanotubo. A linha helicoidal de átomos cinzas representam os átomos que são obtidos diretamente do “motivo” de dois átomos aplicando o vetor \vec{R} sucessivas vezes, enquanto os átomos em verde são obtidos aplicando o vetor \vec{R} sucessivas vezes e depois translacionando o “motivo” de volta à célula unitária do nanotubo com a aplicação de um múltiplo do vetor de translação \vec{T} . Para uma melhor visualização mostramos na Fig. 7(b) um diagrama para a célula unitária do nanotubo (4,2) desenrolado. Nesse diagrama, o “motivo” de dois átomos é representado por uma elipse, e cada linha helicoidal de átomos é representada por uma linha tracejada. Note que o vetor \vec{T} conecta um “motivo” nessa célula unitária (elipse vermelha) a um “motivo” equivalente na célula unitária adjacente (elipse branca).

Utilizando os vetores \vec{T} e $\vec{t}_{u,v} = \vec{R} = \vec{t}_{1,M}$ como os vetores da rede real pode-se obter expressões para os vetores da rede recíproca do nanotubo $\vec{\kappa}_1$ e $\vec{\kappa}_2$ na construção *linear-helical* em termos dos vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 já obtidos. Para isso, observa-se que esses vetores devem obedecer às relações $\vec{T} \cdot \vec{\kappa}_1 = \vec{t}_{1,M} \cdot \vec{\kappa}_2 = 2\pi$ e $\vec{T} \cdot \vec{\kappa}_2 = \vec{t}_{1,M} \cdot \vec{\kappa}_2 = 2\pi$, o que resulta em:

$$\vec{\kappa}_1 = N\vec{K}_1 \quad (1.10)$$

e

$$\vec{\kappa}_2 = \vec{K}_2 - M\vec{K}_1. \quad (1.11)$$

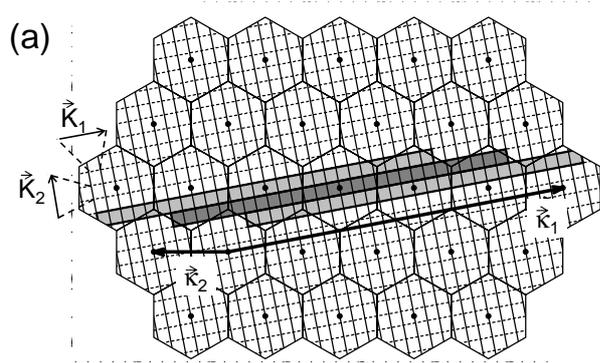


Figura 8: Espaço recíproco do nanotubo (4,2) projetado sobre o do grafeno. Linhas paralelas e equidistantes representam as linhas de corte para esse nanotubo. A primeira zona de Brillouin na representação *linear-helical* é mostrada em cinza-escuro. As áreas em cinza-claro representam as zonas de Brillouin que podem ser obtidas da primeira através da aplicação do vetor $\vec{\kappa}_2$ da rede recíproca do nanotubo.[28]

A zona de Brillouin desse espaço recíproco pode então ser definida como sendo o losango delimitado pelos vetores $\vec{\kappa}_1$ e $\vec{\kappa}_2$. No entanto, como $\vec{\kappa}_1$ é sempre perpendicular às linhas de corte, é conveniente definir a zona de Brillouin como um retângulo composto de N linhas de corte com tamanho $2\pi/T$ que pode ser transladado pelos vetores $\vec{\kappa}_1$ e $\vec{\kappa}_2$ para gerar todo o espaço recíproco do nanotubo. Como a célula unitária reduzida nesse caso possui somente dois átomos, o espaço recíproco do nanotubo desenrolado pode ser sobreposto ao espaço recíproco do grafeno e todas as propriedades do nanotubo podem ser obtidas, em primeira aproximação, das propriedades do grafeno. Assim, o processo de dobramento de zona (*zone folding*) pode ser compreendido em termos da aplicação das operações compostas do nanotubo de carbono. A Fig. 8 mostra a estrutura recíproca do nanotubo (4,2) projetado sobre a estrutura no espaço recíproco do grafeno. A primeira zona de Brillouin, mostrada em cinza escuro, pode ser translacionada para as zonas de Brillouin adjacentes, mostradas em cinza-claro, usando o vetores do espaço recíproco do nanotubo (4,2), $\vec{\kappa}_1 = 28\vec{K}_1$ e $\vec{\kappa}_2 = \vec{K}_2 - 6\vec{K}_1$.

1.3.5 A Estrutura Eletrônica dos Nanotubos de Carbono

A estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono de diâmetros grandes ($d_t > 1,5$ nm) pode ser derivada diretamente das propriedades da folha de grafeno através do conceito de dobramento de zona e das linhas de corte (em inglês, *cutting lines*).[28] Utilizando o esquema do dobramento de zona, a estrutura de bandas eletrônicas do nanotubo é obtida projetando as linhas de corte na representação *linear-helical* do espaço recíproco

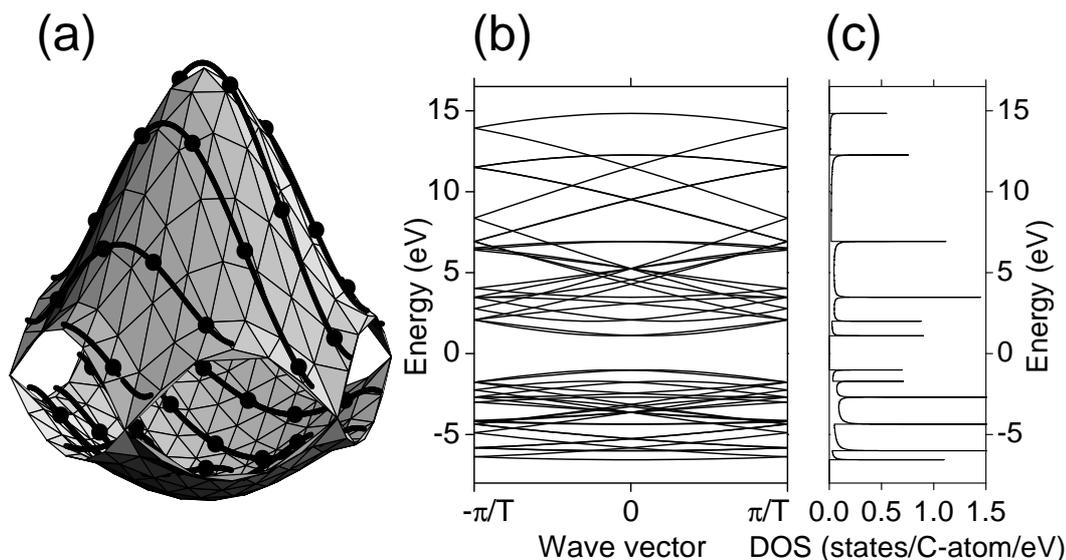


Figura 9: (a) Bandas de valência e condução do grafeno na primeira zona de Brillouin calculado usando o modelo de ligação dura considerando somente as bandas π e os primeiros vizinhos. As curvas sólidas representam as linhas de corte para o nanotubo (4,2) e os pontos sólidos representam os limites das linhas de corte no caso da construção *linear-helical*. (b) Diagrama das bandas de energia eletrônica para o nanotubo (4,2) obtida através do dobramento da zona em (a). (c) Densidade de estados eletrônicos para o diagrama das bandas de energia eletrônica em (b). [28]

na estrutura de bandas do grafeno. Na Fig. 9(a), é mostrado novamente a estrutura de bandas do grafeno. As curvas sólidas mostradas na Fig. 9(a) indicam as linhas de corte para o nanotubo (4,2) que usaremos como exemplo. Os pontos sólidos representam os limites da zona de Brillouin para as linhas de corte obtidas da construção *linear-helical* do nanotubo à partir de uma célula unitária de 2 átomos, que no caso do nanotubo (4,2) é obtida com $u = 1$ e $v = M = 6$. Para uma melhor visualização, as linhas de corte foram transladadas para a primeira zona de Brillouin utilizando os vetores apropriados de translação da rede recíproca. De acordo com o esquema de dobramento de zona, toma-se agora a dispersão $E(k)$ ao longo das linhas de corte na Fig. 9(a) e projeta-se na primeira zona de Brillouin do nanotubo de carbono, como mostrado na Fig. 9(b). A densidade de estados eletrônicos (DOS, do inglês *density of states*) correspondente à essa estrutura de bandas é mostrado na Fig. 9(c), onde se pode notar a presença das singularidades de van Hove (VHSs, do inglês *van Hove singularities*). Essa estrutura de bandas mostrada para o nanotubo (4,2) é apenas ilustrativa, já que para nanotubos de diâmetro pequenos ($d_t < 0,6$ nm) a curvatura mistura as bandas σ e π do carbono, de modo que o procedimento de dobramento de zona não é mais válido.

O procedimento das linhas de corte foi utilizado com sucesso para compreender a na-

tureza metálica e semicondutora dos nanotubos de carbono. Como as bandas de valência e de condução do grafeno se cruzam nos pontos K e K', nanotubos de carbono para os quais uma das linhas de corte cruza o ponto K ou K' deverá ter um comportamento metálico. Do contrário, nanotubos de carbono para os quais nenhuma das linhas de corte passa pelos pontos K ou K' definem um *gap* e por isso terão um comportamento semicondutor. As linhas de corte nas proximidades do ponto K são mostradas na Figura 10 para três casos diferentes, $\text{mod}(2n + m, 3) = 0$, $\text{mod}(2n + m, 3) = 1$ e $\text{mod}(2n + m, 3) = 2$. O primeiro caso, $\text{mod}(2n + m, 3) = 0$, corresponde à situação quando a linha de corte cruza o ponto K, resultando em um comportamento metálico, como discutido acima. Os outros dois casos correspondem a nanotubos semicondutores. Os casos dos semicondutores $\text{mod}(2n + m, 3) = 1$ e $\text{mod}(2n + m, 3) = 2$ também são diferentes, dependendo em que lado (de Γ para M ou de K para M) na zona de Brillouin bi-dimensional do grafeno a linha de corte correspondendo à primeira VHS passa. Esses dois tipos de semicondutores são classificados como S1 e S2, respectivamente. Da mesma maneira, se pode classificar os nanotubos metálicos pela posição relativa em que o ponto K divide a linha de corte que o cruza. Projetando o vetor \vec{K} na direção \vec{K}_2 do espaço recíproco do nanotubo desenrolado sobre uma folha de grafeno, obtém-se $(\vec{K} \cdot \vec{K}_2)/(\vec{K}_2 \cdot \vec{K}_2) = md_R$. Assim, os nanotubos metálicos podem ser classificados como M1 e M2 para $d_R = d$ e $d_R = 3d$, respectivamente. [29] No caso dos nanotubos metálicos tipo M1, $m/d_R = m/d$ que é sempre um valor inteiro, por isso, o cruzamento entre as bandas no nanotubo de carbono aparece no vetor de onda $k = 0$, que corresponde ao centro da zona de Brillouin (ponto Γ). Já no caso dos nanotubos metálicos M2, $m/d_R = (1/3)(m/d)$, que é um terço de um valor inteiro, por isso o cruzamento entre as bandas ocorre em $k = (2/3)(\pi/T)$, o que corresponde à dois terços da distância entre os pontos Γ no centro da zona de Brillouin e o ponto X na sua borda. Os nanotubos *armchair* são sempre do tipo M2 enquanto os nanotubos *zigzag* podem ser metálicos tipo M1 $(3l, 0)$, ou semicondutores do tipo S1 $(3l + 1, 0)$ ou S2 $(3l + 2, 0)$. Os nanotubos quirais podem ser de qualquer um dos quatro tipos M1, M2, S1 ou S2.[29]

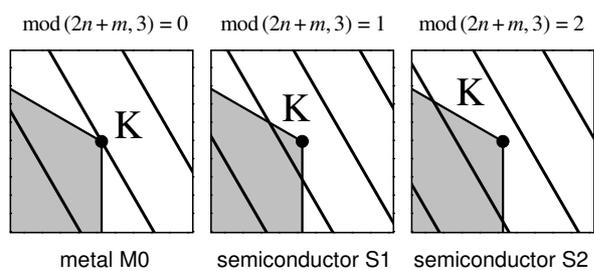


Figura 10: Três configurações diferentes de linhas de corte nas proximidades do ponto K. A primeira configuração $\text{mod}(2n + m, 3) = 0$ corresponde ao caso de nanotubos metálicos M0 e as duas últimas, $\text{mod}(2n + m, 3) = 1$ and $\text{mod}(2n + m, 3) = 2$, correspondem a nanotubos semicondutores do tipo S1 e S2, respectivamente.[24]

2 Espectroscopia Raman em Espumas Grafíticas

2.1 Introdução

As espumas de carbono foram desenvolvidas nos anos 60 como uma espuma vítrea reticulada de carbono. Desde sua descoberta, muitos pesquisadores vem explorando uma variedade de aplicações para esses materiais, indo desde eletrodos até alinhadores isolantes para temperaturas de até 2500 °C. De fato, espumas de carbono reticuladas tem sido usada como molde para muitas das espumas metálicas e cerâmicas utilizadas na indústria. No início da década de 90, foram desenvolvidas as primeiras espumas grafíticas derivadas de mesofases, resultando em um material altamente estruturado, extremamente leve e que exibe a mais alta resistência medida entre as espumas de carbono.

Em 1997, J. Klett, do Laboratório Nacional de Oak Ridge nos Estados Unidos, desenvolveu espumas grafíticas a partir do tratamento térmico de espumas de carbono que tinham o pixe mesofásico como precursor. O processo de produção dessas espumas dispensa a estabilização oxidativa que é usualmente necessária no tratamento de pixes. Esse tratamento resultou em espumas grafíticas com a maior condutividade térmica específica entre os materiais conhecidos, sendo de 4 a 5 vezes maior que a do cobre e cerca de duas vezes maior que a do grafite.[13] Por isso, há um grande interesse na aplicação desses materiais na tecnologia de monitoramento térmico nas indústrias aeronáuticas e aeroespaciais.

Nesse capítulo, as propriedades vibracionais e estruturais das espumas grafíticas serão discutidas em termos dos experimentos de espectroscopia Raman. O capítulo se inicia com o processo de produção utilizado no Laboratório Nacional de Oak Ridge para a fabricação das amostras estudadas. Em seguida, são discutidas as propriedades gerais das espumas grafíticas, e do espectro Raman do grafite. Na seção seguinte, os procedimentos

experimentais são apresentados. Finalmente os resultados da espectroscopia Raman nas espumas gráficas são mostrados e discutidos. O capítulo é então concluído com um resumo dos resultados mais relevantes.

2.1.1 Método de Produção

O processo utilizado para a produção das espumas gráficas é iniciado aquecendo o pixe mesofásico em um ambiente livre de oxigênio à temperatura de 50 °C acima de seu ponto de amolecimento. Após o derretimento do material, a pressão do forno é elevada e a temperatura é aumentada controladamente. Nessas condições, começam a se desenvolver gases voláteis. Esses gases geram bolhas que se deslocam para cima e se desfazem na superfície. Esse movimento tende a orientar os cristais da mesofase na direção vertical. Em temperaturas mais altas, a mesofase passa a pirolisar, gerando mais gases voláteis. A diminuição da massa devido à pirólise é acompanhada de um aumento da massa molecular do precursor, que por sua vez, resulta no aumento de sua viscosidade. Com o aumento da viscosidade, as bolhas formadas tendem a não mais se deslocarem e por isso não se desfazem. O crescente conteúdo volátil se acumula nas bolhas aumentando-as até o ponto em que elas se interceptam formando o material poroso. Com a abertura dos poros, os gases produzidos podem se deslocar entre as bolhas formadas de modo a saírem do material, diminuindo a pressão interna das bolhas. Com isso, as bolhas tendem a manter seu tamanho estável. A temperatura continua a ser aumentada, aumentando mais a viscosidade do material até o ponto em que ele não pode mais ser fundido. A formação das bolhas depende fortemente do material precursor e da pressão e temperatura a que o material é submetido durante o processo de fabricação, permitindo assim o controle da porosidade e o tamanho dos poros do material final.

Essas espumas de carbono são então carbonizadas à temperaturas que variam entre 600 e 1000 °C de modo a formar espumas de carbono relativamente puras. Nesse estado a espuma é um excelente isolante térmico, com uma condutividade térmica de $\sim 1,2$ W/(mK) no caso de uma espuma com densidade $0,5$ g/cm³. A espuma resultante é então grafitizada à temperaturas superiores a 2800 °C sob fluxo de argônio resultando em uma estrutura gráfica com alta cristalinidade. Como essas espumas de carbono foram obtidas sem o processo de estabilização oxidativa, os cristais formados podem crescer livremente, resultando em cristalitos grandes. Por isso, os ligamentos das espumas gráficas produzidas por esse método podem ser melhores condutores térmicos que as melhores fibras de carbono desenvolvidas a partir do pixe mesofásico.

2.2 Aspectos Gerais

As amostras de espumas gráficas obtidas com o processo explicado acima exibem altos valores de condutividade térmica (até 182 W/mK) para densidades de até 0,6 g/cm³. O processo de formação da espuma influencia fortemente na condutividade através da mudança na densidade do material enquanto que o tratamento térmico afeta a condutividade térmica final influenciando a estrutura dos ligamentos.

O espaçamento médio entre os planos de grafite (002) nas espumas de carbono foi medido através de estudos de difração de raios-X como sendo de aproximadamente $d_{002} = 3,355 \text{ \AA}$. De acordo com esses estudos, as distâncias de empilhamento podem ser de até $\sim 80 \text{ nm}$, e o tamanho médio dos cristalitos é de 20 nm.[16]

2.2.1 Transferência de Calor através de Fônons

A transferência de calor na rede de grafeno se dá principalmente através das vibrações da rede cristalina, que são representadas pelos fônons. A transferência de calor pela estrutura do grafeno é extremamente rápida devido à forte interação entre os átomos de carbono. No entanto, ao atingir um defeito estrutural no grafeno, o fônon é espalhado, causando uma redução significativa na transferência de calor. Além disso, a vibração dos átomos em planos adjacentes também podem influenciar a vibração dos átomos dentro do plano, e com isso mudar as propriedades de condução térmica.

Para obter uma alta condutividade térmica, a estrutura dos cristais de grafite deve ser composta de planos de grafeno bem alinhados. Além disso, a estrutura deve permitir que o livre caminho médio dos fônons seja o mais longo possível, o que só é obtido com baixa densidade de defeitos estruturais.

2.2.2 Espectro Raman do Grafite 2D e 3D

O espectro Raman do grafite é caracterizado pela presença de 3 bandas importantes, conhecidas como banda D, banda G e banda G'. A banda G, que é característica de todos os materiais carbonosos com hibridação sp^2 , tem uma frequência de aproximadamente 1580 cm⁻¹. No grafite, essa banda é originada dos modos iLO e iT0 no ponto Γ (ver Fig. 3), onde eles são degenerados.

A banda D se origina do fenômeno de dupla ressonância, na qual a quebra da simetria de translação por um defeito da rede cristalina permite o relaxamento da regra de seleção

imposta pela conservação do momento. Assim, um elétron próximo do ponto K pode ser espalhado para as proximidades do ponto K' por um fônon do ramo iTO com $q \neq 0$ e esse elétron é então espalhado elasticamente de volta ao seu estado inicial pelo defeito, onde o elétron se recombina com o buraco emitindo o fóton espalhado. Como a presença de defeitos estruturais é uma condição necessária para a ocorrência desse processo, a intensidade de banda D tem sido amplamente utilizada como uma medida da cristalinidade dos materiais grafíticos.[30] Como explicado na Seção 1.2.1.2, o ramo iTO é altamente dispersivo nas proximidades do ponto K devido à anomalia de Kohn e à abertura de um *gap* dinâmico. Por esse motivo, a banda D apresenta também uma dispersão com a energia de excitação.

A banda G' se origina de um processo de dupla ressonância envolvendo o espalhamento de dois fônons com $q \neq 0$. Os fônons que participam do processo responsável pela banda G' são também do ramo iTO e por isso, para uma mesma excitação, a frequência da banda G' é aproximadamente igual à 2 vezes a frequência da banda D. A banda G' do grafite 2D é composta de um único pico cuja dispersão com a energia de excitação é da ordem de $106 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. Já no grafite 3D a banda G' é caracterizada pela presença de dois picos distintos, no qual o de maior frequência é sempre mais intenso. Um valor aproximado para a dispersão desse pico pode ser obtido do trabalho de Matthews *et al.*[31] no HOPG. Para uma excitação de 2,41 eV, a frequência do pico de maior intensidade foi de 2726 cm^{-1} , e a dispersão observada foi de $\sim 94 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. Pouca informação foi encontrada na literatura quanto à frequência e dispersão do pico de menor frequência da banda G' do grafite 3D.[32]

A diferença na forma de linha da banda G' entre o grafite 3D e o 2D origina-se do fato de a estrutura eletrônica do grafite 3D, que é caracterizado pelo empilhamento ...ABAB... dos planos de grafeno, ser perturbada pela interação entre os dois planos não equivalentes. Essa perturbação causa uma quebra na degenerescência das bandas de valência e de condução nas regiões de mais baixa simetria da zona de Brillouin.[33] Por isso, duas bandas de valência e duas bandas de condução, ao invés de somente uma banda de valência e uma banda de condução, estarão envolvidas no processo de dupla ressonância. Assim, a banda G' do grafite 3D deve ser composta de 4 picos, provindos das quatro combinações possíveis da excitação do elétron da banda de uma das bandas de valência para uma das bandas de condução. O resultado final da combinação dessas quatro contribuições é uma forma de linha que pode, geralmente ser ajustada à 2 picos. como discutido anteriormente.

2.3 Procedimento Experimental

As amostras das espumas gráficas estudadas foram preparadas no Laboratório Nacional de Oak Ridge (ORNL) utilizando pixes mesofásicos Mitsubishi ARA24. O processo de síntese iniciou-se com a carbonização e pirólise do pixe mesofásico a 1000 °C e com a posterior grafitação do material resultante a 2800 °C. O aquecimento entre 1000 e 2800 °C foi realizado a uma taxa constante de 0,5 °C/min. O material resultante foi então cortado em pequenos cubos de lado 1,5 cm.

Os experimentos de espectroscopia Raman foram realizados na geometria de *back scattering* utilizando lasers de Titânio-Safira (1,58 eV), Argônio (2,41, 2,54, e 2,71 eV) e Kriptônio (1,916 eV), além de um laser de estado sólido (2,33 eV) e dois lasers de corante (DCM e Rhodamina 6G) bombeados pelo laser de argônio. A luz foi focalizada na amostra usando uma lente objetiva de 50×.

A Figura 11(b) mostra uma imagem ótica da região da amostra foi selecionada para a realização dos experimentos Raman. Essa figura foi obtida utilizando-se de uma lente objetiva de baixa magnificação (10×). Ela mostra a estrutura porosa da espuma gráfica e permite a visão geral de uma das regiões selecionadas para a realização dos experimentos. Durante o processo de corte da amostra em cubos, muitas das junções e ligamentos foram seccionadas de modo a permitir sua observação na superfície da amostra. O estudo das áreas seccionadas possibilita a investigação da estrutura interna das espumas gráficas, não se limitando à região superficial.

Nos experimentos de mapeamento unidimensional um *spot size* de 3μm foi utilizado e duas geometrias de polarização foram utilizadas, com a luz incidente e espalhada polarizada na região horizontal (HH) ou vertical (VV) das Figs. 11(b)-11(d).

Para o mapeamento bidimensional do espectro Raman das espumas gráficas, o *spot size* foi otimizado para um valor de aproximadamente 1μm de diâmetro. O espectro Raman foi então obtido em regiões de 5 × 5 μm mostrados na Fig. 16(b). Para produzir o mapa, essas regiões foram divididas em uma rede quadrada de 21 × 21 pontos, cada um deles separado dos outros por 500 nm, e o espectro Raman foi obtido em cada um desses pontos. Apesar de o movimento do estágio motorizado entre os pontos da rede ser de alta reprodutibilidade, o posicionamento do centro da rede em relação à amostra variou um pouco entre os diferentes experimentos. Para compensar essa variação um algoritmo de *spline 2D* foi utilizado para suavizar os mapas e tornar mais precisa a correlação entre eles.

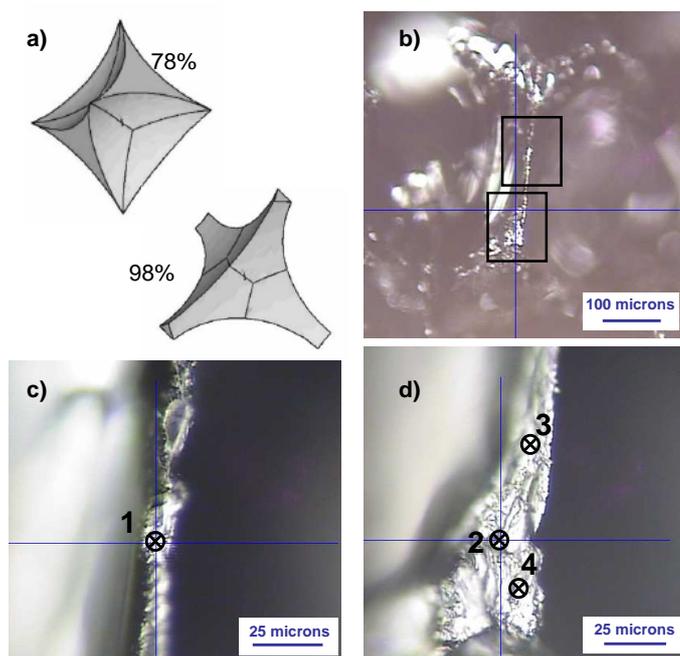


Figura 11: (a) Diagrama ilustrativo de duas possíveis junções para uma espuma gráfitica. Uma com porosidade de 78% e outra com 98%. (b) Imagem óptica da espuma gráfitica mostrando uma visão geral da estrutura porosa da espuma. Os quadrados indicam a área das espumas gráfiticas onde os experimentos de espectroscopia Raman foram realizados. Imagens de mais alta magnificação das áreas delimitadas pelos quadrados de cima e de baixo são mostradas em (c) e (d), respectivamente. Os números indicam os locais onde o laser foi focalizado para se obter os espectros Raman discutidos no texto.

2.4 Resultados e Discussão

As Figuras 11(c) e 11(d) mostram imagens da área seccionada das espumas de grafite onde os experimentos foram realizados utilizando a mesma lente objetiva de alta magnificação ($50\times$) usada para focalizar o feixe de laser na amostra. Os números de 1 a 4 nas Figs. 11(c) e 11(d) indicam os pontos onde o laser foi focalizado para obter os espectros Raman discutidos abaixo.

A Figura 12(a) mostra os espectros Raman na região de frequência das bandas D e G obtidas com o laser focalizado em quatro pontos diferentes da amostra, indicados por 1, 2, 3 e 4 nas Figs. 11(c) e (d). Esses espectros Raman foram obtidos com a luz incidente e espalhada polarizadas na direção HH. Os espectros mostrados na Figura 12(a) foram todos normalizados em relação à intensidade da banda G. Nota-se que a intensidade relativa da banda D se torna mais forte quando se move dos pontos 1 ao 4 na amostra, indicando que a concentração de defeitos é menor na região dos ligamentos (ponto 1 da Fig. 11(c)). É importante mencionar que o processo de corte da espuma de grafite deve aumentar o nível de desordem do material. No entanto a diferença de intensidade da banda D observada para os vários pontos da amostra deve ser relacionado principalmente com as diferenças originais no nível de desordem local. A intensidade da banda D' , pequena banda que aparece em frequências de aproximadamente 1620 cm^{-1} e que é indicada na Fig. 12(a) por um asterisco, segue o mesmo comportamento da banda D no que diz respeito a intensidade relativa à banda G. A banda D' também está associada com a presença de defeitos estruturais.[34, 35]

A Figura 12(b) mostra a região de frequência da banda G' para os mesmos quatro pontos indicados na Fig. 11. A intensidade desses espectros foi normalizada em relação à intensidade do pico em 2656 cm^{-1} . Baseado nos resultados obtidos em grafite turbostrático (PPP)[37] e em grafite altamente orientado (HOPG)[31], o pico com frequência aproximadamente igual a 2619 cm^{-1} foi apontado como sendo relacionado à contribuição de grafite 2D presente na amostra, enquanto que o pico observado em 2656 cm^{-1} foi interpretado como a contribuição da parte altamente alinhada (3D) da estrutura. Pode-se observar que o pico de menor frequência [$G'(2D)$] evolui de ombro de baixa intensidade para um pico de alta intensidade para as diferentes posições, 1 a 4, onde o laser é focalizado. Fazendo uma comparação entre as Figuras 12(a) e (b) nota-se haver uma relação entre as intensidades relativas I_D/I_G e $I_{G'(2D)}/I_{G'(3D)}$ para essas quatro posições na amostra. É importante mencionar que essa correlação não é tão clara em outras regiões da amostra.

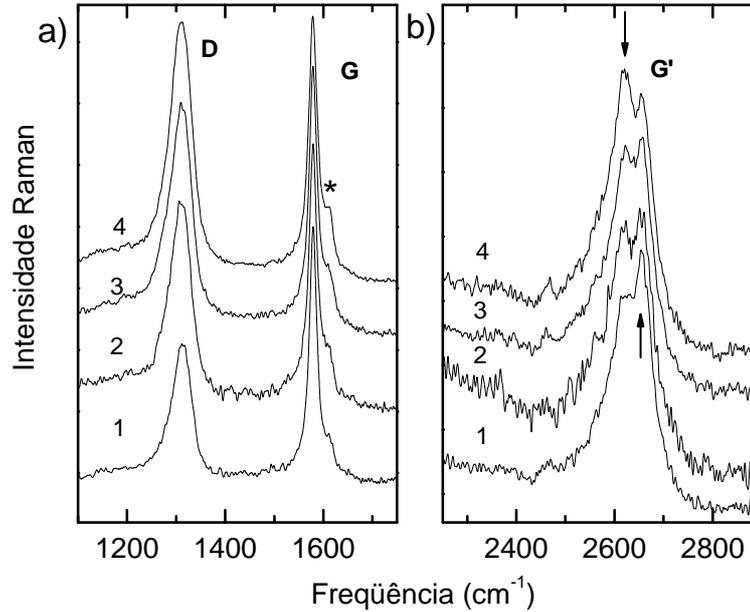


Figura 12: Espectro Raman obtido com $E_L = 1.58$ eV nas diferentes regiões das espumas gráficas mostradas nas Figs. 11(c) e (d) na região espectral da banda (a) G e (b) G'. Os espectros Raman em (a) e (b) foram normalizados em relação à intensidade dos picos em 1582 cm^{-1} e 2656 cm^{-1} , respectivamente.[36]

Os espectros Raman obtidos nesse experimento podem ser decompostos em um conjunto de picos de forma Lorentziana. Por simplicidade, a banda D foi considerada como sendo composta de um pico único enquanto a banda G' foi considerada como sendo composta de quatro picos de acordo com a seguinte classificação: um com frequência de aproximadamente 2468 cm^{-1} que corresponde a uma combinação entre os modos longitudinal acústico e transversal óptico próximos ao ponto K, e três picos na região entre 2550 e 2680 cm^{-1} , um correspondente à contribuição das regiões 2D [$G'(2D)$] e dois que correspondem à contribuição da região 3D [$G'(3D)_1$ e $G'(3D)_2$]. Um bom ajuste aos resultados experimentais pôde ser obtido usando essa configuração, e as frequências obtidas estão listadas na Tabela 1, para efeito de comparação, mostramos também na Tabela 1 os valores resultantes do ajuste do espectro Raman obtido utilizando uma excitação laser com energia $2,41$ eV. Foi observado que, para a excitação em $1,58$ eV ($2,41$ eV), a largura da banda G aumentou em 10% (20%) quando a intensidade da banda G' era alta. Em vista de um trabalho recente,[38] esse aumento da largura de linha está relacionada com a presença de dois picos não resolvidos na banda G, um que se origina na região 3D e outro que se origina na região 2D. Considerando que o grafite 2D não possui um bom contato térmico para dissipar o calor de forma eficiente, ele se torna mais sensível ao aquecimento causado pela incidência do laser que o grafite 3D, de modo a diminuir a frequência da

Tabela 1: Freqüências (em cm^{-1}) das bandas D e G' nas espumas gráficas estudadas. A grande incerteza da freqüência do pico $G'(3D)_1$ provém da pequena intensidade deste pico em comparação aos outros picos que compõem a Banda G' .

E_{Laser}	ω_D	$\omega_{G'(3D)_1}$	$\omega_{G'(2D)}$	$\omega_{G'(3D)_2}$
1,58 eV	1312 ± 3	2575 ± 20	2619 ± 4	2656 ± 4
2,41 eV	1353 ± 3	2676 ± 20	2700 ± 4	2728 ± 4

Banda G originada do grafite 2D. Assim, quando a concentração de grafite 2D é alta na região onde o laser incide, a contribuição do grafite 2D para a banda G é alta e a largura de linha da mesma é maior.

Observando os dados da Tabela 1, é possível fazer uma estimativa da dispersão das freqüências das bandas D e G' com relação à energia de excitação. A dispersão do pico $G'(3D)_2$ ($\sim 87\text{cm}^{-1}/\text{eV}$) é aproximadamente 13% menor que a dispersão da do pico $G'(2D)$ ($\sim 99\text{cm}^{-1}/\text{eV}$). Esse resultado está de acordo com estudos anteriores em grafite 2D [37] e grafite 3D.[31] Nota-se também que a média entre as freqüências das duas componentes da banda G' originada do grafite 3D é $2615,5 \text{ cm}^{-1}$ para a excitação com um laser de 1,58 eV e 2702 cm^{-1} para a excitação com 2,41 eV. Esses valores estão muito próximos das freqüências observadas para o grafite 2D mostrados [$G'(2D)$] na Tabela 1.

Nota-se também que a freqüência e a dispersão do pico G' originado do grafite 2D é aproximadamente igual a duas vezes os valores encontrados para a banda D, enquanto a freqüência do pico mais intenso da banda G' do grafite 3D é maior por 20 cm^{-1} que o dobro da freqüência da banda D e a dispersão deste pico é menor do que duas vezes a dispersão da banda D. Esse resultado sugere que a maior contribuição para a banda D vem do grafite 2D e não da região composta de grafite altamente alinhado (3D). A diferença de 5 cm^{-1} observada aqui está de comum acordo com o trabalho de Cañado *et al.* [37], onde foi mostrado que a banda D é composta de dois picos separados de aproximadamente 9 cm^{-1} e que, para um processo Raman Stokes, a banda G' é duas vezes o valor da componente de menor freqüência da banda D. É necessário ressaltar que mesmo nas regiões onde a intensidade da banda D é fraca a forma de linha desta não muda consideravelmente, o que indica que a contribuição principal para a banda D vêm das regiões de grafite 2D. Com isso, pode-se concluir que a densidade de defeitos no grafite 3D é pequena.

Na Figura 13 é mostrada a imagem ótica de outra região da amostra de espuma gráfica onde uma série de experimentos Raman foi realizada como objetivo de melhor

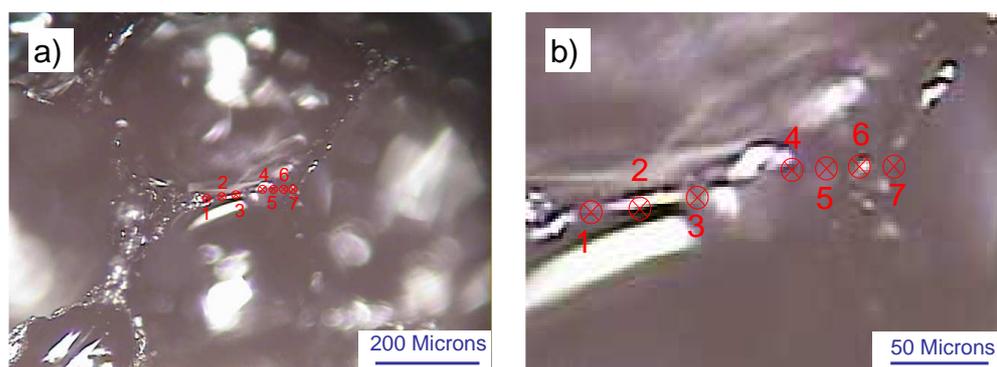


Figura 13: (a) Imagem óptica de uma região estudada da espuma gráfitica mostrando os pontos onde o laser foi focalizado para a obtenção dos resultados discutidos no texto.
 (b) Imagem de maior magnificação com os detalhes da região estudada.

compreender como as propriedades das espumas gráficas se modificam a longo de sua estrutura. Novamente, os números na Fig. 13(a) indicam o local onde o laser foi focalizado para obter os resultados discutidos abaixo. O espectro Raman foi obtido em 7 regiões, numeradas de 1 a 7 nas Figs. 13(a) e (b) ao longo de um ligamento da espuma gráfitica. Na Figura 14 a evolução da intensidade relativa das bandas D (triângulos), G' (quadrados) e D' (círculos) é mostrada em função da posição na amostra, cada número no eixo das abscissas corresponde à posição na amostra mostrada nas Figs. 13(a) e (b). A intensidade relativa G' mostrada na Fig. 14 corresponde à razão entre as intensidades dos picos $G'(2D)$ e $G'(3D)$ que compõem a banda G' enquanto as intensidades relativas das bandas D e D' correspondem à razão entre a intensidade das mesmas e a intensidade da banda G. Como se pode notar na figura, a razão entre as componentes 2D e 3D da banda G' é pequena (0,3) e praticamente constante na região do ligamento (pontos 1, 2 e 3), o que indica uma baixa concentração de grafite 2D nessa região. No entanto, a razão entre os dois picos passa a aumentar gradualmente quando o laser é focalizado mais perto da junção, até atingir o seu máximo (0,8), que ocorre nas bordas da junção (ponto 7). É importante salientar que, como não se conhece as propriedades de espalhamento das fases 2D e 3D do grafite em detalhe, essa razão entre as componentes da banda G' não deve ser entendida como uma medição quantitativa da concentração de grafite 2D e 3D na amostra, e sim como uma análise qualitativa da distribuição de grafite não-alinhado na amostra. Os triângulos na Fig. 14 mostram a evolução da densidade de defeitos ao longo do ligamento. Nota-se que na posição 3, bem no meio do ligamento, a intensidade relativa da banda D é fraca, e que esta aumenta quando o laser é focalizado mais próximo à região da junção, como se pode observar para os pontos 4-7. Esse comportamento segue o mesmo padrão observado para a razão entre as componentes 2D e 3D da banda G' o que indica que, nessa região, os defeitos que contribuem para o espectro Raman estão distribuídos principalmente nas

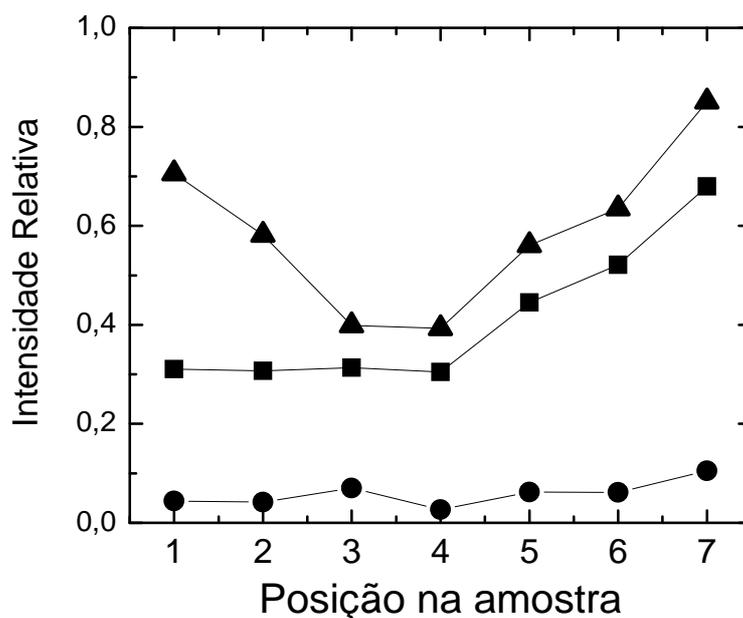


Figura 14: Razão entre as intensidades das componentes $G'(2D)$ e $G'(3D)$ (quadrados) para os pontos marcados de 1-7 na Fig. 13. Intensidade relativa das bandas D (triângulos) e D' (círculos) em comparação com a intensidade da banda G em cada ponto.

áreas de grafite 2D. No entanto, nas regiões dos pontos 1 e 2, a intensidade da banda D se torna mais forte enquanto que a razão entre $G'(2D)$ e $G'(3D)$ permanece constante. Isso sugere que a alta intensidade da banda D nessa região se origina de estruturas defeituosas de grafite 3D. A intensidade relativa da banda D' em relação à da banda G, mostrada com círculos na Fig. 14 não demonstra nenhuma dependência significativa para com a posição onde o laser é focalizado. Apesar de a banda D' ter uma relação conhecida com a presença de defeitos, o fato deste pico estar convolucionado à banda G, que é bem mais intensa, torna seu estudo complicado.

O comportamento bi-dimensional observado para algumas regiões desta amostra é similar ao obtido em estruturas de grafite turbostrático. [37] Nessas estruturas, os planos de grafite não estão empilhados num padrão ...ABAB... como é observado no grafite 3D. Isso faz com que a distância entre os planos seja maior e com isso reduz a interação entre os mesmos.

A Figura 15 mostra o espectro Raman obtido na região indicada por 1 da Fig. 11(c) usando duas geometrias de espalhamento, como mostrado no encarte da Figura. 15. Como se pode observar, os picos para a configuração de polarização VV são mais fortes que na polarização HH. Sabe-se que intensidade Raman para a luz polarizada na direção dos

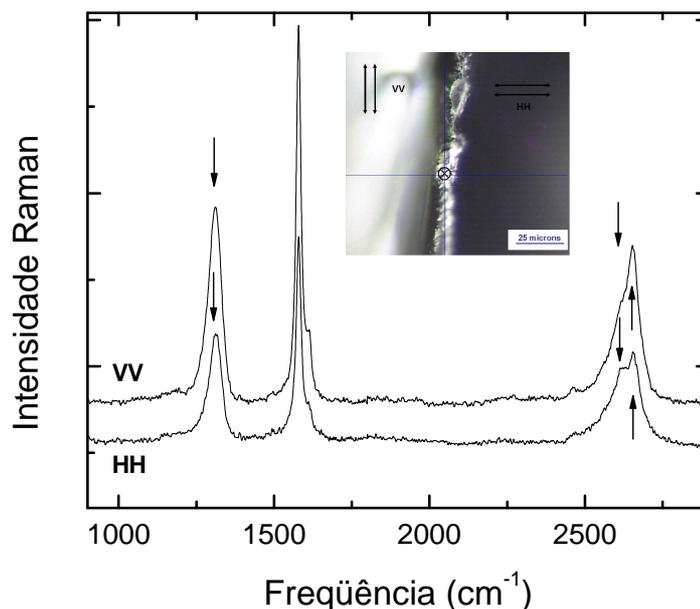


Figura 15: Espectro Raman obtido em duas geometrias diferentes na mesma região, marcada com 1 na Fig.11(c). A geometria HH tem as polarizações incidente e espalhada perpendiculares à direção ao longo do ligamento, enquanto a geometria VV tem a luz polarizada paralela à direção do ligamento. A imagem inserida mostra as diferentes geometrias de espalhamento.

planos de grafite pode ser até 4 vezes mais forte que para a luz polarizada perpendicular aos planos.[39] Então, a dependência com a polarização encontrada na Região 1 sugere que os planos estão melhor alinhados na direção vertical, o que está de acordo com a descrição das espumas gráficas baseadas nos experimentos de microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscope*, TEM),[16] onde foi mostrado que os planos de grafite estão orientados ao longo dos ligamentos. Um efeito interessante é observado no perfil da banda G'. Nota-se que o formato da banda G' muda drasticamente com a mudança na geometria de polarização. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de o grafite 2D estar orientado aleatoriamente e por isso não possuir uma forte dependência com a polarização. De fato, a intensidade da componente originada do grafite 2D cai somente 20% com a mudança da polarização entre as configurações VV e HH, enquanto as componentes originadas do grafite 3D tem sua intensidade reduzida em 50%.

Para melhor compreender os efeitos das estrutura e local no espectro Raman das espumas gráficas, nós expandimos o estudo desses materiais com o uso de técnicas de mapeamento Raman. Na Figura 16(a) e (b) nós mostramos uma terceira região da amostra de espuma gráfica onde os resultados discutidos abaixo foram obtidos. Os quadrados na Fig. 16(b) delimitam as regiões da espuma de grafite que foram estudadas através

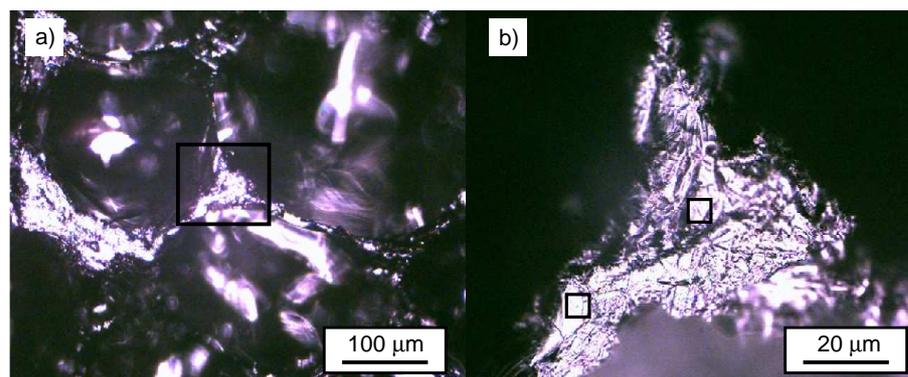


Figura 16: Imagens com magnificação de (a) $10\times$ e (b) $50\times$ de outra região das espumas gráficas onde foram realizados os experimentos. Os quadrados em (b) indicam as regiões escolhidas para o mapeamento.

da espectroscopia Raman. A área mais a esquerda fica próxima à região dos ligamentos enquanto a área mais a direita fica próximo a centro da junção. Nas Figuras 17(a) e (b) é mostrado o mapeamento da razão entre as intensidades integradas das bandas D e G em função da posição na amostra para as regiões esquerda e direita marcadas na Fig. 16. Esses espectros foram obtidos com um laser de energia 2,07 eV. As áreas desses mapas que estão coloridas em vermelho representam regiões da amostra com grande densidade de defeitos, enquanto as áreas em azul são regiões de alta cristalinidade (e por isso tem a razão I_D/I_G baixa). As escalas de cores nas duas figuras foram escolhidas de modo a otimizar o contraste e ajudar na visualização. É interessante notar que as escalas diferentes refletem o fato de a razão I_D/I_G ser, em média, maior nas regiões próximas as junções que nas regiões próximas aos ligamentos, como foi discutido acima (ver Fig. 14) Além disso, deve-se notar que a densidade de defeitos nessa região da amostra não está distribuída uniformemente. Ao invés disso, nota-se a presença de aglomerados de regiões defeituosas que permanecem na amostra mesmo após o processo de grafitação. O mapeamento das intensidades Raman foi também obtido utilizando diferentes energias de excitação. As regiões defeituosas de fácil distinção tanto nas imagens óticas quanto nos mapas I_D/I_G foram usados como marcadores. Quatro dessas regiões de fácil distinção foram rotuladas nas Figs. 17(a) e (b) com números de 1-4 em ordem de magnitude da razão I_D/I_G . A Figura 17 mostra uma série de mapas da razão I_D/I_G obtidos na mesma região da espuma de grafite mas utilizando diferentes linhas de laser para a excitação. É possível observar que a razão I_D/I_G decresce com o aumento da energia do laser.

Para facilitar a análise desse efeito, na Fig. 18(a) é mostrada a dependência da razão I_D/I_G média obtidas em áreas de $2 \times 2 \mu\text{m}$ associadas a cada uma das regiões rotuladas

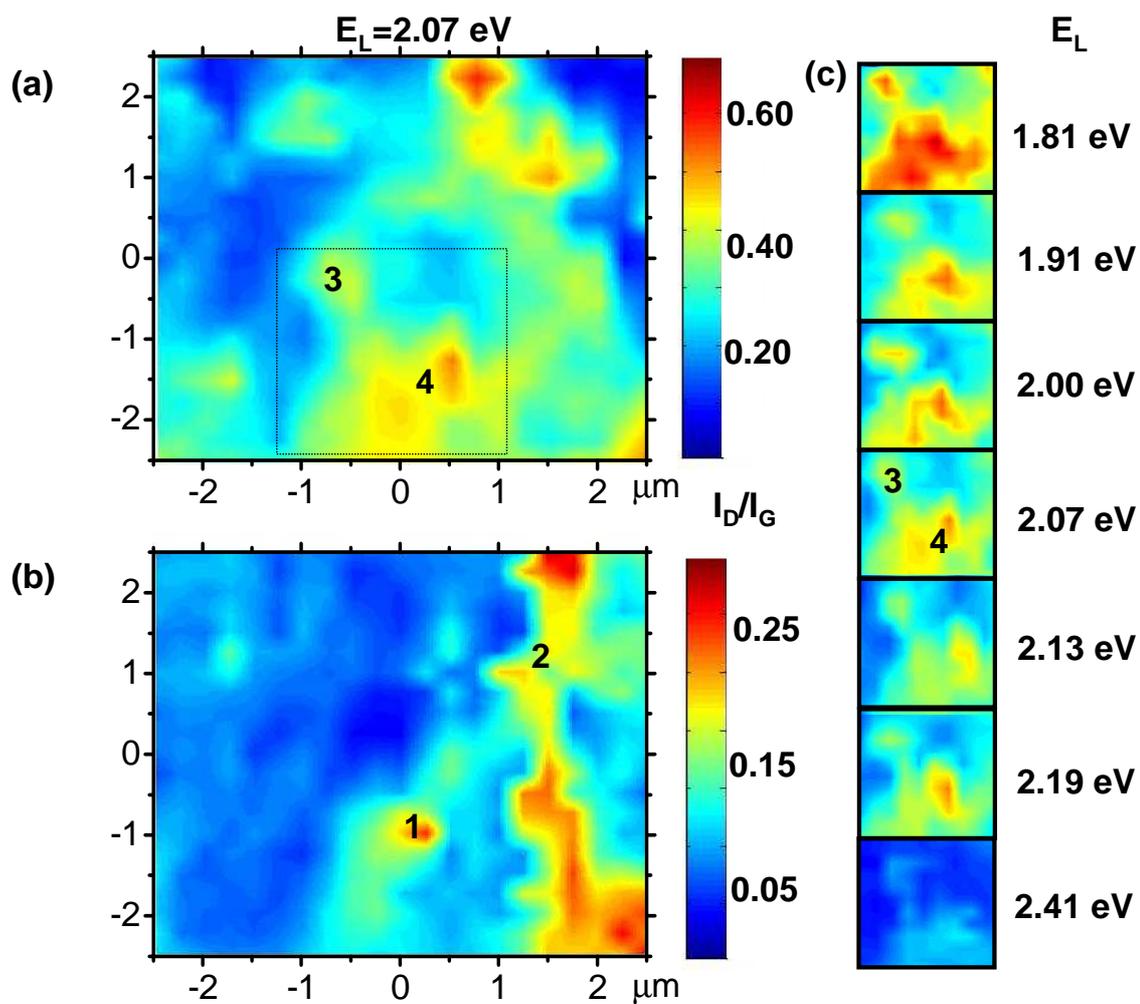


Figura 17: Mapeamento da razão I_D/I_G para duas regiões diferentes da amostra, cada uma com $25\mu\text{m}^2$ de área. Os espectros foram obtidos em uma rede de 21×21 pontos. (c) Razão I_D/I_G obtidas com diferentes energias de excitação na mesma região da amostra, área indicada por um quadrado em (a). Todos os mapas em (c) foram normalizados da mesma maneira, de modo a enfatizar a dependência de I_D/I_G na energia de excitação.

de 1 a 4 nas Figs. 17(a) e (b) com a energia do laser (E_L). A razão I_D/I_G mostradas nessa figura foram ajustadas a uma dependência linear que pode ser escrita da forma $I_D/I_G = i_0(1 - \alpha E_L)$. Os valores de i_0 e α que resultaram no melhor ajuste dos dados experimentais são mostrados na Tabela 2 e as curvas obtidas com esse ajuste são mostradas como linhas na Fig. 18(a). É importante observar que os valores ajustados para α foram próximos de $0,31 \text{ eV}^{-1}$ para todas as regiões estudadas, e por isso, independentes do tamanho do cristalito (pelo menos dentro da região de tamanhos dos cristalitos na amostra estudada). O único parâmetro de ajuste que depende do tamanho do cristalito é o parâmetro i_0 . Para uma melhor comparação entre as quatro regiões estudadas, os resultados foram posteriormente ajustados utilizando o mesmo valor para $\alpha = 0,31$ deixando somente i_0 como parâmetro de ajuste. Os melhores valores obtidos para os parâmetros de ajuste são mostrados na Tabela 2, rotulados com letra maiúscula I_0 para diferenciar dos valores obtidos anteriormente, quando i_0 e α podiam variar. Resultados anteriores foram ajustados à uma dependência E_L^{-4} [40]. Para testar essa possibilidade, os resultados aqui obtidos foram ajustados à uma função tipo aE_L^{-b} . O resultado desse ajuste é mostrado na Fig. 18(b), e os valores para a e b estão dispostos na Tabela 2. Nota-se que o valor de b ficou mais próximo de 2 do que do valor 4 obtido para os resultados da Ref. [40]. A razão para essa discrepância ainda não pôde ser explicada satisfatoriamente e, para um melhor entendimento, é necessário um estudo mais aprofundado desse assunto. No entanto, é possível, através da comparação entre os resultados obtidos nesse trabalho com os resultados obtidos em nanocristais de grafite[40], fazer uma estimativa do tamanho dos cristalitos nas amostras de espumas gráficas. Já que as dependências com a energia de laser são diferentes nos dois trabalhos é necessário escolher uma energia de laser para fazer a comparação. A energia de excitação $2,07 \text{ eV}$ foi escolhida por estar no meio da região de energias estudadas nesse trabalho. Os valores obtidos para o tamanho dos cristalitos L_α são mostrados na Tabela 2. É importante deixar claro que essa estimativa é fortemente dependente da escolha da energia de excitação, e por isso não deve ser entendida como uma medida dos tamanhos dos cristalitos, mas somente como um guia para a discussão a seguir. Nesse sentido, pode-se notar que o tamanho dos cristalitos calculados usando a energia $2,07 \text{ eV}$ para a comparação, estão dentro dos limites de tamanhos de cristalitos estudados na Ref. [40]. Além disso, a região de energias de excitação é a mesma nos dois estudos. Assim, fica claro que os comportamentos diferentes observados para as duas amostras origina-se de uma diferença intrínseca entre os dois sistemas.

O mesmo procedimento discutido acima foi aplicado para a razão entre as intensidades integradas das bandas G' e G (I'_G/I_G), no entanto, esses mapas não apresentaram nenhuma

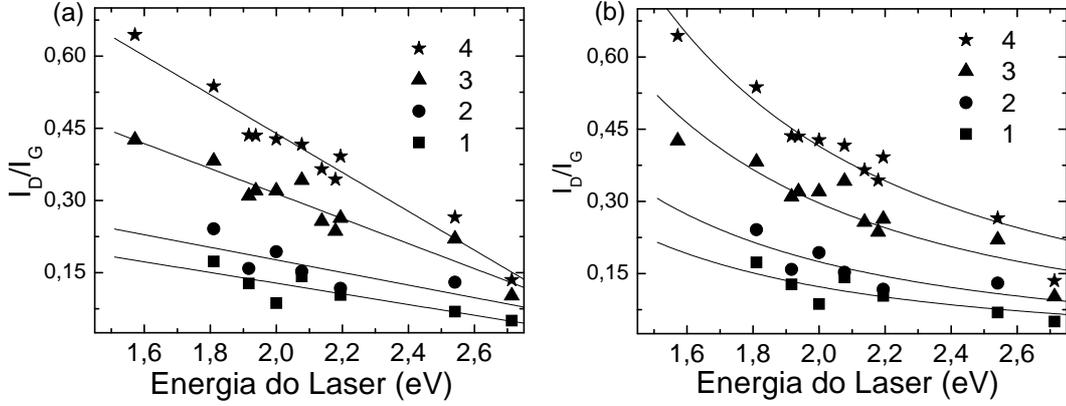


Figura 18: Dependência da razão I_D/I_G obtida para 4 pontos os quatro pontos enumerados na Fig. 17 com a energia de excitação. As linhas sólidas representam o resultado do melhor ajuste dos dados experimentais com a função (a) linear do tipo $i_0(1 - \alpha E_L)$ e (b) do tipo $a E_L^{-b}$. os valores de i_0 , α , a e b são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: i_0 e α são os parâmetros que melhor se ajustaram as resultados experimentais da dependência da razão I_D/I_G com a energia do laser de excitação para os quatro pontos enumerados na Fig. 17 para uma curva do tipo $i_0(1 - \alpha E_L)$. Já o valor I_0 é obtido a partir do ajuste para uma curva linear com do tipo $I_0(1 - 0,31 E_L)$, onde α foi considerado constante e igual à $0,31 \text{ 1/eV}$ para todas as regiões e L_α é o tamanho médio dos cristalitos estimado comparando os resultados obtidos aqui com os da ref. [40]. O valores de a e b foram obtidos ajustando os pontos experimentais à uma curva do tipo $a E_L^{-b}$ e os valores S_0 e β são os parâmetros de ajuste da dependência linear da inclinação da banda G' com a energia do laser.

	i_0	α	I_0	a	b	$L_\alpha(\text{nm})$	S_0	β
1	0,350	0,316	0,490	1,674	2,01	276	1,50	-0,77
2	0,438	0,297	0,698	1,008	1,75	197	2,55	-1,25
3	0,834	0,299	1,186	0,782	2,16	111	2,25	-0,96
4	1,247	0,323	1,659	0,762	2,62	80	2,67	-1,12

característica de fácil distinção que pudessem ser estudadas em diferentes linhas de laser. Apesar disso, pôde-se obter uma dependência de $I'_{G'}/I_G$ com a energia do laser, utilizando os marcadores observados nos mapas da intensidade da banda D. Observou-se que a dependência da intensidade relativa da banda G' também possui uma dependência linear com a energia do laser, o que indica que essa dependência surge diretamente do processo de ressonância e independe dos elementos de matriz associados ao processo de espalhamento pelos defeitos.

Como vimos anteriormente, a razão entre as componentes 2D e 3D da banda G' [$G'(2D)$ e $G'(3D)$], pode ser utilizada para medir a densidade relativa das fases altamente turbostrática e altamente alinhadas na amostra. Para obter esse valor, foi necessário fazer um ajuste da forma da linha da banda G' com três picos. No entanto, para produzir um mapa detalhado da distribuição da densidade de grafite 2D comparada à de grafite 3D seria necessário repetir o procedimento de ajuste para uma número muito grande de espectros Raman, e isso não seria muito eficiente. Para contornar essa dificuldade, o conceito da *skewness* de uma distribuição foi utilizado. A *skewness* está relacionada ao terceiro momento da distribuição e ela trás informação sobre a assimetria da curva com respeito ao seu valor médio. Existem várias definições matemáticas para a *skewness* de uma distribuição. Nesse trabalho utilizaremos a seguinte equação para definir a *skewness* da banda G' , $S_{G'}$

$$S_{G'} = \frac{1}{A_{G'}} \int d\omega \frac{(\omega - \bar{\omega})^3}{\sigma^3} I_{G'}(\omega), \quad (2.1)$$

onde $I_{G'}$ é a intensidade da banda G' na frequência ω . Os valores $A_{G'}$, $\bar{\omega}$ e σ são, respectivamente, a área integrada, a frequência média e o “desvio padrão” da banda G' . Esses valores estão relacionados com o 0°, 1° e 2° momentos da forma de linha da banda G' , respectivamente.

Mudanças na intensidade relativa dos diferentes picos que contribuem para a banda G' devem estar relacionados com mudanças na sua *skewness*. Assim, fica claro que a medida da *skewness* deve trazer informação sobre a razão entre as componentes $G'(2D)$ e $G'(3D)$. Como o pico de menor frequência da banda G' originada do grafite 3D é sempre mais fraca que o pico de mais alta frequência, a *skewness* da banda G' em grafite 3D é sempre negativa. Por isso, a medição de uma *skewness* negativa na banda G' de espumas de grafite indica que a fase 3D está dominando o espectro Raman. Quando a intensidade da componente $G'(2D)$ aumenta, a contribuição à forma de linha da banda G' aumenta na região de frequência mais baixa, o que causa uma diminuição na assimetria e com isso um aumento no valor da *skewness* de modo que ela se aproxime de zero. Nesse sentido, um

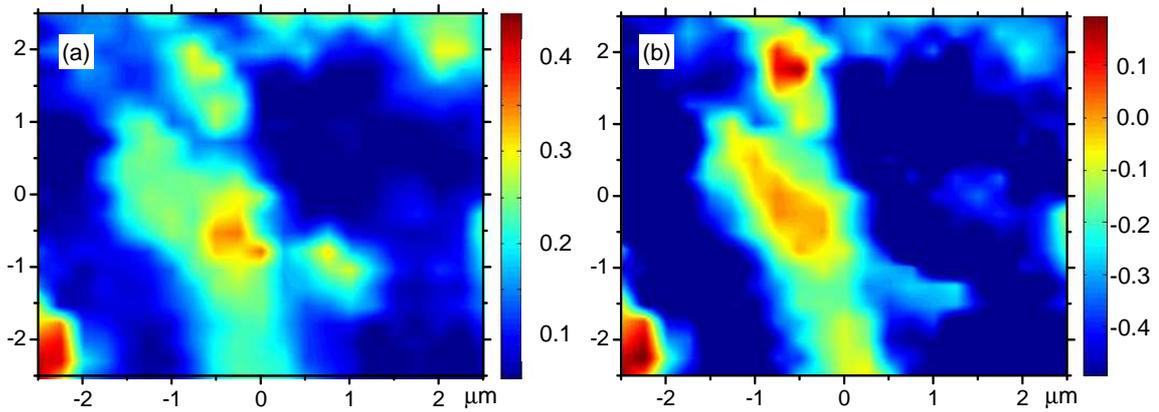


Figura 19: Mapeamento (a) da razão I_D/I_G e (b) da *skewness* da banda G' para uma mesma região da amostra. O espectro Raman para gerar esses mapas foi obtido utilizando um laser de 2,54 eV para excitação. A semelhança entre os mapas indicam a correlação entre a presença de defeitos e o aumento da componente da banda G' originada no grafite 2D.

aumento no valor da *skewness* pode ser interpretado como um aumento na contribuição proveniente da fase 2D do grafite ao espectro Raman. Na Fig. 20(c) é mostrada a banda G' para duas regiões diferentes, uma que tem contribuição principal da fase 3D e uma na qual a fase 2D tem uma contribuição relativamente alta. Nota-se que o espectro com maior contribuição do grafite 2D é mais simétrico que o espectro no qual o grafite 3D domina, o que indica que a banda G' evolui de uma forma com *skewness* fortemente negativa (grafite 3D) para uma forma com quase zero de *skewness* (devido à contribuição do Grafite 2D). Em alguns casos, a intensidade da componente $G'(2D)$ ultrapassa a originada do grafite 3D de modo que aquela passa a dominar o espectro Raman, resultando em uma *skewness* positiva.

Com a utilização da Eq. (2.1), é possível avaliar a *skewness* da banda G' com o uso de um algoritmo computacional simples, resultando em mapas da *skewness* em função da posição na amostra, como o mostrado na Fig. 19(b). Para uma melhor comparação, na Fig. 19(a), é mostrado uma mapa da razão I_D/I_G obtido na mesma região da amostra com o a mesma linha de laser (2,54 eV). Há uma notável semelhança entre os dois mapas, o que indica que existe uma forte correlação entre a intensidade relativa da banda D e a *skewness* da banda G' . Mapas semelhantes foram obtidos usando diferentes linhas de laser. Os valores encontrados para a *skewness* da banda G' foram diferentes para cada energia de laser utilizada, no entanto, o comportamento qualitativo da dependência da *skewness* da banda G' com a posição na amostra foi o mesmo, independentemente da energia de excitação. Além disso, uma forte correlação pode ser observada entre a razão

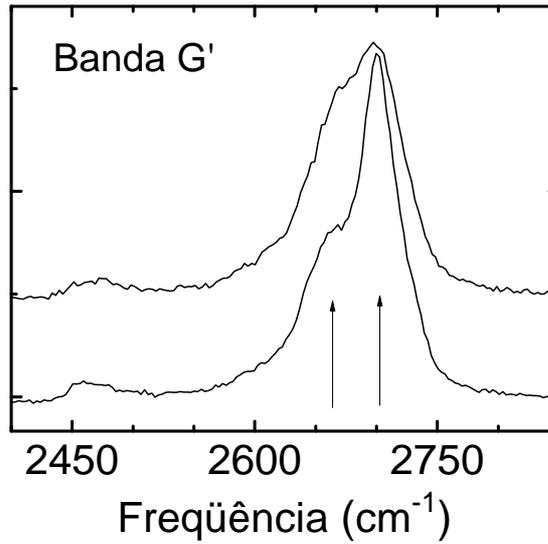


Figura 20: Espectro Raman na região da banda G' para duas regiões, uma composta principalmente de grafite 3D (abaixo) e outra rica em grafite 2D (acima). Os espectros foram obtidos com $E_L=2.07$ eV.

I_D/I_G e a *skewness* da banda G' para todas as linhas de laser. Uma avaliação quantitativa da dependência da *skewness* da banda G' com a energia de excitação é um tanto quanto complicada já que a banda G' do grafite 2D e 3D muda com a energia do laser. No entanto, em primeira aproximação, a *skewness* de uma curva que é a composição de duas curvas [$G'(2D)$ e $G'(3D)$] depende linearmente da distância entre o valor médio das duas curvas. A distância, em frequência, entre as componentes 2D e 3D da banda G' aumenta quase linearmente com o aumento da energia do laser.[36] Por isso, a *skewness* da banda G' obtida nas quatro regiões (1-4) foi ajustada à um comportamento linear ($S = S_0(1 - \beta E_L)$). Os valores de S_0 e β que resultaram em um melhor ajuste com os resultados experimentais estão mostrados na Tabela 2.

A forte variação da *skewness* da banda G' para posições diferentes na amostra e a forte correlação com a magnitude da razão I_D/I_G dá suporte ao uso da *skewness* como uma medida da intensidade relativa entre as contribuições das fases 2D e 3D do grafite na forma de linha da banda G' . Deve-se salientar que os mapas de outros observáveis, como o valor médio e a largura de linha da banda G' , não mostrou regiões distinguíveis que pudessem estar relacionadas à presença de defeitos. Isso está de acordo com a interpretação de que a correlação entre a *skewness* da banda G' com a intensidade relativa da banda D não é um artefato.

É interessante comentar o nível de correlação entre a razão I_D/I_G e a *skewness* da banda G' . Apesar de uma relação entre a presença de defeitos e a presença de grafite 2D

em espumas grafiticas já haver sido observada, a baixa resolução espacial dos experimentos anteriores não permitia chegar à uma conclusão sobre a correlação entre os dois.[36] No presente estudo, o experimento é realizado com uma melhor resolução espacial (próxima ao limite de difração) e a correlação entre a presença de grafite 2D e a intensidade da banda D é também observada. Esse resultado é um forte indicativo de que os defeitos na rede cristalina do grafite e a presença de grafite 2D estão fortemente relacionados. Além disso, deve ser comentado que, em completo acordo com resultados discutidos anteriormente, a frequência da banda $G'(2D)$ é aproximadamente igual a duas vezes a frequência da Banda D, indicando que a maior contribuição para a banda D ocorre nas regiões de grafite 2D. Pode-se então entender que a presença de defeitos na rede cristalina do grafite quebra a comensurabilidade do empilhamento ...ABAB... das camadas de grafite, fazendo com que as folhas de grafite fiquem bem separadas e, por isso, tenham uma interação fraca. Uma comparação detalhada entre a razão I_D/I_G e a *skewness* da banda G' na Fig. 19 mostra que a correlação entre os dois mapas é mais forte em algumas regiões do que em outras. Esse efeito pode, em princípio, se originar do fato de a *skewness* ser uma medida indireta da razão entre as intensidades das bandas $G'(2D)$ e $G'(3D)$. No entanto esses efeitos foram observados em diferentes linhas de laser para as mesmas regiões da amostra. Assim, conclui-se que a diferença entre os mapas se origina do fato de que nem todos os defeitos estruturais são capazes de promover o desalinhamento das folhas de grafite e com isso causar as falhas de empilhamento que dão origem ao grafite 2D.

2.5 Conclusão

Nesse capítulo foi mostrado que as espumas grafiticas podem ser descritas como uma composição de duas fases: uma com estrutura tridimensional como a do grafite pirolisado altamente orientado (HOPG) na qual os planos atômicos estão empilhados em um padrão ...ABAB... e outra na qual os planos atômicos estão pobremente alinhados de modo que esse material turbostrático se comporta como o grafite bi-dimensional (grafeno). Foi mostrado também que a técnica de espectroscopia Raman pode ser utilizada para o estudo da concentração relativa dessas duas fases na amostra, permitindo estabelecer uma relação entre o espectro vibracional e a estrutura. Para isso deve-se analisar a intensidade relativa dos picos que contribuem para a banda G' das espumas grafiticas. Isso pode ser feito de modo direto através do ajuste da forma de linha da Banda G' ou indireto através da análise de sua *skewness*. Além disso, pode-se utilizar a espectroscopia Raman para obter a distribuição de defeitos na estrutura cristalina do material. No entanto, foi observado

que uma análise quantitativa dessas propriedades necessita um estudo mais aprofundado da dependência das bandas D e G' com a energia de excitação. Nesse sentido foram realizados experimentos com diferentes energias de excitação. Com isso, encontramos expressões que permitem o estudo dessas propriedades independentemente da energia de excitação. No entanto é importante salientar que os resultados obtidos nas amostras de espumas gráficas apresentaram comportamento diferente dos observados em nanocristais de grafite.

Com as informações obtidas sobre a dependência do espectro Raman nas propriedades estruturais das espumas gráficas pôde-se caracterizar as diferentes regiões da amostra quanto à sua fase principal (2D ou 3D) e quanto à densidade de defeitos estruturais. Concluiu-se que, como esperado, tanto a densidade de grafite 2D quanto a concentração de defeitos estruturais são maiores na região das junções, onde a presença de estruturas cristalinas 3D é dificultada pela morfologia da região. Por outro lado, a região dos ligamentos é caracterizada pela presença de grafite 3D com pouca densidade de defeitos. No entanto, observou-se também que há uma correlação direta entre a forte intensidade da banda D e a presença de grafite 2D, o que indica que o processo de formação do grafite 2D e dos defeitos estruturais estão interligados.

3 Simetria dos Nanotubos de Carbono de Paredes Simples

3.1 Introdução

O uso da simetria é crucial para a descrição das propriedades dos átomos, moléculas e sólidos. Para isso, o formalismo da teoria de grupos é necessário. Esse formalismo parte do princípio de que o conjunto de operações (translações, rotações, reflexões, etc.) que mantém a estrutura geométrica de um átomo, molécula ou sólido invariante formam um grupo: o grupo das operações de simetria.

As propriedades de simetria de redes periódicas são normalmente descritas a partir dos grupos dos vetores de onda. O grupo de um vetor de onda \vec{k} é definido como o subgrupo das operações de simetria do material que também mantém a vetor \vec{k} invariante.

Este capítulo inicia o estudo dos nanotubos de carbono. Em particular, descrevemos nesse capítulo as propriedades de simetria dos nanotubos de carbono e utilizamos essas propriedades para estabelecer as regras de seleção para a criação e o aniquilamento dos excitons nos nanotubos de carbono.

3.2 Grupo dos Vetores de Onda para Nanotubos Quirais

As operações de simetria dos nanotubos quirais podem ser separadas em dois conjuntos. O primeiro conjunto, que será chamado de conjunto simórfico, é formado pelas translações puras e pelas operações de grupo pontual. O conjunto simórfico forma um sub-grupo do grupo espacial de todas as operações de simetria dos nanotubos. Por isso, esse grupo pode ser utilizado para encontrar algumas das propriedades relacionadas à simetria dos nanotubos. Para obter o grupo pontual dos nanotubos quirais deve-se ob-

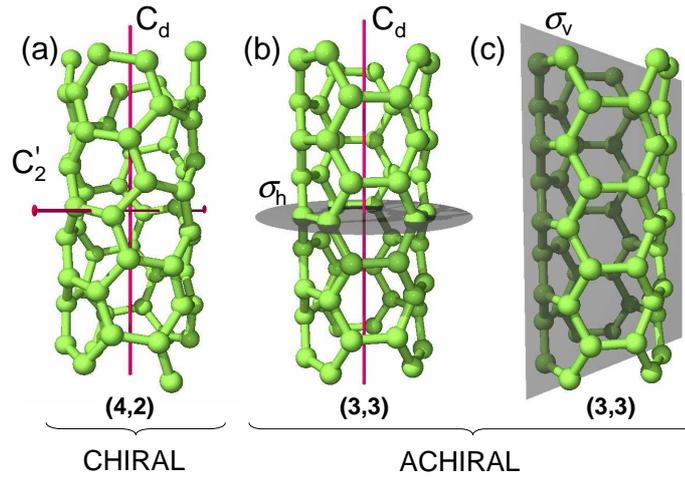


Figura 21: (a) Célula unitária de um nanotubo (4,2) mostrando a operação C_d , que nesse caso tem $d = 2$, e uma das rotações em torno de eixo perpendicular C'_2 ao eixo do nanotubo. Há também uma classe diferente de rotações perpendiculares (C''_2), que não estão sendo mostradas aqui. (b) Seção de um nanotubo aquiral do tipo *armchair* (3,3) é mostrado junto com o plano de reflexão horizontal σ_h a rotação C_d , que nesse caso tem $d = 3$. (c) O mesmo nanotubo do tipo *armchair* (3,3) é mostrado com um dos possíveis planos de reflexão verticais σ_v .

servar que, como foi mostrado na Seção 1.3, o nanotubo pode ser rotacionado de um ângulo $2\pi/d$ em torno de seu eixo sem modificar sua forma geométrica. Assim, diz-se que o nanotubo possui a operação de simetria C_d . Além disso, o nanotubo também pode ser rodado de π em torno de eixos, apropriadamente escolhidos, perpendiculares ao seu eixo principal. Existem duas classes diferentes de eixos perpendiculares, denominadas C'_2 e C''_2 . No caso de um nanotubo (4,2), uma das classes (C'_2) tem seu eixo passando pelo centro da ligação entre dois átomos equivalentes, como mostrado na Figura 21(a), enquanto o outro tem seu eixo passando no centro dos hexágonos. O grupo pontual dos nanotubos quirais pode então ser obtido como sendo o grupo pontual D_d (com $d = mdc(n, m)$). No caso de nanotubos não-quirais, existem, além dessas operações de simetria, reflexões e inversões.

O outro conjunto de operações de simetria, que será denominado conjunto não-simórfico, é formado pelas operações compostas do grupo espacial dos nanotubos. Essas operações não podem ser decompostas em translações primitivas do nanotubo e operações de grupo pontual. No caso de nanotubos quirais, esse grupo é formado por todos os vetores parafuso $\vec{t}_{u,v}$, com exceção dos múltiplos de \vec{C}_h/d e \vec{T} . No caso de nanotubos não-quirais, este conjunto inclui também os planos de deslizamento.

As estruturas cristalinas, simórficas ou não-simórficas, são descritas por grupos infinitos, já que, em princípio, essas estruturas possuem um número infinito de translações.

No entanto, é mais simples trabalhar com grupos finitos, sendo então necessário fatorar as translações através do conceito de grupos fatores.[26, 41] Este conceito é baseado no fato de que, para um grupo G qualquer que possui um sub-grupo invariante \mathfrak{T} , [26, 41] um grupo fator G/\mathfrak{T} pode ser definido separando os elementos de G em *cosets* de \mathfrak{T} . Cada *coset* de \mathfrak{T} vai atuar como um elemento do grupo fator G/\mathfrak{T} , que é um grupo finito que pode ser isomórfico a um grupo pontual. No caso de materiais simórficos, essa fatoração é óbvia e resulta no grupo pontual, que é um sub-grupo do grupo espacial do material, e pode ser obtido fazendo todas as translações no grupo espacial serem nulas. Diferentemente, no caso de materiais com estrutura não-simórfica, o grupo fator não é um subgrupo do grupo espacial e, por isso, a separação entre as translações e as operações pontuais não é completa, sendo assim necessário descrever o grupo fator em termos dos *cosets* de \mathfrak{T} .

O grupo do vetor de onda k para grupos não-simórficos é obtido definindo o subgrupo invariante \mathfrak{T}_k das translações primitivas τ que obedecem à relação:

$$\exp(ik\tau) = 1. \quad (3.1)$$

Nota-se aqui que tanto o vetor de onda k como o vetor de translação τ podem ser considerados como sendo grandezas escalares, já que nos nanotubos só são possíveis translações na direção axial. Um vetor de onda arbitrário $k \neq 0$ pode ser escrito na forma $k = \sigma\pi/(\eta T)$, onde σ e η são ambos inteiros e primos entre si. Nesse caso, qualquer vetor da forma $\tau = \alpha\eta T$, com α sendo um inteiro arbitrário, irá satisfazer à Eq.3.1 e por isso fará parte do grupo \mathfrak{T}_k . No caso de $k = 0$ e $k = \pm\pi/T$, o subgrupo invariante \mathfrak{T}_k é idêntico ao grupo de todas as translações primitivas, que podem ser escritas como $\tau = \alpha T$.

O próximo passo é obter os diferentes *cosets* do sub-grupo invariante \mathfrak{T}_k que formarão o grupo fator e organizá-lo em uma estrutura de classes. Para isso, utilizaremos duas propriedades dos *cosets* de um subgrupo invariante[26], que não serão demonstradas aqui:

- Dados dois elementos (g_1 e g_2) de um grupo G , se existe pelo menos um par de elementos do subgrupo invariante \mathfrak{T}_k (τ_α e τ_β) que satisfaçam à condição: $g_1\tau_\alpha = g_2\tau_\beta$, então os *cosets* $g_1\mathfrak{T}_k$ e $g_2\mathfrak{T}_k$ são idênticos. Com isso, pode-se afirmar que g_1 e g_2 geram o mesmo *coset* de \mathfrak{T}_k .
- Dados dois *cosets* diferentes do grupo fator G/\mathfrak{T}_k gerados a partir de elementos diferentes de G (g_1 e g_2), se existe um elemento X , de G , para o qual $g_2 = X^{-1}g_1X$, os dois *cosets* ($g_1\mathfrak{T}_k$ e $g_2\mathfrak{T}_k$) fazem parte da mesma classe no grupo fator G/\mathfrak{T}_k .

3.2.1 Grupo do vetor de onda no ponto Γ ($k = 0$)

Para facilitar a compreensão, obteremos inicialmente o grupo do vetor de onda $k = 0$, para o qual os elementos de \mathfrak{T} podem ser escritos na forma $\tau_\alpha = \alpha T$.

Considerando dois elementos quaisquer do conjunto de translações parafuso $\{C_N^u|vT/N\}$, $\{C_N^u|vT/N\}^2$, $\{C_N^u|vT/N\}^3$... que serão denominados por $\{C_N^u|vT/N\}^s$ e $\{C_N^u|vT/N\}^l$. O produto entre cada um desses elementos e dois elementos quaisquer do sub-grupo invariante das translações, denominados por $\{E|\alpha T\}$ e $\{E|\beta T\}$, obtém-se:

$$\{C_N^u|vT/N\}^s \{E|\alpha T\} = \{C_N^{su}|svT/N + \alpha T\} \quad (3.2)$$

$$\{C_N^u|vT/N\}^l \{E|\beta T\} = \{C_N^{lu}|lvT/N + \beta T\}. \quad (3.3)$$

Se existe pelo menos um par (α, β) que satisfaz à condição:

$$\{C_N^{su}|svT/N + \alpha T\} = \{C_N^{lu}|lvT/N + \beta T\}, \quad (3.4)$$

então os *cosets* formados pelos produtos $\{C_N^u|vT/N\}^s \mathfrak{T}$ e $\{C_N^u|vT/N\}^l \mathfrak{T}$ são idênticos.

A relação 3.4 será verdadeira quando:

$$l = s + \lambda N/u, \quad (3.5)$$

e,

$$sv/N + \alpha = lv/N + \beta, \quad (3.6)$$

onde λ é um inteiro qualquer. Substituindo o valor de l , obtemos:

$$\lambda v = (\alpha - \beta)u. \quad (3.7)$$

Como α e β podem assumir quaisquer valores inteiros, é sempre possível encontrar uma combinação para esse par cuja diferença é um múltiplo inteiro de v , $\alpha - \beta = \lambda'v$. Substituindo essa relação na Eq. 3.5, obtém-se:

$$l = s + \lambda'N, \quad (3.8)$$

onde λ' é um número inteiro arbitrário. Então, existem N valores independentes $(1, \dots, N)$ para l e s , e conseqüentemente, o grupo fator dos nanotubos quirais terá N *cosets*

distintos relacionados às operações do tipo translação em parafuso. Cada um desses *cosets* está associado a uma translação em parafuso de ordem N que, por sua vez, está associada com vetores de rede de uma folha de grafeno. O grupo espacial do nanotubo não deve depender da escolha do vetor de translação em parafuso. Pode-se demonstrar que qualquer escolha de vetores parafuso com ordem N levará aos mesmos *cosets*.

Para obter a simetria total do grupo fator do vetor de onda $k = 0$, deve-se também considerar as operações de simetria do grupo pontual, e observar a estrutura de classes formada por essas operações. Pode-se mostrar que as rotações C'_2 e C''_2 perpendiculares ao eixo principal do nanotubo geram *cosets* independentes $\{C'_2|0\}\mathfrak{T}$ e $\{C''_2|0\}\mathfrak{T}$, e cada tipo ocupa uma classe diferente. Nota-se também que essas operações de simetria levam a translação em parafuso $\{C_N^u|vT/N\}^s$ na operação $\{C_N^{-u}| -vT/N\}^s = \{C_N^u|vT/N\}^{-s} \equiv \{C_N^u|vT/N\}^{N-s}$. Essas operações (s e $-s$) originam, em geral, *cosets* diferentes, com exceção do caso em que $s = 0$ e $s = N/2$. Com isso, conclui-se que as rotações perpendiculares ao eixo do nanotubo, C'_2 e C''_2 , fazem com que os *cosets* originados de operações com s e $-s$ pertençam à mesma classe. No caso de $s = 0$, a translação em parafuso irá gerar o mesmo *coset* que a identidade. As translações em parafuso com $s = N/2$ e $s = -N/2$ irão gerar o mesmo *coset*, e assim, a classe à qual esse *coset* pertence terá somente um elemento. É importante lembrar que, como N é sempre par, $N/2$ é sempre um número inteiro.

Finalmente, é necessário considerar a presença das rotações primitivas do grupo pontual dos nanotubos quirais, que estão presentes em nanotubos com $d = \text{mdc}(n, m) > 1$. No entanto, a operação $\{C_d|0\}$ gera um *coset* idêntico ao gerado pelo vetor de translação em parafuso $\{C_N^u|vT/N\}^{N/d}$, e por isso não aumenta a simetria do nanotubo.

Conclui-se então que grupo fator nesse caso é isomórfico ao grupo pontual D_N , para o qual a tabela de caracteres é mostrada na Tabela 3. No entanto, é importante mencionar que, apesar do grupo do vetor de onda $k = 0$ dos nanotubos quirais ser isomórfico ao grupo D_N , as operações de simetria dos nanotubos são diferentes das operações do grupo D_N . A operação C_N^s do grupo pontual D_N corresponde, no caso dos nanotubos, ao *coset* das translações em parafuso $\{C_N^u|vT/N\}^s\mathfrak{T}$. Da mesma maneira as operações C'_2 e C''_2 do grupo pontual D_N correspondem aos *cosets* $\{C'_2|0\}\mathfrak{T}$ e $\{C''_2|0\}\mathfrak{T}$ do grupo fator dos nanotubos. Com isso, fica claro que as representações do grupo fator dos nanotubos devem ser rotuladas com um número quântico \tilde{h} , que está associado à um momento *helical*. A natureza deste número quântico *helical* será melhor discutida na seção 3.4.1.

Tabela 3: Tabela de caracteres para o grupo do vetores de onda $k = 0$ e $k = \pi/T$ para nanotubos quirais. Esse grupo é isomórfico ao grupo pontual D_N .

D_N	$\{E 0\}$	$2\{C_N^u vT/N\}$	$2\{C_N^u vT/N\}^2$	\dots	$2\{C_N^u vT/N\}^{(N/2)-1}$	$\{C_N^u vT/N\}^{N/2}$	$(N/2)\{C_2' 0\}$	$(N/2)\{C_2'' 0\}$
A_1	1	1	1	\dots	1	1	1	1
A_2	1	1	1	\dots	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	\dots	$(-1)^{(N/2-1)}$	$(-1)^{N/2}$	1	-1
B_2	1	-1	1	\dots	$(-1)^{(N/2-1)}$	$(-1)^{N/2}$	-1	1
E_1	2	$2 \cos 2\pi/N$	$2 \cos 4\pi/N$	\dots	$2 \cos 2(N/2 - 1)\pi/N$	-2	0	0
E_2	2	$2 \cos 4\pi/N$	$2 \cos 8\pi/N$	\dots	$2 \cos 4(N/2 - 1)\pi/N$	2	0	0
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$E_{(N/2-1)}$	2	$2 \cos 2(N/2 - 1)\pi/N$	$2 \cos 4(N/2 - 1)\pi/N$	\dots	$2 \cos 2(N/2 - 1)^2\pi/N$	$2 \cos (N/2 - 1)\pi$	0	0

3.2.2 Grupo do Vetor de Onda $0 < k < \pi/T$

Para $k \neq 0$ é necessário encontrar a estrela de k , que é o conjunto de vetores de onda que podem ser obtidos aplicando as operações do grupo pontual dos nanotubos ao vetor de onda k . [26] Como os vetores de onda k estão na direção axial do nanotubo, as operações de rotação em torno do eixo principal mantêm k invariante, e por isso, não influenciam a estrela de k . No entanto, os eixos de simetria de rotação perpendiculares ao eixo principal do nanotubo (C'_2 e C''_2) levam k em $-k$. Por isso, a estrela de k inclui os valores positivos e negativos de k . Assim, basta obter as propriedades de simetria do vetor de onda k , e o resultado terá de ser válido para $-k$. Por simplicidade, vamos analisar somente os valores positivos de k . O grupo do vetor de onda k é o grupo de todas as operações de simetria do nanotubo que mantêm o vetor de onda k invariante, ou o leva a um valor equivalente (diferente do primeiro por uma translação primitiva no espaço recíproco). Rotações em torno do eixo principal vão sempre deixar k invariante, e por isso serão parte do grupo do vetor de onda k . As translações em parafuso também deixam k invariante, já que elas correspondem a múltiplos de translações primitivas no espaço recíproco. No entanto, como discutido acima, C'_2 e C''_2 levam k em $-k$ que, no caso de $0 < k < \pi/T$, não são equivalentes. Para obter o grupo fator do vetor de onda k , é conveniente escrever k como $\pi\sigma/(\eta T)$, com σ e η sendo primos entre si, como introduzido no início dessa seção. Pode-se então escrever os elementos do subgrupo das translações com vetor de onda k , \mathfrak{T}_k , na forma $\{E|\alpha\eta T\}$, com α sendo um inteiro qualquer e E sendo a operação identidade. O valor de η representa o número de células unitárias do nanotubo que são varridas para que a relação de Bloch modificada na Eq. 3.1 seja satisfeita com $k \neq 0$.

O mesmo procedimento da seção anterior pode ser repetido para a obtenção da simetria do grupo fator do vetor de onda $k \neq 0$. Os produtos entre os elementos $\{C_N^u|vT/N\}^s$ e $\{C_N^u|vT/N\}^l$ do conjunto dos vetores de translações em parafuso com dois elementos quaisquer do sub-grupo invariante das translações para $k \neq 0$, denominados por $\{E|\alpha\eta T\}$ e $\{E|\beta\eta T\}$, somente serão idênticos se:

$$l = s + \lambda N/u, \quad (3.9)$$

e,

$$sv/N + \alpha\eta = lv/N + \beta\eta, \quad (3.10)$$

que levam à relação onde $\lambda v = (\alpha - \beta)u\eta$. Da mesma maneira, α e β podem assumir qualquer valor inteiro, e, por isso, há sempre um par (α, β) que satisfaz: $\alpha - \beta = \lambda'v$, com

λ' sendo um inteiro. Isso leva à relação:

$$l = s + \lambda'\eta N/u. \quad (3.11)$$

O grupo do vetor de onda $0 < k < \pi/T$ será, então, isomórfico ao grupo pontual $C_{\eta N}$, que é um grupo Abelian e tem cada um de seus elementos de simetria em uma classe separada. As únicas operações pontuais do grupo do vetor de onda k são as rotações em torno do eixo principal C_d . No entanto, como foi argumentado anteriormente, essas operações não aumentam a simetria do grupo fator. O grupo pontual $C_{\eta N}$ possui ηN representações irredutíveis. No entanto, é fácil mostrar que, somente as representações irredutíveis deste grupo que são também representações irredutíveis do grupo C_N obedecem às relações de compatibilidade entre vetores de onda adjacentes. As outras representações irredutíveis são irrelevantes e somente aparecem como sub-produto da análise do grupo do vetor de onda.[26] Assim, para todos os efeitos, as propriedades de simetria dos nanotubos quirais para $0 < k < \pi/T$ podem ser completamente descritas usando um grupo fator que é isomórfico ao grupo pontual C_N . A Tabela 4 mostra os caracteres desse grupo. Nota-se que das N representações irredutíveis do grupo C_N , existem $(N/2 - 1)$ representações que são duplamente degeneradas devido à simetria de reversão temporal. No entanto, essas representações são 1D ao contrário das representações 2D do grupo D_N . Para diferenciar as representações 2D das representações 1D, fontes diferentes foram utilizadas nas Tabelas 3 e 4.

O caso de $k = \pi/T$ pode ser obtido fazendo $\sigma = \eta = 1$, e incluindo as operações tipo C'_2 e C''_2 , que aparecem já que $k = \pi/T$ e $k = -\pi/T$ podem ser transladados um no outro vetor da rede recíproca. Então, devido a presença das rotações perpendiculares, o grupo do vetor de onda $k = \pi/T$ é, assim como para $k = 0$, isomórfico ao grupo D_N .

Por exemplo, no caso do nanotubo $(4, 2)$, $N = 28$ e o grupo do vetor de onda $0 < k < \pi/T$ é isomórfico ao grupo pontual C_{28} , que possui 28 classes, cada uma correspondendo a uma representação irredutível. O grupo dos vetores de onda $k = 0$ e $k = \pi/T$ são, no caso dos nanotubos $(4, 2)$, isomórficos ao grupo D_{28} , que possui 13 classes.

3.3 Teoria de Grupos para Nanotubos Aquirais

A teoria de grupos dos nanotubos aquirais pode ser obtida utilizando o mesmo formalismo aplicado para os nanotubos quirais. Tanto os nanotubos tipo *armchair* (n, n)

Tabela 4: Tabela de caracteres para o grupo do vetor de onda $0 < k < \pi/T$ para nanotubos quirais. Este grupo é isomórfico ao grupo pontual C_N . Os sinais \pm diferenciam as representações 1D (\mathbb{E}) que tem caracteres que são o complexo conjugado um do outro. Essas representações são degeneradas devido à simetria de reversão temporal.

C_N	$\{E 0\}$	$\{C_N^u vT/N\}^1$	$\{C_N^u vT/N\}^2$	\dots	$\{C_N^u vT/N\}^\ell$	\dots	$\{C_N^u vT/N\}^{N-1}$
A	1	1	1	\dots	1	\dots	1
B	1	-1	1	\dots	$(-1)^\ell$	\dots	-1
$\mathbb{E}_{\pm 1}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon \\ \epsilon^* \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^2 \\ \epsilon^{*2} \end{array} \right\}$	\dots	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^\ell \\ \epsilon^{*\ell} \end{array} \right\}$	\dots	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{N-1} \\ \epsilon^{*(N-1)} \end{array} \right\}$
$\mathbb{E}_{\pm 2}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^2 \\ \epsilon^{*2} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^4 \\ \epsilon^{*4} \end{array} \right\}$	\dots	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{2\ell} \\ \epsilon^{*2\ell} \end{array} \right\}$	\dots	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{2(N-1)} \\ \epsilon^{*2(N-1)} \end{array} \right\}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$\mathbb{E}_{\pm(\frac{N}{2}-1)}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{\frac{N}{2}-1} \\ \epsilon^{*\frac{N}{2}-1} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{2(\frac{N}{2}-1)} \\ \epsilon^{*2(\frac{N}{2}-1)} \end{array} \right\}$	\dots	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{\ell(\frac{N}{2}-1)} \\ \epsilon^{*\ell(\frac{N}{2}-1)} \end{array} \right\}$	\dots	$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon^{(N-1)(\frac{N}{2}-1)} \\ \epsilon^{*(N-1)(\frac{N}{2}-1)} \end{array} \right\}$

$$\epsilon = e^{i2\pi/N}.$$

quanto os tipo *zigzag* $(n, 0)$ apresentam todas as propriedades de simetria discutidas no caso dos nanotubos quirais, como os eixos de translação em parafuso $\{C_N^u|vT/N\}$, com $N = 2n$ e as rotações primitivas em torno do eixo principal C_d , com $d = n$ e as rotações perpendiculares ao eixo principal C'_2 e C''_2 . No entanto, os nanotubos aquirais apresentam também outras operações de simetria, como o centro de inversão, os planos de reflexão e os planos de deslizamento. O plano de reflexão horizontal σ_h e um dos planos de reflexão vertical σ_v são mostrados nas Figs. 21(b) e (c), respectivamente. Existe também um centro de inversão na intersecção entre o plano de reflexão horizontal e o eixo principal do nanotubo. Os planos de deslizamento, que são representados como $\{\sigma_v|T/2\}$, são mostrados, esquematicamente, na Figura 22 para o caso de um nanotubo do tipo *armchair*. Os nanotubos do tipo *zigzag* apresentam os mesmos tipos de simetria.

Para obter o grupo fator dos vetores de onda $k = 0$, é necessário obter todos os *cosets* não-equivalentes do subgrupo translacional \mathfrak{T} , e depois separá-lo em sua estrutura de classes. Como já fora discutido anteriormente, os nanotubos aquirais, apresentam todas as operações de simetria dos nanotubos quirais e por isso, terão as propriedades de simetria do grupo D_{2n} (no caso de nanotubos aquirais $N = 2n$). As outras operações de simetria do nanotubos podem ser facilmente obtidas fazendo o produto direto $D_{2n} \otimes C_{1h}$, que resulta em um grupo isomórfico ao grupo D_{2nh} . Esse grupo foi obtido independentemente por Alon[42] para o grupo de simetria dos nanotubos aquirais, onde as translações em parafuso foram descritas em termos de eixos impróprios S_{2n} . A tabela de caracteres do

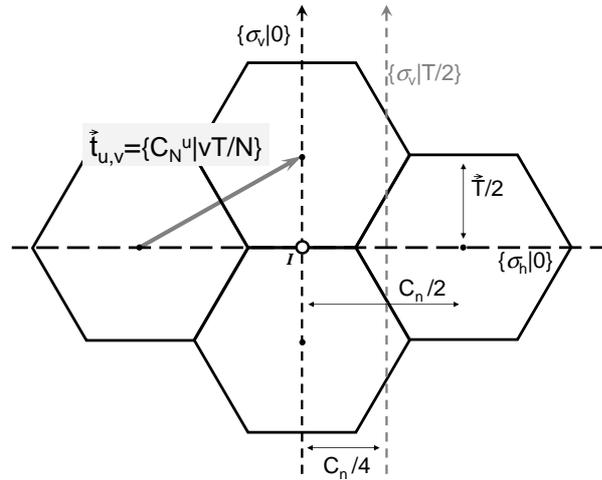


Figura 22: Outras operações de simetria de um nanotubo aquiral do tipo *armchair*. As setas com padrão tracejado correspondem aos planos de reflexão verticais (traço forte) e planos de deslizamento (traço fraco), enquanto as linhas tracejadas horizontais correspondem ao plano de reflexão horizontal. A seta sólida corresponde ao vetor de translação em parafuso, que também está presente nos nanotubos quirais. O círculo largo indica a posição de um centro de inversão I . [42, 43]

grupo D_{2nh} é mostrada na Tabela 5. Assim como no caso dos nanotubos quirais, o grupo do vetor de onda $k = \pi/T$ é igual ao do vetor $k = 0$, e por isso também é isomórfico ao grupo pontual D_{2nh} .

Para $0 < k < \pi/T$, as únicas operações de simetria que mantêm o vetor k invariante são os vetores de translação em parafuso, os planos de reflexão verticais e os planos de deslizamento. O grupo fator do vetor k geral será isomórfico ao grupo pontual C_{2nv} , cuja tabela de caracteres é mostrada na Tabela 6.

Por exemplo, no caso do nanotubo (3, 3), mostrado nas Figuras 21(b) e (c), os grupos dos vetores de onda $k = 0$ e $k = \pi/T$ são isomórficos ao grupo D_{6h} , enquanto para um vetor de onda k geral ($0 < k < \pi/T$) o grupo do vetor de onda é isomórfico ao grupo pontual C_{6v} .

3.4 Os Autovetores e as Representações Irredutíveis

Tendo as representações irredutíveis do grupo do vetor de onda k , é possível encontrar a simetria dos autovetores que são usados para descrever as propriedades eletrônicas e vibracionais para qualquer ponto k da primeira zona de Brillouin, que varia entre $k = -\pi/T$ e $k = \pi/T$. De acordo com os conceitos de teoria de grupos espaciais, para cada ponto k da primeira zona de Brillouin, os autovetores terão uma simetria que é dada

Tabela 5: Tabela de caracteres para o grupo do vetores de onda $k = 0$ e $k = \pi/T$ para nanotubos aquirais. Esse grupo é isomórfico ao grupo pontual D_{2nh} .

D_{2nh}	$\{E 0\}$	\dots	$2\{C_{2n}^u vT/2n\}^s$	\dots	$\{C_{2n}^u vT/2n\}^n$	$n\{C_2^u 0\}$	$n\{C_2^{u'} 0\}$	$\{I 0\}$	\dots	$2\{C_{2n}^u vT/2n\}^s$	\dots	$\{\sigma_h 0\}$	$n\{\sigma_v' 0\}$	$n\{\sigma_v'' T/2\}$
A_{1g}	1	\dots	1	\dots	1	1	1	1	\dots	1	\dots	1	1	1
A_{2g}	1	\dots	1	\dots	1	-1	-1	1	\dots	1	\dots	1	-1	-1
B_{1g}	1	\dots	$(-1)^s$	\dots	-1	1	-1	1	\dots	$(-1)^s$	\dots	-1	1	-1
B_{2g}	1	\dots	$(-1)^s$	\dots	-1	-1	1	1	\dots	$(-1)^s$	\dots	-1	-1	1
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$E_{\mu g}$	2	\dots	$2\cos(\mu s\pi/n)$	\dots	$2(-1)^\mu$	0	0	2	\dots	$2\cos(\mu s\pi/n)$	\dots	$2(-1)^\mu$	0	0
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
A_{1u}	1	\dots	1	\dots	1	1	1	-1	\dots	-1	\dots	-1	-1	-1
A_{2u}	1	\dots	1	\dots	1	-1	-1	-1	\dots	-1	\dots	-1	1	1
B_{1u}	1	\dots	$(-1)^s$	\dots	-1	1	-1	-1	\dots	$(-1)^s$	\dots	1	-1	1
B_{2u}	1	\dots	$(-1)^s$	\dots	-1	-1	1	-1	\dots	$(-1)^s$	\dots	1	1	-1
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$E_{\mu u}$	2	\dots	$2\cos(\mu s\pi/n)$	\dots	$2(-1)^\mu$	0	0	-2	\dots	$-2\cos(\mu s\pi/n)$	\dots	$-2(-1)^\mu$	0	0
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

Os valores de s e μ percorrem os números inteiros entre 1 e $n - 1$.

Tabela 6: Tabela de caracteres para o grupo do vetores de onda $0 < k < \pi/T$ para nanotubos quirais. Esse grupo é isomórfico ao grupo pontual C_{2nv} .

C_{2nv}	$\{E 0\}$	$2\{C_{2n}^u vT/2n\}^1$	$\{C_{2n}^u vT/2n\}^2$...	$2\{C_{2n}^u vT/2n\}^{n-1}$	$\{C_{2n}^u vT/2n\}^n$	$n\{\sigma_v' 0\}$	$n\{\sigma_v'' T/2\}$
A'	1	1	1	...	1	1	1	1
A''	1	1	1	...	1	1	-1	-1
B'	1	-1	1	...	$(-1)^{(n-1)}$	$(-1)^n$	1	-1
B''	1	-1	1	...	$(-1)^{(n-1)}$	$(-1)^n$	-1	1
E_1	2	$2 \cos \pi/n$	$2 \cos 2\pi/n$...	$2 \cos 2(n-1)\pi/n$	-2	0	0
E_2	2	$2 \cos 2\pi/n$	$2 \cos 4\pi/n$...	$2 \cos 4(n-1)\pi/n$	2	0	0
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
$E_{(n-1)}$	2	$2 \cos (n-1)\pi/n$	$2 \cos 2(n-1)\pi/n$...	$2 \cos (n-1)^2\pi/n$	$2 \cos (n-1)\pi$	0	0

por uma das representações irredutíveis do grupo do vetor de onda k . Assim, é possível associar cada solução da Hamiltoniana, que se transforma como o grupo espacial do nanotubo, com uma representação irredutível $\mathcal{D}(k)$ do grupo do vetor de onda k . Com isso, é possível nomear cada solução com os números quânticos k e $\tilde{\mu}$, de modo que a função de onda seja denotada por $\psi_{\tilde{\mu}}(k)$.

Como foi mostrado na seção 3.2.2, para o caso de nanotubos quirais, as representações irredutíveis para $0 < k < \pi/T$ são dadas pelo grupo C_N . Nesse grupo existem N representações irredutíveis 1D, das quais $N - 2$ são emparelhadas devido à simetria de reversão temporal ($\mathbb{E}_{\tilde{\mu}}$ e $\mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}$), que leva k em $-k$, tornando-os equivalentes. As simetrias restantes (A e B) são diferentes quanto à sua paridade em relação à aplicações do vetor de translação em parafuso $\{C_N^u|vT/N\}^s$, com s ímpar. Em $k = 0$ e $k = \pi/T$, existem quatro representação 1D e $[(N/2) - 1]$ representações 2D. As representações irredutíveis 1D (A_1 e A_2) diferem quanto à paridade em relação à aplicação das operações C_2' e C_2'' , que trocam os dois átomos não equivalentes que estão presentes na célula unitária reduzida a dois átomos. A mesma diferença é aplicável às representações irredutíveis B_1 e B_2 . As relações de compatibilidade entre as representações irredutíveis dos grupos D_N e C_N são resumidas na Tabela 7.

No caso de nanotubos aquirais, o grupo fator do vetor de onda $0 < k < \pi/T$ é isomórfico ao grupo pontual C_{2nv} , que possui quatro representações 1D e $(n - 1)$ representações 2D. Nesse grupo as representações B também são relacionadas a estados anti-simétricos sob a aplicação da rotação em parafuso $\{C_N^u|vT/N\}^s$ com s ímpar, enquanto as representações A são relacionadas com estados simétricos sob essa transformação. As representações com uma única “linha” (\prime) estão relacionadas a estados que são simétricos em relação à operação σ_v , enquanto as representações com “duas linhas” ($\prime\prime$) estão relaci-

Tabela 7: Relações de compatibilidade entre as representações irredutíveis dos grupos D_N e C_N . Aqui $\tilde{\mu} = 1 \dots (N/2 - 1)$.

C_N $0 < k < \pi/T$	D_N $k = 0, \pi/T$
$A \{$	A_1 A_2
$B \{$	B_1 B_2
$E_{\tilde{\mu}}$	$\mathbb{E}_{\pm\tilde{\mu}}$

Tabela 8: Relações de compatibilidade entre as representações irredutíveis dos grupos D_{2nh} e C_{2nv} . Aqui $\tilde{\mu} = 1 \dots (N/2 - 1)$.

C_{2nv} $0 < k < \pi/T$	D_{2nh} $k = 0, \pi/T$
$A' \{$	A_{1g} A_{2u}
$A'' \{$	A_{1u} A_{2g}
$B' \{$	B_{1g} B_{2u}
$B'' \{$	B_{1u} B_{2g}
$E_{\tilde{\mu}} \{$	$E_{\tilde{\mu}g}$ $E_{\tilde{\mu}u}$

onadas a estados anti-simétricos sob essas transformações. Em $k = 0$ e $k = \pi/T$, o grupo fator é isomórfico ao grupo pontual D_{2nh} . Este grupo possui 8 representações 1D e $(2n-2)$ representações 2D. As representações 1D são rotuladas por $A_{1(g,u)}$, $A_{2(g,u)}$, $B_{1(g,u)}$ e $B_{2(g,u)}$. Assim como no caso dos nanotubos quirais, A e B diferem em respeito à aplicação das translações em parafuso, enquanto os números sub-escritos 1 e 2 se referem à paridade, sob as rotações perpendiculares ao eixo do nanotubo, par e ímpar, respectivamente. Os sub-escritos g e u estão relacionados à paridade sob a simetria de inversão. As relações de compatibilidade entre os grupos D_{2nh} e C_{2nv} são mostradas na Tabela 8

3.4.1 Números Quânticos e os Momenta linear e Quasi-Angular

Como foi explicado na seção 3.2, as representações irredutíveis do grupo fator do vetor de onda k são rotuladas com números quânticos \tilde{h} que podem ser compreendidos

em termos de uma coordenada *helical* ξ . A variável ξ especifica uma posição em uma órbita helicoidal em torno da superfície cilíndrica do nanotubo que pode ser definida de modo a obedecer duas condições: primeiramente, qualquer ponto na superfície cilíndrica do nanotubo pode ser determinado utilizando uma coordenada z ao longo do eixo do nanotubo e a coordenada ξ . A segunda condição é que a aplicação de uma rotação em parafuso $\{C_N^u | vT/N\}$, que é usada para construir a estrutura do nanotubo, possa ser descrita como uma simples mudança na coordenada ξ , sem modificar a coordenada z . Nesse sentido, o número quântico *helical* \tilde{h} está associado à conservação de momento nessa órbita helicoidal. No entanto, para evitar o desconforto de trabalhar com coordenadas helicoidais, é possível utilizar somente a projeção dessa coordenada na direção das rotações primitivas do nanotubo, desprezando a sua componente translacional. Nesse caso, o número quântico *helical* \tilde{h} é reduzido à sua componente angular, denominada $\tilde{\mu}$, que não é um número quântico completamente conservado quando as fronteiras das zonas de Brillouin são cruzadas. No entanto, esse número é perfeito para rotular as representações irredutíveis do grupo do vetor de onda k .

É possível compreender melhor a natureza desse número quântico quasi-angular $\tilde{\mu}$ comparando-o com os vetores recíprocos da construção *linear-helical* da estrutura do nanotubo. Nessa construção, a estrutura do nanotubo no espaço recíproco é obtida a partir dos vetores da rede recíproca do grafeno $\vec{\kappa}_1 = (N/u)\vec{K}_1$ e $\vec{\kappa}_2 = \vec{K}_1 - (v/u)\vec{K}_1$, onde \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são os vetores da rede recíproca do nanotubo. Como os valores de \vec{K}_1 somente podem ser múltiplos inteiros de $2\pi/C_h$, para cada valor específico de k ao longo da linha de corte, existem N/u valores não-equivalentes para $\tilde{\mu}$. No caso da célula unitária reduzida com dois átomos, que é obtida com $u = 1$ nessa construção, cada uma das N linhas de corte não-equivalentes será diretamente relacionada à uma das N representações irredutíveis do grupo do vetor de onda k (nanotubos quirais). Dessa maneira, nós temos uma relação direta entre $\tilde{\mu}$, e os índices usados para rotular as linhas de corte, que é normalmente denominado μ na literatura.[4] É importante salientar que essa relação somente pode ser obtida quando a célula unitária reduzida de dois átomos é escolhida para descrever o nanotubo. Seguindo com esse formalismo, o número quântico linear k pode ser diretamente associado com \vec{K}_2 , já que ambos se originam da simetria translacional com vetor de translação \vec{T} . No entanto, é importante notar que quando k cruza a fronteira da primeira zona de Brillouin (1ZB), é necessário utilizar os vetores $\vec{\kappa}_1$ e $\vec{\kappa}_2$ para translacioná-lo de volta à 1ZB. Ao fazê-lo, o número quântico quasi-angular $\tilde{\mu}$ será corrigido automaticamente com um múltiplo de v/u , que, no caso de uma célula unitária com dois átomos é descrito pela quantidade M . Essa correção surge do fato de $\tilde{\mu}$ ser somente a projeção do

número quântico *helical* \tilde{h} , e ela será de grande importância na obtenção das regras de seleção quando se tratar da interação de estados com k em zonas de Brillouin diferentes. Na maioria dos casos a interação entre dois estados $(k, \tilde{\mu})$ diferentes pode ser obtida diretamente da conservação do momento linear na folha de grafeno. Esse formalismo tem sido amplamente utilizado na literatura e é de grande utilidade para uma boa compreensão da física envolvida nessas interações. As limitações desse formalismo ocorrem quando o grupo do vetor de onda k tem uma simetria maior, que é o caso de $k = 0$ e $k = \pi/T$ nos nanotubos quirais e qualquer k nos nanotubos aquirais. Nesse caso as regras de seleção para o acoplamento entre estados de paridades diferentes, como estados de simetria A e B ou $E_{\tilde{\mu}g}$ e $E_{\tilde{\mu}u}$, não podem ser obtidas utilizando o formalismo das linhas de corte. Assim, apesar de a maioria das regras de seleção poderem ser obtidas da conservação de momento linear na folha de grafeno “desenrolada”, esse formalismo não é completo e, em muitos casos, ele precisa ser refinado para a obtenção de uma análise mais detalhada.

3.4.2 Simetria das Bandas Eletrônicas

O número total de linhas de corte independentes na construção *linear-helical* de 2 átomos é igual ao número de hexágonos N na célula unitária translacional do nanotubo. Assim, a sobreposição das N linhas de cortes independentes nas bandas de valência e de condução do grafeno resultará em $2N$ sub-bandas eletrônicas para o nanotubo (Fig. 9). É possível relacionar cada uma das linhas de corte nos nanotubos quirais (e assim cada banda eletrônica à uma das representação irredutíveis do grupo factor dos nanotubos para um vetor geral k . Esse grupo factor é isomórfico a C_N que é Abelian e portanto possui N representações irredutíveis 1D. Por esse motivo, o índice da linha de corte pode ser perfeitamente relacionado com o número quântico quasi-angular $\tilde{\mu}$ que rotula as representações irredutíveis no formalismo do grupo espacial. As linhas de corte com índices $\tilde{\mu} = 0$ e $\tilde{\mu} = N/2$ podem ser associadas a estados com simetria A e B , respectivamente. Como cada linha de corte deve estar associada à duas bandas distintas, uma correspondendo à banda de valência do grafeno e a outra à banda condução, cada representação irredutível rotulada com $\tilde{\mu}$ estará associada à duas bandas eletrônicas do nanotubo. Para o vetor de onda $k = 0$, o número de representações irredutíveis é $N/2 + 2$ devido ao fato de que cada um dos $N - 2$ pares de representações tipo \mathbb{E} com índices $\pm\tilde{\mu}$ do grupo C_N se tornam duplamente degeneradas no grupo D_N . A representação com simetria A na banda de valência se tornará uma representação tipo A_1 do grupo D_N , em vista da simetria da banda de valência do grafeno no centro da zona de Brillouin, enquanto que a banda de condução com mesma simetria A passa a ter simetria A_2 . [4]

Tabela 9: Representações irredutíveis para os estados eletrônicos nas bandas de valência de condução de nanotubos quirais e aquirais.

		VALÊNCIA		CONDUÇÃO	
		$k = 0, \pi/T$	$0 < k < \pi/T$	$k = 0, \pi/T$	$0 < k < \pi/T$
QUIRAL	$\tilde{\mu} = 0$	A_1	A	A_2	A
	$0 < \tilde{\mu} < N/2$	$E_{\tilde{\mu}}$	$\mathbb{E}_{\pm\tilde{\mu}}$	$E_{\tilde{\mu}}$	$\mathbb{E}_{\pm\tilde{\mu}}$
	$\tilde{\mu} = N/2$	B_1	B	B_2	B
ARMCHAIR	$\tilde{\mu} = 0$	A_{1g}	A'	A_{2g}	A''
	$0 < \tilde{\mu} < n$	$E_{\tilde{\mu}g}$	$E_{\tilde{\mu}}$	$E_{\tilde{\mu}u}$	$E_{\tilde{\mu}}$
	$\tilde{\mu} = n$	B_{1g}	B'	B_{2g}	B''
ZIGZAG	$\tilde{\mu} = 0$	A_{1g}	A'	A_{2u}	A'
	$0 < \tilde{\mu} < n$	$E_{\tilde{\mu}u, \tilde{\mu}g}^\dagger$	$E_{\tilde{\mu}}$	$E_{\tilde{\mu}g, \tilde{\mu}u}^\dagger$	$E_{\tilde{\mu}}$
	$\tilde{\mu} = n$	B_{1g}	B'	B_{2u}	B'

[†] Para os nanotubos *zigzag*, se $\tilde{\mu} < 2n/3$ a banda de valência (condução) em $k = 0$ tem simetria $E_{\tilde{\mu}g}$ ($E_{\tilde{\mu}u}$) para $\tilde{\mu}$ par e $E_{\tilde{\mu}u}$ ($E_{\tilde{\mu}g}$) para $\tilde{\mu}$ ímpar, mas se $\tilde{\mu} > 2n/3$ a paridade das bandas de valência e condução quanto à simetria de inversão é invertida.

No caso de nanotubos aquirais, o grupo factor para um k geral é isomórfico ao grupo C_{2nv} , que possui $n + 2$ representações irredutíveis, das quais quatro são 1D e $n - 1$ são 2D. As linhas de corte com índices opostos $\pm\tilde{\mu}$, com $\tilde{\mu}$ variando entre 1 e $n - 1$, serão agora associadas à mesma representação irredutível 2D rotulada por $\tilde{\mu}$. Assim, as bandas de valência de condução associadas com o mesmo índice $0 < \tilde{\mu} < n$ terão a mesma simetria $E_{\tilde{\mu}}$. A linha do corte $\mu = 0$ irá cruzar o ponto Γ da zona de Brillouin do grafeno e por isso deverá estar associada a estados com simetria A , enquanto a linha de corte $\tilde{\mu} = n$ deverá estar associada com as simetrias B . Para nanotubos *armchair* os estados anti-ligantes que constituem a banda de condução devem se associar com as simetrias A'' e B'' para $\tilde{\mu} = 0$ e $\tilde{\mu} = n$, respectivamente. Já os estados ligantes das bandas de valência se associam com estados com simetrias A' e B' . No caso de nanotubos *zigzag*, a operação σ_v não faz a troca entre átomos não equivalentes da célula unitária do nanotubo, de modo que não há mais sentido em relacionar estados ligantes e anti-ligantes à estados com paridade diferente quanto à operação σ_v . Assim, conclui-se que, nesse caso, ambas as bandas de valência e condução tem a mesma simetria, ou seja, A' e B' , para $\tilde{\mu} = 0$ e $\tilde{\mu} = n$, respectivamente. Para obter a simetria das bandas de valência e de condução dos nanotubos de carbono *zigzag* e *armchair* em $k = 0$ e $k = \pi/T$ é necessário fazer uso das relações de compatibilidade entre os grupos D_{2nh} e C_{2nv} , mostradas na Tabela 8. Para nanotubos *zigzag*, os autoestados em $k = 0$ na banda de valência (condução) associada à linha de corte com índice $\tilde{\mu} < 2n/3$ pertencem às representações irredutíveis que são pares (ímpares) quanto a operação σ_h , que troca os átomos não-equivalentes A e B da célula unitária reduzida de 2 átomos. No entanto, linhas de corte com índice $\tilde{\mu} > 2/3$ se

encontram fora da primeira zona de Brillouin do espaço recíproco do grafeno (nanotubo desenrolado) e a translação dessa banda de volta para dentro da 1ZB traz uma mudança de fase que troca a paridade dos estados com $k = 0$ sob a operação σ_h . As representações irredutíveis dos estados eletrônicos em nanotubos de carbono estão resumidas na Tabela 9.

3.5 Simetria dos Excitons em Nanotubos de Carbono

Devido ao forte confinamento espacial dos portadores de carga em materiais 1D, a interação Coulombiana elétron-buraco é muito forte. Por isso, era esperado que os efeitos excitônicos dominassem as transições óticas nos nanotubos de carbono semicondutores.[44, 45, 46] Esse fato foi comprovado experimentalmente comparando as energias de transição óticas para excitação com 1 e 2 fótons, que excitam estados excitônicos diferentes.[47, 48] Rigorosamente, os excitons se originam de uma descrição de muitos corpos através das interações elétron-elétron e elétron-buraco. No entanto, para obter a simetria dos estados excitônicos, é necessário somente conhecer corretamente a simetria do Hamiltoniano que descreve essa interação. Assim, embora uma análise matemática detalhada das interações de muitos corpos seja necessária para obter informações quantitativas tais como equações para os níveis de energia, elementos de matriz, probabilidades de transição, etc., a utilização da forma própria da interação elétron-buraco é suficiente para obter corretamente as propriedades de simetria dos excitons nos nanotubos de carbono.

Além disso, para uma descrição completa dos estados excitônicos, é necessário levar em consideração o spin dos elétrons e buracos envolvidos na formação dos excitons. Quando a presença do spin é considerada, as propriedades de simetria dos estados singleto e tripleto formados pela combinação de elétrons e buracos pode ser obtida utilizando o conceito de grupos duplos.[26] Embora o acoplamento spin-órbita em materiais gráfiticos seja, conhecidamente, fraco,[49] o que leva a uma separação muito pequena entre as energias dos estados singletos e tripletos, as regras de seleção para a criação e o aniquilamento dos estados tripletos difere em muito das regras para os estados singletos. Assim, para uma completa compreensão da dinâmica dos estados excitônicos em nanotubos de carbono, é necessário ter conhecimento completo das propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono dentro do formalismo dos grupos duplos. No entanto, o estudo desse formalismo aplicado a nanotubos de carbono ainda não está descrito na literatura. Por essa razão, esse trabalho focará apenas as propriedades de simetria dos estados singletos, que podem ser analisados usando a teoria de grupos espaciais desenvolvida nas seções 3.2 e 3.3, sem levar em consideração os efeitos do spin.

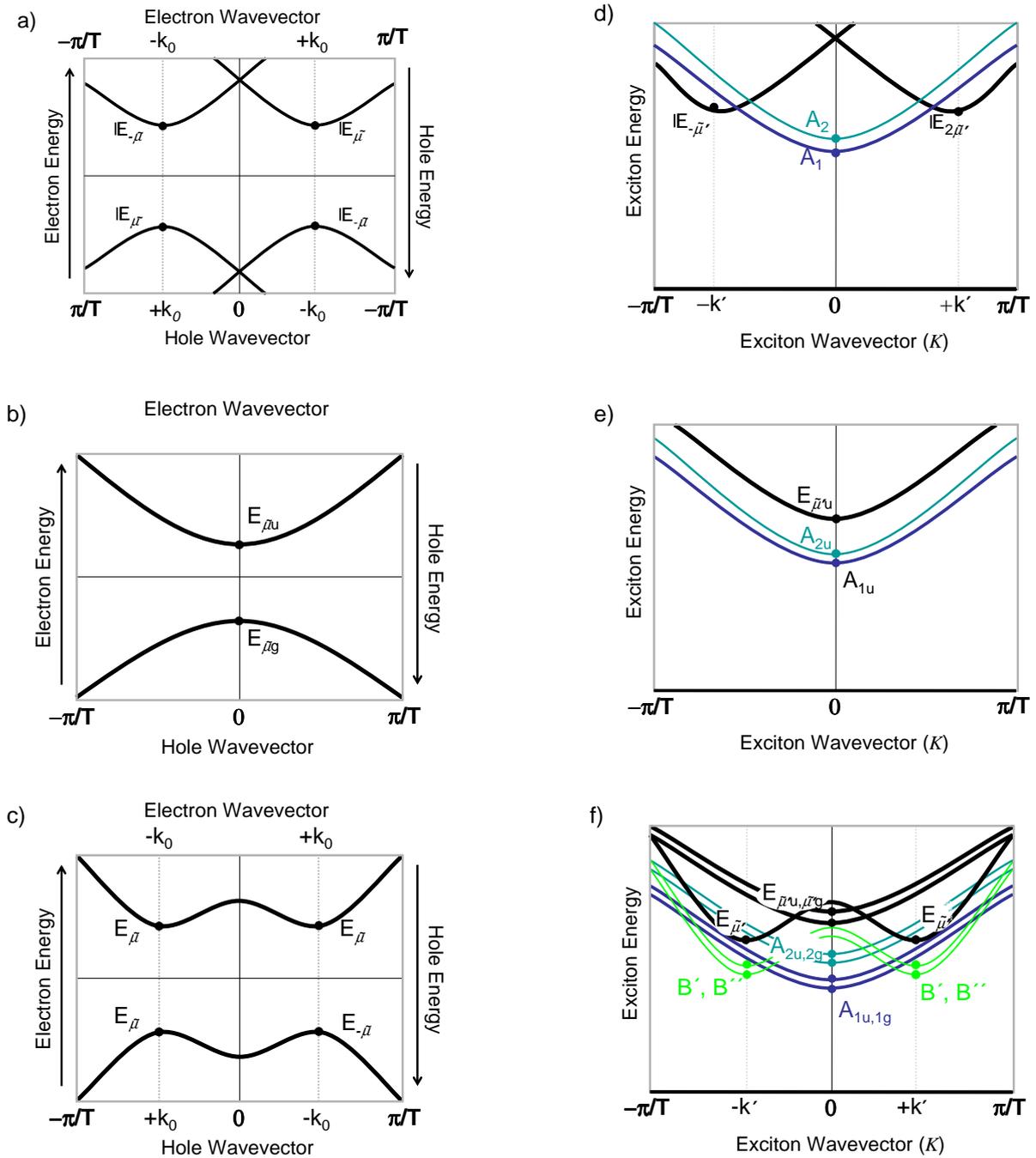


Figura 23: Diagramas das bandas de energia eletrônica para nanotubos (a) quirais (b) zigzag e (c) armchair e suas respectivas bandas de energia excitônica (d),(e) and (f). Os estados do elétron, do buraco e do exciton nos mínimos e máximos das bandas estão indicados por um círculo e rotulados de acordo com sua representação irreduzível. Para facilitar a visualização das bandas no caso dos nanotubos armchair, as representações foram agrupadas de acordo com sua paridade em relação à rotações perpendiculares ao eixo do nanotubo. As linhas mais escuras correspondem às representações irreduzíveis 2D E_{μ} , as linhas azuis correspondem às excitons A_1 , as linhas azul claro correspondem aos estados excitônicos A_2 e as linha verdes e são relacionadas à estados de simetria B' e B'' . A estrutura de bandas eletrônicas e excitônicas mostradas aqui são unicamente ilustrativas. A teoria de grupos não traz informações diretas sobre os valores das energias dos excitons ou sobre sua dispersão.

3.5.1 A simetria dos excitons

A autofunção do exciton pode ser escrita como uma combinação linear dos produtos entre os autoestados da banda de condução (elétron) e da banda de valência (buraco):

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_b) = \sum_{v,c} A_{vc} \phi_c(\vec{r}_e) \phi_v^*(\vec{r}_b), \quad (3.12)$$

onde v e c representam as bandas de valência e de condução, respectivamente. Para obter uma solução precisa para as autofunções excitônicas (obter os coeficientes A_{vc}) e para as autoenergias é necessário resolver a equação de Bethe-Salpeter,[50, 46] que inclui as interações entre muitos corpos e considera a mistura dos diferentes estados de elétron e buraco (para todas as bandas e vetores de onda) através da interação de Coulomb. A interação Coulombiana depende somente da distância relativa entre o elétron e o buraco, e sendo assim, o Hamiltoniano da interação de muitos corpos é invariante sob todas as operações de simetria dos nanotubos. Cada estado excitônico vai então se transformar como uma das representações irredutíveis do grupo espacial do nanotubo. Em geral, a interação elétron-buraco mistura estados em todas as bandas e para todos os vetores de onda da primeira zona de Brillouin, no entanto, para nanotubos moderadamente pequenos ($d_t < 1,5$ nm), a separação entre as singularidades de van Hove (VHSs) na densidade de estados para o modelo de partícula única é razoavelmente grande, de modo que se pode, em uma primeira aproximação, considerar que somente as bandas eletrônicas que contribuem para uma singularidade específica vão se misturar para a formação do estado excitônico. Com essa aproximação, é possível aplicar as aproximações da massa efetiva de da função envelope (AME) que são usualmente utilizadas na análise de estados excitônicos. Assim, obtemos as autofunções para os excitons:[51]

$$\psi^{AME}(\vec{r}_e, \vec{r}_b) = \sum'_{v,c} B_{eb} \phi_e(\vec{r}_e) \phi_b^*(\vec{r}_b) F_\nu(z_e - z_b). \quad (3.13)$$

A linha “ ν ” na soma indica que somente os estados de elétrons e buracos que contribuem para a VHS são incluídos no somatório. É importante enfatizar que a autofunção aproximada ψ^{AME} terá a mesma simetria da função completa ψ . O uso desse modelo “hidrogênico” com funções envelope serve meramente como uma suposição fisicamente fundamentada de como esses estados excitônicos devem se ordenar em energia. A função envelope $F_\nu(z_e - z_b)$ fornece uma localização *ad-hoc* do exciton da coordenada relativa $z_e - z_b$ ao longo do eixo do nanotubo e ν rotula os níveis na série do átomo de hidrogênio

unidimensional (1D).[52]. As funções envelope podem ser pares ($\nu = 0, 2, 4, \dots$) ou ímpares ($\nu = 1, 3, 5, \dots$) quanto às operações de simetria que invertem a direção z ($z \rightarrow -z$).

Da Eq. (3.13), pode-se ver que a representação irredutível do estado excitônico $\mathcal{D}(\psi^{AME})$ será dada pelo produto direto entre as representações irredutíveis da função envelope com a representação dos estados de elétron e buraco na singularidade da densidade de estados:[51]

$$\mathcal{D}(\psi^{AME}) = \mathcal{D}(\phi_e) \otimes \mathcal{D}(\phi_b) \otimes \mathcal{D}(F_\nu), \quad (3.14)$$

onde $\mathcal{D}(\phi_e)$, $\mathcal{D}(\phi_b)$ e $\mathcal{D}(F_\nu)$ são as representações irredutíveis do estado do elétron, do buraco e da função envelope, respectivamente.

O estudo da simetria dos excitons em nanotubos quirais, *zigzag* e *armchair* será obtido aplicando a Eq. (3.14), considerando que o grupo do vetor e onda para o exciton pode ser obtido utilizando o vetor de onda do centro de massa $K = k_e + k_h$.

3.5.1.1 Nanotubos Quirais

Vamos agora considerar a primeira transição ótica E_{11} em nanotubos quirais. Como é mostrado na Figura 23(a), o *gap* de energia mínimo em nanotubos quirais ocorre em dois vetores de onda não-equivalentes $k = \pm k_0$. Os estados eletrônicos associados com a banda $\tilde{\mu}$ e com um vetor de onda k geral da zona de Brillouin ($\tilde{\mu}, k \neq 0$) se transforma como uma das representações irredutíveis 1D do grupo pontual C_N , denominadas $\mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k)$ na seção 3.2.2. Assim, os estados dos elétrons e buracos nas VHSs vão, respectivamente, pertencer às representações irredutíveis $\mathbb{E}_{\pm\tilde{\mu}}(\pm k)$ e $\mathbb{E}_{\mp\tilde{\mu}}(\mp k)$. Os estados dos elétrons e buracos em $k = k_0$ e $k = -k_0$ são degenerados em energia devido à simetria de reversão temporal, e por isso, se espera que a interação Coulombiana misture fortemente esses dois elétrons e dois buracos para a formação dos excitons, resultando em quatro estados excitônicos. Considerando inicialmente a função envelope com menor energia ($\nu = 0$), que é par e se transforma como a representação totalmente simétrica, $A_1(0)$, pode-se escrever a Eq. (3.14) para cada par elétron-buraco:

$$\begin{cases} \mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k_0) \otimes \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k_0) \otimes A_1(0) \\ \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k_0) \otimes \mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k_0) \otimes A_1(0) \\ \mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k_0) \otimes \mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k_0) \otimes A_1(0) \\ \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k_0) \otimes \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k_0) \otimes A_1(0) \end{cases} \quad (3.15)$$

Deve-se notar que as representações dos elétrons, dos buracos e da função envelope

são, em geral, associadas a vetores de onda diferentes ($\pm k_0$ para os elétrons e 0 para a função envelope), e por isso, pertencem à grupos fatores diferentes. Além disso, o estado excitônico final também está associado com outro vetor de onda $K = k_e + k_b$. Para obter o resultado para o produto direto entre as representações em grupos diferentes é necessário fazer uso das relações de compatibilidade entre o grupos pontuais C_N e D_N , mostrados na Tabela 7.

O produto direto entre os elétrons e os buracos com números quânticos opostos $(k_e, \tilde{\mu}_e) = (-k_b, -\tilde{\mu}_b) = \pm(k_0, \tilde{\mu})$, como pode ser visto nas primeiras duas linhas da Eq. (3.15), irá resultar em dois estados excitônicos com números quânticos $(K, \tilde{\mu}') = (0, 0)$ que se transformam como a representação irredutível A do grupo C_N . No entanto, o grupo do vetor de onda $K = 0$ é isomórfico ao grupo pontual D_N , e por isso um desses estados se transformará como a representação A_1 e o outro como a representação A_2 do grupo pontual D_N . Esses estados correspondem, respectivamente, a estados pares e ímpares em relação a rotações C'_2 e C''_2 perpendiculares ao eixo do nanotubo. O produto direto com a função envelope $A_1(0)$ deixa ambas representações irredutíveis inalteradas.

A mistura entre os elétrons e buracos com os mesmos números quânticos $(k_e, \tilde{\mu}_e) = (k_b, \tilde{\mu}_b) = \pm(k_0, \tilde{\mu})$, cujos produtos diretos são mostrados nas duas últimas linhas da Eq. (3.15), resultarão em dois estados excitônicos com números quânticos $\pm(2k_0, 2\tilde{\mu})$. É então necessário observar que o grupo do vetor de onda k só é definido dentro da primeira zona de Brillouin e para valores de $\tilde{\mu}$ entre $-N/2 + 1$ e $N/2$. Assim, se $2k_0$ cruza o limite da primeira zona de Brillouin, os números quânticos linear e quasi-angular deverão ser corrigidos para:

$$\begin{cases} k' = 2k_0 \mp 2\pi/T \\ \tilde{\mu}' = 2\tilde{\mu} \pm M \end{cases} \quad (3.16)$$

Aqui, foi usado o valor M definido na seção 1.3. O sinal de cima (em \pm e \mp) corresponde ao caso que que $2k_0 > \pi/T$, enquanto o sinal de baixo corresponde ao caso em que $2k_0 < -\pi/T$. Se o momento quasi-angular $|\tilde{\mu}'|$ for maior que $N/2$, este também deverá ser corrigido para:

$$\tilde{\mu}' = \tilde{\mu} \mp N, \quad (3.17)$$

onde os sinais $-$ e $+$ correspondem, respectivamente, a $\tilde{\mu}' > N/2$ e $\tilde{\mu}' < N/2$. Essas correções seguem às regras de translação no espaço recíproco para a representação *linear-helical*(1.3).[27] Nota-se que o produto direto entre os estados do elétron e do buraco que têm o mesmo número quântico vão resultar em excitons com simetrias $\mathbb{E}_{\pm\tilde{\mu}'}(k')$, já que, em

geral o grupo do vetor de onda $k' = 2k_0$ é isomórfico ao grupo pontual C_N , com exceção dos casos específicos em que $k_0 = 0$ e $k_0 = \pi/(2T)$. Novamente, é importante notar que o produto direto com a função envelope resulta nas mesmas representações irredutíveis.

Para um melhor entendimento do processo de obtenção dos estados excitônicos, o nanotubo (8, 2), que é metálico, mas que tem estados excitônicos, será utilizado como exemplo. Para esse nanotubo em particular, o valor de N é 28 e a transição eletrônica de mais baixa energia ocorre entre elétrons e buracos em estados com $\tilde{\mu} = \pm 7$. Além disso, os estados próximos ao *gap* ocorrem para $k_0 \sim \pm 2\pi/(3T)$. Seguindo a Eq. (3.15), deverão haver dois estados excitônicos em $K = 0$, um com simetria A_1 e outro com simetria A_2 , e dois excitons com simetria \mathbb{E} com um mínimo de energia em k' . Os números quânticos para os excitons com simetria \mathbb{E} serão então $2\tilde{\mu} = \pm 14$ e $2k_0 \sim \pm 4\pi/3T$. As representações irredutíveis para esses excitons serão obtidas fazendo primeiramente a translação do vetor de onda $2k_0$ de volta para a primeira zona de Brillouin, que resulta em $k' \sim \pm(4\pi/3T - 2\pi/T) = \mp 2\pi/3T$ e $\tilde{\mu}' = \pm(2\tilde{\mu} + 10) = \pm 24$, já que o valor de M para os nanotubos (8, 2) é 10. Como $|\tilde{\mu}'| = 24 > N/2$, é necessário também corrigir o valor de $\tilde{\mu}'$ subtraindo $N = 28$ de 24, o que resulta e, $\tilde{\mu}' = \mp 4$. Assim, concluímos que os excitons formados da primeira VHS nos nanotubos (8, 2) terão as simetrias $A_1(0)$, $A_2(0)$, $\mathbb{E}_{-4}(-k_0)$ e $\mathbb{E}_4(k_0)$, onde a aproximação $k' \sim 2\pi/3T = k_0$ foi considerada.

A simetria dos estados excitônicos longe do mínimo de energia pode ser obtido utilizando as regras de compatibilidade dos grupos D_N e C_N . Os excitons com mínimo em $K = 0$ vão ter ambos simetria A fora do centro da primeira zona de Brillouin, enquanto os excitons com simetria $\mathbb{E}_{\pm\tilde{\mu}'}$ em $K = \pm k'$, são juntados em $K = 0$ formando um estado duplamente degenerado que transforma como representação irredutível 2D do grupo pontual D_N denominada $E_{2|\tilde{\mu}'|}(0)$. Assim, vemos que a teoria de grupos fornece que o conjunto de excitons com menor energia em nanotubos de carbono quirais é composto de quatro bandas excitônicas, que são mostradas esquematicamente na Fig. 23(d).

Consideremos agora os excitons com mais alta energia em nanotubos quirais. Estes podem ser obtidos, por exemplo, considerando a mesma VHS e valores de ν mais altos. Para qualquer valor de ν par, a decomposição resultante será a mesma, já que a função envelope tem a mesma simetria. Para valores de ν ímpares, a função envelope vai se transformar como a representação irredutível $A_2(0)$. No entanto, o único efeito do produto direto entre essa representação e a representação obtida para o par elétron-buraco é trocar a simetria dos excitons A_1 e A_2 , mantendo a simetria dos excitons \mathbb{E} inalterada. O mesmo resultado é também obtido ao se considerar os estados excitônicos de mais alta

energia provenientes de outras singularidades na densidade de estados eletrônicos, como por exemplo a transição conhecida por E_{22} . Assim, pode-se escrever uma equação que descreve a simetria de todos os excitons associados com transições E_{ii} em nanotubos quirais:

$$[\mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k_0) + \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k_0)] \otimes [\mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k_0) + \mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k_0)] \otimes A_{1,2}(0) = A_1(0) + A_2(0) + \mathbb{E}_{\tilde{\mu}'}(k') + \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}'}(-k'), \quad (3.18)$$

onde A_1 e A_2 no lado direito da equação são associadas a valores de ν pares e ímpares, respectivamente, com os números quânticos k' e $\tilde{\mu}'$ obtidos acima. É importante lembrar que os valores de k_0 e $\tilde{\mu}$ serão diferentes para cada nanotubo e para cada transição E_{ii} .

A situação é um pouco diferente no caso das conhecidas transições E_{ij} , com $i \neq j$. Especificamente, as transições nas quais o momento quasi-angular das bandas de valência e condução diferem em ± 1 são mais relevantes experimentalmente, já que elas podem ser acessadas opticamente utilizando uma geometria de polarização perpendicular ao eixo do nanotubo, como será visto na Seção 3.5.1.4. Assim, dando foco à esse caso particular, a Eq. 3.14 pode ser escrita como:

$$(\mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k_0) + \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k_0)) \otimes (\mathbb{E}_{-(\tilde{\mu}\pm 1)}(-k'_0) + \mathbb{E}_{\tilde{\mu}\pm 1}(k'_0)) \otimes A_{1,2}(0) = \mathbb{E}_{\pm 1}(k') + (\mathbb{E}_{\tilde{\mu}'}(k'') + \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}'}(k'')), \quad (3.19)$$

onde $A_1(0)$ e $A_2(0)$ são as representações irredutíveis das funções envelope pares e ímpares, respectivamente. É importante notar que para um nanotubo quiral geral, as bandas de valência e condução ocorrem em pontos $k = k_0$ e $k = k'_0$ diferentes, o que leva à estados de excitons com mínimos de energia em vetores de onda k' e k'' não-nulos.

3.5.1.2 Nanotubos *zigzag*

Para os nanotubos *zigzag*, as VHSs ocorrem em $k_0 = 0$, e as bandas de valência e condução se transformam como uma das representações $E_{\tilde{\mu}g}$ ou $E_{\tilde{\mu}u}$ do grupo D_{2nh} . Diferentemente dos nanotubos quirais, essas representações irredutíveis são bidimensionais, e correspondem a estados duplamente degenerados devido à presença do centro de inversão. Assim, apesar de haver somente um ponto onde o *gap* de energia é mínimo, existem dois estados de elétron e dois estados de buraco associados à esse ponto, o que resulta em qua-

tro estados excitônicos. As simetrias dos estados excitônicos podem ser obtidas através do produto direto:

$$E_{\tilde{\mu}g}(0) \otimes E_{\tilde{\mu}u}(0) \otimes A_{1g}(0) = A_{1u}(0) + A_{2u}(0) + E_{\tilde{\mu}'u}(0), \quad (3.20)$$

para ν par e

$$E_{\tilde{\mu}g}(0) \otimes E_{\tilde{\mu}u}(0) \otimes A_{2u}(0) = A_{2g}(0) + A_{1g}(0) + E_{\tilde{\mu}'g}(0), \quad (3.21)$$

para ν ímpar.

A estrutura de bandas correspondente aos estados excitônicos de menor energia em nanotubos *zigzag* é mostrada na Fig. 23(e). É interessante notar que, nesse caso, todos os quatro estados excitônicos tem seu mínimo de energia no centro da zona de Brillouin ($K = 0$). A simetria dos excitons fora do centro da banda pode ser então obtida com o auxílio das regras de compatibilidade entre os grupos pontuais D_{2nh} e C_{2nv} . Para as transições E_{ij} , com $i \neq j$ e o momento quasi-angular diferindo em ± 1 , a situação é um pouco mais complicada no caso dos nanotubos *zigzag*. Isso porque as bandas de valência e condução podem ter paridades iguais ou opostas sob a operação de inversão. Por exemplo, as bandas de valência (condução) do nanotubo (10, 0) se transformam como as representações $E_{7g}(E_{7u})$, $E_{6g}(E_{6u})$ e $E_{8u}(E_{8g})$, listadas em ordem de proximidade do *gap*. Assim, transições entre bandas com $\tilde{\mu} = 6$ e $\tilde{\mu} = 7$ são entre estados de paridade opostas, enquanto transições entre as bandas com $\tilde{\mu} = 7$ e $\tilde{\mu} = 8$ ocorrem entre estados de mesma paridade. Com isso, é necessário levar em consideração os dois casos abaixo:

$$E_{\tilde{\mu}\pi}(0) \otimes E_{(\tilde{\mu}\pm 1)\pi}(0) \otimes A_{1g,2u}(0) = E_{\tilde{\mu}'g,u} + E_{1g,u}, \quad (3.22)$$

para estados de valência e condução com a mesma paridade, e:

$$E_{\tilde{\mu}\pi}(0) \otimes E_{(\tilde{\mu}\pm 1)\bar{\pi}}(0) \otimes A_{1g,2u}(0) = E_{\tilde{\mu}'u,g} + E_{1u,g}, \quad (3.23)$$

para estados de valência e condução com paridade oposta. Aqui, $1g$ e $2u$ rotulam as funções envelope com ν par e ímpar respectivamente.

3.5.1.3 Nanotubos *armchair*

Apesar do carácter metálico dos nanotubos *armchair*, as transições óticas também são de natureza excitônica devido ao *gap* de simetria.[46] Como mostrado na Fig. 23(c), os excitons associados à transição E_{ii} serão formados por dois estados de elétrons e dois de buraco, cada um com simetria $E_{\tilde{\mu}}$ e com o *gap* em $k = \pm k_0$, onde $k_0 \sim 2\pi/3T$ para

o caso da transição de menor energia. Cada uma das bandas é duplamente degenerada, de modo que a interação coulombiana irá misturar quatro estados de elétrons com quatro estados de buracos, resultando em 16 estados excitônicos. A simetria desses estados pode ser obtida usando a Eq. (3.14) e resulta em:

$$\begin{aligned}
(E_{\tilde{\mu}}(k_0) + E_{\tilde{\mu}}(-k_0)) \otimes (E_{\tilde{\mu}}(k_0) + E_{\tilde{\mu}}(-k_0)) \otimes A_{1g,2u} = \\
A_{1u}(0) + A_{2u}(0) + A_{1g}(0) + A_{2u}(0) + \\
+(B'(k') + B'(-k')) + (B''(k') + B''(-k')) + \\
E_{\tilde{\mu}'g}(0) + E_{\tilde{\mu}'u}(0) + (E_{n-\tilde{\mu}'}(k') + E_{n-\tilde{\mu}'}(-k')).
\end{aligned} \tag{3.24}$$

Note que a mesma decomposição é obtida para funções envelopes com ν par (A_{1g}) e com ν ímpar (A_{2u}). Os excitons com mínimo de energia no centro da zona de Brillouin ($K = 0$) são obtidos do produto entre elétrons e buracos com vetores de onda opostos ($k_e = -k_b = \pm k_0$), enquanto os estados com mínimo em $K = k'$ são obtidos do produto direto entre o estados de elétron e buraco com o mesmo vetor de onda ($k_e = -k_b = \pm k_0$). É importante destacar que o produto direto entre estados $E_{\tilde{\mu}}$ sempre resulta em estados com simetria A e E . No entanto, como $k_0 \sim 2\pi/3T$, então $2k_0$ estará sempre fora da primeira zona de Brillouin, e por isso deve ser transladado de volta à primeira zona de Brillouin através de um procedimento idêntico ao aplicado aos nanotubos quirais. Assim, os estados com simetria A' e A'' obtidos do produto direto irão ter sua paridade invertida, o que leva aos estados B' e B'' listados na Eq. (3.24). No caso dos estados com simetria $E_{\tilde{\mu}'}$, estes terão o valor de $\tilde{\mu}'$ corrigidos para $n - \tilde{\mu}'$. Na Fig. 23(f), um diagrama esquemático é mostrado para os 16 estados excitônicos esperado para uma função envelope $\nu = 0$ em nanotubos *armchair*.

Para transições E_{ij} com o quasi-momento angular diferindo em ± 1 , têm-se:

$$\begin{aligned}
(E_{\tilde{\mu}}(k_0) + E_{\tilde{\mu}\pm 1}(-k_0)) \otimes (E_{\tilde{\mu}}(k_0) + E_{\tilde{\mu}\pm 1}(-k_0)) \otimes A_{1g,2u} = \\
E_{1g}(0) + E_{1u}(0) + E_{\tilde{\mu}'g}(0) + E_{\tilde{\mu}'u}(0) + \\
2E_{n-1}(\pm k') + 2E_{n-\tilde{\mu}'}(\pm k'),
\end{aligned} \tag{3.25}$$

para ambas funções envelopes A_{1g} e A_{2u} .

3.5.1.4 Regras de Seleção para a Absorção Ótica

Para obter as regras de seleção para a absorção de luz através da criação de estados excitônicos, é necessário considerar que o estado fundamental do nanotubo se transforma como a representação totalmente simétrica (A_1 para nanotubos quirais e A_{1g} para os aquirais) e que somente os excitons com $K = 0$ podem ser criados, devido a lei de conservação do momento.

A interação eletromagnética que dá origem a transições eletrônicas tem a forma:

$$H'_{em} = -\frac{e}{2mc}\vec{p} \cdot \vec{A}, \quad (3.26)$$

onde \vec{p} é o momento do elétron e \vec{A} é o potencial vetor do campo eletromagnético externo. O operador momento faz parte do sistema em questão, enquanto \vec{A} age como um *banho* ou *reservatório*, no sentido termodinâmico. Assim, \vec{p} age como um operador em respeito à equação de Schrödinger, mas \vec{A} não. No contexto do grupo da equação de Schrödinger para o sistema não perturbado, a interação eletromagnética se transforma como um vetor. Fica então claro que o Hamiltoniano que descreve a interação elétron-fóton se transformará como um vetor na direção da polarização da luz. Para luz polarizada ao longo do eixo do nanotubo, essa interação se transforma como a coordenada z , que no caso dos nanotubos quirais (aquirais), se transforma como a representação irreduzível A_2 (A_{2u}) do grupo pontual C_N (D_{2nh}). Assim, uma excitação com um fóton deverá criar estados excitônicos com simetria A_2 (A_{2u}).

Como os únicos excitons opticamente ativos para excitações com luz polarizada paralelo ao nanotubo são os de simetria A_2 (A_{2u}), dos quatro excitons obtidos para cada função envelope ν associados a transição E_{ii} , somente um é opticamente ativo, denominado exciton claro (*bright exciton*), os outros três sendo então estados escuros (*dark states*). O mesmo é válido no caso dos nanotubos *armchair*, cuja simetria dos estados excitônicos foi desenvolvida na Eq. (3.24). No entanto, no caso dos nanotubos *zigzag*, é possível ver nas Equações (3.22) e (3.23) que somente os estados com ν par (funções envelope pares sob as operações que levam z em $-z$) terão um exciton claro.

É interessante comentar a existência de excitons claros com funções envelope ímpares em nanotubos quirais e *armchair*. Em uma analogia com o átomo de hidrogênio 1D, seria esperado que funções envelope ímpares deveriam dar origem à estados escuros. No entanto, uma função de onda par pode ser construída pelo produto entre uma função de Bloch e uma função envelope ímpares. No entanto, apesar de serem formalmente claros,

se espera que a força de oscilador para esses excitons seja muito pequena, já que, para uma função envelope ímpar, a probabilidade de encontrar um elétron e um buraco na mesma posição para efetivar a recombinação é muito pequena. Assim, fica claro que o gráfico de Kataura experimental, inicialmente construído para transições banda-banda, tem as mesmas características quando construído considerando excitons. Apesar de a situação ser mais complicada quando se considera os excitons, podendo haver até 16 estados excitônicos com $\nu = 0$ para cada transição banda-banda (sem contar os estados com $\nu > 0$), a maioria dos estados excitônicos são escuros (não ativos opticamente) ou possuem uma força de oscilador fraca. O gráfico de Kataura pode, então, ser interpretado como um gráfico da energia do exciton claro com $\nu = 0$ em função do diâmetro do tubo.

No entanto, estados com ν ímpar são importantes para a interpretação dos experimentos de absorção de dois fótons que foram realizados de modo a comprovar a natureza excitônica das transições óticas nos nanotubos de carbono.[47, 48] Em experimentos de absorção de dois fótons, a luz incidente em nanotubos quirais (aquirais) cria excitons com simetria A_1 (A_{1g}), já que $A_2 \otimes A_2 = A_1$ ($A_{2u} \otimes A_{2u} = A_{1g}$). De modo que, para os nanotubos *zigzag*, veja Eq. (3.21), somente os estados associados à funções envelope ímpares serão acessíveis à partir de transições de dois fótons. No caso de nanotubos quirais (*armchair*), para todos os valores de ν , pares ou ímpares, haverá um exciton com simetria A_1 (A_{1g}).

Para luz polarizada perpendicular ao eixo do nanotubo, a interação elétron-fóton se transforma como uma das representações $\mathbb{E}_{\pm 1}$ (E_{1u}). Assim, somente os estados excitônicos com essas simetrias serão acessados usando a geometria de polarização da luz perpendicular ao eixo do nanotubo. Em nanotubos quirais e *armchair* esses excitons estão presentes qualquer que seja o valor de ν , par ou ímpar, desde que as bandas de índices adjacentes, $\tilde{\mu}$ e $\tilde{\mu} \pm 1$, estejam acopladas. Novamente, no caso dos nanotubos *zigzag*, as regras de seleção são mais restritivas: somente os estados com ν par formados por bandas com paridades opostas e os estados com ν ímpar formado por bandas de mesma paridade são ativos quando a luz incidente é polarizada perpendicular ao eixo do nanotubo. No entanto, é válido salientar que, em geral, os excitons que são ativos quando a luz é polarizada perpendicular ao eixo do nanotubo tem sua maior densidade de estado (mínimo da banda excitônica) no vetor de onda $k \neq 0$, e por isso, a sua criação através da absorção de fótons é proibida pela regra de conservação do momento linear. No caso dos nanotubos *zigzag*, o mínimo da banda excitônica fica exatamente em $k = 0$. Assim, se espera que esse tipo de transição seja mais forte no caso de nanotubos com ângulos quirais pequenos (próximo ao do *zigzag*).

3.6 Conclusões

Nesse capítulo a teoria de grupos espaciais foi utilizada para fazer uma a descrição das propriedades de simetria dos nanotubos quirais e aquirais. O formalismo dos grupos fatores do vetor de onda foi utilizado para obter as representações irredutíveis do grupo dos vetores de onda k da primeira zona de Brillouin. Os números quânticos utilizados para rotular essas representações irredutíveis foram associados aos momenta linear e quasi-angular da estrutura helicoidal dos nanotubos. As propriedades eletrônicas e excitônicas dos nanotubos de carbono foram obtidos sob o ponto de vista da teoria de grupos desenvolvida para os nanotubos de carbono. Com isso, foi possível analisar as regras de seleção para as transições óticas pela absorção ou emissão de 1 e 2 fótons. Conclui-se então que qualquer que seja a paridade da função envelope, existem sempre um estado excitônico permitido para transições de 1-fóton e um estado excitônico com transição de 2-fótons. Assim, a observação experimental de estados ativos para transições 1-fóton somente em funções envelope pares e 2-fótons somente em funções envelope ímpares deve ser explicada em termos de forças de oscilador[48] e não em termos de regras de simetria[47]. As regras de seleção para transições com luz polarizada na direção perpendicular ao eixo do nanotubo também foram discutidas.

4 Microscopia Eletrônica e Difração de Elétrons em Nanotubos de paredes simples

4.1 Introdução

A identificação dos nanotubos de carbono numa determinada amostra é um passo importante na otimização da aplicabilidade tecnológica desses materiais. Várias técnicas têm sido utilizadas para fazer essa identificação, dentre elas se destacam as técnicas de fotoluminescência e espalhamento Raman ressonante, esse último será discutido no próximo capítulo. No entanto, em nanotubos com diâmetros maiores que 2 nm as singularidades de Van Hove não são muito acentuadas devido ao fraco confinamento quântico, de modo que a seção de espalhamento Raman dos modos radiais e a intensidade da emissão de fotoluminescência são muito pequenas, dificultando, assim, a utilização dessas técnicas para a identificação dos nanotubos de carbono.

Nesse limite, a microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução fornece um método direto de análise das amostras de nanotubos de carbono de parede simples e a identificação precisa dos índices (n, m) . Essa identificação estrutural é baseada na análise do padrão de difração dos nanotubos de carbono que permite a medida do ângulo quiral e diâmetro do nanotubo. De fato, em 2005, estudos de difração de elétrons foram capazes de obter os índices (n, m) para diversos nanotubos de diferentes diâmetros.[53, 54, 55] Esses estudos foram todos baseados na técnica de difração de elétrons com feixe de nanoárea. Nesses trabalhos foi especulado que essa identificação de nanotubos só seria possível com a utilização dessa técnica.

Nesse capítulo discutiremos alguns experimentos realizados com difração de elétrons em nanotubos de carbono de paredes simples. Os estudos aqui apresentados foram reali-

zados utilizando a técnica de microdifração, que tem a vantagem de poder ser realizada com o uso de qualquer microscópio eletrônico de transmissão comum.

Inicialmente fazemos uma breve introdução aos principais conceitos em microscopia eletrônica de transmissão e de difração de elétron. Explicaremos então as diversas técnicas utilizadas para a obtenção do padrão de difração dos materiais, discutindo suas aplicações, vantagens e desvantagens. Em seguida, os procedimentos experimentais utilizados na preparação de amostras e na realização dos experimentos são apresentados. Os resultados experimentais são então mostrados e discutidos. O capítulo é então concluído com um sumário dos resultados e as perspectivas futuras.

4.1.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O microscópio eletrônico foi inventado em 1933 por Max Knoll e Ernst Ruska. O primeiro microscópio eletrônico de transmissão funcional foi construído em 1938 por Albert Prebus e James Hiller, da Universidade de Toronto. O microscópio eletrônico funciona de maneira similar à um microscópio ótico, usando elétrons ao invés da luz visível. Para que isso seja possível, é necessário que o elétron seja acelerado a velocidades muito altas de modo que o seu comprimento de onda de *de Broglie* seja da mesma ordem de grandeza da distância a entre os átomos do sólido. Nessas condições, a natureza ondulatória do elétron se manifesta de forma dominante e efeitos puramente ondulatórios como a difração são observados. No caso de um microscópio ótico a resolução é limitada pelo comprimento de onda da luz. Pelo critério de Rayleigh a resolução δ de um instrumento de obtenção de imagens é dada por:

$$\delta = \frac{0,61\lambda}{\mu \text{sen}\beta}, \quad (4.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação, μ é o índice de refração do meio e β é o semi-ângulo de aquisição da lente de magnificação. De maneira similar, a resolução de um microscópio eletrônico é limitada pelo comprimento de onda do elétron. Para obter um comprimento de onda da ordem das distâncias interatômicas, os elétrons gerados através do processo de descarga termiônica, tendo energia da ordem de $k_B T$, são acelerados por um campo elétrico intenso. De acordo com a teoria da relatividade restrita, um elétron acelerado por uma diferença de potencial U adquire um momento p dado por:

$$p = \sqrt{2m_0 eU \left(1 + \frac{eU}{2m_0 c^2}\right)}, \quad (4.2)$$

onde e , m_0 e c são, respectivamente, a carga do elétron, a massa de repouso do elétron e a velocidade da luz. Como o comprimento de onda do elétron é dado por h/p (Postulado de *de Broglie*) deteremos que o comprimento de onda o elétron será dado por:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU(1 + \frac{eU}{2m_0c^2})}}, \quad (4.3)$$

onde h é a constante de Planck. No caso de uma diferença de potencial $U=200$ keV, o comprimento de onda do elétron é de aproximadamente 0,025 Å.

Para obter uma imagem do material estudado é necessário a utilização de lentes magnéticas, que focalizam o feixe de elétrons na amostra. Ao incidir na amostra, o feixe de elétrons interage com a mesma e as informações obtidas com essa interação são carregadas no feixe transmitido. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra ocorre principalmente através do fenômeno de espalhamento dos elétrons do feixe pelos átomos da amostra. No entanto, apesar da seção de choque de espalhamento depender da massa nuclear dos átomos na amostra, a intensidade observada é mais fortemente afetada pela interferência entre as ondas que descrevem o comportamento eletrônico. Assim, o contraste nos microscópios eletrônicos depende fortemente da estrutura cristalina do material estudado e muito fracamente dos elementos químicos que o formam. Assim, estruturas cristalinas com baixos níveis de defeitos apresentarão um contraste melhor, e com isso imagens mais nítidas, do que estruturas amorfas.

Como a interação entre o feixe de elétrons e o material provém, principalmente, da difração dos elétrons pela estrutura cristalina, o microscópio eletrônico de transmissão pode ser diretamente aplicado no estudo dos padrões de difração dos materiais cristalinos.

4.1.2 Técnicas de Difração de Elétrons

Existem várias técnicas para se obter o padrão de difração de materiais. Dentre elas, se destacam a difração em área selecionada (SAD, do inglês *selected area diffraction*), a difração com feixe convergente (CBD, do inglês *convergent-beam diffraction*), microdifração, e difração com feixe de nanoárea. Na Figura 24 são mostrados diagramas ilustrativos para as técnicas de difração mais utilizadas.

No caso da difração em área selecionada (a) o feixe de elétrons sai da região das lentes condensadoras (C) com direção paralela e incide na amostra. Uma abertura é colocada no caminho do feixe para selecionar a região da amostra a ser estudada. É importante salientar que, no microscópio eletrônico real, a abertura para a seleção de

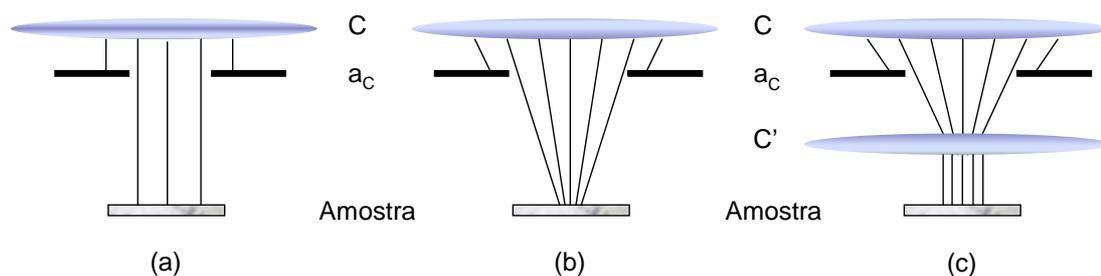


Figura 24: Diagrama da incidência do feixe de elétrons para as técnicas de (a) difração em área selecionada, (b) difração com feixe convergente ou microdifração e (c) difração com feixe de nanoárea. As lentes C e C' são chamadas de lentes condensadoras e as aberturas (a_C) são as aberturas usadas para bloquear a parte indesejada do feixe, como explicado no texto.

área é posicionada após a amostra, especificamente no chamado plano da imagem, de modo que se seleciona o feixe transmitido. Assim, a abertura mostrada no diagrama da Fig. 24 deve ser entendida como uma abertura virtual. A resolução espacial obtida com essa técnica é limitada pelo tamanho da abertura, que é, geralmente, da ordem de vários microns. Além disso, grande parte do feixe é barrado pela abertura, de modo que a intensidade do padrão de difração é pequena.

No caso da difração com feixe convergente, as lentes condensadoras focalizam o feixe incidente próximo da amostra, como mostrado na Fig. 24(b). Assim, essa técnica permite uma alta resolução espacial, limitada somente pela aberração esférica das lentes condensadoras. No entanto, como o feixe de elétrons que incide no material não é um feixe paralelo, o padrão de difração será caracterizado por discos ao invés de pontos nítidos. O tamanho dos discos, e por sua vez a nitidez da imagem, é determinado pelo tamanho da abertura da condensadora (a_C), quanto maior a abertura, maior o disco, e mais intenso o padrão de difração.

A microdifração segue o mesmo esquema da difração com feixe convergente (mostrado na Fig. 24), no entanto nesse caso, o feixe não é focalizado na amostra, mas em um ponto além de sua posição. Assim, se seleciona a região à ser estudada controlando o ponto de foco e com isso mudando a área atingida pelo feixe. Nesse sentido, a microdifração é uma técnica intermediária entre a difração em área selecionada e a difração com feixe convergente. Como o feixe incidente também não é paralelo, o padrão de difração será caracterizado por discos. O tamanho desses discos, e com isso a nitidez do padrão de difração, é influenciado tanto pela condensação do feixe como pelo tamanho da abertura.

Quanto mais condensado o feixe, menor será a área estudada e mais intenso será o padrão de difração, mas o tamanho dos discos tende a ser maior e a imagem do padrão de difração a ser menos nítida. O tamanho da abertura também influencia na nitidez e contraste do padrão de difração, assim como no caso do feixe convergente, quanto maior a abertura, mais intensa e menos nítida será a imagem do padrão de difração. Pode-se então otimizar a imagem do padrão de difração controlando esses dois parâmetros. A resolução espacial varia entre vários microns e poucos nanômetros, sendo que quanto maior a resolução espacial, menor a resolução do padrão de difração.

A técnica da difração com feixe de nanoárea é caracterizada pela presença de uma lente extra (C'), posicionada entre as lentes condensadoras e a amostra (como mostrado na Fig. 24(c)) o feixe de elétrons é focalizado no ponto focal da lente extra (C') de modo a incidir paralelamente na amostra. O tamanho da região estudada é definido pelo tamanho da abertura e pela distância focal da lente C' . Quanto maior a distância focal C' menor a área estudada. Como o feixe incidente é paralelo, o padrão de difração é muito nítido, de modo que essa técnica é aconselhável para o estudo da estrutura cristalina de nanomateriais. A nitidez e a intensidade da imagem do padrão de difração são limitados pelas aberrações esféricas das lentes C e C' . Além disso, a intensidade da imagem do padrão de difração é fortemente dependente da coerência do feixe emitido, de modo que aparelhos que funcionam com canhão de emissão por filamento geralmente possuem baixíssima eficiência nesse modo de difração. Para melhores resultados, é necessário utilizar microscópios com canhões de emissão de campo.

4.1.3 Difração de Elétrons em Nanotubos de Carbono

O padrão de difração dos nanotubos de carbono pode ser dividido em duas partes, a que somente depende do diâmetro do nanotubo e a que depende principalmente de sua quiralidade. A característica mais forte do padrão de difração é a linha equatorial, que se assemelha ao padrão de interferência de uma fenda dupla. A periodicidade dessa linha é diretamente relacionada ao diâmetro do nanotubo, podendo ser representada por uma função de Bessel de ordem 0, $J_0(kr)$ onde r é o raio do nanotubo.

Outros picos presentes no padrão de difração trazem a informação da quiralidade do nanotubo. Essa informação é obtida observando a orientação dos hexágonos da rede recíproca do grafeno. Na Figura 25, mostramos um diagrama para o padrão de difração de um nanotubo quiral. Nota-se a existência de 12 conjuntos de picos além da linha equatorial. Pode-se separar esses picos em dois grupos de seis picos, um desses grupos

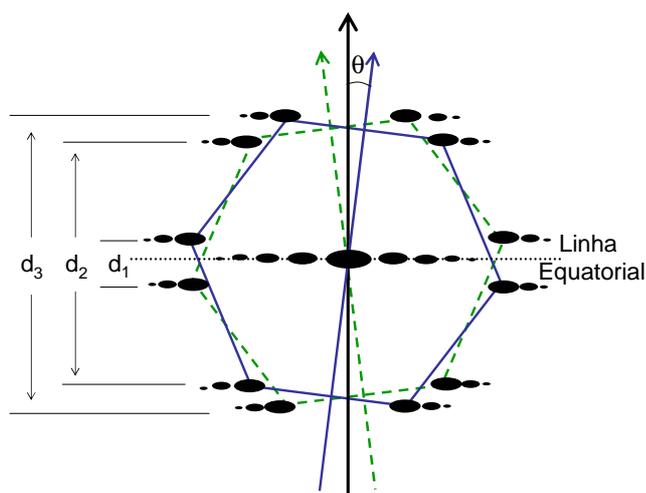


Figura 25: Diagrama ilustrativo do padrão de difração de um nanotubo quiral.

corresponde aos hexágonos na parte de cima do nanotubo (mais próxima à fonte de elétrons) e outro corresponde aos hexágonos da parte de baixo (mais próxima ao ponto de observação). Em nanotubos aquirais, os hexágonos de cima e de baixo do nanotubo coincidem, de modo que só se observam 6 conjuntos de picos no padrão de difração. Como no caso da linha equatorial, a curvatura da folha de grafeno e o confinamento espacial na direção perpendicular ao eixo do nanotubo causam um padrão de intensidade oscilante em cada um desses conjuntos de picos (como mostrado na figura). Essas ondulações podem ser descritas como funções de Bessel de ordem diferente de zero.

Como se pode observar na Fig. 25, a orientação dos hexágonos no nanotubo é representada pelo ângulo quiral θ entre os dois grupos de picos no padrão de difração dos nanotubos de carbono. Assim, a partir das distâncias d_1 , d_2 e d_3 mostradas na Fig. 25 a quiralidade do nanotubo medido pode ser calculada diretamente do padrão de difração usando a equação:

$$\theta = \text{tg}^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \frac{d_2 - d_1}{d_3} \right). \quad (4.4)$$

É importante salientar que o valor obtido para o ângulo quiral não será afetado pelo ângulo de incidência do feixe. Essa medida é também independente da escala e do astigmatismo da imagem do padrão de difração. Com isso, a medida do ângulo quiral pode ser realizada com alta precisão.

Para realizar a identificação dos índices (n, m) a partir do padrão de difração dos elétrons é necessário obter o diâmetro do nanotubo à partir das imagens de alta resolução ou através do padrão da linha equatorial.

4.2 Experimental

Como a seção de choque do carbono é muito pequena (devido ao seu número atômico $Z = 6$) e o número total de átomos de carbono atingidos pelo feixe de elétrons é também muito pequeno, a intensidade dos picos de difração é geralmente muito baixa, de modo que existe uma grande dificuldade em obter padrões de difração nítidos. Para que isso seja possível, é necessário que a região do nanotubo de carbono atingida pelo feixe seja muito grande. Uma grande quantidade de centros de espalhamento é obtida quando o nanotubo está reto, de modo a manter sua periodicidade. Além disso, é necessário que a intensidade do feixe incidente no nanotubo seja alta, aumentando assim o número total de elétrons espalhados e com isso obtendo um padrão de difração mais intenso. Para obter essas condições é necessário desenvolver um método para a preparação de amostras que tenham tais características e utilizar técnicas de difração de elétrons que permitam aumentar a intensidade do feixe na região desejada.

4.2.1 Preparação das amostras

As amostras utilizadas nesse trabalho foram obtidas a partir do método deposição química a partir da fase vapor (CVD, do inglês *chemical vapor deposition*) suportada em um filme de alumina. Catalisadores de ferro e molibidênio foram utilizados no processo de síntese.

Para possibilitar a obtenção das imagens e dos padrões de difração de elétrons, os nanotubos foram sintetizados diretamente em grades (MESH 400) de ouro próprios para a inserção no microscópio eletrônico (ver Figura 26(a)). Para isso, foi utilizado um filme de alumina para suportar os catalisadores.

A grade de TEM é então imersa em solução viscosa contendo os componentes e o excesso de material é retirado encostando um papel limpo nas laterais da grade, que absorve o excesso de solução. O resultado é uma grade de TEM com uma fina camada de solução viscosa cobrindo as áreas abertas da grade. Essa grade é então tratada termicamente a 500 °C em atmosfera de oxigênio, de modo a formar uma rede vítrea de alumina com nanopartículas de ferro e molibidênio dispersas na matriz. Após o resfriamento, esse material é aquecido a 900 °C em atmosfera de argônio, e, à essa temperatura a fonte de carbono (gás metano) é inserido na fornalha por 15 min. Após esse tempo, o fluxo de gás metano é interrompido e a amostra é resfriada em atmosfera de argônio.

Esse processo resulta em uma grade parcialmente encoberta por uma estrutura de

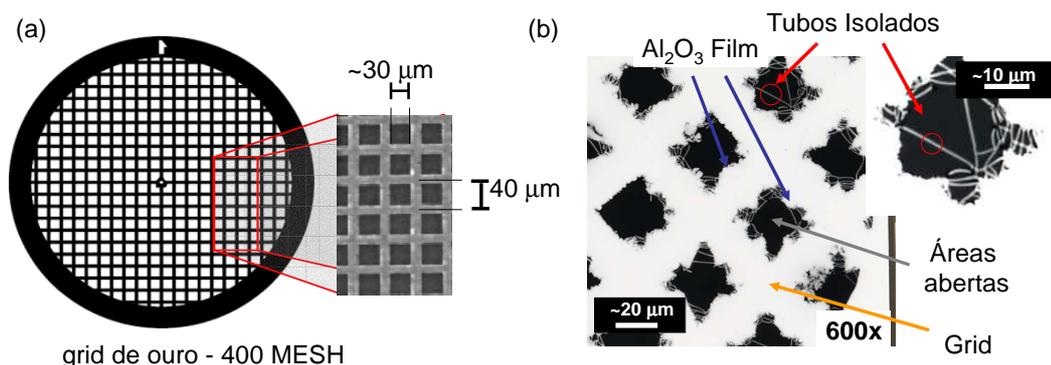


Figura 26: (a) Imagem de uma grade de TEM como o utilizado para o crescimento e estudo das amostras. O encarte à direita é uma imagem mais aproximada da grade e mostra as suas dimensões. (b) Imagem negativa da grade de TEM depois do crescimento dos nanotubos obtida com TEM em modo de baixa magnificação. Note a presença de um filme de alumina nas paredes da grade e a sombra dos nanotubos que cruzam a áreas descobertas. O encarte mostra uma imagem mais aproximada na qual as sombras dos nanotubos é bem visível.

alumina tendo nanotubos isolados ou em pequenas cordas atravessando o espaço não preenchido. A Figura 26(a) mostra um diagrama da grade de ouro utilizada. A Figura 26(b) mostra uma imagem negativa da grade obtida usando o microscópio eletrônico de transmissão no modo de baixa magnificação. Pode-se observar a presença do filme de alumina cobrindo a superfície da grade de ouro e de linhas que cruzam os espaços abertos. Essas linhas, apesar de parecerem ter diâmetros de centenas de nanômetros, correspondem à nanotubos com diâmetros entre 2 e 6 nm. A grande largura aparentada por esses nanotubos ocorre devido ao efeito de sombra que só é possível ser observada ajustando apropriadamente as lentes que controlam a incidência do feixe de elétrons.

Com esse tipo de imagem foi possível detectar os nanotubos de carbono que são isolados e retos, condições necessárias para a realização dos experimentos relatados nesse capítulo.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os nanotubos escolhidos para análise foram estudados com o uso de um microscópio de transmissão eletrônica JEOL 2000FX com canhão de filamento LaB₆. As imagens dos nanotubos foram obtidas utilizando o modo de alta resolução, capturadas em filmes e em seguida digitalizadas para a análise. Os padrões de difração mostrados estudados foram obtidos utilizando a técnica de microdifração de elétrons. Não foi possível obter

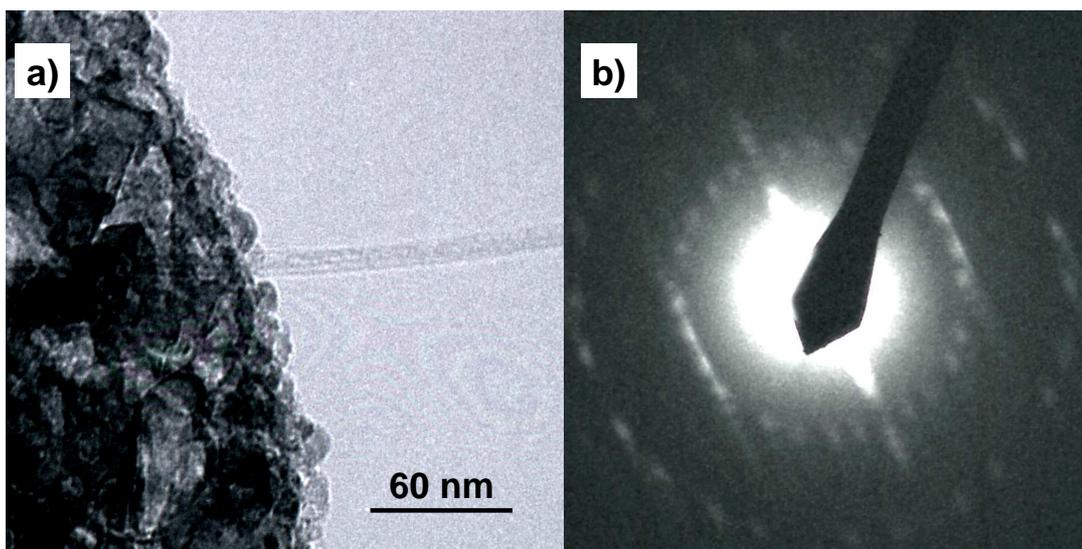


Figura 27: (a) Imagem de alta resolução de uma pequena corda de nanotubos de carbono contendo 2 nanotubos. (b) Padrão de difração obtido dessa corda.

imagens de difração utilizando a técnica de feixe de nanoárea devido ao fato de o canhão do microscópio ser de filamento.

Como explicado na seção 4.1.2, na técnica de microdifração, o feixe incide no nanotubo de maneira não paralela. Por isso, é esperado que o padrão de difração apresente algumas aberrações. A principal delas é o aparecimento de uma mancha intensa no centro do padrão de difração que se origina dos elétrons que passaram pelo nanotubo sem interagir com o mesmo. A presença dessa mancha traz uma série de problemas, o principal deles é que ela se sobrepõe às oscilações da linha equatorial de nanotubos isolados, impedindo a identificação do seu diâmetro. Quanto mais condensado é o feixe incidente, mais intensa é essa mancha, de modo que se pode otimizar. Além disso, quando dois ou mais nanotubos estão dispostos paralelamente em uma corda, a interferência entre os elétrons espalhados pelos nanotubos na corda, faz com que a linha equatorial tenha intensidade mensurável além da região manchada. A outra dificuldade encontrada no uso dessa técnica é a baixa nitidez da imagem do padrão de difração, que dificulta obter com precisão os ângulos quirais e o raio dos nanotubos estudados.

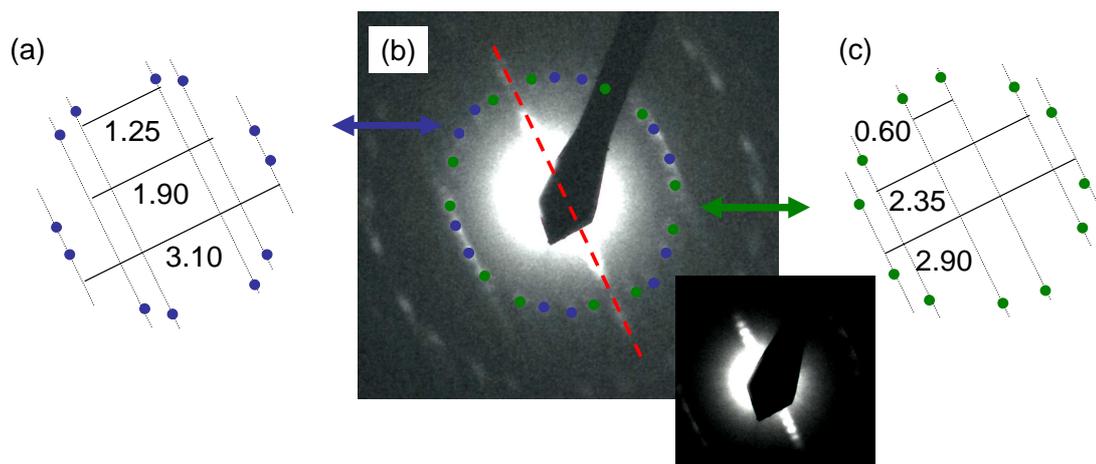


Figura 28: Análise do padrão de difração mostrado na Fig. 27(b) com os pontos referentes aos dois nanotubos destacados por círculos azuis (a) e verdes (c). O encarte em (b) destaca as oscilações da linha equatorial.

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Difração de elétrons

Na Figura 27(a) mostramos a imagem de uma corda composta por dois nanotubos de carbono de paredes simples obtida com o Microscópio de Transmissão Eletrônica (TEM). O padrão de difração de elétrons obtido para esses nanotubos é mostrado na Fig. 27(b). Nessa figura nota-se que cada grupo circular de pontos é formado por 24 picos de difração. No entanto um nanotubo de carbono deve contribuir com 12 picos, confirmando a presença de dois tubos distintos na corda de nanotubos. Para conseguir fazer a identificação dos nanotubos de carbono, que significa encontrar (n, m) , observados nessa imagem é necessário obter o ângulo quiral e o diâmetro dos nanotubos. Como explicado na §4.1, o ângulo quiral dos nanotubos de carbono pode ser obtido a partir das distâncias d_1 , d_2 e d_3 . Para isso, temos primeiramente que identificar quais dos 24 picos devem ser associados a cada nanotubo. Isso pode ser realizado lembrando que os primeiros picos de difração de um nanotubo específico estão sempre dispostos como dois hexágonos enantiomórficos. Na Figura 28(b), nós mostramos a mesma imagem do padrão de difração mostrado na Fig. 27(b) mas com cada pico identificado a um dos nanotubos, sendo os picos marcados em azul correspondente a um dos nanotubos e os marcados em verde ao outro. Nas Figs. 28(a) e (c) são mostrados esses picos separadamente, junto com as respectivas distâncias d_1 , d_2 e d_3 (em unidades arbitrárias) entre eles.

Tabela 10: Valores d_1 , d_2 e d_3 obtidos para os dois nanotubos da Fig. 27. O diâmetro, a quiralidade e a identificação (n, m) obtida para esses nanotubos são também mostrados.

	d_1	d_2	d_3	θ	d_t	(n, m)
1	0,125	0,190	0,310	$6,9 \pm 1,0$	$3,9 \pm 0,2$	(17,13)
2	0,060	0,235	0,290	$19,2 \pm 1,0$	$2,8 \pm 0,2$	(17,8)

Utilizando-se da Equação (4.4), o valor do ângulo quiral θ pode ser obtido para cada um dos nanotubos. As distâncias d_1 , d_2 e d_3 e o ângulo quiral dos nanotubos são mostrados da Tabela 10.

Para encontrar o diâmetro desses nanotubos e com isso possibilitar a sua identificação é necessário observar o comportamento da oscilação observado na linha equatorial (linha tracejada vermelha na Fig 28. No encarte à Fig. 28 mostra-se uma imagem com contraste aumentado da região central do padrão de difração onde é possível distinguir o círculo central, que é resultado do feixe de elétrons que não foi efetivamente espalhado pelo nanotubo, e a intensidade oscilante da linha equatorial. Na Fig. 29 é mostrado o perfil da intensidade da difração na linha equatorial em função da distância no espaço recíproco. Quando somente um nanotubo está contribuindo com a difração, a intensidade dessa oscilação cai rapidamente com a distância ao centro do padrão de difração e, geralmente se encontra dentro da mancha branca originada do feixe não espalhado. No entanto a interferência entre os dois nanotubos na corda faz com que a intensidade da oscilação na linha equatorial seja mensurável. Para simular o resultado experimental e obter informações sobre o os diâmetros dos dois nanotubos observados, a equação

$$I = |J_0(kr_1) + J_0(kr_2)|^2 \quad (4.5)$$

foi utilizada. Aqui, J_0 é a função de Bessel de ordem 0, r_1 e r_2 são os raios dos dois nanotubos e k é a distância no espaço recíproco que é a medida da distância nos padrões de difração. Uma comparação entre o resultado experimental e o resultado calculado indica que os nanotubos estudados aqui tem diâmetros $2r_1 = 3,9$ e $2r_2 = 2,8$ nm. O erro foi estimado em aproximadamente 0,2 nm. Assim, para saber exatamente a estrutura dos nanotubos estudados é necessário associar corretamente os valores obtidos para os diâmetros e as respectivas quiralidades. Para isso, a Figura 30 mostra um gráfico da quiralidade em função do diâmetro para nanotubos de índices (n, m) diferentes. As linhas tracejadas verticais delimitam os possíveis valores para os diâmetros dos nanotubos. A largura dessa região está relacionada com o erro no cálculo dos diâmetros. Já as linhas

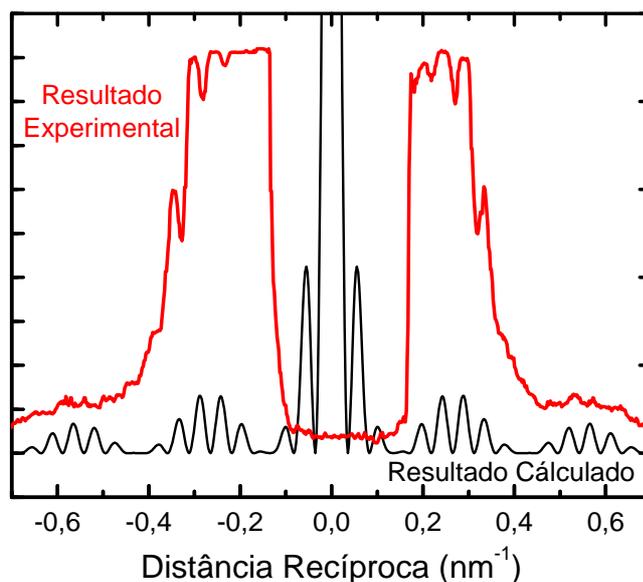


Figura 29: Oscilação da linha equatorial para os nanotubos da Fig. 27

sólidas horizontais delimitam os possíveis valores para o ângulo quiral. Observando a intersecção entre essas regiões pode-se fazer uma determinação dos índices (n, m) para os nanotubos. Os nanotubos que possuem características mais próximas às observadas nesse experimento são o $(17,8)$ e o $(17,13)$, demonstrando que a técnica de difração de elétrons pode ser utilizada para fazer a identificação dos nanotubos de carbono na amostra.

4.4 Conclusões

Nesse capítulo, foram mostrados os resultados experimentais do estudo de nanotubos de carbono de paredes simples através das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e de difração de elétrons. Os nanotubos foram crescidos pelo método de CVD diretamente na grade de TEM com a ajuda de um suporte de alumina e foram detectados com microscopia eletrônica de transmissão no modo de baixa magnificação. A técnica de microdifração eletrônica foi utilizada para obter o padrão de difração dos nanotubos e analisá-los. Dentro do nosso conhecimento esse resultado se trata da primeira identificação dos índices (n, m) de nanotubos de carbono realizados com a técnica de microdifração, demonstrando que essa técnica, que não exige uma aparelhagem específica, pode ser utilizada para a análise estrutural dos nanotubos de carbono.

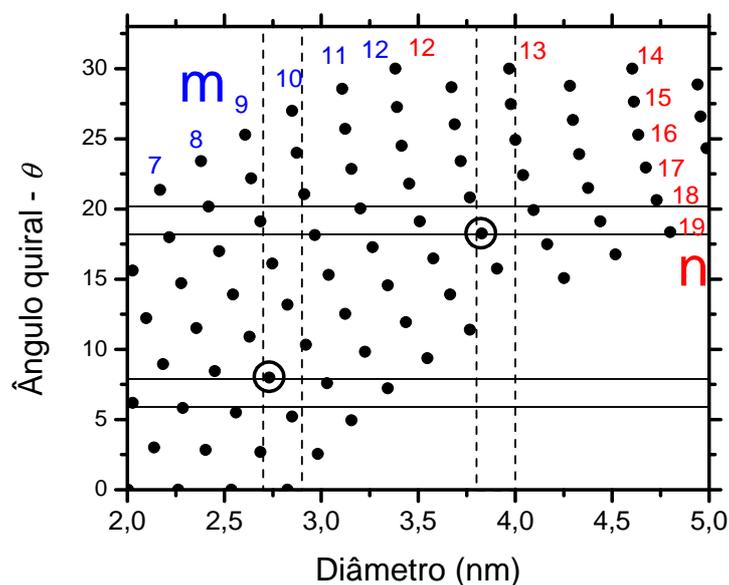


Figura 30: Ângulo quiral (θ) em função do diâmetro para nanotubos com diferentes valores de n e m . As linhas sólidas horizontais denotam o valor obtido para o ângulo quiral dos nanotubos da Fig. 27 (com erro de $\pm 1^\circ$) e as linhas tracejadas verticais mostram os valores obtidos para os diâmetros dos nanotubos (com erro de $\pm 0,2$ nm). Os círculos mostram a provável identificação dos nanotubos como sendo um (17,8) e o outro (17,13).

5 Efeitos de dopagem em Nanotubos de Carbono de Paredes Simples e Duplas

5.1 Introdução

Nanotubos de carbono são geralmente produzidos em aglomerados que incluem, além de nanotubos de diversos diâmetros e quiralidades, nanopartículas dos metais utilizados como catalisadores, e carbono amorfo. Isso, dá origem a uma das grandes dificuldades para algumas aplicações tecnológicas dos nanotubos de carbono. Tais aplicações necessitam então que os nanotubos produzidos passem por processos de purificação, que geralmente envolvem o uso de ácidos tais como HNO_3 e HCl . Os processos de tratamento baseados na oxidação tem como efeito colateral a intercalação de moléculas dopantes às cordas de nanotubos. As propriedades eletrônicas e vibracionais dos nanotubos de carbono podem ser fortemente modificadas pela interação com materiais dopantes. Por isso é extremamente importante a análise dos efeitos dos tratamentos químicos para a melhor aplicabilidade dos nanotubos.

Por outro lado, o estudo da funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes simples e duplas têm sido visto como uma forma de expandir a aplicabilidade tecnológica dos nanotubos de carbono. Nesse sentido, a funcionalização pode ser usada para controlar as propriedades eletrônicas e vibracionais dos nanotubos de carbono e modificá-las de acordo com necessidade e aplicação. Este fenômeno pode ser utilizado para o uso em sensores ou em nanodispositivos mecânicos e eletrônicos.

Nanotubos de paredes simples e duplas são afetados diferentemente em relação à sua interação com as moléculas intercalantes.[56] Uma das razões para essa diferença é o fato de a parede externa dos nanotubos de paredes duplas agir como um escudo,

blindando os tubos internos dos efeitos de dopagem.[57] O fato do tubo interno manter suas propriedades inalteradas mesmo sobre o efeito de dopagem é de grande importância no contexto das aplicações tecnológicas dos nanotubos de carbono de paredes duplas.

Assim, como no caso dos nanotubos de paredes simples, a aplicação tecnológica dos nanotubos de paredes duplas é também em parte limitada pelas técnicas de síntese. Além dos contaminantes comuns, catalisadores e carbono amorfo, o processo de síntese dos nanotubos de carbono de paredes duplas têm também como subproduto nanotubos de paredes simples, que têm um processo de crescimento muito semelhante. Assim, para que as amostras de nanotubos de paredes duplas estejam aptas para as aplicações é necessário fazer uso de processos de purificação que se livrem também dos nanotubos de paredes simples.

Outra grande dificuldade presente nos processos de purificação é a da análise e caracterização das amostras quanto à qualidade estrutural dos nanotubos e a presença de contaminantes. Para a análise da qualidade estrutural, a espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa já que a intensidade de banda D pode ser usada como um medidor qualitativo da cristalinidade dos nanotubos. Já para análise da presença de contaminantes, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão têm sido amplamente utilizada.[58] No entanto, essa técnica é limitada pela dificuldade relacionada com a amostragem, já que as imagens de microscopia eletrônica envolvem áreas de poucos nanômetros, dificultando uma análise geral da amostra. Para solucionar esse problema é necessário obter imagens de várias regiões da amostra de modo a obter os resultados gerais.

No caso da análise da contaminação de amostras de nanotubos de paredes duplas por nanotubos de paredes simples gerados no processo de crescimento, Kim *et al.* [56] mostraram que é possível usar a espectroscopia Raman para fazer caracterização qualitativa das amostras. Para isso, foi feito um tratamento de amostras de nanotubos de carbono com ácido sulfúrico e as mudanças no espectro Raman devido aos efeitos de transferência de carga forneceram informações relevantes sobre o conteúdo da amostra e sobre suas propriedades.[56] No entanto, esse trabalho foi realizado com somente uma linha de laser, que tinha nanotubos específicos em ressonância. Experimentos com nanotubos dopados com Br₂ mostraram que os nanotubos metálicos são mais afetados pela transferência de cargas que os nanotubos semicondutores.[57] Por isso, é importante verificar a validade do método utilizado na Ref. [56] quando outros nanotubos, incluindo metálicos, estão em ressonância.

Nesse capítulo é feita uma análise de dois sistemas: o primeiro é composto de na-

notubos de paredes simples produzidos pelo método de descarga à arco e tratados com ácido nítrico, e o segundo é caracterizado por misturas de nanotubos de paredes simples e duplas que foram tratados com ácido sulfúrico. O capítulo se inicia com um apanhado geral dos conceitos de espectroscopia Raman em nanotubos de carbono. Em seguida os experimentos nos nanotubos de paredes simples e tratados com ácido nítrico são descritos e seus resultados são apresentados e discutidos. Após isso, os experimentos nas misturas de nanotubos de paredes simples e duplas tratados com ácido sulfúrico são apresentados e discutidos. Finalmente, o capítulo é concluído com um resumo dos principais resultados.

5.1.1 Espectroscopia Raman em Nanotubos

O espectro Raman dos nanotubos de carbono é composto de 4 contribuições principais: Os modos de respiração radial (RBM, do inglês *Radial Breathing mode*, a banda D, a banda G e a banda G'. Além desses, existem outros picos de menor intensidade que se originam de combinações entre os diversos fônons da rede cristalina do grafite. Faremos agora uma breve explanação das principais propriedades das bandas dos nanotubos de carbono que serão discutidas no texto.

5.1.1.1 Modos de Respiração Radial

Os modos de respiração radial podem ser compreendidos através do dobramento de zona dos modos acústicos do grafeno devido ao confinamento na direção circumferencial do nanotubo. No limite do diâmetro tendendo a infinito, é esperado que a frequência dos modos de respiração radial vá à zero, já que os modos acústicos tem frequência zero no centro da zona de Brillouin ($q = 0$). Para nanotubos de diâmetro entre 0,6 e 2 nm, a frequência dos modos radiais varia entre 120 e 400 cm^{-1} . Em primeira aproximação, a dependência da frequência dos modos radiais ω_{RBM} depende do diâmetro como

$$\omega_{RBM} = A/d_t. \quad (5.1)$$

Vários valores diferentes foram obtidos para A na literatura.[53] No entanto, para obter uma relação mais precisa é necessário levar em consideração a quiralidade dos nanotubos, bem como as distorções da rede grafitica devido à curvatura. Para permitir um ajuste detalhado dos resultados experimentais a forma

$$\omega_{RBM} = A/d_t + B + (C + D\cos 3\theta)/d_t^2, \quad (5.2)$$

foi utilizada. Os valores utilizados na construção dessa figura foram 223 (228), 73 (14), -1.1 (-2.7) e -0.9 (-2.7) para nanotubos semicondutores (metálicos).

5.1.1.2 Banda G

A banda G nos nanotubos de carbono tem a mesma origem da banda G do grafite, que é das vibrações transversais e longitudinais óticas no plano de grafeno, que no caso do grafeno, são degeneradas em $q = 0$ (ponto Γ). No caso dos nanotubos de carbono, a curvatura da folha de grafeno quebra a simetria entre os modos transversais e longitudinais dando origem à duas bandas principais, denominadas G^- e G^+ , em ordem de frequência. Essas bandas são geralmente formadas de vários picos, cujas frequências e intensidades relativas variam tanto com o diâmetro como com a quiralidade. Em amostras de nanotubos em cordas, a contribuição dos vários nanotubos de diferentes quiralidades se somam de modo que não se pode resolver a contribuição individual de cada nanotubo (n, m) . Nessas condições é interessante analisar os modos de mais alta energia em termos dessas das contribuições gerais G^+ e G^- . Uma característica marcante da banda G é o fato de sua forma de linha ser fortemente dependente da metalicidade do nanotubo. No caso dos nanotubos semicondutores, a banda G é caracterizada por dois picos mais intensos e finos, um relativo à banda G^+ , que depende fracamente do diâmetro do nanotubo, e um relativo à banda G^- , que é menos intensa que a banda G^+ e que depende do diâmetro do nanotubo com d_t^{-2} . No caso dos nanotubos metálicos, a interação entre os elétrons próximos ao nível de Fermi e os fônons óticos dá origem à uma banda G^- muito mais intensa, larga e assimétrica, enquanto a banda G^+ permanece com a mesma forma de linha. A banda G^- dos nanotubos metálicos também depende do diâmetro do nanotubo com d_t^{-2} , [?] no entanto a constante de proporcionalidade é maior no caso dos metálicos, de modo que a frequência dessa banda depende mais fortemente do diâmetro no caso de nanotubos metálicos.

A forma de linha da banda G^- dos nanotubos metálicos pode ser explicada no contexto das anomalias do Kohn.[19, 20] Nos nanotubos de carbono metálicos, a separação entre as bandas de valência e de condução é nula, nas proximidades dos pontos k_F (no grafite $k_F = K$). No entanto, os modos iLO próximo à Γ e iTO próximo à k_f causam a abertura de um *gap* de energia, resultando em uma forte interação com os elétrons. A banda G^- observada nos nanotubos metálicos é então originada do modo iLO próximo ao ponto Γ que é afetada pela interação com os elétrons no ponto k_F .

Quando o nível de Fermi dos nanotubos de carbono é deslocado para cima ou para

baixo através de algum processo de transferência de carga, os elétrons que estão envolvidos no processo de blindagem das vibrações atômicas não estão mais em estados próximos ao ponto k_F de modo que a abertura do *gap* de energia, não os afeta fortemente. Por esse motivo, espera-se que a dopagem de nanotubos de carbono cause uma diminuição do efeito da anomalia de Kohn no modo iLO , fazendo com que a forma de linha da banda G de nanotubos metálicos se assemelhem à observada em nanotubos semicondutores.

5.1.1.3 Banda G'

A Banda G' dos nanotubos de carbono também se origina de um processo de dupla ressonância envolvendo o espalhamento do elétron por dois fônons do nanotubo. Os fônons envolvidos nesse processo, são originados dos modos iTO do grafite próximos ao ponto K, e como explicado na seção anterior, esses fônons causam a abertura de um *gap* de energia e são fortemente acoplados com os elétrons. No grafite, esse acoplamento leva à uma dispersão não-nula na frequência desses modos no ponto K. No caso de nanotubos de carbono, a banda G' não apresenta uma dispersão, já que a singularidade da densidade de estados é o fator determinante para a intensidade dessa banda, o por isso domina a condição de ressonância. No entanto, a dispersão da banda iTO próximo a K no grafeno se manifesta nos nanotubos como uma forte dependência da frequência da banda G' com o diâmetro e a quiralidade do nanotubo.[59]

No caso de nanotubos de paredes duplas a interação entre o nanotubo interno e externo fazem com que a banda G' seja composta de quatro picos.

5.2 Nanotubos de Carbono Dopados com Ácido Nítrico

5.2.1 Experimental

5.2.1.1 Preparação das Amostras

Amostras de nanotubos de carbono de paredes simples foram preparadas utilizando o método de descarga à arco, utilizando o composto $Zr(Fe_{0,5}Ni_{0,5})_2$ como catalisador. O material resultante foi suspenso em ~ 50 ml de ácido nítrico (HNO_3) 2.5 M, sonificado por 10 min e aquecido tratado com refluxo por 36 h. Após um resfriamento lento à temperatura ambiente, o sobrenadante marron-esverdeado foi removido e o material sólido foi re-suspenso em água deionizada, filtrada através de um filtro de membrana (Policarbonato, Miliporo, $0,45 \mu m$) e lavado com água deionizada até atingir um pH constante

($\sim 6,3$). O sólido resultante foi suspenso em etanol, centrifugado, lavado várias vezes com água deionizada e finalmente secado à vácuo a 140 °C por 12 h, resultando em aproximadamente 50 mg de amostra.

5.2.1.2 Técnicas Experimentais

A caracterização por FTIR foi realizada à temperatura ambiente no modo de transmitância usando um espectrômetro Nicolet Magn IR 760. As amostras foram aterradas com KBr e pressionadas formando pastilhas nas quais os experimentos foram realizados.

Os espectros Raman obtidos nessa sessão foram obtidos usando um monocromador triplo T64000 da Jobin-Yvon (na configuração de subtração dupla) equipado com um microscópio Olympus e com um detector resfriado à nitrogênio líquido. Um laser de Argônio foi utilizado para prover uma excitação com energia 2,41 eV. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente na geometria de *backscattering*. Os picos Raman do silício foram utilizadas para a calibração da frequência do espectro Raman.

5.2.1.3 Cálculos Teóricos

Os cálculos teóricos foram baseados na aproximação de primeiros princípios da teoria da densidade funcional utilizando os orbitais atômicos como as bases da solução final. O código SIESTA foi utilizado,[60, 61] que resolve as equações ordinárias de Kohn-Sham (KS). Os cálculos foram realizados na aproximação do gradiente generalizado para o termo de troca e correlação, como proposto por Perdew-Nurke e Ernzerhof[62]. Os pseudopotenciais de norma conservada Troulier-Martins foram utilizados[63]. Os orbitais de KS são expandidos usando uma combinação linear dos orbitais numéricos pseudoatômicos, de maneira semelhante à utilizada por Sankey e Niklewski.[64] Em todos os procedimentos utilizamos um conjunto de base duplo- ξ , aumentado por uma função de polarização de spin.[65] A densidade de cargas foi representada com uma grade de integração com um corte em 150 Ry. Os cálculos foram realizados em um nanotubo semicondutor (8,0). Condições de contorno periódicas e as aproximações de supercélula com uma separação lateral de 2 nm entre nanotubos adjacentes foram utilizadas para garantir que o nanotubo e a molécula não interajam com seus reflexos periódicos. As supercélulas que foram utilizadas tem 64 átomos, com um comprimento total de 0,852 nm. Foram utilizados 15 pontos k de Monkhorst-Pack na direção do eixo do nanotubo para a integração no espaço recíproco.[66] A minimização da energia total foi realizada com o uso das forças de Hellmann-Feynman, incluindo correções de Pulay, de modo a obter as estruturas atômicas

relaxadas. A otimização foi realizada até que as forças residuais fossem inferiores a 0,05 eV/Å.

5.2.2 Resultados e Discussão

5.2.2.1 Espectroscopia de Infravermelho Transformada de Fourier

O espectro de FTIR para as amostras não-tratada (espectro superior) e tratada (espectro inferior) são mostradas na Figura 31. No espectro do material não-tratado, o traço observado em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ é característico do estiramento da ligação C=C, relacionado com fônons conhecidos dos nanotubos de carbono. Uma estrutura mais fraca é observada em $\sim 3440 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser associada a modos de vibração que envolvem os grupos -OH, indicando a presença de grupos funcionais, mesmo na amostra não-tratada. No espectro da amostra tratada com ácido nítrico, todas essas bandas aparecem de maneira mais clara, incluindo um pico em 1190 cm^{-1} , que não aparece de forma bem definida no espectro da amostra não-tratada. Essa banda está relacionada com as vibrações C-O, em comparação com resultados previamente publicados.[67] Do mesmo modo, uma forte absorção que é observada em $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ está relacionada com vibrações dos grupos carboxílicos C=O. Esses resultados mostram que o tratamento com ácido nítrico é responsável por um acréscimo na funcionalização dos nanotubo. Esses grupos funcionais são normalmente encontrados ligados à defeitos na estrutura dos nanotubos, ou nas regiões das pontas do nanotubo, que são áreas com maior reatividade. Não foram encontradas evidências de vibrações N-O (normalmente observadas como um banda em 1385 cm^{-1}) no espectro FTIR.

5.2.2.2 Espectroscopia Raman

A região dos modos de vibração radiais do espectro Raman dos nanotubos de carbono estudados é mostrado na Figura 32. A frequência dos picos Raman é fortemente dependente da temperatura da amostra, sendo assim sensível ao aquecimento pelo laser.[68, 69, 70] Por isso, ao ser modificada para otimizar a razão sinal-ruído, a intensidade do laser foi mantida no dentro dos limites para os quais a frequência dos modos radiais se manteve constante. Já que a diferença nas propriedades de transferência de calor na superfície das diferentes amostras pode causar efeitos de aquecimento diferentes, mesmo para a mesma densidade de potência, esse procedimento foi aplicado tanto nas amostras tratadas como nas não tratadas. A maior diferença encontrada entre os espectros Raman dos nanotubos

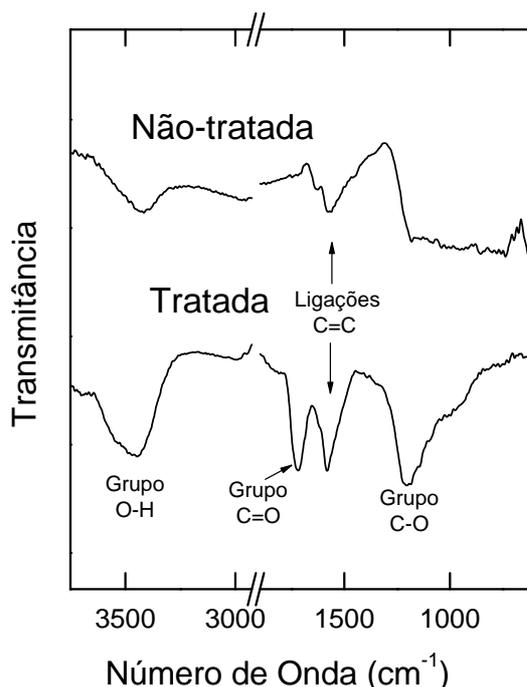


Figura 31: Medidas de FTIR nas amostras não tratadas (espectro superior) e tratadas com ácido nítrico (espectro inferior).

tratados e não tratados se trata de uma aumento na frequência do pico de maior intensidade dos modos radiais. Como a frequência dos modos radiais depende linearmente com o inverso do diâmetro do nanotubo, seria possível afirmar que o aumento das frequências de origina de uma mudança na distribuição de diâmetros presente na amostra. É conhecido que, por causa da curvatura, nanotubos com menor diâmetro são mais reativos que os de maior diâmetro. De modo que o tratamento com ácido nítrico deveria destruir, primeiramente, os nanotubos de menor diâmetro. No entanto, o espectro Raman dos nanotubos tratados é dominado principalmente pelos picos de alta frequência (nanotubos com menor diâmetro), de modo que o argumento da mudança na distribuição de diâmetros devido ao tratamento não parece se aplicar ao presente caso. Além disso, pode-se notar que o perfil do espectro Raman dos nanotubos tratados e não-tratados é qualitativamente o mesmo, ou seja uma banda assimétrica com uma intensidade mais alta para os picos de maior frequência. Isso mostra que ambos espectros devem se originar de um mesmo conjunto de picos dos modos radiais, e por isso, do mesmo grupo de nanotubos em ressonância. Para confirmar essa idéia, uma análise detalhada da região dos modos radiais do espectro Raman é apresentada abaixo.

O espectro na região dos modos radiais dos nanotubos de paredes simples não-tratados foi decomposto em cinco curvas Lorentzianas, como mostrado na Figura 32. A escolha

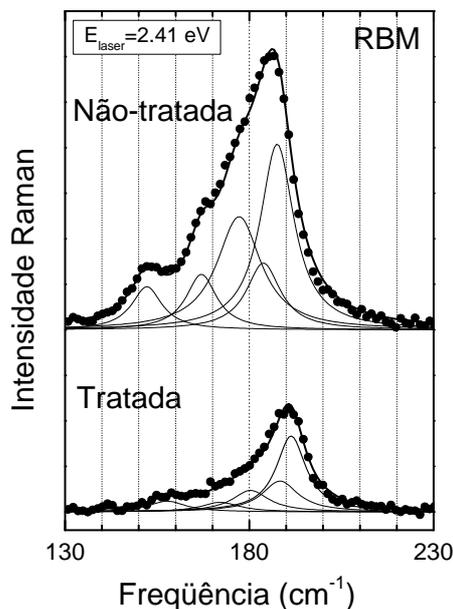


Figura 32: Espectros Raman na região dos modos radiais para as amostras tratadas e não-tratadas obtidas com laser de energia 2,41 eV.

de cinco picos resultou em um excelente ajuste entre os resultados teóricos e experimentais, e as frequências resultantes desse ajuste são mostradas na Tabela 11. As frequências dos modos radiais obtidos na amostra não-tratada são mostradas com círculos sólidos na Figura 33 na energia de excitação utilizada (2,41 eV). As linhas horizontais na Fig. 33 delimitam a janela de ressonância de 100 meV, atualmente aceita para cordas de nanotubos de paredes simples.[71] Os valores das energias de transição eletrônica E_{ii} para nanotubos semicondutores (círculos vazios) e metálicos (estrelas vazias) são mostrados nessa figura para permitir uma comparação com os resultados experimentais. Esses valores foram calculados usando um modelo de *tight-binding* estendido [24] que simula com sucesso os resultados experimentais de fotoluminescência e Raman para nanotubos envolvidos com surfactantes do tipo SDS (sulfato de sódio-dodecil).[70]

Para a energia de excitação $E_{laser} = 2,41$ eV, é possível relacionar três dos cinco picos à nanotubos que pertencem à família com $2n + m = 34$ constante. Essa família é mostrada com uma linha pontilhada na Fig.33. A ressonância ocorre quando E_{laser} é próximo à algumas dos valores das energias de transição E_{33}^S para essa família. O pico observado próximo à 152 cm^{-1} é, provavelmente, originado do nanotubo (20,1). Nesse caso, a ressonância está ocorrendo com a transição eletrônica E_{44}^S . Examinando as previsões teóricas na Fig. 33, o perfil assimétrico observado no espectro Raman dos modos radiais

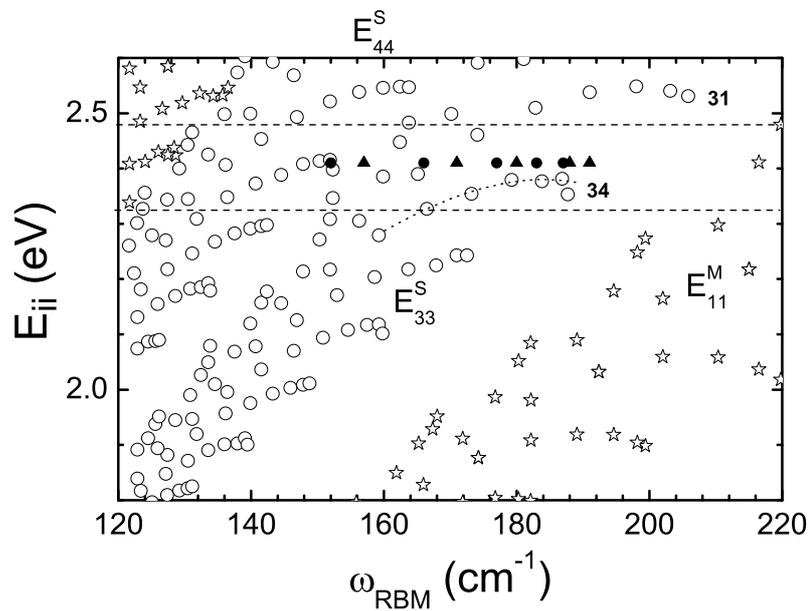


Figura 33: Valores calculados para as energias de transição E_{ii} para nanotubos semicondutores (círculos vazios) e metálicos (estrelas vazias) em função da frequência dos modos radiais. S e M são para nanotubos semicondutores e metálicos, respectivamente. As frequências de RBM observadas no espectro Raman dos nanotubos estudados são mostradas como círculos (não-tratados) e triângulos (tratados) cheios. As duas linhas horizontais delimitam a janela de ressonância para nanotubos em cordas excitados com uma energia de 2,41 eV.

Tabela 11: Identificação (n, m) dos modos radiais observados nos espectros Raman das amostras tratada e não-tratada

(n, m)	$\omega_{RBM}(\text{ cm}^{-1})$	
	não-tratada	tratada
(20,1)	152	157
(14,7), (12,10)	166	171
(14,6)	177	180
(15,4)	183	188
(16,2),(17,0)	187	191

pode ser facilmente explicado. Nota-se que, para os nanotubos de maior frequência, os dados experimentais se estão mais próximos dos valores calculados. Já os nanotubos com menor frequência, parecem estar um pouco fora de ressonância. A exceção é o pico com frequência 166 cm^{-1} , que coincide quase que perfeitamente com o resultado calculado para o nanotubo (14, 7). O ajuste com os resultados experimentais revela que a contribuição dominante parte dos nanotubos (15, 4), (16, 2) e (17, 0), que parecem estar em uma melhor condição de ressonância de sua transição E_{33}^S com a excitação em 2, 41 eV. Baseado nessa conclusão pode se entender que a contribuição do nanotubo (14, 7) (que pertence à família $2n + m = 35$) ao espectro Raman dos modos radiais é mais significativa que a contribuição do nanotubo (12, 10), que apesar de ter uma frequência característica muito próxima da do nanotubo (14, 7), está em pior condição de ressonância. No entanto, o nanotubo (12, 10) está dentro da janela de ressonância, e por isso deve também contribuir para a intensidade do pico em 166 cm^{-1} . Com isso, pode-se atribuir índices (n, m) aos cinco picos de modos radiais mostrados na Tabela 11.

Em seguida faz-se uma análise detalhada da amostra tratada. O perfil dos modos radiais para as amostras tratadas tem as mesmas características do perfil observado para as amostras não-tratadas. Por isso, o mesmo número de picos foi utilizado para ajustar o espectro Raman. O ajuste pôde reproduzir muito bem os resultados experimentais das amostras tratadas, como pode ser visto na Fig. 32. Como resultado do tratamento com ácido nítrico, as frequências dos modos radiais nas amostras tratadas aparecem deslocados para frequências maiores em comparação às amostras tratadas. Em média foi observado um deslocamento de $(4 \pm 1) \text{ cm}^{-1}$ em cada pico, como pode ser verificado na Tabela 11. Na Fig. 33, as frequências dos modos radiais para as amostras tratadas são representadas por triângulos cheios. Nota-se pela figura que os dados para amostras não-tratadas e tratadas estão deslocados uns dos outros aproximadamente pela mesma quantidade. Apesar de

se utilizado o mesmo número de picos para ajustar os resultados para os dois tipos de amostra, tratada e não-tratada, a intensidade relativa dos picos em cada espectro Raman é um pouco de diferente.

A intensidade total do espectro Raman dos modos radiais foi observada como sendo sempre maior no caso dos nanotubos não-tratados. No entanto, a intensidade total depende de diversos parâmetros, como as condições de foco, densidade de tubos ressonantes, etc. Mesmo desprezando esses efeitos, a intensidade ainda é fortemente dependente da condição e ressonância. O deslocamento para maiores valores de frequências dos modos radiais é um fenômeno bem conhecido em materiais baseados em carbono relacionado a uma transferência de carga para uma molécula *aceitadora*. Essa transferência de carga causa uma diminuição na ligação C-C, que, por sua vez, causa um aumento nas constantes de força levando à uma frequência de oscilação maior. No caso dos nanotubos de paredes simples, esse efeito é melhor visualizado nos modos de vibração tangenciais, modos da banda G, mas também aparece nos modos de vibração radial. [67] Deve-se mencionar também que esse deslocamento para frequências maiores também foi observado para os modos da banda G, não mostrado aqui, em completo acordo com a literatura. [67, 72]

5.2.2.3 Cálculos de *Ab initio*

Para dar suporte ao argumento de transferência de carga usado na interpretação dos dados de espectroscopia Raman, cálculos de *ab initio* foram realizados para grupos de ácido carboxílico -COOH interagindo com um nanotubo semicondutor (8,0). Esse tipo de tubo (com um número pequeno de átomos na célula unitária) foi selecionado para a realização dos cálculos para evitar a extensão exagerada do tempo computacional. A seleção do grupo dos ácidos carboxílicos para os cálculos foi baseada na sua detecção no espectro de FTIR, discutido na seção 5.2.2.1. Além disso, é bem conhecido que a oxidação química de nanotubos de carbono de paredes simples com HNO₃ introduz grupos carboxílicos nas paredes dos tubos.[73, 74]. A Figura 34 mostra a estrutura eletrônica dos nanotubos de paredes simples (a) antes e (b) depois da interação com o grupo -COOH. O aparecimento de um nível de aceitador no nível de Fermi devido à interação com o -COOH é mostrada claramente nessa figura.[75] Assim, ao interagir com os grupos carboxílicos o nanotubo age como um doador de elétrons. Essa previsão teórica está de acordo com o deslocamento das frequências dos modos Raman discutidos na seção anterior, que indicavam um processo de transferência de carga do nanotubo para o grupo -COOH. A análise da população de Mülliken, mostrou que 0,12 elétrons são transferidos

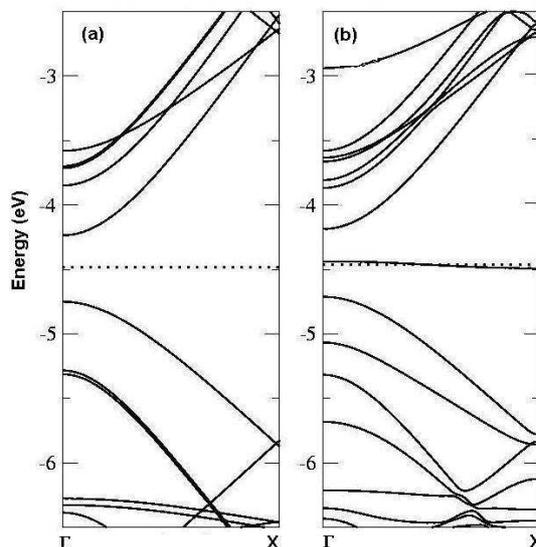


Figura 34: Estrutura de bandas eletrônicas (a) de um nanotubo (8,0) isolado e (b) do mesmo nanotubo interagindo com o grupo COOH.

do nanotubo para o grupo -COOH.

5.3 Nanotubos de Carbono de Paredes Simples e Duplas dopados com H_2SO_4

5.3.1 Preparação de amostras

As amostras estudadas nessa sessão foram preparadas a partir de misturas controladas de duas amostras, uma delas rica em nanotubos de carbono de paredes simples (SW) e outra rica em nanotubos de carbono de paredes duplas (DW).

Os nanotubos de paredes simples foram adquiridos da Companhia Iljin (Coréia) e a qualidade foi verificada por imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão[56]. Nenhum tratamento posterior foi utilizado.

Os nanotubos de paredes duplas foram crescidos pelo método de CVD (deposição

de vapor químico) utilizando catalisadores de condicionamento de molibdênio na entrada do tubo de CVD e catalisadores de ferro na parte central da fornalha.[58] Um fluxo da mistura de gases metano e argônio foi adicionado por 10 min a 875 °C. A presença do catalisador de condicionamento ajudou no crescimento de nanotubos de paredes duplas em relação ao de paredes simples, provavelmente devido à maior quantidade de carbono ativo.

Para obter folhas ricas em nanotubos de paredes duplas, foi aplicado ao material sintetizado um processo de purificação de dois passos. Primeiramente, foi usado ácido clorídrico (18%, por 10 h a 100 °C) para remover os catalisadores metálicos e os materiais de suporte. Em seguida o material foi oxidado ao ar livre por 30 min a 500 °C, o que removeu o carbono amorfo e os nanotubos de paredes simples quimicamente ativos. Medidas de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que a amostra resultante era composta de mais de 95% de nanotubos de paredes duplas.[58]

Para observar os efeitos de dopagem, esses materiais iniciais foram misturados em 5 diferentes proporções SW:DW = 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4. Para isso, os dois tipos de nanotubos foram dispersados de maneira homogênea em ácido nítrico concentrado por 5 h com a ajuda de ultra-sonicação. É importante comentar que ambas amostras iniciais estavam em forma de cordas de 20-50 nm de diâmetro. Por isso, foi necessário o uso de ácido nítrico concentrado para dispersar os tubos. No entanto, pouco ou nenhum estrago estrutural foi observado no material resultante, como veremos nos espectros Raman. Posteriormente foi feita a filtragem da suspensão estável de nanotubos de paredes simples e duplas (filtro de politetrafluoroetileno-PTFE, 1 μm) e o material resultante foi lavado com água deionizada e secado por 24 h à vácuo. O material restante tem a forma de um fino papel preto e flexível.

Foi tirado um pedaço de cada uma das sete (SW, 4:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:4 e DW) amostras finais e tratado com ácido sulfúrico altamente concentrado 99% por um período de 5s. Como a intensidade da banda D não aumentou significativamente entre os materiais tratados e não tratados, conclui-se que o tratamento com ácido sulfúrico também não causou sérios danos estruturais aos nanotubos.

5.3.2 Experimental

Os experimentos de espectroscopia Raman ressonante foram realizados na geometria de retroespalhamento (*backscattering*) utilizando LASERs de Titânio-Safira (1,58 eV), Argônio (2,41, 2,54, e 2,71 eV) e Kriptônio (1,92 eV), além de um laser de estado sólido

(2,33 eV) e dois lasers de corante (DCM e Rhodamina 6G) bombeados pelo laser de argônio. A luz foi focalizada na amostra usando uma lente objetiva de 50×. A potência irradiada na amostra foi mantida sempre menor à 1 mW para evitar efeitos de aquecimento. O tempo de exposição variou entre 5 e 30 s para a otimização da razão sinal/ruído dos espectros Raman. Para evitar problemas relacionados à não homogeneidade das amostras, o espectro Raman foi repetido em 3-5 posições em cada amostra.

5.3.3 Resultados e Discussões

5.3.3.1 Modos de Vibração Radiais (RBM)

Inicia-se a discussão pelos modos radiais (RBM) dos nanotubos estudados. Para permitir uma análise da condição de ressonância esperada para os nanotubos estudados, mostramos na Figura 35 o gráfico de Kataura (“Kataura plot”) na região das linhas de laser estudadas e das frequências dos modos radiais esperadas para os diâmetros dos nanotubos de carbono presentes na amostra. Nessa figura, são mostradas as regiões de frequências esperadas para os tubos internos e externos dos nanotubos de paredes duplas. A distribuição de diâmetros dos nanotubos de paredes simples é parecida com a distribuição de diâmetros dos tubos externos e por isso devem ter as frequências dos modos de radiais na mesma região destes. Esse gráfico de Kataura foi calculado usando a técnica de ligação dura estendida (ETB, do inglês para *extended tight-binding*), e corrigida para as interações elétron-elétron comparando com os resultados de nanotubos de paredes simples dispersos em SDS.[76, 24] Os símbolos preenchidos representam as energias de transição para nanotubos sem nenhuma carga enquanto os símbolos vazios são para os mesmos nanotubos considerando a remoção de 1% da carga total (equivalente a 0,04 elétrons por átomo de carbono).

Na Figura 36, são mostrados os espectros Raman na região dos modos radiais obtidos em nanotubos de paredes simples usando quatro linhas de laser com um pequeno espaçamento em energia (indicadas como quatro linhas azul anil na Fig. 35). As quatro linhas de laser estão distribuídas numa região de energia de 0,134 eV, que é um pouco maior que a largura da janela de ressonância (0,112 eV) para os nanotubos em cordas.[70] Observa-se que para a excitação de 2,186 eV o espectro dos modos radiais parece ser constituído de um único pico com frequência de $\sim 178 \text{ cm}^{-1}$. Ao comparar a frequência medida para os modos radiais e a energia do laser de excitação com os resultados no gráfico de Kataura da Fig. 35, observa-se que esse pico deve ser originado de nanotubos das famílias $2n + m = 32$ ou $2n + m = 35$. É conhecido que a interação entre os nanotubos em cordas

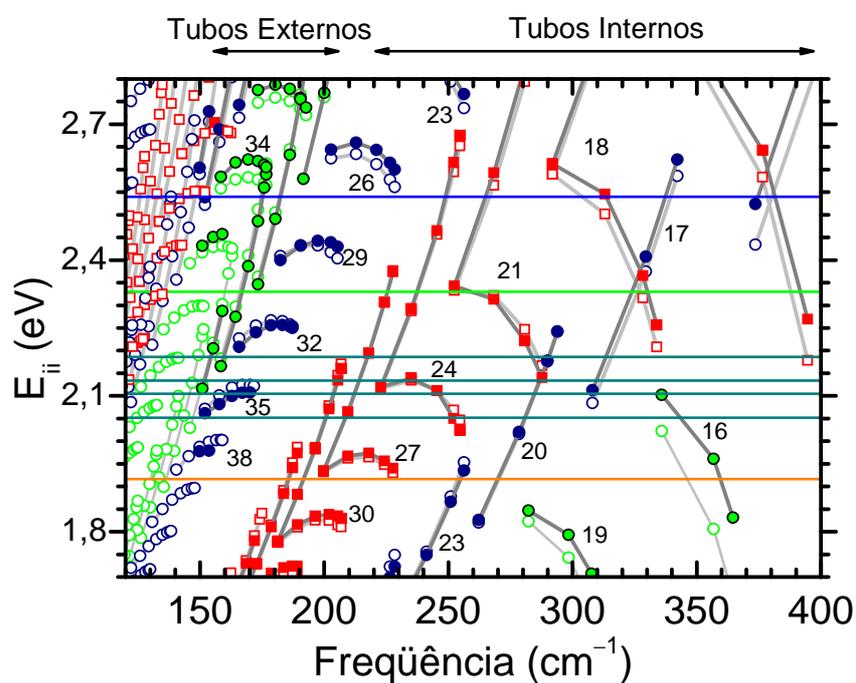


Figura 35: Gráfico de Kataura na região dos nanotubos de paredes simples e duplas na amostra. Os símbolos preenchidos representam as energias de transição para nanotubos sem nenhuma carga enquanto os símbolos vazios são para os mesmos nanotubo considerando a remoção de 1% da carga total (equivalente a 0,04 elétrons por átomo de carbono).

causa uma diminuição de $0 - 0,100 \text{ eV}$ nas energias de transição eletrônica. Pode-se concluir que a maior contribuição para o espectro Raman dos modos radiais obtido com $E_L = 2,186 \text{ eV}$ provém dos nanotubos da família $2n + m = 32$. No caso da energia de excitação de $2,134 \text{ eV}$, o espectro dos modos radiais é composto de dois picos principais, com frequências de ~ 160 e 171 cm^{-1} . Comparando com o Gráfico de Kataura nota-se que esses picos devem ser originados exclusivamente de nanotubos da família $2n + m = 35$. a diferença de 7 cm^{-1} entre o pico de maior frequência obtido com essa energia de excitação e o pico obtido para $E_L = 2,186 \text{ eV}$, corrobora com a interpretação de que os dois resultados estão sendo originados de nanotubos que pertencem à famílias diferentes. Para as energias de excitação uma pouco menores ($E_L = 2,105$ e $2,052 \text{ eV}$), as frequências dos modos radiais não mudam, indicando que, para essas 3 linhas de laser os nanotubos em ressonância são os mesmos. No entanto, a intensidade relativa dos dois picos muda drasticamente dependendo na energia do laser. No caso do laser de energia $2,134 \text{ eV}$, o pico de mais alta frequência é um pouco mais intenso que o de mais baixa frequência. Já no caso de $E_L = 2,105 \text{ eV}$, o pico de menor frequência passa a ser mais intenso. Essa situação é ainda mais acentuada no caso de $E_L = 2,052 \text{ eV}$, onde o pico de menor frequência é cerca de duas vezes mais intenso que o de maior frequência. Esse comportamento condiz à disposição das energias de transição eletrônica dos nanotubos da família 35 em relação à frequência dos modos radiais, como se pode ver na Fig. 35. Considerando que, na família 35, o ângulo quiral aumenta com a diminuição da frequência dos modos radiais, pode-se interpretar que, nessa situação específica, a condição de ressonância está favorecendo nanotubos com maior quiralidade quando a energia da excitação diminui. Cálculos de ETB prevêm que a intensidade dos modos RBM depende da quiralidade dos nanotubos.[77] No entanto, para nanotubos de diâmetros maiores que 1 nm , essa dependência é muito fraca, de modo que se pode concluir que a mudança observada na intensidade dos modos radiais se deve principalmente à mudanças na condição de ressonância.

O espectro Raman obtido nas amostras de nanotubos de paredes simples tratadas com H_2SO_4 também é mostrado na Fig. 36 para cada linha de laser. No caso de $E_L = 2,186 \text{ eV}$, o único pico presente na amostra não tratada parece ter se deslocado de $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ para uma frequência de 180 cm^{-1} , além de uma redução em sua intensidade. No caso das demais linhas de laser o deslocamento das frequências para cima não foi observado. No entanto, observou-se a forte redução na intensidade dos modos radiais, principalmente na componente de menor frequência. Para as energias $E_L = 2,134$ e $2,105 \text{ eV}$, a componente de menor frequência desaparece completamente, deixando um único pico simétrico. Já no espectro obtido com $E_L = 2,052 \text{ eV}$, embora a intensidade do pico de menor frequência

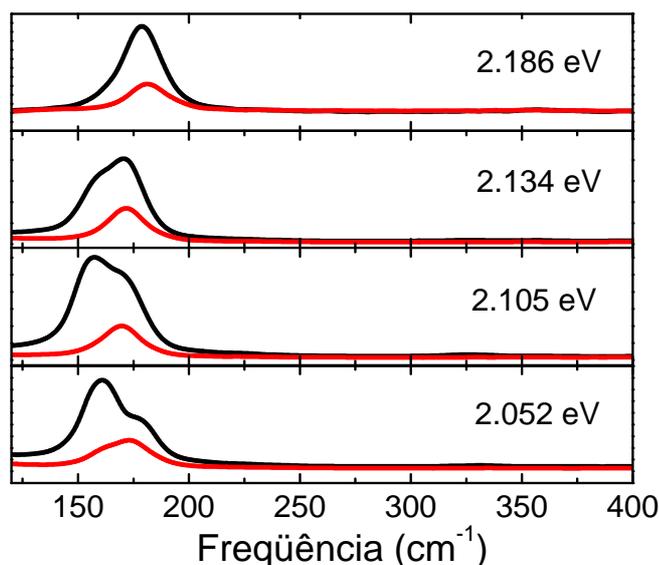


Figura 36: Espectro Raman dos modos radiais dos nanotubos de paredes simples (SW) para as energias de excitação de 2,052, 2,105, 2,134 e 2,186 eV, para amostras não-tratadas (preto) e tratadas (vermelho).

tenha sido drasticamente reduzida, ele ainda pode ser percebido como um ombro do pico de maior frequência. O mecanismo responsável por essa redução não está claro. Ele pode ser originado da mudança nas condições de ressonância devido às modificações nas energias de transição eletrônica ou do amortecimento da vibração dos modos radiais devido às espécies de dopantes ligados nas paredes dos tubos.

Na Figura 37 é mostrado o espectro Raman dos modos radiais para os nanotubos de paredes duplas, obtidos nas mesmas linhas de laser da Fig. 36. Observa-se agora que o espectro Raman dos modos radiais é formado de diversos picos e que a intensidade relativa desses picos varia fortemente com a energia do laser de excitação. Para $E_L = 2,186$ eV, O espectro Raman dos modos radiais tem 3 fortes contribuições: um conjunto de picos entre 140 e 190 cm^{-1} que corresponde aos nanotubos da família 32, uma banda larga em 239 cm^{-1} que corresponde à contribuição dos nanotubos da família $2n + m = 24$ que é composta de nanotubos metálicos, e uma banda em 289 cm^{-1} que pode estar relacionado à nanotubos da família 21 (nanotubos metálicos) ou da família 23 (nanotubos semicondutores). Além dessas contribuições mais fortes é possível observar também picos mais fracos em ~ 317 cm^{-1} e 340 cm^{-1} . No caso da energia de excitação $E_L = 2,134$ eV, A contribuição na região entre 140 e 190 cm^{-1} se desenvolveu para um único pico largo em 165 cm^{-1} , enquanto a banda originada dos nanotubos da família 21 parece não mudar sua frequência consideravelmente. No entanto, pode-se observar que as componentes de menor frequência dessa banda parecem ter sua intensidade aumentada, se tornando um ombro

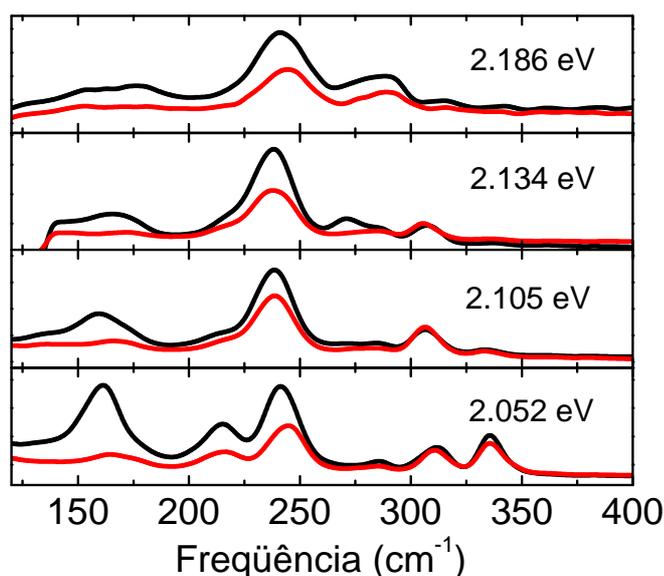


Figura 37: Espectro Raman dos modos vibracionais dos nanotubos de paredes duplas (DW) para um energias de excitação de 2,052, 2,105, 2,134 e 2,186 eV, para amostras não-tratadas (preto) e tratadas (vermelho).

visível. Efeito semelhante é observado para a banda larga com máximo em 289 cm^{-1} para a excitação de 2,186 eV. Para $E_L = 2,134\text{ eV}$, essa banda aparece dividida em dois picos distintos um em 270 cm^{-1} , que deve corresponder à contribuição da família 21 e um em 285 cm^{-1} , que corresponde, provavelmente aos nanotubos da família 20. O pico correspondente à família 20 parece ter perdido intensidade em relação aos demais devido à uma pior condição de ressonância, o que permitiu uma melhor observação da contribuição da família 21 à essa band. Existem também dois picos com maior frequência que aparecem em aproximadamente 309 cm^{-1} e 335 cm^{-1} . No entanto, desses, somente o primeiro tem intensidade considerável e deve corresponder ao nanotubo (8,1) da família 17. Para as linhas de laser com $E_L = 2,105$ e $2,052\text{ eV}$, as tendências já observadas se mantiveram, Os picos de menor frequência evoluíram definitivamente para uma única banda com máximo em $\sim 160\text{ cm}^{-1}$ e, a banda em 239 cm^{-1} permaneceu com sua frequência e intensidade inalteradas enquanto o ombro que apareceu para $E_L = 2,134$ evoluiu uma segunda banda com máximo em 215 cm^{-1} . A evolução dos picos de menor frequência pode ser atribuída ao aumento da contribuição dos nanotubos da família 38 ao espectro dos modos radiais. De maneira similar, a nova banda em 215 cm^{-1} corresponde à contribuições dos nanotubos da família 27 de nanotubos metálicos.

O efeito do tratamento com H_2SO_4 pode ser verificado comparando as intensidades dos picos dos modos radiais nos espectros obtidos nas amostras não-tratadas e tratadas, também mostrados na Fig. 37. Nota-se que, do mesmo modo que nos nanotubos de pa-

redes simples, as bandas de menor frequência foram as que perderam maior intensidade com o tratamento. Em contraposto, as bandas de maior frequência, que correspondem aos nanotubos internos de menor diâmetro, praticamente não são afetadas pelo tratamento, já que estão efetivamente protegidos pela parede externa. Já os picos na região intermediária ($200-280\text{ cm}^{-1}$) são afetados pelo tratamento, mas não tão fortemente quanto os de maior diâmetro. Pode-se entender esses resultados recorrendo ao fato de esses picos com frequência intermediária estarem relacionados com nanotubos metálicos, que são mais sensíveis à transferência de cargas.[57]

Outro exemplo desse efeito pode ser observado no caso da banda com máximo em 270 cm^{-1} observada no espectro para $E_L = 2,134\text{ eV}$. Nota-se que a redução na intensidade desse pico com o tratamento ácido é maior que a da banda com máximo em 239 cm^{-1} , que têm maior diâmetro e por isso deveria sofrer maior efeito. Essa discrepância pode ser explicada observando que a principal contribuição às banda em 239 e 280 cm^{-1} provém de nanotubos metálicos das famílias 24 e 21, respectivamente. Os cálculo de ETB prevêem que a energia de transição eletrônica desses nanotubos aumenta com a transferência de cargas do nanotubo para a molécula dopante.[57] Assim, como se pode observar na Fig. 35, o tratamento com o ácido sulfúrico, que age como um receptor de cargas, tende a levar as transições eletrônicas dos nanotubos da família 21 para longe da linha de laser, piorando a condição de ressonância e os nanotubos da família 24 para próximo do laser, melhorando a condição de ressonância. Por esse motivo, apesar de o efeito geral do tratamento ser a diminuição da intensidade dos espectros Raman nos nanotubos de maior diâmetro, no caso dos nanotubos da família 24 esse efeito é parcialmente compensado pela mudança nas energias de transição e no caso dos nanotubos da família 21 esse efeito é apoiado pela mudança na energia das transições eletrônicas, resultando no completo desaparecimento do pico em 280 cm^{-1} . Essa interpretação está de acordo com a observação de que a redução na intensidade da banda em 239 cm^{-1} com o tratamento foi menor para $E_L = 2.105\text{ eV}$. Isso ocorre por que essa linha de laser está mais próxima da transição eletrônica dos nanotubos da família 24, e por isso, o efeito da mudança nas energias de transição se faz mas notável.

O fato da intensidade do espectro Raman dos modos radiais diminuir mesmo quando a condição de ressonância tende a ficar mais favorável indica que o efeito do tratamento na intensidade dos modos não se limita à mudanças nas energias de transição eletrônica.

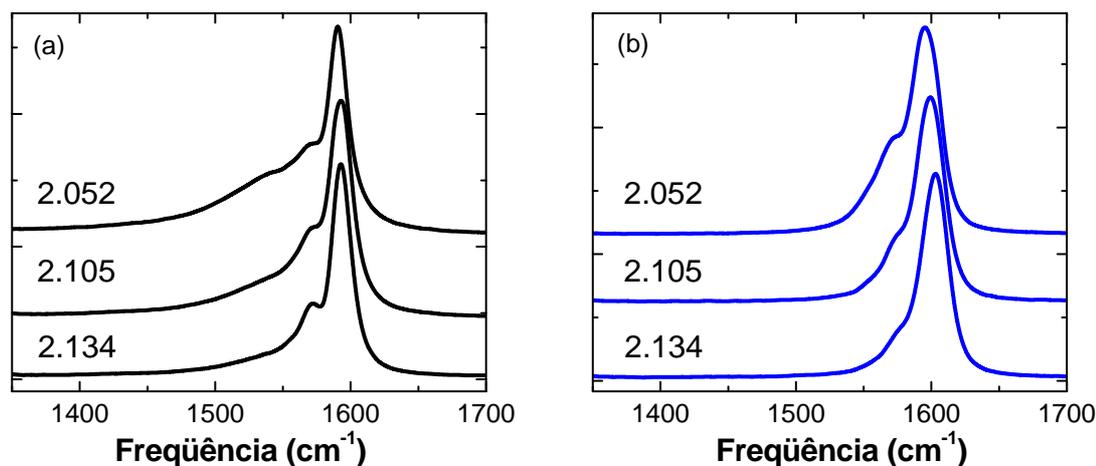


Figura 38: Espectros Raman na região da Banda G para as amostras (a) não tratadas e (b) tratadas de nanotubos de paredes simples obtidos com energias de excitação de $E_L = 2,052, 2,105, 2,134$ eV.

5.3.3.2 Modos de Vibração Tangenciais (Banda G)

Na Fig. 38(a) mostramos o espectro Raman na região de frequências da banda G para nanotubos de paredes simples não dopados obtidos usando laser com energias de excitação $E_L = 2,052, 2,105$ e $2,134$ eV. No caso de $E_L = 2,134$ eV, é possível observar que a banda G dos nanotubos em ressonância é composta de 3 picos principais, um pico com frequência de 1591 cm^{-1} , um pico em 1566 cm^{-1} e um pico em 1533 cm^{-1} . Os espectros foram todos normalizados em relação à amplitude da banda em $\sim 1591 \text{ cm}^{-1}$. Nota-se que a intensidade relativa do pico de menor frequência diminui drasticamente quando a energia de excitação é aumentada. Uma pequena mudança nas frequências de vibração é observada, esses deslocamentos estão dentro dos limites de erro do aparato utilizado ($\sim 2 \text{ cm}^{-1}$) e por isso são interpretados como erro experimental.

Quando esses nanotubos são tratados com H_2SO_4 , o pico de menor frequência desaparece por completo, o que indica que esse pico tem origem dos nanotubos metálicos, sendo então drasticamente afetado pela dopagem. Como nenhum dos picos dos modos radiais medidos com essas energias de excitação é correspondente à nanotubos metálicos, esse pico só poderia ser originado de nanotubos metálicos na amostra que estejam em ressonância com o fóton espalhado pela interação com os fônons da banda G. Como a energia do fônons envolvido no processo Raman da banda G tem energia da ordem de $0,200$ eV, é de se esperar que, para $E_L = 2,052$, os nanotubos em ressonância com os fótons espalhados tenham energias de transição de $1,752$ e $1,952$ eV (onde foi considerada uma janela de

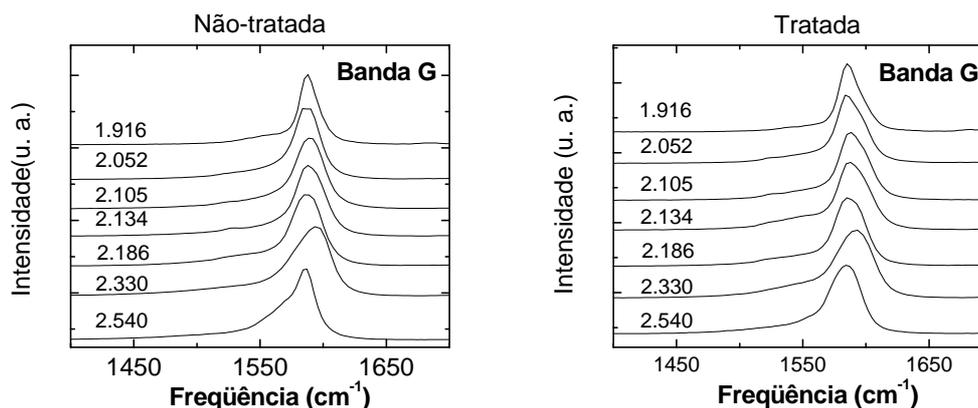


Figura 39: Espectros raman na região da banda G para os nanotubos de paredes duplas não tratados obtidos com lasers de energia 1,916, 2,052, 2,105, 2,134, 2,186, 2,330 e 2,570 eV.

ressonância de 0,100 eV), que correspondem aos nanotubos metálicos das famílias 27 e 30. O diminuição da intensidade dessa banda para energias de excitação maiores está em acordo com essa interpretação, já que isso piora a condição de ressonância com o fóton espalhado. Observou-se também que o tratamento fez com que o pico de maior frequência se deslocasse positivamente de 5,1, 6,3 e 9,7 cm^{-1} , para as excitações 2,052, 2,105, 2,134 eV, respectivamente, enquanto o pico de frequência intermediária apresentou deslocamentos de 2,5, 6,2 e 11,8 cm^{-1} , para as respectivas energias de excitação. O deslocamento positivo das frequências da banda G devido ao tratamento com H_2SO_4 pode ser associado à uma transferência de cargas do nanotubo para a molécula dopante. Como todos os nanotubos foram expostos ao mesmo tratamento, espera-se que, em média os nanotubos tenham sido expostos à mesma quantidade de dopante, assim, as diferenças observadas nos efeitos do tratamento ao espectro Raman desses nanotubos deve ser explicado pela combinação de dois processos possíveis: uma transferência de cargas diferenciada para os nanotubos ou a uma maior sensibilidade do espectro Raman de diferentes nanotubos para uma dada transferência de carga.

Não há indícios de que nanotubos de diâmetros aproximados possuam uma reatividade química diferente, por isso, a transferência de cargas deve ser equivalente para os nanotubos em ressonância. Já a sensibilidade das propriedades dos nanotubos à uma transferência de carga depende fortemente da quiralidade. Esse é o caso das energias de transição eletrônica, como se pode notar na Fig. 35. Por esse motivo, conclui-se que o efeito do tratamento com ácido sulfúrico na frequência dos picos da Banda G depende da quiralidade dos nanotubos afetados. No caso dos nanotubos semicondutores da família 35, os nanotubos com menor ângulo quiral são mais sensíveis ao tratamento químico.

Na Figura 39(a), são mostrados os espectros Raman obtidos em amostras não-tratadas de nanotubos de paredes duplas. A banda G obtida com $E_L = 1,916$ eV é composta de um pico dominante em 1587 cm^{-1} (G^+) e uma pequena banda em $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ (G^-). Nos espectros obtidos com energias maiores, o pico em 1587 cm^{-1} parece se separar em duas contribuições, uma com frequência próxima a 1587 cm^{-1} e outra com frequência mais alta. Nota-se que, apesar da largura da banda G ser grande devido a presença de dois picos, o perfil dessa banda é característico de nanotubos semicondutores, sem apresentar uma banda G^- larga e assimétrica. Esse resultado é interessante já que, pelo menos para as energias de excitação entre $E_L = 2,052$ e $2,186$ eV, o espectro Raman dos modos radiais indicava uma forte contribuição dos nanotubos metálicos das famílias 21 e 24. O fato de não se observar um perfil metálico no espectro Raman indica que o nível de Fermi dos nanotubos internos está deslocado. Isso pode acontecer caso haja um processo de transferência de carga entre o tubo interno e o externo dos nanotubos de paredes duplas ou pode ser resultado do processo de purificação pelo qual passaram as amostras de nanotubos de paredes duplas.[58] No entanto, é importante comentar que nos espectros obtidos para $E_L = 2,33$ eV (não mostrado aqui) foi observada uma forma de linha da banda G^- que é característica de uma pequena contribuição de nanotubos metálicos.

Como se pode ver na Figura 39(b), no caso das amostras tratadas a forma da banda G permanece qualitativamente inalterada, no entanto uma análise mais quantitativa mostra que intensidade da componente de maior frequência da banda G^+ aumenta um pouco em relação à componente de menor frequência. O Resultado pode ser entendido como sendo o efeito do tratamento sobre os nanotubos externos que são deslocados em frequência para valores mais altos devido à dopagem com H₂SO₄. No entanto ao contrário dos resultados mostrados na Ref. [56] o deslocamento observado não é grande o suficiente para dar origem à um novo pico e por isso se observa somente um aumento na intensidade da componente de maior frequência.

5.3.3.3 Banda G'

A região de frequências entre 2000 e 3000 cm^{-1} do espectro Raman dos nanotubos de paredes simples é composta por duas bandas principais, uma mais fraca em aproximadamente 2450 cm^{-1} e outra bem mais intensa com frequência entre 2650 e 2700 cm^{-1} , dependendo da energia de excitação, conhecida como banda G' , como no espectro Raman do grafite. Na Figura 40 as frequências dessas duas bandas são mostradas em função da

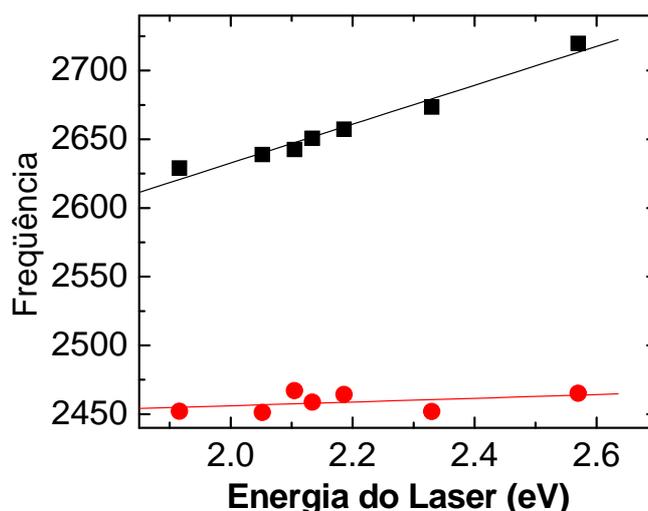


Figura 40: Dependência da frequência da banda G' e da banda próxima a 2450 cm^{-1} de nanotubos de paredes simples com a energia do laser de excitação.

energia do laser de excitação para as amostras (a) não-tratadas e (b) tratadas. Nas amostras não tratadas, a banda G' apresenta uma dispersão positiva em relação à energia de aproximadamente $141 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$, já o pico de menor frequência apresenta uma dispersão bem menor ($\sim 13 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$). Já no caso das amostras tratada, o pico de maior frequência passa a ter uma dispersão de $125 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$, enquanto que o pico de menor frequência passa a ter uma dispersão praticamente nula ($-3,67 \pm 15 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$).

No caso dos nanotubos de paredes duplas, a banda G' é mais rica, podendo ser composta de dois, três ou quatro picos. A presença desses picos se deve à interação entre os tubos interno e externo. Essa interação faz com que as bandas eletrônicas dos dois nanotubos se misturem formando duas bandas de valência e duas bandas de condução no nanotubo de paredes duplas. Esse efeito é equivalente ao observado na estrutura eletrônica do grafeno (uma única camada) Ao ser empilhado formando uma estrutura com duas camadas.[78] As transições eletrônicas serão possíveis entre quaisquer dessas bandas, resultando em quatro possíveis combinações, duas em que o elétron é espalhado entre estados no mesmo tubo (interno-interno ou externo-externo) e duas nas quais o elétron é espalhado entre bandas de tubos diferentes (externo-interno ou interno-externo). A frequência desses picos será definida pela condição de dupla ressonância e por isso depende das estruturas eletrônicas dos tubos componentes. Na Figura 41(a), mostra-se a banda G' obtidas em amostras não-tratadas com diferentes concentração de nanotubos de paredes simples e duplas utilizando energia de excitação $E_L = 1,916 \text{ eV}$. Percebe-se que, no caso dos nanotubos de paredes simples, um forte pico é observado em 2628 cm^{-1} .

Com o aumento da quantidade de nanotubos de paredes duplas, um pico começa a se desenvolver em $\sim 2605 \text{ cm}^{-1}$, de modo que no caso da amostra rica em nanotubos de paredes duplas a contribuição do pico de menor frequência é mais intenso que o de maior frequência. Apesar de serem esperados quatro picos na banda G' dos nanotubos de paredes duplas, os resultados obtidos nesse trabalho foram todos ajustados à somente dois picos, um de maior frequência, que representa as contribuições dos nanotubos de paredes simples e do pico de maior frequência dos nanotubos de paredes duplas e um de menor frequência que está relacionado somente com os nanotubos de paredes duplas. Assim, utilizando o espectro dos nanotubos de paredes simples como padrão, pode-se obter uma estimativa da quantidade relativa de nanotubos de paredes simples e duplas na amostra observando as intensidades das contribuições dos picos de menor e maior frequência para o perfil da banda G' . [56] Esse procedimento é equivalente ao utilizado no capítulo 2 para a análise da natureza 2D ou 3D das espumas gráficas.

Na Figura 41(b) mostra-se a razão entre as intensidades integradas desses dois picos em função da concentração nominal das amostras. Nota-se que tanto nas amostras tratadas como nas não tratadas, a intensidade relativa do pico de menor frequência cai linearmente com o aumento da quantidade de nanotubos de paredes simples (SWNT). Observa-se também que o tratamento com ácido sulfúrico causa uma mudança nesse comportamento, aumentando relativamente a intensidade da banda de menor frequência dos nanotubos de paredes duplas, o que resulta em um comportamento linear com inclinação maior. No caso de outras energias de excitação o comportamento linear foi sempre observado, embora a intensidade relativa dos dois picos em nanotubos de paredes duplas seja fortemente dependente da energia do laser. Além disso, observou-se também que a dopagem com ácido sulfúrico teve efeitos opostos em linhas de laser diferentes, indicando que os diferentes nanotubos em ressonância se comportam de forma diferente com a dopagem. Na Figura 41(c) mostramos a intensidade relativa entre os picos de menor e maior frequência dos nanotubos de paredes duplas em função da energia de excitação. É interessante perceber que o pico de menor frequência é mais intenso para os nanotubos em ressonância com as energias de excitação próximas à 2,1 eV. Nos nanotubos de paredes duplas estudados, os espectros Raman para essas linhas de laser são caracterizados pela forte contribuição de nanotubos metálicos. Assim, esse resultado indica que a intensidade relativa entre os picos de maior e menor frequência da banda G' é também afetado pela natureza metálica dos nanotubos. Como a banda G' se origina de um processo de dupla ressonância, é esperado que sua intensidade seja afetada pelo magnitude do acoplamento elétron-fônon, que é mais forte em nanotubos metálicos. [20] No entanto, o processo envol-

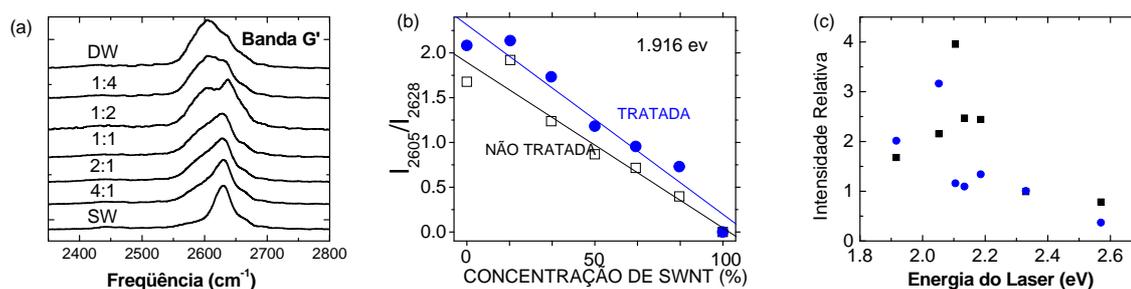


Figura 41: (a) Espectro Raman na região da banda G' para amostras não tratadas de misturas de nanotubos de paredes simples (SW) e Duplas (DW) em diversas concentrações (SW:DW) obtidas usando uma excitação de 1,916 eV. (b) Razão entre o pico de menor frequência (I_{2605}) e o de maior frequência (I_{2628}) em função da concentração de nanotubos de paredes simples (SWNT) na amostra. (c) Dependência da razão entre os picos de menor e maior frequência que compõem a banda G' dos nanotubos de paredes duplas com a energia do laser de excitação para amostras não-dopadas (quadrados pretos) e dopadas (círculos azuis).

vido na dependência da banda G' com a característica metálica dos nanotubos de carbono ainda não foi completamente elucidado. Para isso, mais estudos serão necessários.

5.4 Conclusões

Nesse capítulo, foram discutidos os experimentos Raman em nanotubos de carbono de paredes simples e duplas e o efeito da transferência de carga nas propriedades vibracionais e eletrônicas desses nanotubos.

Foi mostrado através do espectro de FTIR que o tratamento com ácido nítrico funcionaliza os nanotubos de carbono com grupos ácidos COOH. Essa funcionalização é caracterizada por uma transferência de carga do nanotubo para o grupo -COOH. Cálculos *ab initio* da interação entre um nanotubo semicondutor (8,0) e uma molécula de COOH obtiveram o mesmo comportamento. O espectro Raman dos nanotubos tratados com ácido nítrico também apresentou características típicas da transferência de cargas do tubo para o grupo químico intercalante.

Experimentos com espalhamento Raman em misturas de nanotubos de paredes simples e duplas mostraram foram realizados com diferentes linhas de laser. Foi mostrado que o efeito do tratamento com ácido sulfúrico varia fortemente de nanotubo para nanotubo. Foi observado também que a parede externa dos nanotubos de carbono de paredes duplas é mais afetada pela presença do ácido sulfúrico de modo que a parede interna fica protegida por ela do ambiente externo.

Conclusão

Nesse trabalho, as técnicas de Espectroscopia Raman e Microscopia eletrônica foram utilizadas para melhor compreender as propriedades das espumas gráficas e dos nanotubos de carbono. Além disso, a teoria de grupos, que é uma poderosa ferramenta na compreensão das propriedades gerais dos materiais cristalinos, foi aplicada com sucesso aos nanotubos de carbono e com isso foi possível obter importantes informações sobre a estrutura eletrônica e excitônica dos mesmos. Nesse sentido, foram revistas as regras de seleção para a absorção e emissão de luz. Dos principais resultados obtidos nesse trabalho se destacam:

- Capítulo 2 - Foi mostrado que as espumas gráficas podem ser descritas como uma composição de duas fases: uma com estrutura tri-dimensional como a do grafite pirolizado altamente orientado e outra que possui uma estrutura turbostrática que se comporta como o grafite bi-dimensional (grafeno). Foi mostrado também que a técnica de espectroscopia Raman pode ser utilizada para o estudo da concentração relativa dessas duas fases na amostra através da análise da banda G' das espumas gráficas. Uma forma simples de realizar esse estudo foi desenvolvido à partir da análise da *skewness* da banda G' . Além disso, foi realizado um estudo da distribuição de defeitos estruturais nas espumas de carbono, que mostrou que, como esperado, tanto a densidade de grafite 2D quanto a concentração de defeitos estruturais são maiores na região das junções. No entanto, observou-se também que há uma correlação direta entre a forte intensidade da banda D e a presença de grafite 2D, o que indica que o processo de formação do grafite 2D e dos defeitos estruturais estão interligados.
- Capítulo 3 - Foi mostrado que o formalismo dos grupos fatores do vetor de onda k pode ser utilizado para obter as representações irredutíveis do grupo dos vetores de onda k dos nanotubos de carbono. Os números quânticos utilizados para rotular essas representações irredutíveis pôde ser associado aos momentos linear e quasi-angular da estrutura helicoidal dos nanotubos. As propriedades eletrônicas e excitônicas dos nanotubos de carbono foram obtidos sob o ponto de vista da teoria

de grupos desenvolvida para os nanotubos de carbono. Com isso, foi possível analisar as regras de seleção para as transições óticas pela absorção ou emissão de 1 e 2 fótons. Conclui-se então que, qualquer que seja a paridade da função envelope, existe sempre um estado excitônico permitido para transições de 1 fóton e um estado excitônico com transição de 2 fótons. Assim, a observação experimental de estados ativos para transições 1 fóton somente em funções envelope pares e 2-fótons somente em funções envelope ímpares deve ser explicada em termos de forças de oscilador[48] e não em termos de regras de simetria[47].

- Capítulo 4 - Foi mostrado que a técnica de microdifração de elétrons é capaz de fornecer as informações estruturais dos nanotubos de paredes simples com diâmetros maiores que 2 nm, permitindo assim a sua identificação em termos dos índices (n, m) . Para isso, os nanotubos crescidos pelo método de CVD diretamente na grade de TEM com a ajuda de um suporte de alumina, foram analisados com microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e seu padrão de difração foi obtido utilizando a técnica da microdifração. Foi mostrado que essa técnica é mais eficiente no caso de pares paralelos de nanotubos.
- Capítulo 5 - Foram discutidos os experimentos Raman em nanotubos de carbono de paredes simples e duplas e o efeito da transferência de carga nas propriedades vibracionais e eletrônicas desses nanotubos em função da intercalação de espécies químicas. Foi mostrado através de técnicas de FTIR que o tratamento com ácido nítrico funcionaliza os nanotubos de carbono com grupos ácidos COOH. Essa funcionalização é caracterizada por uma transferência de carga do nanotubo para o grupo -COOH. Cálculos *ab initio* da interação entre um nanotubo semicondutor (8,0) e uma molécula de COOH mostraram o mesmo comportamento. O espectro Raman dos nanotubos tratados com ácido nítrico também apresentou características típicas da transferência de cargas do tubo para o grupo funcional.

Experimentos com espalhamento Raman em misturas de nanotubos de paredes simples e duplas foram realizados com diferentes linhas de laser. Foi mostrado que o efeito do tratamento com ácido sulfúrico varia fortemente de nanotubo para nanotubo. Foi observado também que a parede externa dos nanotubos de carbono de paredes duplas é mais afetada pela presença do ácido sulfúrico de modo que a parede interna fica protegida por ela do ambiente externo.

Referências

- [1] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Theory and ab initio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 247402, 2005.
- [2] ZHANG, Y.; TAN, Y.-W.; STORMER, H. L.; KIM, P. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature*, v. 438, p. 201, 2005.
- [3] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v. 34, p. 56, 1991.
- [4] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998.
- [5] de HEER, W. A.; CHÂTELAIN, A.; UGARTE, D. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, v. 270, p. 1179, 1995.
- [6] SAITO, Y.; HAMAGUCHI, K.; MIZUSHIMA, R.; UEMURA, S.; NAGASAKO, T.; YOTANI, J.; SHIMOJO, T. *Appl. Surf. Sci.*, v. 146, p. 305, 1999.
- [7] MAUGER, M.; BINH, V. T.; LAVESQUE, A.; GUILLOT, D. Freestanding vertically aligned arrays of individual carbon nanotubes on metallic substrates for field emission cathodes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 85, p. 305, 2004.
- [8] TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, v. 381, p. 678, 1996.
- [9] WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBER, C. M. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, v. 277, p. 1971, 1997.
- [10] IIJIMA, S.; BRABEC, C.; MAITI, A.; BERNHOLC, J. Structural flexibility of carbon nanotubes. *J. of Chem. Phys.*, v. 104, p. 2089, 1996.
- [11] BOCKRATH, M.; COBDEN, D. H.; LU, J.; RINZLER, A. G.; SMALLEY, R. E.; BALENTS, L.; MCEUEN, P. L. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes. *Nature*, v. 397, p. 598, 1999.
- [12] POSTMA, H. W. C.; JONGE, M. de; YAO, Z.; DEKKER, C. Carbon nanotube intramolecular junctions. *Phys. Rev. Lett.*, v. 62, p. 10653, 2000.
- [13] KLETT, J.; HARDY, R.; ROMINE, E.; WALLS, C.; BURCHELL, T. High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties. *Carbon*, v. 38, p. 953, 2000.
- [14] SIHN, S.; ROY, A. K. Modeling and prediction of bulk properties of open-cell carbon foam. *J. Mech. Phys. Solids*, v. 52, p. 167, 2004.

- [15] MUKHOPADHYAY, S. M.; MAHADEV, N.; JOSHI, P.; ROY, A. K.; KEARNS, K. M.; ANDERSON, D. P. Structural investigation of graphitic foam. *J. Appl. Phys.*, v. 91, n. 5, p. 3415, 2002.
- [16] KLETT, J. W.; MCMILLAN, A. D.; GALLEGO, N. C.; WALLS, C. A. The role of structure on the thermal properties of graphitic foams. *J. Mat. Sci.*, v. 39, p. 3659, 2004.
- [17] SOUZA FILHO, A. G.; JORIO, A.; HAFNER, J. H.; LIEBER, C. M.; SAITO, R.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Electronic transition energy E_{ii} for an isolated (n, m) single-wall carbon nanotube obtained by anti-Stokes/Stokes resonant Raman intensity ratio. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 241404R, 2001.
- [18] MAULTZSCH, J.; REICH, S.; REQUARDT, C. T. and H.; ORDEJÓN, P. Phonon dispersion in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, p. 075501, 2004.
- [19] KOHN, P. Image of the fermi surface in the vibration spectra of a metal. *Phys. Rev. Lett.*, v. 2, p. 393, 1959.
- [20] PISCANEC, S.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Kohn anomalies and electron-phonon interaction in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 185503, 2005.
- [21] SAMSONIDZE, G. G.; BARROS, E. B.; SAITO, R.; JIANG, J.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Phonon-induced metal-semiconductor transitions in two-dimensional graphite and single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 2006. Submitted 2/6/06 LP10171; with 2nd referee.
- [22] SAMSONIDZE, G. G.; GRÜNEIS, A.; SAITO, R.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A. G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Interband optical transitions in left- and right-handed single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 69, p. 205402–(1–11), 2004.
- [23] POPOV, V. N. Curvature effects on the structural, electronic and optical properties of isolated single-walled carbon nanotubes within a symmetry-adapted non-orthogonal tight-binding model. *New J. of Phys.*, v. 6, p. 17, 2004.
- [24] SAMSONIDZE, G. G.; SAITO, R.; KOBAYASHI, N.; GRÜNEIS, A.; JIANG, J.; JORIO, A.; CHOU, S. G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters. *Appl. Phys. Lett.*, v. 85, p. 5703–5705, 2004.
- [25] WHITE, C. T.; ROBERTSON, D. H.; MINTMIRE, J. W. Helical and rotational symmetries of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev. B*, v. 47, p. 5485, 1993.
- [26] DRESSELHAUS, M. S.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, G. *Applications of Group Theory to the Physics of Condensed Matter*. New York: Springer, 2006.
- [27] BARROS, E. B.; JORIO, A.; SAMSONIDZE, G. G.; CAPAZ, R. B.; FILHO, A. G.; FILHO, J. M.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Review on the symmetry related properties of carbon nanotubes. *Physics Reports*, v. 431, p. 261, 2006.

- [28] SAMSONIDZE, G. G.; SAITO, R.; JORIO, A.; PIMENTA, M. A.; SOUZA FILHO, A. G.; Grüneis, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. The concept of cutting lines in carbon nanotube science. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 3, p. 431–458, 2003.
- [29] SAITO, R.; SATO, K.; OYAMA, Y.; JIANG, J.; SAMSONIDZE, G. G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Cutting lines near the fermi energy of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 153413, 2005.
- [30] TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.*, v. 53, p. 1126, 1970.
- [31] MATTHEWS, M. J.; PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; ENDO, M. Origin of dispersive effects of the raman d-band in disordered carbon materials. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. R6585, 1999.
- [32] TAN, P.; DENG, Y.; ZHAO, Q. Temperature-dependent raman spectra and anomalous phenomenon of highly oriented pyrolytic graphite. *Phys. Rev. B*, v. 58, p. 5435, 1998.
- [33] FERRARI, A. C.; MEYER, J. C.; SCARDACI, V.; CASIRAGHI, C.; LAZZERI, M.; MAURI, F.; PISCANEC, S.; JIANG, D.; NOVOSELOV, K. S.; ROTH, S.; ; GEIM, y. A. K.
- [34] SAITO, R.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A. G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; PIMENTA, M. A. Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, v. 88, p. 027401, 2002.
- [35] TAN, P. H.; HU, C. Y.; DONG, J.; SHEN, W. C.; ZANG, B. F. Polarization properties, high-order raman spectra, and frequency asymmetry between stokes and anti-stokes scattering of raman modes in a graphite whisker. *Phys. Rev. B*, v. 64, p. 214301, 2001.
- [36] BARROS, E. B.; DEMIR, N. S.; SOUZA FILHO, A. G.; Mendes Filho, J.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Raman spectroscopy of graphitic foams. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 165422, 2005.
- [37] CANÇADO, L. G.; PIMENTA, M. A.; SAITO, R.; JORIO, A.; LADEIRA, L. O.; GRÜNEIS, A.; SOUZA FILHO, A. G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Stokes and anti-stokes double resonance raman scattering in two-dimensional graphite. *Phys. Rev. B*, v. 66, p. 035415, 2002.
- [38] CANÇADO, L. G.; PIMENTA, M. A.; NEVES, B. R. A.; MEDEIROS-RIBEIRO, G.; ENOKI, T.; KOBAYASHI, Y.; TAKAI, K.; FUKUI, K.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R.; JORIO, A. Anisotropy of the raman spectra of nanographite ribbons. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 047403, 2004.
- [39] KAWASHIMA, Y.; KATAGIRI, G. Observation of the out-of-plane mode in the raman scattering from the graphite edge plane. *Phys. Rev. B*, v. 59, p. 62, 1999.

- [40] CANÇADO, L. G.; TAKAI, K.; ENOKI, T.; ENDO, M.; KIM, Y. A.; MIZUSAKI, H.; JORIO, A.; COELHO, L. N.; Magalhães-Paniago, R.; PIMENTA, M. A. General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, v. 88, p. 163106, 2006.
- [41] CORNWELL, J. F. *Group theory and electronic energy bands in solids*. New York: Wiley, 1969. (Series of monographs on selected topics in solid state physics).
- [42] ALON, O. E. Number of raman- and infrared-active vibrations in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 63, p. 201403(R), 2001.
- [43] ALON, O. E. From spatial symmetry to vibrational spectroscopy of single-walled nanotubes. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 15, p. 2489, 2003.
- [44] ANDO, T. Excitons in carbon nanotubes. *J. Phys. Soc. Jpn*, v. 66, p. 1066, 1997.
- [45] PEREBEINOS, V.; TERSOFF, J.; AVOURIS, P. Effect of exciton-phonon coupling in the calculated optical absorption of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 94, p. 027402, 2005.
- [46] SPATARU, C. D.; ISMAIL-BEIGI, S.; BENEDICT, L. X.; LOUIE, S. G. Excitonic effects and optical spectra of swcnts. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, p. 077402, 2004.
- [47] WANG, F.; DUKOVIC, G.; BRUS, L. E.; HEINZ, T. F. Excitons in carbon nanotubes. *Science*, v. 308, p. 838, 2005.
- [48] MAULTZSCH, J.; POMRAENKE, R.; REICH, S.; CHANG, E.; PREZZI, D.; RUINI, A.; MOLINARI, E.; STRANO, M. S.; THOMSEN, C.; LIENAU, C. Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 241402(R), 2005.
- [49] DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Spin orbit interaction in graphite. *Phys. Rev.*, A140, p. 401, 1965.
- [50] ROHLFING, M.; LOUIE, S. G. Electron-hole excitation and optical spectra from first principles. *Phys. Rev. B*, v. 62, p. 4927, 2000.
- [51] KNOX, R. S. *Theory of Excitons*. New York: Academic Press, 1963. (Solid State Physics, Suppl. 5).
- [52] LOUDON, R. one-dimensional hydrogen atom. *Am. J. Phys.*, v. 27, p. 649, 1959.
- [53] MEYER, J. C.; PAILLET, M.; DUESBERG, G. S.; ROTH, S. Electron diffraction analysis of individual single-walled carbon nanotubes. *Ultramicroscopy*, v. 106, p. 176, 2006.
- [54] MEYER, J. C.; PAILLET, M.; MICHEL, T.; MORÉAC, A.; NEUMANN, A.; DUESBERG, G. S.; ROTH, S.; SAUVAJOL, J.-L. Raman modes of index-identified free-standing single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 95, p. 216401, 2005.
- [55] LIU, Z.; QIN, L.-C. A direct method to determine the chiral indices of carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, v. 408, p. 75, 2005.

- [56] KIM, Y. A.; MURAMATSU, H.; KOJIMA, M.; HAYASHI, T.; ENDO, M.; DRESSELHAUS, M. T. M. S. The possible way to evaluate the purity of double-walled carbon nanotubes over single wall carbon nanotubes by chemical doping. *Chem. Phys. Lett.*, v. 420, p. 377–381, 2006.
- [57] SOUZA FILHO, A. G.; ENDO, M.; MURAMATSU, H.; HAYASHI, T.; KIM, Y. A.; BARROS, E. B.; AKUZAWA, N.; SAMSONIDZE, G. G.; SAITO, R.; DRESSELHAUS, M. S. Resonant Raman scattering in Br₂-adsorbed double wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 73, p. 2335413, 2006.
- [58] ENDO, M.; MURAMATSU, H.; HAYASHI, T.; KIM, Y. A.; TERRONES, M.; DRESSELHAUS, M. S. Buckypaper from coaxial nanotubes. *Nature*, v. 433, p. 476, 2005.
- [59] SOUZA FILHO, A. G.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; SAITO, R.; SWAN, A. K.; ÜNLÜ, M. S.; GOLDBERG, B. B.; HAFNER, J. H.; LIEBER, C. M.; PIMENTA, M. A. Effect of quantized electronic states on the dispersive Raman features in individual single wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 65, p. 035404, 2002.
- [60] ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Self-consistent prder-n density functional calculations for very large systems. *Phys. Rev. B*, v. 53, p. 10441, 1996.
- [61] SANCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E.; SOLER, J. M. Density-functional method for very large systems with lcao basis sets. *Int. J. Quant. Chem.*, v. 65, p. 453, 1997.
- [62] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, E. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, p. 3865, 1996.
- [63] TROULIER, Y.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, v. 243, p. 1993, 1991.
- [64] SANKEY, O. F.; NIKLEWSKI, D. J. Ab initio multicentertight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev. B*, v. 40, p. 3979, 1989.
- [65] ARTACHO, E.; SANCHEZ-PORTAL, D.; ORDEJÓN, P.; GARCIA, A.; SOLER, J. M. Linear-scaling ab-initio calculations for large and complex systems. *Phys. Stat. Sol. B*, v. 215, p. 809, 1999.
- [66] FAGAN, S. B.; da Silva, A. J. R.; MOTA, R.; BAIERLE, R. J.; FAZZIO, A. Functionalization of carbon nanotubes through the chemical binding of atoms and molecules. *Phys. Rev. B*, v. 67, n. 03, p. 033405, 2003.
- [67] MARTÍNEZ, M. T.; CALLEJA, M. A.; BENITO, A. M. .; COCHET, M.; SEEGER, T.; et al., A. A. Modifications of single-wall carbon nanotubes upon oxidatice purification treatments. *Carbon*, v. 41, p. 2247, 2003.
- [68] RARAVIKAR, N. R.; KEBLINSKI, P.; RAO, A. M.; DRESSELHAUS, M. S.; SCHAEDLER, L. S.; AJAYAN, P. M. Temperature dependence of radial breathing mode Raman frequency of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 66, p. 235424(1–9), 2003.

- [69] LI, H. D.; YUE, K. T.; LIAN, Z. L.; ZHAN, Y.; ZHOU, L. X.; ZHANG, S. L.; GU, Z. J. S. and Z. N.; LIU, B. B.; YANG, R. S.; YANG, H. B.; ZOU, G. T.; ZHANG, Y.; IJIMA, S. Temperature dependence of the raman spectra of single-wall carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 76, p. 2053, 2000.
- [70] FANTINI, C.; JORIO, A.; SOUZA, M.; STRANO, M. S.; DRESSELHAUS, M. S.; PIMENTA, M. A. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy: Environment and temperature effects. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 147406, 2004.
- [71] DRESSELHAUS, M. S.; EKLUND, P. C. Phonons in carbon nanotubes. *Advances in Physics*, v. 49, p. 705–814, 2000.
- [72] SUMANASEKERA, G. U.; ALLEN, J. L.; FANG, S. L.; LOPER, A. L.; RAO, A. M.; EKLUND, P. C. Electrochemical studies in single wall carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 4292, 1999.
- [73] CHEN, P.; WU, X.; LIN, J.; TAN, K. *Science*, v. 285, p. 91, 1999.
- [74] HIRSCH, A. Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, v. 41, p. 1853–1859, 2002.
- [75] ZHAO, H. B.; MAZUMDAR, S. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 157402, 2004.
- [76] JORIO, A.; FANTINI, C.; PIMENTA, M. A.; CAPAZ, R. B.; SAMSONIDZE, G. G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; JIANG, J.; KOBAYASHI, N.; Grüneis, A.; SAITO, R. Resonance Raman spectroscopy (n, m) dependent effects in small diameter single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 075401, 2005.
- [77] JIANG, J.; SAITO, R.; SAMSONIDZE, G. G.; CHOU, S. G.; JORIO, A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Electron-phonon matrix elements in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 72, p. 235408, 2005.
- [78] PARTOEN, B.; PETERS, F. M. From graphene to graphite: Electronic structure around the k point. *Phys. Rev. B*, p. 075404, 2006.

Anexo

Publicações Relacionas à Tese

2005

[1] **E. B. Barros**, N. S. Demir, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Raman Spectroscopy of Grafitic Foams, *Physical Review B* **71**, 164422 (2005).

[2] **E. B. Barros**, A. G. Souza Filho, V. Lemos, J. Mendes Filho, S. B. Fagan, M. H. Herbst, J. M. Rosolen, C. A. Luengo, J. G. Huber, Charge transfer effects in acid treated single-wall carbon nanotube, *Carbon* **743**, 2495-2500 (2005).

2006

[3] **E. B. Barros**, R. B. Capaz, A. Jorio, Ge. G. Samsonidze, A. G. Souza Filho, S. Ismail-Beigi, C. D. Spataru, S. G. Louie, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Selection Rules for one- and two-photon absorption by excitons in carbon nanotubes, *Physical Review B* **73**, 241406R (2006).

[4] **E. B. Barros**, A. Jorio, Ge. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes, *Physics Reports* **431**, 261 (2006).

Artigos Submetidos

[5] **E. B. Barros**, H. B. Son, Ge. G. Samsonidze, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Double Ressonance Raman Spectroscopy Study of Graphitic Foams.

Publicações Relacionadas à Tese onde participei como colaborador

2004

[6] S. G. Chou, H. B. Ribeiro, **E. B. Barros**, A. P. Santos, D. Nezich, Ge. G. Samsonidze, C. Fantini, M. A. Pimenta, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, Optical Characterization of DNA-wrapped carbon nanotube hybrids, *Chemical Physics Letters* **397**, pp.296-301 (2004).

[7] H. B. Son, Y. Hori, S. G. Chou, D. Nezich, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, **E. B. Barros**, Environment effects on the Raman spectra of individual single-wall carbon nanotubes: suspended and grown on polycrystalline silicon, *Applied Physics Letters* **85**, pp.4744-4746 (2004).

2005

[8] S. G. Chou, M. F. DeCamp, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, **E. B. Barros**, F. Plentz, A. Jorio, R. Saito, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, A. Tokmakoff, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Phonon-assisted exciton relaxation dynamics for a (6,5)-enriched DNA-wrapped single-walled carbon nanotube sample, *Physical Review B* **72**, 195415 (2005).

2006

[9] F. Villalpando-Paez, A. Zamudio, A. L. Elias, H. B. Son, **E. B. Barros**, S. G. Chou, Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. Kong, H. Terrones, G. Dresselhaus, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Synthesis and characterization of long strands of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* **424**, 345-352 (2006).

[10] A. G. Souza Filho, M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, **E. B. Barros**, N. Akuzana, Ge. G. Samsonidze, R. Saito, M. S. Dresselhaus, Resonance Raman scattering studies in Br₂-adsorbed double-wall carbon nanotubes, *Physical Review B* **73**, 235413 (2006).

Artigos Submetidos

[11] Ge. G. Samsonidze, **E. B. Barros**, R. Saito, J. Jiang, G. Dresselhaus, M. S. Dresse-

lhaus, Phonon-induced metal-semiconductor transitions in two-dimensional graphite and single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B*.

Premiação em Congresso Internacional

Purple Ribbon Award for Outstanding Contribution to Symposium NN. - **E. B. Barros**, N. S. Demir, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Raman Spectroscopy of Grafitic Foams, *2004 MRS Fall Meeting* Boston, MA (2004)

Apêndice

Teoria Clássica do Espalhamento Raman

O processo de espalhamento Raman será discutido aqui no contexto da teoria macroscópica de espalhamento inelástico de luz por fônons em sólidos. Neste contexto o meio é infinito com susceptibilidade elétrica χ . O meio será considerado isotrópico, permitindo representar o tensor susceptibilidade elétrica, pelo escalar correspondente χ . É necessário salientar que o modelo macroscópico tem validade restrita a estados do sistema fora de ressonância, em ausência de impurezas e de desordens e desprezando efeitos induzidos por fônons, tais como ondas de polarização. Além disso, a descrição abrangerá apenas o espalhamento por um único fônon. Das leis de conservação de energia e do vetor de onda \vec{q} neste tipo de espalhamento, conclui-se que q deve ser muito menor que $2k$ (k sendo vetor de onda da luz do fóton). Considerando o fóton de luz visível e o meio com índice de refração 3, a ordem de grandeza do vetor de onda é $q \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$. Isto significa um fator 10^{-2} das dimensões da zona de Brillouin em um semicondutor. Então, o fônon é dito de centro de zona, ou $q \sim 0$.

O espalhamento inelástico da luz se dá através da interação entre a onda eletromagnética que constitui a luz incidente e a estrutura cristalina ou molecular. Nessa interação um fônon pode ser criado (ou aniquilado) de modo que a luz espalhada terá subtraído de (ou acrescentado a) sua energia o valor da energia do fônon da rede. Com isso, ao se obter a curva de intensidade de espalhamento em função da frequência da luz espalhada será possível observar que, além do pico correspondente ao espalhamento elástico que se posiciona no valor de frequência ω_0 da luz incidente, haverão outros picos posicionados em diferentes frequências,

$$\omega = \omega_0 \pm \omega_n, \quad (5.1)$$

onde ω_n corresponde às frequências dos modos normais de vibração da rede, ou melhor, às frequências dos fônons da rede. O espalhamento inelástico em que um fônon é criado recebe o nome de espalhamento Raman Stokes, enquanto que quando um fônon da rede é aniquilado a denominação espalhamento Raman anti-Stokes é utilizada.

Suponhamos que luz monocromática, de frequência angular ω_0 , incida sobre um dado sistema, por exemplo, um nanotubo de carbono. É possível que, sob a influência do campo elétrico da luz incidente, um momento de dipolo seja induzido na estrutura devido ao deslocamento relativo dos elétrons. Esse momento de dipolo pode ser descrito por:

$$\vec{p} = \bar{\alpha} \vec{E} \quad (5.2)$$

onde \vec{E} é o campo elétrico da radiação incidente e $\bar{\alpha}$ é o tensor polarizabilidade da estrutura. No entanto:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \quad (5.3)$$

Logo:

$$\vec{p} = \vec{p}_0 \cos \omega_0 t. \quad (5.4)$$

Os movimentos de vibração do sistema podem ser descritos por modos normais, com frequências bem definidas. Supõe-se que a polarizabilidade seja dependente dessas vibrações de tal forma que $\bar{\alpha}$ pode ser expressa como:

$$\bar{\alpha} = \bar{\alpha}_0 + \sum_n \bar{\alpha}_n \cos \omega_n t, \quad (5.5)$$

onde $\bar{\alpha}$ é a polarizabilidade estática e os ω_n são as frequências dos modos normais de vibração do sistema. Deste modo, podemos então escrever o momento de dipolo como:

$$\vec{p} = \bar{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \vec{E}_0 \sum_n \bar{\alpha}_n \cos \omega_0 t \cos \omega_n t.$$

Usando relações básicas da trigonometria, teremos:

$$\vec{p} = \bar{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \sum_n \bar{\alpha}_n [\cos(\omega_0 + \omega_n)t + \cos(\omega_0 - \omega_n)t] \quad (5.6)$$

A equação 5.6 mostra que o momento de dipolo \vec{p} , induzido pelo campo elétrico incidente, oscila com diferentes frequências. O primeiro termo da direita tem a mesma frequência da luz incidente. Isto significa que o sistema espalha luz de frequência igual a da luz excitante, caracterizando o espalhamento elástico da luz, conhecido por espalhamento Rayleigh. Segundo o termo da direita, nota-se que o sistema pode espalhar luz de frequências $(\omega_0 + \omega_n)$ e $(\omega_0 - \omega_n)$ para cada valor das frequências ω_n dos modos normais, desde que os coeficientes α_n sejam diferentes de zero. Essa re-emissão é chamada de espalhamento Raman. As linhas de frequências $(\omega_0 - \omega_n)$ são as chamadas linhas Stokes e as linhas de frequências $(\omega_0 + \omega_n)$ são chamadas de linhas Anti-Stokes.

No modelo adiabático, a polarizabilidade α é um tensor, de modo que os espalhamentos Rayleigh e Raman variam com a posição angular. As componentes do tensor são escritas como:

$$\begin{aligned} p_x &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ p_y &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ p_z &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{aligned} \quad (5.7)$$

ou na forma de matricial:

$$\begin{bmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}. \quad (5.8)$$

Em geral, o tensor polarizabilidade é simétrico, valendo, para as componentes, a seguinte igualdade:

$$\alpha_{xy} = \alpha_{yx} \quad \alpha_{xz} = \alpha_{zx} \quad \alpha_{yz} = \alpha_{zy}. \quad (5.9)$$

Para que haja o espalhamento Raman, é necessário que as componentes α_{ij} (pelo menos uma delas) variem com os movimentos normais de vibração do sistema. Isto pode ser escrito matematicamente, expandindo componentes da polarizabilidade em série de Taylor.

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots, \quad (5.10)$$

onde os Q_K são as coordenadas normais do sistema. Essas coordenadas variam com as freqüências normais ω_K de acordo com a relação:

$$Q_K = Q_k^0 \cos \omega_K t. \quad (5.11)$$

Para a luz incidente de freqüência ω_0 , $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t$, temos:

$$\vec{p} = \bar{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 + \omega_i)t + \cos(\omega_0 - \omega_i)t], \quad (5.12)$$

em primeira aproximação. Sendo $\bar{\alpha}_0$ e $\left(\frac{\partial \bar{\alpha}}{\partial Q_i} \right)_0$ o tensor polarizabilidade e sua derivada, na posição de equilíbrio.

Teoria Quântica do Espalhamento Raman

O efeito Raman também pode ser descrito através de um modelo quântico de espalhamento. Essa descrição é principalmente importante quando existe um forte acoplamento entre o fóton incidente e a estrutura eletrônica do material estudado. Nesse caso a intensidade do espalhamento passa a ser regida não somente pela polarizabilidade do material, mas também pela condição de ressonância. Discutiremos aqui brevemente as situações mais comuns no espalhamento Raman e materiais grafíticos: Espalhamento Raman não ressonante, Ressonante e duplamente ressonante.

No espalhamento Raman não-ressonante o fóton incidente no material é absorvido por um elétron da camada de valência que é levado a um estado virtual com energia igual à sua energia inicial mais a energia do fóton. Esse elétron em estado virtual pode então ser espalhado criando (stokes) ou aniquilando (anti-stokes) um fônon da rede cristalina. Como a energia do fônon é geralmente muito menor que a do fóton, a mudança, em módulo, do momento do fóton devido à interação com o material deve ser muito pequena. Assim, devido à conservação do momento, o vetor de onda dos fônons espalhados deve ser muito próxima à zero, de modo que o elétron excitado no estado virtual possa recombinar com o buraco na camada de valência e os fônons pertencem ao centro da zona de Brillouin.

Se a energia do fóton incidente ou do fóton espalhado coincidir com a energia associada a uma possível transição eletrônica, de modo que um dos estados visitados pelo elétron durante o processo de espalhamento seja um estado eletrônico real do sistema, a seção de espalhamento para esse processo será fortemente aumentada. Esse processo é denominado espalhamento Raman ressonante. Nesse caso, a transferência de momento para o elétron pelo fóton é, também, muito pequena. Assim, somente os fônons com momento próximo a zero serão eficientemente criados ou absorvidos.

O processo de dupla ressonância ocorre quando dois dos estados envolvidos no processo de espalhamento Raman são reais. Essa situação eleva fortemente a intensidade do espalhamento Raman. Para que isso ocorra, a diferença de energia entre os estados eletrônicos da camada de condução seja próxima à energia dos fônons criados ou absorvidos. No entanto, essa situação abre a possibilidade de que essa condição somente seja satisfeita para fônons com um vetor de onda diferente de zero. Nesse caso, apesar de o processo ser ressonante, a lei de conservação do momento impede a efetivação do espalhamento. Para que esse processo ocorra é necessário que haja uma quebra na simetria de translação do material de modo que a lei de conservação do momento não seja mais

válida. Essa quebra de simetria de translação pode ocorrer de duas maneiras diferentes, uma é através da presença de defeitos na rede cristalina e a outra é através da presença de um outro fônon da rede. No caso da presença de outro fônon, é necessário que esse fônon interaja fortemente com os estados eletrônicos envolvidos no processo, de modo a torná-lo eficiente. No caso dos materiais grafiticos, a possibilidade de uma contribuição de fônons com vetor de onda $q \neq 0$ para o espectro Raman, associada à dispersão linear das bandas de energia eletrônica próximo ao nível de Fermi, permite usar os experimentos de espalhamento Raman para medir a relação de dispersão de fônons.

Livros Grátis

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

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

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

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

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