

**Ingrid Hammes**

***Bundles de Nanotubos de Carbono:  
Teoria e Experimento***

Niterói - Brasil, RJ

17 de maio de 2011

**Ingrid Hammes**

***Bundles de Nanotubos de Carbono:  
Teoria e Experimento***

Dissertação apresentada como requisito parcial  
para obtenção do grau de Mestre em Física pela  
Universidade Federal Fluminense.

Orientador:

**Andréa Latgé**

Co-orientador:

**Dante Ferreira Franceschini**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

Niterói - Brasil, RJ

17 de maio de 2011

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Andréa Latgé  
Orientador

---

Prof. Dr. Pedro Venezuela  
Universidade Federal Fluminense

---

Prof. Dr. Ana Luiza C. Pereira  
Universidade Estadual de Campinas

# *Agradecimentos*

Inicialmente, gostaria de agradecer aos meus pais, Vera e Luciano, que nunca mediram esforços para me proporcionar a melhor educação possível e sempre me apoiaram em todas as minhas escolhas.

Agradeço também à minha orientadora, Andréa Latgé, e ao meu co-orientador, Dante Franceschini, pelas discussões preciosas e pela paciência infinita que tiveram comigo.

Aos meus tios, Batis e Átila, que me acolhem na sua casa como uma filha e me incentivam muito a acreditar no meu potencial.

Agradeço ainda aos meus irmãos, Hingo e Karin, pelo incentivo, amor e apoio desde sempre.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos, de Petrópolis e de Niterói, por sempre estarem dispostos a ouvir meus desabafos, por me emprestarem seus ombros e pelas inúmeras ajudas de maneira indireta nesta dissertação.

À Capes, pelo suporte financeiro.

# *Resumo*

Neste trabalho estudamos algumas propriedades físicas de nanotubos de carbono e mais especificamente de aglomerados de nanotubos, conhecidos como bundles. Nosso interesse é investigar procedimentos de síntese de tubos usando a técnica de laser pulsado, utilizando o equipamento disponível no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da UFF. Várias amostras de bundles de nanotubos foram sintetizadas e propomos alguns mecanismos para dispersão das mesmas. As amostras foram caracterizadas usando espectroscopia Raman e o grau de pureza das amostras foi estudado analisando as larguras e as posições das bandas G, e D e as posições do modo de vibração radial.

Do ponto de vista teórico, realizamos uma análise sistemática da estrutura eletrônica de nanotubos de carbono de parede única e bundles de nanotubos, iniciando o estudo pela folha de grafeno, que é descrita por uma rede hexagonal de carbono contendo dois átomos por célula primitiva. O grafeno pode ser considerado como a matéria-prima de vários outros materiais de carbono. De fato, podemos descrever o nanotubo de carbono como sendo o grafeno enrolado em forma cilíndrica. Utilizando a aproximação de ligações fortes para descrever o grafeno, consideramos o efeito da vizinhança atômica na densidade de estados eletrônicos; resultados com interações entre segundos e terceiros vizinhos foram comparados com os cálculos tradicionais, restritos à superposição entre átomos primeiros vizinhos. Nanotubos de carbono zigzag e armchair foram descritos utilizando-se o formalismo da função de Green e técnicas de renormalização no espaço real, que têm sido aplicadas com sucesso na descrição dos sistemas de carbono. Posteriormente propomos alguns modelos para descrever os bundles de nanotubos com base neste quadro teórico, parametrizando a interação entre os diferentes tubos. Levando em conta que os bundles de nanotubos sejam bons candidatos em potencial para aplicações em dispositivos nanoeletrônicos, estudamos também os efeitos de campos elétricos aplicados nos bundles e as possibilidades de abertura de gaps eletrônicos em função da intensidade dos campos aplicados.

# *Abstract*

In this work we study physical properties of carbon nanotubes and more specifically of bundles of nanotubes, from both experimental and theoretical points of view. We start by investigating synthesis processes of carbon nanotubes adopting techniques based on pulsed laser, using the experimental support of the Thin Films Laboratory of the Instituto de Física da UFF. The samples of nanotube bundles were synthesized and some dispersion mechanisms were proposed to isolate the tubes. The samples (bundles and isolated tubes) were characterized via Raman spectroscopy and the purity of the samples was studied according to the widths and the positions of the D and G bands and the energy positions of the radial vibration mode.

From a theoretical view point, we performed a systematic analysis of the electronic structure of carbon nanotubes and single-walled nanotube bundles, starting the study by the graphene sheet, which is described by a hexagonal lattice of carbon as the raw material of all other carbon materials. Actually, we can describe the carbon nanotube as a graphene rolled into a cylindrical shape. Using the tight binding approach to describe the graphene we consider the effect of the atomic neighborhood on the electronic density of states; results with interactions between second and third neighbors were compared with the traditional calculations, restricted to first-neighbor overlap between atoms. Zigzag and armchair carbon nanotubes were described using the Green function formalism and real-space renormalization techniques, which have been successfully applied in the description of carbon. Later we propose some models to describe the bundles of nanotubes within the same theoretical framework, considering the interaction energy between the different tubes a model parameter. Convinced that bundles of nanotubes are actually good potential candidates for applications in nanoelectronic devices, we also studied the effects of electric fields applied in bundles and the possibilities of opening gaps in the electronic band structures as a function of the intensity of applied fields.

# *Sumário*

## **Lista de Figuras**

|          |   |       |
|----------|---|-------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>   | p. 12 |
| 1.1      | O estado da arte . . . . .  | p. 12 |
| 1.2      | Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono . . . . .             | p. 13 |
| 1.2.1    | Hibridização do Átomo de Carbono . . . . .                              | p. 14 |
| 1.2.2    | Estrutura dos Nanotubos de Carbono de Parede Única . . . . .            | p. 15 |
| <b>2</b> | <b>Síntese e caracterização de nanotubos de carbono</b>                 | p. 17 |
| 2.1      | Processos usuais de síntese de CNTs . . . . .                           | p. 17 |
| 2.1.1    | Descarga de arco . . . . .  | p. 17 |
| 2.1.2    | Deposição química a vapor . . . . .                                     | p. 18 |
| 2.2      | Síntese por laser pulsado . . . . .                                     | p. 19 |
| 2.3      | Espectroscopia Raman . . . . .  | p. 20 |
| 2.3.1    | Espalhamento Raman . . . . .  | p. 20 |
| 2.3.2    | Espectroscopia Raman em CNTs . . . . .                                  | p. 23 |
| 2.3.3    | Análise do espectro Raman de CNTs . . . . .                             | p. 23 |
| 2.4      | Resultados . . . . .  | p. 25 |
| <b>3</b> | <b>Modelagem teórica</b>  | p. 28 |
| 3.1      | Modelo tight binding . . . . .  | p. 28 |
| 3.1.1    | Estrutura eletrônica do grafeno . . . . .                               | p. 28 |
| 3.1.2    | Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono de parede única . . . . . | p. 34 |

|          |   |              |
|----------|---|--------------|
| 3.2      | Método de dizimação . . . . .                           | p. 36        |
| 3.3      | Densidade de estados dos nanotubos de carbono . . . . . | p. 40        |
| <b>4</b> | <b>Bundles de nanotubos de carbono</b>                  | <b>p. 45</b> |
| 4.1      | Modelo simplificado e resultados . . . . .              | p. 47        |
| 4.2      | Modelo de dizimação para bundle de CNTs . . . . .       | p. 50        |
| 4.2.1    | Bundle triangular . . . . .                             | p. 51        |
| 4.2.2    | Bundle hexagonal . . . . .                              | p. 53        |
| 4.3      | Bundles sob ação de campos elétricos . . . . .          | p. 56        |
| <b>5</b> | <b>Conclusões</b>                                       | <b>p. 64</b> |
|          | <b>Anexo A – Análise quântica do espalhamento Raman</b> | <b>p. 66</b> |
|          | <b>Anexo B – Funções de Green</b>                       | <b>p. 70</b> |
|          | <b>Referências Bibliográficas</b>                       | <b>p. 73</b> |

# *Lista de Figuras*

|     |  |       |
|-----|--|-------|
| 1.1 | Nanotubo de carbono formado a partir da folha de grafeno. . . . .  | p. 14 |
| 1.2 | Hibridização do Carbono . . . . .  | p. 14 |
| 1.3 | Esquema da estrutura da rede hexagonal . . . . .   | p. 15 |
| 1.4 | Exemplos de nanotubos (a) armchair, (b) zigzag e (c) um quiral. . . . .  | p. 16 |
| 2.1 | Desenho esquemático do aparato experimental para síntese de CNTs pelo método de descarga de arco. . . . .  | p. 18 |
| 2.2 | Esquema de aparato experimental para síntese de CNTs por CVD. . . . .  | p. 19 |
| 2.3 | Reator usado para a síntese de CNTs pelo método de ablação a laser. . . . .  | p. 20 |
| 2.4 | Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Raman. a)Processo Stokes; b)Processo anti-Stokes. . . . .  | p. 21 |
| 2.5 | Densidade de estados de um nanotubo semicondutor e um fóton incidente fazendo o match com a diferença de energia entre as segundas singularidades de van Hove . . . . .  | p. 22 |
| 2.6 | Espectro Raman típico de um CNT. . . . .   | p. 24 |
| 2.7 | Espectro Raman da amostra de CNTs. A curva verde corresponde ao espectro da amostra sem nenhum tratamento após a síntese e a rosa da amostra dispersada em SDS (concentração 0.5 mg/ml), gotejada sobre um substrato de Si. . . . .            | p. 26 |
| 2.8 | Espectro Raman da mesma amostra de CNTs, onde a curva marrom corresponde ao espectro da amostra sem nenhum tratamento após a síntese e a azul, a amostra dispersada em SDS (concentração 0.3 mg/ml) gotejada sobre um substrato de Si. . . . . | p. 27 |

|      |  |       |
|------|--|-------|
| 3.1  | (a) Rede hexagonal do grafeno. A célula unitária está definida pelos vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ . (b) Rede recíproca com os vetores $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ , em correspondência com os vetores que definem a rede real $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ . A primeira zona de Brillouin está marcada com cinza escuro e a segunda com cinza claro. . . . . | p. 29 |
| 3.2  | Estrutura de rede do grafeno, onde $\delta_i$ , $i=1,2,3$ são os vetores referentes aos três primeiros vizinhos. . . . .   | p. 31 |
| 3.3  | Estrutura de rede do grafeno. Um átomo $A_0$ possui três primeiros vizinhos $B_1$ , seis segundos vizinhos $A_2$ e três terceiros vizinhos $B_3$ . . . . .   | p. 31 |
| 3.4  | Relação de dispersão do grafeno levando em conta diferentes números de vizinhos. . . . .   | p. 33 |
| 3.5  | Densidade de estados do grafeno considerando primeiros vizinhos (curva azul), segundos vizinhos (curva vermelha) e terceiros vizinhos (curva verde). . . . .   | p. 33 |
| 3.6  | Relação de dispersão de um CNT armchair (8,8) isolado, metálico. . . . .   | p. 35 |
| 3.7  | Relação de dispersão de CNTs zigzag (9,0), metálico, e (17,0), semicondutor, ambos isolados. . . . .   | p. 36 |
| 3.8  | Representação de uma cadeia unidimensional infinita. . . . .   | p. 38 |
| 3.9  | Representação do processo de dizimação. . . . .  | p. 38 |
| 3.10 | Representação do processo de dizimação para uma cadeia unidimensional infinita com <i>hoppings</i> alternados. . . . .   | p. 39 |
| 3.11 | Segmento de um SWCNT armchair (4,4) a partir da referência [43]. . . . .   | p. 41 |
| 3.12 | Segmento de um SWCNT zigzag (5,0) a partir da referência [43]. . . . .   | p. 42 |
| 3.13 | Densidade de estados eletrônicos calculada a partir do método de dizimação para CNTs armchair (8,8), (9,0) e (17,0). . . . .   | p. 44 |
| 4.1  | Representação esquemática de um bundle de nanotubos distribuídos de forma hexagonal. Os círculos pretos representam os CNTs individuais. . . . .   | p. 45 |
| 4.2  | Imagens de TEM de CNT- $C_{60}$ . (a) Uma camada bem alinhada de aglomerado. (b) Vista lateral de um $C_{60}$ -pillared CNT. (c) Seção de corte de um <i>bundle</i> hexagonal. (d) Seção de corte de um <i>bundle</i> na configuração tetragonal distorcida [27] . . . . .   | p. 46 |

|      |   |       |
|------|---|-------|
| 4.3  | Desenho esquemático de um bundle de CNTs hexagonal, onde os círculos representam os tubos renormalizados e os retângulos identificam as células de dizimação. . . . .   | p. 47 |
| 4.4  | DOS em função da energia para bundle hexagonal de CNTs do tipo (a) armchair - (3,3), (b) zigzag - (3,0), obtidas a partir do modelo simplificado. . . . .   | p. 49 |
| 4.5  | DOS em função da energia para um bundle composto por 51 CNTs do tipo zigzag - (3,0), obtida a partir do modelo simplificado. . . . .  | p. 49 |
| 4.6  | (a) Densidade de estados eletrônicos para um bundle triangular formado por CNTs zigzag (3,0). A curva rosa corresponde a DOS do bundle com <i>hopping</i> entre tubos $t' = 0.1t$ , e a curva lilás corresponde a $t' = 0.5t$ . (b) Densidade de estados eletrônicos em função da energia de hopping para um bundle triangular formado por CNTs zigzag (3,0) para diferentes energias de Fermi. . . . . | p. 52 |
| 4.7  | Representação esquemática de um agrupamento de CNTs idênticos. . . . .  | p. 53 |
| 4.8  | DOS (em unidades arbitrárias) em função da energia para um bundle hexagonal formado por CNTs do tipo armchair (3,3). . . . .  | p. 54 |
| 4.9  | DOS (em unidades arbitrárias) em função da energia para um bundle hexagonal formado por CNTs do tipo zigzag (a) (3,0) e (b) (6,0) - Em destaque, a DOS na $E_F$ em função da energia de ligação entre os tubos. . . . .   | p. 55 |
| 4.10 | Desenho esquemático de um bundle triangular sob a ação de um campo elétrico externo, transversal às placas. . . . .   | p. 57 |
| 4.11 | Densidade de estados para três tipos de CNTs isolados: (3,0), (6,0) e (11,0). (a) Na ausência de campo elétrico e (b) com $V_{pot} = 0.2t$ . As curvas foram deslocadas no eixo vertical para facilitar a visualização dos resultados. . . . .  | p. 58 |
| 4.12 | DOS para um CNT (11,11) com $V_{pot} = 0, 0.2t$ e $0.5t$ . As curvas foram deslocadas no eixo vertical para facilitar a visualização dos resultados. . . . .  | p. 59 |
| 4.13 | Esquema de bundle de dois CNTs, com campos elétricos aplicados nas direções $x$ e $y$ . . . . .   | p. 59 |
| 4.14 | DOS para um bundle de 2 CNTs (11,0) sob a ação de um campo elétrico externo, variando a energia de ligação entre os tubos. . . . .  | p. 60 |

|      |   |       |
|------|---|-------|
| 4.15 | DOS para um bundle de 2 CNTs (11,0) sob a ação de campos elétricos externos de intensidades diferentes. A curva da direita relaciona a largura do gap com a energia potencial aplicada no bundle. As curvas foram deslocadas no eixo vertical para facilitar a visualização dos resultados. . . . .                     | p. 61 |
| 4.16 | DOS de um bundle triangular formado por CNTs zigzag (6,0) sob a ação de campos elétricos externos em função (a) da energia, e (b) e (c) da energia de hopping, em $E_F = 0$ e $E_F = 0.05t$ , respectivamente. As curvas em (a) foram deslocadas no eixo vertical para facilitar a visualização dos resultados. . . . . | p. 62 |
| 4.17 | Diagrama de densidade de estados eletrônicos em função da intensidade da energia de hopping e do potencial aplicado ao bundle formado por 7 CNTs zigzag (6,0). Os diferentes painéis se referem a distintos valores de energia de Fermi $E_F = wr =$ (a) 0, (b) $0.02t$ , (c) $0.05t$ e (d) $0.1t$ . . . . .            | p. 63 |
| A.1  | Comportamento da amplitude de probabilidade de transição. . . . .   | p. 68 |

# 1 *Introdução*

## 1.1 O estado da arte

Os nanotubos de carbono (CNTs) são materiais nanoestruturados que apresentam propriedades eletrônicas e mecânicas muito interessantes para a aplicação em diversas áreas como, por exemplo, na eletrônica e na medicina. Eles são materiais extremamente resistentes e podem se comportar como sistemas metálicos e semicondutores, dependendo de detalhes de suas geometrias. Os nanotubos têm formato cilíndrico, com diâmetro da ordem de nanômetros e com comprimentos que podem chegar até poucos centímetros.

Nas décadas de 50 e 60 houve avanços no desenvolvimento nas pesquisas sobre fibras de carbono, análogo macroscópico dos nanotubos de carbono. A tentativa de controlar melhor a fabricação destas estruturas, na década de 80, por intermédio de catalisadores químicos permitiu um grande avanço neste ramo de pesquisa e facilitou a comercialização destas fibras para várias aplicações. Quando começaram a pesquisar as fibras de carbono em escala de microns, foi observada uma estrutura tubular muito menor do que estas fibras mas nenhuma investigação profunda sobre esta nova estrutura foi realizada. Estes materiais só começaram a ser estudados de forma cuidadosa, após a descoberta dos fulerenos em 1985 por Kroto e Smalley [1].

Em 1991 foi publicada a observação de nanotubos de carbono de parede múltipla [2], contendo vários tubos concêntricos de diferentes raios. Tubos de uma única parede foram reportados em 1993, a partir da utilização de catalisadores especiais [3]. Estas publicações, junto com estudos teóricos baseados em cálculos tight binding [4] e pesquisas experimentais bem sucedidas, motivaram o desenvolvimento deste campo de pesquisa.

Devido às propriedades peculiares dos nanotubos de carbono, estes têm sido utilizados em diversas aplicações. Um exemplo é o uso de nanotubos de carbono como ponta para microscópio de tunelamento de varredura (STM) por serem resistentes e não reagentes. Estas pontas são utilizadas para captar imagens em escala nanométrica, cortar e deformar nanotubos [5]. Um candidato atraente para ser usado como uma fonte de energia alternativa é o hidrogênio ( $H_2$ ). Uma vez gerado, este pode ser usado como um combustível não poluente. Na prática, entre-

tanto, é difícil armazenar e transportar o  $H_2$ . Os nanotubos de carbono e as nanofibras podem ser a solução para resolver o problema de armazenamento de  $H_2$  de forma barata e eficiente. Foram reportados que nanotubos de carbono e nanofibras são candidatos bastante promissores para a absorção de  $H_2$  [6]. Outro exemplo de aplicação está relacionado com os eletrodos transparentes, que são componentes necessários em diversos dispositivos como *touch screens*, LCDs e células solares. Recentemente, pesquisas em materiais nanoestruturados [7] abriram as portas para novos materiais transparentes condutores, e isso inclui CNTs além de grafeno, nanofios, etc. Os CNTs também podem ser usados como revestimentos em polímeros, tornando-os bons condutores.

Tendo em vista as inúmeras aplicações possíveis dos nanotubos de carbono em inovações tecnológicas, e a possibilidade de realizar cálculos teóricos e experimentos num mesmo projeto, é que escolhemos estudar estes sistemas. Em particular, existe no Brasil um Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia que se dedica a estudos de sistemas de carbono, formado por cerca de 40 pesquisadores de várias instituições do país. Avanços significativos têm sido alcançados por este grupo, tanto no que se refere a síntese, a caracterização de materiais, principalmente a partir de espectroscopia Raman [8], modelagens teóricas e ainda aplicações, como é o caso dos projetos de tijolos fabricados com CNTs, com aumento substancial das propriedades mecânicas dos compósitos.

Esta dissertação descreve a síntese, um método de caracterização (Raman) e análise da estrutura eletrônica de nanotubos de carbono de parede única isolados e em *bundle*, e sob a ação de campos elétricos externos. Este capítulo apresenta uma breve introdução sobre a estrutura dos nanotubos de carbono.

## 1.2 Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono

O carbono é um elemento fascinante, principalmente no que diz respeito às suas ligações químicas. Compostos com propriedades e estruturas bastante distintas, como o diamante e o grafite, podem ser gerados a partir dos átomos de carbono, dependendo da natureza dessas ligações. Podem-se formar também com o carbono, estruturas abertas, como o grafeno e as nanofitas de grafeno, e estruturas fechadas como os fulerenos e os nanotubos de carbono (CNTs), que apresentam propriedades mecânicas e eletrônicas bastante surpreendentes. Esta variedade de compostos de carbono se deve às possíveis hibridizações que o carbono pode assumir ( $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ).

Em particular, os nanotubos de carbono representam um campo interessante de estudo de-

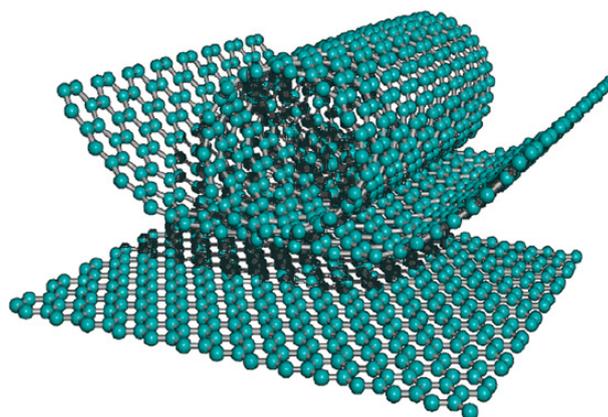


Figura 1.1: Nanotubo de carbono formado a partir da folha de grafeno.

vido à dependência direta das suas propriedades com a geometria do tubo. O objetivo deste capítulo é apresentar uma visão geral dos nanotubos de carbono de parede única, que será objeto de estudo desta tese.

### 1.2.1 Hibridização do Átomo de Carbono

Os materiais a base de carbono são considerados únicos, e isso é principalmente atribuído às possíveis configurações eletrônicas não triviais do átomo de carbono. O carbono é o primeiro elemento da coluna IVA da tabela periódica, o que significa que no seu estado fundamental ele apresenta dois elétrons fortemente ligados no nível  $1s^2$  e quatro elétrons de valência ( $2s^2$  e  $2p^2$ ), cujas ligações são mais fracas. Como o carbono não contém elétrons internos do tipo  $p$ , quando dois átomos se ligam pode ocorrer uma mistura entre seus orbitais formando configurações eletrônicas do tipo  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  (orbitais híbridos).

Os nanotubos de carbono apresentam configuração do tipo  $sp^2$ . A mistura de um orbital  $s$  com dois orbitais  $p$  resulta em três novos orbitais híbridos  $sp^2$  que formam 3 ligações covalentes planares relativamente fortes (ligações  $\sigma$ ) [4]. O orbital  $p_z$  não hibridizado é perpendicular às ligações  $\sigma$  e forma uma ligação  $\pi$  que é relativamente mais fraca.

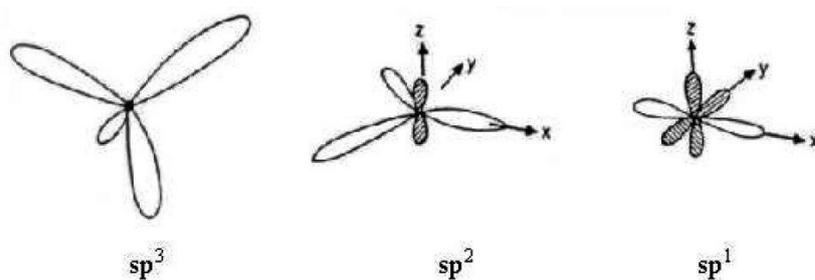


Figura 1.2: Hibridização do Carbono

### 1.2.2 Estrutura dos Nanotubos de Carbono de Parede Única

Um nanotubo de carbono é uma molécula cilíndrica e oca com diâmetro da ordem de poucos nanômetros e o seu comprimento pode ter até vários micrômetros. Um modelo teórico bem sucedido para descrever estes tubos é considerá-los como sendo gerados pelo enrolamento de uma única camada do cristal de grafite, o grafeno.

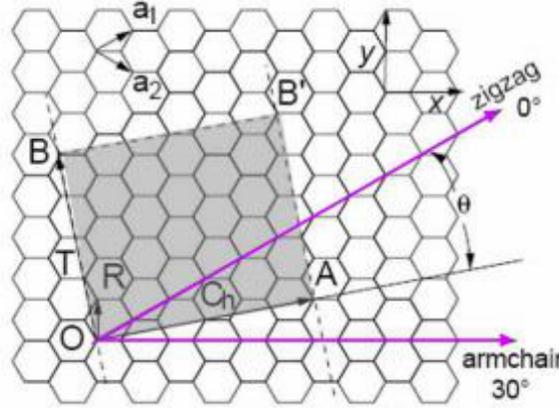


Figura 1.3: Esquema da estrutura da rede hexagonal

A figura 1.3 mostra a folha que representa o grafeno, constituída por uma rede hexagonal. Ao conectar os pontos O com A e B com B', parte da estrutura de um nanotubo é obtida. Cada nanotubo é especificado pelo vetor quiral que corresponde à direção de enrolamento da folha de grafeno e é definido por

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m), \quad (1.1)$$

onde  $n$  e  $m$  são inteiros,  $0 \leq |m| \leq |n|$  e  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores unitários no espaço real da rede hexagonal.

A fim de delimitar a célula unitária do nanotubo de carbono, é necessário definir um vetor de translação  $\vec{T}$  que é perpendicular ao vetor quiral e paralelo ao eixo do nanotubo. Assim, a célula unitária do nanotubo é delimitada pelo retângulo  $OABB'$  definido pelos vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$ , enquanto os vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  definem a área da célula unitária do grafeno. O ângulo quiral  $\theta$  é o ângulo compreendido entre os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$  e pode variar de  $0^\circ$  a  $30^\circ$ , denotando o grau de helicidade dos átomos de carbono ao longo do eixo axial (formato espiral). Este ângulo pode ser obtido fazendo o produto interno entre  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ , onde,

$$\cos \theta = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad (1.2)$$

Um nanotubo com  $\theta = 0^\circ$  ( $m = 0$ ) é chamado de zigzag, aquele com  $\theta = 30^\circ$  ( $n = m$ ) é denominado armchair e os tubos gerados com ângulos compreendidos entre  $0^\circ$  e  $30^\circ$  são os nanotubos quirais. Os nanotubos aquirais (zigzag e armchair) têm a imagem refletida por um espelho idêntica à estrutura original. O mesmo não ocorre com os nanotubos quirais. As estruturas dos diferentes nanotubos são mostradas na figura 1.4.

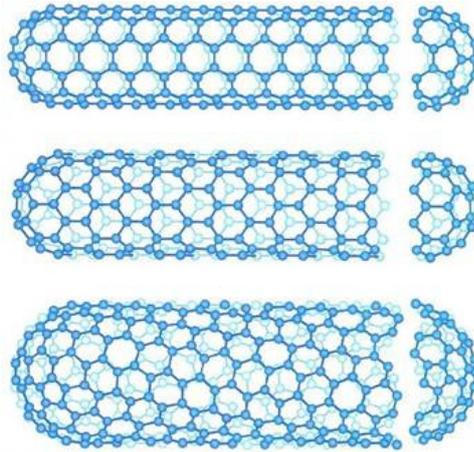


Figura 1.4: Exemplos de nanotubos (a) armchair, (b) zigzag e (c) um quiral.

O diâmetro de um nanotubo,  $d$ , pode ser dado por

$$d = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (1.3)$$

onde  $L$  é o comprimento circunferencial do nanotubo ( $L = 2\pi R$ ),  $a$  é a constante de rede ( $a = \sqrt{3}a_0 = 2.46 \text{ \AA}$ ) e  $a_0 = 1.42 \text{ \AA}$  é a distância entre os átomos de carbono.

## 2 *Síntese e caracterização de nanotubos de carbono*

### 2.1 Processos usuais de síntese de CNTs

A maior parte dos estudos experimentais sobre as propriedades dos CNTs começaram depois que certos métodos de síntese foram bem estabelecidos nos anos 90 [9]. Os mais usados são descarga de arco, deposição química à vapor (CVD) e ablação à laser. Os dois primeiros métodos citados serão descritos nesta seção, e o último será detalhado na seção seguinte, destacado pelo fato de ser o método que nós utilizamos para sintetizar os CNTs estudados nesta tese.

#### 2.1.1 Descarga de arco

O primeiro trabalho publicado sobre a produção de CNT foi de Iijima [2]. Na verdade, outros trabalhos [10, 11] já haviam reportado imagens de fibras de carbono que não foram, na ocasião, denominadas como nanotubos de carbono. Usando o método de descarga de arco, Iijima produziu nanotubos com diâmetros de 4 a 30 *nm* e de até 1  $\mu\text{m}$  de comprimento. Esses CNTs eram de parede múltipla, como revelado pelas imagens de microscopia eletrônica. Esta técnica envolve uma descarga de arco elétrica entre dois eletrodos cilíndricos de grafite. Em uma câmara de aço contendo gás inerte como argônio e hélio ( $\approx 100$  Torr), como esquematizado na figura 2.1.

Os dois eletrodos de grafite (catodo e ânodo) são mantidos a uma distância menor que 1 mm para que uma corrente de 50 A a 120 A passe entre os eletrodos, gerando um plasma entre eles. A temperatura na região do plasma é muito alta, atingindo até 4000 K, e nesta temperatura o carbono do anodo é vaporizado e depositado no catodo. Neste depósito é que se encontram os CNTs. O diâmetro do anodo é menor que o do catodo e ambos os eletrodos são constantemente resfriados. Além disso, o anodo deve ser continuamente movimentado, no sentido do catodo, para manter a distância entre os eletrodos constante e assim evitar flutuações do plasma durante

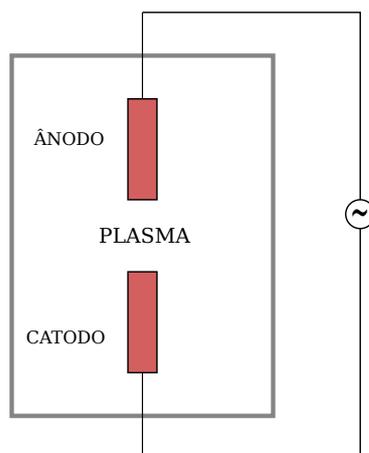


Figura 2.1: Desenho esquemático do aparato experimental para síntese de CNTs pelo método de descarga de arco.

o processo.

Para obter CNTs de parede única a partir do método de descarga de arco é necessário incorporar um metal catalisador no anodo ou no catodo, como Co, Ni, Fe, entre outros. Vários estudos foram feitos sobre a produção de CNTs sob diferentes condições e foi encontrado que a concentração do metal, a pressão do gás inerte, a natureza do gás, a corrente e a geometria do sistema afetam a qualidade e a quantidade de CNTs produzidos.

### 2.1.2 Deposição química a vapor

A decomposição química a vapor (CVD) não é uma ideia nova. Esta técnica já era usada há alguns anos para produzir fibras de carbono. Em 1993 foram sintetizados pela primeira vez CNTs a partir do método CVD [12].

A técnica de CVD consiste em decompor hidrocarbonetos, como acetileno e etileno, na presença de catalisadores, como Fe, Co e Ni. A figura 2.2 ilustra um sistema clássico de CVD.

O hidrocarboneto entra num reator, que é preenchido com um gás inerte a alta temperatura (de 550°C a 750°C) [13]. A medida que o hidrocarboneto vai se decompondo, o carbono se deposita em cima do catalisador, que está apoiado num suporte. Como o carbono tem uma baixa solubilidade nesses metais a altas temperaturas, este vai precipitar formando CNTs [9]. Pesquisas mostraram que através deste método podem ser sintetizados CNTs tanto de parede única quanto de paredes múltiplas.

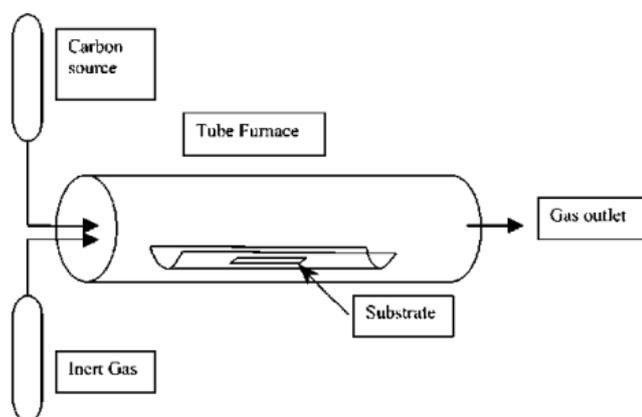


Figura 2.2: Esquema de aparato experimental para síntese de CNTs por CVD.

## 2.2 Síntese por laser pulsado

Sintetizar CNTs a partir de ablação a laser foi realizado pela primeira vez em 1995 [14]. O método consiste em vaporizar um alvo de grafite dopado com metais, como Co e Ni, através de pulsos de laser de alta potência numa atmosfera de argônio ou hélio. Esse processo ocorre dentro de um forno a aproximadamente  $1200^{\circ}\text{C}$  como mostrado na figura 2.3. Podemos explicar o processo da seguinte maneira: quando o alvo é vaporizado, formam-se nuvens de vapor de C,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  e catalisadores. A medida que estas nuvens se resfriam, os tipos de carbono que têm menor peso se combinam formando moléculas maiores. Os catalisadores vaporizados vão se condensando vagarosamente e aderindo a esses clusters de carbono a fim de prevenir que estas estruturas se fechem. O crescimento destas moléculas continua formando CNTs até que os clusters estejam grandes demais ou que as condições não sejam mais favoráveis.

No Laboratório de Filmes Finos da Universidade Federal Fluminense, sintetizamos CNTs pelo método de ablação a laser [17], utilizando um alvo de grafite dopado com Ni e Co bombardeado por um laser Nd:Yag (1064 nm), pulsado com frequência de 1 Hz (pulso de 10ns) e energia de 500 mJ por pulso. O gás usado é o  $\text{N}_2$  à pressão atmosférica e o processo ocorre num forno a  $1100^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente.

Escolhemos sintetizar nanotubos por este método pelo fato do IF-UFF já possuir um laser pulsado de alta potência e também por sabermos, da literatura [15, 16], que a ablação a laser produz amostras de CNTs puras e de boa qualidade.

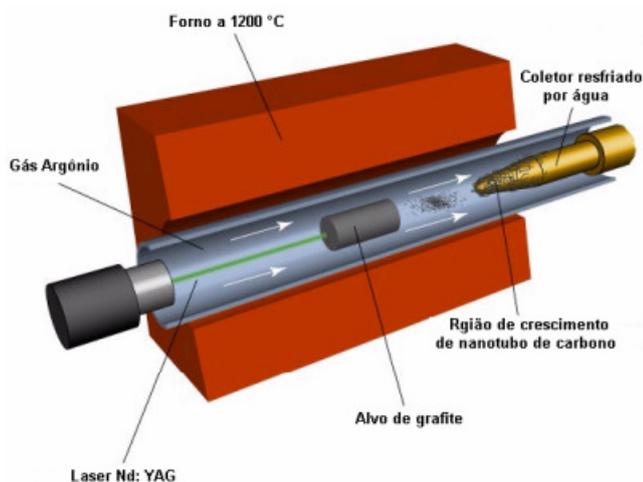


Figura 2.3: Reator usado para a síntese de CNTs pelo método de ablação a laser.

## 2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma das técnicas mais importantes para caracterização de materiais a base de carbono, e apresenta resultados ainda mais satisfatórios para materiais com estrutura  $sp^2$ . É uma técnica fotônica de alta resolução que consiste em analisar o espalhamento inelástico (ou espalhamento Raman) de um feixe de luz monocromático, que geralmente provém de um laser na frequência do visível, ultravioleta próximo ou infravermelho próximo.

### 2.3.1 Espalhamento Raman

As técnicas de espalhamento de luz constituem uma ferramenta muito importante no estudo de excitações em sólidos e moléculas. Se a luz é espalhada inelasticamente, as energias dos feixes espalhado e incidente serão diferentes, e essa diferença na energia está diretamente relacionada com as propriedades de cada material. O espalhamento inelástico da luz é chamado de efeito Raman em homenagem ao Sr. Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970), cientista indiano ao qual se atribui a descoberta desse efeito [18].

O efeito Raman pode ser esquematizado da seguinte forma: um fóton incidente com energia  $E_i = E_{laser}$  e momento  $k_i = k_{laser}$  alcança a amostra e é espalhado, resultando num fóton com energia  $E_s$  e momento  $k_s$  diferentes. A conservação de energia e momento implicam em

$$E_s = E_i \pm E_q \quad e \quad k_s = k_i \pm q, \quad (2.1)$$

onde  $E_q$  e  $q$  são a energia e o momento trocados com a amostra através da excitação do meio, respectivamente.

Após a incidência do laser na amostra, o processo Raman ocorre basicamente em três etapas, como mostrado na figura 2.4:

- a excitação de um elétron para um estado virtual,
- a dispersão de um elétron excitado emitindo ou absorvendo fônons,
- a relaxação do elétron à banda de valência emitindo um fóton.

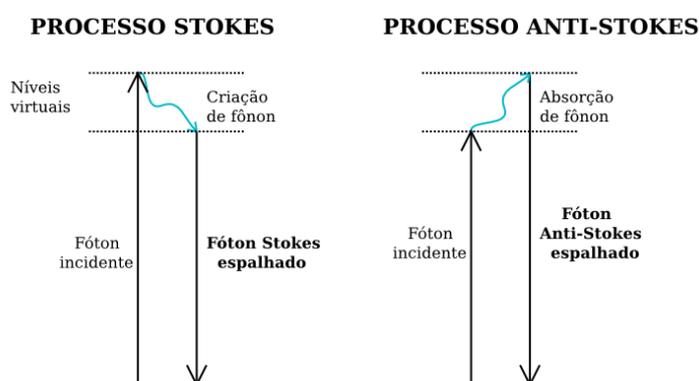


Figura 2.4: Diagrama de níveis de energia para o espalhamento Raman. a) Processo Stokes; b) Processo anti-Stokes.

O espalhamento Raman pode ocorrer com emissão ou absorção de um fônon, e estes processos são chamados, respectivamente, de Stokes e anti-Stokes, que serão detalhados em seguida. A molécula é excitada para um estado virtual e quase imediatamente relaxada com uma diferença de energia correspondente a uma mudança na energia vibracional da rede.

Caso o fóton incidente ou o espalhado consiga fazer um “casamento” perfeito em energia com uma transição óptica, então o processo Raman é considerado ressonante. Um exemplo disso no processo Stokes em nanotubos de carbono de parede única está ilustrado na figura 2.5, evidenciando a transição entre estados marcados pelas singularidades de van Hove.

### Processos Stokes e anti-Stokes

Em processos de espalhamento inelástico da luz, pode haver um acréscimo ou um decréscimo na energia do fóton incidente através da aniquilação (anti-Stokes) ou criação (Stokes) de fônons do meio. No processo Stokes, o fóton incidente é absorvido, um fônon é gerado e a

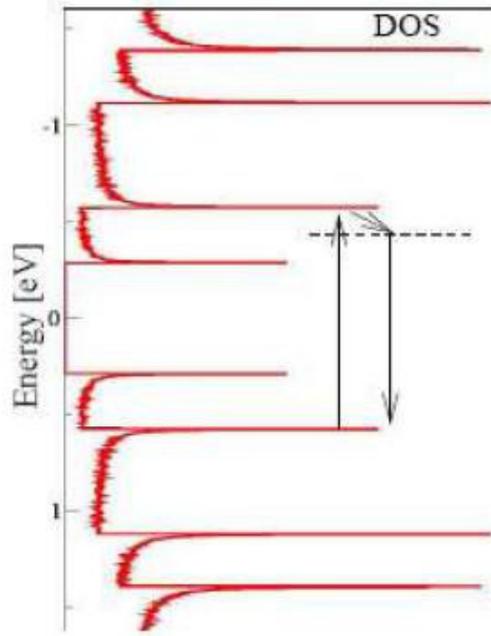


Figura 2.5: Densidade de estados de um nanotubo semicondutor e um fóton incidente fazendo o match com a diferença de energia entre as segundas singularidades de van Hove

excitação é relaxada (recombinação par elétron-buraco) através da emissão de outro fóton. No processo anti-Stokes, um fônon da rede é absorvido e um fóton com energia ligeiramente superior é emitido. O processo Stokes ocorre com mais frequência que o anti-Stokes e a razão entre as intensidades anti-Stokes e Stokes nos fornece uma medida de temperatura.

Na equação 2.1, o sinal positivo é usado quando a energia foi recebida do meio (absorção de um fônon) e o sinal negativo, quando a energia foi transferida para o meio (emissão de um fônon). A probabilidade para a ocorrência dos processos depende da energia do laser incidente e da temperatura. Além disso, a probabilidade de criar ou aniquilar um fônon depende da estatística fonônica dada pela distribuição de Bose-Einstein. Numa dada temperatura, o número médio de fônons com uma dada energia  $E_q$  é dado por

$$\eta = \frac{1}{e^{(E_q/k_B T)} - 1}, \quad (2.2)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

A probabilidade para os processos Stokes (S) e anti-Stokes (AS) diferem porque no primeiro, o sistema vai de  $\eta$  para  $\eta + 1$ , enquanto ocorre o contrário no processo anti-Stokes. Utilizando a simetria de inversão temporal, os elementos de matriz para o processo Stokes e anti-Stokes são os mesmos, e a razão entre as intensidades ( $I_S, I_{AS}$ ) para um fônon é dada por:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} \propto \frac{\eta + 1}{\eta} = e^{(E_q/k_B T)}. \quad (2.3)$$

A relação acima só pode ser aplicada quando a energia do fóton incidente no processo Stokes é igual à energia do fóton espalhado no processo anti-Stokes. Mas em processos Raman não ressonantes, as energias possuem valores bem próximos e essa aproximação não gera problemas.

Como o sinal Stokes é bem mais forte que o anti-Stokes, geralmente, resultados experimentais se baseiam somente no processo Stokes.

A descrição quântica do espalhamento Raman pode ser feita usando a teoria da perturbação dependente do tempo e a regra de ouro de Fermi. Detalhes deste cálculo são apresentados no apêndice A.

### 2.3.2 Espectroscopia Raman em CNTs

A espectroscopia Raman é uma técnica importante na caracterização de CNTs. Os modos vibracionais dos nanotubos e a informação sobre as transições eletrônicas podem ser obtidas da energia dos fótons espalhados. As características do espectro Raman dependem da estrutura dos nanotubos.

A espectroscopia Raman em CNTs permite o levantamento de características importantes dos tubos, como a seleção de diâmetro com espalhamento Raman ressonante, onde somente os nanotubos (n,m) que tenham transições *interband* com a janela ressonante de excitação do laser  $E_{laser}$ , exibem espectro Raman intenso o suficiente para ser observado.

As propriedades ópticas e espectroscópicas dos CNTs se devem, em sua maioria, ao confinamento unidimensional dos estados eletrônicos e vibracionais, fornecendo as singularidades de Van Hove na densidade de estados dos nanotubos. Essas singularidades são de extrema importância para fenômenos ópticos variados. Quando os fótons incidentes estão em concordância com a energia de transição entre as bandas de valência e de condução (sujeito às regras de seleção para transições ópticas) numa singularidade de Van Hove, o processo é ressonante e o espectro Raman pode ser observado com clareza.

### 2.3.3 Análise do espectro Raman de CNTs

Ao realizar a espectroscopia Raman em amostras de CNTs, tem-se como resultado um gráfico de intensidade em função do desvio Raman (*Raman shift*), dado por  $(E_{laser} - E_S)$ , onde  $E_S$

é a energia dos fótons espalhados. A análise do espectro revela as frequências de vibração características dos átomos e, deste modo, permite conhecer a estrutura e composição da amostra.

Um espectro típico de um CNT é mostrado na figura 2.6 exibindo claramente o modo de vibração radial (RBM), a banda D e as bandas tangenciais G.

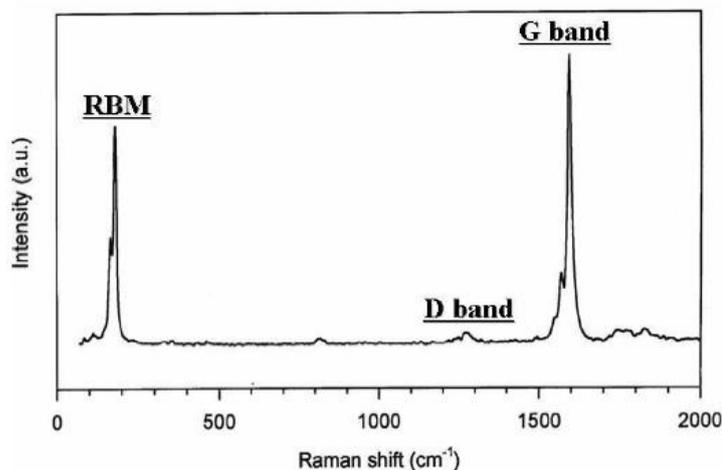


Figura 2.6: Espectro Raman típico de um CNT.

### Modo de vibração radial

Este modo é característico de CNTs já que nenhum outro material a base de carbono o apresenta. Ele é utilizado, em geral, para estudar o diâmetro dos nanotubos. Como sugerido pelo nome, os RBM estão relacionados com as vibrações coerentes dos átomos de carbono na direção radial do nanotubo, como se fosse um modo respiratório. Estas vibrações aparecem na faixa de frequências entre 100 e 300  $cm^{-1}$ , denotadas por  $\omega_{RBM}$ . Esse modo também é bastante utilizado para identificar se há CNTs na amostra analisada.

Como mencionado, uma importante característica é a dependência da frequência RBM com o diâmetro do tubo ( $\omega_{RBM} \propto 1/d_t$ ). Vários cálculos teóricos e experimentais têm sido realizados com o propósito de encontrar uma relação exata entre a frequência RBM e o diâmetro do tubo. Para um CNT isolado usamos a relação [19]

$$\omega_{RBM} \approx 248/d_t,$$

onde  $\omega_{RBM}$  é dada em  $cm^{-1}$  e  $d_t$  em  $nm$ . Quando os CNTs estão em bundle, a banda RBM sofre um deslocamento de 6 a 21  $cm^{-1}$  e a relação acima deve ser corrigida pelo fato dos tubos interagirem entre si.

Como a resposta do Raman é fortemente dependente da ressonância, esse modo é depen-

dente da energia do laser incidente. Portanto, para fazer uma análise detalhada a fim de conseguir uma informação mais completa sobre a distribuição de diâmetros de um certa amostra é necessário usar a espectroscopia Raman com linhas de laser diferentes. Esta é uma forma de se obter resultados seguros sobre a distribuição de diâmetros dos CNTs na amostra.

#### Banda D

Essa banda representa o modo vibracional induzido pelos defeitos da zona de contorno e está relacionado com um processo de ressonância dupla. Esta banda é diferente pelo fato de sofrer uma mudança na sua frequência quando variamos a energia do laser incidente, ou seja, ela é uma banda dispersiva (processo de ressonância dupla) [20]. A banda D é usada para caracterizar a concentração de defeitos; uma pequena linha D é interpretada como indicativo de boa qualidade da amostra.

#### Banda G

A banda G está presente nos espectros Raman de todos os sistemas de carbono  $sp^2$ . No caso dos CNTs, ela está associada aos modos vibracionais tangenciais e ocorre na faixa de  $1500 - 1600\text{cm}^{-1}$ . O aspecto mais importante da banda G é a forma de linha Raman característica que muda de acordo com a condutividade do CNT, o que nos permite identificar se o CNT da amostra é metálico ou semicondutor.

O espectro da banda G, também é encontrada no grafite (a notação G vem do grafite), mas no caso dos CNTs é dependente do diâmetro, do ângulo e da qualidade dos tubos.

A banda G tem duas componentes principais: a  $G^+$  (em torno de  $1590\text{ cm}^{-1}$ ) que está associada à vibração dos átomos de carbono ao longo do eixo do tubo e a  $G^-$  (em torno de  $1570\text{ cm}^{-1}$ ), associada à vibração dos átomos na direção circunferencial dos CNTs. A forma da banda  $G^-$  é sensível à condutividade elétrica do nanotubo.

## 2.4 Resultados

Nossas amostras foram sintetizadas usando a técnica de laser pulsado que, ao invés de gerar tubos isolados, produz bundles de nanotubos. Faz-se necessário, portanto, a realização de processos de dispersão da amostra. Seguindo procedimentos padrões [21, 22], as amostras foram dispersadas em solução aquosa de dodecil sulfato de sódio (*SDS*) e clorofórmio (*CHCl<sub>3</sub>*), no Laboratório de Eletroquímica e Materiais Nanoestruturados do Instituto de Química da UFF.

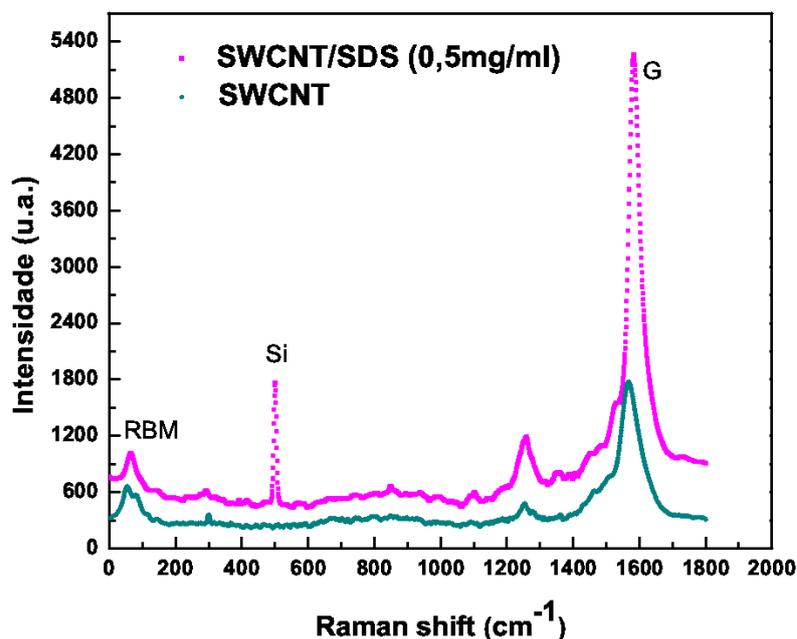


Figura 2.7: Espectro Raman da amostra de CNTs. A curva verde corresponde ao espectro da amostra sem nenhum tratamento após a síntese e a rosa da amostra dispersada em SDS (concentração 0.5 mg/ml), gotejada sobre um substrato de Si.

Realizamos algumas tentativas com concentrações variadas e as melhores amostras SDS foram as de 0.3 mg/ml e 0.5 mg/ml. O SDS é um surfactante muito usado para dispersar CNTs cujas moléculas aderem nas paredes dos tubos, afastando-os uns dos outros. No caso da dispersão com  $CHCl_3$ , também realizamos tentativas com diversas concentrações porém, nenhuma delas foi bem sucedida. Não houve uma dispersão total dos CNTs como desejado, ao contrário, os CNTs sedimentaram rapidamente. A dispersão de todas as amostras foi realizada utilizando um ultrassom de ponta, e agitadas durante uma hora. As soluções dos CNTs dispersadas foram gotejadas em um substrato de silício (Si) para que pudéssemos analisá-las no espectrômetro Raman, uma vez que não conseguimos analisar amostras líquidas com o equipamento usado. O espectrômetro Raman utilizado possui um laser de 780 nm, na faixa de frequências do infravermelho próximo.

O gráfico 2.7 mostra o espectro Raman de uma das nossas amostras de CNTs. A curva verde corresponde ao espectro da amostra de CNTs sem nenhum tratamento químico após a síntese, enquanto a curva rosa corresponde ao espectro desta mesma amostra dispersada em SDS com concentração de 0.5 mg/ml e gotejada sobre um substrato de Si. Como a precisão para a escolha da potência do equipamento não é muito boa, os espectros foram obtidos com potências diferentes, o que resulta na diferença de intensidade dos espectros da figura. O pico que

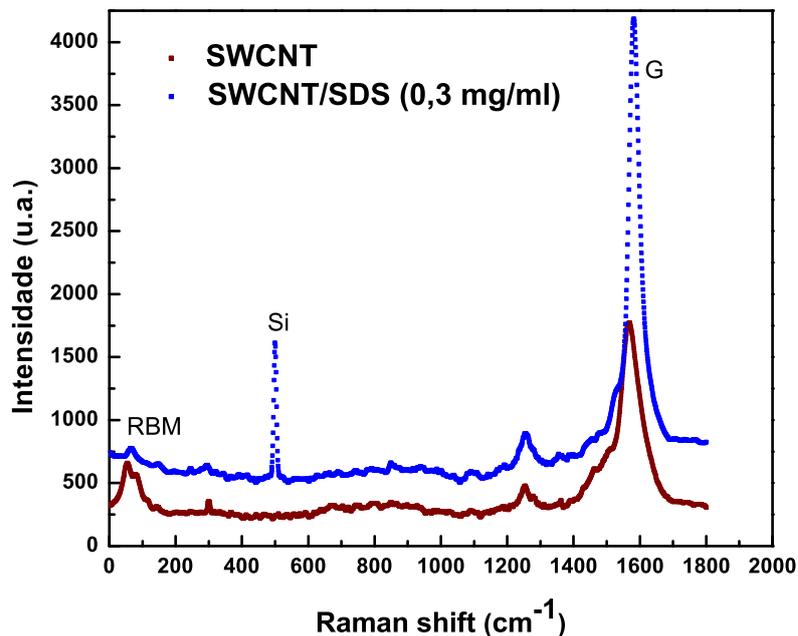


Figura 2.8: Espectro Raman da mesma amostra de CNTs, onde a curva marrom corresponde ao espectro da amostra sem nenhum tratamento após a síntese e a azul, a amostra dispersada em SDS (concentração 0.3 mg/ml) gotejada sobre um substrato de Si.

aparece na curva rosa em aproximadamente  $500\text{ cm}^{-1}$  é referente ao Si do substrato. Observa-se claramente um desvio significativo da banda G para a direita para os resultados do sistema dispersado. O mesmo procedimento foi feito para a amostra de CNTs dispersada em SDS com concentração de  $0.3\text{ mg/ml}$ , como pode ser visto na figura 2.8.

O mesmo tipo de desvio para a direita da banda G é observado quando comparamos a amostra antes e depois da dispersão (ver figura 2.8). Isto pode ser interpretado como um indicativo de mudanças ocorridas na estrutura eletrônica dos bundles em relação aos CNTs isolados. Outras técnicas de caracterização devem ser utilizadas para um melhor entendimento destas mudanças provocadas pelas interações entre os tubos.

Os resultados de dispersão nos levaram a pensar na possibilidade de fabricar compósitos dopando filmes de carbono do tipo diamante com CNTs de forma semelhante aos processos reportados na literatura [23]. Algumas análises nesta linha de pesquisa estão em andamento, usando diferentes surfactantes [22].

## 3 *Modelagem teórica*

### 3.1 Modelo tight binding

O modelo de ligações fortes conhecido como tight binding (TB) é uma aproximação usada para o cálculo da estrutura eletrônica de sólidos, no qual o cristal é descrito em termos de uma superposição linear de orbitais atômicos. O modelo TB incorpora correções na descrição de átomos isolados devido à pequena superposição das funções de onda.

Em materiais à base de carbono, exceto o diamante, os elétrons de valência (elétrons  $\pi$ ) são os mais relevantes para a construção da estrutura eletrônica. O cálculo TB para os elétrons  $\pi$  é um modelo simples mas que fornece bons resultados para as propriedades eletrônicas do grafeno e dos nanotubos de carbono de parede única, mostradas nesse trabalho.

#### 3.1.1 Estrutura eletrônica do grafeno

O estudo do grafeno [24] pode ser considerado como o ponto de partida tanto para a descrição estrutural quanto para o cálculo da estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono. A principal diferença é que, no caso dos nanotubos, o confinamento quântico dos estados eletrônicos em 1D deve ser considerado.

Na figura 3.1 estão representadas a célula unitária, como um losango, e a primeira zona de Brillouin (BZ), como um hexágono sombreado, do grafeno. Os vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  são os vetores de base do espaço real e podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{-a}{2} \right). \quad (3.1)$$

De maneira análoga,  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são os vetores base do espaço recíproco e são escritos como:

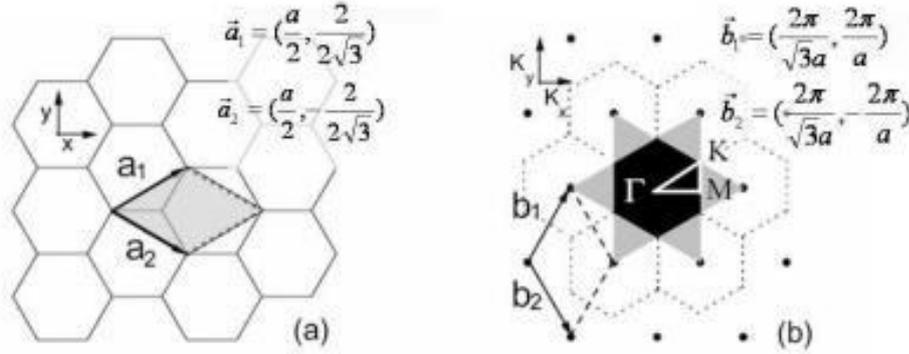


Figura 3.1: (a) Rede hexagonal do grafeno. A célula unitária está definida pelos vetores  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . (b) Rede recíproca com os vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$ , em correspondência com os vetores que definem a rede real  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . A primeira zona de Brillouin está marcada com cinza escuro e a segunda com cinza claro.

$$\vec{b}_1 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left( \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right), \quad (3.2)$$

que correspondem a uma constante de rede de  $|\vec{b}| = 4\pi/\sqrt{3}a$  no espaço recíproco. Na 1<sup>o</sup> ZB são definidos três pontos de alta simetria da rede:  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$  como mostrado na figura 3.1. As relações de dispersão de energia são calculadas para o triângulo  $\Gamma MK$  e a análise dessas relações será estendida para o caso dos nanotubos de carbono.

Como a célula unitária do grafeno possui dois átomos inequivalentes (A e B), usamos duas funções de Bloch para construir as funções de base do grafeno,

$$\psi_j(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (3.3)$$

onde  $j = A$  ou  $B$ ,  $\vec{R}$  representa a posição atômica na rede,  $\phi_j$  é a função de onda atômica do sítio  $j$  e  $\frac{1}{\sqrt{N}}$  é um fator de normalização ( $N =$  número de átomos da rede).

Usando as funções de base, geramos os elementos de matriz transferência  $H_{j'j} = \langle \psi_{j'} | \mathbf{H} | \psi_j \rangle$ . Quando  $j = j' = A$ , temos

$$\begin{aligned}
H_{AA} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \int \phi_A^*(\vec{r} - \vec{R}') H \phi_B(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r} = \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} = \vec{R}'} \varepsilon_{2p} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \int \phi_A^*(\vec{r} - \vec{R}') H \phi_A(\vec{r} - \vec{R}) d\vec{r}. \quad (3.4)
\end{aligned}$$

A maior contribuição para o elemento  $H_{AA}$  vem do termo relativo à energia do nível  $2p$ , e portanto podemos usar  $H_{jj} \approx \varepsilon_{2p}$ . Para calcular o elemento de matriz não diagonal  $H_{AB}$  consideramos, numa primeira aproximação, os três átomos B primeiros vizinhos de A, cujas distâncias são dadas por  $\vec{\delta}_1$ ,  $\vec{\delta}_2$  e  $\vec{\delta}_3$ , como mostrado na figura 3.2. Assim,

$$\begin{aligned}
H_{AB} &= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \int \phi_A^*(\vec{r} - \vec{R}) H \phi_A(\vec{r} - \vec{R}') d\vec{r} = \\
&= \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} t, \quad (3.5)
\end{aligned}$$

onde  $t$  é a integral de transferência. Somando-se sobre os primeiros vizinhos  $\vec{\delta}_1$ ,  $\vec{\delta}_2$  e  $\vec{\delta}_3$ , obtemos

$$H_{AB} = t(e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_3}) \equiv t f(\vec{k}). \quad (3.6)$$

Nesse cálculo consideramos que não ocorre a superposição das funções de onda de átomos vizinhos,  $S_{jj'} = \langle \psi_j | \psi_{j'} \rangle$ , sendo assim a integral de superposição  $s$  é igual a zero. Deste modo as bandas  $\pi$  (ligante) e  $\pi^*$  (anti-ligante) são simétricas uma em relação à outra.

A partir da figura 3.2 obtemos os vetores posição, que são dados por  $\vec{\delta}_1 = a(\frac{1}{2\sqrt{3}}, \frac{1}{2})$ ,  $\vec{\delta}_2 = a(\frac{1}{2\sqrt{3}}, -\frac{1}{2})$  e  $\vec{\delta}_3 = a(-\frac{1}{\sqrt{3}}, 0)$ , e a função  $f(\vec{k})$  é

$$f(\vec{k}) = e^{\frac{-ik_x a}{\sqrt{3}}} + 2e^{\frac{ik_x a}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right). \quad (3.7)$$

A matriz Hamiltoniana  $\hat{H}$  pode então ser escrita como

$$H = \begin{bmatrix} \varepsilon_{2p} & t f(\vec{k}) \\ t f^*(\vec{k}) & \varepsilon_{2p} \end{bmatrix}. \quad (3.8)$$

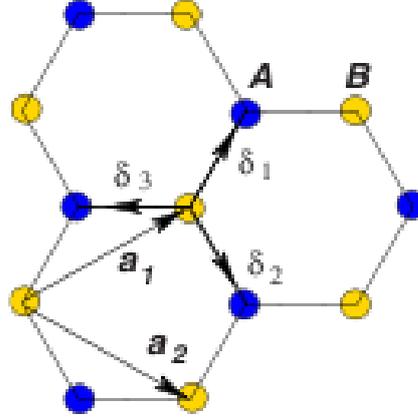


Figura 3.2: Estrutura de rede do grafeno, onde  $\delta_i$ ,  $i=1,2,3$  são os vetores referentes aos três primeiros vizinhos.

Resolvendo a equação secular dada por  $\det[H - EI] = 0$  encontramos os autovalores de energia  $E(\vec{k})$  em função de  $k_x$  e  $k_y$  para primeiros vizinhos

$$E_{g2D} = \pm t \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (3.9)$$

onde os sinais  $+$  e  $-$  correspondem às bandas  $\pi$  ligante e  $\pi^*$  anti-ligante, respectivamente.

A relação de dispersão de energia para o grafeno percorrendo o triângulo  $\Gamma MK$  na zona de Brillouin é mostrada na figura 3.4, onde usamos os parâmetros  $\epsilon_{2p} = 0$  e  $t = -3.0 \text{ eV}$  no cálculo tight binding de primeiros vizinhos. Utilizando o mesmo procedimento descrito, podemos calcular a relação de dispersão do grafeno incluindo segundos e terceiros vizinhos.

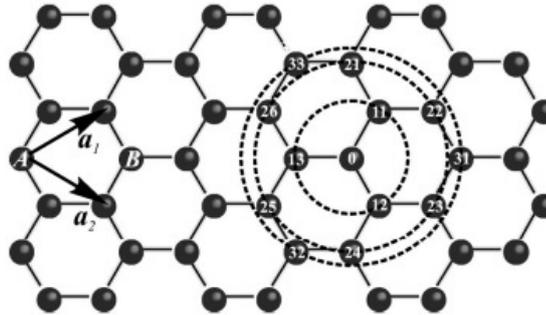


Figura 3.3: Estrutura de rede do grafeno. Um átomo  $A_0$  possui três primeiros vizinhos  $B_1$ , seis segundos vizinhos  $A_2$  e três terceiros vizinhos  $B_3$ .

No caso de átomos segundos vizinhos a matriz de transferência  $H_{AA}$  ganha um termo referente aos vizinhos de átomos do tipo A com A (segundos vizinhos), como mostramos na figura 3.3, dada por

$$H_{AA'} = t' \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_i}, \quad (3.10)$$

onde  $\delta_i$  =distância entre os átomos. Dessa forma, a relação de dispersão considerando a primeira e a segunda vizinhança é dada por

$$E(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + g(\vec{k})} + t' g(\vec{k}) \quad (3.11)$$

onde  $g(\vec{k}) = 2 \cos(k_y a) + 4 \cos(k_y a/2) \cos(\sqrt{3} k_x a/2)$  e  $t'$  é a integral de transferência para segundos vizinhos.

Para o caso de terceiros vizinhos [25], a matriz de transferência  $H_{AB}$  é que ganha um termo referente aos próximos vizinhos de A com B (terceiros vizinhos), como mostramos na figura 3.3, dado por

$$H_{AB'} = t'' \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}_i}, \quad (3.12)$$

onde  $t''$  corresponde à integral de transferência para átomos terceiros vizinhos.

Somando as contribuições de primeiros e terceiros vizinhos no termo  $H_{AB}$ , e fazendo o mesmo procedimento realizado para o caso de primeiros vizinhos, chegamos à relação de dispersão:

$$E(\vec{k}) = \left\{ t^2 \left( 3 + 4 \cos(\sqrt{3} k_x a/2) \cos(k_y a/2) + 2 \cos(k_y a) \right) + t''^2 \left( 1 + 4 \cos(\sqrt{3} k_x a) \cos(k_y a) + 4 \cos^2(k_y a) \right) + t t'' h(\vec{k}) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (3.13)$$

onde  $h(\vec{k}) = 4 \cos(k_y a) + 2 \cos(\sqrt{3} k_x a) + 8 \cos(k_y a/2) \cos(k_y a) \cos(\sqrt{3} k_x a/2) + 4 \cos(k_y a/2) \cos(\sqrt{3} k_x a/2)$ .

Uma análise comparativa entre as diferentes relações de dispersão da folha de grafeno, considerando interação apenas entre átomos primeiros vizinhos, entre primeiros e segundos e entre

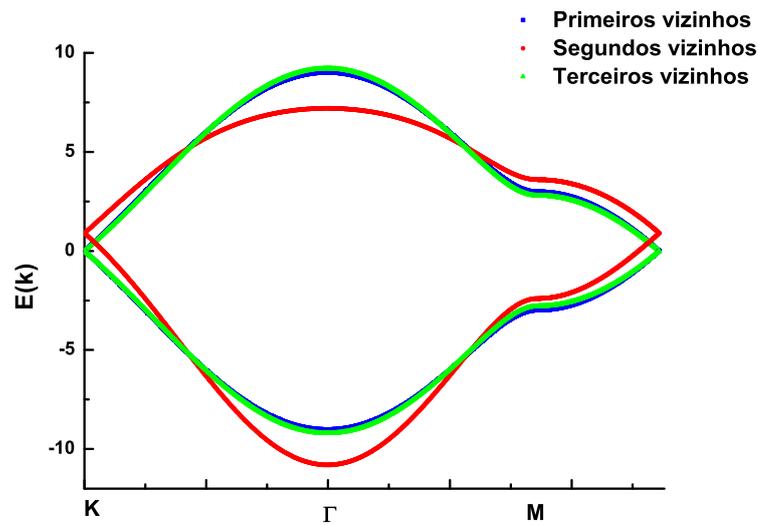


Figura 3.4: Relação de dispersão do grafeno levando em conta diferentes números de vizinhos.

primeiros e terceiros, é mostrada na figura 3.4, calculadas ao longo da linha de simetria  $\Gamma MK$ . Podemos observar claramente o rompimento de simetria das bandas elétron-buraco no caso de levarmos em conta as interações de segunda vizinhança.

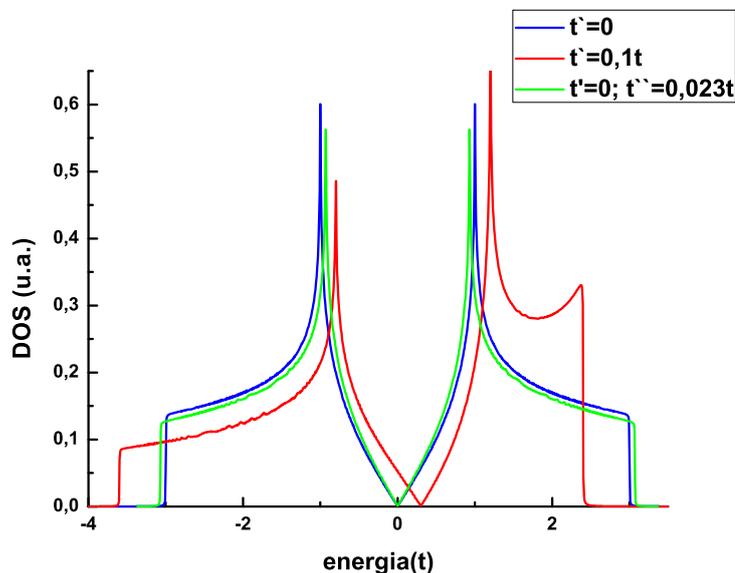


Figura 3.5: Densidade de estados do grafeno considerando primeiros vizinhos (curva azul), segundos vizinhos (curva vermelha) e terceiros vizinhos (curva verde).

Usando o resultado da relação de dispersão do grafeno, calculamos a densidade de estados do mesmo considerando também até átomos terceiros vizinhos como mostrado na figura 3.5. Nota-se claramente uma mudança na banda de condução quando incluímos a interação

de segundos vizinhos, assim como ocorreu na relação de dispersão. Essa alteração ocorre devido à quebra de simetria que ocorre pelo fato dos segundos vizinhos serem átomos da mesma sub-rede.

### 3.1.2 Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono de parede única

Um modelo bem simples e funcional para descrever a estrutura eletrônica do nanotubo de carbono de parede única é considerá-lo como uma folha de grafite enrolada. Ao aplicarmos condições de contorno periódicas no grafeno, dadas na figura 1.3, os vetores de onda relacionados à direção circunferencial finita são quantizados enquanto que, os vetores de onda associados à direção axial, permanecem contínuos para o caso de nanotubos infinitos, resultado da simetria de translação presente nesta direção.

A célula unitária de um CNT no espaço real é dada pelo retângulo formado pelos vetores quiral  $\vec{C}_h$  e translacional  $\vec{T}$ , definidos pelos pontos OABB' da figura 1.3. Aplicando condições de contorno periódicas na direção circunferencial,

$$\vec{C}_h \cdot \vec{k} = 2\pi q, \quad (3.14)$$

onde  $q$  é um número inteiro, encontramos os vetores de onda permitidos para os nanotubos. Portanto, enrolar o grafeno em forma de tubo significa fatiar a estrutura de bandas do grafeno em direções muito bem definidas.

Nesta tese limitamos nossa análise a nanotubos aquirais. Um nanotubo armchair  $(n,n)$  é construído enrolando o grafeno na direção  $x$ . Impondo as condições de contorno (3.14), encontramos os vetores de onda  $k_{x,q}$  permitidos

$$k_{x,q} = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \frac{q}{n}, \quad (q = 1, \dots, 2n). \quad (3.15)$$

Substituindo em (3.9), obtemos a relação de dispersão de energia para os nanotubos ARM-CHAIR

$$E_q(k) = \pm t \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (3.16)$$

$$\left(-\frac{\pi}{a} < k < \frac{\pi}{a}\right), \quad (q = 1, \dots, 2n).$$

Por outro lado, um nanotubo zigzag  $(n,0)$  é construído enrolando o grafeno na direção  $y$ . Aplicando novamente (3.14), obtemos os vetores de onda  $k_{y,q}$  permitidos

$$k_{y,q} = \frac{2\pi q}{a n}, (q = 1, \dots, 2n), \quad (3.17)$$

que nos fornecem a relação de dispersão de energia para nanotubos ZIGZAG, dada por:

$$E_q(k) = \pm t \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (3.18)$$

$$\left( -\frac{\pi}{\sqrt{3}a} < k < \frac{\pi}{\sqrt{3}a} \right), (q = 1, \dots, 2n).$$

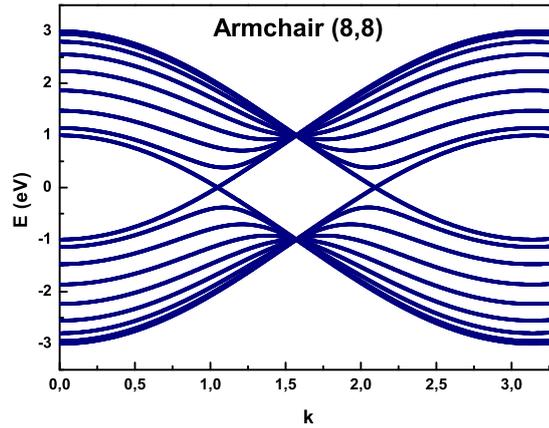


Figura 3.6: Relação de dispersão de um CNT armchair (8,8) isolado, metálico.

Nas figuras 3.6 e 3.7 mostramos as relações de dispersão de energia em função de  $k$  para três tipos de nanotubo: (8,8), (9,0) e (17,0), obtidas a partir do método de tight binding. Cada curva corresponde a uma sub-banda quântica e o nível de Fermi do sistema está em  $E_F = 0$ .

Para qualquer CNT do tipo armchair, as bandas de valência e de condução são degeneradas em  $k = \pm 2\pi/3a$  (sempre metálico) e em  $k = 0$  para CNTs zigzag metálicos (quando  $n$  é múltiplo de 3). No caso do zigzag  $(n,0)$ , onde  $n \neq 3m$ , um gap de energia separa as bandas de valência e de condução e, portanto, este nanotubo é um semiconductor. As propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono podem se alterar drasticamente com apenas uma pequena variação no diâmetro do tubo, e isto é sem dúvida uma característica peculiar que permite se pensar em várias aplicações para os CNTs.

A densidade de estados eletrônicos (DOS) para nanotubos de carbono infinitos [26] pode ser calculada a partir da relação de dispersão  $E(k) \times k$ ,

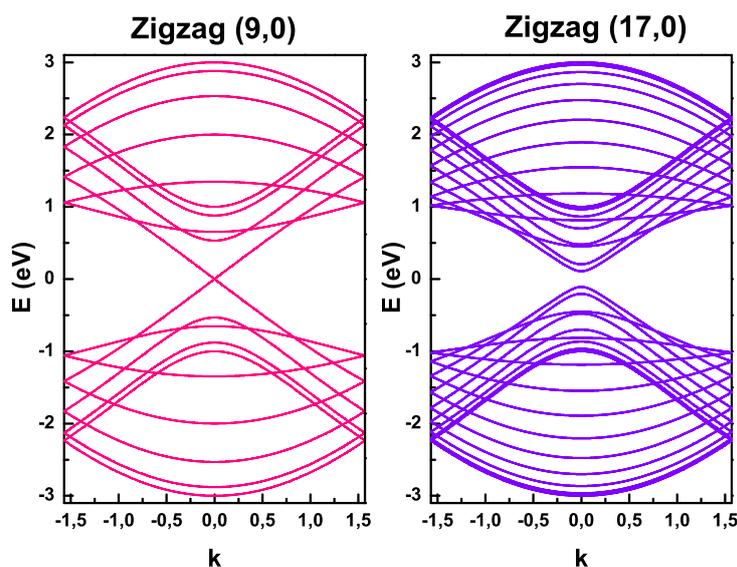


Figura 3.7: Relação de dispersão de CNTs zigzag (9,0), metálico, e (17,0), semicondutor, ambos isolados.

$$\rho(E) = \frac{2}{N} \sum_{\mu=1}^N \int \frac{1}{\left| \frac{dE_{\mu}(k)}{dk} \right|} \delta(E_{\mu}(k) - E) dE, \quad (3.19)$$

onde  $N$  é o número de hexágonos na célula unitária do nanotubo. As características mais marcantes na DOS são as chamadas singularidades de van-Hove (vHs) que aparecem nos pontos onde o termo  $dE_{\mu}(k)/dk$  se anula. Estas singularidades são de extrema importância para investigações espectroscópicas devido ao fato que elas definem as propriedades ópticas. Outra propriedade importante é o fato do gap de energia entre as vHs variar inversamente com o diâmetro do tubo.

Neste trabalho, a densidade de estados de diferentes sistemas compostos por nanotubos de carbono serão calculadas através do formalismo de funções de Green. Um breve resumo sobre funções de Green é apresentado no Anexo B, no qual obtemos a equação que relaciona a densidade de estados com a função de Green local. Na seção seguinte, apresentamos alguns exemplos do método de dizimação utilizado para obtenção da densidade de estados de cadeias lineares e, posteriormente, sua extensão para cálculos de CNTs e bundles de CNTs.

## 3.2 Método de dizimação

O método de dizimação utilizado nesta tese consiste na redução sucessiva dos graus de liberdade de um dado sistema, renormalizando a cada etapa do processo os parâmetros do Ha-

miltoniano. Para ilustrar esta técnica, consideraremos o hamiltoniano tight binding de banda única, escrito no espaço real

$$\hat{H} = \sum t_{ij} a_i^\dagger a_j, \quad (3.20)$$

onde os subíndices  $i$  e  $j$  referem-se, nesse caso, aos sítios de uma cadeia linear infinita. Os elementos de matriz diagonais são dados por  $\langle i | \hat{H} | i \rangle = t_{ii} = \varepsilon_i$  e referem-se às energias atômicas do sítio  $i$ ; os elementos de matriz não-diagonais são dados por  $\langle i | \hat{H} | j \rangle = t_{ij}$ , onde  $t_{ij} = t$  é a integral de transferência, tomada como constante. Considerando somente a superposição de sítios primeiros vizinhos, podemos escrever que

$$\hat{H} = \sum_i |i\rangle \varepsilon_i \langle i| + \sum_i \left\{ |i\rangle t \langle i+1| + |i+1\rangle t \langle i| \right\}.$$

Resolvendo a equação que define a função de Green (ver Anexo B) com base no hamiltoniano acima, obtemos a equação de Dyson para as funções de Green  $\hat{G}_{ij}(\omega)$ ,

$$\hat{G}_{ij}(\omega) = \delta_{ij} g_i(\omega) + g_i(\omega) \sum_{l \neq i} t_{il} \hat{G}_{lj}(\omega), \quad (3.21)$$

onde  $g_i(\omega) = 1/(\omega - \varepsilon_i)$  é a função de Green local atômica. Consideramos aqui todas as energias atômicas nulas, portanto,  $g_i = g_0 = 1/\omega$ . A função de Green  $\hat{G}_{ij}(\omega)$  representa o propagador de elétrons com energia  $\omega$  entre os sítios  $i$  e  $j$ . É importante salientar que uma pequena parte imaginária (tipicamente da ordem de  $10^{-4}t$ ) foi agregada à energia  $\omega$ , simulando efeitos de espalhamentos dos elétrons por impurezas e defeitos da rede, que ocorrem em sistemas reais.

Estamos interessados em calcular  $\hat{G}_{ii}(\omega)$  aplicando a equação de Dyson. Na figura 3.8 representamos uma cadeia linear infinita e ordenada (totalmente simétrica), para a qual, escrevemos as equações de movimento de  $\hat{G}_{00}(\omega)$ ,  $\hat{G}_{10}(\omega)$  e  $\hat{G}_{\bar{1}0}(\omega)$ ,

$$\hat{G}_{00}(\omega) = g_0 + g_0 t \hat{G}_{10}(\omega) + g_0 t \hat{G}_{\bar{1}0}(\omega), \quad (3.22)$$

sendo:

$$\begin{aligned} \hat{G}_{10}(\omega) &= g_0 t \hat{G}_{00}(\omega) + g_0 t \hat{G}_{20}(\omega), \\ \hat{G}_{\bar{1}0}(\omega) &= g_0 t \hat{G}_{00}(\omega) + g_0 t \hat{G}_{\bar{2}0}(\omega). \end{aligned}$$

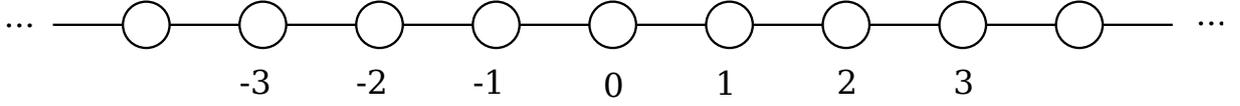


Figura 3.8: Representação de uma cadeia unidimensional infinita.

Substituindo  $\widehat{G}_{10}(\omega)$  e  $\widehat{G}_{-10}(\omega)$  na equação para  $\widehat{G}_{00}(\omega)$ , temos

$$\widehat{G}_{00}(\omega) = \frac{g_0}{1 - 2g_0^2 t^2} \left\{ 1 + g_0 t^2 \left[ \widehat{G}_{20}(\omega) + \widehat{G}_{-20}(\omega) \right] \right\}. \quad (3.23)$$

Comparando as equações (3.22) e (3.23) notamos que ambas possuem a mesma forma funcional, assim, podemos escrever (3.23) em termos das funções renormalizadas  $\widetilde{g}_0$  e  $\widetilde{t}$

$$\widehat{G}_{00}(\omega) = \widetilde{g}_0 + \widetilde{g}_0 \widetilde{t} \widehat{G}_{20}(\omega) + \widetilde{g}_0 \widetilde{t} \widehat{G}_{-20}(\omega), \quad (3.24)$$

onde,

$$\widetilde{g}_0 = \frac{g_0}{1 - 2g_0^2 t^2} \quad e \quad \widetilde{t} = g_0 t^2.$$

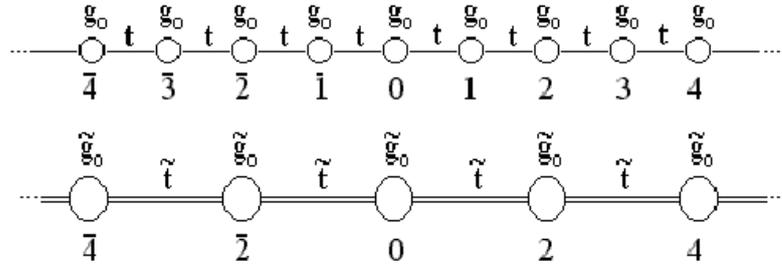


Figura 3.9: Representação do processo de dizimação.

Representamos graficamente o processo de dizimação para a cadeia linear infinita na figura 3.9. A função de Green,  $\widehat{G}_{00}(\omega)$  inicialmente escrita em termos de  $\widehat{G}_{10}(\omega)$  e  $\widehat{G}_{-10}(\omega)$ , passa a ser expressa em termos de  $\widehat{G}_{20}(\omega)$  e  $\widehat{G}_{-20}(\omega)$  depois do primeiro passo da renormalização. Sendo assim, nesse primeiro passo foram eliminados os sítios rotulados por índices ímpares e os novos sítios efetivos passam a ser descritos pelo locador  $\widetilde{g}_0$  e pela integral de transferência efetiva  $\widetilde{t}$ . Após efetuar esse processo de renormalização  $N$  vezes sucessivas temos

$$\widetilde{g}_0^{(N)} = \frac{\widetilde{g}_0^{(N-1)}}{1 - 2 \left[ \widetilde{t}^{(N-1)} \widetilde{g}_0^{(N-1)} \right]^2} \quad e \quad \widetilde{t}^{(N)} = \left[ \widetilde{t}^{(N-1)} \right]^2 \widetilde{g}_0^{(N-1)}.$$

Quando  $N \rightarrow \infty$ , o sítio  $i = 0$  estará desacoplado dos seus vizinhos mais próximos, ou seja,  $\tilde{t}^{(N)} \rightarrow 0$ . Sendo assim,  $\tilde{g}_0^{(N)} \rightarrow \tilde{g}_0^{(N-1)}$  e o processo terá convergido ao ponto fixo  $\tilde{g}_0^{(N)} \rightarrow g^*$ . A função de Green local será dada por  $\widehat{G}_{00}(\omega) = g^*(\omega)$  e a densidade de estados,  $\rho(\omega)$ , pode ser obtida a partir da equação

$$\rho(\omega) = \frac{-1}{\pi} \text{Im} \{g^*(\omega)\}, \quad (3.25)$$

como mostrado no Anexo B.

Usando esta técnica também podemos tratar sistemas semi-infinitos, porém devemos considerar que o sítio da superfície só perde um vizinho enquanto que os demais sítios perdem dois vizinhos. Assim, as equações de renormalização para a função de Green e a integral de transferência no sítio superficial são diferentes das equações relativas aos sítios internos da cadeia. O método de renormalização também pode ser aplicado à cadeia linear finita, mas nesse caso, o número de dizimações é um parâmetro pré-fixado cujo valor depende do tamanho do sistema em questão.

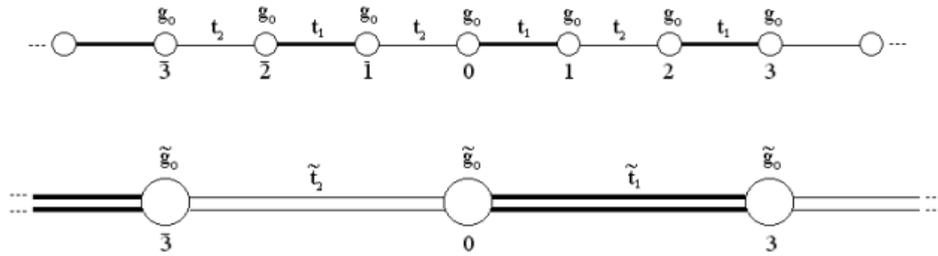


Figura 3.10: Representação do processo de dizimação para uma cadeia unidimensional infinita com *hoppings* alternados.

Como outro exemplo da técnica de renormalização vamos considerar uma cadeia linear infinita onde as integrais de transferência entre os sítios são alternadas ( $t_1$  e  $t_2$ ), como mostrado na figura 3.10. Este exemplo é apresentado aqui para ilustrar a metodologia usada no caso de nanotubos de carbono do tipo zigzag. No processo de renormalização dessa cadeia alternada, a cada passo são eliminados 2 sítios para que se mantenha a simetria da cadeia original. Aplicando a equação de Dyson para este sistema obtemos

$$\widehat{G}_{00}(\omega) = g_0 \left\{ 1 + t_1 \widehat{G}_{10}(\omega) + t_2 \widehat{G}_{10}(\omega) \right\}, \quad (3.26)$$

sendo:

$$\begin{aligned}\widehat{G}_{10} &= g_0 t_1 \widehat{G}_{00} + g_0 t_2 \widehat{G}_{20} \\ \widehat{G}_{\bar{1}0} &= g_0 t_1 \widehat{G}_{\bar{2}0} + g_0 t_2 \widehat{G}_{00} \\ \widehat{G}_{20} &= g_0 t_1 \widehat{G}_{30} + g_0 t_2 \widehat{G}_{10} \\ \widehat{G}_{\bar{2}0} &= g_0 t_1 \widehat{G}_{\bar{1}0} + g_0 t_2 \widehat{G}_{\bar{3}0}.\end{aligned}$$

Manipulando as equações acima e substituindo em (3.26) obtemos

$$\widehat{G}_{00}(\omega) = g_0 \left[ 1 - \frac{(g_0 t_1^2)}{1 - (g_0 t_2)^2} - \frac{(g_0 t_2)^2}{1 - (g_0 t_1)^2} \right]^{-1} \left\{ 1 + \frac{(g_0 t_1)^2 t_2}{1 - (g_0 t_2)^2} \widehat{G}_{30}(\omega) + \frac{(g_0 t_2)^2 t_1}{1 - (g_0 t_1)^2} \widehat{G}_{\bar{3}0}(\omega) \right\} \quad (3.27)$$

Comparando as equações (3.26) e (3.27) obtemos as 3 funções renormalizadas  $\tilde{g}_0$ ,  $\tilde{t}_1$  e  $\tilde{t}_2$  que são necessárias para o processo iterativo, que são dadas por

$$\tilde{g}_0 = g_0 \left[ 1 - \frac{(g_0 t_1)^2}{1 - (g_0 t_2)^2} - \frac{(g_0 t_2)^2}{1 - (g_0 t_1)^2} \right]^{-1} \quad (3.28)$$

$$\tilde{t}_1 = \frac{(g_0 t_1)^2 t_2}{1 - (g_0 t_2)^2}, \quad \tilde{t}_2 = \frac{(g_0 t_2)^2 t_1}{1 - (g_0 t_1)^2}.$$

O processo de dizimação pode ser aplicado a sistemas mais complexos por ser numericamente simples. Calcularemos em seguida propriedades eletrônicas locais de CNTs utilizando as técnicas descritas anteriormente. Vamos considerar os nanotubos como sistemas unidimensionais efetivos cujos “sítios” são descritos por matrizes cujas dimensões dependem da estrutura e da quiralidade dos respectivos nanotubos.

### 3.3 Densidade de estados dos nanotubos de carbono

Nesta seção vamos calcular a densidade de estados local (LDOS) para nanotubos aquirais (zigzag e armchair) infinitos e perfeitos, para isso devemos encontrar a função de Green local como apresentado na seção anterior. Aplicamos a equação de Dyson (3.21) considerando que cada um dos anéis de átomos do nanotubo é especificado por um índice de sítio diferente e que os elementos de transferência  $t_{ij}$  representam as energias de *hopping* entre os anéis primeiros vizinhos ( $i \neq j$ ) e entre os átomos de um mesmo anel ( $i = j$ ). Sendo assim, os elementos que

aparecem na equação de Dyson são matrizes cuja dimensão depende do número de átomos de carbono contidos em cada anel.

Na figura 3.11 mostramos um segmento aberto de um nanotubo armchair (4,4) onde cada anel contém 16 átomos de carbono. Dessa forma, todas as matrizes envolvidas neste exemplo têm dimensão 16 x 16. Aplicando a equação de Dyson para este sistema obtemos

$$\widehat{G}_{00} = \widehat{g}_0 + \widehat{g}_0 \widehat{T}_{00} \widehat{G}_{00} + \widehat{g}_0 \widehat{T}_{01} \widehat{G}_{10} + \widehat{g}_0 \widehat{T}_{0\bar{1}} \widehat{G}_{\bar{1}0}, \quad (3.29)$$

onde  $\widehat{T}_{ii}$  é a matriz de transferência referente a ligação entre átomos ao longo do anel  $i$ ,  $\widehat{T}_{ij}$  se refere a ligação entre anéis primeiros vizinhos e  $\widehat{g}_0$  é uma matriz diagonal cujos elementos não nulos são iguais a  $g_0(\omega) = 1/\omega$ . Seguindo a numeração dos átomos na figura 3.11 construímos as matrizes de transferência onde cada elemento  $T_{ij} = t$  se o átomo  $i$  estiver ligado ao átomo  $j$ , caso contrário  $T_{ij} = 0$ .

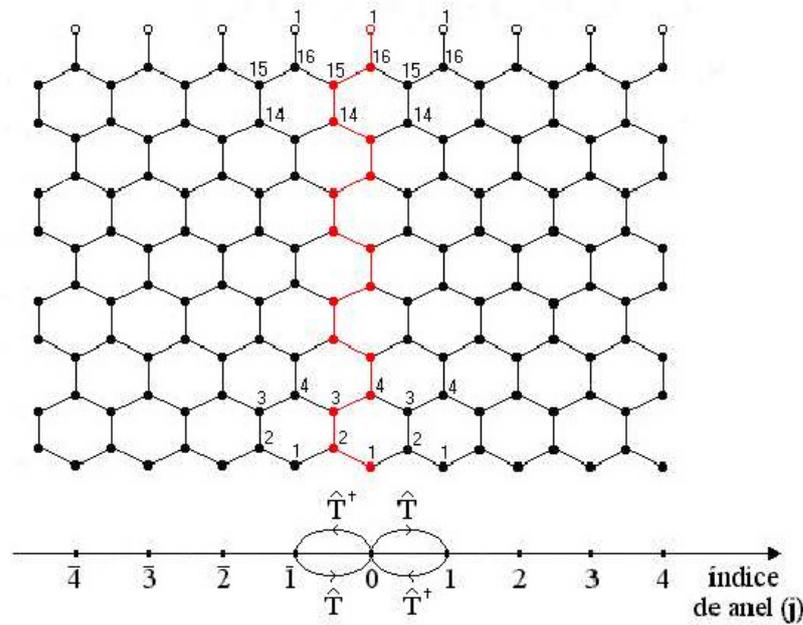


Figura 3.11: Segmento de um SWCNT armchair (4,4) a partir da referência [43].

Devido à simetria de translação dos átomos ao longo do tubo todas as matrizes de transferência  $\widehat{T}_{i,i+1}$  são iguais, logo,  $\widehat{T}_{i,i+1} = \widehat{T}$  para todo  $i$ , porém as matrizes de transferência  $\widehat{T}_{i,i-1}$  são iguais a  $\widehat{T}^+$ , que é a matriz transposta de  $\widehat{T}$ . Procedendo da mesma maneira que no exemplo de uma cadeia linear da seção anterior e obedecendo a simetria dos CNTs armchair, calculamos as funções renormalizadas,

$$\widehat{G}_R = \left( \widehat{1} - \widehat{Z}\widehat{Z}^\dagger - \widehat{Z}^\dagger\widehat{Z} \right)^{-1} \widehat{G}, \quad (3.30)$$

$$\widehat{T}_R = \widehat{T}\widehat{G}\widehat{T}, \quad (3.31)$$

$$\widehat{T}_R^\dagger = \widehat{T}^\dagger\widehat{G}\widehat{T}^\dagger, \quad (3.32)$$

sendo:  $\widehat{G} = \left( \widehat{1} - \widehat{g}_0\widehat{T}_{00} \right)^{-1} \widehat{g}_0$ ,  $\widehat{Z} = \widehat{G}\widehat{T}$  e  $\widehat{Z}^\dagger = \widehat{G}\widehat{T}^\dagger$ .

Por outro lado, um segmento de um CNT do tipo zigzag (5,0) pode ser observado na figura 3.12, para o qual a ligação entre os anéis ocorre de forma alternada, entre átomos pares e entre átomos ímpares. Portanto serão necessárias duas matrizes de transferência,  $\widehat{T}_{2i,2i+1} = \widehat{T}_1$  e  $\widehat{T}_{2i-1,2i} = \widehat{T}_2$  para qualquer sítio  $i$ . Neste caso devemos nos basear no exemplo da dizimação de uma cadeia alternada, descrito na seção anterior, porque a cada passo da renormalização devemos dizimar dois anéis para manter a simetria original do tubo. Ambas as matrizes de transferência,  $\widehat{T}_1$  e  $\widehat{T}_2$  são diagonais mas apenas os elementos  $T_{i,i}$  com  $i$  ímpar e par, respectivamente, são iguais a  $t$ , o que nos fornece  $\widehat{T}_{ij} = \widehat{T}_{ji}$  para quaisquer  $i$  e  $j$ .

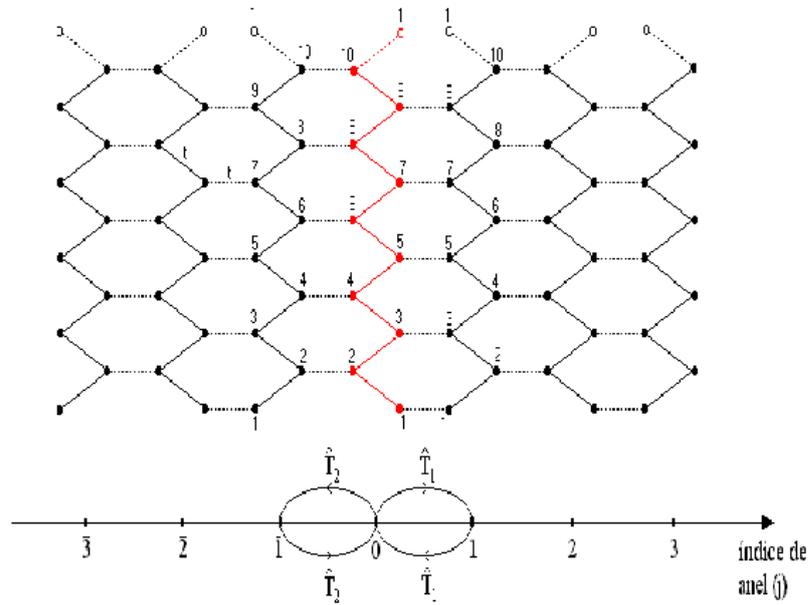


Figura 3.12: Segmento de um SWCNT zigzag (5,0) a partir da referência [43].

Ao aplicar a equação de Dyson para este sistema obtemos

$$\widehat{G}_{00} = \widehat{g}_0 + \widehat{g}_0\widehat{T}_{00}\widehat{G}_{00} + \widehat{g}_0\widehat{T}_1\widehat{G}_{10} + \widehat{g}_0\widehat{T}_2\widehat{G}_{10}. \quad (3.33)$$

Fazendo o procedimento da dizimação dupla obteremos as seguintes funções renormalizadas para  $\widehat{G}_R$ ,  $\widehat{T}_{1R}$  e  $\widehat{T}_{2R}$ :

$$\widehat{G}_R = [\widehat{1} - \widehat{Z}_1(\widehat{1} - \widehat{Z}_2\widehat{Z}_2)^{-1}\widehat{Z}_1 - \widehat{Z}_2(\widehat{1} - \widehat{Z}_1\widehat{Z}_1)^{-1}\widehat{Z}_2]^{-1}\widehat{G}, \quad (3.34)$$

$$\widehat{T}_{1R} = \widehat{T}_1(\widehat{1} - \widehat{Z}_2\widehat{Z}_2)^{-1}\widehat{Z}_2\widehat{Z}_1, \quad (3.35)$$

$$\widehat{T}_{2R} = \widehat{T}_2(\widehat{1} - \widehat{Z}_1\widehat{Z}_1)^{-1}\widehat{Z}_1\widehat{Z}_2, \quad (3.36)$$

onde  $\widehat{G} = (\widehat{1} - \widehat{g}_0\widehat{T}_{00})^{-1}\widehat{g}_0$ ,  $\widehat{Z}_1 = \widehat{G}\widehat{T}_1$  e  $\widehat{Z}_2 = \widehat{G}\widehat{T}_2$ .

Em ambos os casos (zigzag e armchair), o processo de dizimação continua até que  $\widehat{G}_R \rightarrow \widehat{g}^*$ . A densidade de estados local para uma dada energia  $\omega$  é obtida a partir da equação,

$$\rho_0(\omega) = \frac{-1}{\pi} \text{Im} \left\{ \text{Tr} \left[ \widehat{G}_{00}(\omega) \right] \right\} / N_t, \quad (3.37)$$

onde Tr é o traço e  $N_t$  é o número de átomos no anel do tubo.

A densidade de estados eletrônicos em função da energia em unidades de  $t$  é mostrada na figura 3.13 para três CNTs diferentes (8,8), (9,0) e (17,0), usando o formalismo das funções de Green. Estes resultados são idênticos aos obtidos a partir da descrição feita no espaço dos momentos. Os nanotubos (8,8) e (9,0) são metálicos e apresentam um *plateau* perto da energia de Fermi ( $E_F = 0$ ). Entretanto, o nanotubo (17,0) não apresenta estados eletrônicos permitidos próximo ao nível de Fermi, o que o caracteriza como semiconductor. Uma característica marcante das DOS dos CNTs é a presença das singularidades de Van Hove, que revelam claramente a natureza quasi-unidimensional do sistema. Estas singularidades podem ser determinadas a partir da relação de dispersão da energia versus momento dos tubos. À medida que o número de átomos ao longo de cada anel aumenta, aumenta também o número de singularidades.

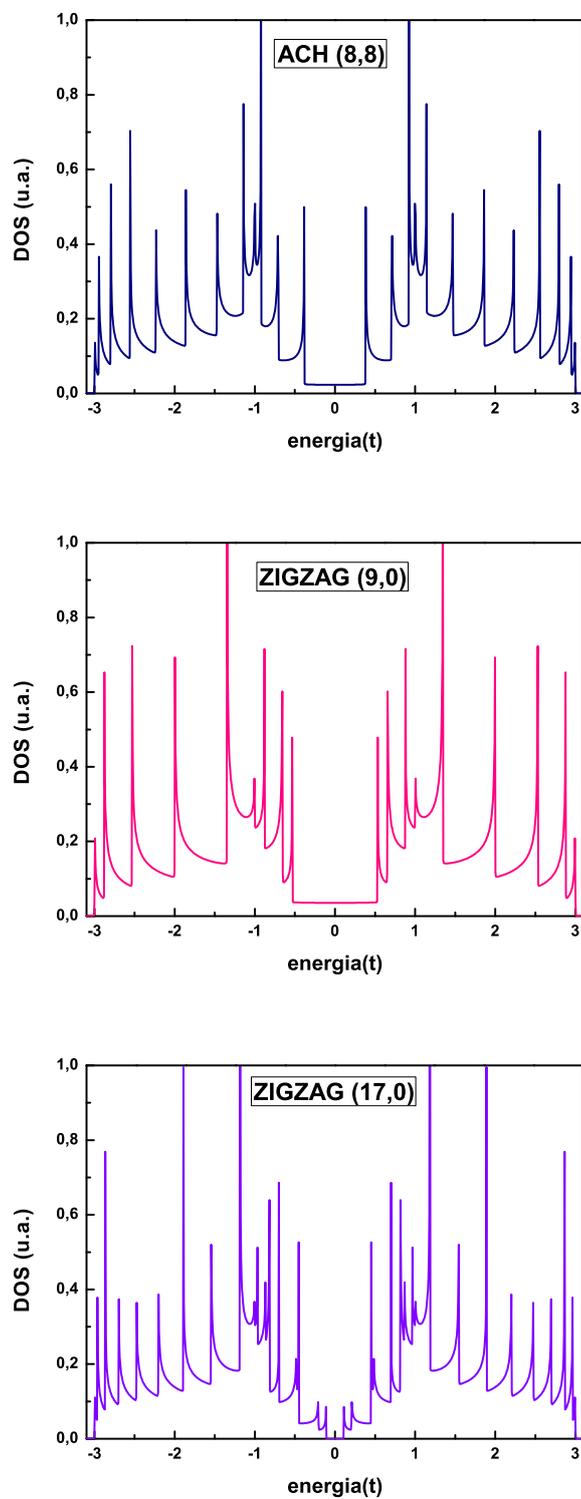


Figura 3.13: Densidade de estados eletrônicos calculada a partir do método de dizimação para CNTs armchair (8,8), (9,0) e (17,0).

## 4 *Bundles de nanotubos de carbono*

Nos processos de síntese de CNTs é frequente a formação de “bundles” de nanotubos, que são aglomerados de tubos de carbono que crescem praticamente paralelos, lado a lado, como mostrado de forma esquemática na figura 4.1. Estes bundles podem ter somente poucos CNTs ou centenas deles, sendo que naqueles de número reduzido, as propriedades unidimensionais do tubo ainda podem ser consideradas como dominantes, enquanto que, em bundles com um número maior de tubos, as propriedades de *bulk* devem predominar.

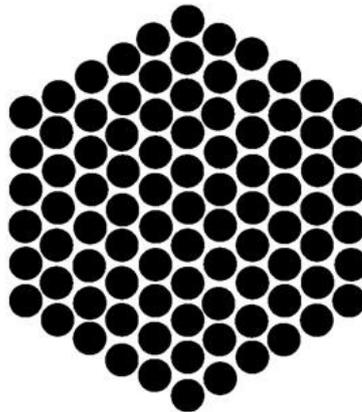


Figura 4.1: Representação esquemática de um bundle de nanotubos distribuídos de forma hexagonal. Os círculos pretos representam os CNTs individuais.

Como a formação de bundles de nanotubos é inevitável na síntese de CNTs, eles atraem bastante atenção tanto dos teóricos quanto dos experimentais. Do ponto de vista de aplicações, é importante mencionar que os bundles de nanotubos são bastante promissores como sensores de gases devido aos espaços intersticiais abundantes em suas estruturas, estabilizadores de moléculas instáveis ou como sensores químicos e biológicos. Desta forma, os bundles de CNTs têm sido considerados como bons candidatos para armazenar hidrogênio ( $H_2$ ) [27]. Na figura 4.2 são mostradas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) relativas a um processo de preparação de bundles de CNTs empilhados com fulerenos  $C_{60}$ , via sonificação numa solução de tolueno, e o aumento consequente da adsorvidade de  $H_2$  pelos CNTs.

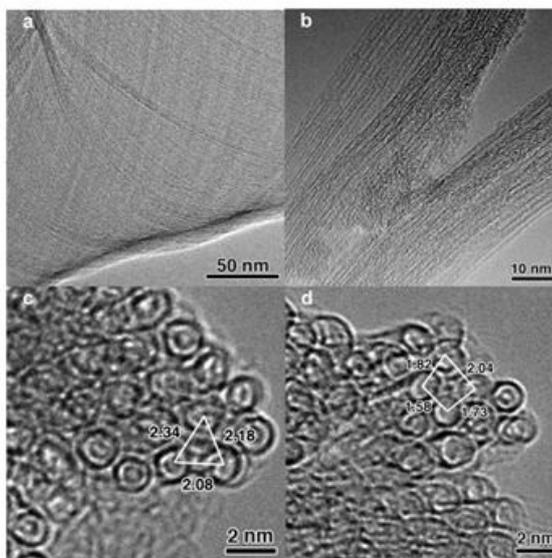


Figura 4.2: Imagens de TEM de CNT- $C_{60}$ . (a) Uma camada bem alinhada de aglomerado. (b) Vista lateral de um  $C_{60}$ -pillared CNT. (c) Seção de corte de um *bundle* hexagonal. (d) Seção de corte de um *bundle* na configuração tetragonal distorcida [27]

Os bundles de nanotubos são formados por vários tubos que interagem entre si com energias de acoplamento bastante inferiores às que ocorrem entre os átomos de carbono de cada tubo. Tipicamente estas interações são do tipo van der Waals e existem modelos bem conhecidos para incluí-las na abordagem teórica. Para descrever estas interações, cálculos padrões baseados em teoria do funcional da densidade (DFT) têm sido usados [28]. Entretanto, como as interações de van der Waals se manifestam em distâncias de curto e longo alcances, estes modelos tem que ser vistos com restrições, já que são incapazes de reproduzir corretamente as forças de longo alcance. Outros modelos baseados em somas de potenciais interatômicos do tipo Lennard-Jones têm sido usados com sucesso [29, 30].

Em nossos cálculos consideramos bundles de diferentes tamanhos e de formas variadas, sempre descritos por uma seção transversal finita mas com os tubos tendo comprimento axial infinito. Por simplicidade, supomos que os tubos constituintes não têm impurezas e nem defeitos. Desta forma, as variações nas propriedades eletrônicas estudadas devem ser atribuídas ao acoplamento entre os CNTs e as dimensões dos tubos e dos cluster. Um modelo extremamente simples é considerar o bundle descrito por funções de Green individuais, calculadas para os tubos isolados e a partir dessas, calcular a Função de Green total para o sistema composto. Outro modelo alternativo é realizar uma renormalização semelhante à descrita para os CNTs isolados, onde agora todos os CNTs que compõem o bundle são considerados simultaneamente.

## 4.1 Modelo simplificado e resultados

Vamos descrever primeiramente o modelo mais simples que utilizamos na descrição teórica do bundle de CNTs. Neste modelo cada nanotubo é considerado como um sítio de dizimação. Sendo assim, usamos as funções de Green renormalizadas para CNTs isolados e realizamos um processo de dizimação, como descrito no capítulo 3. Primeiramente fizemos esse procedimento para um bundle hexagonal (mostrado na fig 4.3), onde variamos o valor do *hopping* entre os tubos.

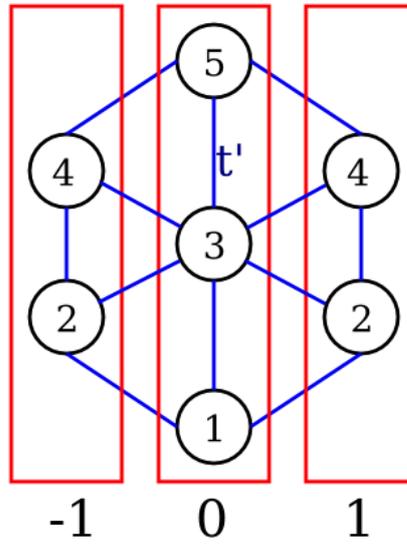


Figura 4.3: Desenho esquemático de um bundle de CNTs hexagonal, onde os círculos representam os tubos renormalizados e os retângulos identificam as células de dizimação.

Começamos escrevendo a equação de Dyson para o retângulo do meio, representado na figura 4.3 pelo índice 0,

$$\widehat{G}_{00} = (\widehat{1} - \widehat{g}_0 \widehat{T}_{00})^{-1} \widehat{g}_0 [\widehat{1} + \widehat{T}_{01} \widehat{G}_{10} + \widehat{T}_{0\bar{1}} \widehat{G}_{\bar{1}0}], \quad (4.1)$$

onde  $\widehat{T}_{00}$  é a matriz de transferência referente a ligação entre CNTs ao longo do retângulo de índice 0,  $\widehat{T}_{01}$  e  $\widehat{T}_{0\bar{1}}$  se referem às energias de hopping entre os retângulos vizinhos e  $\widehat{g}_0$  é a função de Green já renormalizada do CNT isolado, descrita pela equação 3.30 para um CNT armchair e pela equação 3.34 para um CNT zigzag, que a partir de agora vamos denominar  $\widehat{g}^*$ . Seguindo a numeração dos CNTs na figura 4.3 construímos as matrizes de transferência, sendo o hopping entre os tubos dados por  $t'$ , que representa a intensidade de interação escrita em termos de  $t$  (hopping entre os átomos de carbono na rede). A partir da equação de Dyson também escrevemos as funções de Green para  $\widehat{G}_{10}$  e  $\widehat{G}_{\bar{1}0}$ :

$$\widehat{G}_{10} = (\widehat{1} - \widehat{g}^* \widehat{T}_{11})^{-1} \widehat{g}^* \widehat{T}_{10} \widehat{G}_{00}, \quad (4.2)$$

$$\widehat{G}_{\bar{1}0} = (\widehat{1} - \widehat{g}^* \widehat{T}_{\bar{1}\bar{1}})^{-1} \widehat{g}^* \widehat{T}_{\bar{1}0} \widehat{G}_{00}. \quad (4.3)$$

Substituindo na equação 4.1 teremos a  $\widehat{G}_{00}$  em função, somente, de  $\widehat{g}^*$  e das matrizes de transferência,

$$\widehat{G}_{00} = \{\widehat{1} - (\widehat{1} - \widehat{g}^* \widehat{T}_{00})^{-1} \widehat{g}^* [\widehat{T}_{01} (\widehat{1} - \widehat{g}^* \widehat{T}_{11})^{-1} \widehat{g}^* \widehat{T}_{10} + \widehat{T}_{0\bar{1}} (\widehat{1} - \widehat{g}^* \widehat{T}_{\bar{1}\bar{1}})^{-1} \widehat{g}^* \widehat{T}_{\bar{1}0}]\}^{-1} (\widehat{1} - \widehat{g}^* \widehat{T}_{00})^{-1} \widehat{g}^*. \quad (4.4)$$

O mesmo procedimento é realizado para os CNTs dispostos nos retângulos de índices  $-1$  e  $1$ , e desta forma obtemos as equações para  $\widehat{G}_{11}$  e conseqüentemente, por simetria, para  $\widehat{G}_{\bar{1}\bar{1}}$ . A partir das funções de Green já calculadas realizamos o processo de renormalização descrito anteriormente e calculamos a densidade de estados eletrônicos local a partir da equação 3.25, obtendo assim os resultados mostrados na figura 4.4 para bundles formados por 7 CNTs do tipo (3,3) e (3,0). Vale ressaltar que usamos tubos com diâmetros pequenos nos bundles para iniciar os cálculos destes sistemas. Podemos observar que para nenhum dos dois CNTs considerados ocorre uma grande mudança na estrutura eletrônica próximo à energia de Fermi. Para hoppings entre tubos de intensidade mais baixas ( $t' < 0.1t$ ) não observamos praticamente nenhuma alteração na DOS quando comparamos com a DOS do tubo isolado. Isso se deve ao fato do modelo proposto descrever as interações atômicas de forma muito simplificada.

Como este modelo utiliza as funções renormalizadas de CNTs isolados, podemos fazer bundles tanto de CNTs zigzag quanto armchair sem precisar fazer alterações no código numérico, bastando modificar a entrada dos dados dos CNTs isolados. Pela simplicidade numérica do modelo, podemos usá-lo para descrever bundles bem maiores, como o considerado na figura 4.5, que corresponde à DOS de um bundle de 51 CNTs do tipo zigzag (3,0), também dispostos numa configuração hexagonal. No caso deste bundle, as alterações na DOS também são suaves, assim como no caso do bundle hexagonal de 7 tubos.

Outra vantagem é a possibilidade de incorporar tubos de diferentes quiralidades sem aumentar o grau de dificuldade teórica e poder descrever bundles compostos por tubos metálicos e semicondutores, como de fato aparecem nos processos de síntese. Por outro lado, observa-se que as interações entre os tubos são bastante depreciadas neste modelo, no qual o cluster não preserva a vizinhança atômica local em todas as etapas do processo de dizimação.

Um modelo alternativo é considerar que o bundle, formado pelos tubos interconectados,

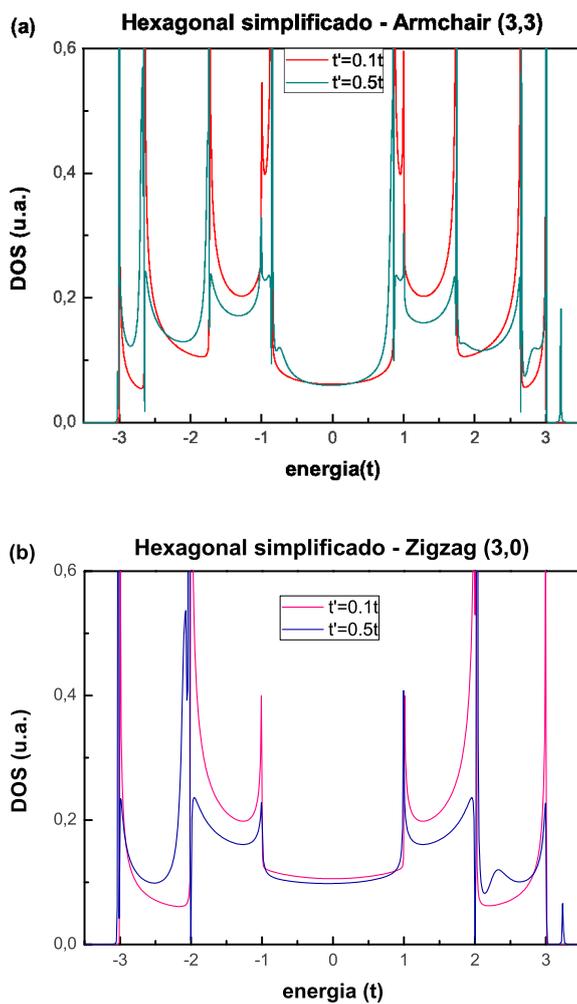


Figura 4.4: DOS em função da energia para bundle hexagonal de CNTs do tipo (a) armchair - (3,3), (b) zigzag - (3,0), obtidas a partir do modelo simplificado.

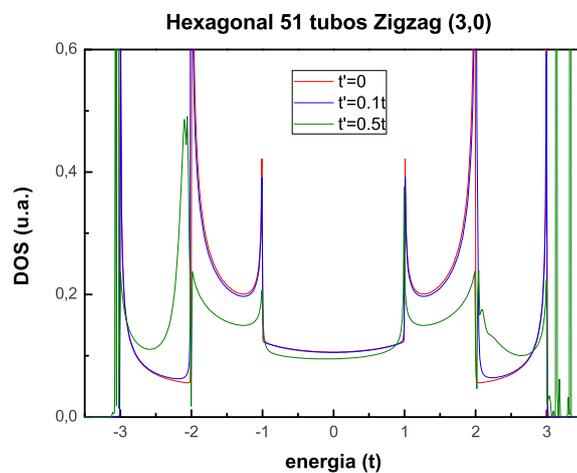


Figura 4.5: DOS em função da energia para um bundle composto por 51 CNTs do tipo zigzag - (3,0), obtida a partir do modelo simplificado.

seja descrito por planos paralelos, que são decorados pelas seções de corte transversais dos tubos isolados. Cada um destes planos funciona como a unidade básica do processo de dizimação do bundle.

## 4.2 Modelo de dizimação para bundle de CNTs

Vamos, no que segue, descrever os bundles a partir de um modelo mais adequado usando as técnicas de renormalização descritas no capítulo 3. O processo de dizimação do bundle é totalmente equivalente ao adotado na dizimação da cadeia linear (apresentado na seção 3.2) e na dizimação dos tubos de carbono. Enquanto na cadeia as unidades dizimadas eram os átomos (sítios da rede), no caso dos CNTs, as unidades eram os anéis de átomos dispostos na configuração zigzag ou armchair. De forma similar, para os bundles, as unidades são os planos decorados por seções de corte transversais dos tubos.

O Hamiltoniano usado no modelo de banda única pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \sum_i \varepsilon_i c_{im}^\dagger c_{im} + t \sum_{\langle i,j \rangle, m} c_{im}^\dagger c_{jm} + t' \sum_{\langle i,j \rangle, l \neq m} c_{im}^\dagger c_{jl} + h.c., \quad (4.5)$$

com  $E_i$  denotando as energias de sítio que consideramos iguais para todos os átomos da rede, e  $c_{im}$  ( $c_{im}^\dagger$ ) sendo os operadores de destruição (criação) de um elétron no sítio  $i$  do nanotubo  $m$ . Desta forma, o terceiro termo do Hamiltoniano corresponde à interação entre os diferentes nanotubos do aglomerado de CNTs.

Por simplicidade, consideramos aqui que a interação entre CNTs vizinhos seja descrita por superposições entre apenas um átomo de cada tubo. Modelos bem mais realistas do que esse foram usados, no tratamento de nanotubos de paredes duplas [31, 32], nos quais foi considerado que a energia de superposição entre átomos vizinhos é mais complexa, envolvendo vários átomos. Um exemplo é considerar a dependência da posição dos átomos de carbono de tubos vizinhos por

$$t(r_{ij}) = t^* e^{[-(r_{ij}-d)/\delta]}, \quad (4.6)$$

onde o fator de amortecimento  $\delta$  é considerado igual a  $0.45 \text{ \AA}$  [33],  $d$  é a distância entre as camadas, considerada igual a distância entre os planos de grafite ( $3.5 \text{ \AA}$ ) e  $t^*$  é um parâmetro do

modelo usualmente considerado como sendo  $t/8$ . Entretanto, tendo em vista que nosso objetivo é conhecer o comportamento qualitativo da densidade de estados eletrônicos do sistema de vários CNTs aglomerados, optamos por um modelo mais simples e analisamos como as energias dependem da intensidade de acoplamento considerada no modelo.

Estudaremos o espectro energético de 3 CNTs agrupados em forma triangular (*bundle triangular*) e de 7 CNTs formando uma estrutura hexagonal, com um CNT em cada um dos 6 vértices e um disposto no centro da composição (*bundle hexagonal*).

### 4.2.1 Bundle triangular

Nesta descrição do bundle composto por apenas 3 CNTs, os nanotubos são dispostos numa configuração triangular. A posição relativa entre os tubos individuais é tal que os átomos dos tubos vizinhos estão na menor distância possível entre eles, dada pela mesma distância verificada entre os planos bidimensionais do grafite, ou seja,  $3.54 \text{ \AA}$ .

A seção transversal de cada um destes tubos é composta por anéis contendo  $4n(2n)$  átomos no caso de CNT armchair (zigzag). No caso do bundle ser formado por CNTs do tipo zigzag, o anel é duplo e o processo de dizimação usado também é duplo, como visto anteriormente. Nota-se aqui que os códigos numéricos elaborados, dependem do número de tubos formando o bundle e de seus números quirais  $C(n, m)$ .

Vamos apresentar o cálculo e o resultado para um bundle formado por três CNTs do tipo zigzag (3,0), para o qual 36 átomos são envolvidos no total. Neste caso, o processo de dizimação será feito da mesma maneira descrita na seção 3.3 para um CNT isolado zigzag, porém todas as matrizes envolvidas no problema serão de ordem bem superior ( $36 \times 36$ ).

A matriz de transferência  $T_{00}$  é escrita então em blocos de submatrizes que descrevem as energias de interação entre os diferentes tubos do bundle, é dada por:

$$\text{Matriz de Transferência} = \begin{bmatrix} \begin{matrix} \text{Tubo 1} \\ (12 \times 12) \end{matrix} & \begin{matrix} 1 - 2 \\ (12 \times 12) \end{matrix} & \begin{matrix} 1 - 3 \\ (12 \times 12) \end{matrix} \\ \begin{matrix} 2 - 1 \\ (12 \times 12) \end{matrix} & \begin{matrix} \text{Tubo 2} \\ (12 \times 12) \end{matrix} & \begin{matrix} 2 - 3 \\ (12 \times 12) \end{matrix} \\ \begin{matrix} 3 - 1 \\ (12 \times 12) \end{matrix} & \begin{matrix} 1 - 2 \\ (12 \times 12) \end{matrix} & \begin{matrix} \text{Tubo 3} \\ (12 \times 12) \end{matrix} \end{bmatrix}$$

A matriz  $\widehat{G}_{00}$  possui somente os termos da diagonal principal sendo diferentes de zero, iguais a  $1/(\varepsilon - \varepsilon_0)$ , onde  $\varepsilon_0$  é a energia do sítio que consideramos como zero em nossos cálculos.

los. Seguindo a numeração dos átomos, construímos a matriz de transferência  $\widehat{T}_{00}$  ligando os átomos pertencentes ao mesmo tubo pela energia de *hopping*  $t$  e os átomos vizinhos de tubos diferentes pela energia de *hopping*  $t'$ . Os demais termos da matriz  $\widehat{T}_{00}$  são nulos.

Seguindo o mesmo procedimento de dizimação descrito na seção 3.3, obtemos as relações

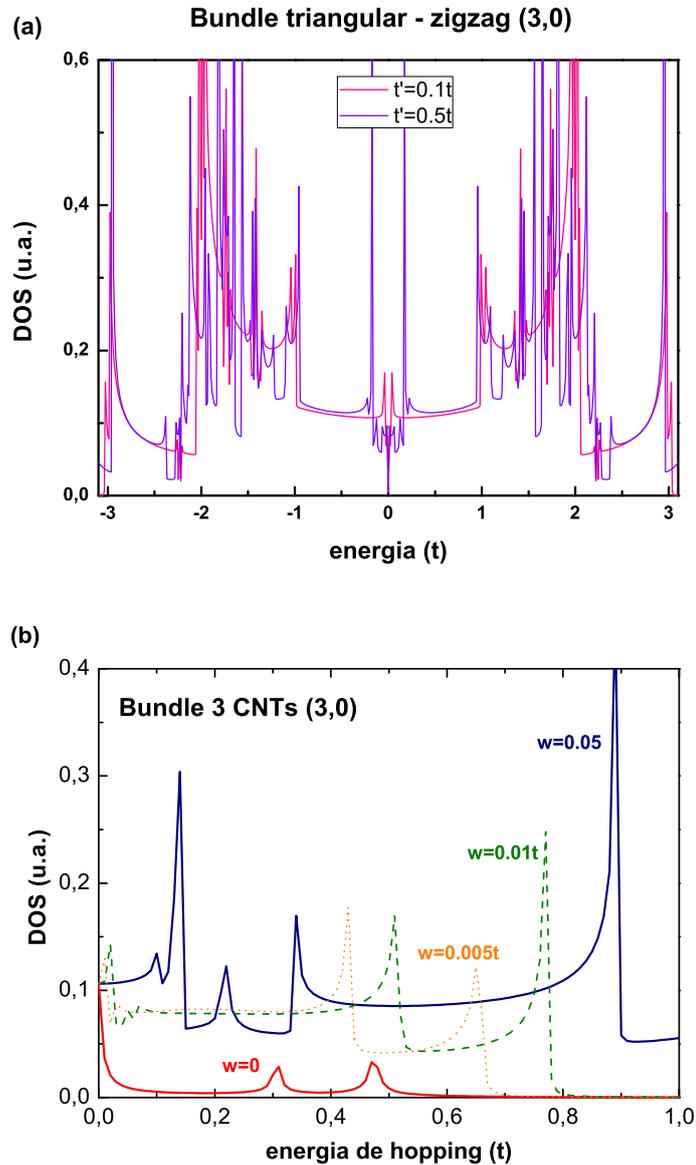


Figura 4.6: (a) Densidade de estados eletrônicos para um bundle triangular formado por CNTs zigzag (3,0). A curva rosa corresponde a DOS do bundle com *hopping* entre tubos  $t' = 0.1t$ , e a curva lilás corresponde a  $t' = 0.5t$ . (b) Densidade de estados eletrônicos em função da energia de hopping para um bundle triangular formado por CNTs zigzag (3,0) para diferentes energias de Fermi.

de recorrência do processo iterativo, no qual as funções de Green e as integrais de hopping são renormalizadas a cada etapa de dizimação, até obtermos convergência com o grau de precisão necessário. A partir da função de Green renormalizada do bundle, podemos obter todas as den-

sidades de estados eletrônicos locais (LDOS) em cada um dos átomos que compõem o sistema. A figura 4.6 mostra a DOS para o caso descrito, onde foi tomada a média das LDOS. Observe-se que não ocorre quebra de simetria elétron-buraco, já que a densidade de estados da banda de valência e de condução permanece simétrica em relação a energia de Fermi.

Um CNT zigzag (3,0) é metálico, ou seja, sua densidade de estados apresenta um *plateau* próximo a energia de Fermi. Ao ligar 3 tubos deste tipo, formando um bundle triangular, notamos uma grande supressão na DOS (ver figura 4.6 (a)) mesmo quando consideramos valores bastante reduzidos de *hopping* ( $t' \ll 0.1t$ ). Esta supressão expressa uma mudança bastante considerável na estrutura eletrônica à medida que ligamos a interação entre os tubos. A figura 4.6 (b) mostra a dependência da densidade de estados com a intensidade do hopping entre os tubos para valores de energia próximos a  $w = E_F$ . A mudança em  $E_F$  pode ser, por exemplo, uma consequência de transferências de cargas devido à processos de dopagem. Quando  $E_F = 0$ , dopagem nula, observamos um decaimento bastante acentuado da DOS, à medida que as interações entre tubos vão aumentando.

### 4.2.2 Bundle hexagonal

A descrição do bundle hexagonal é bastante similar à do bundle triangular apresentada na subseção anterior. Uma representação esquemática de um bundle hexagonal pode ser vista na figura 4.7.

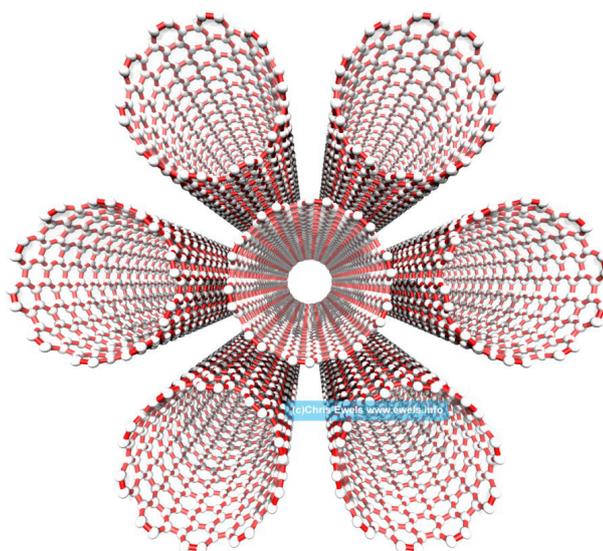


Figura 4.7: Representação esquemática de um agrupamento de CNTs idênticos.

No que segue, vamos apresentar os resultados de densidade de estados eletrônicos de bundles hexagonais, formados por CNTs de três tipos diferentes: armchair (3,3), zigzag (3,0) e (6,0).

Nos três casos, o processo de dizimação será o mesmo descrito na subseção 4.2.1, inclusive no que diz respeito às matrizes de energia de transferência  $\widehat{T}_{00}$  e do localador  $\widehat{G}_{00}$ , que seguirão a mesma lógica de construção. A diferença é que todas as matrizes envolvidas têm dimensões superiores. Para os casos dos bundles formados pelos CNTs armchair (3,3) e zigzag (3,0), o cluster será composto por 84 átomos. Sendo assim, todas as matrizes envolvidas nestes problemas terão dimensão  $84 \times 84$ . Para o bundle formado por 7 CNTs zigzag (6,0), o cluster será composto por 168 átomos e portanto, todas as matrizes terão dimensão  $168 \times 168$ . Seguimos o mesmo procedimento usado na seção 3.3, obtendo assim a função de Green renormalizada do bundle. A partir desta, obtemos a densidade de estados eletrônicos local em todos os átomos do sistema.

A figura 4.8 mostra a densidade de estados do bundle hexagonal formado por CNTs armchair (3,3). Ao contrário do que foi observado para o bundle triangular, neste caso não observamos uma mudança tão brusca na DOS mesmo para valores elevados de hopping entre os tubos ( $0, 1t < t' < t$ ). Isto pode ser melhor verificado ao analisarmos a dependência da DOS no nível de Fermi ( $E_F = 0$ ) com a intensidade de acoplamento entre os tubos dada por  $t'$ .

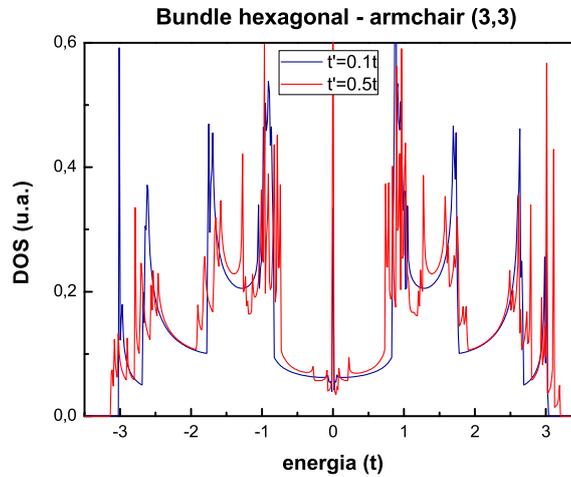


Figura 4.8: DOS (em unidades arbitrárias) em função da energia para um bundle hexagonal formado por CNTs do tipo armchair (3,3).

As figuras 4.9 (a) e (b) mostram a densidade de estados dos bundles hexagonais formados por CNTs zigzag (3,0) e (6,0), respectivamente. Comparando as figuras 4.8 e 4.9 com 4.4 observamos diferenças relevantes. No modelo mais completo vemos quebra de simetria elétron-buraco para bundles formados por CNTs armchair (3,3) e uma leve supressão na energia próxima ao nível de Fermi. Para o bundle formado por CNTs zigzag (3,0), notamos uma leve redução da DOS para energias próximas à energia de Fermi. Para o bundle triangular (3,0)

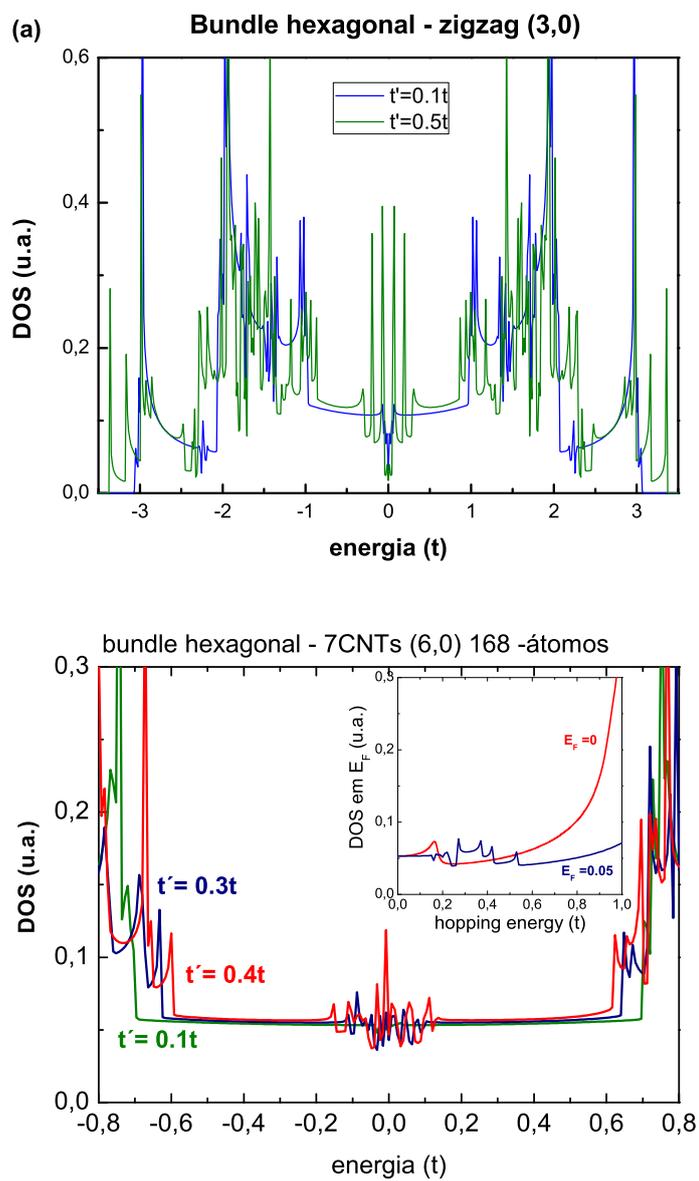


Figura 4.9: DOS (em unidades arbitrárias) em função da energia para um bundle hexagonal formado por CNTs do tipo zigzag (a) (3,0) e (b) (6,0) - Em destaque, a DOS na  $E_F$  em função da energia de ligação entre os tubos.

notamos uma redução mais marcante da DOS nesta região mesmo para hopping entre tubos menos intenso, fato que evidencia fortemente uma mudança nas características eletrônicas do sistema. Nos três tipos de bundles estudados há uma forte dependência entre a DOS e o hopping entre tubos, como mostrado de forma explícita no destaque da figura 4.9 (b). No modelo simplificado, estas alterações não ficam evidentes e as DOS não variam muito com o aumento da intensidade do hopping entre os tubos. Este modelo é claramente mais apropriado para descrever teoricamente os bundles de CNTs já que todos os sítios atômicos são tratados de forma equivalente durante as etapas do processo de renormalização das funções de Green.

Na seção seguinte vamos investigar os efeitos de campos elétricos aplicados a CNTs.

### **4.3 Bundles sob ação de campos elétricos**

Vários trabalhos de pesquisa em sistemas nanoestruturados de carbono têm reportado possibilidades importantes de modelagem de propriedades físicas destes sistemas usando campos externos aplicados. A estrutura eletrônica de nanotubos de carbono na presença de um campo magnético apresenta alterações significativas, que dependem da intensidade e direção dos campos com respeito aos tubos [34, 35, 36, 37, 38]. Transições do tipo metal isolante ocorrem quando o campo é aplicado na direção perpendicular ao eixo axial do tubo, enquanto as oscilações de Aharonov-Bohm se manifestam de forma clara para campos axiais. Por outro lado, campos elétricos também são usados como outra alternativa de gerar estas mudanças, tendo como vantagem o fato de que é muito mais fácil aplicar campos elétricos do que campos magnéticos nestes sistemas. Um caso interessante que pode ser mencionado é o estudo do grupo do Steven Louie [39] de nanofitas de carbono, no qual foi previsto uma mudança de natureza semicondutora da fita, na ausência de campos aplicados e um comportamento metálico e semicondutor distinto para as duas bandas (up e down) eletrônicas, quando um campo elétrico é aplicado na direção transversal à direção da fita.

Portanto, parece interessante investigar também os efeitos nas estruturas eletrônicas e densidade de estados dos bundles de nanotubos estudados, quando na presença de campos elétricos. Foi verificado que as curvas características de corrente versus voltagem de pequenos aglomerados de CNTs, quando estes são submetidos a uma diferença de potencial aplicada, diferem bastante das obtidas para CNTs isolados [40, 41]. Resultados recentes de bundles de CNTs submetidos a potenciais externos foram reportados na literatura [42], usando métodos teóricos de primeiros princípios. O tamanho dos bundles considerado era, na verdade muito reduzido, variando de dois a três CNTs. Os autores estudaram a modulação do gap de energia, induzida pela aplicação de um campo elétrico em diferentes configurações relativas aos tubos. Pretende-

mos aqui discutir, dentro do espírito tight-binding descrito nas seções anteriores, os efeitos de um campo elétrico aplicado em bundles de nanotubos de carbono metálico e semicondutores, dispostos em configurações distintas.

Em nosso modelo tight-binding de banda única (orbitais  $\pi$ ), o campo elétrico é conside-

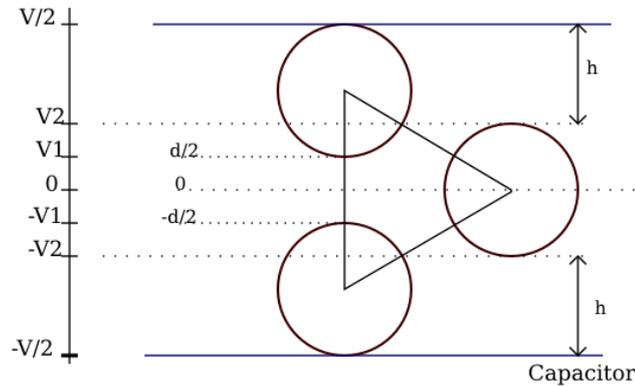


Figura 4.10: Desenho esquemático de um bundle triangular sob a ação de um campo elétrico externo, transversal às placas.

rado no termo diagonal do Hamiltoniano,  $\sum_{i,m} \epsilon_{im}(V_{pot}) c_{im}^\dagger c_{im}$ , onde  $V_{pot}$  é o potencial elétrico dado por  $V_{pot} = eEd$ , onde  $E$  é a intensidade do campo elétrico (dada em  $V/A$ ) e  $d$  é a posição a partir de uma origem a ser definida. Podemos imaginar que os tubos estão inseridos entre as placas de um capacitor que regula a intensidade do campo elétrico. Em todos os casos estudados aqui, consideramos por simetria, que o potencial elétrico é nulo no centro de simetria do sistema. Para CNTs isolados e em bundle, cada átomo de cada tubo tem uma posição diferente em relação às placas do capacitor e desta forma, o potencial será diferente para átomos em posições diferentes como representado na figura 4.10.

Como exemplo inicial mostramos na figura 4.11 (a) a DOS de três CNTs isolados do tipo zigzag com diâmetros diferentes, dois deles metálicos (3,0) e (6,0), e um deles semicondutor (11,0). A figura 4.11 (b) corresponde a DOS destes mesmos tubos isolados submetidos a um campo externo cujo potencial é  $V_{pot} = 0.2t$ . Analisando as figuras, notamos que os tubos metálicos abrem um gap de energia quando sob a ação do campo elétrico e, portanto, passam a apresentar características de materiais semicondutores. O CNT (11,0) não sofre nenhuma mudança significativa perto da energia de Fermi e preserva sua característica semicondutora [42]. Como modelo mais simples a ser tratado, mostramos na figura 4.13 (a) e (b) um esquema de um bundle de dois CNTs, nos quais um campo elétrico é aplicado nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente.

A figura 4.12 corresponde à DOS de um CNT isolado do tipo armchair (11,11) sob a ação de um campo elétrico externo com valores de  $V_{pot} = 0, 0.2t$  e  $0.5t$ . Para energia potencial de

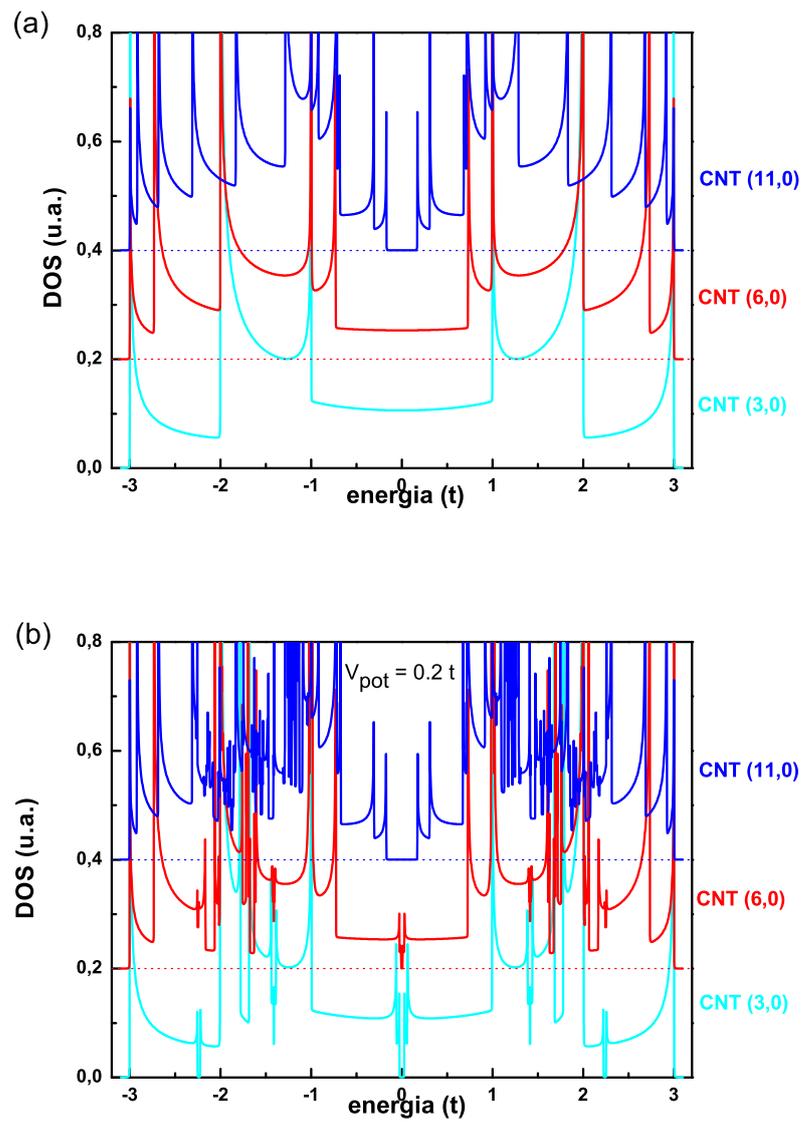


Figura 4.11: Densidade de estados para três tipos de CNTs isolados: (3,0), (6,0) e (11,0). (a) Na ausência de campo elétrico e (b) com  $V_{pot} = 0.2t$ . As curvas foram deslocadas no eixo vertical para facilitar a visualização dos resultados.

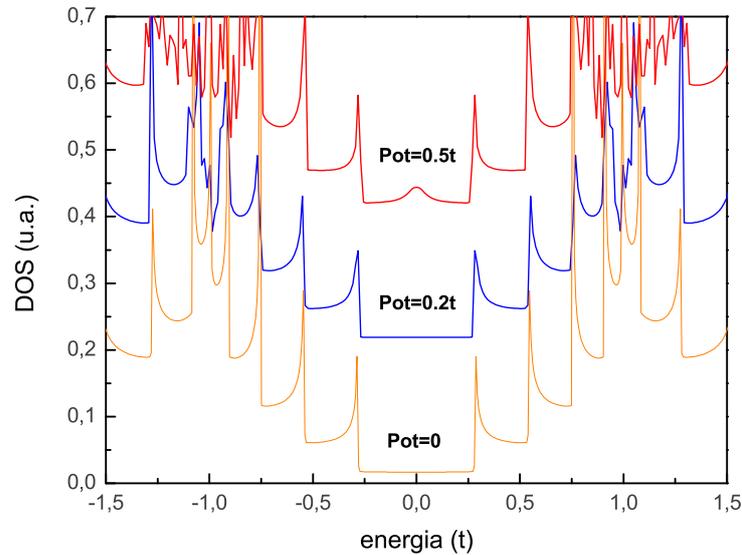


Figura 4.12: DOS para um CNT (11,11) com  $V_{pot} = 0, 0.2t$  e  $0.5t$ . As curvas foram deslocadas no eixo vertical para facilitar a visualização dos resultados.

baixa intensidade, a DOS quase não sofre alterações se comparada à curva sem campo aplicado. Observamos mudanças para potenciais mais altos onde aparece um acréscimo na DOS próximo ao nível de Fermi, exatamente o contrário do que observamos para CNTs zigzag. É nosso interesse investigar o efeito de um campo elétrico externo nas propriedades eletrônicas de um bundle pequeno, com apenas dois tubos como estudado por Kim et al [42] usando cálculos DFT. Esses estudos mostraram que a estrutura eletrônica de um bundle formado por 2 CNTs metálicos exibe um gap de energia devido à interação dos tubos entre si [28]. Estudamos aqui um bundle de 2 CNTs zigzag (11,0) sob a ação de um campo elétrico nas duas configurações mostradas na figura 4.13. A figura 4.14 (a) corresponde à DOS em função da energia deste

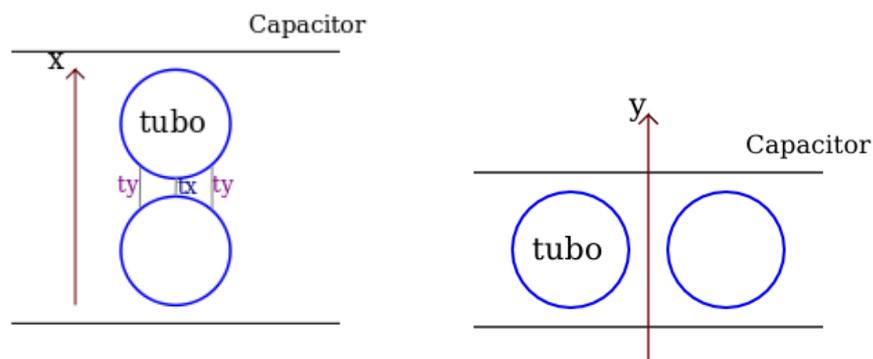


Figura 4.13: Esquema de bundle de dois CNTs, com campos elétricos aplicados nas direções  $x$  e  $y$ .

bundle sob a ação de um campo elétrico externo de  $E = 0.2 \text{ V/\AA}$ . Consideramos duas situações distintas para descrever a interação entre os tubos vizinhos na configuração  $x$ . A curva azul corresponde à descrição na qual apenas a interação entre os primeiros vizinhos,  $t_x$ , dos tubos vizinhos foi considerada  $t_x = 0.2t$  e a curva verde incorpora a interação entre átomos segundos vizinhos;  $t_x = 0.2t$  e  $t_y = 0.133t$ . Notamos uma grande diferença na estrutura eletrônica, uma vez que a DOS para o segundo caso apresentou a abertura de um gap de energia (vide figura 4.14 (a)). A figura 4.14 (b) mostra como a DOS varia pouco quando fixamos o valor de  $t_x$  e

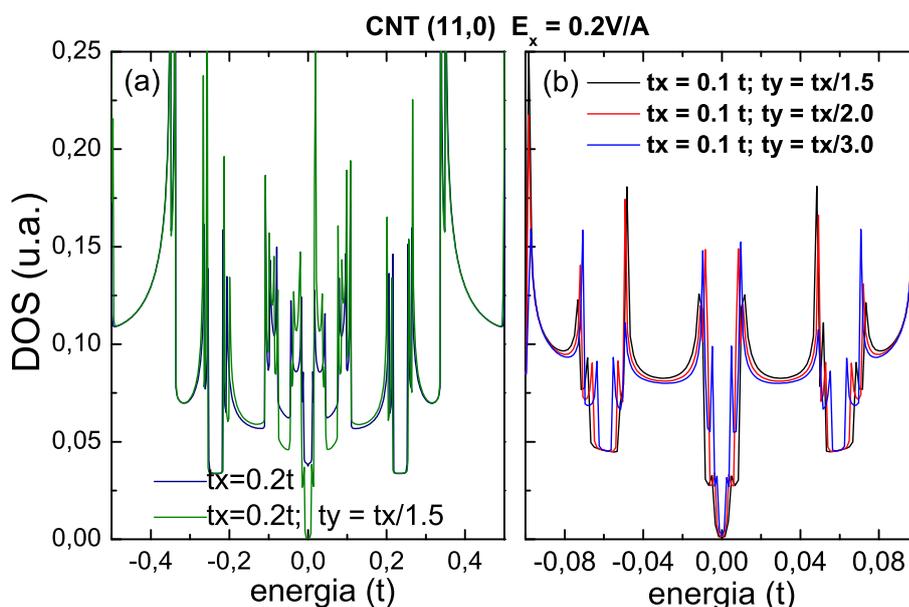


Figura 4.14: DOS para um bundle de 2 CNTs (11,0) sob a ação de um campo elétrico externo, variando a energia de ligação entre os tubos.

variemos somente  $t_y$ . A intensidade de  $t_y$  foi diminuída pela metade da curva preta para a curva azul e a DOS mantém a mesma forma para energias próximas à  $E_F = 0$ .

Na figura 4.15 mostramos os resultados da DOS correspondentes ao caso da configuração  $y$ , na qual os tubos são dispostos lado a lado e a queda de potencial ocorre de forma idêntica nos átomos dos dois tubos. A linha pontilhada refere-se à DOS de um tubo (11,0) isolado enquanto as demais curvas correspondem à DOS do bundle de dois tubos (11,0) sob a ação de campos elétricos externos com intensidades distintas ( $V_{pot} = 0., 0.2t, \dots, 1.2t$ ). A dependência do gap de energia em função da intensidade do campo é mostrada no painel da direita da figura. Podemos observar que a largura do gap varia muito pouco com o aumento da energia potencial aplicada sofrendo apenas um leve crescimento seguido de um decréscimo mais acentuado para campos com intensidade mais alta. Este comportamento parece ser geral para diferentes valores de energia de hopping.

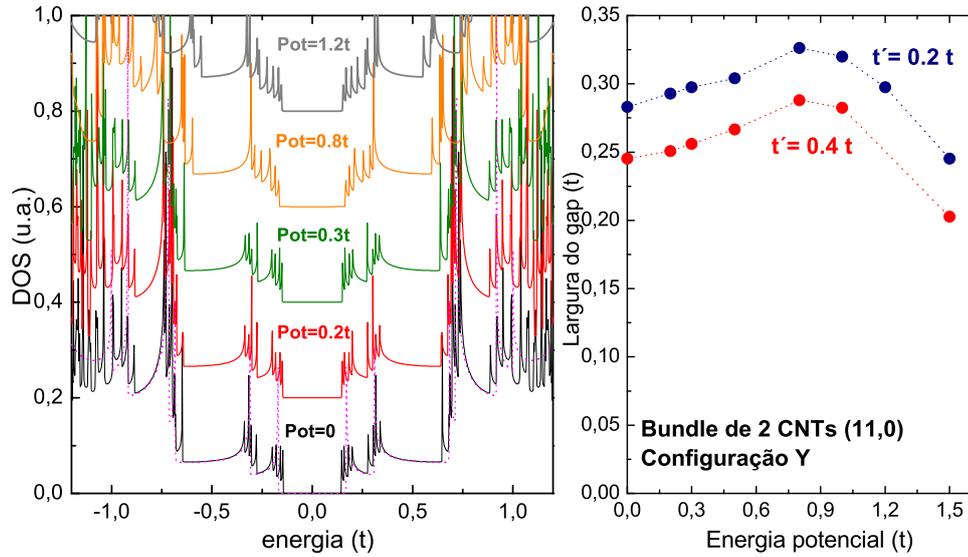


Figura 4.15: DOS para um bundle de 2 CNTs (11,0) sob a ação de campos elétricos externos de intensidades diferentes. A curva da direita relaciona a largura do gap com a energia potencial aplicada no bundle. As curvas foram deslocadas no eixo vertical para facilitar a visualização dos resultados.

Calculamos também a DOS para um bundle triangular sob a ação de um campo elétrico externo, na mesma configuração mostrada na figura 4.10 e obtivemos as curvas mostradas na figura 4.16. Observamos a abertura de um gap para  $V_{pot} > 0.2t$  com hopping  $t' = 0.2t$ , evidenciando mudanças nas características eletrônicas do sistema quando o campo externo é aplicado. Nas figuras 4.16 (b) e (c) notamos que a DOS depende fortemente do hopping entre os tubos, que em nosso modelo, aparece como um parâmetro arbitrário. Cálculos de primeiros princípios devem ser implementados para fornecer valores mais realistas da energia de hopping. Em nossa abordagem teórica, podemos imaginar que a variação do hopping simula um processo de dopagem do tipo intercalação em bundles de CNTs [47, 48] provocando mudanças nas propriedades físicas do sistema.

Por último, fizemos os cálculos da estrutura eletrônica para um bundle hexagonal formado por 7 CNTs do tipo zigzag (6,0) sob a ação de um campo elétrico externo. A figura 4.17 mostra a LDOS em função da energia do hopping entre os tubos e do potencial aplicado ao bundle. A intensidade da LDOS é dada pelo padrão de cores no qual tons mais claros referem-se a LDOS menores. Cada um dos painéis corresponde a valores distintos de energia de Fermi,  $E_F = wr =$ , (a) 0, (b)  $0.02t$ , (c)  $0.05t$  e (d)  $0.1t$ . A energia potencial é um parâmetro que pode ser controlado experimentalmente servindo como um modulador das propriedades eletrônicas do sistema. Os resultados para  $E_F = 0$  mostram padrões bem definidos a medida que se varia simultaneamente

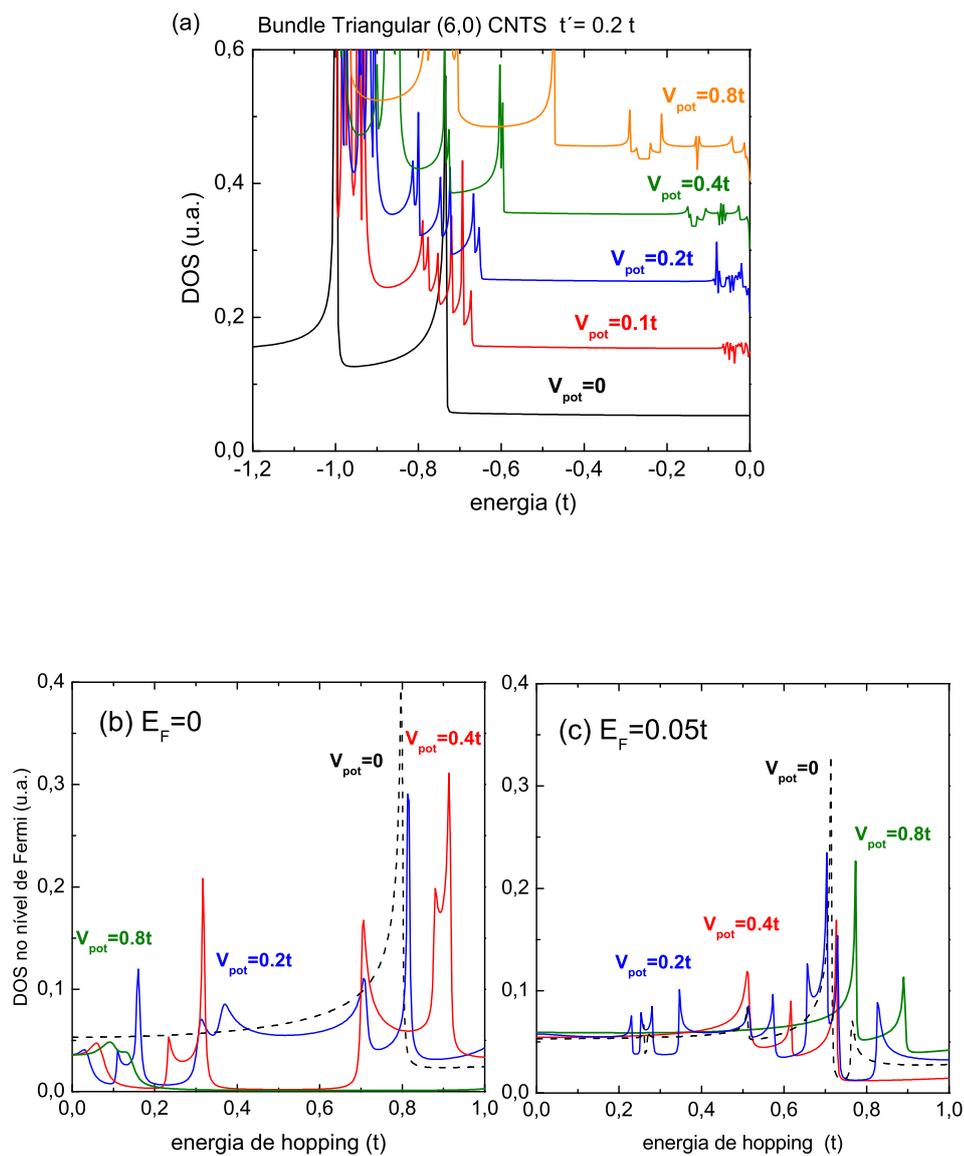


Figura 4.16: DOS de um bundle triangular formado por CNTs zigzag (6,0) sob a ação de campos elétricos externos em função (a) da energia, e (b) e (c) da energia de hopping, em  $E_F = 0$  e  $E_F = 0.05t$ , respectivamente. As curvas em (a) foram deslocadas no eixo vertical para facilitar a visualização dos resultados.

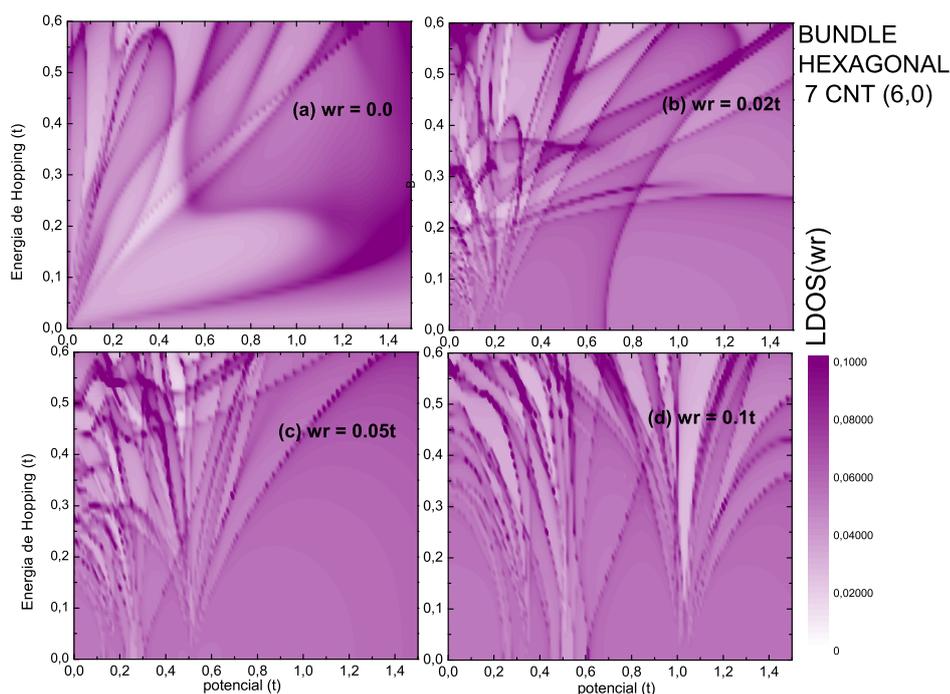


Figura 4.17: Diagrama de densidade de estados eletrônicos em função da intensidade da energia de hopping e do potencial aplicado ao bundle formado por 7 CNTs zigzag (6,0). Os diferentes painéis se referem a distintos valores de energia de Fermi  $E_F = wr =$  (a) 0, (b)  $0.02t$ , (c)  $0.05t$  e (d)  $0.1t$ .

o potencial elétrico aplicado e a intensidade do hopping. Por outro lado, observa-se tanto regiões de parâmetros com grandes variações na DOS quanto independente dos parâmetros, para energias de Fermi diferentes de zero. Estes resultados apontam para possibilidades de monitoramento da distribuição de cargas nestes sistemas de bundles de CNTs. Estudos mais detalhados serão necessários para um melhor entendimento da dependência das propriedades eletrônicas com os potenciais externos.

Outro estudo igualmente interessante seria a análise do comportamento da estrutura eletrônica dos bundles de CNTs sob a ação de campos magnéticos externos. Pretendemos realizar estes cálculos seguindo o mesmo tipo de tratamento teórico e incluindo os efeitos do campo magnético como uma fase nas energias de hopping, segundo a aproximação de Peierls [36, 37].

## 5 *Conclusões*

Neste trabalho realizamos um estudo detalhado da estrutura eletrônica de bundles de nanotubos de carbono em diferentes configurações e consideramos os efeitos da ação de campos elétricos nas propriedades eletrônicas. Para descrever estes sistemas, utilizamos Hamiltonianos do tipo tight binding adotando a aproximação de banda única, na qual somente os orbitais  $\pi$  são considerados. Esta aproximação tem sido bastante utilizada no tratamento de várias propriedades físicas dos nanotubos e tem apresentado bons resultados, quando o interesse está voltado para quantidades físicas calculadas perto do nível de Fermi. Cálculos multi-orbitais são necessários quando existe interesse em se calcular propriedades físicas em energias mais distantes do nível de Fermi dos sistemas.

As densidades de estados eletrônicos dos CNTs isolados foram calculadas adotando-se técnicas de renormalização no espaço real a partir da equação de Dyson que relaciona as funções de Green em diferentes sítios da rede atômica. A descrição no espaço real adotada neste trabalho permite incorporar todos os detalhes microscópicos dos sistemas diretamente nas funções de Green e nas matrizes de transferência, muito útil também para descrever sistemas com defeitos topológicos. Descrevemos os métodos de dizimação simples e duplo utilizados para tratar os CNTs do tipo armchair e zigzag, respectivamente. Para descrever a estrutura eletrônica dos bundles de CNTs foram propostos dois modelos. Numa primeira aproximação, consideramos cada nanotubo de carbono que compõe o bundle, como um sítio “vestido” da rede e realizamos o cálculo da densidade de estados do sistema. As interações entre os átomos de carbono de um mesmo tubo e as interações entre átomos de tubos distintos não são tratadas de forma equivalente neste modelo. Por outro lado, o segundo modelo apresentado pode ser considerado mais elaborado, na medida que um processo de dizimação átomo a átomo é realizado preservando a vizinhança atômica no processo de renormalização das energias envolvidas. Usando este modelo mais completo, calculamos a densidade de estados eletrônicos de bundles de CNTs do tipo zigzag sob a ação de um campo elétrico externo com intensidades variadas.

Nosso interesse foi analisar a possibilidade de alterar as características eletrônicas dos bundles de nanotubos de carbono com a aplicação de perturbações externas ao sistema, como um campo elétrico aplicado na direção transversal dos tubos individuais. Em particular, estudamos

a possibilidade de induzir transições do tipo metal-isolante, com modulações do gap de energia em função da intensidade do campo elétrico aplicado. Bundles compostos de dois, três e sete nanotubos de carbono foram analisados, em função da intensidade do campo aplicado e em função do valor da energia de hopping considerada. Estudos de primeiros princípios devem ser realizados em conjunto com os cálculos tight-binding aqui apresentados para uma descrição mais realista que não considere o termo de hopping como um parâmetro do modelo. Trabalhos com modelagens baseadas em cálculos de teoria do funcional da densidade estão em andamento e certamente podem fornecer uma descrição mais apropriada, na ausência de campos aplicados. Por outro lado, a indefinição do parâmetro de energia de hopping, nos permite induzir como outras perturbações, tais como a dopagem via intercalação, podem alterar a estrutura eletrônica desses sistemas.

Como parte integrante deste trabalho de tese, realizamos também uma parte experimental fazendo a síntese de CNTs a partir do método de ablação à laser. Ressaltamos que pela primeira vez o Instituto de Física da UFF produziu suas próprias amostras de nanotubos de carbono. Várias tentativas de dispersão das nossas amostras de CNTs foram realizadas, utilizando o surfactante SDS e o clorofórmio, em diferentes concentrações. Para as concentrações mais baixas, não conseguimos obter uma dispersão satisfatória da amostra, mas para as concentrações mais altas dispersadas em SDS houve uma dispersão total dos tubos na solução. As amostras foram caracterizadas com espectrômetro Raman, antes e depois da realização dos processos de dispersão. Analisando os espectros, concluímos que as amostras contém CNTs de diâmetros grandes, da ordem de 30 átomos e notamos que ocorre um desvio da banda G para a direita quando comparamos os espectros da amostra em bundle e dispersada. Outras medidas complementares devem ser realizadas para um melhor entendimento dos desvios da banda G observados.

A princípio, o objetivo central do projeto de tese era o de unir teoria e experimento em bundles de nanotubos, particularmente relacionados com experimentos de absorção óptica. Por questões práticas isso não foi totalmente realizado. Temos interesse em produzir uma quantidade maior de amostras de CNTs e caracterizá-las a partir de outros métodos a fim de obter o maior número possível de informação sobre os tubos. Pretendemos também produzir filmes finos utilizando as soluções de CNTs dispersadas e analisar as propriedades de transporte, ópticas e mecânicas dos filmes produzidos.

Em função do grande potencial em aplicações nanotecnológicas que estes sistemas oferecem, pretendemos dar continuidade aos estudos teóricos destes sistemas utilizando modelos mais complexos para as interações entre os tubos e analisar sistemas compostos por tubos de diferentes raios, simulando desta forma bundles mais próximos dos crescidos em processos de síntese.

## ***ANEXO A – Análise quântica do espalhamento Raman***

Neste apêndice é apresentado o espalhamento Raman do ponto de vista da Física Quântica, usando a teoria da perturbação e a regra de ouro de Fermi.

O caso de maior interesse é aquele em que o campo externo é uma função senoidal dependente do tempo. Para aplicações práticas, o campo externo é suficientemente fraco, de forma que podemos tratar seus efeitos com teoria de perturbação dependente do tempo onde as funções de onda do sistema não perturbado são usadas como uma base.

Considerando a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi = [H_0 + H'(t)]\Psi, \quad (\text{A.1})$$

onde  $H'(t)$  é a perturbação dependente do tempo, expande-se as funções de onda dependentes do tempo  $\Psi(\vec{r}, t)$  em termos da base completa de autofunções

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_n a_n(t) u_n(\vec{r}) \exp(-iE_n t/\hbar), \quad (\text{A.2})$$

onde  $a_n(t)$  são os coeficientes da expansão. Combinando as equações A.1 e A.2 e fazendo o produto interno com um estado  $m$  ortogonal ao estado  $n$ , temos que

$$\dot{a}_m(t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n(t) \exp(i\omega_{mn}t) \langle m | H'(t) | n \rangle, \quad (\text{A.3})$$

sendo  $\omega_{mn} = (E_m - E_n)/\hbar$  e  $\langle m | H'(t) | n \rangle$  os elementos de matriz dependentes do tempo.

Ao aplicar a teoria da perturbação, considera-se os elementos de matriz pequenos e escreve-se cada coeficiente como uma expansão na teoria da perturbação:

$$a_n = a_n^{(0)} + a_n^{(1)} + a_n^{(2)} + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} a_n^{(i)}, \quad (\text{A.4})$$

onde  $i$  é a ordem de cada termo.

A partir da expressão de  $\dot{a}_m(t)$ , observa-se que o valor de  $a_m(t)$  é alterado devido à perturbação dependente do tempo. Desta forma, a ordem zero é a situação não-perturbada.

$$\dot{a}_m^{(0)} = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$\dot{a}_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} \sum_n a_n^{(0)} \langle m | H'(t) | n \rangle e^{i\omega_{mn}t}. \quad (\text{A.6})$$

Aplicando a teoria da perturbação e usando a primeira ordem:

$$\dot{a}_m^{(1)} = \frac{1}{i\hbar} a_l^{(0)} \langle m | H'(t) | l \rangle e^{i\omega_{ml}t}, \quad (\text{A.7})$$

para  $m \neq l$  e  $a_l^{(0)} \approx 1$ .

Para todos os fenômenos ressonantes,  $H'(t)$  tem uma dependência senoidal no tempo com a frequência  $\omega$ , e assim pode-se escrever

$$H'(t) = H'(0)e^{(\pm i\omega t)}. \quad (\text{A.8})$$

Usando as duas últimas expressões e fazendo uma manipulação algébrica, pode-se calcular a amplitude de probabilidade de transição  $|a_m^{(1)}(t)|^2$ :

$$|a_m^{(1)}(t)|^2 = \frac{(\langle m | H' | l \rangle)^2}{\hbar^2} \left\{ \frac{4\sin^2[(\omega_{ml} \pm \omega)t/2]}{(\omega_{ml} \pm \omega)^2} \right\}, \quad (\text{A.9})$$

onde  $\omega \ll \omega_{ml}$ , sendo  $\omega$  a frequência do campo externo fraco e  $\omega_{ml}$  a frequência de ressonância. A figura A.1 ilustra o comportamento da amplitude de probabilidade de transição.

Esperando um tempo grande o suficiente, um sistema num estado de energia  $l$  vai efetuar uma transição eventual para um estado  $m$ , emitindo fótons com uma frequência ressonante  $\omega_{ml}$ . Como a probabilidade de transição é proporcional ao tempo que a perturbação atua, é útil introduzir uma quantidade chamada de *probabilidade de transição por unidade de tempo* e essa relação é chamada de Regra de Ouro de Fermi.

Para chegar à regra de ouro, é preciso considerar que o tempo de exposição do sistema à perturbação é suficientemente longo. Considerando que

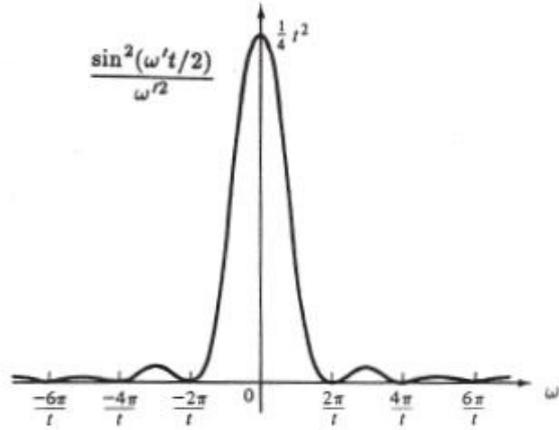


Figura A.1: Comportamento da amplitude de probabilidade de transição.

$$\Delta E \Delta t \approx \hbar \quad \Rightarrow \quad \Delta \omega_{lm} \approx \frac{2\pi}{t}; \quad (\text{A.10})$$

onde usamos  $E = \hbar\omega$ .

Nos sólidos, como o vetor de onda  $\vec{k}$  é uma variável quase contínua, há um grande número de estados  $k$  que têm energias próximas à energia dada. Como os fótons da fonte têm uma *largura de banda*, deve-se considerar automaticamente uma faixa de energia  $\hbar\delta\omega'$ .

Assim, é introduzida a probabilidade de transição por unidade de tempo  $W_m$ :

$$W_m = \frac{1}{t} \sum_{m' \approx m} |a_{m'}^{(1)}(t)|^2, \quad (\text{A.11})$$

onde a soma é feita numa faixa consistente com  $\Delta\omega_{mm'} \approx 2\pi/t$ .

Substituindo  $|a_{m'}^{(1)}(t)|^2$  pela expressão encontrada anteriormente (A.9) e trocando a soma por uma integral através de uma pequena faixa de energia com o peso  $\rho(E_m)$ , que é a densidade de estados, temos:

$$W_m = \frac{4}{\hbar^2 t} \int |H'_{m'l}|^2 \frac{\sin^2(\omega_{m'l}t/2)}{\omega_{m'l}^2} \rho(E_{m'}) dE_{m'}. \quad (\text{A.12})$$

Por hipótese, só se considera as energias em uma pequena faixa de energia  $E_{m'}$  em torno de  $E_m$  para as quais, os elementos de matriz e as densidades de estado não variam muito. Por outro lado, a função dependente do tempo varia muito rapidamente, como pode ser visto na figura A.1. Escrevendo  $dE = \hbar d\omega'$ , a expressão da probabilidade de transição por unidade de tempo fica dada por

$$W_m = \frac{4|H'_{ml}|^2 \rho(E_m)}{\hbar t} \int \frac{\sin^2(\omega' t/2)}{\omega'^2} d\omega'. \quad (\text{A.13})$$

A contribuição mais importante da integral acima é para os valores de  $\omega$  próximos aos de  $\omega'$ . Desta forma a integral se torna fácil de ser resolvida e obtemos

$$W_m \approx \frac{2\pi}{t} |H'_{ml}|^2 \rho(E_m). \quad (\text{A.14})$$

Essa é a regra de ouro de Fermi, usada para calcular as probabilidades de transição por unidade de tempo quando são consideradas as propriedades ópticas dos sólidos, incluindo as intensidades do espalhamento Raman.

Na descrição dos processos Raman, termos de segunda ordem da teoria da perturbação e ordens superiores podem ser considerados. Nestes processos, o fóton começa num estado inicial, ocorre espalhamento em um ou mais estados intermediários antes de ser espalhado até o estado final. Cálculos considerando estas perturbações de ordens superiores, em geral, não alteram significativamente os resultados [45].

Descrever o processo Raman é uma tarefa complexa que tem que incorporar uma série de espalhamentos atômicos, além de vibrações na rede que não são muito simples de serem tratadas.

## ANEXO B – Funções de Green

A função de Green independente do tempo [46] associada ao operador hamiltoniano  $\mathbf{H}$  pode ser definida como solução da equação diferencial

$$[z - \mathbf{H}(\vec{r})] \mathbf{G}(\vec{r}, \vec{r}'; z) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (\text{B.1})$$

onde  $z = \omega - i\eta$ . O operador  $\mathbf{H}$  é hermitiano e  $\{\psi_n(\vec{r})\}$  forma um conjunto completo de autofunções ortonormais de modo que

$$\mathbf{H}(\vec{r}) \psi_n(\vec{r}) = \omega_n \psi_n(\vec{r}). \quad (\text{B.2})$$

As autofunções  $\psi_n(\vec{r})$  e  $\mathbf{G}(\vec{r}, \vec{r}'; z)$  satisfazem as mesmas condições de contorno.

O sub-índice  $n$  pode assumir tanto valores discretos, representando a parte discreta do espectro de  $\mathbf{H}$ , como pode assumir valores contínuos. Desta forma, o símbolo  $\sum_n$  pode ser interpretado como  $\sum'_n + \int dn$ . Podemos escrever a equação B.1 na representação de Dirac ( $|\vec{r}'\rangle$ ) e obter o operador função de Green independente do tempo  $\mathbf{G}(z)$

$$[z - \mathbf{H}] \mathbf{G}(z) = 1. \quad (\text{B.3})$$

Se todos os autovalores de  $[z - \mathbf{H}]$  são não nulos, isto é, se  $z \neq \{\omega_n\}$ , podemos resolver B.3 formalmente como

$$\mathbf{G}(z) = \frac{1}{z - \mathbf{H}}. \quad (\text{B.4})$$

Inserindo a relação de completeza de  $\{\psi_n\}$  em B.4 obtemos

$$\mathbf{G}(z) = \sum_n \frac{|\psi_n\rangle \langle \psi_n|}{z - \omega_n} \quad (\text{B.5})$$

que na representação das posições é dado por

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; z) = \sum_n \frac{\psi_n(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r}')}{z - \omega_n}. \quad (\text{B.6})$$

Como  $\mathbf{H}$  é um operador hermitiano, todos os seus autovalores  $\{\omega_n\}$  são reais. Se  $Im\{z\} \neq 0, z \neq \{\omega_n\}$  e  $G(z)$  é uma função analítica no plano complexo exceto nos pontos do eixo real que correspondem aos autovalores de  $\mathbf{H}$ . Isto pode ser visto da equação B.5 que exhibe polos nos autovalores de  $\mathbf{H}$  ou vice-versa: os polos de  $\mathbf{G}(z)$  fornecem os autovalores de  $\mathbf{H}$ . Portanto, se  $z = \omega$ , onde  $\omega$  pertence ao espectro contínuo de  $\mathbf{H}$ ,  $G(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$  não é bem definida já que o integrando em B.6 tem um polo. No entanto, podemos definir  $G(\vec{r}, \vec{r}'; \omega)$  através de um mecanismo de espalhamento onde os autoestados associados com o espectro contínuo são estendidos, isto é, não decaem quando  $r \rightarrow \infty$ . Este procedimento consiste em adicionar uma parte imaginária em  $z$ , conforme já havíamos definido, de modo que  $G(\vec{r}, \vec{r}'; \omega \pm i\eta)$ , com  $\eta \rightarrow 0^+$ . Podemos, então, definir duas funções de Green como

$$G^\pm(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G(\vec{r}, \vec{r}'; \omega \pm i\eta). \quad (\text{B.7})$$

Usando a identidade de Cauchy

$$\lim_{y \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm iy} = P \frac{1}{x} \mp i\pi \delta(x) \quad (\text{B.8})$$

em B.6 e com  $z = \omega \pm i\eta$ , obtemos os elementos de matriz diagonais

$$\mathbf{G}^\pm(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = P \sum_n \frac{\psi_n(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r}')}{\omega - \omega_n} \mp \pi i \sum_n \delta(\omega - \omega_n) \psi_n(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r}') \quad (\text{B.9})$$

onde  $P(\frac{1}{x})$  é o valor principal da integral de Cauchy. Podemos também expressar a descontinuidade da função de Green

$$\mathbf{G}(\omega) = \mathbf{G}^+(\omega) - \mathbf{G}^-(\omega) \quad (\text{B.10})$$

como

$$\mathbf{G}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = -2\pi i \sum_n \delta(\omega - \omega_n) \psi_n(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r}'). \quad (\text{B.11})$$

Integrando B.9 em  $\vec{r}$  obtemos

$$Tr\mathbf{G}^{\pm}(\omega) = P \sum_n \frac{1}{\omega - \omega_n} \mp \pi i \sum_n \delta(\omega - \omega_n). \quad (\text{B.12})$$

A quantidade  $\sum_n \delta(\omega - \omega_n)$  é a densidade de estados em  $\omega(\rho(\omega))$  e o número de estados no intervalo de energia  $[\omega, \omega + d\omega]$  é  $\rho(\omega)d\omega$ . A densidade de estados por unidade de volume é então definida como

$$N(\vec{r}, \omega) = \sum_n \delta(\omega - \omega_n) \psi_n(\vec{r}) \psi_n^*(\vec{r}) \quad (\text{B.13})$$

e, usando B.9, podemos escrever

$$N(\vec{r}, \omega) = \mp \frac{1}{\pi} Im \{ \mathbf{G}^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}; \omega) \}. \quad (\text{B.14})$$

A densidade de estados é dada por

$$\rho(\omega) = \int N(\vec{r}, \omega) d\vec{r}, \quad (\text{B.15})$$

e substituindo B.14, obtemos

$$\rho(\omega) = \mp \frac{1}{\pi} Im \{ Tr\mathbf{G}^{\pm}(\vec{r}, \vec{r}; \omega) \}. \quad (\text{B.16})$$

Em termos de variáveis discretas, a equação B.16 pode ser escrita na representação de sítio como

$$\rho(\omega) = \mp \frac{1}{\pi} Im \{ Tr\mathbf{G}_{ii}^{\pm}(\omega) \}. \quad (\text{B.17})$$

Desta forma, a partir do cálculo de funções de Green locais, podemos obter a densidade de estados eletrônicos em uma dada energia  $\omega$ .

## *Referências Bibliográficas*

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1992).
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, London (1998).
- [5] J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **391**, 59 (1998).
- [6] A.C. Dillon et al, *Nature* **386**, 377 (1997).
- [7] D.S. Hecht, L. Hu, G. Irvin, *Advanced Materials* **23**, 13 (2011).
- [8] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M Strano, M.S. Dresselhaus, M. Pimenta, *Physical Review Letters* **93**, 14740 (2004).
- [9] A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications*, Springer-Verlag, Heidelberg (2008).
- [10] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Journal of Crystal Growth* **32**, 335 (1976).
- [11] L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, *Zurn Fistic Chim* **111**, 24 (1952).
- [12] M. Yacamán et al, *Applied Physics Letters* **62**, 202-204 (1993).
- [13] V.N. Popov, *Materials Science and Engineering Reports* **43**, 61-102 (2004).
- [14] T. Guo et al., *Chemical Physics Letters* **243**, 49-54 (1995).
- [15] W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martinez, *Carbon* **40**, 1685 (2002).
- [16] E. Munoz, W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, A. Righi, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, *Carbon* **38**,1445 (2000).
- [17] X. Lin, M.H. Rummeli, T. Gemming, T. Pichler, D. Valentin, G. Ruani, C. Taliani, *Carbon* **45**, 196-202 (2007).
- [18] C.V. Raman, *Nature* **121**, 501 (1928).
- [19] A. Jorio, R. Saito, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Review Letters* **86**, 1118 (2001).
- [20] M.S. Dresselhaus et al., *Accounts of Chemical Research* **35**, 1070-1078 (2002).

- [21] C. Fantini, J. Cassimiri, V.S.T. Peressinotto, F. Plentz, A.G. Souza Filho, C.A. Furtado, A.P. Santos, *Chemical Physics Letters* **473**, 96 (2009).
- [22] L. Hu, D.S. Hecht, G. Gruner, *Chemical Reviews* **110**, 5790 (2010).
- [23] C. Wei, C. Wang, F. Tai, K. Ting, R. Chang, *Diamond and Related Materials*, **19**, 562 (2010).
- [24] P.R. Wallace, *Physical Review* **71**, 622 (1947).
- [25] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Oredjon, *Physical Review B* **66**, 035412 (2002).
- [26] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical Review B* **61**, 2981 (2000).
- [27] M. Arai et al., *Nano Letters* **4**, 3691 (2009).
- [28] Y.K. Kwon, D. Tomanek, *Physical Review B* **58**, 16001 (1998).
- [29] H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel, *Physical Review B* **66**, 075404 (2002).
- [30] A. Williams, P.C. Eklund, *Chemical Physics Letters* **320**, 352 (2000).
- [31] G.W. Ho, Y.H. Ho, T.S. Li, C.P. Chang, M.F. Lin, *Carbon* **444**, 2323 (2006).
- [32] S. Roche, F. Triazon, A. Rubbio, D. Mayou, *Physical Review B* **64**, 121406 (2001).
- [33] H.K. Ahn, Y.H. Kim, J. Wiersig, K.J. Chang, *Physical Review Letters* **90**, 026601 (2003).
- [34] H. Ajiki, T. Ando, *Journal Physics Society of Japan* **62**, 2470 (1993).
- [35] H. Ajiki, T. Ando, *Journal Physics Society of Japan* **65**, 505 (1996).
- [36] S. Roche, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, R. Saito, *Physical Review B* **62**, 16092 (2000).
- [37] C.G. Rocha, A. Latgé, L. Chico, *Physical Review B* **72**, 085419 (2005).
- [38] A. Latgé, D. Grimm, *Carbon* **45**, 1905 (2007).
- [39] Y.-W. Son, M.L. Cohen, S.G. Louie, *Nature* **444**, 347 (2006).
- [40] M. Pacheco, Z. Barticevic, C.G. Rocha, A. Latgé, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 5839 (2005).
- [41] C.G. Rocha, M. Pacheco, Z. Barticevic, A. Latgé, *Physical Review B* **70**, 233402 (2004).
- [42] G. Kim, J. Bernholc, and Y.-K. Kwon, *Applied Physics Letters* **97**, 063113 (2010).
- [43] C.G. Rocha, Tese de mestrado *Pontos quânticos de nanotubos de carbono*, UFF (2001).
- [44] P.A.A. Hinojosa, Tese de Doutorado *Efeitos de fonte precursora no controle da dopagem e ambiente químico em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio*, PUC-Rio (2007).
- [45] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, e M.S. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related-Systems*, Wiley-VCH (2011).

- [46] E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer Series in Solid State Sciences 7.
- [47] T. Grueneis, A. Attacalite et al, *Physical Review B* **80**, 075431 (2009).
- [48] H. Rauf, T. Pichler, M. Knupfer, J. Fink, H.Kataura, *Physical Review Letters* **93**, 096805 (2004).