

José Holanda da Silva Júnior

**Propriedades Estruturais, Mecânicas e
Eletrônicas de Nanotubos de Carbono**

Fortaleza - CE

13 de junho de 2012

José Holanda da Silva Júnior

Propriedades Estruturais, Mecânicas e Eletrônicas de Nanotubos de Carbono

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Física

Orientador:
Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ - DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fortaleza - CE

13 de junho de 2012

José Holanda da Silva Júnior

Propriedades Estruturais, Mecânicas e Eletrônicas de Nanotubos de Carbono

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Física

Aprovada em 13 de junho de 2012

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Alejandro Pedro Ayala
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Universidade Federal do Ceará

*À minha mãe,
mulher de princípios
divinos.*

Agradecimentos

À Jesus Cristo por me amar tanto.

Agradeço de forma carinhosa a minha mãe, Maria Holanda da Silva, por me ajudar sempre, sendo acima de tudo, mãe e amiga. Aos meus nove irmãos que sempre me incentivaram, meu muito obrigado. Ao meu amor, Edvânia, agradeço pela paciência e incentivo dados a mim. Agora faço menções de mais alta estima a senhora, Maria de Jesus Ribeiro e sua filha, Maria Denise Ribeiro, por terem me acolhido em sua casa e terem me tratado sempre como um filho.

Agradeço de forma especial ao prof. Dr. Eduardo Bedê Barros por ter tido paciência comigo durante o período que fui seu bolsista de IC. Agradeço-lhe também pelas discussões, críticas, sugestões nos trabalhos que fizemos juntos e principalmente por ser um amigo para mim. Agradeço também de forma especial a Dra. Yvonne Liebold Ribeiro pela ajuda no aprendizado dos diversos equipamentos laboratoriais (Raman, CVD, MEV, etc) e pela amizade.

Agora mostro meus sinceros votos de agradecimento aos professores: Dr. Antônio Gomes de Sousa Filho e Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho por terem me ajudado em momentos difíceis de minha vida. Faço menção ainda ao prof. Dr. Jeanlex Solares de Souza pelas sugestões e a Dra. Luciana Magalhães pelas discussões, críticas e sugestões no aprendizado da técnica de Microscopia de Força Atômica. Agradeço ainda aos professores do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará pela contribuição na minha formação acadêmica.

Agradeço com admiração ao colega Daniel Gomes pela disposição e ajuda em meus experimentos e estudos. Esse sempre se mostrando a disposição em ajudar, meu muito obrigado. E ainda cito com dedicatórias os colegas do Laboratório de Microscopia Avançada da UFC: Vinnie, Rodrigo, José Júnior e todos os outros. Agradeço também aos colegas do curso de física: Ancelmo, Jorge Luis pelas diversas discussões sobre física.

Faço estimas também aos funcionários do Departamento de Física, pela contribuição no funcionamento dos laboratórios e da instituição como um todo. E por fim agradeço, a instituição de fomento à pesquisa, CNPq (bolsa de Iniciação Científica - IC) pelo auxílio financeiro durante a minha graduação.

“A resposta sincera é sinal de uma amizade verdadeira”

Provérbios 24.26.

Resumo

Os nanotubos de carbono tem sido intensamente estudados devido a suas propriedades únicas. Propriedades como seu alto módulo de elasticidade, e o fato de o mesmo poder ser metálico ou semicondutor, dependendo de sua estrutura, faz com que os nanotubos sejam alvo de grande interesse científico e tecnológico. Na literatura existem muitos trabalhos sobre essas diversas propriedades, que muitas vezes apresentam discrepâncias enormes (por exemplo, na medida do módulo de Young). Nesse trabalho nos propomos a revisar a literatura de modo a estudar essas propriedades considerando diversas referências, tanto teóricas como experimentais. Discutimos nesse trabalho primeiramente as propriedades estruturais dos nanotubos de carbono, mostrando a composição e a forma de sua célula unitária e da primeira zona de Brillouin em função de seu diâmetro e de sua quiralidade. Além disso, mostramos como classificar um nanotubo de carbono segundo o par ordenado (n, m) que define a sua estrutura. Depois discutimos alguns resultados da literatura sobre as propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono, tais como o seu módulo de Young axial e radial, módulo de cisalhamento, etc. Concluimos com a descrição das propriedades eletrônicas, onde apresentamos as propriedades metálicas e semicondutoras e a densidade de estados eletrônicos dos nanotubos.

Abstract

Carbon Nanotubes have been intensively studied due to their unique properties. Among these properties we can cite its high elastic modulus and the fact that carbon nanotubes can be either metallic or semiconducting depending on their structures. The literature provides a wide variety of works on which these properties are discussed, with some high discrepancies (for example in the case of the Young's modulus). In this work we propose to revise the literature in order to better understand these properties based on different references, both of theoretical and experimental nature. Firstly, we show and discuss the structural properties of carbon nanotubes, showing the composition and shape of the unit cell and of the first Brillouin zone as a function of the nanotube diameter and chirality. We also show how a nanotube can be classified in terms of the pair of integers (n, m) which define its structure. Furthermore, we discuss some works in the literature which study the mechanical properties of carbon nanotubes, such as its axial and radial Young modulus, its shear modulus, among other properties. We conclude with a description of the electronic properties, where we show the metallic and semiconducting nature of the nanotubes and how it affects the density of states.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	INTRODUÇÃO	p. 15
2	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS	p. 20
2.1	Grafeno	p. 20
2.1.1	Célula Unitária	p. 20
2.1.2	Primeira Zona de Brillouin	p. 21
2.2	Conceito Idealizado de Nanotubos de Carbono	p. 22
2.3	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples	p. 23
2.3.1	Célula Unitária	p. 24
2.3.2	Primeira Zona de Brillouin	p. 25
2.3.3	Diâmetro	p. 26
2.3.4	Quiralidade	p. 27
2.3.5	Simetria Translacional	p. 27
2.3.6	Simetria Helicoidal	p. 28
2.3.7	Classificação de um Nanotubo de Carbono	p. 31
3	PROPRIEDADES MECÂNICAS	p. 33
3.1	Módulo de Young Axial	p. 33
3.2	Módulo de Young Radial	p. 35

3.3	Módulo de Cisalhamento	p. 37
3.4	Deformação Elástica	p. 39
4	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	p. 42
4.1	Método da Ligação Forte (Tight Binding Method)	p. 42
4.2	Estrutura Eletrônica do Grafeno	p. 45
4.3	Nanotubos de Carbono	p. 50
4.3.1	Estrutura Eletrônica	p. 50
4.3.2	Caracterização (Metálico ou Semicondutor)	p. 55
4.3.3	Densidade de Estados Eletrônicos	p. 57
5	CONCLUSÃO	p. 59
	Referências	p. 60

Lista de Figuras

1	Esquema mostrando as possíveis hibridizações do átomo de carbono. sp^3 , sp^2 e sp [1].	p. 15
2	As formas alotrópicas do carbono que mais se conhece: (a) diamante; (b) grafite; (c) fulereno e (d) nanotubo de carbono [2, 3].	p. 17
3	Imagens retiradas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas de acordo com S. Iijima: (a) cinco camadas; (b) duas camadas e (c) sete camadas [4].	p. 18
4	Nanotubos com diferentes quiralidades (simetrias) [14].	p. 19
5	Rede hexagonal do grafeno: (a) célula unitária (região hachurada); (b) vetores de base no espaço real; (c) relação da menor distância entre dois átomos de carbono com parâmetro de rede a	p. 21
6	Primeira zona de Brillouin do grafeno (hexágono branco). Os pontos Γ , K e M representam pontos de alta simetria [27].	p. 22
7	Diferentes estruturas de carbono: (a) plano de grafeno; (b) nanotubo de parede simples; (c) nanotubo de parede dupla e (d) nanotubo de paredes múltiplas.	p. 23
8	Mostra a célula unitária de um nanotubo representada na rede do grafeno, onde seu vetor quiral é $\mathbf{C}_h = 6\mathbf{a}_1 + 3\mathbf{a}_2$ (índices 6 e 3) e vetor translação, $\mathbf{T} = 4\mathbf{a}_1 - 5\mathbf{a}_2$ (índices 4 e -5) [1].	p. 25
9	Espaço recíproco para o nanotubo (6,3) mostrando os vetores \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 e as linhas de corte que formam a primeira zona de Brillouin. As linhas pontilhadas representam as direções do vetor \mathbf{K}_1 para os nanotubos armchair e zigzag. Os vetores \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 e as linhas de corte para um nanotubo armchair (3,3) e um zigzag (4,0) são mostradas também [1].	p. 26

10	Células unitárias do $SWCNT(4,2)$. Os vetores \mathbf{C}_h e \mathbf{T} formam a célula unitária translacional (retângulo maior) do tubo. Os vetores helicoidais \mathbf{R} e \mathbf{Z} , juntamente com \mathbf{T} e \mathbf{C}_h/d respectivamente, formam as representações helicoidal-linear e angular-helicoidal respectivamente. As células primitivas encontram-se em cinza. [27]	p. 29
11	Simetria helicoidal do $SWCNT(4,2)$. (a) Para cobrir os N átomos não-equivalentes da célula unitária translacional, o vetor helicoidal \mathbf{Z} executa $W = 5$ revoluções ao longo da circunferência e percorre $d = 2$ células unitárias translacionais ao longo do eixo. (b) o vetor helicoidal \mathbf{R} , por sua vez, envolve a circunferência do tubo apenas uma vez e percorre $M = 6$ células unitárias translacionais [27].	p. 31
12	Diferentes tipos de nanotubos em função de seu ângulo quiral: (a) <i>armchair</i> ; (b) <i>zigzag</i> ; (c) <i>quiral</i> [32].	p. 32
13	Mostra a área da sessão transversal dando ênfase aos raios R_{ex} e R_{in} , que são respectivamente o raio externo e interno do nanotubo [42].	p. 34
14	(a) Imagens de <i>AFM</i> que mostram a mesma região de três <i>SWNTs</i> . De cima para baixo, a força de compressão exercida pela ponta sequencialmente aumenta a partir de 2 até 25 nN . Em cada etapa da variação da força, a posição da amostra é intencionalmente deslocado lateralmente, a fim de distinguir cada regime de compressão. (b) A altura h foi observada para vários nanotubos de carbono em relação força de compressão, F . Observação: o desenho esquemático identifica todas as informações relevantes dos parâmetros: a força de compressão F , o raio R da ponta do <i>AFM</i> , o diâmetro d do <i>SWNT</i> e sua altura h medida [49].	p. 35
15	(a) A força de compressão F aplicada versus a deformação observada para vários <i>SWNTs</i> . (b) Dependência da quantidade, $F(d)^{3/2}(2R)^{-1/2}$ em relação a tensão radial $s = (d - h)/d$. A linha corresponde a Eq. 3.4 com $a = 1,2 \cdot 10^{-18} J$ [49].	p. 36
16	Dependência da quantidade $E_r(s)d^3$ (onde E_r é o Módulo de Young radial) versus s para vários <i>SWNTs</i> . A linha corresponde a Eq. 3.5 [49].	p. 37

17	Nanotubo mostrando uma torção através de um torque na extremidade superior, a extremidade inferior está fixa. Os ângulos θ e φ são ângulos de deslocamento e deformação, respectivamente; L é o comprimento e R_{ex} e R_{in} são respectivamente o raio externo e o raio interno [60].	p. 38
18	Cordas de nanotubos de parede simples foram presas sobre uma superfície de óxido de silício [70].	p. 39
19	Força lateral aplicada a uma única corda de <i>SWCNTs</i> em função da posição da ponta do <i>AFM</i> . Explicitamente está mostrando que a corda está se esticando elasticamente com nenhuma deformação plástica. A força aumenta com x^3 após o contato, como esperado para um fio elástico. A linha sólida é um ajuste da Eq. 2.13 com a curva do experimento. Os parâmetros de ajuste correspondem à deformação elástica de $2,8 \pm 0,4\%$. Uma parte linear foi encontrada (dados iniciais). A ponta do <i>AFM</i> se move ao longo da trincheira, no plano da superfície, e desloca a corda, como mostrado [70].	p. 40
20	Mostra os três vetores R_1 , R_2 e R_3 referentes às posições dos três átomos B 's (vermelhos) em relação ao átomo A (amarelo) na rede do grafeno.	p. 47
21	Relações de dispersão de energia para o grafeno em toda primeira zona de Brillouin [77].	p. 49
22	Relações de dispersão de energia: (a) enfatiza os pontos de alta simetria (K , M e Γ) da primeira zona de Brillouin do grafeno e (b) apresenta o gráfico das bandas π e π^* do grafeno ao longo das direções de alta simetria [77].	p. 49
23	Gráficos: (a) mostra as bandas de valência (V) e de condução (C) em relação aos pontos de alta simetria (K , M e Γ) mostra a Densidade de Estados Eletrônicos (DEE) para o grafeno. [78].	p. 50
24	Mostra os cones que são formados na região próxima ao nível de Fermi. [78].	p. 50
25	Vetores da rede recíproca de um nanotubo de carbono, o vetor \mathbf{K}_1 está na direção da circunferência do tubo e o vetor \mathbf{K}_2 está disposto ao longo do eixo do tubo.	p. 51
26	Esquema mostrando os vetores de onda permitidos. Os vetores de onda na direção de \mathbf{K}_1 são quantizados já os vetores \mathbf{K}_2 permanecem contínuos [30].	p. 52
27	Mostra a do nanotubo estrutura de bandas (5,5) armchair [80].	p. 53

28	Mostra a estrutura de bandas de nanotubos zigzag: (a) nanotubo zigzag (9, 0) e (b) nanotubo zigzag (10, 0) [80].	p. 54
29	(a) Relações de dispersão de energia para o grafeno em toda a região da primeira zona de Brillouin. As linhas que cortam a figura representam as linhas de corte que definem a zona de Brillouin do nanotubo (4, 2) transladadas para dentro da primeira zona de Brillouin do grafeno. Os pontos indicam valores de k onde as linhas de corte se cruzam. (b) Dispersão de energia para um nanotubo (4, 2) obtida aplicando-se as linhas de corte [81].	p. 55
30	Mostra a relação direta entre vetores de onda e a caracterização dos nanotubos em: (a) metálicos ou (b) semicondutores [12].	p. 56
31	Três configurações diferentes de linhas de corte nas regiões próximas do ponto K : (a) corresponde ao caso de nanotubos metálicos, $mod(2n + m, 3) = 0$; (b) corresponde a nanotubos semicondutores, $mod(2n + m, 3) = 1$, que são do tipo $S1$ e (c) refere-se à nanotubos semicondutores, $mod(2n + m, 3) = 2$, que são do tipo $S2$ [84].	p. 57
32	Densidade de estados eletrônicos (DEE) por célula unitária (c. u.) para nanotubos de carbono, onde a linha sólida foi obtida usando a Eq. 4.36 para ambas as figuras. (a) Metálicos: a linha pontilhada representa um nanotubo (10, 10), a linha tracejada um nanotubo (14, 5) e a linha pontinha-tracejada representa um nanotubo (22, 19). (b) Semicondutores: a linha pontilhada representa um nanotubo (16, 0), a linha tracejada um nanotubo (13, 6) e a linha pontinha-tracejada representa um nanotubo (21, 20) [86].	p. 58

Lista de Tabelas

- 1 Larguras, ângulos, deslocamentos, extensão máxima da ponta do *AFM*, e de-
 formações elásticas para quatro cordas testadas. [70]. p. 41

1 INTRODUÇÃO

O carbono é um dos principais elementos da tabela periódica e de grande abundância na natureza, formando estruturas distintas e complexas. A possibilidade de fazer ligações distintas entre átomos e de poder gerar estruturas complexas estão associadas com as diferentes formas de hibridizações que o átomo carbono pode assumir. Esse possui quatro elétrons na camada de valência que podem se agrupar de modos diferentes para formar ligações covalentes dando origem as três diferentes hibridizações: sp^3 , sp^2 e sp , observe a **Figura 1**.

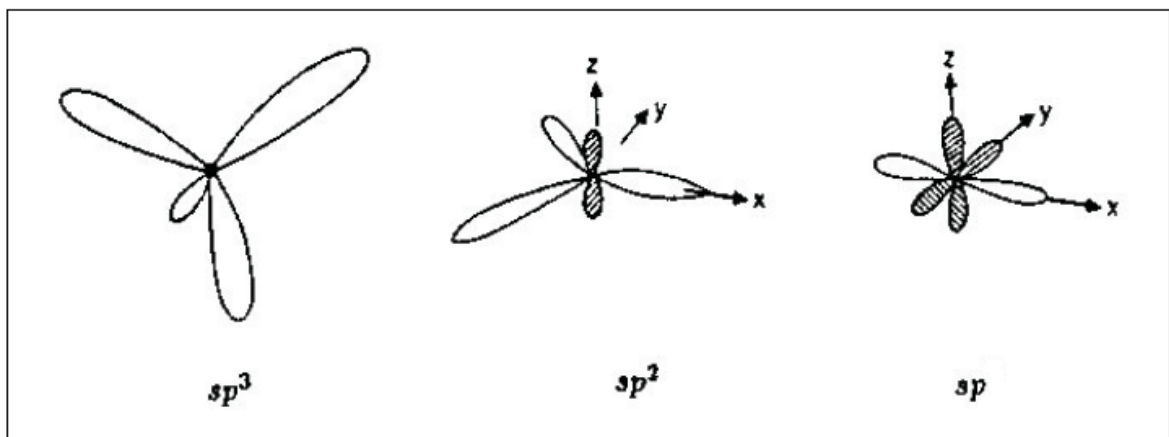


Figura 1: Esquema mostrando as possíveis hibridizações do átomo de carbono. sp^3 , sp^2 e sp [1].

Quando consideramos materiais formados através de ligações de átomos de carbono com outros átomos de carbono; o grafite e o diamante são as duas das formas mais conhecidas. O grafite apresenta sua estrutura em camadas, fazendo com que o átomo de carbono esteja ligado a três átomos vizinhos construindo dessa forma uma rede de anéis hexagonais com hibridização sp^2 . Nesse caso, o átomo de carbono forma três fortes ligações covalentes σ no plano e uma ligação fraca π originada dos orbitais p perpendicular ao plano. Empilhando estas redes planares é possível formar uma estrutura tridimensional

(**Figura 2 (b)**), que leva o nome de grafite 3D. As forças entre essas camadas são fracas (ligações formadas do tipo, $\pi - \pi$), isso faz com que a distância entre essas redes planares empilhada seja três vezes maior que a distância das ligações $C-C$ da rede hexagonal do grafite.

Na estrutura do diamante cada átomo de carbono forma quatro fortes ligações covalentes σ sendo rodeado por quatro vizinhos mais próximos ocupando os vértices de um tetraedro, de modo que se pode afirmar que o diamante possui uma estrutura cúbica com hibridização sp^3 (**Figura 2(a)**). É devido a sua estrutura que o diamante é considerado o material mais duro da natureza. Durante muito tempo estas eram as únicas estruturas formadas apenas por átomos de carbono conhecidas, a partir de meados da década de 80, novos alótropos com diferentes geometrias e propriedades físicas e químicas foram descobertos.

No ano de 1985, o pesquisador Harold Kroto da Universidade de Sussex na Inglaterra, em colaboração com os pesquisadores Richard Smalley e Robert Curl da Universidade de Rice nos Estados Unidos da América, descobriu a terceira estrutura alotrópica do carbono, os fulerenos. Diferentemente do grafite e do diamante, os fulerenos são estruturas fechadas, consistindo de pentágonos e hexágonos. Para fazer uma estrutura deste tipo, todas as moléculas de fulerenos devem ser expressas pela fórmula C_{20+n} , onde n é um número inteiro. O mais conhecido dos fulerenos é o C_{60} , (**Figura 2 (c)**) que possui uma estrutura fechada semelhante à de uma bola de futebol com 60 átomos de carbono organizados em 20 anéis hexagonais e 12 anéis pentagonais. No ano de 1990, durante um simpósio no Departamento de Energia em Washington D.C., os pesquisadores Harold Smalley e Mildred Dresselhaus falaram da possibilidade dos fulerenos apresentarem estruturas alongadas na forma de tubo. No mesmo ano, a professora Dresselhaus discutiu as propriedades eletrônicas e estruturais desses fulerenos alongados (**Figura 2 (d)**) [2, 3].

Depois de um ano, o cientista japonês Sumio Iijima observou experimentalmente a quarta forma alotrópica do carbono, que foi chamado de nanotubo de carbono. Isso ocorreu quando estudava fibras de carbono sintetizado pela técnica de descarga em arco [4]. Observando as imagens de seu experimento por microscopia eletrônica de transmissão, Iijima, notou que aparecia nas imagens uma estrutura com forma tubular (nanotubos de múltiplas camadas) com diâmetro (aproximadamente $0,35 \text{ nm}$) em escala nanométrica (**Figura 3**).

O que é bom enfatizar, é o fato, dos nanotubos de carbono terem sido produzido antes de Iijima, junto com as fibras de carbono nas décadas de 70 e 80 ou mesmo antes

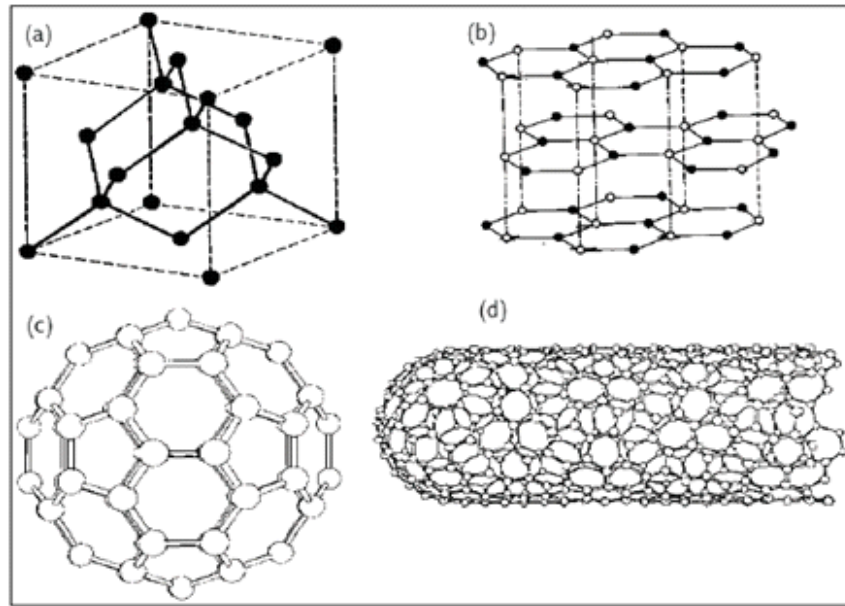


Figura 2: As formas alotrópicas do carbono que mais se conhece: (a) diamante; (b) grafite; (c) fulereno e (d) nanotubo de carbono [2, 3].

dessa época como relata a literatura [5], porém sua observação pode não ter sido possível, por falta de técnicas experimentais em escala atômica. No entanto, os estudos com esse alótropo do carbono se iniciam após o trabalho de Sumio Iijima em 1991. Dois anos depois da descoberta dos nanotubos de carbono, os pesquisadores Iijima e T. Ichihashi [6] no Japão e S. Bethune e alguns colaboradores [7] na *IBM* publicaram na revista *Nature* o descobrimento dos nanotubos de carbono de parede simples (do inglês, Single-Wall Carbon Nanotube - SWCNT).

No ano de 1995, o pesquisador Smalley da Universidade de Rice e seus colaboradores fizeram avanços na metodologia de preparação dos nanotubos de carbono [8] e usando essa metodologia conseguiram sintetizar feixes de nanotubos alinhados e com diâmetros estreitos. Desde então, os nanotubos vêm sendo estudados com grande interesse científico e tecnológico, fazendo com que a observação de uma série de fenômenos e propriedades físicas sejam possíveis. Esses fenômenos e propriedades físicas já haviam sido previstos por teoria nos trabalhos de Saito et al. [9], Mintmire et al. [10] e Hamada et al. [11]. Como exemplos dessas propriedades, pode-se citar sua alta resistência mecânica [12].

Nanotubos de carbono são materiais em escala nanométrica que possuem propriedades especiais que dependem apenas do diâmetro e da quiralidade da sua estrutura [13]. Essas nanoestruturas podem ser semicondutoras ou metálicas, dependendo apenas do seu vetor quiral, isto é, do modo como os hexágonos que a compõem são orientados em relação

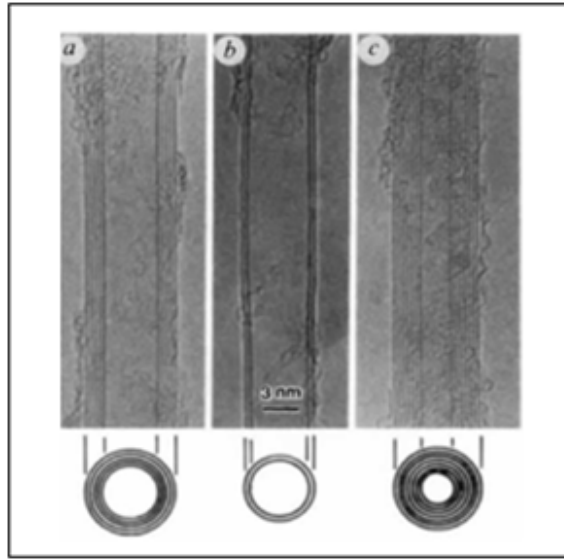


Figura 3: Imagens retiradas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas de acordo com S. Iijima: (a) cinco camadas; (b) duas camadas e (c) sete camadas [4].

ao eixo principal do tubo (**Figura 4**) [14]. Observe que essa é uma propriedade importante, pois a partir da estrutura atômica do tubo é possível determinar as propriedades eletrônicas do mesmo. Uma outra propriedade importante dos nanotubos é que eles são quase-unidimensionais, com isso, várias características são observadas, entre elas: a quantização da condutância [15]; condução balística [16] e os efeitos de confinamento quântico que conduzem as singularidades de Van Hove na densidade de estados eletrônicos [12] que são responsáveis por propriedades óticas como por exemplo, o efeito Raman ressonante [17].

Tem ocorrido uma grande investigação científica das propriedades físicas dos nanotubos de carbono nos últimos anos, por causa de seu grande potencial de aplicações em nanotecnologia. Pode-se citar, como exemplos de aplicações tecnológicas dos nanotubos: uso em compósitos visando reforço estrutural; armazenamento de hidrogênio [18, 19, 20]; uso nas mais precisas pontas de microscópio de força atômica [21]; utilização na área dos mostradores de emissão, tais como, painéis planos, detonadores de elétrons em microscópios eletrônicos, amplificadores de microondas e em sensores [22, 23]. Porém observa-se que as perspectivas futuras da comunidade científica em relação à aplicabilidade tecnológica e as implicações diretas e indiretas, referente às tecnologias decorrentes dos nanotubos, só serão possíveis quando as etapas inerentes aos processos de purificação, síntese, efeitos de toxicidade, funcionalização e controle de quiralidade e diâmetro forem

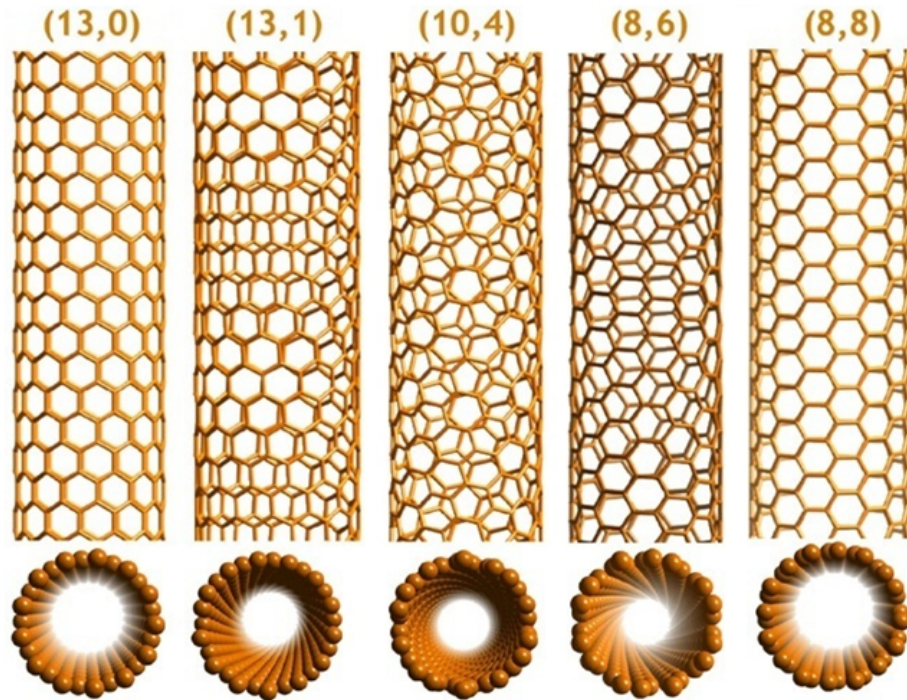


Figura 4: Nanotubos com diferentes quiralidades (simetrias) [14].

dominados com exatidão. O fato de não se conseguir produzir nanotubos de carbono em quantidades consideráveis de maneira purificada e com preço acessível, faz com que eles não sejam empregados de maneira comercial e intensa nos dias atuais, apesar de grandes avanços terem sido produzidos recentemente [24]. Neste trabalho expomos as propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas dos nanotubos.

2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Este capítulo é reservado à descrição estrutural dos nanotubos de carbono. Isso será feito considerando primeiro a estrutura do grafeno e depois a dos nanotubos de carbono. De forma característica dizemos que conhecer a estrutura do grafeno é compreender sua célula unitária e sua primeira zona de Brillouin. Sendo assim, descreveremos as propriedades estruturais dos nanotubos, mostrando sua célula unitária e sua primeira zona de Brillouin. Também falaremos importância do ângulo quiral, do diâmetro e da classificação de um nanotubo. Todos essas características nos dá conhecimento da estrutura desses tubos.

2.1 Grafeno

O grafeno apresenta uma estrutura bidimensional (2D), formada por átomos de carbono interagindo entre si através de ligações sp^2 . Esses átomos se encontram dispostos periodicamente em hexágonos que formam um plano com essa periodicidade [25]. O grafeno é um material que é também uma grande fonte de pesquisa atualmente, no entanto, aqui vamos analisa-lo com intuito apenas de descrever de forma simples a estrutura geométrica e as propriedades dos nanotubos de carbono. Abaixo expomos a célula unitária e a primeira zona de Brillouin do grafeno.

2.1.1 Célula Unitária

A célula unitária do grafeno possui dois átomos de carbono, definidos aqui por **A** e **B** (**Figura 5(a)**). O número de átomos em uma célula unitária e em uma base no espaço real é sempre o mesmo para uma dada estrutura cristalina. Uma célula unitária é a célula de menor região (área, volume) possível, capaz de preencher todo o espaço através da repetição de operações de translações apropriadas. A célula unitária será definida por

vetores de base, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , (**Figura 5(b)**) no espaço real.

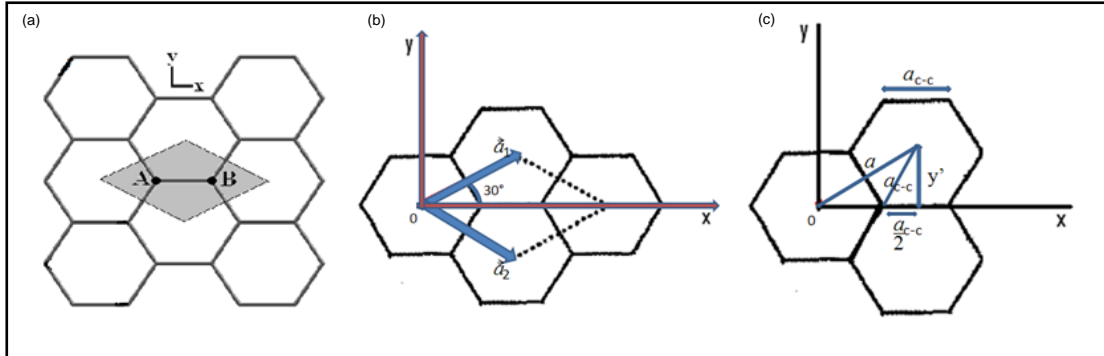


Figura 5: Rede hexagonal do grafeno: (a) célula unitária (região hachurada); (b) vetores de base no espaço real; (c) relação da menor distância entre dois átomos de carbono com parâmetro de rede a .

Esses vetores (\mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2) podem ser escritos em termos dos vetores unitários, $\hat{\mathbf{x}}$ e $\hat{\mathbf{y}}$, em relação às coordenadas cartesianas, como:

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = a \cos 30^\circ \hat{\mathbf{x}} + a \sin 30^\circ \hat{\mathbf{y}} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{\mathbf{x}} + \frac{a}{2} \hat{\mathbf{y}}, \\ \mathbf{a}_2 = a \cos 30^\circ \hat{\mathbf{x}} - a \sin 30^\circ \hat{\mathbf{y}} = \frac{\sqrt{3}a}{2} \hat{\mathbf{x}} - \frac{a}{2} \hat{\mathbf{y}}. \end{cases} \quad (2.1)$$

Agora observa-se que os vetores de base possuem o mesmo módulo, isto é, $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a$. Podemos, relacionar esta medida (a) com a menor distância entre dois átomos de carbono (a_{C-C}), da (**Figura 5(c)**), tiramos que $y' = a \sin 30^\circ = a/2$. Logo, usando as relações geométricas,

$$\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a_{C-C}}{2}\right)^2 = (a_{C-C})^2 \longrightarrow a = \sqrt{3}a_{C-C}. \quad (2.2)$$

Sendo, $a_{C-C} \approx 0,142 \text{ nm}$, o parâmetro de rede, a , do grafeno é, $a \approx 0,246 \text{ nm}$. Com a determinação do parâmetro de rede do grafeno no espaço real e conseqüentemente dos seus vetores, \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , determinamos a célula unitária do grafeno. Dessa forma, é possível mapear todo o espaço real do grafeno.

2.1.2 Primeira Zona de Brillouin

A primeira zona de Brillouin é a menor região limitada por planos perpendiculares ao ponto médio dos vetores de rede recíproca traçada a partir da origem [26]. No grafeno

é definida, por exemplo, pelo hexágono em branco na **Figura 6**. Percebemos que a periodicidade dos hexágonos em branco preenchem todo o espaço, sendo esta figura então definida como a primeira zona de Brillouin do grafeno. Vale ressaltar que qualquer outra região com área numericamente igual a do hexágono, de modo a preencher completamente o espaço, também poderia ser usada como a primeira zona de Brillouin.

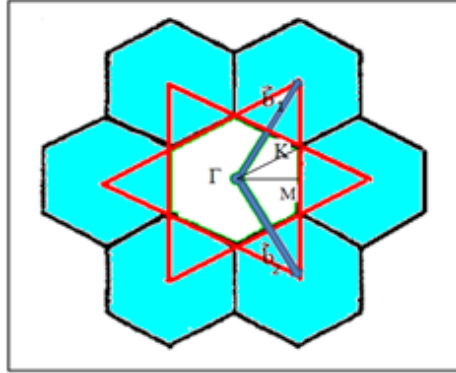


Figura 6: Primeira zona de Brillouin do grafeno (hexágono branco). Os pontos Γ , K e M representam pontos de alta simetria [27].

Definiremos os vetores da rede recíproca do grafeno, como, \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 . Esses são encontrados considerando a propriedade, $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde δ_{ij} é o de delta de Kronecker. De acordo com a definição, se $i = j$, então $\delta_{ij} = 1$. Caso $i \neq j$, então $\delta_{ij} = 0$. Com isso e utilizando também a Eq. 2.1, podemos escrever \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 na base cartesiana, como:

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{\mathbf{x}} + \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}, \\ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{\mathbf{x}} - \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}. \end{cases} \quad (2.3)$$

O espaço recíproco do grafeno é determinado considerando os seus vetores de rede recíproca. A importância em determinar a primeira zona de Brillouin está no fato de que, a partir dela, é possível reproduzir toda a estrutura de um determinado material, neste caso o grafeno. Na realidade quando estudamos um determinado material cristalino determinamos primeiro sua zona de Brillouin, dessa forma é possível caracterizá-lo.

2.2 Conceito Idealizado de Nanotubos de Carbono

Conceitualmente um nanotubo de carbono de parede simples (Single-Wall Carbon Nanotubes - SWCNT) (**Figura 7(b)**) pode ser obtido enrolando uma folha (plano) de

grafeno (**Figura 7(a)**) na forma de um cilindro. Se enrolarmos duas folhas paralelas teremos um nanotubo de paredes dupla (Double-Wall Carbon Nanotubes - DWCNT) (**Figura 7(c)**) e ainda se enrolarmos mais de duas folhas construiremos um nanotubo de paredes múltiplas (Multi-Wall Nanotubes - MWCNT) (**Figura 7(d)**) [12, 28, 29, 30]. O modo como estes planos de grafeno são enrolados determina a composição atômica dos nanotubos e suas propriedades físicas. É bom enfatizar que estas são definições idealizadas teoricamente da estrutura dos nanotubos de carbono, na verdade, os nanotubos são produzidos em forma de tubos mesmo e são materiais nanoestruturados que tem propriedades físicas que oferecem numerosas perspectivas para a nanociência.

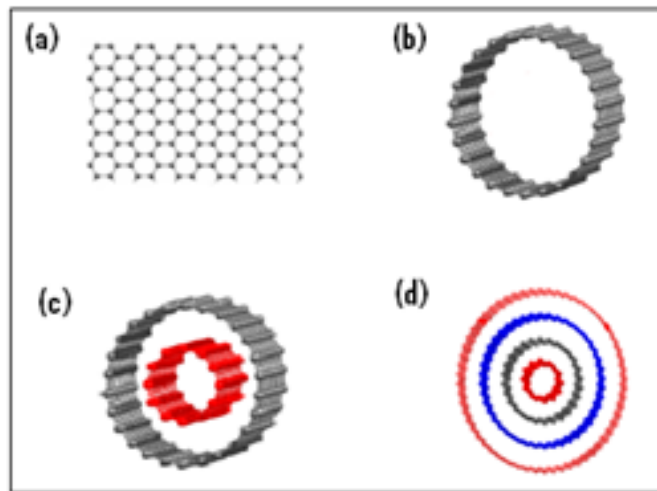


Figura 7: Diferentes estruturas de carbono: (a) plano de grafeno; (b) nanotubo de parede simples; (c) nanotubo de parede dupla e (d) nanotubo de paredes múltiplas.

2.3 Nanotubos de Carbono de Paredes Simples

Os nanotubos de carbono de parede simples, como já foi comentado, podem ser visualizados como uma folha de grafeno enrolada em forma de tubo. E essa semelhança não é meramente casual, trata-se na verdade de uma concepção teórica que nos permite compreender várias propriedades dos SWCNTs. A idéia de utilizarmos o grafeno para entender os nanotubos é tão significativa que o cálculo da estrutura eletrônica dos tubos pode ser, em primeira aproximação, obtida a partir da imposição de certas condições de contorno na estrutura do grafeno. Partindo deste fato, determinamos a célula unitária, a primeira zona de Brillouin, o diâmetro, a quiralidade, além de classificá-los segundo sua simetria.

2.3.1 Célula Unitária

Para definir a célula unitária de um nanotubo de carbono é necessário determinar um vetor na direção em que a folha de grafeno é enrolada para formar o tubo, como representado na **Figura 8**. Este vetor é chamado de vetor quiral, \mathbf{C}_h , sendo definido como,

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (2.4)$$

onde \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , são os vetores que definem a célula unitária do grafeno no espaço real, definidos na Eq. 2.1 e as variáveis n e m representam números inteiros (número de distância entre dois átomos), que definem o nanotubo. Além do vetor quiral, é necessário construir outro vetor para se definir a célula unitária. Este vetor é chamado de vetor translação, \mathbf{T} (**Figura 8**). Este é direcionado ao longo do eixo do nanotubo e perpendicular ao vetor quiral. O vetor de translação pode ser representado por,

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

Agora para se definir a célula unitária em termos de n e m , deve-se expressar t_1 e t_2 em função do par ordenado (n, m) . Para isso deve-se satisfazer duas imposições: a primeira é que devemos ter, como citado, $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0$ e a segunda que $|\mathbf{T}|$ seja o menor possível [12]. Estas condições impõem que o vetor \mathbf{T} junte dois átomos de carbono cristalograficamente idênticos ao mesmo tempo que a célula mínima de repetição seja gerada ao longo do eixo do tubo. Agora usando a primeira condição, temos,

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{T} = 0 \longrightarrow \frac{t_1}{t_2} = -\frac{(2m+n)}{(2n+m)}. \quad (2.6)$$

Da segunda condição tiramos,

$$\left\{ \begin{array}{l} t_1 = \frac{(2m+n)}{d_r}, \\ t_2 = -\frac{(2n+m)}{d_r}, \end{array} \right. \quad (2.7)$$

onde d_r é o máximo divisor comum de $(2m+n)$ e $(2n+m)$. Assim,

$$\mathbf{T} = \frac{(2m+n)}{d_r}\mathbf{a}_1 - \frac{(2n+m)}{d_r}\mathbf{a}_2. \quad (2.8)$$

Então, a célula unitária do nanotubo é definida pela área dada por $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$, ou seja, pelos vetores \mathbf{C}_h e \mathbf{T} em função dos números inteiros, n e m [12].

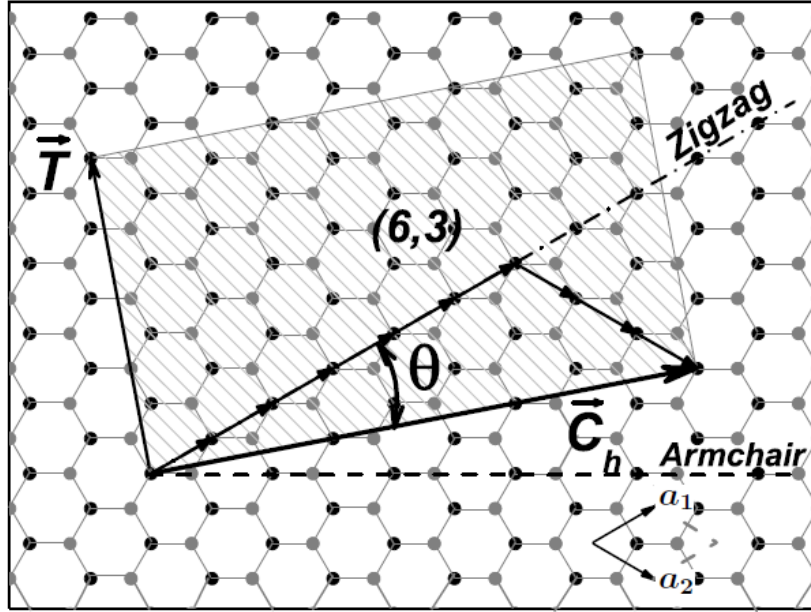


Figura 8: Mostra a célula unitária de um nanotubo representada na rede do grafeno, onde seu vetor quiral é $\mathbf{C}_h = 6\mathbf{a}_1 + 3\mathbf{a}_2$ (índices 6 e 3) e vetor translação, $\mathbf{T} = 4\mathbf{a}_1 - 5\mathbf{a}_2$ (índices 4 e -5) [1].

É possível determinar o número de hexágonos (N) do plano de grafeno existentes dentro de uma célula unitária de um nanotubo de carbono, bastando para isso, considerar a razão entre a área da célula projetada no plano de grafeno antes de ser enrolada, que é $|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|$, e a área de cada hexágono, que é dada por, $|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|$. Daí,

$$N = \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_r}. \quad (2.9)$$

A célula unitária de um nanotubo possui $2N$ átomos de carbono, pois cada célula unitária do grafeno tem dois átomos de carbono.

2.3.2 Primeira Zona de Brillouin

É preciso obter os vetores de base que formam a rede recíproca do nanotubo de carbono para que se possa determinar a sua primeira zona de Brillouin (**Figura 9**). A rede recíproca unidimensional do nanotubo pode ser definida em duas dimensões, através dos vetores de base \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 no plano do grafeno em função dos vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 (vetores da rede recíproca do grafeno). Os vetores \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 obedecem a relação,

$$\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{K}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.10)$$

onde, $\delta_{ij} = 1$ para $i = j$, e $\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$, com $i = 1, 2$ e ainda, \mathbf{R}_i são vetores de base da rede no espaço real, ou seja, $\mathbf{R}_1 = \mathbf{C}_h$ e $\mathbf{R}_2 = \mathbf{T}$. Podemos dessa forma escrever os vetores \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 ,

$$\begin{cases} \mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_1\mathbf{b}_2), \\ \mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2). \end{cases} \quad (2.11)$$

Esses vetores determinam a primeira zona de Brillouin de um nanotubo. Na **Figura 9** apresentamos exemplos de três nanotubos [1].

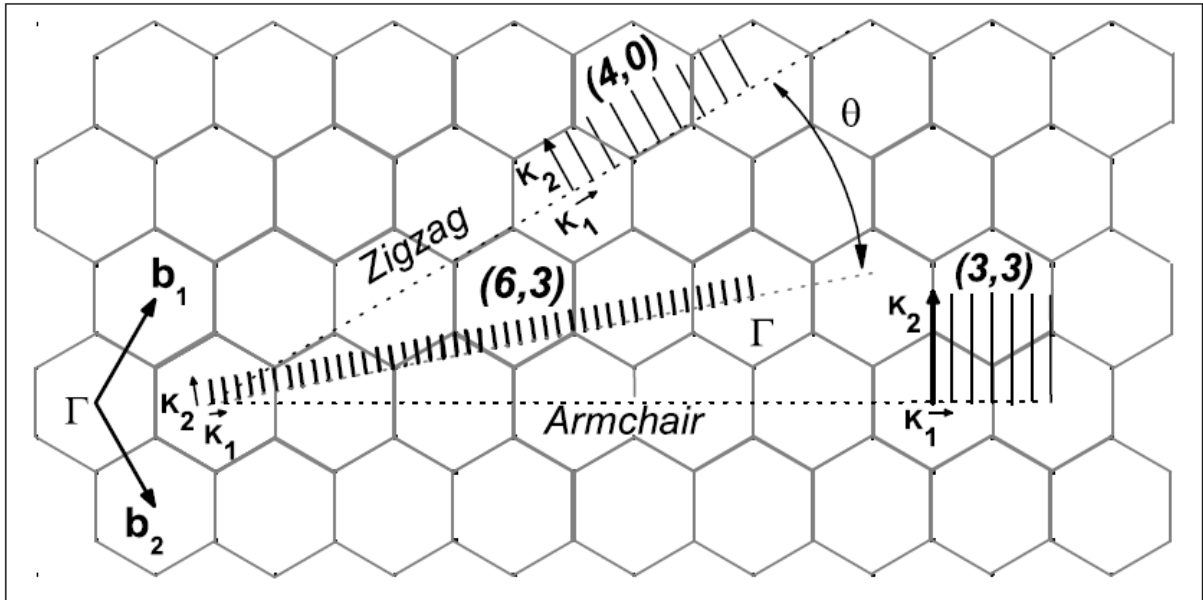


Figura 9: Espaço recíproco para o nanotubo (6,3) mostrando os vetores \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 e as linhas de corte que formam a primeira zona de Brillouin. As linhas pontilhadas representam as direções do vetor \mathbf{K}_1 para os nanotubos armchair e zigzag. Os vetores \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 e as linhas de corte para um nanotubo armchair (3,3) e um zigzag (4,0) são mostradas também [1].

2.3.3 Diâmetro

Como sabemos o comprimento C de uma circunferência é dado por $C = \pi d$, onde d é o diâmetro. Para um nanotubo, o comprimento de sua circunferência é dado pelo módulo do vetor quiral, $|\mathbf{C}_h| = \pi d_t$, onde d_t é o diâmetro do nanotubo. O comprimento do tubo também pode ser expresso em função dos números inteiros n e m , ou seja, como $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{C}_h = |\mathbf{C}_h|^2$, dessa forma, $|\mathbf{C}_h| = a\sqrt{n^2 + nm + m^2}$. Considerando a Eq. 2.2, onde $a =$

$\sqrt{3}a_{C-C}$, encontramos que o diâmetro é dado por,

$$d_t = \frac{\sqrt{3}}{\pi} a_{C-C} \sqrt{n^2 + nm + m^2}. \quad (2.12)$$

A importância em determinar o diâmetro de um nanotubo está no fato de que fica mais fácil compreender propriedades como quantização dos vetores de onda [25]. Essa propriedade quântica é evidenciada mais frequentemente em nanotubos de diâmetro pequeno.

2.3.4 Quiralidade

O ângulo quiral (θ) é definido como o ângulo entre o vetor quiral (\mathbf{C}_h) e vetor \mathbf{a}_1 (**Figura 8**). Desta forma, o ângulo quiral pode ser expresso em termos dos números inteiros n e m . Fazendo o produto escalar entre \mathbf{C}_h e \mathbf{a}_1 ,

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1 = \left(\frac{2n + m}{2} \right) a^2. \quad (2.13)$$

Por outro lado, pela definição de produto escalar,

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1 = |\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1| \cos\theta = a^2 \sqrt{n^2 + nm + m^2} \cos\theta. \quad (2.14)$$

Igualando as equações 2.13 e 2.14, obtemos a expressão para o ângulo quiral,

$$\cos\theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \rightarrow \theta = \arccos \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}}. \quad (2.15)$$

Com a determinação do ângulo quiral é possível classificar os nanotubos em *armchair*, *zigzag* e *quiral*.

2.3.5 Simetria Translacional

Os SWCNTs possuem simetria translacional ao longo de sua estrutura [12]. Essa propriedade é importante, pois a usando é possível definir a rede unidimensional para os nanotubos. Usando novamente o fato de que um nanotubo é uma folha de grafeno enrolada e considerando as definições dos vetores \mathbf{T} e \mathbf{C}_h . Pode-se definir a célula unitária translacional (ou simplesmente célula unitária, como visto na **seção 2.3.1**) dos nanotubos, como a região limitada pelos vetores \mathbf{T} e \mathbf{C}_h (como visto na **Figura 10** para o nanotubo (4, 2)). Por definição, $T = |\mathbf{T}| = \sqrt{3}a/d_r(n^2 + nm + m^2)$, representa a periodicidade da

rede na direção axial.

Para se achar a base da rede translacional, precisa-se saber quantos átomos de carbono existem dentro da célula unitária. Como já discutido o número de hexágonos que existem nessa área é N e o número de átomos $2N$, onde $N = 2/d_r(n^2 + nm + m^2)$.

2.3.6 Simetria Helicoidal

Existem várias formas de caracterizar a estrutura dos *SWCNTs* fazendo uso das diversas simetrias que esse material apresenta. Além das simetrias puras de rotação e translação representadas, respectivamente, pelos vetores \mathbf{C}_h/d e \mathbf{T} , os nanotubos expõem simetrias helicoidais representadas por vetores helicoidais.

Como se sabe há N hexágonos não-equivalentes na célula unitária translacional dos *SWCNTs*. Portanto, existem $N - 1$ vetores possíveis ligando o hexágono localizado na origem e os demais. Dentre essas ligações, $d - 1$ ocorrem ao longo da direção circunferencial do tubo, e podem ser caracterizadas pelos vetores $i\mathbf{C}_h/d$, onde $i = 1, 2, \dots, d - 1$. Essas ligações são chamadas de puramente rotacionais. Todas as $N - d$ ligações restantes definem possíveis vetores helicoidais. Eles se chamam dessa forma porque quando se toma o *SWCNT* enrolado, o vetor originalmente definido no plano do grafeno passa a representar um caminho em hélice ao longo da superfície do tubo.

De forma geral, para se definir a rede de um *SWCNT*, pode-se tomar qualquer par dos vetores mencionados como os vetores primitivos da rede, com a única restrição de que os mesmos não sejam colineares. Isto é, utilizando pares do conjunto de N possíveis vetores ($N - d$ helicoidais, $d - 1$ puramente rotacionais e 1 translacional), podemos definir diferentes células unitárias com número de átomos de carbono variando entre 2 e $2N$.

De forma usual, para que se utilize o máximo da simetria dos *SWCNTs* para descrevê-los. Torna-se útil escolher vetores primitivos de modo a formar células unitárias com o menor número de átomos possível. Essas células unitárias são chamadas de células reduzidas. Nesse caso, a menor célula reduzida possível seria composta por apenas 2 átomos (célula primitiva). Para montar a célula primitiva, dispomos de diversas possibilidades quanto a escolha dos vetores primitivos. Mais comumente, utiliza-se um vetor helicoidal e um dos vetores de simetria translacional ou rotacional. No caso em que se utiliza o vetor de translação, o vetor helicoidal \mathbf{R} escolhido é aquele com menor componente ao longo da direção circunferencial do tubo. A célula primitiva formada pelos vetores primitivos (\mathbf{R}, \mathbf{T}) recebe o nome de helical-linear [31]. Por outro lado, se escolhermos

o vetor correspondente a uma rotação pura como um dos vetores primitivos, devemos tomar como vetor helicoidal \mathbf{Z} aquele com menor componente na direção axial. Nesse caso, a célula primitiva formada por $(\mathbf{C}_h/d, \mathbf{Z})$ é chamada de angular-helical. Os vetores \mathbf{R} e \mathbf{Z} , conforme definidos acima, podem ser vistos na **Fig. 10** para o $SWCNT(4,2)$, juntamente com as células primitivas helical-linear e angular-helical que os mesmos geram respectivamente.

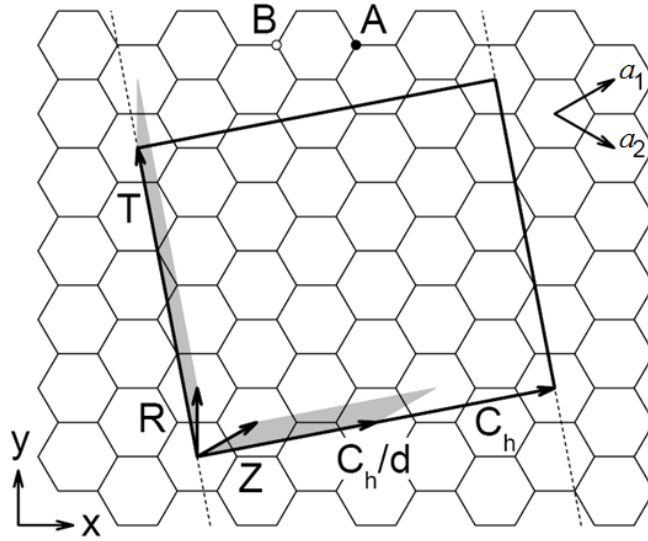


Figura 10: Células unitárias do $SWCNT(4,2)$. Os vetores \mathbf{C}_h e \mathbf{T} formam a célula unitária translacional (retângulo maior) do tubo. Os vetores helicoidais \mathbf{R} e \mathbf{Z} , juntamente com \mathbf{T} e \mathbf{C}_h/d respectivamente, formam as representações helical-linear e angular-helical respectivamente. As células primitivas encontram-se em cinza. [27]

Uma vantagem importante que se deve ter ao se utilizar uma das representações acima em relação aquela formada por $(\mathbf{C}_h, \mathbf{T})$ é o fato da célula unitária passar a ter apenas 2 átomos em vez de $2N$, o que facilita a resolução de equações. Além disso, existem casos em que se necessita avaliar qual das representações reduzidas deve ser utilizada para melhor adequação. Quando deseja-se induzir uma torção em um tubo, por exemplo, a simetria translacional do mesmo é perdida. Portanto, a base (\mathbf{R}, \mathbf{T}) não pode ser usada. Contudo, sendo a célula primitiva composta por apenas um hexágono, espera-se que seja preciso aplicar o vetor helicoidal N vezes de modo a cruzar os N hexágonos (ou seus equivalentes) da célula unitária translacional.

Agora escrevendo os vetores \mathbf{R} e \mathbf{Z} em termos dos vetores \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 da rede do grafeno:

$$\begin{cases} \mathbf{R} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{a}_2, \\ \mathbf{Z} = p\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2. \end{cases} \quad (2.16)$$

Utilizando a definição para esses vetores helicoidais apresentada anteriormente, podemos deduzir suas componentes através das seguintes equações:

$$\begin{cases} mu - nv = d, \\ 0 < t_1v - t_2u < \frac{N}{d}. \end{cases} \quad (2.17)$$

$$\begin{cases} t_1q - t_2p = 1, \\ 0 < mp - nq < N. \end{cases} \quad (2.18)$$

Para que se possa entender melhor a simetria helicoidal representada por \mathbf{R} e \mathbf{Z} , torna-se instrutivo reescrevê-los em termos dos vetores \mathbf{C}_h/d e \mathbf{T} . Para isso, revertemos primeiramente as Eqs. (2.4) e (2.5) e, utilizando ainda a Eq. (2.9), temos:

$$\begin{cases} N\mathbf{a}_1 = m\mathbf{T} - t_2\mathbf{C}_h, \\ N\mathbf{a}_2 = t_1\mathbf{C}_h - n\mathbf{T}. \end{cases} \quad (2.19)$$

Substituindo as expressões acima na Eq. (2.16), e utilizando as Eqs. (2.17) e (2.18), temos:

$$\begin{cases} N\mathbf{Z} = W\mathbf{C}_h + d\mathbf{T}, \\ N\mathbf{R} = \mathbf{C}_h + M\mathbf{T}, \end{cases} \quad (2.20)$$

onde $W = t_1v - t_2u$ e $M = mp - nq$.

As equações acima mostram como o vetor \mathbf{Z} e \mathbf{R} se comportam na estrutura do tubo. O vetor \mathbf{Z} , por exemplo, deve executar W revoluções em torno do tubo e ainda transladar o equivalente a d células unitárias translacionais na direção do eixo, em um movimento de rototranslação, para ligar os N hexágonos da célula unitária translacional. Por sua vez, o vetor \mathbf{R} deve transladar M células unitárias translacionais e circunferir apenas uma vez o tubo. Portanto, de certa forma, as quantidades W , d e M podem ser interpretadas como componentes de \mathbf{R} e \mathbf{Z} ao longo do eixo e da direção circunferencial do tubo. Na **Fig. 11**, podemos observar esses vetores expandidos de acordo com a Eq. (2.20) para o $SWCNT(4,2)$.

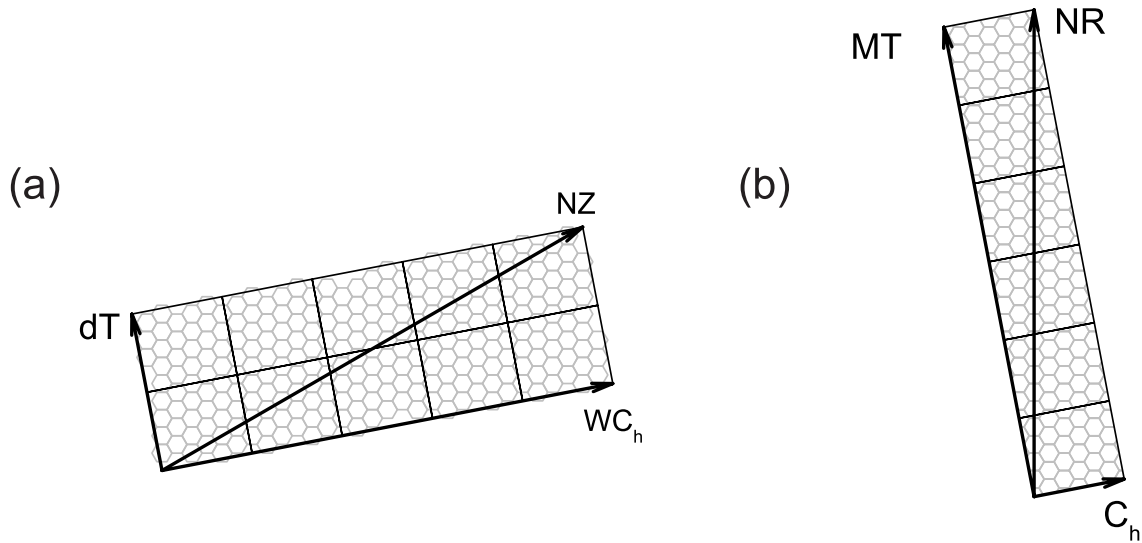


Figura 11: Simetria helicoidal do $SWCNT(4, 2)$. (a) Para cobrir os N átomos não-equivalentes da célula unitária translacional, o vetor helicoidal \mathbf{Z} executa $W = 5$ revoluções ao longo da circunferência e percorre $d = 2$ células unitárias translacionais ao longo do eixo. (b) o vetor helicoidal \mathbf{R} , por sua vez, envolve a circunferência do tubo apenas uma vez e percorre $M = 6$ células unitárias translacionais [27].

2.3.7 Classificação de um Nanotubo de Carbono

Um nanotubo pode ser classificado em três tipos: *armchair*, *zigzag* e *quiral*. Eles se diferenciam pela direção na qual a folha de grafeno é enrolada para formar o nanotubo, isto é, pelos índices n e m . No caso de $n = m \neq 0$, o nanotubo é denominado *armchair*, e o vetor quiral se encontra na direção da linha horizontal como na **Figura 8**; quando $m = 0$ e $n \neq 0$, o nanotubo é chamado de *zigzag* e a direção do vetor quiral é inclinada, como também está mostrado na **Figura 8**. Em geral, quando $m \neq n \neq 0$, o nanotubo leva o nome de quiral e se caracteriza por apresentar uma simetria helicoidal, definida por uma rotação do vetor quiral com uma translação.

Outra forma de classificar os nanotubos é usando o ângulo quiral. Devido à simetria hexagonal do plano de grafeno, o ângulo quiral varia entre $0 < \theta < 60^\circ$. Para $\theta = 30^\circ$, o nanotubo chama-se *armchair* (**Figura 12(a)**); caso $\theta = 0$ o nanotubo é denominado *zigzag* (**Figura 12(b)**). Para os outros valores de θ , isto é, $0 < \theta < 30^\circ$ (helicidade para a esquerda) e $30^\circ < \theta < 60^\circ$ (helicidade para a direita) o nanotubo passa a se chamar quiral (**Figura 12(c)**). Com exceção da helicidade, o ângulo quiral pode ser restringido ao

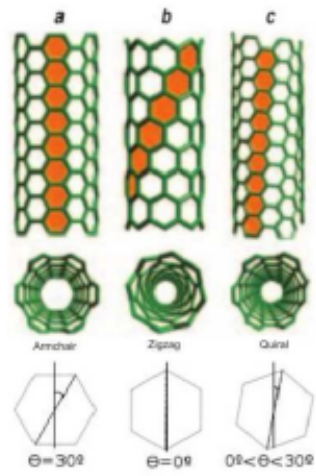


Figura 12: Diferentes tipos de nanotubos em função de seu ângulo quiral: (a) *armchair*; (b) *zigzag*; (c) *quiral* [32].

intervalo, $0 < \theta < 30^\circ$.

3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Na literatura existe um extenso estudo experimental utilizando diversas ferramentas avançadas de medição, com técnicas de manipulação aplicadas a nanotubos de carbono, com a finalidade de descobrir as propriedades mecânicas desses materiais. Um exemplo dessas propriedades é o módulo de Young calculado em 1996 por Treacy et al para nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) utilizando um microscópio eletrônicos de transmissão (MET) [33]. Diversos outros trabalhos importantes no estudo experimental dessas propriedades foram desenvolvidos posteriormente [34, 35, 36, 37]. Porém, nota-se dificuldades para se calcular essas propriedades utilizando somente métodos experimentais, essas dificuldades estão relacionadas a interpretação das percepções físicas por causa da dimensão do material, mesmo que se utilizem equipamentos que possuam resolução na mesma escala que os nanotubos, assim muitos desses trabalhos são feitos por simulação [38, 39, 40, 41].

As propriedades mecânicas que definem o comportamento de um nanotubo de carbono quando sujeitos a esforços mecânicos, estão relacionadas à capacidade do material de resistir ou transmitir estes esforços aplicados sem romper e sem se deformar de forma incontrolável. Aqui apresentaremos as seguintes propriedades mecânicas dos nanotubos mais estudadas que são: módulo de Young axial e radial, módulo de cisalhamento e deformação elástica.

3.1 Módulo de Young Axial

O módulo de Young axial calcula a deformação causada por uma tensão axial aplicada a uma determinada estrutura, essa tensão pode fazer com que a estrutura sofra um alongamento. Então, partindo do fato do módulo de Young Axial poder ser derivado do método da tensão axial, pode-se dizer que quando uma estrutura é submetida a uma

tensão axial (T), a deformação causada pode ser expressa em termos do alongamento (δ), do módulo de Young (E_a), da área da sessão transversal (A) e do comprimento (L) da estrutura. Como resultado o módulo de Young axial da estrutura é expresso como:

$$E_a = \frac{LT}{A\delta}, \quad (3.1)$$

onde a área da seção transversal da estrutura, para os nanotubos (veja a **Figura 13**) [42] é definida:

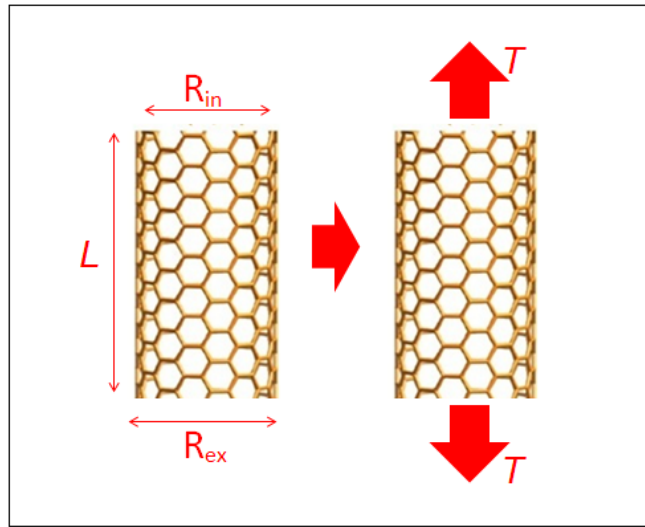


Figura 13: Mostra a área da sessão transversal dando ênfase aos raios R_{ex} e R_{in} , que são respectivamente o raio externo e interno do nanotubo [42].

$$A = \pi[(R_{ex} + 0,17)^2 - (R_{in} - 0,17)^2], \quad (3.2)$$

sendo, R_{ex} e R_{in} da parede, respectivamente o raio externo e o raio interno do tubo e $0,17nm$ é a média da espessura (e_s) do nanotubo de carbono, ou seja, $\sum_i^n (e_s)_i/n = 0,17$. Assim o módulo de Young axial para nanotubos de carbono é:

$$E_a = \frac{1}{\pi} \frac{TL}{\delta[(R_{ex} + 0,17)^2 - (R_{in} - 0,17)^2]}, \quad (3.3)$$

A convergência do módulo de Young Axial para os nanotubos armchair ocorre em aproximadamente $1,22 TPa$, e para nanotubos zigzag ocorre em aproximadamente $1,16 TPa$ [42]. O módulo de Young axial para nanotubos armchair é um pouco maior em média do que para nanotubos zigzag, esta diferença é por causa da composição estrutural dos nanotubos. Estes resultados também foram comprovados em diversos outros trabalhos [43, 44, 45].

3.2 Módulo de Young Radial

A maioria dos trabalhos de compressão radial de nanotubos de carbono [46, 47, 48], é baseada no modelo hertziano com módulo de Young radial constante, contudo outros trabalhos mais completos apresentam o modelo hertziano com módulo de Young radial variável [49]. Aqui apresentaremos o modelo mais completo, onde a resposta mecânica para a compressão radial é investigada através de um microscópio de força atômica (*AFM*). Descobriu-se que a força F aplicada por uma ponta de *AFM* (com raio R) em um nanotubo (com diâmetro d) é ajustada através da quantidade $F(d)^{3/2}(2R)^{-1/2}$ que representa uma função universal para a tensão de compressão [49] (observe a **Figura 14**). A metodologia padrão utilizada nos experimentos de deformação radial de nanotubos [46, 47, 48] são baseados no modelo hertziano para bulk [50]. O modelo hertziano, contudo, considera o valor do módulo de Young radial (E_r) constante. Isto não é válido para nanotubos, ou seja, para nanotubos, E_r , varia com a tensão s .

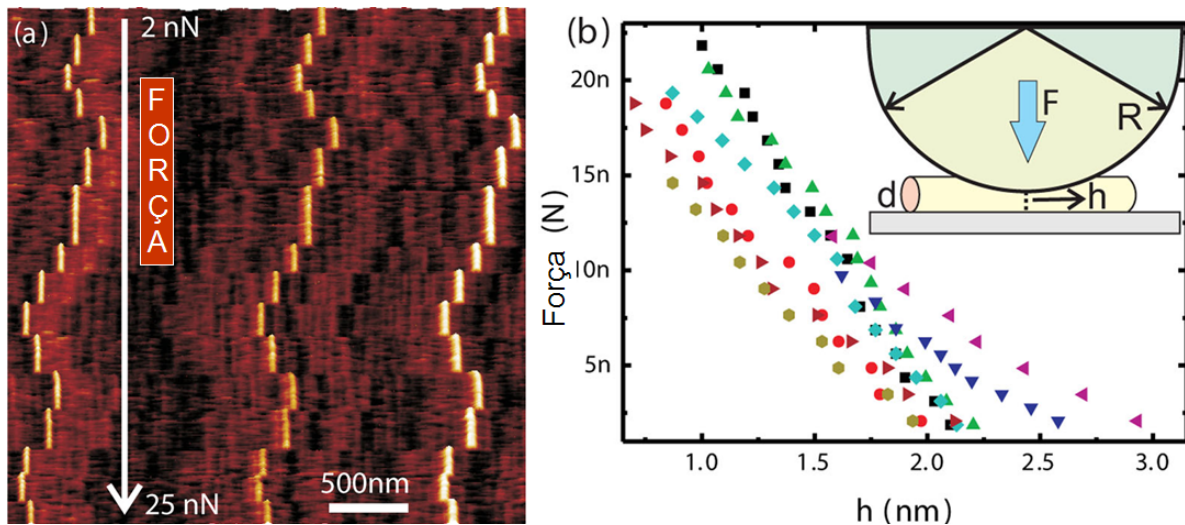


Figura 14: (a) Imagens de *AFM* que mostram a mesma região de três *SWNTs*. De cima para baixo, a força de compressão exercida pela ponta sequencialmente aumenta a partir de 2 até 25 nN . Em cada etapa da variação da força, a posição da amostra é intencionalmente deslocado lateralmente, a fim de distinguir cada regime de compressão. (b) A altura h foi observada para vários nanotubos de carbono em relação força de compressão, F . Observação: o desenho esquemático identifica todas as informações relevantes dos parâmetros: a força de compressão F , o raio R da ponta do *AFM*, o diâmetro d do *SWNT* e sua altura h medida [49].

Como ponto de partida do modelo, considerou-se os resultados dos cálculos de primeiros princípios que prevêem que a força de compressão por unidade de comprimento em um *SWNT*, F/l , como uma função da altura local, y , pode ser aproximada por $F/l = a/y^2$ se $y < d$, onde d é o diâmetro original do tubo [51, 52]. Para $y > d$ assume-se que a força é

nula [53]. Estes são consistentes com um modelo contínuo [52], e a constante a pode ser relacionado com o módulo de flexão do grafeno β por $a = \pi\beta\sigma$, onde σ é a densidade de área por átomo de carbono no grafeno [54]. A **Figura 14** mostra a variação da altura y , onde assume o valor mínimo em $y = h$ e o valor máximo em $y = d$.

Então, a força de compressão total, F , aplicada é calculada pela interação da ponta do *AFM* com o nanotubo,

$$F = (2R/d^3)^{1/2} \frac{a}{(1-s)^{3/2}} \left[\sqrt{2s + s^2} + tg^{-1} \left(\sqrt{\frac{s}{1-s}} \right) \right], \quad (3.4)$$

onde, s é dada por, $s = (d - h)/d$. Na **Figura 15(a)** vemos a variação da força de compressão sendo aplicada em função da deformação, já na **Figura 15(b)** vemos $F(d)^{3/2}(2R)^{-1/2}$ variar com a tensão.

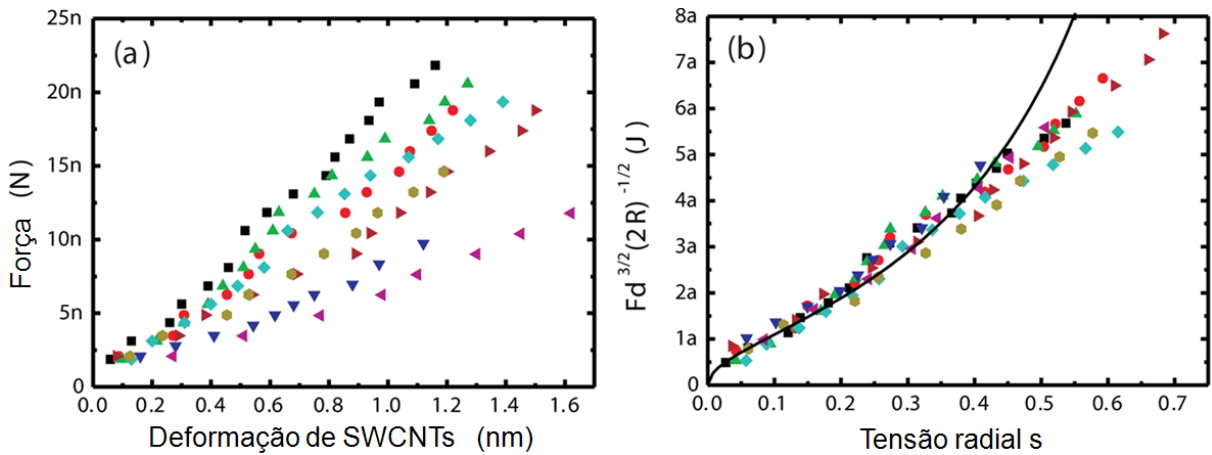


Figura 15: (a) A força de compressão F aplicada versus a deformação observada para vários *SWCNTs*. (b) Dependência da quantidade, $F(d)^{3/2}(2R)^{-1/2}$ em relação a tensão radial $s = (d - h)/d$. A linha corresponde a Eq. 3.4 com $a = 1,2 \cdot 10^{-18} J$ [49].

Agora para encontrar o módulo de Young radial, considera-se, $E_r(s) = F/(As)$, onde A é a área de contato entre a ponta do *AFM* e o nanotubo. Então, escreve-se,

$$E_r(s) = \frac{6a}{5\pi d^3 s^{5/2} (1-s)^{3/2}} \left[\sqrt{2s + s^2} + tg^{-1} \left(\sqrt{\frac{s}{1-s}} \right) \right], \quad (3.5)$$

A Eq. 3.5 nos leva a três conclusões interessantes. Primeiro, é que o módulo de Young radial de um *SWNT* não é uma constante, mas depende da deformação imposta pela tensão aplicada a cada região do tubo. De fato, isso é possível de ser visto na **Figura 16**, que mostra que para valores de E_r arbitrariamente grandes as tensões aplicadas são pequenas e para valores muito pequenos de E_r , as tensões são grandes. Segundo, é que

mantendo a tensão fixa, o módulo de Young radial segue um comportamento $1/d^3$. Isso tem levado a um debate, se E_r varia com $1/d$, $1/d^2$ ou $1/d^3$ [46, 47, 48, 55, 56, 57, 58, 59]. E terceiro, a quantidade $E_r(s)d^3$, também apresenta um comportamento universal, dependendo apenas da tensão no *SWNT*.

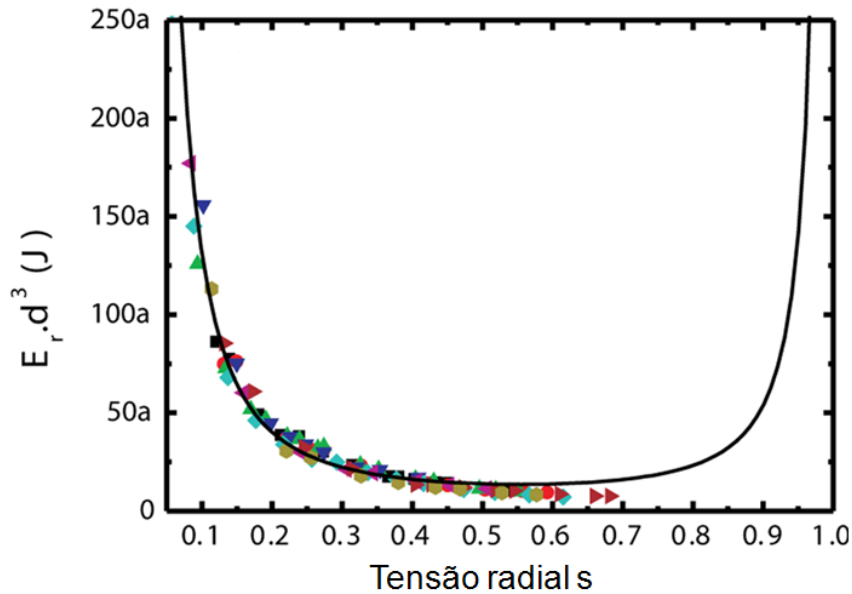


Figura 16: Dependência da quantidade $E_r(s)d^3$ (onde E_r é o Módulo de Young radial) versus s para vários *SWNTs*. A linha corresponde a Eq. 3.5 [49].

Trabalhos apresentados na literatura sobre o módulo de Young radial com dependência ($1/d$, $1/d^2$ ou $1/d^3$) mostram E_r da ordem de poucos *GPa* até milhares de *GPa* [46, 47, 48, 55, 56, 57, 58, 59].

3.3 Módulo de Cisalhamento

O módulo de cisalhamento pode ser obtido aplicando uma torção em uma estrutura. Uma torção é definida como uma rotação de um corpo em torno de um eixo fixo devido à aplicação de torques, deformando a sua estrutura. A **Figura 17** é um exemplo de um nanotubo sobre o efeito de uma torção. A extremidade inferior está presa, enquanto na extremidade superior está sofrendo a ação de um torque (τ). Pode-se achar uma expressão matemática para o módulo de cisalhamento (G) do nanotubo. Assim, usando a geometria da **Figura 17**, escreve-se:

$$G = \frac{dF}{2\pi r dr \varphi}, \quad (3.6)$$

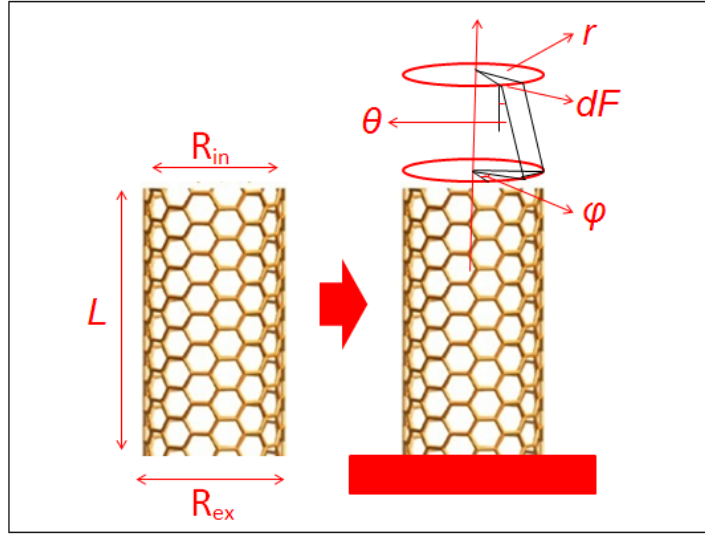


Figura 17: Nanotubo mostrando uma torção através de um torque na extremidade superior, a extremidade inferior está fixa. Os ângulos θ e φ são ângulos de deslocamento e deformação, respectivamente; L é o comprimento e R_{ex} e R_{in} são respectivamente o raio externo e o raio interno [60].

onde φ é o ângulo de deformação. Porém, a relação entre o ângulo de deformação φ e o ângulo de deslocamento θ é dada por,

$$L\varphi = r\theta \longrightarrow \varphi = \frac{r\theta}{L}, \quad (3.7)$$

substituindo a Eq. 3.7 na Eq. 3.6 e isolando dF , encontra-se,

$$dF = \frac{2\pi G\theta r^2}{L} dr. \quad (3.8)$$

Pela definição de torque e considerando a Eq. 3.8, escreve-se para os nanotubos,

$$\tau = \int_{R_{in}}^{R_{ex}} \mathbf{r} \times d\mathbf{F} = \int_{R_{in}}^{R_{ex}} r dF = \int_{R_{in}}^{R_{ex}} \frac{2\pi G\theta r^3}{L} dr. \quad (3.9)$$

Resolvendo a Eq. 3.9 e isolando G , tem-se

$$G = \frac{2}{\pi} \left[\frac{L\tau}{\theta(R_{ex}^4 - R_{in}^4)} \right] = \frac{L\tau}{\theta J}, \quad (3.10)$$

onde, $J = 2/\pi(R_{ex}^4 - R_{in}^4)$ é o momento transversal polar de inércia. O ângulo de deslocamento (torção) θ é derivado, isto é, é obtido por $\theta = \tau/2V_\theta J^2$, onde V_θ é o potencial torcional.

O módulo de cisalhamento de SWCNTs apresenta uma forte dependência dos seus respectivos raios [60]. De forma geral, o módulo de cisalhamento de um nanotubo varia de 0,25 a 0,50 TPa para nanotubos armchair e de 0,30 a 0,52 TPa para nanotubos zigzag [61, 62]. Observe que os resultados encontrados mostram que os nanotubos zigzag possuem módulos de cisalhamento um pouco superior aos nanotubos armchair.

3.4 Deformação Elástica

Existem muitos trabalhos que tentam calcular os limites das tensões que se pode aplicar em um nanotubo de carbono [35, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69]. Aqui apresentaremos um estudo baseado em um microscópio de força atômica (*AFM*), desenvolvido por D. A. Walters *et al* [70]. Esse trabalho mostrar como pode ser calculado as deformações elásticas sofridas por nanotubos de carbono. O método utilizado é baseado na suspensão de *SWCNT* sobre litografia de silício e óxido de silício (**Figura 18**). O *AFM* foi usado no modo força lateral.

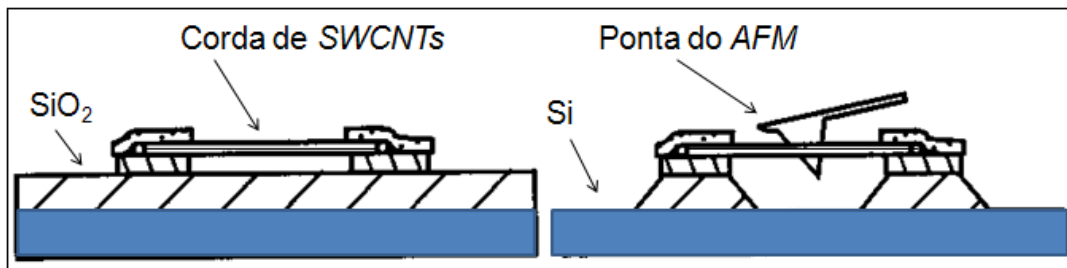


Figura 18: Cordas de nanotubos de parede simples foram presas sobre uma superfície de óxido de silício [70].

Para se compreender o processo de deformação usou-se um modelo elástico [70]. Considerou-se inicialmente os tubos como um fio elástico de constante, k e tensão $T = k(L - L_0)$, onde L é o comprimento esticado e L_0 é o comprimento original do tubo, ambos medidos a partir do ponto de fixação (observe o esquema apresentado na **Figura 19**). Considerou-se primeiro o caso simplificado com a ponta do AFM centrada na trincheira ($y_0 = 0$) e o tubo suspenso perpendicular à trincheira ($\alpha = 0$). Então, temos L_0 e $L = \sqrt{g^2 + 4x^2}$, onde g é a largura da trincheira e x representa a posição da ponta do *AFM* em relação ao ponto de primeiro contato com o tubo. Portanto, $T = k\sqrt{g^2 + 4x^2} - g$. O equilíbrio produz uma força sobre a ponta do *AFM*,

$$F = 2T \sin\theta = 2T \frac{2x}{L}, \quad (3.11)$$

substituindo T e L na Eq. 3.11 e expandindo a expressão encontra-se,

$$F = 8kx \left(\frac{x}{g} \right)^2 + \mathcal{O} \left(\frac{x}{g} \right)^4. \quad (3.12)$$

No caso mais geral, onde $\alpha \neq 0$ e $y_0 \neq 0$, obtemos a expressão,

$$F = k \left[\left(L_+ + L_- - \frac{g}{\cos\alpha} \right) \left(\frac{2x + g_+ \sin\alpha}{2L_+} + \frac{2x - g_- \sin\alpha}{2L_-} \right) \right], \quad (3.13)$$

com,

$$g_{\pm} = \frac{g \pm 2y_0}{\cos\alpha} \quad (3.14)$$

e

$$L_{\pm} = \sqrt{\frac{g_{\pm}^2}{4} + x^2 \pm g_{\pm} x \sin\alpha}. \quad (3.15)$$

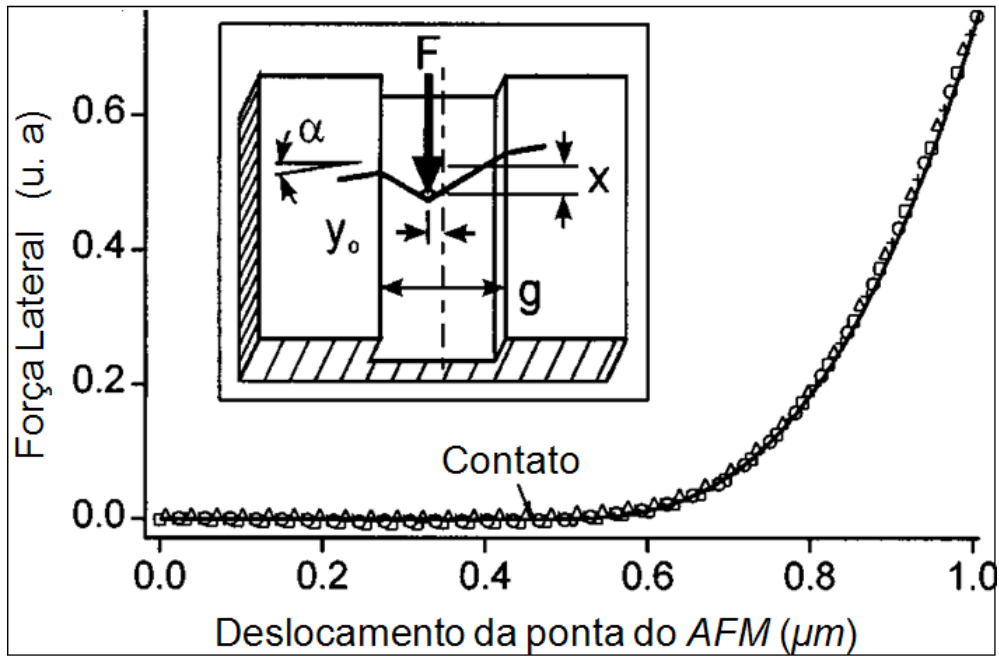


Figura 19: Força lateral aplicada a uma única corda de *SWCNTs* em função da posição da ponta do *AFM*. Explicitamente está mostrando que a corda está se esticando elasticamente com nenhuma deformação plástica. A força aumenta com x^3 após o contato, como esperado para um fio elástico. A linha sólida é um ajuste da Eq. 2.13 com a curva do experimento. Os parâmetros de ajuste correspondem à deformação elástica de $2,8 \pm 0,4\%$. Uma parte linear foi encontrada (dados iniciais). A ponta do *AFM* se move ao longo da trincheira, no plano da superfície, e desloca a corda, como mostrado [70].

Neste modelo $F \propto x^3$, perto de $x = 0$. Este início gradual de força resulta de dois fatores: a tensão no tubo é quase perpendicular ao movimento da ponta do *AFM*, contribuindo com um fator de x , e a mudança no comprimento do tubo é inicialmente da

ordem de x^2 . Encontrou-se a máxima deformação elástica, $\epsilon_m = g^{-1}(L_+ - L_-)\cos\alpha$, considerando a geometria do experimento (**Figura 19**) e a análise em L_{\pm} para valores de $x = x_m - x_0$, onde x_m que é a posição mais extrema de x antes da quebra ou deformação plástica dos tubos. Neste experimento, a máxima deformação elástica encontrada foi de $5,8 \pm 0,9\%$ [70]. O que usando um módulo de Young de $1,25 \text{ TPa}$ para nanotubos de paredes simples [71], dá um limite de $45 \pm 7 \text{ GPa}$ para a resistência a tensão. Vários trabalhos teóricos já foram feitos para se determinar a máxima deformação elástica de nanotubos de carbono [72, 73, 74, 75], esses trabalhos concordam que essa deformação depende tanto da quiralidade do tubo como também do seu diâmetro. Na **Tabela 1** apresentam-se as medidas das máximas tensões medidas para as diversas cordas de nanotubos analisadas.

Tabela 1: Larguras, ângulos, deslocamentos, extensão máxima da ponta do *AFM*, e deformações elásticas para quatro cordas testadas. [70].

$g(\mu\text{m})$	$\alpha(^{\circ})$	$y_0(\mu\text{m})$	$x_m - x_0(\mu\text{m})$	ϵ_m
4,3	0	0,26	$0,54 \pm 0,03$	$2,8 \pm 0,4\%$
3,7	12	0,95	$0,57 \pm 0,03$	$5,8 \pm 0,9\%$
4,1	0	0,67	$0,31 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,2\%$
4,5	0	0,48	$0,32 \pm 0,02$	$1,1 \pm 0,1\%$

4 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Neste capítulo, apresentamos as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono. Essas propriedades dependem bastante do diâmetro e da quiralidade do nanotubo. Usando os números inteiros n e m , vimos que é possível dizer se um nanotubo é metálico ou semicondutor. Para compreendermos melhor essas propriedades da forma quantitativa e qualitativa, fizemos uso de uma abordagem do método da ligação forte (Tight Binding Method), baseado no trabalho de J. C. Slater e F. G. Koster [76], depois expomos a estrutura eletrônica do grafeno usando esse método e então aplicamos restrições à estrutura do grafeno para encontrarmos as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono. Essas restrições são feitas devido às condições de confinamento ao longo da circunferência do tubo.

4.1 Método da Ligação Forte (Tight Binding Method)

O método da ligação forte é bastante adequado para descrição de estruturas cristalinas (sólidos) para as quais a sobreposição das funções de onda de átomos vizinhos é pequena. Esse método consiste em fazer certas correções quanto à descrição de átomos isolados por causa da sobreposição das funções de onda. No entanto, este método mostra restrições por apresentar as propriedades eletrônicas de alguns materiais de forma restrita. Sendo esse método mais usado para estudar bandas d dos metais de transição, bandas de valência de estruturas cristalinas, como a estrutura do diamante e estruturas cristalinas de gases inertes [26]. Nos materiais carbonos (com exceção do diamante), esse método leva em consideração somente os elétrons π , que contribuem para os estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi, o que fornece bons resultados sobre a estrutura eletrônica desses materiais. Aqui se fez uma descrição deste método.

O início da demonstração desse método levará em consideração o fato de que uma

estrutura cristalina é composta por um arranjo periódico de átomos. Então, pode-se considerar o potencial periódico $V(\mathbf{r})$ para um elétron e escrever o hamiltoniano desse sistema, $H = (-\hbar^2/2m\nabla^2 + V(\mathbf{r}))$, aplicando na equação de Schrödinger ($H\psi = E\psi$), encontra-se a função de onda para o elétron. Segundo o teorema de Bloch [26] essas funções de onda para elétrons são autofunções que podem ser representadas pelo produto de uma onda plana, por uma função com periodicidade da rede cristalina, ou seja,

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (4.1)$$

onde, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{D}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ para todo vetor de translação \mathbf{D} da rede. Aqui o índice k , é escrito em forma de vetor, só para mostrar que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. Usando o teorema de Bloch e aplicando uma translação \mathbf{D} na Eq. 4.1, se tem, $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{D}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, isto é, quando a localização física é deslocada por \mathbf{D} no espaço real, só a fase da função de onda muda. Essa é uma maneira de testar se uma função é uma função de Bloch. As funções de Bloch podem ser agrupadas em pacotes de onda que representam elétrons que se propagam livremente no potencial criado pelos átomos da rede.

Agora definindo $\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ como a função atômica da rede, onde \mathbf{R} é o vetor que define a posição do átomo na rede no sítio j e n representa os orbitais atômicos que participam da ligação. As funções φ 's formam uma base para a construção de qualquer função nesse espaço. Então, construindo uma função $\phi_{n,\mathbf{k}}$ das combinações lineares das funções atômicas referentes aos orbitais atômicos e ao um dado sítio, temos,

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}}^N C_{k,j} \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (4.2)$$

onde, o somatório é referente a todos os vetores \mathbf{R} da rede e $|\mathbf{k}| = k$. Assim, para que se tenha a forma de uma função de Bloch é necessário que, $C_{k,j} = 1/\sqrt{N}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$, onde N é o fator de normalização. Assim substituindo na Eq. 4.2, encontra-se,

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.3)$$

Agora se aplica a operação de translação na Eq. 4.3 para testar se ela é de fato uma função de Bloch. Para isso considera-se o vetor de translação \mathbf{D} , logo,

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{D}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}}^N e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{D})} \varphi_n(\mathbf{r} + \mathbf{D} - \mathbf{R}), \quad (4.4)$$

sendo que $e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{D})} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{D}}$ e $\varphi_n(\mathbf{r} + \mathbf{D} - \mathbf{R}) = \varphi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, o que mostra que a Eq.

4.3 é mesmo uma função de Bloch. Observe que \mathbf{k} é um vetor da rede recíproca. Por essas razões afirma-se que uma combinação linear de uma função de Bloch também é uma função de Bloch.

Muitas estruturas cristalinas possuem diversos orbitais atômicos em sua camada de valência e é por isso que se tem mantido o índice n . Nessas estruturas os estados atômicos se misturam entre si, devido à sobreposição de orbitais atômicos de átomos vizinhos. É importante observar que a função de onda deve possuir a contribuição de todas as funções atômicas da estrutura e satisfazer a equação de Schrödinger. Dessa maneira procura-se expressar a autofunção de onda dos elétrons na estrutura como a contribuição $\chi_{n,\mathbf{k}}$ de cada uma das combinações lineares de Bloch.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_n \chi_n(\mathbf{k}) \phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.5)$$

Agora que já se conhece a forma da função de onda para o elétron, é possível encontrar as relações de dispersão de energia considerando a equação de Schrödinger, $H\psi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}$. Assim, substituindo à Eq. 4.4 na equação de Schrödinger e multiplicando pela esquerda a expressão encontrada pelo conjugado de outra combinação linear de orbitais de Bloch $\phi_{m,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$ e integrando sobre toda a estrutura tem-se o resultado:

$$\sum_n H_{m,n}(\mathbf{k}) \chi_n(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}} \sum_n S_{m,n}(\mathbf{k}) \chi_n(\mathbf{k}), \quad (4.6)$$

onde,

$$H_{m,n}(\mathbf{k}) \equiv \int dV \phi_{m,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) H \phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (4.7)$$

e

$$S_{m,n}(\mathbf{k}) \equiv \int dV \phi_{m,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.8)$$

Essas matrizes são chamadas de matriz hamiltoniana e matriz sobreposição, respectivamente. Escrevendo as matrizes implicitamente (sem exibir os índices), a Eq. 4.6 torna-se: $[H(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}}S(\mathbf{k})]\chi(\mathbf{k}) = 0$. Agora para se encontrar as matrizes H e S , substituem-se os valores dos termos $\phi_{m,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ e $\phi_{m,\mathbf{k}}^*(\mathbf{r})$, nas Eqs. 4.7 e 4.8. Logo,

$$\left\{ \begin{array}{l} H_{m,n}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} H_{m,n}(\mathbf{R}), \\ S_{m,n}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} S_{m,n}(\mathbf{R}), \end{array} \right. \quad (4.9)$$

note que não deve existir confusão entre os termos $H_{m,n}(\mathbf{k})$ e $H_{m,n}(\mathbf{R})$ ou os termos $S_{m,n}(\mathbf{k})$ e $S_{m,n}(\mathbf{R})$. Esses representam na prática a transformada de Fourier um do outro. Os elementos da matriz tight binding no espaço real são dados por:

$$H_{m,n}(\mathbf{R}) \equiv \int dV \varphi_m^*(\mathbf{r}) H \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (4.10)$$

e

$$S_{m,n}(\mathbf{R}) \equiv \int dV \varphi_m^*(\mathbf{r}) \varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \quad (4.11)$$

Observe que $H_{m,n}(\mathbf{R})$, indica o termo pelo qual o hamiltoniano H refere-se ao orbital atômico φ_m no sítio da origem e ao orbital atômico φ_n que está localizado no sítio \mathbf{R} . Fisicamente, $H_{m,n}(\mathbf{R})$ é a amplitude de um elétron que vai do orbital φ_n e sítio \mathbf{R} até φ_m na origem sobre a ação do hamiltoniano. Usualmente adota-se a notação $H_{m,m}(\mathbf{0}) = \varepsilon$, que representa a energia de ligação de um determinado nível atômico e o termo $H_{m,n}(\mathbf{R}) = H_{n,m}(\mathbf{R}) = t$, é a integral de transferência.

Essa discussão se aplica também a S , pois o termo $S_{m,n}(\mathbf{R})$ na verdade, é a sobreposição dos orbitais $\varphi_m(\mathbf{r})$ e $\varphi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$. Note que, se os orbitais são normalizados (como sempre é possível e assumido), o termo $S_{m,m}(\mathbf{0}) = 1$, ou seja, os elementos da diagonal principal de S são sempre a unidade. Usa-se também a notação $S_{m,n}(\mathbf{R}) = S_{n,m}(\mathbf{R}) = s$, que representa a integral de sobreposição. Um limite muito importante é imposto para $|\mathbf{R}|$ grande, afim de limitar os valores de \mathbf{R} que liga um átomo a outro, para apenas átomos vizinhos mais próximos. Isso contribui para o cálculo das integrais descritas acima.

4.2 Estrutura Eletrônica do Grafeno

O grafeno como já foi comentado é um sistema bidimensional que apresenta uma rede hexagonal e interações muito fortes entre seus átomos de carbono. Cada átomo de carbono possui quatro elétrons em sua camada de valência (dois no orbital $2s$ e dois no orbital $2p$). Quando os átomos de carbono se estruturaram para formar a rede hexagonal do grafeno as funções de onda dos diversos átomos se sobrepõem, ou seja, constrói a hibridização sp^2 . A organização desses elétrons da camada de valência ocorre da seguinte forma: três elétrons de valência participam das ligações covalentes σ e o elétron restante, que ocupa o orbital π é fracamente ligado.

A célula unitária do grafeno como já foi visto é composta por dois átomos de carbono

não-equivalentes (A e B) de forma que duas funções de Bloch devem ser construídas. Então, aplicando o método tight binding e considerando como primeira aproximação apenas os elétrons π e as interações entre os primeiros vizinhos dos dois átomos da célula unitária do grafeno, pode-se escrever as funções de onda (para os elétrons) que satisfazem ao teorema de Bloch, como:

$$\phi_{\pi,j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \varphi_{\pi,j}(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (4.12)$$

com ($j = A, B$), onde \mathbf{R} é o vetor que define a posição do átomo na rede do grafeno e $\varphi_{\pi,j}(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ representa a função atômica no sítio j e orbital π . Então, a autofunção dos elétrons π do grafeno pode ser escrita fazendo uma combinação linear das funções de Bloch, ou seja,

$$\psi_{\pi,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j \gamma_j(\mathbf{k}) \phi_{\pi,j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (4.13)$$

Conhecendo a forma da função de onda para os elétrons π do grafeno, é possível encontrar as relações de dispersão de energia do grafeno, $E_{g(2D)}(\mathbf{k})$ [77]. Então, tomando a equação de Schrödinger, $H\psi_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}$, e substituindo a função $\psi_{\pi,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, depois multiplicando pela esquerda a expressão encontrada pelo conjugado de outra combinação linear das funções de Bloch, $\phi_{\pi,j',\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, com a mesma estrutura da Eq. 4.13, encontra-se:

$$\sum_j H_{j',j}(\mathbf{k}) \gamma_j(\mathbf{k}) = E_{g(2D)}(\mathbf{k}) \sum_j S_{j',j}(\mathbf{k}) \gamma_j(\mathbf{k}), \quad (4.14)$$

onde,

$$\begin{cases} H_{j',j}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} H_{j',j}(\mathbf{R}), \\ S_{j',j}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} S_{j',j}(\mathbf{R}). \end{cases} \quad (4.15)$$

Sem exibir os índices a Eq. 4.14, trona-se: $[H(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}}S(\mathbf{k})]\gamma(\mathbf{k}) = 0$. Então, representando as matrizes dos operadores H e S , tem-se:

$$H = \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix}, \quad S = \begin{pmatrix} S_{AA} & S_{AB} \\ S_{BA} & S_{BB} \end{pmatrix}, \quad (4.16)$$

e os elementos da diagonal principal das matrizes são definidos como,

$$\begin{cases} H_{AA} = H_{BB} = \varepsilon_{2p}, \\ S_{AA} = S_{BB} = 1, \end{cases} \quad (4.17)$$

onde ε_{2p} representa a energia de ligação dos elétrons no nível $2p$ e $S_{AA} = S_{BB} = 1$, por que o orbital é normalizável. Para encontrar os outros elementos é necessário fazer algumas restrições. Para encontrar H_{AB} considera-se a origem no átomo A e apenas os seus três vizinhos mais próximos (**Figura 20**), que estão nas posições: $\mathbf{R}_1 = a/\sqrt{3}\hat{x} + 0\hat{y}$, $\mathbf{R}_2 = -a/2\sqrt{3}\hat{x} + a/2\hat{y}$ e $\mathbf{R}_3 = -a/2\sqrt{3}\hat{x} - a/2\hat{y}$. Como, $\mathbf{k} = k_x\hat{x} + k_y\hat{y}$, encontra-se:

$$H_{AB} = tf(\mathbf{k}), \quad (4.18)$$

onde, $t = H_{AB}(\mathbf{R})$, que é a integral de transferência e $f(\mathbf{k})$ é uma função relacionada a posição dos átomos vizinhos, dada por:

$$f(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_3} = \exp\left(\frac{ik_x a}{\sqrt{3}}\right) - 2\exp\left(\frac{-ik_x a}{2\sqrt{3}}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right). \quad (4.19)$$

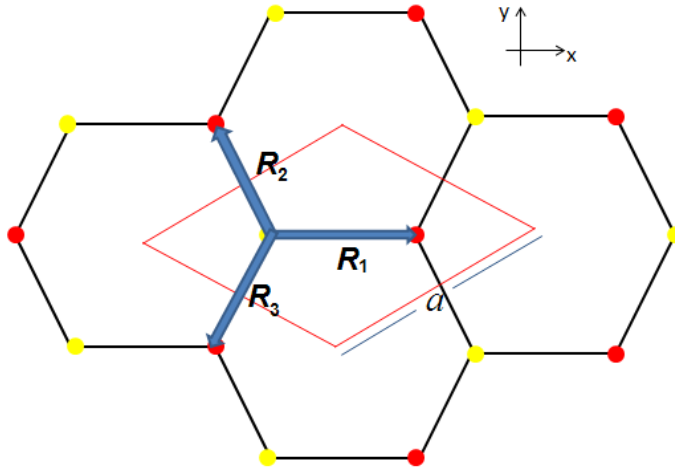


Figura 20: Mostra os três vetores R_1 , R_2 e R_3 referentes às posições dos três átomos B 's (vermelhos) em relação ao átomo A (amarelo) na rede do grafeno.

Observe que a função $f(\mathbf{k})$ é representada em função de k_x e k_y . O termo H_{BA} é encontrado através do conjugado de H_{AB} , pois o hamiltoniano é um operador hermitiano. Assim,

$$H_{BA} = H_{AB}^* = tf(\mathbf{k})^*. \quad (4.20)$$

O procedimento para encontrar os termos S_{AB} e S_{BA} é análogo ao para determinar H_{AB}

e H_{BA} . Daí,

$$S_{AB} = sf(\mathbf{k}) \quad (4.21)$$

e

$$S_{BA} = S_{AB}^* = sf(\mathbf{k})^* \quad (4.22)$$

onde, $s = S_{AB}(\mathbf{R})$, que é a integral de sobreposição. Substituindo os valores dos termos nas respectivas matrizes, tem-se,

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & tf(\mathbf{k}) \\ tf(\mathbf{k})^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad e \quad S = \begin{pmatrix} 1 & sf(\mathbf{k}) \\ sf(\mathbf{k})^* & 1 \end{pmatrix}. \quad (4.23)$$

Para encontrar as relações de dispersão de energia deve-se resolver a equação secular, $\det(H - E_g S) = 0$. Daí,

$$E_{g(2D)}^\pm(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm t\omega(\mathbf{k})}{1 \pm s\omega(\mathbf{k})}, \quad (4.24)$$

onde os sinais + e - são referentes as bandas de condução (π^*) e de valência (π), respectivamente. E a função $\omega(\mathbf{k})$ é igual a,

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}}. \quad (4.25)$$

Quando se faz $s = 0$ e $\varepsilon_{2p} = 0$ se tem o limite das relações de dispersão de modo que as bandas π e π^* passam a serem simétricas uma em relação a outra e $E_{g(2D)}^\pm(\mathbf{k})$ toma a forma,

$$E_{g(2D)}^\pm(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}}. \quad (4.26)$$

É importante observar que os termos k_x e k_y , podem assumir qualquer valor dentro da primeira zona de Brillouin, não existindo restrições impostas sobre eles. Os elétrons π geram uma estrutura eletrônica composta de uma banda de valência e uma de condução. A banda de valência π refere-se aos estados ligantes da estruturação entre os átomos da célula. Já a banda π^* corresponde aos estados anti-ligantes [77].

As relações de dispersão de energia para as bandas (relacionadas aos elétrons π) do grafeno referente à primeira zona de Brillouin estão representadas na **Figura 21**, onde foi utilizado o método de ligação forte (tight binding method) para calculá-las. Observe que nessa figura, os pontos de alta simetria (K , M e Γ) da primeira zona de Brillouin são mostrados explicitamente. Na **Figura 22** mostram-se também as relações de dispersão de energia, porém agora se enfatiza as bandas de forma mais expressiva, ou seja, a parte

superior refere-se à banda π^* anti-ligante e a parte inferior corresponde a banda π ligante. Nos pontos K 's (**Figura 22**) a banda de valência toca a banda de condução gerando uma degenerescência da energia, isso permite que o grafeno seja classificado como um material semi-metálico de gap zero, apresentando densidade de energia nula no nível de Fermi. Na **Figura 23(a)** apresenta-se a densidade de estados eletrônicos por átomo de carbono, onde se vê dois picos referentes aos estados das bandas de valência e de condução.

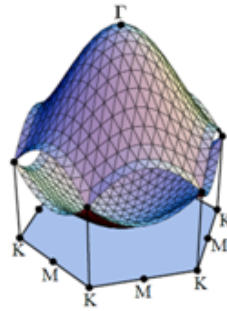


Figura 21: Relações de dispersão de energia para o grafeno em toda primeira zona de Brillouin [77].

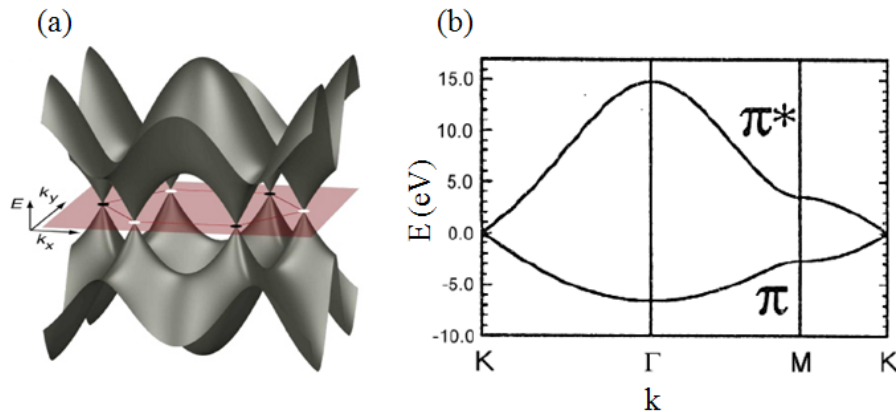


Figura 22: Relações de dispersão de energia: (a) enfatiza os pontos de alta simetria (K , M e Γ) da primeira zona de Brillouin do grafeno e (b) apresenta o gráfico das bandas π e π^* do grafeno ao longo das direções de alta simetria [77].

As bandas eletrônicas restantes referentes à combinação entre os estados eletrônicos da hibridização sp^2 possuem energia muito longe do nível Fermi. A **Figura 23(b)** apresenta a estrutura de bandas do grafeno nas regiões de alta simetria. Observa-se que a dispersão das bandas nas vizinhanças do ponto K é linear, o que faz com que a região próxima ao nível de Fermi, apresente-se em forma de cones opostos (**Figura 24**) que se tocam no vértice do ponto K [78].

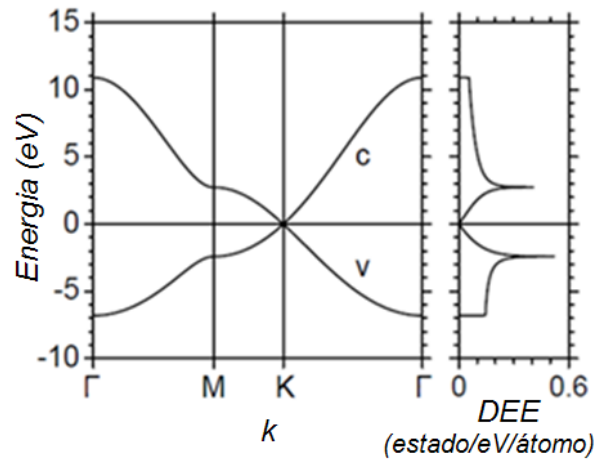


Figura 23: Gráficos: (a) mostra as bandas de valência (V) e de condução (C) em relação aos pontos de alta simetria (K , M e Γ) mostra a Densidade de Estados Eletrônicos (DEE) para o grafeno. [78].

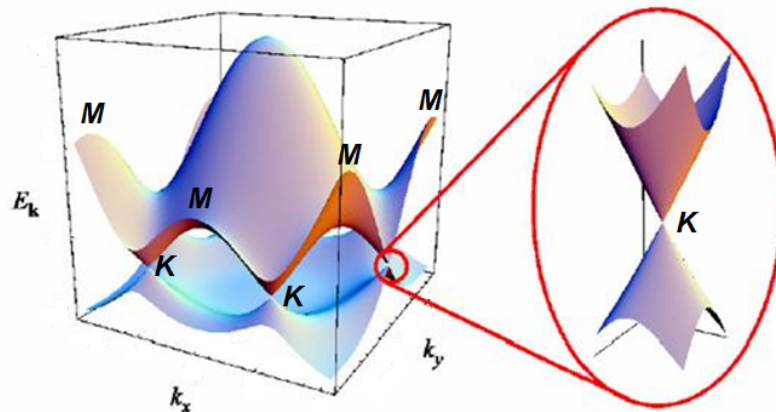


Figura 24: Mostra os cones que são formados na região próxima ao nível de Fermi. [78].

4.3 Nanotubos de Carbono

4.3.1 Estrutura Eletrônica

Para analisar a estrutura eletrônica dos nanotubos começa-se analisando o que ocorre quando a folha de grafeno é dobrada. Esta é uma boa aproximação para tratar nanotubos com diâmetros maiores que $1,2 \text{ nm}$ [30], já que a hibridização dos orbitais π e σ é pequena neste caso. No caso de nanotubos com diâmetros muito pequenos ($d_t < 0,6 \text{ nm}$) o efeito de curvatura faz com que os orbitais π fiquem desalinhados e conseqüentemente, se misturem com os orbitais σ [11].

Então, partindo da estrutura do grafeno, observa-se que ao ser enrolado os vetores de onda que eram todos permitidos (na rede do grafeno), sofrem restrições e apenas alguns são permitidos. O fato de enrolar o plano de grafeno faz com que se utilizem os vetores da rede recíproca do nanotubo para analisar o que acontece. Esses vetores são os vetores \mathbf{K}_1 e \mathbf{K}_2 . O vetor \mathbf{K}_1 está na direção da circunferência do tubo, já o vetor \mathbf{K}_2 se apresenta ao longo do eixo do tubo (**Figura 25**).

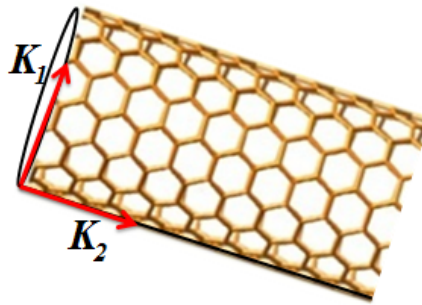


Figura 25: Vetores da rede recíproca de um nanotubo de carbono, o vetor \mathbf{K}_1 está na direção da circunferência do tubo e o vetor \mathbf{K}_2 está disposto ao longo do eixo do tubo.

O fato de enrolar o plano de grafeno gera uma consequência muito importante, pois os vetores $\mathbf{K}'s$ (vetores de onda) que estão na direção do vetor \mathbf{K}_1 são quantizados e então nessa direção apenas alguns valores dos $\mathbf{K}'s$ são permitidos. Já os vetores $\mathbf{K}'s$ na direção de \mathbf{K}_2 permanecem contínuos [30].

Agora para se compreender o que ocorre quando o grafeno é "enrolado", é necessário considerar a região onde a banda de valência toca a banda de condução, isto é, a região nos vértices dos hexágonos do espaço recíproco do grafeno. Nessa área os valores que são permitidos aos vetores de ondas dependeram da maneira como o vetor quiral é direcionado, ou seja, considerando as condições de contorno periódicas na direção circunferencial [9, 79] os vetores de onda têm que satisfazerem a seguinte condição:

$$\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{k} = 2\pi q, \quad (4.27)$$

onde q é um número inteiro. Esta é a condição de quantização para os vetores $\mathbf{K}'s$. A **Figura 26** representa uma configuração dos vetores de onda que são permitidos.

Agora considerando as relações de dispersão de energia encontrada para o grafeno e tomando como enfoque a discretização dos vetores de onda do nanotubo (descrição anterior), as relações de dispersão de energia para o nanotubo podem ser obtidas considerando as linhas de corte que estruturam a primeira zona de Brillouin do nanotubo representada

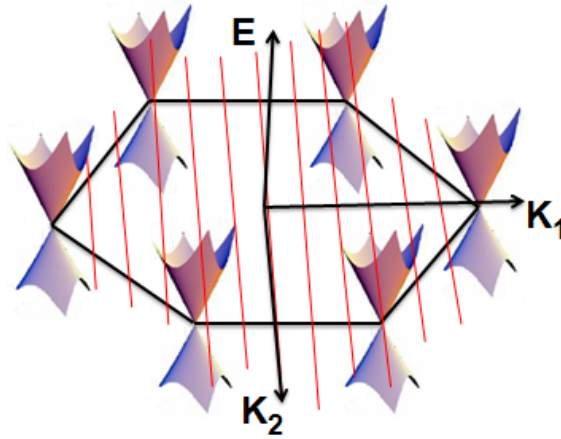


Figura 26: Esquema mostrando os vetores de onda permitidos. Os vetores de onda na direção de \mathbf{K}_1 são quantizados já os vetores \mathbf{K}_2 permanecem contínuos [30].

na folha de grafeno. Note que os vetores de onda na direção circunferencial são quantizados, enquanto que os vetores de onda na direção do eixo do tubo (\mathbf{K}_2) permanecem contínuos (**Figura 26**). Então, as relações de dispersão de energia (estrutura de bandas) para os nanotubos podem ser escritas de forma geral [30], como,

$$E^\pm(k)_{(NT)\eta}^{(n,m)} = E_{g(2D)}^\pm \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \eta \mathbf{K}_1 \right), \quad (4.28)$$

onde $\eta = 0, 1, 2, \dots, N - 1$ e $-\pi/|\mathbf{T}| < k < \pi/|\mathbf{T}|$. Agora se fará uma análise dos vetores de onda permitidos para os três tipos de nanotubos: armchair, zigzag e quiral. E então se apresentará suas respectivas relações de dispersão de energia.

Considerando o fato de que um nanotubo armchair ($n = m$) é construído enrolando o plano de grafeno na direção x e aplicando as condições de contorno periódicas na direção circunferencial [9, 79], a Eq. 4.27 se torna:

$$k_{(x,q)} = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \right) \frac{q}{n}, \quad (4.29)$$

onde $q = 1, 2, 3, \dots, 2n$. Os vetores $k_{(x,q)}$ são os vetores de onda permitidos para os nanotubos armchair. Então, as relações de dispersão de energia para os nanotubos armchair são encontradas considerando as Eqs. 4.26, 4.28 e 4.29, logo:

$$E^\pm(k)_{(NT)q}^{(n,n)} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{q\pi}{n} \cos \frac{ka}{2} + 4 \cos^2 \frac{ka}{2}}, \quad (4.30)$$

sendo que, $-\pi/a < k < \pi/a$. Para um nanotubo armchair (5, 5) as relações de dispersão

de energia são:

$$E^{\pm}(k)_{(NT)q}^{(5,5)} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{q\pi}{5} \cos \frac{ka}{2} + 4 \cos^2 \frac{ka}{2}}, \quad (4.31)$$

Na **Figura 27** estão representadas as relações de dispersão de energia do nanotubo armchair (5, 5). Note que existem seis bandas de condução e dessas seis quatro são degeneradas. O mesmo ocorre com as seis bandas de valência existentes, ou seja, das seis bandas de valência quatro sofrem de degenerescência. Assim existem dez bandas de condução e dez bandas de valência. Observe também que não existe gap de energia entre as bandas de valência e de condução, o que caracteriza o nanotubo como metálico.

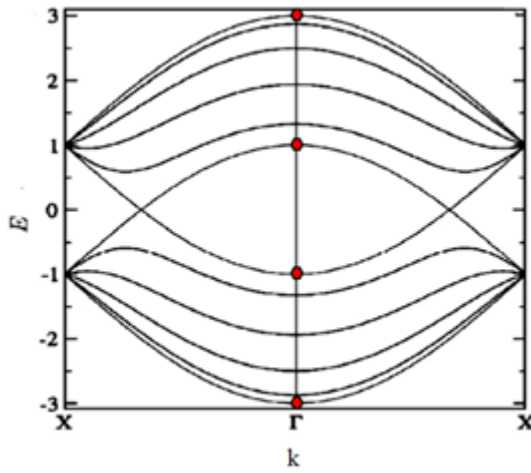


Figura 27: Mostra a do nanotubo estrutura de bandas (5, 5) armchair [80].

No caso de nanotubos zigzag ($n, m = 0$) o plano de grafeno é enrolado na direção y . Então, aplicando às condições de contorno periódicas na direção circunferencial [9, 79], a Eq. 4.27 toma a seguinte forma:

$$k_{(y,q)} = \left(\frac{2\pi}{a} \right) \frac{q}{n}, \quad (4.32)$$

sendo que, $q = 1, 2, 3, \dots, 2n$. Os vetores $k_{(y,q)}$ são os possíveis vetores de onda para os nanotubos zigzag. Assim, as devidas relações de dispersão de energia para os nanotubos zigzag são obtidas considerando as Eqs. 4.26, 4.28 e 4.32, daí:

$$E^{\pm}(k)_{(NT)q}^{(n,0)} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}ka}{2} \cos \frac{q\pi}{n} + 4 \cos^2 \frac{q\pi}{n}}, \quad (4.33)$$

onde, $-\pi/\sqrt{3}a < k < \pi/\sqrt{3}a$. Como exemplo calculou-se as relações de dispersão de

energia para dois nanotubos zigzag: um (9, 0) e outro (10, 0), são elas respectivamente:

$$E^{\pm}(k)_{(NT)q}^{(9,0)} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}ka}{2} \cos \frac{q\pi}{9} + 4 \cos^2 \frac{q\pi}{9}} \quad (4.34)$$

e

$$E^{\pm}(k)_{(NT)q}^{(10,0)} = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}ka}{2} \cos \frac{q\pi}{10} + 4 \cos^2 \frac{q\pi}{10}}, \quad (4.35)$$

A estrutura eletrônica do nanotubo zigzag (9, 0) está representadas na **Figura 28(a)** e a do nanotubo (10, 0) na **Figura 28(b)**. Note que o nanotubo (9, 0) não possui gap de energia em sua estrutura eletrônica o que mostra que é um nanotubo metálico. Já o nanotubo (10, 0) apresenta um gap de energia que separa as bandas de valência e de condução, o que o caracteriza como um nanotubo semicondutor.

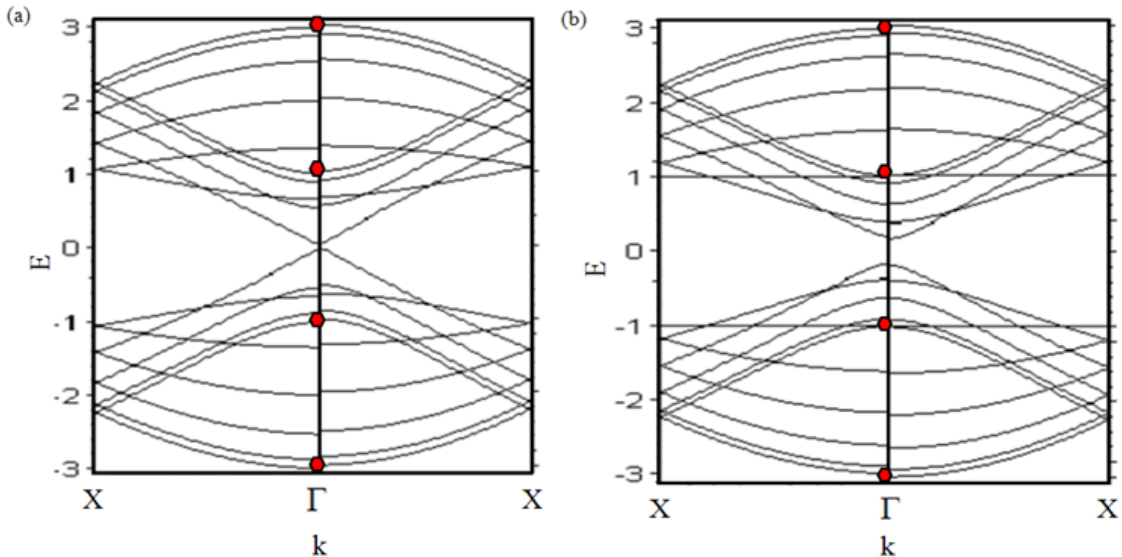


Figura 28: Mostra a estrutura de bandas de nanotubos zigzag: (a) nanotubo zigzag (9, 0) e (b) nanotubo zigzag (10, 0) [80].

Os nanotubos quirais ($n \neq m$) apresentam as relações de dispersão de energia um pouco diferentes dos outros nanotubos armchair e zigzag, pois é construído considerando ambas as direções x e y . Então, as relações de dispersão de energia para este tipo de nanotubo é obtida usando as Eq. 4.26, 4.28 de forma direta e considerando as condições de contorno do mesmo. Um exemplo da estrutura de eletrônica de um nanotubo quiral é apresentado na **Figura 29** para um nanotubo (4, 2). Este nanotubo é posto aqui somente como forma ilustrativa, pois apresenta diâmetro pequeno ($d_t < 1, 2nm$).

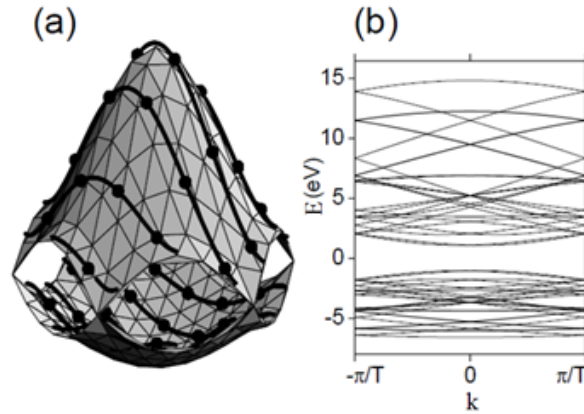


Figura 29: (a) Relações de dispersão de energia para o grafeno em toda a região da primeira zona de Brillouin. As linhas que cortam a figura representam as linhas de corte que definem a zona de Brillouin do nanotubo (4, 2) transladadas para dentro da primeira zona de Brillouin do grafeno. Os pontos indicam valores de \mathbf{k} onde as linhas de corte se cruzam. (b) Dispersão de energia para um nanotubo (4, 2) obtida aplicando-se as linhas de corte [81].

4.3.2 Caracterização (Metálico ou Semicondutor)

Para determinar se um nanotubo é metálico ou semicondutor [12, 82], é preciso analisar os pontos K' s, ou seja, os pontos onde as bandas de condução e de valência se tocam na estrutura eletrônica do grafeno. Então, se um dos vetores \mathbf{k}' s que estão na direção de \mathbf{K}_1 passar por um dos pontos K' s (**Figura 30(a)**) os nanotubos são caracterizados como metálicos. Caso isso não aconteça, isto é, se não existir linhas de corte passando pelos pontos K' s os nanotubos são caracterizados como semicondutores (**Figura 30(b)**).

Uma forma de caracterizar os nanotubos matematicamente é usando os números inteiros n e m . Dessa maneira pode-se classificar os nanotubos em três tipos, para isso usa-se a condição de análise do resto da divisão de $2n + m$ por 3, ou seja, considera-se: $\text{mod}(2n + m, 3) = 0, 1$ ou 2 .

Quando a condição $\text{mod}(2n + m, 3) = 0$ é satisfeita tem-se um nanotubo metálico, pois uma das linhas de corte cruza o ponto K . Os nanotubos metálicos por sua vez, podem ser de dois tipos, segundo a posição relativa em que o ponto K divide a linha de corte que o cruza. Eles podem ser do tipo, $M1$ ou $M2$. Para $M1$ tem-se, $d_r = d$, nesses nanotubos metálicos, o cruzamento entre as bandas do nanotubo de carbono aparece para o vetor de onda $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, que corresponde ao centro da zona de Brillouin (no ponto Γ). Já para os nanotubos metálicos $M2$ tem-se, $d_r = 3d$ e o cruzamento entre as bandas ocorre no ponto $K = 2\pi/3 |T|$, o que corresponde a dois terços da distância entre o ponto Γ no centro da zona de Brillouin e o ponto X na sua borda. As linhas de corte nas proximidades do

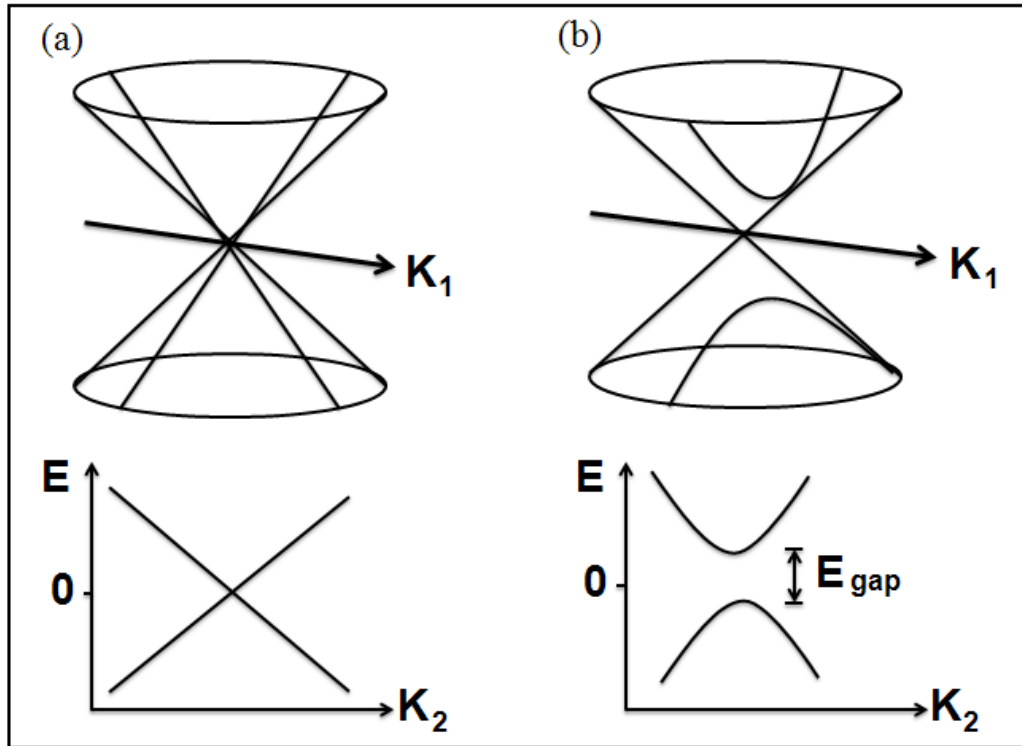


Figura 30: Mostra a relação direta entre vetores de onda e a caracterização dos nanotubos em: (a) metálicos ou (b) semicondutores [12].

ponto K são apresentadas na **Figura 31(a)**. Essa figura mostra claramente o cruzamento de uma das linhas de corte no ponto K , que corresponde ao caso de nanotubos metálicos.

Já os nanotubos semicondutores apresentam as seguintes condições: $mod(2n+m, 3) = 1$ e $mod(2n+m, 3) = 2$ e são chamados de $S1$ e $S2$, respectivamente. Suas características são referentes às linhas de corte que não cruzarem o ponto K . Esses dois tipos de nanotubos apresentam diferenças entre si, principalmente em relação a que lado da primeira zona de Brillouin do grafeno a linha de corte correspondente à primeira singularidade de van Hove passa. A **Figura 31(b)** corresponde ao caso de nanotubos $mod(2n+m, 3) = 1$, já a **Figura 31(c)** se refere à nanotubos do tipo $mod(2n+m, 3) = 2$ [12].

De forma geral os nanotubos armchair são sempre metálicos do tipo $M2$ enquanto os nanotubos zigzag podem ser metálicos do tipo $M1(3l, 0)$, ou semicondutores do tipo $S1(3l+1, 0)$ ou $S2(3l+2, 0)$. Os nanotubos quirais podem ser de qualquer um dos quatros tipos $M1, M2, S1$ e $S2$ [82, 83].

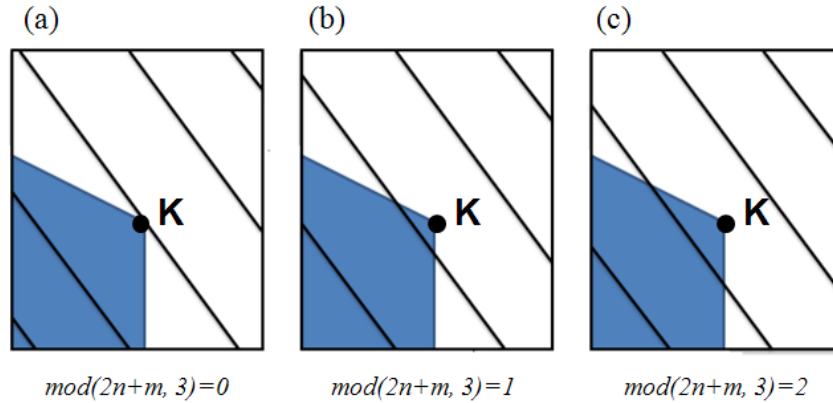


Figura 31: Três configurações diferentes de linhas de corte nas regiões próximas do ponto K : (a) corresponde ao caso de nanotubos metálicos, $\text{mod}(2n + m, 3) = 0$; (b) corresponde a nanotubos semicondutores, $\text{mod}(2n + m, 3) = 1$, que são do tipo $S1$ e (c) refere-se à nanotubos semicondutores, $\text{mod}(2n + m, 3) = 2$, que são do tipo $S2$ [84].

4.3.3 Densidade de Estados Eletrônicos

A densidade de estados eletrônicos corresponde ao número de estados eletrônicos em um intervalo de energia, apresentando uma importância crucial no estudo experimental e na compreensão das propriedades eletrônicas dos nanotubos. A densidade de estados eletrônicos de um nanotubo de carbono é composta por singularidades, chamadas de singularidades de van Hove, que para sistemas unidimensionais, são caracterizadas por picos de alta densidade de estados eletrônicos [12, 85]. Para se calcular as densidades de estados eletrônicos de um nanotubo [86], pode-se usar a expressão:

$$D(E) = \frac{\partial N(E)}{\partial E} = \left(\frac{|\mathbf{T}|}{2\pi N} \right) \sum_{\eta=1}^N \int \left| \frac{dE^{\pm}(k)_{(NT)\eta}^{(n,m)}}{dk} \right|^{-1} \delta(k - k_{\eta}) dk, \quad (4.36)$$

onde o somatório é referente as N bandas de valência e condução e os k_{η} são as soluções da equação, $E - E^{\pm}(k)_{(NT)\eta}^{(n,m)} = 0$, sendo que E é a energia referente ao número de estados eletrônicos, $N(E)$, por células. Note que quando se tem $dE^{\pm}(k)_{(NT)\eta}^{(n,m)}/dk = 0$, a função densidade de estados eletrônicos diverge. Estes pontos de divergência são exatamente as singularidades de van Hove. A **Figura 32(a)** representa a densidade de estados eletrônicos para nanotubos metálicos, já a **Figura 32(b)** mostra a densidade de estados eletrônicos para nanotubos semicondutores. Observa-se a presença das singularidades de van Hove em ambas as figuras.

Para os nanotubos metálicos (**Figura 32(a)**) as curvas de densidade de estados eletrônicos apresentam densidade de estado constante no nível de Fermi, já que a dispersão

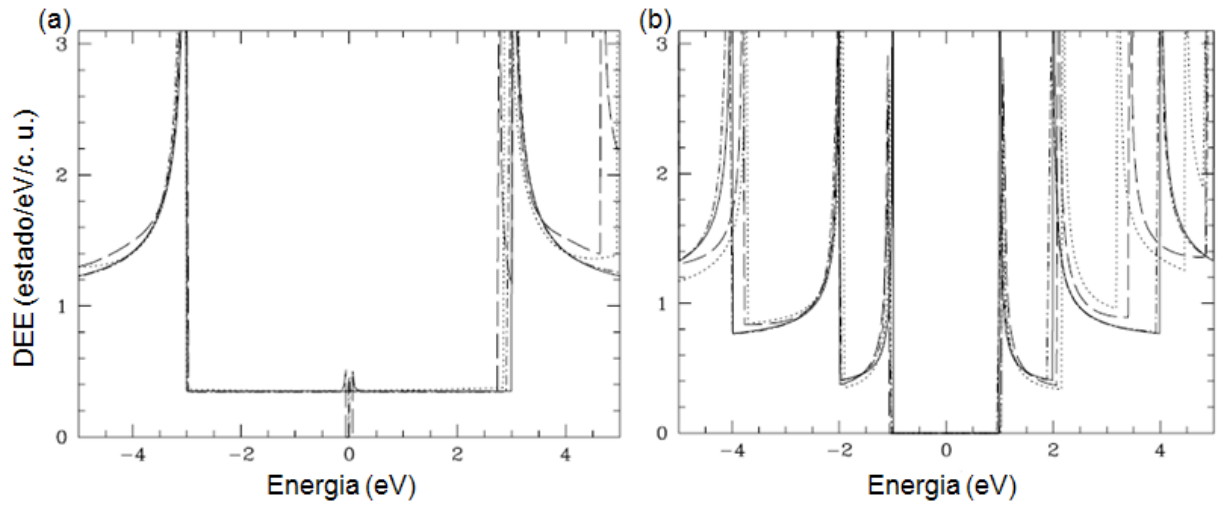


Figura 32: Densidade de estados eletrônicos (DEE) por célula unitária (c. u.) para nanotubos de carbono, onde a linha sólida foi obtida usando a Eq. 4.36 para ambas as figuras. (a) Metálicos: a linha pontilhada representa um nanotubo (10, 10), a linha tracejada um nanotubo (14, 5) e a linha pontinha-tracejada representa um nanotubo (22, 19). (b) Semicondutores: a linha pontilhada representa um nanotubo (16, 0), a linha tracejada um nanotubo (13, 6) e a linha pontinha-tracejada representa um nanotubo (21, 20) [86].

de energia próxima ao nível de Fermi é linear. Os nanotubos semicondutores (**Figura 32(b)**) apresentam densidade de estados zero no nível de Fermi, e existe um gap de energia entre as bandas de valência e de condução que corresponde à energia de transição óptica entre as primeiras singularidades de van Hove. Nota-se que a separação entre os vetores de onda na primeira zona de Brillouin (**Figura 32**) apresenta uma diminuição com o aumento do diâmetro do tubo, o que também causa uma diminuição na separação entre as singularidades de van Hove [86].

5 CONCLUSÃO

Nas diversas abordagens feitas neste trabalho apresentamos as propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas dos nanotubos de carbono. Quanto às propriedades estruturais, vimos que a estrutura dos nanotubos de parede simples pode ser univocamente definida por dois inteiros (n, m) e a partir desses valores, as características (diâmetro, quiralidade, etc.) dos nanotubos podem ser obtidas.

Quanto às propriedades mecânicas, percebemos a presença de grande discordância entre os resultados obtidos na literatura. Por exemplo, em relação ao módulo de Young radial, observou-se nas diversas referências analisadas diferentes informações quanto a sua dependência com o diâmetro (d) do nanotubo $(1/d, 1/d^2, 1/d^3)$. Contudo, em geral, se pode observar que os nanotubos de carbono possuem alta resistência mecânica (módulo de Young axial da ordem de TPa , módulo Young radial da ordem de poucos até milhares de $Gpas$ e módulo de cisalhamento da ordem TPa).

Além disso, estudamos as propriedades eletrônicas, fazendo análise das referências, onde se percebeu que o uso do método tight binding é bastante adequado para descrever as propriedades do grafeno. E a partir dessas pode-se obter as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono levando em consideração condições de contorno periódicas ao longo da circunferência do tubo. Nesse contexto, abordamos sua classificação em metálico e semicondutor, onde percebemos que os nanotubos metálicos podem ser classificados dessa forma quando a divisão de $2n + m$ por 3, tendo como resto 0. E se essa divisão apresentar resto diferente de 0 ele é um semicondutor.

Por fim, discutimos também como a quase-unidimensionalidade dos nanotubos faz com que a densidade de estados eletrônicos dos nanotubos seja caracterizada pelas singularidades de Van Hove e como essas singularidades dependem do diâmetro do tubo.

Referências

- [1] FANTINI C. L. Estudo de elétrons e fônons em nanotubos de carbono por espalhamento Raman ressonante (Tese de Doutorado). *Departamento de física da UFMG*, 2005.
- [2] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS G.; EKLUND, P. C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications. *Editores Academic Press*, 1996
- [3] KROTO, H. W. *et al.* C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 314, p. 162, 1985.
- [4] IJIMA, S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, v. 354, p. 56-58, 1991.
- [5] MONTHIOUX, M.; KUZNETSOV, V. L. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, v. 44, p. 1621, 2006.
- [6] IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1nm diameter. *Nature (London)*, v. 363, p. 603, 1993.
- [7] BETHUNE, S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature (London)*, v. 363, p. 605, 1993.
- [8] THESS, A. *et al.* Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, v. 273, p. 483, 1996.
- [9] SAITO, R. *et al.* Electronic structure of chiral graphene tubes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 60, p. 2201-2206, 1992.
- [10] MINTMIRE, J. W.; DUNLAP, B. I.; WHITE, C. T. Are fullerene tubes metallic? *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, p. 631-634, 1992.
- [11] HAMADA, N.; SAWADA, S.; OSHIYAMA, A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, p. 1579-1581, 1992.
- [12] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Physical properties of carbon nanotubes. *Imperial College Press (London)*, 1998.
- [13] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P. C. Science of fullerenes and carbon nanotubes. *Academic Press New York*, p.1, 1996.
- [14] Instituto de Física. Universidade Nacional Autónoma de México, 2006. Disponível em <<<http://www.fisica.unam.mx/cecilia>>>. Acesso em 18 de abril de 2012.
- [15] FRANK, S. *et al.* Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, v. 280, p. 1744, 1998.

- [16] SANDER, J. T. *et al.* Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, v. 386, p. 474, 1997.
- [17] JORIO, A. *et al.* Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, v. 68, p. 1579-1581, 1992.
- [18] DILLON, A. C. *et al.* Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes. *Nature*, v. 386, p. 377, 1997.
- [19] CHEN, P. *et al.* High H_2 uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperature. *Science*, v. 285, p. 91, 1999.
- [20] LIU, C. *et al.* Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature. *Science*, v. 286, p.1127, 1999.
- [21] HAFNER, J. H.; CHEUNG, C. L.; LIEBER, C. M. Growth of nanotubes for probe microscopy tips. *Nature*, v. 398, p. 761, 1999.
- [22] RINZLER, A. G. *et al.* Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire. *Science*, v. 269, p. 1550, 1995.
- [23] SAITO, Y. *et al.* Field emission patterns from single-walled carbon nanotubes. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 36, p. 1340, 1997.
- [24] HATA, K. *et al.* Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes. *Science*, v. 306, n. 5700, p. 1362-1364, 2004.
- [25] GEIM, A. *et al.* The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, n. 3, p. 183-191, 2007.
- [26] KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. *Editora John Willey & Sons*, 7^a Edição (1996).
- [27] SAMSONIDZE, G. Photophysics of Carbon Nanotubes. Tese de doutorado submetido ao M.I.T. (2007).
- [28] ODOM, T. W. *et al.* Structure and electronic properties of carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B.*, v. 104, p. 2794-2809, 2000.;
- [29] GRÜNEIS, A. Resonance Raman spectroscopy of single wall carbon nanotubes. *PhD Thesis Tohoku University*, 2004.
- [30] SAMSONIDZE, G. G. *et al.* The concept of cutting lines in carbon nanotube science. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 3, n. 6, p. 431-458, 2003.
- [31] BARROS, E. *et al.*, "Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes". *Physics Reports* 431, 261 (2006).
- [32] SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. *Quím. Nova*, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.
- [33] TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, v. 381, p. 678-680, 1996.

- [34] WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBER, C. M. Nanobeam mechanics : elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes . *Science*, v. 277, p. 1971-1975, 1997.
- [35] FALVO, M. R. *et al.* Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain. *Nature*, v. 389, p. 582-584, 1997.
- [36] KRISHNAN, A. *et al.* Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B*, v. 58, p. 14013-14019, 1998.
- [37] YU, M. *et al.* Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, v. 287, p. 637-640, 2000.
- [38] SHEN, S.; ATLURI, S. N. Atomic-level stress calculation and continuum-molecular system equivalence. *CMES: Computer Modeling in Engineering and Science*, v. 6, p. 91-104, 2004.
- [39] YAKOBSON, B. I.; BRABEC, C. J.; BERNHOLC, J. Nanomechanics of carbon tubes: instabilities beyond linear range. *Physical Review Letters*, v. 76, p. 2511-2514, 1996.
- [40] GAO, G. H.; CAGIN, T.; GODDARD III, W. A. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. *Nanotechnology*, v. 9, p.184-191, 1998.
- [41] ZHOU, G.; DUAN, W.; GU, B. First-principles study on morphology and mechanical properties of single-walled carbon nanotube. *Chemical Physics Letters*, v. 333, p. 344-349, 2001.
- [42] CHENG, H. C.; LIU, Y. L.; HSU, Y. C.; CHEN, W. H. Atomistic- continuum modeling for mechanical properties of single-walled carbon nanotubes. *International Journal of Solids and Structures*, v. 46, p. 1695-1704, 2009.
- [43] LI, C. Y.; CHOU, T. W. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes. *International Journal of Solid and Structures*, v. 40, p. 2487-2499, 2003.
- [44] CHEN, W. H.; CHENG, H. C.; HSU, Y. C. Mechanical properties of carbon nanotube using molecular dynamics simulations. *CMES: Computer Modeling in Engineering and Science*, v. 20, p. 123-145, 2007.
- [45] CHANG, T. C.; GAO, H. J. Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 51, p. 1059-1074, 2003.
- [46] PALACI, I. *et al.* Radial elasticity of multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 94, p. 175502, 2005.
- [47] WANG, H.-Y. *et al.* Radial moduli of individual single-walled carbon nanotubes with and without electric current flow. *Appl. Phys. Lett.*, v. 89, p. 211906, 2006.
- [48] MINARY-JOLANDAN, M.; YUA, M.-F. Reversible radial deformation up to the complete flattening of carbon nanotubes in nanoindentation. *J. Appl. Phys.*, v. 103, p. 73516, 2008.

- [49] BARBOZA, A. P. M.; CHACHAM, H.; NEVES, B. R. A. Universal response of single-wall carbon nanotubes to radial compression. *Phys. Rev. Lett.*, v. 102, p. 025501, 2009.
- [50] BORESI, A. P.; SIDEBOTTOM, O. M. Advanced mechanics of materials (John Wiley & Sons, New York, 1993).
- [51] BARBOSA, A. P. M. *et al.* Deformation induced semiconductor-metal transition in single wall carbon nanotubes probed by Electric Force Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, v. 100, p. 256804, 2008.
- [52] MAZZONI, M. S. C.; CHACHAM, H. Bandgap closure of a flattened semiconductor carbon nanotube: a first-principles study. *Appl. Phys. Lett.*, v. 76, p. 1561, 2000.
- [53] CHANG, T. *et al.* Reversible mechanical bistability of single-walled carbon nanotube, under axial strain. *Appl. Phys. Lett.*, v. 88, p. 211906, 2006.
- [54] DEBORDE, T. *et al.* Identifying individual single-walled and double-walled carbon nanotubes by atomic force microscopy. *Nano Lett.*, v. 8, p. 3568-3571, 2008.
- [55] DE PABLO, P. J. *et al.* Deformation and collapse of microtubes on the nanometer scale. *Phys. Rev. Lett.*, v. 91, p. 098101, 2003.
- [56] ELLIOTT, J. A. *et al.* Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, p. 095501, 2004.
- [57] SUN, D. Y. *et al.* Pressure-induced hard-to-soft transition of a single carbon nanotube. *Phys. Rev. B*, v. 70, p. 165417, 2004.
- [58] HASEGAWA, M.; NISHIDATE, K. Radial deformation and stability of single-wall carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, v. 74, p. 115401, 2006.
- [59] REICH, S.; THOMSEN, C.; ORDEJÓN, P. Elastic properties of carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, v. 65, p. 153407, 2002.
- [60] LU, J. P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, p. 1297-1300, 1997.
- [61] POPOV, V. N.; VAN DOREN, V. E. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 61, p. 3078-3084, 2000.
- [62] XIAO, J. R.; GAMA, B. A.; GILLESPIE JR., J. W. An analytical molecular structural mechanics model for the mechanical properties of carbon nanotubes. *International Journal of Solid and Structures*, v. 42, p. 3075-3092.
- [63] LOURIE, O.; COX, M.; WAGNER, H. D. Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 81, p. 2089, 1996.
- [64] IIJIMA, S.; BRABEC, C.; MAITI, A.; BERNHOLC, J. Structural flexibility of carbon nanotubes. *J. Chem. B*, v. 104, p. 2089, 1996.
- [65] HERTEL, T.; MARTEL, R.; AVOURIS, P. Manipulation of individual carbon nanotubes and their interaction with surfaces. *J. Phys. Chem. B*, v. 102, p. 910, 1998.

- [66] WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBER, C. M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, v. 277, p. 1971, 1997.
- [67] WAGNER, H. D.; LOURIE, O.; FELDMAN, Y.; TENNE, R. Stress-induced fragmentation of multiwall carbon nanotubes in a polymer matrix. *Appl. Phys. Lett.*, v. 72, p. 188, 1998.
- [68] LOURIE, O.; WAGNER, H. T. Transmission electron microscopy observations of fracture of single-wall carbon nanotubes under axial tension. *Appl. Phys. Lett.*, v. 73, p. 3527, 1998.
- [69] KONG, J. *et al.* Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers. *Nature (London)*, v. 395, p. 878, 1998.
- [70] WALTERS, D. A. *et al.* Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotubes ropes. *Appl. Phys. Lett.*, v. 74, p. 3803, 1999.
- [71] KRISHNAN, A. *et al.* Young's modulus of single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 58, p. 14013, 1998.
- [72] YAKOBSON, B. I. Mechanical relaxation and "intramolecular plasticity" in carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* v. 72, p. 918, 1998.
- [73] ZHANG P.; LAMMERT, P. E.; CRESPI, V. H. Plastic deformations of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* v. 81, p. 5346, 1998.
- [74] NARDELLI, M. B.; YAKOBSON, B. I.; BERNHOLC, J. Brittle and Ductile Behavior in Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, v. 81, p. 4656-4659, 1998.
- [75] CORNWELL, C. F.; WILLE, L. T. Simulations of the elastic response of single-walled carbon nanotubes. *Comput. Mater. Sci.*, v. 10, p. 42, 1998.
- [76] SLATER, J. C.; KOSTER, G. F. "Tight binding" method: linear combination of atomic orbitals (LCAO). *Phys. Rev.*, v. 94, p. 1498, 1954.
- [77] DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SUGILHARA, K.; SPAIN, I. L.; GOLDBERG, H. A. Graphite fibers and filaments (Springer-Verlag, Berlin), vol. 5 da Springer Series in Material Science.
- [78] CASTRO, H. N. *et al.* Electronic properties of bilayer and multilayer graphene. *Phys. Rev. B*, v. 78, p. 4, 2007.
- [79] DRESSELHAUS, M. S.; JISHI, R. A.; DRESSELHAUS, G.; INOMATA, D.; NAKAO, K.; SAITO, R. Group theoretical concepts for carbon nanotubes. *Molecular Materials*, p. 4, v. 27, 1994.
- [80] DA ROCHA, C. G. Pontos quânticos de nanotubos de carbono (Dissertação de mestrado). *Departamento de física da UFF*, 2001.
- [81] DRESSELHAUS, M. S. *et al.* Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, v. 409, p. 47-99, 2005
- [82] OUYANG, M.; HUANG, J.-L.; CHEUNG, C. L.; LIEBER, C. M. Energy Gaps in "Metallic" Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, v. 292, p. 702, 2001.

- [83] SAITO, R. *et al.* Cutting lines near the fermi energy of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, v. 71, p. 153413, 2005.
- [84] SAMSONIDZE, G. G. *et al.* Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters. *Appl. Phys. Lett.*, v. 85, p. 5703-5705, 2004.
- [85] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. Electronic structure of double-layer graphene tubules. *J. Appl. Phys.*, p. 73, v. 494, 1993.
- [86] MINTMIRE, J. W.; WHITE, C. T. Universal density of states for carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, v. 81, p. 2506, 1998.