

Andreij de Carvalho Gadelha

**ELEMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN EM
GRAFENO**

Fortaleza – CE

18 de Fevereiro de 2013

Andreij de Carvalho Gadelha

ELEMENTOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN EM GRAFENO

Monografia apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, como pré-requisito para a obtenção do título de Bacharel em Física

Orientador:

Prof. Dr. Josué Mendes Filho

Co-orientador:

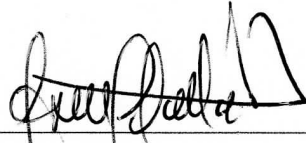
Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
BACHARELADO EM FÍSICA

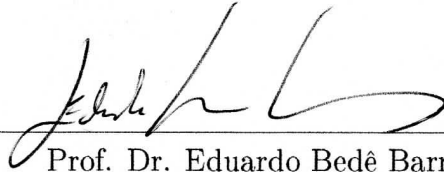
Fortaleza – CE

18 de Fevereiro de 2013

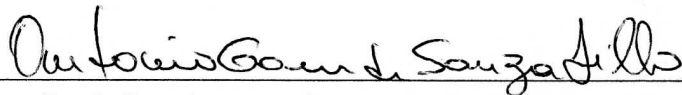
Monografia sob o título "*Elementos de Espectroscopia Raman em Grafeno*", apresentada por Andreij de Carvalho Gadelha em 18 de Fevereiro de 2013, em Fortaleza, Ceará, pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Josué Mendes Filho
Departamento de Física – UFC
Orientador



Prof. Dr. Eduardo Bedê Barros
Departamento de Física – UFC



Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho
Departamento de Física – UFC

Agradecimentos

Agradeço a Deus, primeiramente. Agradeço aos bons amigos, aos meus pais e à minha família. Gostaria de agradecer a Maria Lúcia e a Raul Corrêia pelo inestimável zelo. Agradeço a minha avó Izabel Gadêlha pelo apoio que tem me prestado. Agradeço a minha irmã Kahena Gadelha. Agradeço a Josué Mendes Filho por acreditar na minha capacidade, por ter investido em min, e por não permitir que me faltasse algo durante a minha graduação, se prestando sempre a resolver eventuais problemas. Agradeço a Eduardo Bedê Barros por todos os ensinamentos que me propiciou, principalmente por ter me ensinado e mostrado o caminho de ser um cientista de verdade. Agradeço a Antônio Gomes de Souza Filho, por ter feito valiosas correções e sugestões na minha monografia. Agradeço a Odair Pastor Ferreira, por ter se prontificado a fiscalizar minha prova de mestrado. Agradeço a Michele, por sempre ter me ajudado, com boa vontade, a resolver os problemas burocráticos. Agradeço a Daniel Gomes Verçosa, por ter me ajudado na minha iniciação científica. Agradeço aos colegas da faculdade, os quais passamos 4 anos com boa convivência e sincera amizade. Agradeço a José Ramos Gonçalves, por demonstrar como ser um bom professor. Agradeço a Vagner Bessa e a José Enedilton Pereira, por terem me cedido cópias de suas monografias. Agradeço a João Paulo Bastos Moreira de Souza, a Alexandre de Almeida Silva e a Francisco Ivanildo Fialho, da Prograd, por terem agendado uma colação de grau especial com rapidez e eficiência. Agradeço, por fim, ao CNPq, pelo suporte financeiro.

“Curvar-se permite a plenitude”

Provérbio Chinês

Resumo

Grafeno é, até o momento, um dos mais importantes nanomateriais desde século. Isto deve-se às suas interessantes propriedades mecânicas, elétricas e óticas. Uma boa técnica para estudar as propriedades do grafeno é a espectroscopia Raman. Por meio desta técnica, podemos identificar diversos aspectos do grafeno tais como a dopagem, número de camadas, tensão, defeitos, dispersão de energia de elétrons e fônons, e propriedades vibracionais. Este trabalho é dedicado a apresentar uma revisão dos aspectos básicos de espectroscopia Raman em grafeno. O conteúdo é dividido em três partes. A primeira parte é dedicada à uma apresentação completa, mas não rigorosa, da espectroscopia Raman, focando nos aspectos básicos para estudar grafeno. Na segunda parte, nós apresentamos as principais propriedades do grafeno, como as suas redes real e recíproca, seu fônons, e sua estrutura de bandas. Na terceira parte, serão apresentados os modos Raman relevantes do grafeno. Dando continuação a esta parte, nós discutimos a modificação dos picos do grafeno por fatores externos, como dopagem, número de camadas e tensão. Serão apresentados os nossos resultados de espectroscopia Raman na identificação do número de camadas de grafeno em "flakes" de grafite e em dopagem química de grafeno.

Abstract

Graphene is, so far, one of the most important nanomaterials in this century. This is due to its interesting mechanical, eletro and optical properties. A good technique to study the graphene properties is the Raman spectroscopy. With this technique, we can identify aspects of graphene, as dopage, number of layers, strain, deffects, energy dispersion of eletrons and phonons, and vibracional properties. This work is dedicated to present a review of the basics aspects of Raman spectroscopy in graphene. The subject is divided into three parts. The first part is dedicated to make a full, but not rigorous, presentation of Raman spectroscopy, focused on the aspects required to study graphene. In the second one, we present the main properties of graphene, as its real and recciprocal lattice, its phonons and its band structure. In third part, we discuss the relevants peaks of graphene. Into this part, we also show the modification of the graphene peaks by the influence of external factors, as doping, number of layers and strain. We also present our research, using computational methods, to identify the graphene number of layers in a stacking. It is presented, as well, our study on chemical dopage of graphene.

Sumário

1	Introdução	p. 8
	Espectroscopia Raman	12
2	Introdução a Espectroscopia Raman	p. 14
3	Vibrações Moleculares	p. 16
3.1	Vibrações de Moléculas Poliatômicas	p. 16
3.2	Vibrações de uma cadeia linear com dois átomos por célula unitária . .	p. 19
4	Teoria Clássica do Espalhamento Raman	p. 24
5	Teoria Quântica do Espalhamento Raman	p. 28
5.1	Espectroscopia Raman Ressonante	p. 34
	Grafeno	39
6	Estrutura Cristalina do Grafeno	p. 41
6.1	Carbono	p. 41
6.2	Redes Direta e Recíproca do Grafeno	p. 43

7	Relação de Dispersão de Fônons do Grafeno	p. 46
8	Estrutura Eletrônica do Grafeno	p. 51
8.1	Estrutura Eletrônica da Bicamada de Grafeno	p. 54
	Espectroscopia Raman em Grafeno	56
9	Banda G	p. 58
9.1	Efeitos na Banda G do Grafeno sob Tensão	p. 58
9.2	Efeitos na Banda G do Grafeno por dopagem do tipo Gate	p. 61
9.3	Dopagem Química	p. 64
10	Banda G'	p. 69
10.1	Dispersão da Banda G' em Função da Frequência de Excitação do Laser	p. 70
10.2	Influência do Número de Camadas de Grafeno na Banda G'	p. 72
10.2.1	Momentos estatísticos	p. 75
10.2.2	Momentos Estatísticos da Banda G'	p. 77
11	Banda D	p. 79
	Referências	p. 82

Lista de Figuras

1	Figura Ilustrativa da Cadeia Unidimensional Diatômica[12].	p. 23
2	Figura Ilustrativa da Relação de Dispersão da Cadeia Unidimensional Diatômica[12].	p. 25
3	Componentes do tensor de polarizabilidade da molécula de hidrogênio [14]	p. 30
4	Espalhamento Rayleigh	p. 36
5	Espalhamento Raman Stokes	p. 37
6	Espalhamento Raman anti-Stokes	p. 38
7	Espalhamento Raman Ressonante [5]	p. 40
8	Hibridização sp [15]	p. 45
9	Hibridização sp^2 [15]	p. 46
10	Hibridização sp^3 [15]	p. 46
11	Estrutura cristalina do grafeno [17]	p. 47
12	Esquema da bicamada de grafeno enfatizando o empilhamento AB. A camada superior apresenta tonalidades de cor mais claras que a inferior para melhor visualização [17]	p. 48
13	Primeiros Vizinhos dos Átomos A e B [5]	p. 51
14	Relação de Dispersão do Grafeno [5]	p. 53
15	Estrutura de Bandas do Grafeno [17] [18]	p. 57
16	Estrutura de Bandas da Bicamada Grafeno [17]	p. 58

17	Espectro Raman de uma Folha de Grafeno	p. 60
18	Mapeamento Raman da Banda G em Amostra de Grafeno	p. 62
19	Separação das Bandas G^+ e G^- em função da tensão aplicada [7]	p. 64
20	Posição das Bandas G^+ e G^- em função da tensão aplicada [7]	p. 65
21	Deslocamento da Banda G em Função da Concentração de Portadores de Carga [19]	p. 67
22	Deslocamento Experimental da Banda G e G' do Grafeno em Função da Concentração do Potencial de Gate [8]	p. 68
23	Espectros na região da banda G e G' do grafeno. Este foi submetido a tratamento por ácido cítrico em duas etapas de 48 horas	p. 69
24	Deslocamento experimental das bandas G' e G do grafeno em função do tempo de exposição em ácido nítrico	p. 70
25	Espectros na região da banda G do grafeno. Este foi submetido a tratamento por ácido cítrico ao longo de 96 horas.	p. 71
26	Processo de dupla ressonância do tipo inter-vale	p. 73
27	Espalhamento duplamente ressonante, em que k é medido a partir do ponto K e k' é medido a partir de K' . A grandeza K é a medida da separação de dois cones [5].	p. 74
28	Relações de Dispersão Eletrônica e Vibracional do Grafeno. Os círculos vermelhos destacam a linearidade destas relações [5] [18].	p. 75
29	Deslocamento da banda G' do grafeno em função da energia de excitação [20].	p. 76
30	Espalhamentos possíveis, para uma determinada energia de excitação, na bicamada de grafeno [5].	p. 77
31	Dispersão da banda G' em função do número de camadas de grafeno [5].	p. 78
32	Imagem ótica (a), e imagem Raman (b) de uma amostra contendo empilhamentos de grafeno	p. 79
33	Gráficos dos momentos estatísticos em função do número de camadas. Foram Calculados até o quinto momento estatístico.	p. 81

34	Evolução da banda D em função da intensidade de bombardeamento com Ar^+	p. 83
35	Gráfico da intensidade da banda D, normalizada pela intensidade da banda G, em função da distância média entre defeitos [9].	p. 83

Capítulo 1

Introdução

Grafeno é um cristal bidimensional formado por átomos de carbono, com hibridização sp^2 , numa estrutura de favo de mel. O grafeno pode empilhar-se, com outras folhas deste, formando um cristal de grafite, bem como se enrolar, formando um nanotubo de carbono, ou mesmo se empacotar, resultando num fulereno.

Por mais de 70 anos, o grafeno veio sendo estudado, porém era inconcebível sua existência isolada na natureza, mas sim como parte de um cristal 3D. A justificativa para isto era que flutuações térmicas poderiam levar a descolamentos atômicos, comparados à distância interatômica, desestabilizando a estrutura bidimensional. Caso o grafeno pudesse ser isolado, se re-estruturaria, entretanto, numa estrutura mais estável, como os nanotubos de carbono, fulerenos ou o próprio grafite.

Em 2004 porém, os nobéis Novoselov e Geim conseguiram obter uma amostra de grafeno isolado. Esta, por sua vez, apresentou-se com boa qualidade cristalina e com poucos defeitos.

Existem vários métodos de se obter grafeno, porém um dos primeiros a possibilitar obtenção de grafeno foi a exfoliação química, que por sua vez resultou em amostras defeituosas. Outro método empregado é o crescimento epitaxial por deposição de vapor de hidrocarbonetos em superfícies metálicas e ainda por decomposição térmica do SiC [1].

Uma das maneiras mais fáceis de obtenção de grafeno é a exfoliação mecânica. Esta consiste na descamação do grafite bruto por algum processo físico, como riscar um grafite na parede, ou as sucessivas descamações obtidas, abrindo-se e fechando-se, repetidas vezes, uma fita adesiva com uma pequena amostra de grafite na sua superfície. Esta técnica, além de ser simples, permite a obtenção de amostras razoavelmente grandes e com alta

crystalinidade. As técnicas anteriores sugerem a impressão de que seja fácil obter grafeno, no entanto fica a pergunta, por que demoraram-se décadas para obter uma amostra isolada de grafeno?

Um substrato comum utilizado para depositar o grafeno tem 1 cm de lado, no entanto amostras usuais, deste, são de 30 μm . O restante do espaço é preenchido por empilhamentos maiores de grafite, ou por impurezas. Devido a isto, tornava-se difícil a identificação do grafeno no meio de todas estas "impurezas", mesmo se estivessemos munidos de instrumentação avançada.

A saída para estes desafios foi a obtenção de um substrato de silício coberto por uma fina camada de óxido de silício. Por meio desta camada, a luz refletida no plano superior do óxido de silício interfere com a luz refletida no plano superior do silício. Em um processo similar, a luz é refletida no plano de grafeno, e, por sua vez, esta interfere com a luz emitida do silício. A espessura da camada de óxido de silício é tal que a intensidade da luz resultante do processo discutido, anteriormente, no sistema Si/SiO_2 seja apreciavelmente diferente da luz resultante do sistema $Si/Grafeno$. Por meio desta diferença de intensidade, podemos obter um contraste ótico que permita a visualização do grafeno [1]. Com este substrato de Si/SiO_2 podemos visualizar, facilmente, uma amostra de grafeno, com um simples microscópio ótico, bem como estimar o número de camadas.

O grande interesse da comunidade científica pelo grafeno remonta a períodos anteriores a sua obtenção, pois a simetria da sua estrutura de favos de mel permite que os elétrons livres se comportem como férmions de Dirac. Devido a este fato, o grafeno possui grande interesse teórico, pois permite estudos da eletrodinâmica quântica em sistemas de baixa energia.

A primeira propriedade importante, do ponto de vista tecnológico, que pode ser citada, são as elétricas. Estas, como já foi inferido no parágrafo anterior, são surpreendentes.

Por ter "Gap"0, o grafeno já se mostra promissor, eletronicamente, quanto estudamos o transporte balístico. Pode ser evidenciado, no grafeno, um campo elétrico ambi polar, devido à alternância entre elétrons e buracos como portadores de carga. As concentrações destes, n , chegam a ser da ordem de $10^{13} cm^{-1}$, enquanto suas mobilidades chegam a exceder os 15,000 cm^2/Vs , em temperatura ambiente. O mais interessante é que o valor da mobilidade eletrônica mantém-se alta, para o grafeno, mesmo para altas concentrações de n e em presença de agentes dopantes.

Além de ser bom condutor de eletricidade, o grafeno também possui alta resistên-

cia mecânica. Devido a esta propriedade, pode ser aplicado no processo de construção de aeronaves e pás de moinho, nos quais são necessários materiais com grande relação resistência-massa.

O material mais utilizado nestas indústrias é o Epoxy. Este é muito leve, no entanto frágil. Quando infundimos, porém, este material com grafeno, em uma relação de 0,1 % do peso do compósito, aumenta-se drasticamente a resistência e força do material, bem como a resistência a propagação de fratura [2].

Uma outra grande potencial aplicação do grafeno é em células solares. A matriz ativa, destas células, já era composta por elementos de carbono: fulerenos e nanotubos. Em 2012, porém, um grupo de Stanford University, liderado por Zhenan Bao, conseguiu trocar os tradicionais eletrodos de óxido de indium (ITO), os quais eram caros e raros, por grafeno. Hoje em dia, porém, esta aplicação não é mais favorável, uma vez que os preços de ITO estão baixos. Esta substituição também foi possível para eletrodos em OLEDs (Organic Light Emitting Diodes), os quais são usados em telas de dispositivos móveis [3].

Devido a características do grafeno, como sua grande área superficial, bem como sua pequena densidade, aliados a propriedades químicas favoráveis, possibilitaram Javad Rafiee resolver, parcialmente, o problema do transporte de hidrogênio. Estudante da Rensselaer Polytechnic Institute, Rafiee angariou o prêmio Lemelson-MIT Rensselaer devido à obtenção de 14 % de capacidade de armazenamento de hidrogênio por grafeno.

Uma aplicação interessante é em sensores, destacando-se os biológicos. Na referência [4] é demonstrado um método de sensores com base em grafeno e em DNA. Os autores deste artigo marcaram uma fita simples de DNA com um agente fluorescente. A fita de DNA, por sua vez, se agregou à folha de grafeno, ofuscando a luz emitida. Quando unida a uma fita complementar, a fita podia voltar a emitir a luz fluorescente, a qual poderia ser novamente detectada. Foi relatado, também, que o grafeno dificultou a ação de enzimas como a DNase.

Além das aplicações, podem ser destacadas a possibilidade de construção de transistores, que operam em alta frequência, ultra-capacitores com grande performance, bem como membranas que separam gases eficientemente. Todos estes exemplos demonstram o grande potencial científico-tecnológico que o grafeno proporciona. Justifica-se, portanto, o grande número de artigos e patentes, publicados a partir da última década, relacionados a grafeno.

Existem diversas técnicas para estudar as propriedades do grafeno, dentre elas podemos

destacar a espectroscopia Raman. Esta técnica baseia-se, principalmente, nas propriedades vibracionais de um material, e pode detectar, com clareza e facilidade, fatores que interferem nestas vibrações.

A espectroscopia Raman é sensível, por exemplo, a mudanças no número de camadas de grafeno em um empilhamento, possibilitando a identificação de uma até cinco camadas [5][6]. O espectro Raman do grafeno pode ser modificado por meio de aplicação de tensão e torções, abrindo a possibilidade para o estudo de propriedades mecânicas neste material [7]. Outra grande aplicação da espectroscopia Raman em grafeno é a identificação da presença de dopagem [8]. Por meio de simples medidas Raman, podemos identificar se o grafeno está dopado ou mesmo com que grau de dopagem este se apresenta. A espectroscopia Raman também pode identificar a presença de defeitos em grafeno, podendo informar o grau de cristalinidade deste, bem como os tipos de bordas presentes [5][9].

Iniciaremos este trabalho com a descrição da espectroscopia Raman. Será apresentado, primeiramente, o estudo das vibrações para depois passarmos para a teoria clássica do espalhamento Raman. Esta última, por si só, não atende às necessidades de um estudo mais completo de espectroscopia Raman em grafeno, portanto apresentaremos a teoria quântica do espalhamento Raman. Depois de apresentarmos as bases desta teoria, iremos estudar as propriedades do grafeno, tais como as redes real e recíproca, a estrutura de fônons, e por fim a estrutura de bandas. Após a apresentação destes conceitos básicos, encerraremos este trabalho com os principais tópicos de espectroscopia Raman em grafeno. Serão apresentados os principais picos do grafeno, as bandas G, G' e D, bem como a modificação destas por fatores externos. Dentro desta discussão, apresentaremos nossas pesquisas em identificação do número de camadas de grafeno e dopagem química do mesmo.

Espectroscopia Raman

Nesta parte será apresentada a Espectroscopia Raman. Não entraremos em detalhes, limitando-nos, quase sempre, aos resultados e conclusões que podem ser obtidos para aplicação em grafeno.

Capítulo 2

Introdução a Espectroscopia Raman

Quando faz-se incidir luz monocromática sobre um material, vários fenômenos podem ocorrer. A luz causa uma perturbação em todos os estados do sistema, podendo acarretar transições eletrônicas e, por conseguinte, emissão de luz. Esta pode possuir a mesma ou diferente frequência da luz incidente.

Do ponto de vista clássico, a luz é gerada por meio de cargas elétricas aceleradas. Se tivermos um conjunto de átomos parados, e fizermos incidir luz, estes irão vibrar com mesma frequência que a luz incidente, e, por sua vez, irão emitir radiação com a mesma frequência desta. A este fenômeno damos o nome de espalhamento Rayleigh.

Quando os átomos estão vibrando, porém, a luz promoverá uma perturbação no sistema, e os átomos irão vibrar com uma frequência diferente da luz incidente. Esta vibração "modulada" gera radiação com comprimento de onda diferente da luz incidente. A este fenômeno damos o nome de espalhamento Raman.

Do ponto de vista quântico, a luz pode ser obtida por meio de transições eletrônicas entre os estados do sistema. Quando um sistema passa de um estado de energia E_n para outro de energia $E_{n'}$, é gerado, ou absorvido, um fóton de frequência $\frac{E_{n'} - E_n}{\hbar}$.

Iremos ver, no próximo capítulo, que a frequência da luz espalhada, no espalhamento Raman, é dada por $\omega_0 \pm \omega_n$, em que ω_0 é a frequência da luz incidente e ω_n é a frequência de um dos modos normais de vibração do sistema em estudo. Ao conjunto de frequências $\omega_0 + \omega_n$ denominamos de bandas anti-stokes, e ao conjunto $\omega_0 - \omega_n$, de stokes. Quando a energia do fóton é próxima à diferença de energia de dois estados eletrônicos do sistema, ocorre um processo de ressonância. Neste caso, a intensidade da radiação espalhada aumenta de forma expressiva.

Apesar de o fóton espalhado, no caso anti-Stokes, possuir maior energia que o Stokes, a intensidade deste último é quase sempre maior. Isto se deve ao fato de que a transição de um estado de menor energia para um de maior, ser mais provável que o processo inverso, à temperatura ambiente. A relação das intensidades dos dois processos está expressada logo abaixo.

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\omega_0 + \omega_{if}}{\omega_0 - \omega_{if}} \right)^4 e^{-\frac{h|\omega_f - \omega_i|}{kT}}. \quad (2.1)$$

Existem três processos que resultam em espalhamento Raman: vibracional, rotacional e eletrônico. Pode-se ocorrer, porém, acoplamentos entre estes. Iremos nos restringir, no entanto, ao efeito Raman vibracional e vibracional ressonante, pois são os tipos que mais ocorrem em grafeno.

Na próxima seção, iremos apresentar um método para obter as frequências normais de vibração, bem como seus respectivos auto-vetores, os modos normais de vibração.

Capítulo 3

Vibrações Moleculares

As vibrações moleculares são as contribuições mais recorrentes para o espalhamento Raman de diversos materiais. Resumiremos, neste capítulo, os principais aspectos destas vibrações. Iremos discutir, primeiramente, as vibrações de uma molécula poliatômica. Veremos que qualquer vibração arbitrária, de uma molécula, pode ser decomposta na soma de determinadas vibrações específicas, com frequências características. Estas vibrações específicas são chamadas de modos normais de vibração. Em seguida, iremos discutir as vibrações de uma cadeia linear infinita de átomos, com dois destes por célula unitária. Este sistema dá origem a dois ramos vibracionais diferentes, cada um destes com infinitos modos normais de vibração. Este modelo é importante para o estudo de vibrações em cristais.

3.1 Vibrações de Moléculas Poliatômicas

Quanto admitimos a aproximação harmônica, significa que os átomos interagem entre si como se fosse um sistema de massas ligadas por molas. Mas neste último tipo de problema, as equações diferenciais, para as molas, são acopladas. Quanto tentamos desacoplar estas equações, percebemos que as soluções são somas de equações harmônicas com uma frequência característica.

Este artifício matemático se reflete, de forma importante, na experimentação. O efeito Raman está intimamente ligado a estas equações, chamadas modos normais de vibração, e estas frequências características, também chamadas de frequências normais, podem ser medidas, se permitidas por regras de seleção, por meio do espectro Raman do material em estudo.

No estudo das vibrações, consideramos que a origem está no centro de massa, bem como que o sistema de eixos gira com mesmo vetor momento angular do conjunto de partículas. Se tivermos N partículas, teríamos $3N$ graus de liberdade, no entanto com as restrições citadas acima, teremos $3N-6$ graus de liberdade. Isto se deve ao cancelamento dos 3 graus de liberdade do momento linear do centro de massa, e ao dos 3 graus de liberdade do momento angular.

Teremos, no entanto, $3N-6$ coordenadas generalizadas para o sistema. Assim, podemos tomar nosso potencial como $V = V(q_1, q_2, \dots, q_{3N-6})$ [10]. Expandindo esta função em série de Taylor em torno dos pontos de equilíbrio, ficamos:

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j + \dots \quad (3.1)$$

Como V_0 é uma constante arbitrária, podemos considerar seu valor igual a zero. Como a série de Taylor foi expandida em torno do ponto de equilíbrio, o qual é um ponto de mínimo, as derivadas de primeira ordem se anulam. Ficamos, finalmente, com:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i q_j \quad (3.2)$$

Uma vez que o potencial depende apenas das coordenadas generalizadas, e não das suas derivadas, o momento generalizado será dado por $P_i = \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i}$. Podemos, assim, inverter esta expressão, obtendo os \dot{q}_i em função dos P_i . A energia cinética, no entanto, pode ser escrita da seguinte forma:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j g_{ij} P_i P_j. \quad (3.3)$$

Já a energia potencial, por meio de (3.2) pode ser dada por:

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j. \quad (3.4)$$

A melhor técnica a ser empregada aqui é o formalismo Hamiltoniano. As equações principais deste formalismo são:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial P_i} \quad e \quad \dot{P}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \quad (3.5)$$

No problema em estudo, o potencial depende apenas das coordenadas generalizadas, e estas, por sua vez, são funções, independentes do tempo, das coordenadas cartesianas. Estas condições são suficientes para permitir que o Hamiltoniano seja escrito simplesmente como a soma da energia cinética com a potencial.

Substituindo as (3.3) e (3.4) nas equações de Hamilton, ficamos com:

$$\dot{q}_i = \sum_j g_{ij} P_j \text{ e } \dot{P}_j = - \sum_k f_{jk} q_k. \quad (3.6)$$

Derivando \dot{q}_i em relação ao tempo, e substituindo, nesta mesma equação, o valor de \dot{P}_j , obtemos:

$$\ddot{q}_i + \sum_j \sum_k g_{ij} f_{jk} q_k = 0. \quad (3.7)$$

Tentaremos soluções do tipo

$$q_i = A_i \cos(\lambda t + \phi) \quad (3.8)$$

que substituídas na 3.7, resulta em

$$-(\lambda)^2 A_i = - \sum_j \sum_k g_{ij} f_{jk} A_k. \quad (3.9)$$

Esta última pode ser escrita como

$$\sum_k \left(\sum_j g_{ij} f_{jk} - \delta_{ik} \lambda^2 \right) A_k = 0. \quad (3.10)$$

Os índices desta equação variam de 1 a 3N-6. As equações (3.10) formam um sistema de 3N-6 equações lineares homogêneas, com 3N-6 incógnitas. Tal sistema só admite soluções não nulas se o determinante da matriz, composta pelos seus coeficientes, for nulo.

$$\begin{vmatrix} \sum_j g_{1j} f_{j1} - \lambda^2 & \sum_j g_{1j} f_{j2} & \sum_j g_{1j} f_{j3} & \dots \\ \sum_j g_{2j} f_{j1} & \sum_j g_{2j} f_{j2} - \lambda^2 & \sum_j g_{2j} f_{j3} & \dots \\ \sum_j g_{3j} f_{j1} & \sum_j g_{3j} f_{j2} & \sum_j g_{3j} f_{j3} - \lambda^2 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (3.11)$$

Este determinante nos fornece $3N-6$ valores de λ , os quais são as frequências dos modos normais de vibração. Para uma determinada solução λ_α , as equações (3.10) nos dão um conjunto arbitrário de amplitudes $A_{1\alpha}, A_{2\alpha}, \dots, A_{(3N-6)\alpha}$. As coordenadas generalizadas serão dadas, portanto, pela soma das equações $q_{i\alpha} = A_i \cos(\lambda_\alpha t + \phi)$. Aplicando este procedimento para os outros valores de λ , obteremos $3N-6$ coordenadas generalizadas, cada uma composta por $3N-6$ soluções particulares. Teremos, no entanto, que normalizar as soluções particulares. Para tal, adicionemos o termo $L_{i\alpha} = N_\alpha A_{i\alpha}$. Ficamos, assim, com:

$$q_{i\alpha} = L_{i\alpha} \cos(\lambda_\alpha t + \phi_\alpha). \quad (3.12)$$

Nossa solução geral será dada, finalmente, por:

$$q_i = \sum_{\alpha} Q_{0\alpha} q_{i\alpha} = \sum_{\alpha} Q_{0\alpha} L_{i\alpha} \cos(\lambda_\alpha t + \phi_\alpha) = \sum_{\alpha} L_{i\alpha} Q_{\alpha}. \quad (3.13)$$

Os $Q_{\alpha} = Q_{0\alpha} \cos(\lambda_\alpha t + \phi_\alpha)$ são nossas coordenadas normais, ou modos normais de vibração.

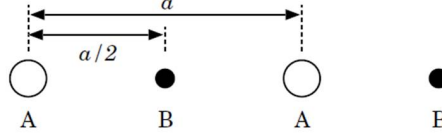
3.2 Vibrações de uma cadeia linear com dois átomos por célula unitária

Nesta secção, iremos estudar as vibrações em uma cadeia linear, com dois átomos por células unitárias [11]. Esse é um dos modelos mais simples de sólido, mas permite o entendimento de uma série de propriedades vibracionais dos sólidos cristalinos reais. Este modelo ainda permite uma visualização simples dos ramos óticos e acústicos. Podemos frisar, também, que ondas, quando propagadas em determinadas direções de certas estruturas, se comportam como uma cadeia linear. Como exemplos disto, temos a direção [111] para o NaCl e [100] para o CsCl [11].

Este problema consta de um cristal unidimensional, cuja base é formada por dois átomos (A e B), em princípio diferentes, separados por uma distância $\frac{a}{2}$. A distância entre dois átomos iguais, por sua vez, é de a , Conforme a figura 1:

As posições dos átomos são dadas pelas equações:

$$X_n^{(A)} = na, \quad (3.14)$$

Figura 1: Figura Ilustrativa da Cadeia Unidimensional Diatômica[12].

$$X_n^{(B)} = (n + \frac{1}{2})a. \quad (3.15)$$

Seja u_n^A a posição relativa da enésima partícula A em relação ao equilíbrio, bem como u_n^B para B, podemos construir a equação de movimento para as duas partículas, considerando a aproximação Harmônica [12]. Seja m_A a massa dos átomos do tipo A, e m_B as do tipo B, temos, assim:

$$m_A \frac{d^2 u_n^A}{dt^2} = -\alpha(u_{n-1}^B - u_n^A) - \alpha(u_n^B - u_n^A) = \alpha(u_{n-1}^B + u_{n+1}^B - 2u_n^A)$$

.

Foram considerados apenas interações de primeiros vizinhos. Fazendo o mesmo para B, ficamos, finalmente:

$$m_A \frac{d^2 u_n^A}{dt^2} = \alpha(u_{n-1}^B + u_{n+1}^B - 2u_n^A), \quad (3.16)$$

$$m_B \frac{d^2 u_n^B}{dt^2} = \alpha(u_{n-1}^A + u_{n+1}^A - 2u_n^B). \quad (3.17)$$

Para resolver estas equações, vamos supor soluções em forma de sobreposição de ondas:

$$u_n^{(A)} = \sum_k c_k^A e^{i(kX_n^A - \omega_k t)}, \quad (3.18)$$

$$u_n^{(B)} = \sum_k c_k^B e^{i(kX_n^B - \omega_k t)}. \quad (3.19)$$

Substituindo estas em (3.16) e (3.17) chegamos às seguintes expressões:

$$\sum_k e^{i(kna - \omega_k t)} \left(-m_A \omega_k^2 c_k^A + 2\alpha \left[c_k^A - c_k^B \frac{e^{ika/2} + e^{-ika/2}}{2} \right] \right) = 0. \quad (3.20)$$

$$\sum_k e^{i(kna - \omega_k t)} \left(-m_B \omega_k^2 c_k^B + 2\alpha \left[c_k^B - c_k^A \frac{e^{ika/2} + e^{-ika/2}}{2} \right] \right) = 0. \quad (3.21)$$

As funções $e^{i(kna - \omega_k t)}$ são linearmente independentes, portanto as somas das equações acima só podem zerar se os coeficientes dos $e^{i(kna - \omega_k t)}$ forem nulos. Ficamos assim com:

$$-m_A \omega_k^2 c_k^A + 2\alpha \left[c_k^A - c_k^B \frac{e^{ika/2} + e^{-ika/2}}{2} \right] = 0$$

$$-m_B \omega_k^2 c_k^B + 2\alpha \left[c_k^B - c_k^A \frac{e^{ika/2} + e^{-ika/2}}{2} \right] = 0$$

Utilizando-se da identidade $\cos\left(\frac{ka}{2}\right) = \frac{e^{ika/2} + e^{-ika/2}}{2}$, e agrupando os termos em c_k , obtemos:

$$(2\alpha - m_A \omega_k^2) c_k^A - 2\alpha \cos\frac{ka}{2} c_k^B = 0, \quad (3.22)$$

$$-2\alpha \cos\frac{ka}{2} c_k^A + (2\alpha - m_B \omega_k^2) c_k^B = 0. \quad (3.23)$$

Para que os c_k não anulem, temos que o determinante da matriz formada pelos seus coeficientes têm que ser nulo.

$$\det \begin{pmatrix} 2\alpha - m_A \omega_k^2 & -2\alpha \cos\frac{ka}{2} \\ -2\alpha \cos\frac{ka}{2} & 2\alpha - m_B \omega_k^2 \end{pmatrix} = 0. \quad (3.24)$$

Este determinante, por sua vez, resulta na seguinte equação:

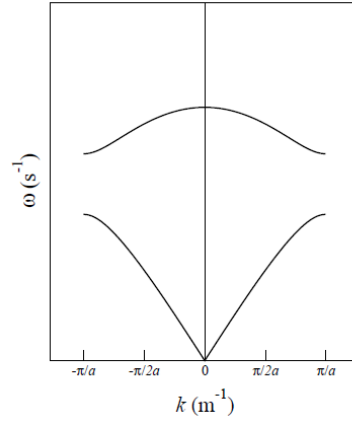
$$m_A m_B \omega_k^4 - 2\alpha(m_A + m_B)\omega_k^2 + 4\alpha^2 \cos^2\frac{ka}{2} = 0. \quad (3.25)$$

Que resulta, finalmente, nas soluções:

$$\omega_{k\pm}^2 = \alpha \frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \pm \alpha \sqrt{\left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B}\right)^2 - \frac{4}{m_A m_B} \text{sen}^2 \frac{ka}{2}}. \quad (3.26)$$

Como a função $\text{sen}^2(x)$ têm período π , logo as soluções acima possuem período $\frac{2\pi}{a}$. Podemos, no entanto, escolher a região $-\frac{\pi}{a} < K \leq \frac{\pi}{a}$ como principal, sendo que as outras são meras repetições desta. Reconhecemos, na região em destaque, a primeira zona de Brillouin de um cristal unidimensional. A figura 2 ilustra a relação de dispersão, na primeira zona de Brillouin, da cadeia unidimensional diatômica.

Figura 2: Figura Ilustrativa da Relação de Dispersão da Cadeia Unidimensional Diatômica[12].



Para $k \ll 1$, comprimento de onda grande, as relações (3.26) ficam:

$$\omega_{k+} = \sqrt{2\alpha \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}, \quad (3.27)$$

$$\omega_{k-} = \sqrt{\frac{2\alpha}{M_A + M_B}} a K. \quad (3.28)$$

Calculemos as velocidades de grupo em ambos os casos: Para (3.27) $v_G = \frac{d\omega_{k\pm}}{dk} = 0$, a velocidade de grupo é nula, e portanto ondas com relação de dispersão dadas por (3.27) não carregam informações para longos comprimentos de onda, apenas para pequenos comprimentos.

Já para (3.28), temos que a relação de dispersão é linear, característica de ondas em meios contínuos, sua velocidade de grupo é dada por: $v_G = \frac{d\omega_{k-}}{dk} = \sqrt{\frac{2\alpha}{M_A + M_B}} a$, que é constante. Como esta relação é válida para grandes comprimentos de onda, denominamos este ramo de acústico. Da expressão anterior, reconhecemos a velocidade do som para este meio.

Se colocarmos (3.27) nas (3.22) e (3.23), ficamos com:

$$\frac{C_k^A}{C_k^B} = -\frac{M_A}{M_B}. \quad (3.29)$$

Esta última nos diz que átomos da base se deslocam antiparalelamente. Caso estes átomos sejam cátions e ânions, respectivamente, uma forma de excitar este modo é utilizando radiação eletromagnética. Por este motivo, denominamos esta relação de dispersão por Ramo ótico.

Se utilizarmos (3.28) nas equações (3.22) e (3.23) ficamos com:

$$C_k^A = C_k^B. \quad (3.30)$$

Os átomos, então, se deslocam em fase, o que é apenas possível com a utilização de ondas do tipo acústico. Logo justifica-se a denominação do termo Ramo acústico.

Capítulo 4

Teoria Clássica do Espalhamento

Raman

A teoria do eletromagnetismo clássico considera o potencial de qualquer distribuição de cargas como a soma das contribuições dos potenciais de determinados elementos discretos, os chamados multipolos. Existem multipolos elétricos e magnéticos, em que estes últimos são muito fracos. Para obtermos radiação, deveremos considerar oscilações dos termos de ordem igual ou superior ao do dipolo.

A intensidade da luz irradiada pelo termo de dipolo é muito maior que os termos de maior ordem. Podemos, portanto, considerar, com boa aproximação, apenas a contribuição do dipolo elétrico. Em algumas situações, porém, é necessário considerar os termos de quadripolo elétrico e dipolo magnético.

Temos, a seguir, a expansão do potencial gerado por uma distribuição de cargas em termos dos multipolos elétricos [13]:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r} \int \rho(\mathbf{r}') dv' + \frac{1}{r^2} \int r' \cos(\theta') \rho(\mathbf{r}') dv' + \frac{1}{r^3} \int (r')^2 \left(\frac{3}{2} \cos^2(\theta') - \frac{1}{2} \right) \rho(\mathbf{r}') dv' + \dots \right]. \quad (4.1)$$

O primeiro termo é o de monopolo, enquanto que os segundo e terceiro termos são de dipolo e de quadripolo, respectivamente. A equação acima nos indica que, em primeira aproximação, podemos estudar a luz emitida por um sistema como resultado de oscilações de um dipolo elétrico.

Podemos expandir, no entanto, o dipolo elétrico segundo a fórmula [14]:

$$\mathbf{p} = \alpha \cdot \mathbf{E} + \frac{1}{2}\beta : \mathbf{E}\mathbf{E} + \frac{1}{6}\gamma : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots \quad (4.2)$$

Em que α é o tensor, de segunda ordem, de polarizabilidade. β é um tensor de terceira ordem chamado de hiperpolarizabilidade, e assim por diante. Em experimentos usuais com lasers de baixa potência, o campo elétrico da luz incidente é muito fraco. Podemos, desta forma, desprezar os termos de alta ordem. Ficamos com:

$$\mathbf{p} = \alpha \cdot \mathbf{E}. \quad (4.3)$$

A intensidade da luz irradiada pelo dipolo elétrico é dada por

$$I = \frac{1}{32\pi^2\epsilon_0 c_0^3} \omega_s^4 p_0^2 \text{sen}^2(\theta) \quad (4.4)$$

onde p_0 é o valor máximo do dipolo elétrico. Esta expressão nos indica a forte relação entre a intensidade da luz espalhada e o momento de dipolo. Iremos focar, portanto, nesta última grandeza.

O tensor de polarizabilidade, por sua vez, é uma função das coordenadas normais do sistema. Podemos fazer a seguinte expansão:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots \quad (4.5)$$

Novamente, iremos nos restringir a termos de baixa ordem, sendo que o tensor de polarizabilidade fica:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k. \quad (4.6)$$

Assumindo a aproximação harmônica, cada coordenada normal tem a seguinte forma:

$$Q_k = Q_0 \cos(\omega_k t + \delta_k). \quad (4.7)$$

Substituindo (4.7) em (4.6), ficamos com:

$$\alpha = \alpha_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 Q_0 \cos(\omega_k t + \delta_k). \quad (4.8)$$

Supondo que o campo elétrico seja descrito na forma $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t)$ e substituindo a expressão acima em (4.3), obtemos:

$$\mathbf{p} = \alpha_0 \cdot E_0 \cos(\omega_0 t) + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \mathbf{E}_0 Q_0 \cos(\omega_k t + \delta_k) \cos(\omega_0 t). \quad (4.9)$$

Aplicamos, na equação anterior, a seguinte relação trigonométrica:

$$\cos(A) \cos(B) = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)] \quad (4.10)$$

obtemos, finalmente:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} = \alpha_0 \cdot \mathbf{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \sum_k \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \mathbf{E}_0 Q_0^k \cos[(\omega_0 + \omega_k)t + \delta_k] + \\ + \sum_k \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \mathbf{E}_0 Q_0^k \cos[(\omega_0 - \omega_k)t - \delta_k]. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Reconhecemos, no primeiro termo, o espalhamento Rayleigh. O segundo e o terceiro termos são os espalhamentos anti-Stokes e Stokes, respectivamente. Em 4.5, nós utilizamos até o segundo termo do lado direito da equação, caracterizando o espalhamento Raman de primeira ordem. Este caracteriza-se pela ocorrência de apenas um processo de espalhamento. Se considerássemos o terceiro termo, teríamos um processo de segunda ordem, caracterizado pela ocorrência de dois espalhamentos. Será mostrado, com mais detalhes, os processos de segunda ordem na seção 5.1.

A equação (4.11) nos indica as condições para que determinada banda seja obtida: para que uma luz de frequência $(\omega_0 \pm \omega_k)$ seja emitida, é necessário que a derivada de uma das componentes do tensor de polarizabilidade, com relação à coordenada Q_k , seja não nula. A regra que diz qual frequência será observada, chama-se regra de seleção.

Podemos, agora, perceber a relação intrínseca entre o espalhamento Raman as definições de modos e frequências normais de vibração, discutidos na seção (2.3).

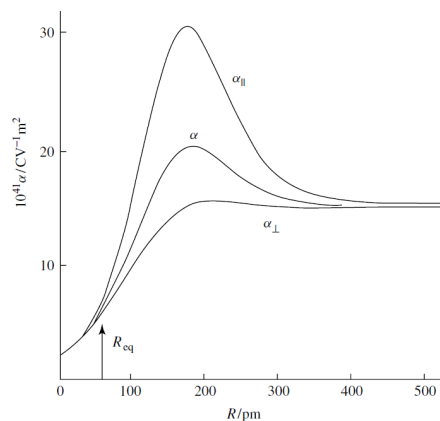
Analisemos a regra de seleção para moléculas diatômicas homonucleares. Estas moléculas possuem simetria azimutal em relação a direção da ligação. O tensor de polarizabilidade, por sua vez, possuirá duas componentes: uma na direção da ligação (α_{\parallel}), e outra na direção perpendicular à ligação (α_{\perp}). O momento de dipolo elétrico será dado por:

$$\begin{pmatrix} p_z \\ p_\rho \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{\parallel} & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_z \\ E_\rho \end{pmatrix}. \quad (4.12)$$

A direção z foi escolhida como a direção da ligação, e ρ é a direção paralela a esta. Tal sistema só possui um modo normal de vibração. Resta-nos saber se as derivadas das componentes do tensor de polarizabilidade não se anulam, no ponto de equilíbrio.

A figura 3 mostra o gráfico das componentes α_{\parallel} , α_{\perp} e seu valor médio α , em função da separação atômica. Podemos ver, claramente, que a derivada destas componentes é não nula e maior que zero, quando tomada no ponto de equilíbrio. As moléculas monoatômicas, portanto, possuem atividade Raman.

Figura 3: Componentes do tensor de polarizabilidade da molécula de hidrogênio [14]



Esta técnica pode ser empregada para moléculas heteronucleares e poliatômicas, promovendo um modelo qualitativo da existência de atividade Raman para estas.

A teoria clássica, por sua vez, possibilita uma interpretação clara do efeito Raman, da obtenção das regras de seleção, e do cálculo das intensidades das bandas. Este método, porém, é incompleto, uma vez que estamos trabalhando com o mundo microscópico. É necessário, no entanto, uma abordagem quântica, que será demonstrada nos próximos capítulos.

Capítulo 5

Teoria Quântica do Espalhamento

Raman

A teoria quântica descreve a origem do espalhamento Raman como o resultado da perturbação dos níveis de energia do sistema, devido ao vetor campo elétrico oscilante da luz, e aos fônons da rede cristalina. Como foi feito na teoria clássica, daremos atenção ao momento de dipolo elétrico, que, em primeira aproximação, é a origem da luz espalhada. Na teoria quântica, por sua vez, o dipolo elétrico é um operador Hermitiano. Este possui elementos de matriz, os quais iremos estudar em detalhe.

A função de onda do sistema, quando não perturbado pela luz incidente, tem a seguinte forma:

$$\Psi_r^{(0)} = \psi_r e^{-it(\omega_r - i\Gamma_r)}. \quad (5.1)$$

Introduzimos o termo Γ_r que relaciona-se à largura da banda de energia E_r : $\Delta E_r = 2\hbar\Gamma_r$. O tempo de permanência no estado r é dado pelo princípio da incerteza, a saber $\tau_r = \frac{\hbar}{2\Gamma_r}$.

Utilizando a teoria da perturbação dependente do tempo, podemos expandir a função de onda em termos do campo elétrico, ficamos com:

$$\Psi_r' = \Psi_r^{(0)} + \Psi_r^{(1)} + \dots \quad (5.2)$$

As funções de ordem n maior ou igual a 1 são funções de ordem n do campo elétrico. Os elementos de matriz do operador momento de dipolo, também chamados de momento

de transição de dipolo elétrico, são dados por:

$$(P)_{fi} = \langle \Psi'_f | \hat{P} | \Psi'_i \rangle. \quad (5.3)$$

Colocando (5.2) em (5.3), ficamos com:

$$(P)_{fi} = (P^{(0)})_{fi} + (P^{(1)})_{fi} + \dots \quad (5.4)$$

em que:

$$\begin{aligned} (P^{(0)})_{fi} &= \langle \Psi_f^{(0)} | \hat{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle \\ (P^{(1)})_{fi} &= \langle \Psi_f^{(1)} | \hat{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \langle \Psi_f^{(0)} | \hat{P} | \Psi_i^{(1)} \rangle. \end{aligned} \quad (5.5)$$

O primeiro termo está relacionado com uma transição entre dois estados não perturbados, e não é relacionado com o espalhamento Raman. O segundo termo está relacionado com o espalhamento Raman.

Como já foi mencionado, é preciso utilizar a teoria da perturbação dependente do tempo para tratar o espalhamento Raman, uma vez que, em princípio, existe interação entre os elétrons, prótons e a luz, e esta é uma função senoidal do tempo. A Hamiltoniana de interação é dada por :

$$H_p = - \sum_j \hat{P}_j E_j. \quad (5.6)$$

Segundo a teoria da perturbação, as funções de onda do sistema perturbado são dadas por:

$$\begin{aligned} \Psi_i^{(1)} &= \sum_r a_{ir} \Psi_r^{(0)} \\ \Psi_f^{(1)} &= \sum_r a_{fr} \Psi_r^{(0)}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Os coeficientes a_{ir} e a_{fr} são dados por [15]:

$$\begin{aligned}
a_{ir} &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \Psi_r^{(0)} | H_p | \Psi_i^{(0)} \rangle dt' \\
a_{fr}^* &= \frac{i}{\hbar} \int_0^t \langle \Psi_f^{(0)} | H_p | \Psi_r^{(0)} \rangle dt'.
\end{aligned} \tag{5.8}$$

Substituindo (5.7) em (5.5), ficamos com:

$$(\tilde{p}^{(1)})_{fi} = \sum_r a_{fr}^* \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{P} | \Psi_i^{(0)} \rangle + \sum_r a_{ir} \langle \Psi_f^{(0)} | \hat{P} | \Psi_r^{(0)} \rangle. \tag{5.9}$$

Utilizaremos a expressão complexa para o campo elétrico:

$$E_i = \tilde{E}_{i0} e^{-it\omega_0} + \tilde{E}^*_{*i0} e^{it\omega_0}. \tag{5.10}$$

Considerando que o tempo de vida dos estados inicial e final sejam infinitos, ou seja $\Gamma_i = \Gamma_f = 0$, e colocando os valores correspondentes em (5.9), ficamos com:

$$\begin{aligned}
(\tilde{p}^{(1)})_{fi} &= \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq f, i} \left[\frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{P}_\sigma | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{P}_\rho | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{rf} - \omega_0 - i\Gamma_r} + \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{P}_\rho | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{P}_\sigma | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{ri} + \omega_0 - i\Gamma_r} \right] \tilde{E}_{\sigma 0}^* e^{it(\omega_0 + \omega_{fi})} \\
&+ \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq f, i} \left[\frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{P}_\sigma | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{P}_\rho | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{rf} + \omega_0 + i\Gamma_r} + \frac{\langle \psi_f^{(0)} | \hat{P}_\rho | \psi_r^{(0)} \rangle \langle \psi_r^{(0)} | \hat{P}_\sigma | \psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{ri} - \omega_0 - i\Gamma_r} \right] \tilde{E}_{\sigma 0} e^{-it(\omega_0 - \omega_{fi})}.
\end{aligned} \tag{5.11}$$

Devemos destacar que a soma em r é dada para estados de energia maiores que as energias dos níveis inicial e final. No caso de grafeno, este somatório pode ser feito sobre a banda de condução. Temos, ainda, que $\omega_{rf} = \omega_r - \omega_f$. O momento de dipolo real, por sua vez, será dado por $(P^{(1)})_{fi} = (\tilde{p}^{(1)})_{fi} + (\tilde{p}^{(1)})_{fi}^*$

Reconhecemos em (5.11) uma expressão de campo elétrico com frequência de $\omega_0 - \omega_{fi}$. Para que este campo elétrico pertença a uma radiação eletromagnética de um espalhamento real, temos que ter $\omega_0 - \omega_{fi} > 0$, caso contrário seria pertencente a um espalhamento virtual. O termo $\omega_0 - \omega_{fi}$ dá origem ao espalhamento Rayleigh, e aos Raman Stokes e anti-Stokes, para $\omega_{fi} = 0$, $\omega_{fi} > 0$ e $\omega_{fi} < 0$, respectivamente, desde que a expressão $\omega_0 - \omega_{fi} > 0$ seja satisfeita. O termo do campo elétrico, com frequência $\omega_0 + \omega_{fi}$, corresponde a uma emissão estimulada, e não será considerado aqui.

O momento de transição de dipolo da (5.11) é proporcional ao campo elétrico e a constante de proporcionalidade pode ser definida como o tensor de transição de polarizabilidade, dado por:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq f,i} \left[\frac{\langle \Psi_f^{(0)} | \hat{P}_\sigma | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{P}_\rho | \Psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{rf} + \omega_0 + i\Gamma_r} + \frac{\langle \Psi_f^{(0)} | \hat{P}_\rho | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{P}_\sigma | \Psi_i^{(0)} \rangle}{\omega_{ri} - \omega_0 - i\Gamma_r} \right]. \quad (5.12)$$

Podemos, ainda, definir o operador tensor de polarizabilidade:

$$\hat{\alpha}_{\rho\sigma} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq f,i} \left[\frac{\hat{P}_\sigma | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{P}_\rho}{\omega_{rf} + \omega_0 + i\Gamma_r} + \frac{\hat{P}_\rho | \Psi_r^{(0)} \rangle \langle \Psi_r^{(0)} | \hat{P}_\sigma}{\omega_{ri} - \omega_0 - i\Gamma_r} \right]. \quad (5.13)$$

O uso de aproximações pode facilitar o tratamento deste operador. Para tanto, a primeira aproximação a se fazer é dividir, quando possível, o Hamiltoniano na soma de três partes: elétrica (e), vibracional (v) e rotacional (R). Para casos simples, esta aproximação é válida, porém quando há acoplamentos, como o elétron-fônon, esta aproximação deixa de ser válida. Quando o Hamiltoniano do sistema é dado pela soma de parcelas de Hamiltonianos, as energias do sistema serão dadas pela soma das energias correspondentes a estes últimos. Os auto-kets também serão dados pelo produto tensorial destas três partes. Ficamos, assim, com:

$$\begin{aligned} H &= H_e + H_v + H_R \\ |\psi_j\rangle &= |e^j\rangle |v^j\rangle |R^j\rangle \\ \omega_j &= \omega_{e^j} + \omega_{v^j} + \omega_{R^j}. \end{aligned} \quad (5.14)$$

A próxima simplificação é escolher um sistema de eixos que girem junto com sistema. Por conseguinte, iremos supor que $\omega_{e^r e^i} \gg \omega_0 \gg \omega_{v^r v^i}, \omega_{R^r R^i}$. Esta última aproximação supõe que a energia da luz incidente seja muito maior que uma transição vibracional ou rotacional, mas que seja muito menor que uma transição eletrônica. Estamos descartando, por conseguinte, o efeito Raman ressonante. Ficamos, finalmente, com:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{e^f v^f R^f, e^i v^i R^i} = \langle R^f | l_{\rho\rho'} l_{\sigma\sigma'} | R^i \rangle \langle v^f | \hat{\alpha}_{\rho'\sigma'}(e^r, v^r) | v^i \rangle. \quad (5.15)$$

Em que:

$$\hat{\alpha}_{\rho\sigma} = \frac{1}{\hbar} \sum_{e^r v^r \neq e^i v^i, e^f v^f} \left[\frac{\hat{P}_\sigma |e^r\rangle |v^r\rangle \langle v^r| \langle e^r| \hat{P}_\rho}{\omega_{e^r e^i} + \omega_{v^r v^i} + \omega_0 + i\Gamma_{e^r v^r}} + \frac{\hat{P}_\rho |e^r\rangle |v^r\rangle \langle v^r| \langle e^r| \hat{P}_\sigma}{\omega_{e^r e^i} + \omega_{v^r v^i} - \omega_0 - i\Gamma_{e^r v^r}} \right]. \quad (5.16)$$

Podemos agora analisar as regras de seleção em vibrações, sob o ponto de vista quântico. Já foi discutido que as vibrações moleculares podem ser divididas em modos normais de vibração. Do ponto de vista quântico, podemos separar o Hamiltoniano do sistema em parcelas, cada uma associada a um modo normal de vibração k , com energia $E_k = (\frac{1}{2} + v_k)\hbar\omega_k$. Fazendo uma expansão semelhante a (4.6) e lembrando que os Q s são operadores de posição na teoria quântica, ficamos com:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{v^f, v^i} = (\hat{\alpha}_{\rho\sigma})_0 \langle v^f | v^i \rangle + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial \hat{\alpha}_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 \langle v^f | Q_k | v^i \rangle. \quad (5.17)$$

A função de onda do sistema é o produto das funções de onda de cada modo normal de vibração:

$$\phi_{v^j} = \prod_{k'} \phi_{v^j}^{k'}(Q_{k'}). \quad (5.18)$$

Substituindo (5.18) em (5.17), ficamos com:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{v^f, v^i} = (\hat{\alpha}_{\rho\sigma})_0 \prod_k \langle \phi_{v^f}^k | \phi_{v^i}^k \rangle + \frac{1}{2} \sum_k \left(\frac{\partial \hat{\alpha}_{\rho\sigma}}{\partial Q_k} \right)_0 \prod_{k'} \langle \phi_{v^f}^{k'} | Q_k | \phi_{v^i}^{k'} \rangle, \quad (5.19)$$

$$\langle \phi_{v^f}^k | \phi_{v^i}^k \rangle = \begin{cases} 0 & v_k^f \neq v_k^i \\ 1 & v_k^f = v_k^i \end{cases}, \quad (5.20)$$

$$\langle \phi_{v^f}^k | Q_k | \phi_{v^i}^k \rangle = \begin{cases} \sqrt{v_k^i + 1} b_{v_k} & v_k^f = v_k^i + 1 \\ \sqrt{v_k^i} b_{v_k} & v_k^f = v_k^i - 1 \\ 0 & v_k^f \neq v_k^i \pm 1 \end{cases}. \quad (5.21)$$

Em que $b_{v_k} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}}$. Para $k' \neq k$ temos que ter, porém, $v_{k'}^f = v_{k'}^i$, caso contrário (5.21) anula-se. Podemos perceber da equação (5.20), que o primeiro termo do lado direito de (5.19) só é não nulo se os estados final e inicial forem iguais, o que caracteriza

o espalhamento Rayleigh. O segundo termo, por sua vez, dá origem ao espalhamento Raman. Para que este termo não seja nulo, segundo as relações (5.21), a variação dos números quânticos, pertencentes aos modos normais de vibração, não pode exceder a unidade.

Objetivando resumir o que foi visto até agora, mostramos na figura 4 um Esquema ilustrativo do espalhamento Rayleigh. O fóton de frequência ω_0 excita um elétron do material, que por sua vez evolui para um estado virtual excitado. O elétron retorna para o estado inicial, emitindo um fóton cuja frequência que a do fóton o incidente. A figura 5 ilustra o processo Stokes, em que um fóton de frequência f_0 excita um elétron do material, que por sua vez evolui para um estado virtual excitado. O elétron retorna para um estado com energia maior que o inicial, emitindo um fóton de frequência menor que o incidente. Por último, temos uma ilustração do espalhamento anti-Stokes na figura 6: um fóton de frequência f_0 excita um elétron do material, que por sua vez evolui para um estado virtual excitado. O elétron retorna para um estado de energia menor que o inicial, emitindo um fóton de frequência maior que o incidente.

Figura 4: Espalhamento Rayleigh

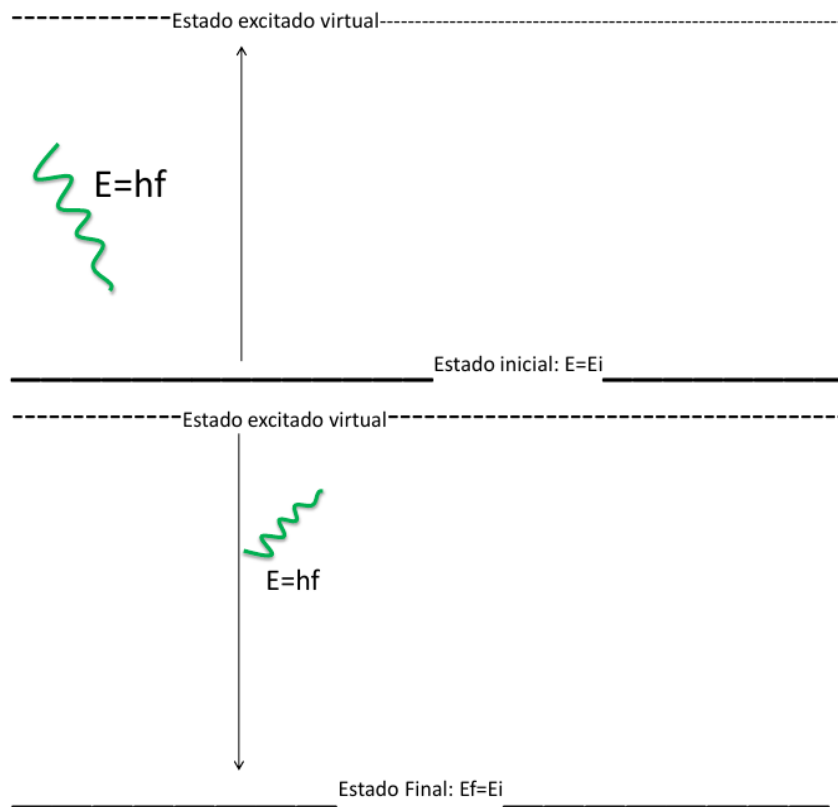
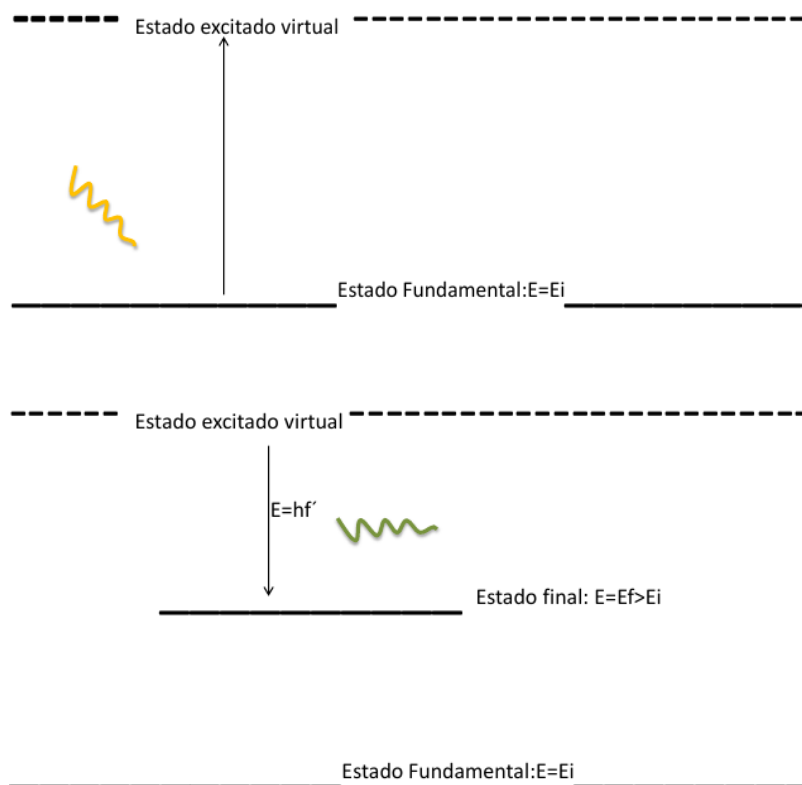


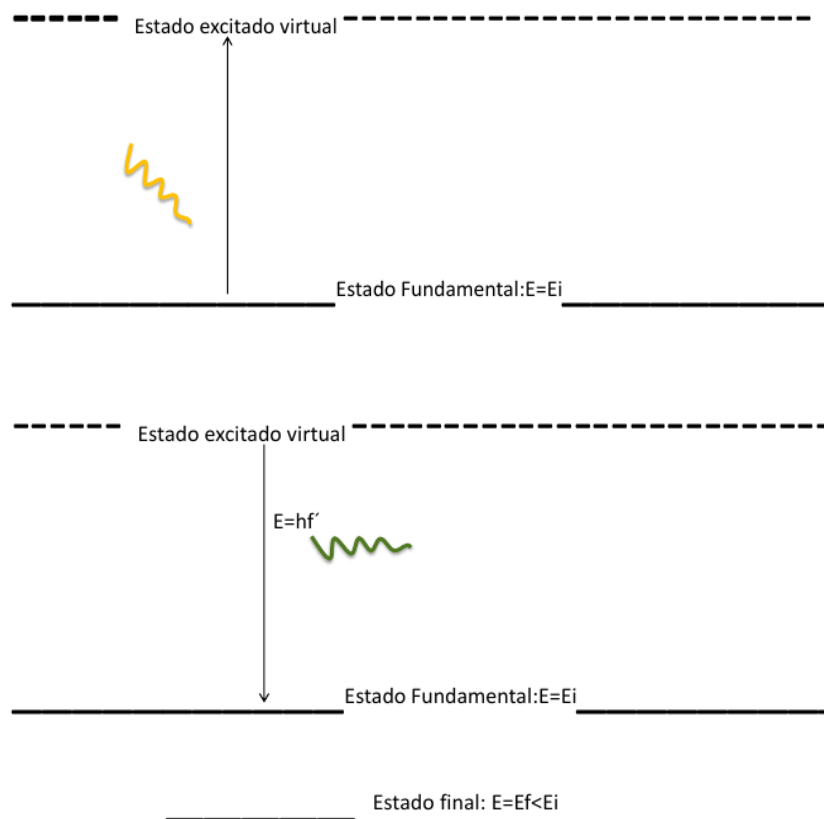
Figura 5: Espalhamento Raman Stokes

5.1 Espectroscopia Raman Ressonante

O espalhamento ressonante é muito importante para a obtenção de espectros de materiais com dimensões nanométricas, como os grafenos e os nanotubos. Como estes materiais possuem dimensões pequenas, o espectro Raman destes poderia ser dificilmente medido, porém conseguimos fazê-lo graças ao fenômeno de ressonância, que aumenta drasticamente a intensidade da luz espalhada.

Este fenômeno, porém, não é tão facilmente descrito quanto o efeito Raman simples, pois depende fortemente das interações elétron-fóton e elétron-fônon. Esta última interação foi desprezada no tratamento anterior. Além disso, a perturbação de primeira ordem já não é mais satisfatoriamente aplicada a esta situação, precisaríamos no mínimo dos termos de terceira ordem da perturbação. Segundo, que os diagramas ilustrativos comuns já não conseguem explicar, com muita clareza, os efeitos do espalhamento ressonante.

A origem do espalhamento Raman, até então, foi apresentada como sendo devida à diferença dos estados inicial e final do sistema, devido à interação deste com o fóton. Não

Figura 6: Espalhamento Raman anti-Stokes

ficou claro, porém, o que exatamente são estes estados, e porquê o sistema não retornou ao seu estado inicial.

O que acontece, no Raman ressonante do grafeno, é que o fóton incidente retira o elétron da banda de valência e o promove à banda de condução, deixando um buraco naquela banda. Em seguida, o elétron é espalhado, podendo criar ou absorver um fônon. Posteriormente, o elétron se recombina com o buraco, na banda de valência, emitindo um novo fóton. A depender da criação ou absorção de um fônon, teremos os processos Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

Poderemos ter, também, espalhamentos Raman ressonantes de segunda ordem, nos quais ocorrem dois tipos de espalhamento. Como exemplo deste tipo de espalhamento, podemos ter um elétron, que foi promovido para a banda de condução, sendo espalhado por um fônon, ocupando outro estado real, e logo depois espalhado elasticamente por uma impureza ou defeito. O elétron, então, emite luz, retornando à banda de valência. Este processo precisa ser descrito pela teoria da perturbação de quarta ordem.

Existem dois tipos de ressonância. Em um destes, a absorção é ressonante, ou seja o

fóton promove um elétron, na banda de valência, para um estado real. No outro tipo, o espalhamento é ressonante, ou seja, o elétron ocupa um estado real da banda de condução, e se recombina com o buraco, na banda de valência, emitindo um fóton.

A energia do fóton é muito maior que a do fônon, e portanto não pode ter grande variação no seu momento. Pela conservação desta grandeza, os fônons criados e absorvidos terão momento k próximo de zero. Esta condição restringe os fônons ativos à região próxima ao ponto Γ , ver figura 14. Esta restrição pode ser superada de duas maneiras. A condição de espalhamento é que o momento do fônon espalhado seja próximo de zero, porém se forem espalhados dois fônons com momentos opostos, diferentes de zero, esta condição será satisfeita. Outra forma de superar esta condição, é a existência de defeitos na estrutura cristalina. Uma vez que momento está relacionado a translação, o defeito pode induzir uma quebra de simetria, modificando as regras de seleção para o momento.

Do que foi dito acima, seja com o espalhamento de dois fônons ou com a presença de defeitos, qualquer fônon poderia ativar um processo Raman. Os fônons que satisfazem a ressonância, porém, têm mais probabilidade de participar do processo Raman, sendo, portanto, priorizados.

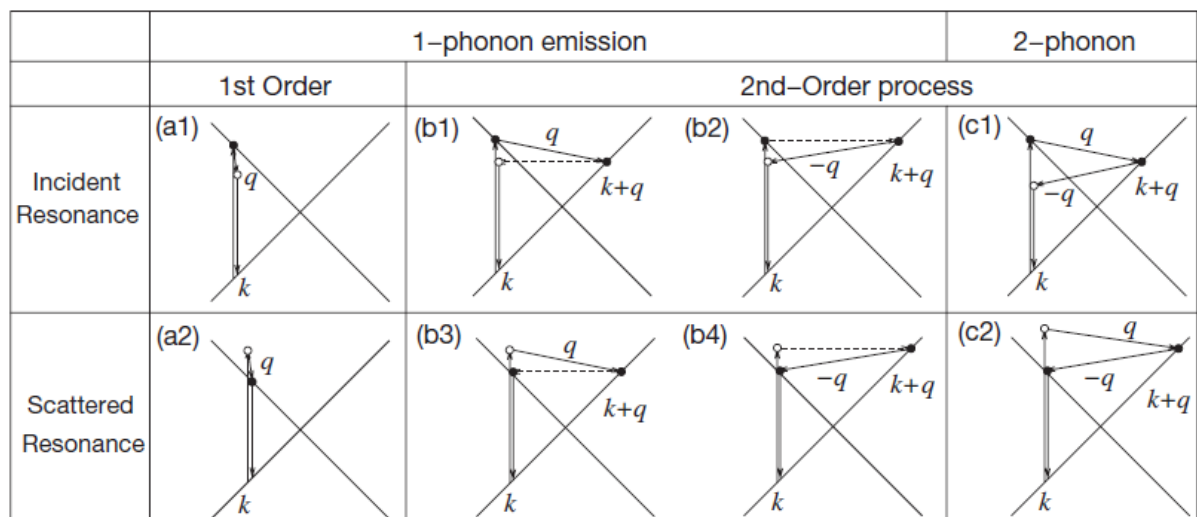
A figura 7 apresenta as diversas possibilidades de espalhamento Raman ressonante para o grafeno. As figuras 7-(a1) e 7-(a2) mostram a absorção e o espalhamento ressonantes simples, respectivamente. As outras figuras mostram processos duplamente ressonantes. Nas Figuras 7-(b1) e 7-(b2) temos a absorção duplamente ressonante com a emissão de um fônon. O mesmo ocorre para 7-(b3) e 7-(b4), porém temos espalhamento em vez de absorção. As 7-(c1) e 7-(c2) expressam a ressonância dupla com emissão de dois fônons. Em 7-(c1) ocorre absorção ressonante e em 7-(c2), o espalhamento.

A intensidade da luz espalhada para o espalhamento Raman de primeira ordem é dada por:

$$I(\omega_q, E_{laser}) = \sum_f \left| \sum_{m,m'} \frac{M^{op}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, i, m') M^{ep}(\mathbf{q}, m', m) M^{op}(\mathbf{k}, m, i)}{(E_{laser} - \Delta E_{mi} + i\gamma_r)(E_{laser} - \hbar\omega_q - \Delta E_{m'i} + i\gamma_r)} \right|^2 \quad (5.22)$$

em que i e f representam os estados inicial e final, e m e m' correspondem aos estados excitados intermediários. Na equação acima, $M^{op}(\mathbf{k}, m, i)$ é o termo de interação elétron-fóton que promove um elétron, na posição \mathbf{k} , do espaço recíproco, do estado i para o m . $M^{ep}(\mathbf{q}, m', m)$ é o termo de interação elétron-fônon, responsável pelo espalhamento do elétron, com geração de um fônon de energia $\hbar\omega_q$ e vetor de onda \mathbf{q} , trazendo-o para o

Figura 7: Espalhamento Raman Ressonante [5]



estado m' . Finalmente, $M^{op}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, im')$ é o termo de interação elétron-fóton, que faz com que o elétron retorne ao estado inicial, emitindo um fóton de energia $E_{laser} - \hbar\omega_q$. Para atingirmos a condição de ressonância a energia do laser tem que satisfazer $E_{laser} = E_{mi}$, reduzindo o primeiro termo do denominador da equação (5.22).

Para processos de segunda ordem, A intensidade da luz espalhada é dada por:

$$I(\omega, E_{laser}) \propto \sum_i \left| \sum_{m', m'', \omega_1, \omega_2} J_{m', m''}(\omega_1, \omega_2) \right|^2 \quad (5.23)$$

em que:

$$\begin{aligned} J_{m', m''}(\omega_1, \omega_2) &= \frac{M^{op}(\mathbf{k}, im'') M^{ep}(-\mathbf{q}, m'' m') M^{ep}(\mathbf{q}, m' m) M^{op}(\mathbf{k}, mi)}{(E_{laser} - \Delta E_{mi} - i\gamma_r)(E_{laser} - \hbar\omega_1 - \Delta E_{m'i} - i\gamma_r)} \\ &\quad \times \frac{1}{(E_{laser} - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 - \Delta E_{m''i} - i\gamma_r)}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Para atingirmos a condição de dupla ressonância, a energia do laser tem que satisfazer as relações $E_{Laser} = \Delta E_{mi} = \Delta E_{m'i} + \hbar\omega_1$. Como já foi citado, podemos ter dois tipos de processo de segunda ordem, um com emissão de um fônon e outro com emissão de dois fônons. Ambos os processos estão ilustrados na figura 7. O processo com emissão de um fônon é importante na identificação de defeitos, uma vez que a presença deles é fundamental para que o espalhamento elástico nas figuras 7-(b1-b4) seja possível. O processo com liberação de dois fônons dá origem a um dos mais importantes picos do grafeno, a banda G'.

Grafeno

Nesta parte, descreveremos o Grafeno sob um ponto de vista geral. Serão abordados tópicos importantes como as propriedades eletrônicas e vibracionais deste material, dentre outros.

Capítulo 6

Estrutura Cristalina do Grafeno

O grafeno possui uma estrutura ordenada de átomos de carbono ao longo do espaço, possuindo, assim, simetria translacional. Por ser um cristal, podemos definir sua rede cristalina, que, junto com a base, formam a estrutura cristalina do grafeno. Neste capítulo também será discutido as vibrações na rede do grafeno. Este tópico, por sua vez, possui grande importância para os capítulos que virão a seguir, pois o espectro Raman do grafeno deve-se, em grande parte, às vibrações moleculares deste cristal.

6.1 Carbono

O carbono é um dos elementos mais importantes, tanto para a vida terrestre, como para a dinâmica estelar. Todos os compostos orgânicos têm carbono em sua composição, tais como os Ácidos desoxirribonucleicos (DNA) e ribonucleicos (RNA), estes possuindo papel fundamental no processo de hereditariedade das espécies, os açúcares, que servem de matriz energética para os seres vivos, entre outros. Se não existisse o carbono, no entanto, a possibilidade da existência de vida, da forma que conhecemos, poderia ser remota.

Nos processos estelares, a principal fonte de energia é a fusão de prótons resultando em partículas α . As reações não terminam nesta etapa por conta de uma coincidência, a energia de um núcleo de ^{12}C é próxima à energia de três partículas α e portanto a reação $3\alpha \rightarrow ^{12}\text{C}$ é bem provável [16].

O átomo de carbono é o sexto elemento da tabela periódica, possuindo dois isótopos estáveis, ^{12}C (98,9 %), e ^{13}C (1,1 %). O primeiro isótopo possui momento nuclear magnético $I = 0$ e o segundo, por sua vez, possui $I = \frac{1}{2}$ e momento nuclear magnético $\mu = 0,7024\mu_N$ onde μ_N é o magneton nuclear.

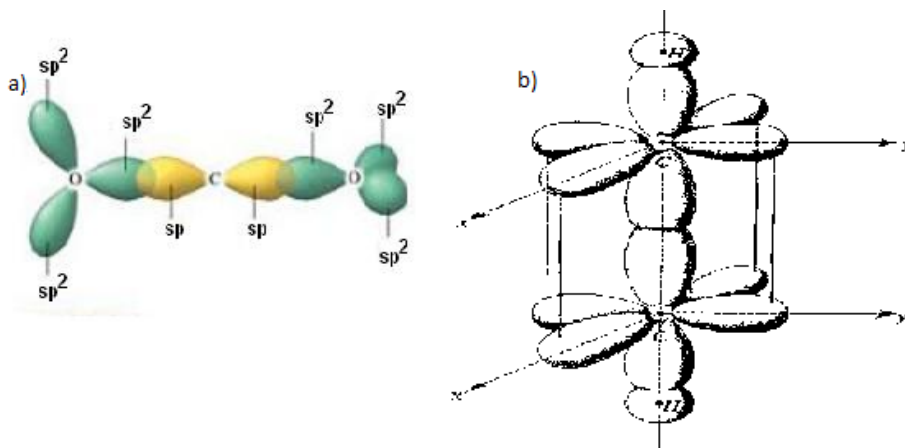
A distribuição eletrônica do Carbono é dada por: $1s^2 2s^2 2p^2$, no estado fundamental. Os dois primeiros elétrons da primeira camada são fortemente ligados ao núcleo, portanto são quimicamente inertes. Os quatro elétrons da última camada são, portanto, os quimicamente ativos.

Para promover um elétron do orbital $2s$ para $2p$ obtendo uma configuração $2s^1 2p^3$ é necessário uma quantidade de energia de $4,2eV$ [16]. Era de se esperar, portanto, que o grafeno formasse apenas ligações bivalentes, o que no entanto não se verifica.

Numa ligação molecular, no entanto, configurações diferentes das esperadas para átomos isolados podem resultar em uma diminuição na energia do sistema. Para ligações de carbono, por conseguinte, existem configurações nas quais o ganho de energia é suficiente para excitar elétrons neste elemento, ocorrendo, assim, a hibridização dos orbitais atômicos.

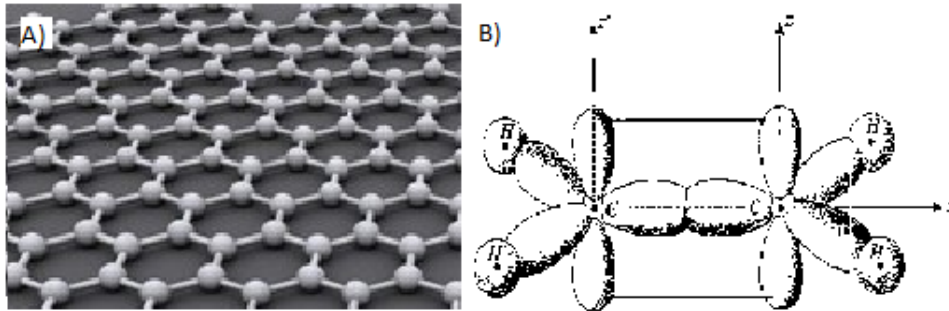
Existem três tipos de hibridização para o carbono: sp , sp^2 e sp^3 . A primeira hibridização ocorre nas moléculas de CO_2 e C_2H_2 . Nesta configuração o carbono se liga a dois outros átomos, formando uma ligação linear, como pode ser visto na figura 8.

Figura 8: Hibridização sp [15]

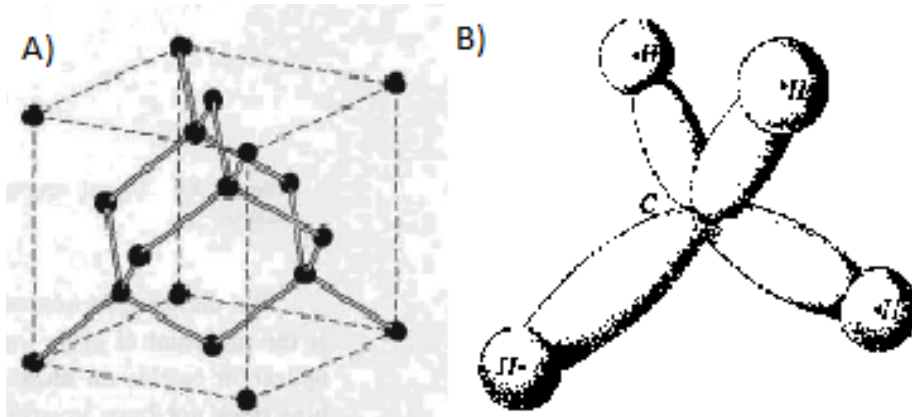


O segundo tipo de hibridização, sp^2 , que ocorre no grafeno, é o que lhe assegura a forma planar. Nesta hibridização o átomo de carbono se liga a três outros átomos formando, com estes, um triângulo equilátero. Três elétrons, nesta configuração, ocupam três orbitais sp^2 , os quais formam ângulos planares de 60° , e um quarto ocupa o orbital p_z , como ilustra a figura 9.

Por último temos a hibridização sp^3 que ocorre no diamante. Nesta configuração, o carbono se liga a quatro átomos diferentes, formando uma estrutura tridimensional. Nesta hibridização, quatro orbitais sp^3 são formados, de tal maneira que se forme um tetraedro

Figura 9: Hibridização sp^2 [15]

regular com o carbono no centro. Na figura 10 temos um exemplo de hibridização sp^3 no diamante 10(a), e no metano 10(b).

Figura 10: Hibridização sp^3 [15]

6.2 Redes Direta e Recíproca do Grafeno

A estrutura cristalina do grafeno é formada por uma rede hexagonal com vetores primitivos dados por:

$$\vec{a}_1 = \frac{3a_0}{2}\hat{x} + \frac{\sqrt{3}a_0}{2}\hat{y}, \quad (6.1)$$

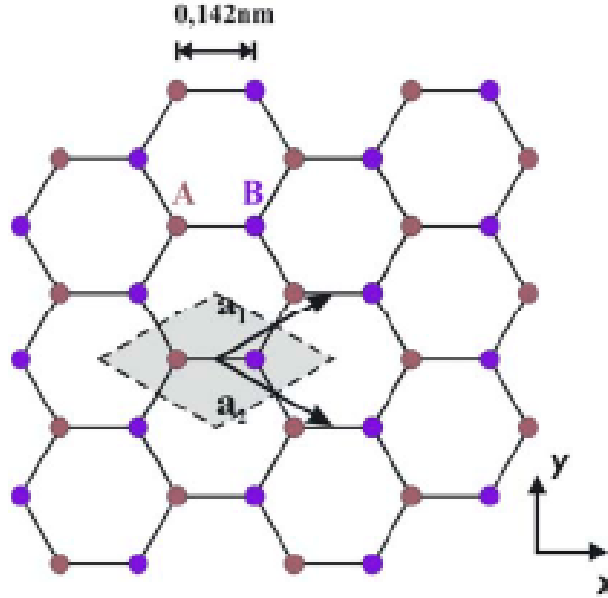
$$\vec{a}_2 = \frac{3a_0}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}a_0}{2}\hat{y} \quad (6.2)$$

onde $a_0 = 0,142nm$ é o comprimento da ligação entre os átomos de carbono. A base é formada por dois átomos de carbono com as coordenadas $(0,0); (a_0,0)$. A rede é do tipo hexagonal.

A figura 11 ilustra a estrutura cristalina do grafeno. \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 são os vetores primitivos

da rede, os quais delimitam a célula unitária, dada pelo losango destacado em azul. A base ou motivo cristalino é composta pelos átomos A e B.

Figura 11: Estrutura cristalina do grafeno [17]



Os vetores da rede recíproca podem ser obtidos por meio dos vetores da rede real de acordo com as equações $\vec{A}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \hat{z}}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \hat{z}}$ e $\vec{A}_2 = 2\pi \frac{\hat{z} \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \hat{z}}$. Obtemos, assim, os vetores da rede recíproca:

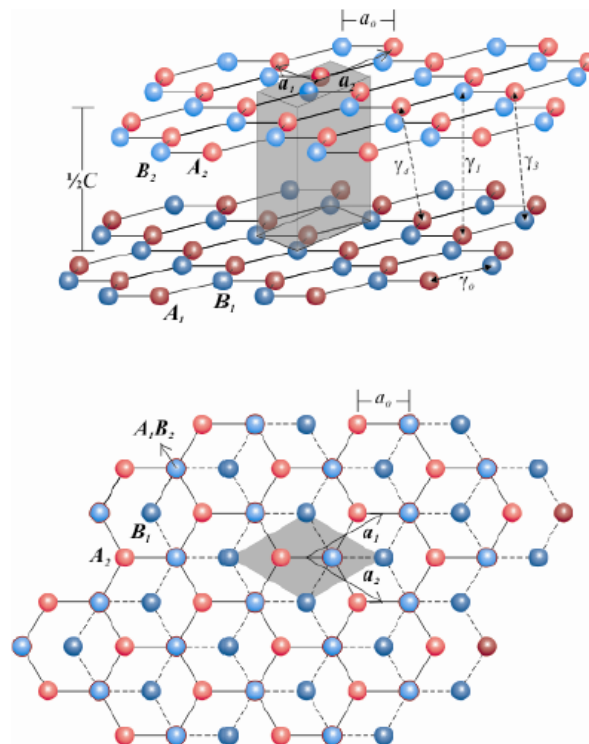
$$\vec{A}_1 = \frac{\pi}{a} \hat{x} + \frac{\pi}{b} \hat{y}, \quad (6.3)$$

$$\vec{A}_2 = \frac{\pi}{a} \hat{x} - \frac{\pi}{b} \hat{y} \quad (6.4)$$

onde $a = \frac{3a_0}{2}$ e $b = \frac{\sqrt{3}a_0}{2}$. A rede recíproca também é hexagonal. A primeira zona de Brillouin é formada pelo hexágono cujos vértices são $(0, \pm \frac{2\pi}{3b})$ e $(\pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{3b})$.

Como já foi dito anteriormente, existem alguns empilhamentos de grafeno, um dos mais estáveis, porém, é o empilhamento de Bernal ou AB. Neste, os átomos do tipo A ficam exatamente abaixo dos átomos do tipo B da camada superior. Por meio deste empilhamento as folhas de grafeno ficam na forma (ABAB...) como ilustrado na figura 12.

Figura 12: Esquema da bicamada de grafeno enfatizando o empilhamento AB. A camada superior apresenta tonalidades de cor mais claras que a inferior para melhor visualização [17]



Capítulo 7

Relação de Dispersão de Fônons do Grafeno

Na secção 3.1 utilizamos o formalismo Hamiltoniano para estudar as vibrações de uma molécula poliatômica. Para obter a relação de dispersão do grafeno, é mais apropriado usar o formalismo das constantes de força [18]. Este baseia-se na aproximação harmônica, por meio da lei de Hook, com a dinâmica regida pelas leis de Newton. Ao longo do desenvolvimento, não iremos subtrair os 6 graus de liberdade do sistema como fizemos na secção 3.1.

Neste modelo, as equações de movimento para os deslocamentos, em relação aos pontos de equilíbrio, do i ésimo átomo, \mathbf{u}_i , são dadas por:

$$M_i \ddot{\mathbf{u}}_i = \sum_j K^{(ij)} (\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_i) \quad (7.1)$$

em que i é o índice que representa os átomos da célula unitária e j representa o conjunto da j ésima ordem de vizinhos próximos.

Apliquemos a transformada discreta de Fourier nos \mathbf{u}_i :

$$\mathbf{u}_k^{(i)} = \frac{1}{\sqrt{N_\Omega}} \sum_{R_i} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i - \omega t)} \mathbf{u}_i \quad (7.2)$$

em que N_Ω é o número de pontos da primeira zona de Brillouin e \mathbf{R}_i é a posição do i ésimo átomo. \mathbf{k}' assume os valores de vetores de onda desta zona de Brillouin. Podemos retomar as funções originais, por meio da transformada inversa:

$$\mathbf{u}_i = \frac{1}{\sqrt{N\Omega}} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_i - \omega t)} \mathbf{u}_{\mathbf{k}'}^{(i)}. \quad (7.3)$$

Substituindo (7.3) na (7.1) e fazendo a suposição de que todos os átomos da base vibram com mesma frequência, obtemos:

$$\left(\sum_j K^{(ij)} - M_i \omega^2 \right) \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_i} \mathbf{u}_{\mathbf{k}'}^{(i)} = \sum_j K^{(ij)} \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_j} \mathbf{u}_{\mathbf{k}'}^{(j)}. \quad (7.4)$$

Multiplicando ambos os lados da equação (7.4) por $e^{i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_i}$, e fazendo o somatório em \mathbf{R}_i , ficamos com:

$$\left(\sum_j K^{(ij)} - M_i \omega^2(\mathbf{k}) I \right) \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{(i)} - \sum_j K^{(ij)} e^{-i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{ij}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{(j)} = 0. \quad (7.5)$$

Nesta última passagem, foi usada a relação $\sum_{\mathbf{R}_i} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_i} = N_{\Omega} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$

Para dois índices j e j' tais que $\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}$ seja um vetor fundamental da rede cristalina, podemos provar que $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}^j = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^{j'}$. Por conta disto, a soma em j na (7.5) é equivalente à soma dos $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}^i$ para os átomos da base. As equações (7.5) formam, assim, um sistema linear homogêneo com $3N$ variáveis $\mathbf{u}_{\mathbf{k}} = (\mathbf{u}_{\mathbf{k}}^1, \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^2, \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^3, \dots, \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^N)$. A solução deste sistema será diferente da nula, se o determinante da matriz $D(k)$, formada pelos coeficientes das variáveis, for nulo.

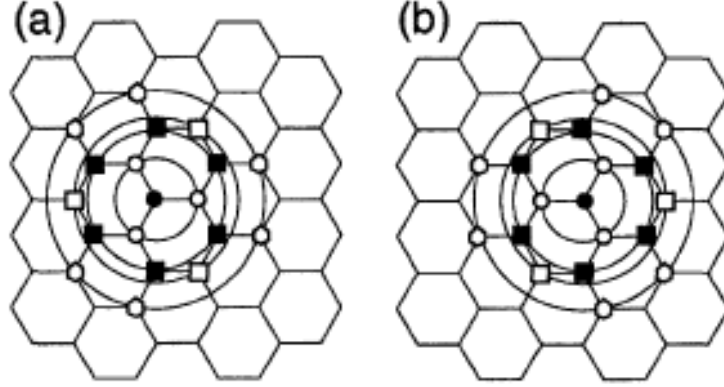
A matriz D_k é muitas vezes grande, portanto para facilitar o problema a dividiremos em matrizes bloco de 3×3 :

$$D^{(ij)}(\mathbf{k}) = \left(\sum_{j''} K^{(ij'')} - M_i \omega^2(\mathbf{k}) I \right) \delta_{ij} - \sum_{j'} K^{(ij')} e^{-i\mathbf{k} \cdot \Delta \mathbf{R}_{ij'}} \quad (7.6)$$

onde a soma em j'' é realizada para todos os vizinhos do i ésimo átomo. Já a soma j' é realizada para os átomos equivalentes ao j ésimo átomo.

A estrutura cristalina do grafeno constitui-se de uma base contendo dois átomos de carbono, portanto teremos 6 coordenadas (3×2) $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$, e nossa matriz D será de ordem 6, podendo ser dividida em 4 matrizes de ordem 3, $D^{AA}, D^{AB}, D^{BA}, D^{BB}$.

A figura 13 mostra um esquema ilustrativo mostrando os quatro primeiros conjuntos de vizinhos para os átomos A, (a), e B, (b). O primeiro conjunto de vizinhos para o átomo A é composto pelos B, enquanto os segundo, terceiro e quarto conjuntos são compostos

Figura 13: Primeiros Vizinhos dos Átomos A e B [5]

por átomos dos tipos A, B, B, respectivamente. Para o átomo B acontece o inverso. Círculos foram desenhados para conectar os átomos pertencentes ao mesmo conjunto de vizinhos. O primeiro conjunto de vizinhos do átomo A é constituído por 3 átomos do tipo B. A contribuição destes está contida na matriz D^{AB} , bem como a contribuição dos terceiro e quarto conjuntos de vizinhos. O segundo conjunto de vizinhos é composto por 6 átomos do tipo A, e suas contribuições estão contidas em D^{AA} . Um raciocínio similar é feito para o átomo B, porém as contribuições de átomos do tipo A estarão contidas na matriz D^{BA} , enquanto as dos átomos B estarão contidas na matriz D^{BB} .

O problema restante é determinar as matrizes $K^{i,j}$. Para os átomos A e B_1 , onde o índice 1 em B indica que ele faz parte da base pertencente a A, K^{A,B_1} é dada por:

$$K^{(A,B_1)} = \begin{pmatrix} \phi_r^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{ti}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{to}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (7.7)$$

em que $\phi_r^{(1)}$, $\phi_{ti}^{(1)}$ e $\phi_{to}^{(1)}$ representam as forças nas direções radial, tangencial dentro do plano, e tangencial fora do plano, respectivamente. Os valores diferentes em (7.7) demonstram que o grafeno é um material anisotrópico. O fator $e^{i\mathbf{k} \cdot \delta \mathbf{R}_{AB_1}}$ se torna, lembrando-se que $B_1 = (\frac{1}{\sqrt{3}}, 0, 0)$, $e^{-ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}}$.

Para obtermos a matriz de B_2 e B_3 , aplicamos a regra:

$$K^{(A,B_m)} = \begin{pmatrix} \cos \theta_m & -\text{sen } \theta_m & 0 \\ \text{sen } \theta_m & \cos \theta_m & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_r^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & \phi_{ti}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{to}^{(1)} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta_m & \text{sen } \theta_m & 0 \\ -\text{sen } \theta_m & \cos \theta_m & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (7.8)$$

em que

$$U_m = \begin{pmatrix} \cos \theta_m & \text{sen } \theta_m & 0 \\ -\text{sen } \theta_m & \cos \theta_m & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

é a matriz de rotação de um ângulo θ_m em relação ao eixo z .

Para o átomo B_2 , posicionado em $(-\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2}, 0)$, $\theta_2 = \frac{2\pi}{3}$, ficamos com:

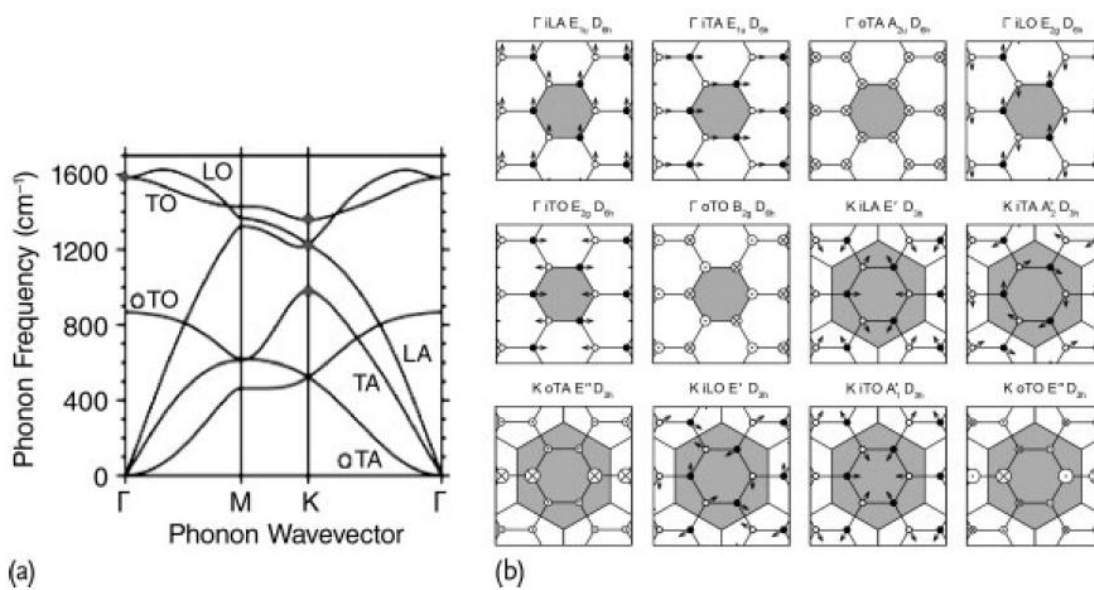
$$K^{(A,B_2)} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} \phi_r^{(1)} + 3\phi_{ti}^{(1)} & \sqrt{3}(-\phi_r^{(1)} + \phi_{ti}^{(1)}) & 0 \\ \sqrt{3}(-\phi_r^{(1)} + \phi_{ti}^{(1)}) & 3\phi_r^{(1)} + \phi_{ti}^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \phi_{to}^{(1)} \end{pmatrix} \quad (7.9)$$

sendo o fator $e^{i\mathbf{k}\cdot\Delta\mathbf{R}_{AB_1}} = e^{-ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}}$. Para obtermos melhor correlação com o experimento, o cálculo da relação de dispersão têm que ser efetuado com 4 conjuntos de primeiros vizinhos. O valor para as constantes $\phi_r^{(n)}$, $\phi_{ti}^{(n)}$, $\phi_{to}^{(n)}$ podem ser determinados por meio do espalhamento inelástico de nêutrons ou por espectroscopia de perda de energia.

Na figura 14-(a) temos um esquema ilustrativo da relação de dispersão do grafeno na direção ΓK , em que T representa ondas transversais e L, longitudinais. Os termos O e A, que aparecem no final, significam ótico e acústico, respectivamente. A letra o, que aparece no início, significa que a polarização das ondas está fora do plano do grafeno. Quando a letra o está omissa, significa que a polarização está contida no plano. 14-(b) representa os modos normais de vibração para cada ramo da relação de dispersão.

Nesta figura, três dos ramos que zeram nos pontos Γ são acústicos, sendo que um deles, oTA, tem dependência quadrática com q nas proximidades de Γ , portanto não existe velocidade de grupo em $q = 0$. Os outros ramos acústicos apresentam comportamento linear próximo de Γ como era de se esperar. Os ramos restantes são óticos, os quais serão importantes para a atividade Raman do grafeno. Verifica-se que os Ramos TO e LO são lineares próximos ao ponto K.

Figura 14: Relação de Dispersão do Grafeno [5]



Capítulo 8

Estrutura Eletrônica do Grafeno

Para calcular a estrutura de bandas eletrônicas do grafeno, utilizaremos o método de Tight-Binding, bem como a aproximação de primeiros vizinhos. O método de Tight-Binding consiste-se em resolver a seguinte equação secular [18]:

$$\det[H - ES] = 0 \quad (8.1)$$

em que H é a matriz cujos componentes são:

$$H_{ij}(\mathbf{k}) = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle \quad (8.2)$$

onde os índices i e j variam de 1 a n , em que n é o número de funções de onda atômica por célula unitária. A função de onda ϕ_i é dada por:

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_\alpha} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_\alpha} \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha) \quad (8.3)$$

sendo φ a função de onda atômica. Para o grafeno, os valores de i correspondem aos dois átomos da base. S , por sua vez, é a matriz cujos componentes são:

$$S_{ij}(\mathbf{k}) = \langle \phi_i | \phi_j \rangle. \quad (8.4)$$

Substituindo (8.3) em (8.2), para ($i = j = A$) ficamos com:

$$\begin{aligned}
H_{AA}(r) &= \frac{1}{N} \sum_{R,R'} e^{ik(R-R')} \langle \varphi_A(r-R') | H | \varphi_A(r-R) \rangle \\
&= \frac{1}{N} \sum_{R=R'} \epsilon_{2p} + \frac{1}{N} \sum_{R=R' \pm a} e^{\pm ika} \langle \varphi_A(r-R') | H | \varphi_A(r-R) \rangle + \dots \approx \epsilon_{2p}
\end{aligned} \tag{8.5}$$

em que $a = 2.46$ angstroms é o parâmetro de rede. Foram descartados termos maiores que $R = R' \pm a$. O elemento H_{BB} , por simetria, apresenta o mesmo valor que H_{AA} . Para obter o termo H_{AB} , consideramos apenas as interações do primeiro conjunto próximo de vizinhos do átomo A, os quais são átomos B posicionados em:

$$\mathbf{B}_1 = \frac{a}{\sqrt{3}} \hat{i}, \tag{8.6}$$

$$\mathbf{B}_2 = -\frac{a}{2\sqrt{3}} \hat{i} + \frac{a}{2} \hat{j}, \tag{8.7}$$

$$\mathbf{B}_3 = -\frac{a}{2\sqrt{3}} \hat{i} - \frac{a}{2} \hat{j}. \tag{8.8}$$

Com a simplificação acima, temos que $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{B}_1$ ou $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{B}_2$ ou $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{B}_3$ o Hamiltoniano H_{AB} fica:

$$\begin{aligned}
H_{AB}(r) &= \frac{1}{N} \sum_R e^{ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | H | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{B}_1) \rangle \\
&+ e^{-ik_x \frac{a}{2\sqrt{3}} + ik_y \frac{a}{2}} \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | H | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{B}_2) \rangle \\
&+ e^{-ik_x \frac{a}{2\sqrt{3}} - ik_y \frac{a}{2}} \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | H | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{B}_3) \rangle.
\end{aligned} \tag{8.9}$$

Por simetria, porém, as funções de onda $|\varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{B}_1)\rangle$, $|\varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{B}_2)\rangle$, $|\varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{B}_3)\rangle$ são iguais, bem como para qualquer \mathbf{R}' , se for vetor da rede cristalina. Fazendo $t = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | H | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{B}_1) \rangle = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | H | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{B}_2) \rangle = \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | H | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{B}_3) \rangle$. Ficamos com:

$$\begin{aligned}
H_{AB}(r) &= t \left(e^{ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2 \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{-ik_x \frac{a}{2\sqrt{3}}} \right) \left(\frac{1}{N} \sum_R \right) \\
&= t \left(e^{ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2 \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{-ik_x \frac{a}{2\sqrt{3}}} \right) \\
&= t f(k),
\end{aligned} \tag{8.10}$$

$$f(k) = e^{ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2 \cos\left(\frac{a}{2}k_y\right) e^{-ik_x \frac{a}{2\sqrt{3}}}. \tag{8.11}$$

O denominador N desapareceu por conta de que o somatório em R abrange todos os N sítios do cristal. O parâmetro t também é denominado parâmetro de *hopping*. Como H é hermitiano, $H_{BA} = H_{AB}^*$. A matriz S é calculada da mesma forma que a H porém a diferença é que não aparece a hamiltoniana nos produtos internos. Em (8.5), por exemplo, o valor de S_{AA} seria 1, por conta das propriedades de normalização das auto-funções. Para calcularmos S_{AB} basta trocarmos o parâmetro t por s , em que:

$$\begin{aligned}
s &= \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{B}_1) \rangle \\
&= \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{B}_2) \rangle \\
&= \langle \varphi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}) | \varphi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{B}_3) \rangle.
\end{aligned} \tag{8.12}$$

Conseguimos, assim, formar as matrizes:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & t f(k) \\ t f^*(k) & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}, \tag{8.13}$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & s f(k) \\ s f^*(k) & 1 \end{pmatrix}. \tag{8.14}$$

Resolvendo a equação secular, ficamos, finalmente, com:

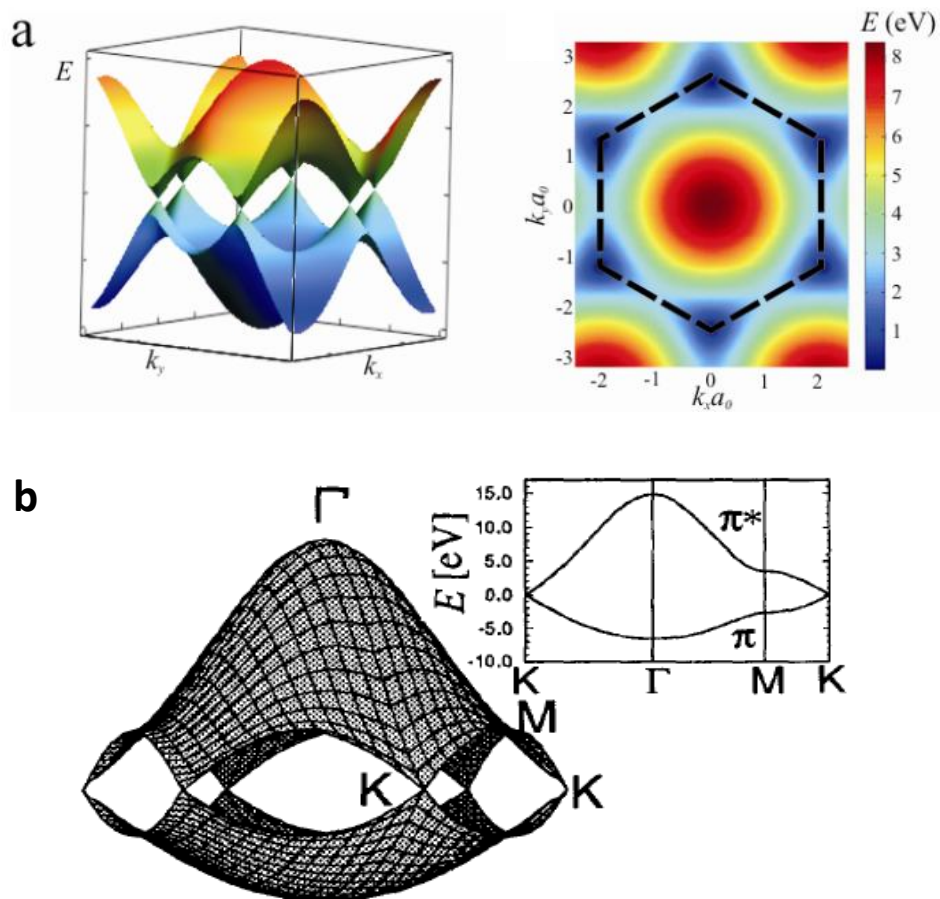
$$E(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} + t\omega(\mathbf{k})}{1 + s\omega(\mathbf{k})} \tag{8.15}$$

em que:

$$\omega(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \pm \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (8.16)$$

A figura 15 mostra os gráficos de $\omega(\mathbf{k})$ e $E(\mathbf{k})$ ao longo da primeira zona de Brillouin. Podemos ver, por meio das figuras, que as bandas se tocam nos pontos K , demonstrando que o grafeno é um semi-condutor de "gap" zero. O mais interessante, porém, é que estas junções possuem a forma de cone, demonstrando que a energia é linear com \mathbf{k} , próxima destes pontos. Isto indica que os elétrons do grafeno se comportam como férmions de Dirac, quando próximos destes pontos.

Figura 15: Estrutura de Bandas do Grafeno [17] [18]



8.1 Estrutura Eletrônica da Bicamada de Grafeno

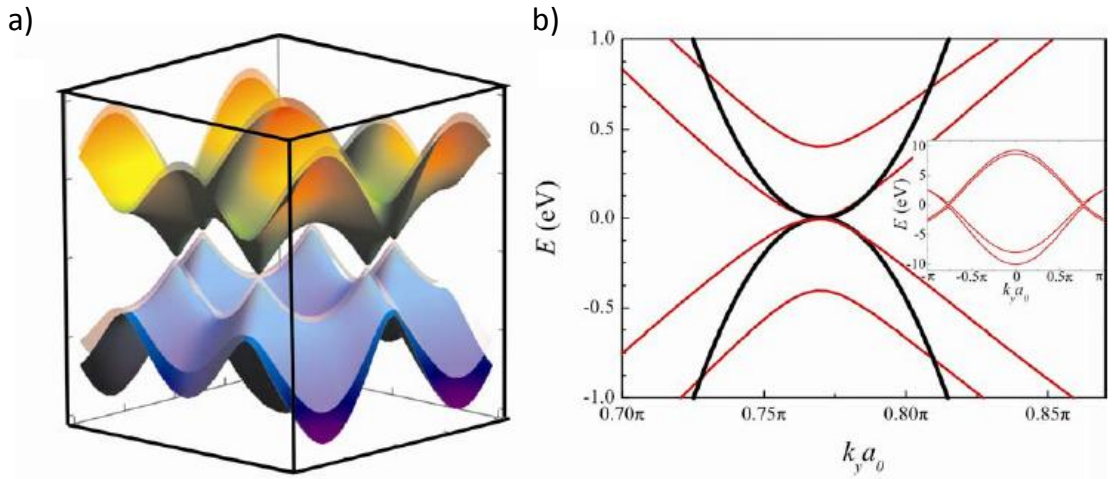
O Hamiltoniano de Tight-Binding para a bicamada de grafeno é dada por:

$$H = \begin{bmatrix} 0 & \gamma_0 f & \gamma_1 & \gamma_4 f^* \\ \gamma_0 f^* & 0 & \gamma_4 f^* & \gamma_3 f \\ \gamma_1 & \gamma_4 f & 0 & \gamma_0 f^* \\ \gamma_4 f & \gamma_3 f^* & \gamma_0 f & 0 \end{bmatrix} \quad (8.17)$$

em que $f = e^{tk_x a_0} + 2e^{tk_x a_0/2} \cos(tk_y a_0 \sqrt{3}/2)$. $\gamma_0 = 3eV$, $\gamma_1 = 0,4eV$, $\gamma_3 = 0,3eV$, $\gamma_4 = 0,12eV$. Estes termos, $\gamma_0, \gamma_1, \gamma_3$ e γ_4 , estão associados ao hopping de interação entre os átomos A1B1, A1B2, B1A2 e B1B2, respectivamente, como mostra a figura 12.

Os autovalores de (8.17) foram calculados numericamente. A figura 16 mostra um esquema da estrutura de bandas da bicamada de grafeno. Nesta figura pode-se verificar a presença de duas bandas de condução e duas de valência.

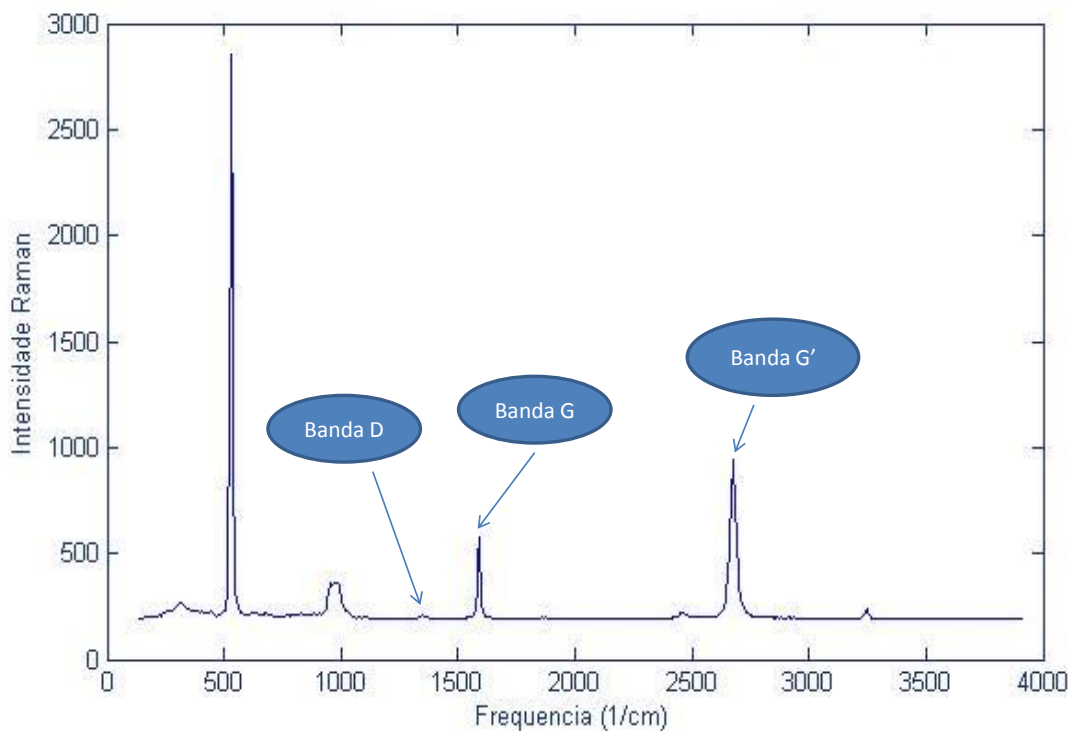
Figura 16: Estrutura de Bandas da Bicamada Grafeno [17]



Espectroscopia Raman em Grafeno

Este tópico contém as informações mais importantes desta monografia, bem como a sua própria essência. Nele, discutiremos as explicações teóricas dos principais picos observados por espectroscopia Raman em grafeno, os quais são as bandas G, G' e D. A banda G está presente em materiais carbonosos de hibridização sp^2 . Esta banda é muito importante na identificação da dopagem dos materiais grafíticos. A Banda G' é resultado de uma dupla ressonância com dois fônons espalhados e tem relação intrínseca com o número de camadas de grafeno em um empilhamento. A banda D, por sua vez, é resultado de dupla ressonância com emissão de um fônon, possível apenas com a presença de defeitos e quebras de simetria, sendo importante, portanto, para a sua identificação. Será enfatizado, nesta parte, a influência do número de camadas de grafeno, em um empilhamento, no espectro Raman, utilizando o conceito de momentos estatísticos. Este último trabalho foi motivado e idealizado pelo professor Eduardo Bedê Barros e desenvolveu-se durante minha iniciação científica.

Figura 17: Espectro Raman de uma Folha de Grafeno



Capítulo 9

Banda G

A banda G é uma linha intensa do espectro Raman de materiais carbonosos de hibridização sp^2 , e pode ser medida por volta de 1580 cm^{-1} . Esta banda está relacionada ao modo vibracional de estiramento da ligação $C - C$ no plano. Os modos iTO e LO (ver figura 14), portanto, dão origem à banda G. Por ser restrita a materiais carbonosos com determinada hibridização, esta banda indica a presença destes materiais.

Na figura 18, temos um exemplo da identificação de materiais carbonosos por meio da presença da banda G. A figura 18-(a) mostra imagem ótica de amostra de grafeno. A figura 18-(b), por sua vez, apresenta um mapeamento da banda G nesta amostra. Quanto mais escura a cor, maior a intensidade Raman da banda G. Por meio deste mapeamento, podemos identificar a presença de material carbonoso, neste caso o grafeno.

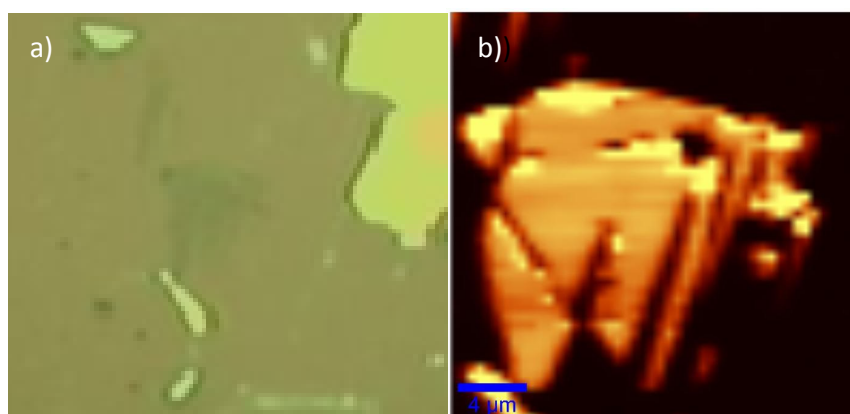
Os modos iTO e LO são degenerados no ponto de alta simetria Γ , ou seja, possuem a mesma frequência neste ponto. Esta degenerescência deve-se ao fato de que os átomos de carbono são neutros. O modo LO tem grande intensidade Raman, quando comparado ao iTO , logo apenas aquele modo é visível, em condições normais.

9.1 Efeitos na Banda G do Grafeno sob Tensão

Quando uma folha de grafeno está sob tensão, a equação de movimento para o deslocamento de um átomo de carbono, no plano, é dada por [11]:

$$M\ddot{u}_i + M\omega_0^2 u_i + \sum_{klm} K_{iklm} \epsilon_{lm} u_k = 0 \quad (i, m, k, l = 1, 2). \quad (9.1)$$

Figura 18: Mapeamento Raman da Banda G em Amostra de Grafeno



Os deslocamentos são para os dois átomos de carbono da base. O termo ϵ é o tensor das tensões. Este tensor é de segunda ordem e possui índices variando entre 1 e 2, pois o movimento é realizado no plano. Este tensor pode ser dado como função das componentes transversal ϵ_{tt} e longitudinal ϵ_{ll} , bem como do ângulo entre u_1 e a direção do fônon iTO . É preciso lembrar, no entanto, que o tensor das tensões é simétrico.

O tensor de quarta ordem K_{ijklm} é dado por:

$$K_{ijklm} = \frac{\partial K_{ik}}{\partial \epsilon_{lm}} \quad (9.2)$$

em que K_{ik} é o tensor das constantes elásticas. Devido às propriedades simétricas de K_{ik} e ϵ_{lm} , o tensor de quarta ordem obedece às seguintes propriedades:

$$K_{ijklm} = K_{kilm} = K_{kiml} = K_{ikml} \quad K_{ijklm} = K_{lmik}. \quad (9.3)$$

Devido às propriedades de simetria do grafeno, ficamos apenas com quatro componentes deste tensor, K_{1111} , K_{2222} , K_{1122} , K_{1212} e seus respectivos componentes simétricos, em que:

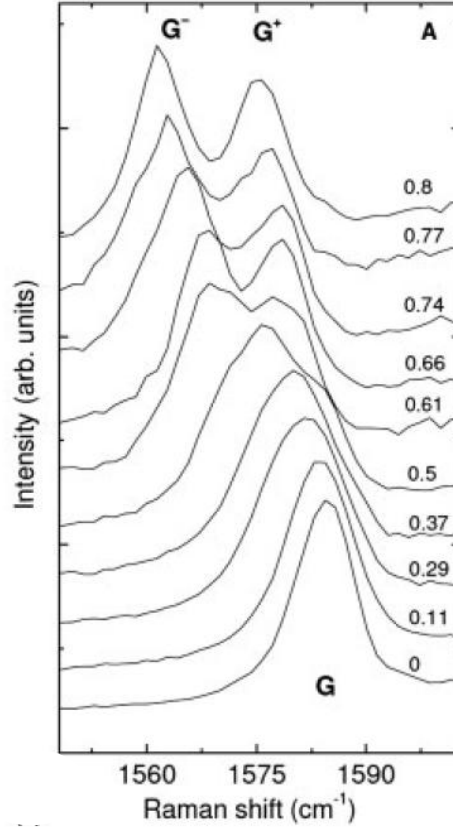
$$K_{1111} = K_{2222}, \quad K_{1212} = \frac{K_{1111} - K_{1122}}{2}. \quad (9.4)$$

Com estas informações, a equação (9.1) resulta em:

$$\delta\omega_{G^\pm} = \frac{K_{1111} + K_{1122}}{4M\omega_0}(\epsilon_{ll} + \epsilon_{tt}) \pm \frac{K_{1111} - K_{1122}}{4M\omega_0}(\epsilon_{ll} - \epsilon_{tt}). \quad (9.5)$$

Percebemos, da equação (9.5), que a banda G se divide em duas, G^+ e G^- , quando sob efeito de tensão. A separação das bandas G^+ e G^- aumenta com a intensidade da tensão aplicada.

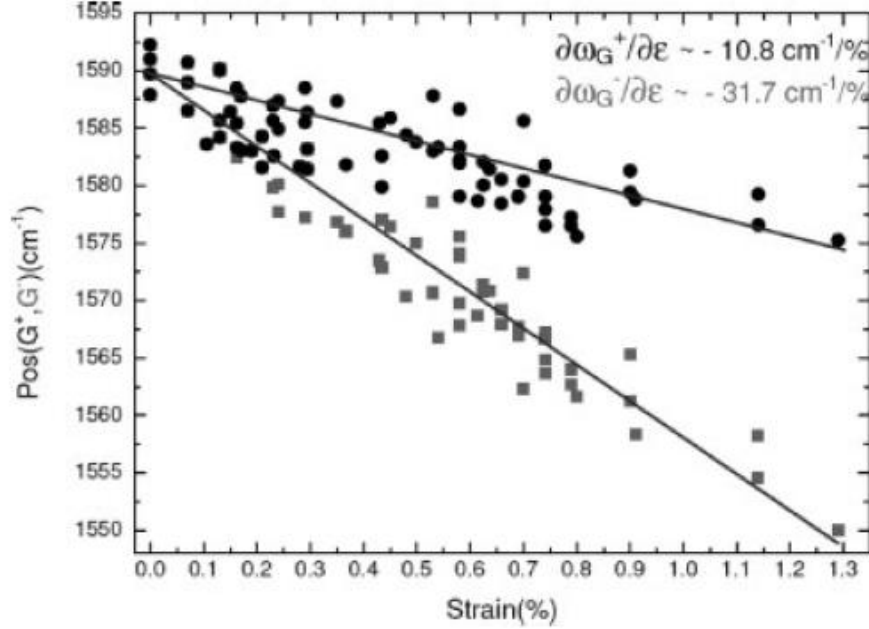
A figura 19 demonstra a separação das bandas G^+ e G^- em função da intensidade da tensão aplicada. Podemos perceber que esta separação aumenta com a intensidade da tensão. Se aplicarmos apenas uma tensão longitudinal, os deslocamentos, daquelas bandas, são lineares, o que é demonstrado na figura (20).

Figura 19: Separação das Bandas G^+ e G^- em função da tensão aplicada [7]

9.2 Efeitos na Banda G do Grafeno por dopagem do tipo Gate

Um fenômeno interessante do grafeno é a renormalização da frequência de um fônon por meio do acoplamento elétron-fônon. Este fenômeno acontece quando um fônon excita um par elétron-buraco. Como, neste processo, o acoplamento elétron-fônon é forte, este processo dá origem a uma normalização da energia do fônon que depende, por sua vez, da estrutura eletrônica, do nível de Fermi e da temperatura. A deformação da estrutura de fônons devido ao acoplamento elétron-fônon chama-se anomalia de Kohn. Este fenômeno depende intrinsecamente do acoplamento elétron-fônon e por causa disto, a aproximação de Born-Oppenheimer (5.14) não é mais válida. Teremos que lançar mão de outros artifícios para tratar este fenômeno. A dependência com a temperatura pode ser expressada por [5]:

$$\omega_G = \omega_G^0 + \chi T \quad (9.6)$$

Figura 20: Posição das Bandas G^+ e G^- em função da tenção aplicada [7]

em que $\chi = -0,0162 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ para o grafeno.

Ambos os modos LO e iTO sofrem uma normalização devido ao acoplamento elétron-fônon. Utilizando teoria da perturbação até a segunda ordem, obtemos:

$$\omega = \omega^{(0)} + \omega^{(2)}. \quad (9.7)$$

O termo de segunda ordem é dado por:

$$\omega^{(2)} = \frac{2}{\hbar} \sum_k \frac{|\langle eh(k) | H_{int} | \omega \rangle|^2}{\hbar\omega^{(0)} - (E_e(k) - E_h(k)) + i\Gamma} [f(E_h(k) - E_F) - f(E_e(k) - E_F)] \quad (9.8)$$

em que a função $f(E)$ é a distribuição de Fermi-Dirac, dada por:

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1}. \quad (9.9)$$

O termo $\langle eh(k) | H_{int} | \omega \rangle$ corresponde à criação do par elétron-buraco por meio da Hamiltoniana de interação. Chamamos a atenção à diferença de energia $E = E_e(k) - E_h(k)$ e ao somatório, que deve ser ao longo dos possíveis estados elétron-buraco. Quando $E \gg \hbar\omega^{(0)}$, $Re(\frac{1}{\hbar\omega^0 - E + i\Gamma}) \approx -\frac{1}{E}$. Portanto os termos de alta ordem na energia contribuem para o decréscimo da frequência do fônon, porém aproximam-se de zero com o inverso da energia. Podemos, no entanto, levar o somatório em k até uma determinada energia de corte, geralmente $E_c = 0,5eV$.

Pelo princípio de exclusão de Pauli, em $0K$ a criação elétron-buraco será possível apenas para:

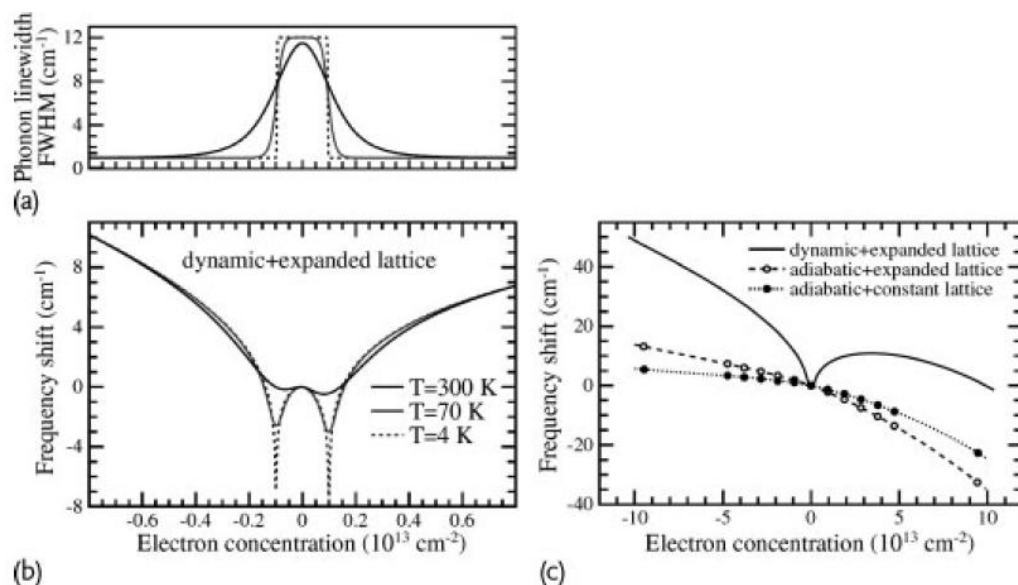
$$E > 2 |E_F|. \quad (9.10)$$

A equação (9.10) nos dá uma dependência do deslocamento da banda G com a energia de Fermi. Esta, por sua vez, tem grande relação com a quantidade dos portadores de carga. Um exemplo desta modulação é a presença de dois mínimos de ω^2 quando se atinge $0K$. Estes mínimos localizam-se em $E_F = \pm \hbar\omega^{(0)}/2$. Quando a energia de Fermi toma estes valores, a diferença de energia E tem que satisfazer $E > \hbar\omega^0$. Estes valores, porém, encobrem apenas termos negativos da equação (9.8), formando mínimos de frequência, assemelhando-se à função delta de Dirac negativa. Para temperaturas diferente de $0K$ estes picos tornam-se suaves.

Podemos calcular Γ por meio da relação $\Gamma = -Im(/\omega^2)$ e estimar a largura à meia altura da banda G. Na figura 21 foram plotados gráficos, para diversas temperaturas, da largura à meia altura e do deslocamento da banda G, em função da concentração de portadores de carga. Próximo de $0K$ o gráfico do deslocamento apresentou dois mínimos nitidamente. Já o gráfico da largura a meia altura apresentou um pico próximo de zero. Para temperaturas maiores que o zero absoluto, estes efeitos foram suavizados. O gráfico do deslocamento é assimétrico, sendo que o ramo direito cresce até um determinado ponto, e decresce posteriormente. Este fato deve-se à condição (9.10), que impõe severas restrições no processo de criação elétron-fônon, quando $E_F \gg 1$.

A figura 22 apresenta medidas do deslocamento e da largura à meia altura da banda G para o grafeno. As linhas sólidas indicam o cálculo teórico. Percebe-se uma grande concordância entre os valores experimentais e teóricos. A figura 22-(c) mostra o deslocamento da banda G'.

Figura 21: Deslocamento da Banda G em Função da Concentração de Portadores de Carga [19]

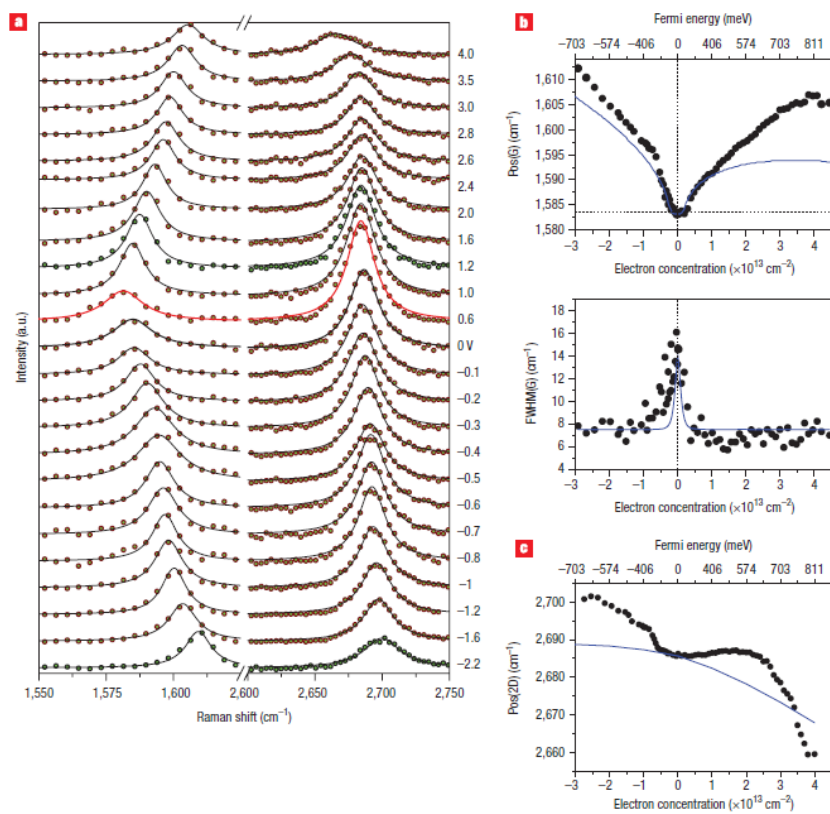


9.3 Dopagem Química

Quando se trata de dopagem química, o deslocamento da banda G segue o mesmo padrão da seção anterior. Um dos trabalhos realizados na minha iniciação científica, em conjunto com Rodrigo Queirós de Almeida, foi a dopagem química de grafeno com ácido nítrico. Foi utilizado uma solução 2M deste ácido, aplicada diretamente sobre o substrato de óxido de silício, sobre o qual estava depositado o grafeno. Primeiramente, o grafeno foi exposto, a este ácido, por 96 horas ininterruptas. Com outra amostra de grafeno, fizemos duas exposições de 48 horas cada uma. No intervalo entre duas exposições, fizemos medidas Ramam na amostra de grafeno.

No tratamento de 96 horas ininterruptas, ver figura 25, a banda G se deslocou de aproximadamente 9 cm^{-1} . No tratamento de 48 horas, a banda se deslocou para a direita, e posteriormente para a esquerda, ver figura 24. Este comportamento pode ser explicado por meio da figura 21-(b). O grafeno poderia já conter um pequeno grau de dopagem e, como os deslocamentos da banda G foram pequenos, podemos supor que a dopagem

Figura 22: Deslocamento Experimental da Banda G e G' do Grafeno em Função da Concentração do Potencial de Gate [8]



química promoveu ou removeu pequenas concentrações de portadores, fazendo o sistema recair entre os dois mínimos de 21-(b).

Figura 23: Espectros na região da banda G e G' do grafeno. Este foi submetido a tratamento por ácido cítrico em duas etapas de 48 horas

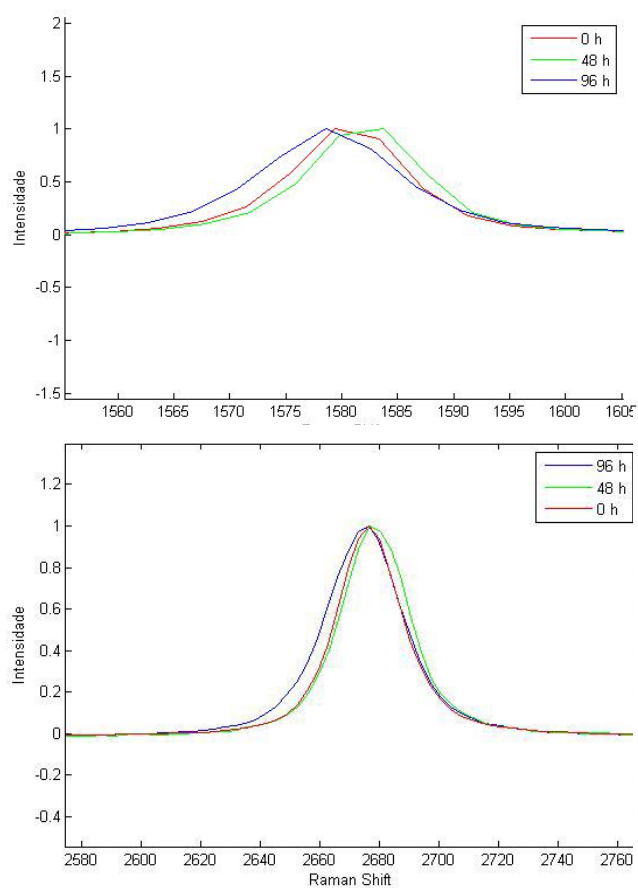


Figura 24: Deslocamento experimental das bandas G' e G do grafeno em função do tempo de exposição em ácido nítrico

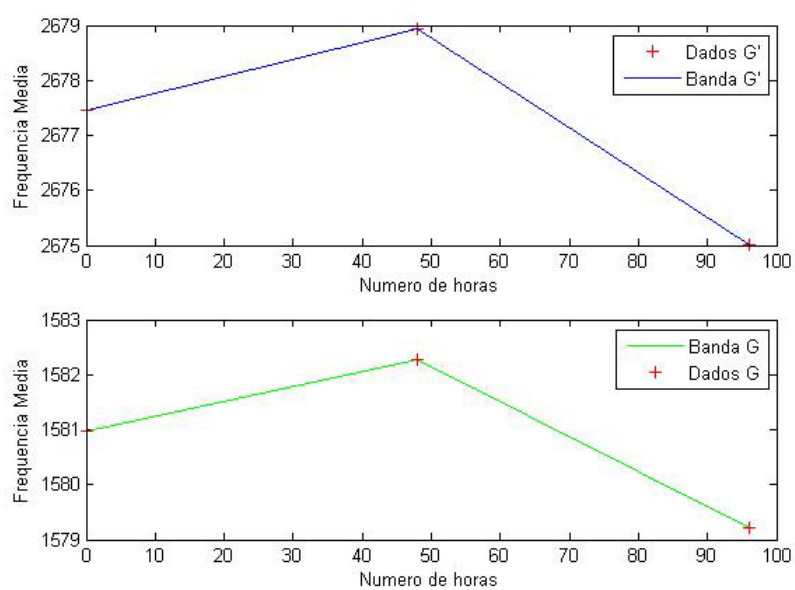
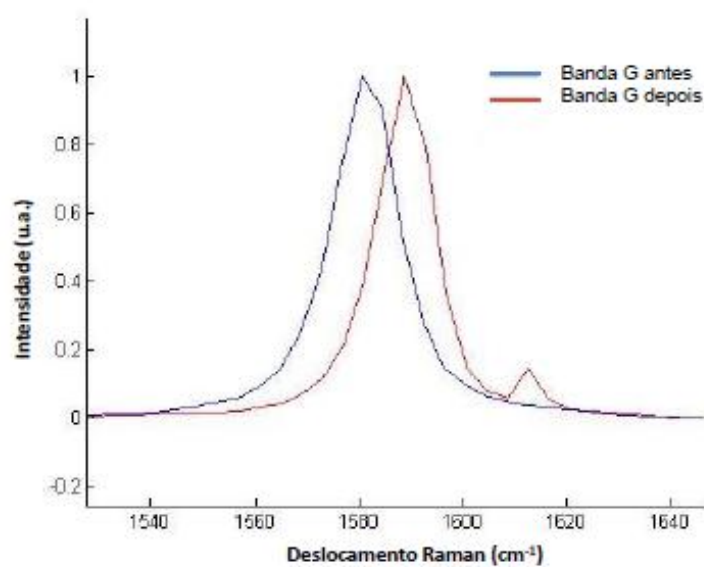


Figura 25: Espectros na região da banda G do grafeno. Este foi submetido a tratamento por ácido cítrico ao longo de 96 horas.



Capítulo 10

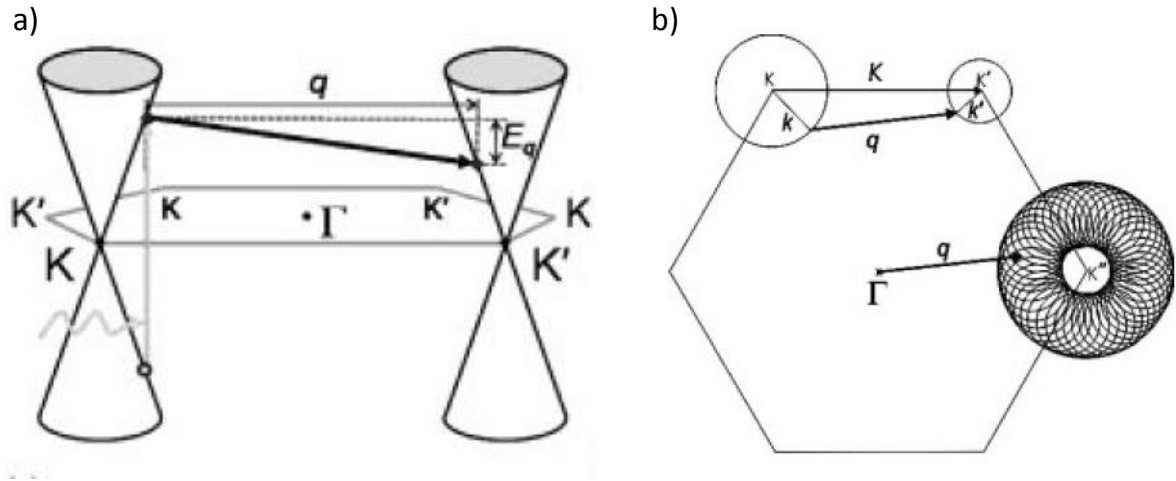
Banda G'

A banda G' é um pico intenso entre 2500-2800 cm^{-1} e semelhante à banda G, está presente em materiais carbonosos com hibridização sp^2 . Esta banda é gerada por um processo Raman de segunda ordem com a participação de dois fônons, com vetores de onda próximos ao ponto K, envolvendo dupla ressonância do tipo inter-vale (figura 26), envolvendo um elétron e dois fônons iTO com momentos opostos.

A figura 26 mostra o processo de dupla ressonância inter-vale. Para que este processo seja possível, o fônon criado tem que ter energia e momento suficientes para espalhar o elétron, levando-o para o outro vale. A figura 26-(b) mostra a dupla ressonância vista de cima. Se fixarmos a origem, no ponto Γ dos vetores de onda dos fônons, que permitem o processo de dupla ressonância, formaremos a figura em forma de rosca da figura 26-(b).

Por ser um processo com dupla ressonância, sua natureza é altamente dispersiva. O efeito Raman duplamente ressonante foi discutido no capítulo 6, e deste capítulo, ou da figura 26, percebe-se que para cada fóton incidente, com determinada energia, a configuração de fônons que irá satisfazer este processo é restrita. Para uma mudança na energia de excitação, os fônons que satisfazem o processo de dupla ressonância são diferentes. A frequência da banda G' depende, portanto, da energia do fóton. Esta banda, assim, é sensível a perturbações nas estruturas eletrônicas e vibracionais do grafeno. O processo de dupla ressonância, por sua vez, permite a intensificação do pico G'.

É interessante notar que a banda G' é mais intensa que a G, para o grafeno, ver figura 17. O efeito de dupla ressonância por se só não é suficiente para promover esta intensidade. O fato de a matriz de interação elétron-fônon ser maior no ponto K que no Γ , bem como a existência de múltiplas ressonâncias para a banda G', podem explicar a forte intensidade desta última.

Figura 26: Processo de dupla ressonância do tipo inter-vale

10.1 Dispersão da Banda G' em Função da Frequência de Excitação do Laser

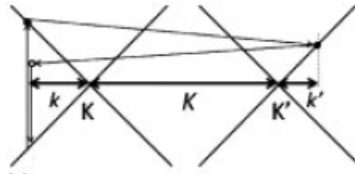
Como já foi dito anteriormente, a frequência da banda G' depende da energia de excitação do laser. Nesta seção, mostraremos uma forma simplificada de calcular esta dependência. Será mostrado, portanto, que a frequência da banda G' evolui linearmente com a excitação do laser.

Antes de começarmos, iremos introduzir uma notação para as componentes dos vetores de onda dos fônons. Antes, estes vetores tinham como origem o ponto Γ , queremos, no entanto, medir estes vetores em relação ao ponto K .

Na figura 27, definimos q como sendo o módulo do vetor de onda do fônon. Para obtermos a coordenada deste em relação ao ponto K , basta subtrairmos de q a distância entre os pontos K e K' . Ficamos assim:

$$q_{DR} = q - K = k + k'. \quad (10.1)$$

Figura 27: Espalhamento duplamente ressonante, em que k é medido a partir do ponto K e k' é medido a partir de K'. A grandeza K é a medida da separação de dois cones [5].



Como a energia dos fônons é pequena, quando comparada à dos níveis eletrônicos excitados, vale a aproximação $k \approx k'$. Ficamos, finalmente, com:

$$q_{DR} \approx 2k. \quad (10.2)$$

Os processos eletrônicos e vibracionais, que dão origem à banda G', ocorrem próximos ao ponto K. Nas proximidades a este ponto, as relações de dispersão da energia e da frequência são cônicas, ver figura 28. Temos, portanto:

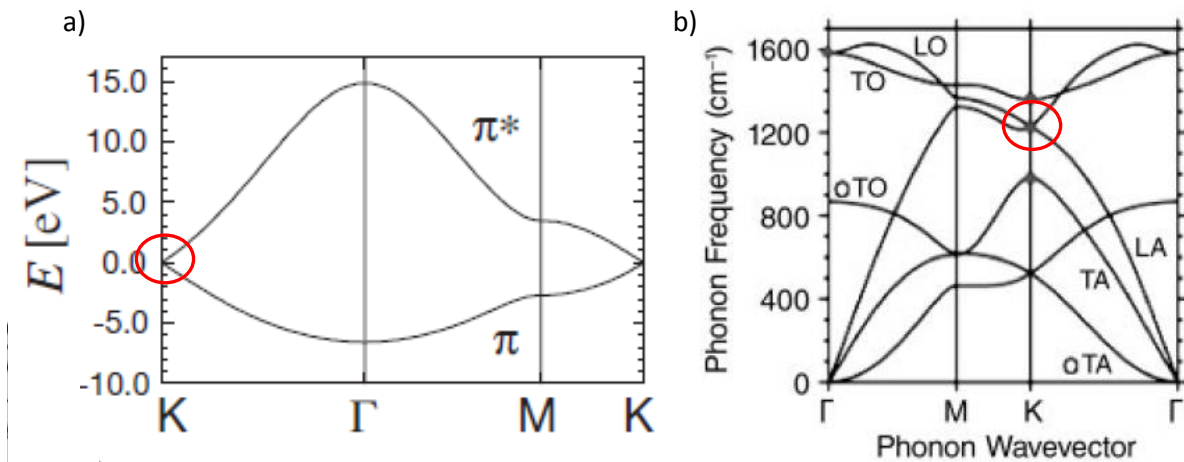
$$\begin{aligned} \omega_{Laser}(k) &= v_F k \\ \omega_{ph}(q_{DR}) &= v_{ph} q_{DR}. \end{aligned} \quad (10.3)$$

Como a banda G' é resultado de espalhamento de dois fônons, $\omega_{G'} = 2\omega_{ph}$. Utilizando a aproximação (10.2), ficamos com $k = q_{DR}/2$. Substituindo este valor na primeira equação de (10.3), e o correspondente valor de q_{DR} , ficamos com:

$$\omega_{G'} = 2 \frac{v_{ph}}{v_F} \omega_{Laser}. \quad (10.4)$$

Provamos, então, que o deslocamento da banda G' é linear com a energia de excitação, o que se comprova experimentalmente, ver figura 29.

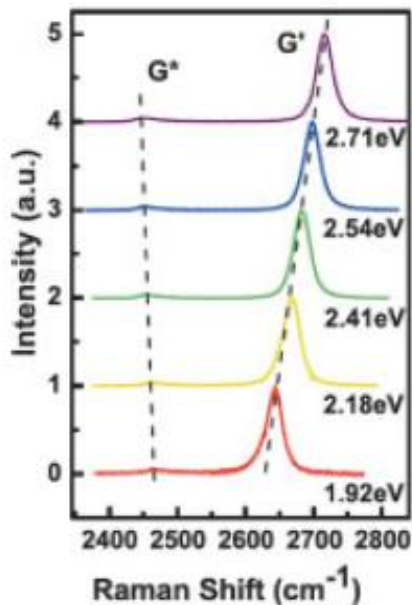
Figura 28: Relações de dispersão eletrônica e vibracional do grafeno. Os círculos vermelhos destacam a linearidade destas relações [5] [18].



10.2 Influência do Número de Camadas de Grafeno na Banda G'

Um das mais interessantes propriedades da banda G' é a possibilidade de identificação do número de camadas de grafeno empilhadas. Por conta de seu caráter dispersivo, a banda G' é sensível à mudança no número de camadas, ver figura 31. A exemplo da bicamada, sua estrutura eletrônica é composta de duas bandas de valência e duas bandas de condução. Por conta disso, para uma determinada energia de excitação, teremos quatro possibilidades de espalhamento, ver figura 30.

Cada processo foi denominado por P_{ij} . O primeiro pico de 31-(b) é resultado do processo P_{22} , enquanto que o último pico é resultado de P_{11} . Os picos intermediários são resultantes de P_{12} e P_{21} . Quando aumentamos o número de camadas, o número de possibilidades dos processos de espalhamento também aumenta, resultando em vários picos. Estes, porém, são muito próximos um do outro em frequência, chegando a serem indistinguíveis. Para o grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), estes picos se aglu-

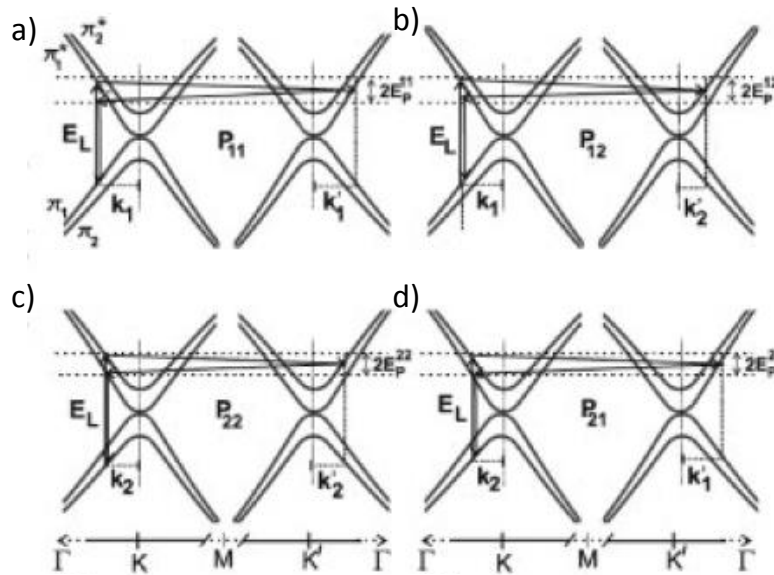
Figura 29: Deslocamento da banda G' do grafeno em função da energia de excitação [20].

tinam em dois outros claramente distinguíveis. Podemos apenas, no entanto, identificar o número de camadas do empilhamento para até cinco folhas de grafeno. Para números maiores de camadas, a banda G' se torna indistinguível de um caso para outro.

Além da banda G', a banda G também sofre modificações com mudanças nos empilhamentos de grafeno. A intensidade desta banda aumenta linearmente com o número de camadas até o limite de 5 camadas.

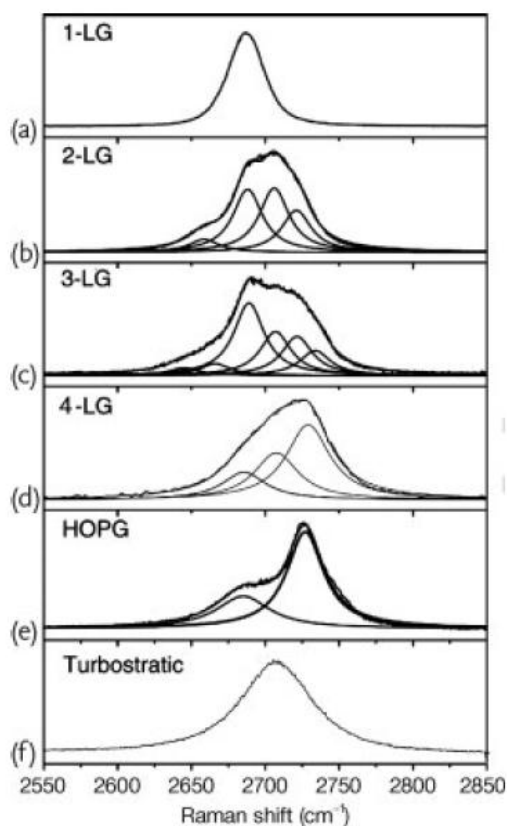
Experimentalmente, porém, não é tão fácil, por meio de uma análise rápida, identificar o número de camadas por espectroscopia Raman. Na figura 32-(a) temos uma imagem ótica contendo amostras de monocamada, bicamada e tricamada de grafeno. Quanto mais clara a coloração, menor o número de camadas. A figura 32-(b) mostra um mapeamento da banda G para a região da figura 32-(a). A porção, cuja coloração é avermelhada, contém uma folha de grafeno. A porção amarelada contém três camadas, e a alaranjada, duas camadas. Alguns testes práticos podem ajudar na identificação do número de camadas. No microscópio ótico que utilizamos, por exemplo, os empilhamentos, com pouco número de camadas, apresentam uma coloração esverdeada. Quando esta coloração é clara, indica

Figura 30: Espalhamentos possíveis, para uma determinada energia de excitação, na bicamada de grafeno [5].



a presença de uma, duas ou três folhas de grafeno. Para termos certeza, fazemos medidas Raman na amostra. A primeira indicação da presença de grafeno é o tamanho do pico da banda G' . Quando este é maior do que o da banda G , e têm uma aparência simétrica, é um forte indício de que seja grafeno. O teste final é a largura à meia altura. Quando a largura está na faixa de 24 cm^{-1} a 34 cm^{-1} , a probabilidade de ser grafeno é grande. Para maior precisão, teríamos que fazer medidas de AFM (Microscopia de Força Atômica).

Motivados por esta dificuldade experimental, bem como pela dependência da configuração da banda G' com o número de camadas, tentamos construir um método computacional que pudesse determinar este número, de forma prática e rápida. A primeira ideia, sugerida pelo professor Eduardo Barros, foi calcular os momentos estatísticos da banda G' , para os diversos empilhamentos.

Figura 31: Dispersão da banda G' em função do número de camadas de grafeno [5].

10.2.1 Momentos estatísticos

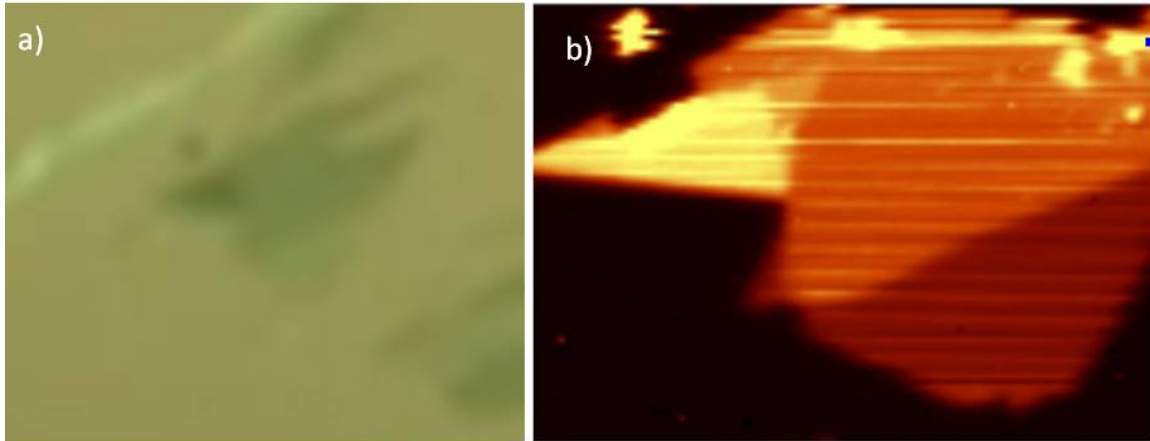
O conceito de momentos estatísticos é bastante útil quando estamos trabalhando com distribuições, alguns dos momentos estatísticos são utilizados. Define-se como momento estatístico de ordem "n" para uma distribuição a quantidade

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x) x^n dx, \quad (10.5)$$

em que $P(x)$ é a probabilidade da distribuição. Caso esta função não seja normalizada, teremos que dividir os momentos pelo módulo de $P(x)$. Alguns dos momentos possuem denominações específicas. O primeiro momento, por exemplo, chama-se média (μ), que corresponde ao valor médio da distribuição. É de costume calcular os momentos estatísticos em relação à média:

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} P(x) (x - \langle x \rangle)^n dx. \quad (10.6)$$

Figura 32: Imagem ótica (a), e imagem Raman (b) de uma amostra contendo empilhamentos de grafeno



Outro momento estatístico importante é o de ordem 2, cujo valor da raiz quadrada é denominado variância, que dá uma medida de quanto os valores da distribuição se distanciam da média. Uma variação do terceiro momento chama-se *skewness*, que dá uma medida da assimetria da distribuição. A *skewness* é dada por:

$$\langle x^3 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} P(x) (x - \langle x \rangle)^3 dx}{\sigma^3}. \quad (10.7)$$

A *kurtosis* é uma variação do quarto momento estatístico e mede o quanto a distribuição é abrupta. Sua definição é dada pela relação:

$$\langle x^4 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} P(x) (x - \langle x \rangle)^4 dx}{\sigma^4}. \quad (10.8)$$

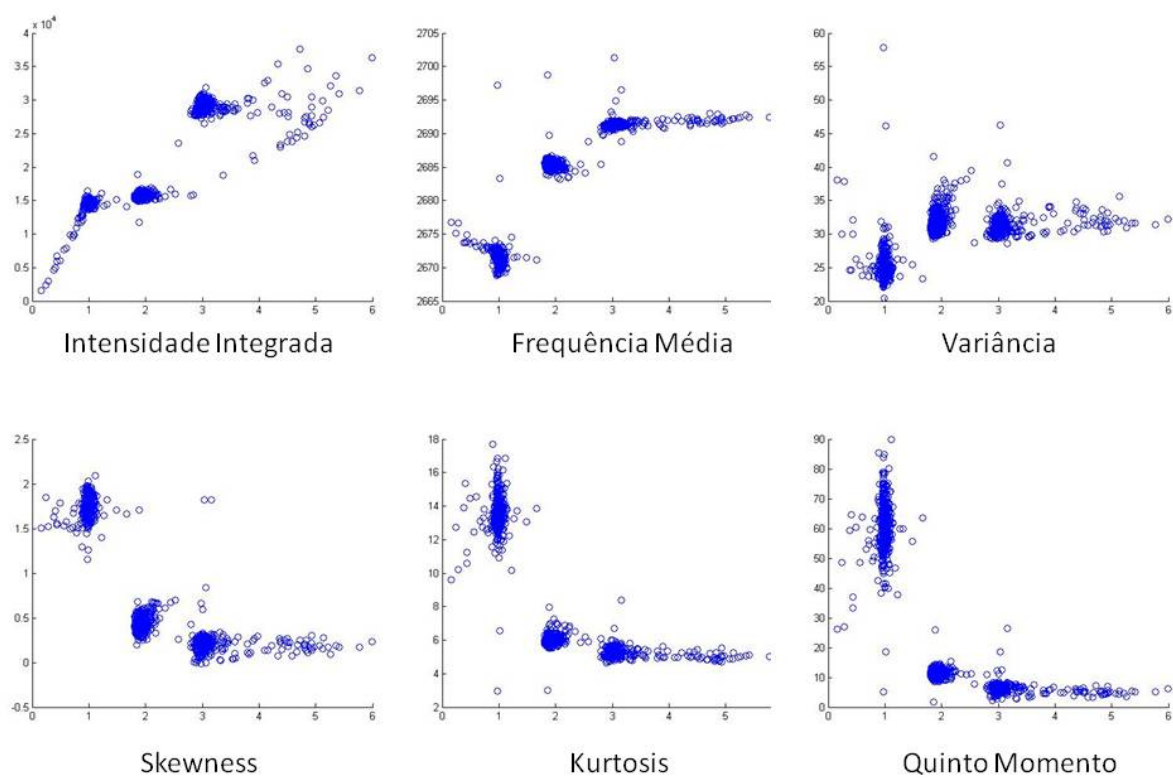
10.2.2 Momentos Estatísticos da Banda G'

Fizemos um mapeamento da amostra apresentada na figura 32. Com os dados deste mapeamento, calculamos os momentos estatísticos da banda G' e construímos os gráficos dos momentos em função do número de camadas como mostra a figura 33.

Podemos observar nos dados que até o terceiro momento estatístico, os resultados estão em concordância com o previsto. A intensidade integrada da banda G', a frequência média e a variância aumentam com o número de camadas. Os outros gráficos apresentam resultados inesperados. Nossos gráficos mostram que a *skewness*, e portanto a assimetria, diminui com o número de camadas. Isto está errado por que a banda G' do grafeno é uma lorentziana, a qual é simétrica. Da figura 31, percebemos que a assimetria da banda G' cresce com o número de camadas, em discordância com nossos resultados. A *kurtosis* também apresentou comportamento inesperado. Este momento deveria ser pequeno para o grafeno, quando comparado aos dos outros empilhamentos, uma vez que o pico correspondente da banda G' é estreito e fino.

Por meio de testes com algumas funções controladas, pudemos identificar a possível falha do método apresentado. A precisão do equipamento, utilizado para medir os espectros da amostra, não é boa o suficiente para que o cálculo da frequência média seja preciso. Uma vez presente essa imprecisão, os cálculos de momentos estatísticos, de ordens grandes, podem conter erros. Estes erros podem ser agravados, por exemplo, pelo fato de a altura do pico da banda G' do grafeno ser muito maior que a dos outros empilhamentos. Um pequeno deslocamento da média, no entanto, pode acarretar em valores exacerbados no cálculo dos momentos, para o grafeno. Esta supervalorização torna-se expressiva para os momentos que contêm expoentes de ordem alta na frequência, como $(x - \langle x \rangle)^3$. As discrepâncias ocorreram para a *kurtosis* e a *skewness*, que possuem expoentes de ordens elevadas.

Figura 33: Gráficos dos momentos estatísticos em função do número de camadas. Foram calculados até o quinto momento estatístico.



Capítulo 11

Banda D

A banda D é originada de um processo Raman duplamente ressonante de segunda ordem com emissão de um fônon. Este tipo processo não é incomum ou especial, o que faz a banda D ser interessante é a necessidade de presença de alguns tipos de defeitos para que ela seja visualizada.

Nas figuras 7-(b1-b4) são ilustrados os tipos de espalhamento que pode gerar a banda D. O defeito, por sua vez, promove o espalhamento elástico do elétron, representado pela linha tracejada.

Como a presença de defeitos é condição necessária para a existência da banda D, esta última serve como medida da cristalinidade do material. Entende-se defeitos como qualquer quebra da simetria translacional do material. Elementos inseridos em um cristal trata-se de defeito, e portanto, podem ser identificados por meio da banda D. As bordas do material também podem ser apontadas como defeitos. A sensibilidade da banda D é grande o suficiente para indicar se a borda do grafeno é do tipo *armchair* ou *zigzag*.

Podemos estudar o comportamento da banda D do grafeno por meio de bombardeamento controlado de íons de argônio Ar^+ . Em [9], o grafeno foi exposto a um bombardeamento a partir de $10^{11}Ar^+$ impactos por cm^2 até $10^{15}Ar^+/cm^2$. Por meio da expressão $L_D = \sigma^{-1/2}$, calculava-se a distância média entre defeitos L_D . As figuras 34 e 35 ilustram os resultados obtidos. Podemos identificar, na figura 34, uma intensidade crescente da banda D até $L_D = 3,5 nm$. Posteriormente a banda D começa a decrescer, o que indica a existência de duas desordens induzidas competindo pela contribuição da banda D.

Outro aspecto da figura 34 é que antes de $L_D = 3,5 nm$ a intensidade da banda D se comportou como uma função quadrática. Após este valor, a intensidade da banda D se

comportou segundo a equação $\frac{I_D}{I_G} = \frac{\alpha}{L_D}$.

Figura 34: Evolução da banda D em função da intensidade de bombardeamento com Ar^+

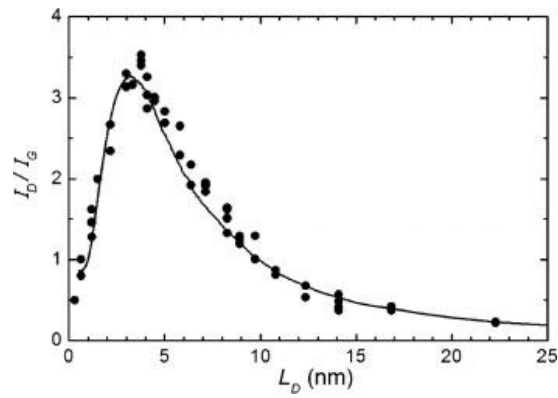
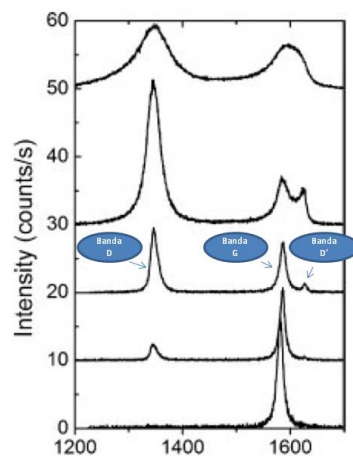


Figura 35: Gráfico da intensidade da banda D, normalizada pela intensidade da banda G, em função da distância média entre defeitos [9].



Conclusões

Por possuir propriedades interessantes, o grafeno é um dos materiais mais estudados na atualidade em física da matéria condensada. Estas propriedades podem ser estudadas, com riqueza de detalhes, por intermédio da espectroscopia Raman. Por meio desta técnica, podemos estudar propriedades mecânicas, como a tensão aplicada na folha de grafeno, propriedades elétricas, como as dopagens "Gate" e química, e o número de camadas em um empilhamento.

Algumas das propriedades citadas acima podem ser descritas, quantitativamente, através da espectroscopia Raman enquanto que algumas podem ser acessadas apenas qualitativamente através desta técnica. Como exemplo disto, tivemos a identificação do número de camadas de grafeno em um empilhamento. Não conseguimos fazer uma análise quantitativa sobre a determinação deste número, restringindo-nos a uma análise apenas qualitativa.

Um exemplo da grande riqueza de detalhes fornecida pela análise do espectro Raman do grafeno é o estudo de dopagem química. Munidos de espectros Raman de grafeno com diversos graus de dopagem, podemos identificar o grau com que este foi dopado, ou até mesmo o tipo de dopagem, se é do tipo n ou do tipo p.

Independente do tipo de análise que pode ser feita no espectro Raman do grafeno, qualitativa ou quantitativa, a espectroscopia Raman prova-se ser uma excelente técnica de estudo das propriedades eletrônicas e estruturais do grafeno.

Referências

- [1] GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nat Mater*, v. 6, p. 183–191, 2007.
- [2] RAFIEE, M. A. et al. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS Nano*, v. 3, n. 12, p. 3884–3890, 2009.
- [3] MATYBA, P. et al. Graphene and mobile ions: The key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices. *ACS Nano*, v. 4, n. 2, p. 637–642, 2010.
- [4] SHAO, Y. et al. Graphene based electrochemical sensors and biosensors: A review. *Electroanalysis*, v. 22, p. 1027–1036, 2010.
- [5] JORIO, A. et al. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2011.
- [6] Ferrari, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, v. 97, n. 18, p. 187401, nov. 2006.
- [7] MOHIUDDIN, T. et al. *Phys. Rev. B*, v. 79, n. 205433, 2009.
- [8] DAS, A. et al. Monitoring dopants by raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature nanotechnology*, v. 3, 2008.
- [9] LUCCHESI, M. et al. Quantifying ion-induced defects and raman relaxation length in graphene. *Carbon*, v. 48, n. 5, p. 1592 – 1597, 2010.
- [10] SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. São Paulo, Brasil: Editora UNESP, 2008.
- [11] KITTEL, C. *Introduction to Solid States Physics*. 8. ed. USA: Wiley, 2005.
- [12] AMOREIRA, J.; JESUS, M. *Apontamentos de Física de Estado Solido*. Campo Grande, Brasil: UFMT, 2002.
- [13] GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Electrodynamics*. New Jersey, USA: Pearson, 1999.
- [14] LONG, D. A. *The Raman Effect*. Ontario, Canada: Wiley, 2002.

-
- [15] TANNOUJJI, C. C.; DIU, B.; LALOE, F. *Quantum Mechanics*. USA: Hermann, 1977.
- [16] KATSNELSON, M. I. *Graphene: carbon in two dimensions*. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2012.
- [17] ELIAS, D. C. *Estudo das propriedades de transporte elétrico de grafeno e de grafeno hidrogenado*. Belo Horizonte, Brasil: UFMG, 2009.
- [18] SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Danvers, USA: Imperial College Press, 1998.
- [19] LAZZERI, M.; MAURI, F. *Phys. Rev. Lett.*, v. 97, n. 266407, 2006.
- [20] MAFRA, D. L. et al. Determination of λ_a and λ_t phonon dispersion relations of graphene near the dirac point by double resonance raman scattering. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, p. 233407, Dec 2007.