

**Caracterização Óptica de Suspensões de
Nanotubos de Carbono de Parede Única
Quiralmente Enriquecidas por Cromatografia**

Rafael Nunes Gontijo

Julho 2015

Caracterização Óptica de Suspensões de Nanotubos de Carbono de Parede Única Quiralmente Enriquecidas por Cromatografia

Rafael Nunes Gontijo

Orientador: Cristiano Fantini Leite

Co-orientador: Gustavo Almeida Magalhães Sáfar

Julho 2015

Dedico este trabalho à memória de meus avós, vovó Ana, vovó Raimunda e vovô Célio, além da vovó Geny, que continua me cativando até hoje.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar à minha família, amados pais Lázaro e Débora, sem o apoio dos quais, esse trabalho não seria feito e a minha querida irmã Raíssa, meus tios e tias, primos e primas, aos meus avós Ana Maria, Célio, e Raimunda pelo carinho ao longo dos anos e a minha bisavó querida, vovó Geni.

Agradeço ao Cris que teve paciência comigo durante esses últimos 4 anos alternando entre professor, orientador e amigo. À Ariete, chefinha, por sempre dar uma luz naqueles momentos em que eu já não sabia como proceder pra fazer alguma coisa. Ao Gustavo, que sempre teve boas ideias e me ajudou principalmente na parte de química. Ao Marquim, que apesar de não ser diretamente meu orientador, ainda assim contribuiu muito para o enriquecimento do trabalho desde a época da minha IC.

Ao pessoal com que tive mais contato no laboratório, Jacaré (Rogério), Amanda, Eliel, Sara, Leo, Sangram, Bruno, Janaína, Emerson, Ivna, Elinei, e tantos outros que já passaram por aqui e contribuíram para tornar o laboratório de Espectroscopia Raman um lugar para aprendizado, descontração e discussão. Em especial ao Lu, que ajudou tanto para o trabalho, mesmo estando tão longe.

Agradeço, e muito, ao pessoal do laboratório de química do CDTN, Adelina, Caca, Carla, Jefferson e Regis, que sempre me receberam muito bem e ajudaram na preparação das amostras.

Agradeço aos professores do departamento que participaram de meu desenvolvimento como um físico e pesquisador até o momento, em especial àqueles responsáveis pelos cursos da Pós, Ricardo Wagner, Jafferson, Plascak e Schor.

Agradeço ao pessoal da Astro, Alana, Tati, Bonnie, Gustavo, Pacho, e os agregados Cobra (Henrique) e Cachinhos (Diego), além do pessoal que eu sempre encontro no corredor e na sala do café, Renan, Itapecirica, Danis (as duas), Wesclin, Gentil, Anas (as várias), Natália, Denise, Davi, Mangos (Marcos Flávio) e Lígia, Barbaras e várias outras pessoas pela amizade durante esse tempo.

Agradeço ao pessoal do colegiado, Paulo Sérgio, Silvinha, Emmanuel, Aninha, Leo Campos, e de novo à Barbara, pois é necessário ver e passar por uma reunião de colegiado de Pós-graduação para entender as decisões que são tomadas, e elas não são fáceis.

Agradeço ao pessoal do Kung-Fu, todos eles sem exceção, e em especial ao Mestre Evandro, que me ajudou a encontrar o meu caminho e me ensinou uma das coisas que

eu amo muito e respeito até hoje: tempo de habilidade.

Em especial, um agradecimento ao Mateus, à Mih e à Fabi. Amigos muito queridos da graduação que tomaram um rumo diferente e que ainda assim se mantiveram presentes de alguma forma.

Agradeço também às agências de fomento CNPq, CAPES, FAPEMIG e FINEP pelo suporte financeiro.

Se por ventura me esqueci de alguém, eu peço desculpas, pois essa é uma das partes mais difíceis da escrita, lembrar de todas as pessoas que podem ter contribuído para a sua formação e para o seu trabalho.

Resumo

Nanotubos de carbono de parede única (NTs) tem a interessante propriedade de poderem ser tanto metálicos quanto semicondutores, dependendo unicamente de características geométricas (diâmetro e quiralidade). Em qualquer processo de produção de NTs obtém-se uma grande distribuição de diâmetros, o que pode ser um entrave para as possíveis aplicações. Além disso, é necessário que o caráter eletrônico dos NTs seja bem definido.

Neste contexto, foram desenvolvidas técnicas para a separação dos NTs. Duas destas que podem ser destacadas são a ultracentrifugação em gradiente de densidade (DGU) e a cromatografia em coluna. A cromatografia em coluna, técnica baseada na afinidade eletrônica entre as espécies de NTs e o meio da coluna, foi usada neste trabalho para a obtenção de amostras enriquecidas com diâmetros específicos.

O foco deste trabalho é a caracterização óptica das amostras separadas combinando as técnicas de espectroscopia Raman e de absorção óptica. Por meio da espectroscopia Raman é possível obter a concentração relativa entre todas as espécies de NTs presentes nas amostras separadas com a análise dos perfis de excitação Raman para o modo de respiração radial (RBM). Este modo é característico para cada espécie de NT por ter uma relação com o diâmetro do mesmo. Em conjunto com a absorção óptica, esses dados fornecem a concentração absoluta das espécies presentes na amostra.

A partir destes dados foi observado que as amostras separadas de NTs (6,5) conseguem um enriquecimento de 60% desta espécie na concentração relativa e amostras separadas de NTs (7,6) conseguem um enriquecimento de quase 80%.

Na combinação das duas técnicas, conseguimos uma forma simples e confiável para fazer a caracterização das amostras separadas, pois é possível observar a contribuição individual de cada espécie presente na amostra e obter parâmetros que possibilitam a caracterização de outras dispersões de NTs por este método.

Abstract

Single Wall Carbon Nanotubes (NTs) have the interesting property of being both metallic and semiconducting, depending uniquely on its geometric characteristics (diameter and chirality). Any NT production process has a large diameter distribution, which can be a hindering for its possible applications in which it is necessary that the electronic character of the NTs is well defined.

In this context, separation techniques for sorting the NTs have been developed. Two of these that can be highlighted are the density gradient ultracentrifugation (DGU) and the column chromatography, technique based in the electronic affinity between NTs species and the column medium, was used in this work for obtaining separated and enriched samples of NTs.

The focus of this work is the optical characterization of the separated samples combining both Raman spectroscopy and optical absorption. By means of Raman Spectroscopy, it is possible to obtain the relative concentration among the NTs species in the separated samples by the analysis of the Raman excitation profile for the radial breathing mode (RBM). This is a characteristic Raman mode for each NT species for its relation with the NT diameter. Along with the optical absorption, these data provide the absolute concentration of the species present in the sample.

From these data, it was observed that (6,5) enriched NT samples can reach an enrichment of 60% of this species in the relative concentration and (7,6) enriched NT samples can reach an enrichment of nearly 80%.

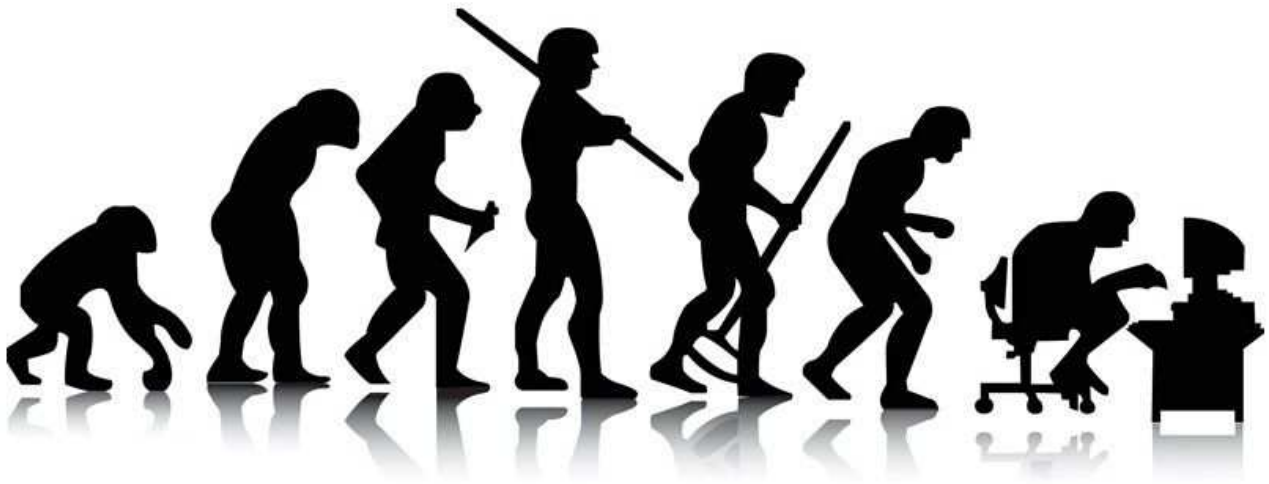
Combining both techniques, a simple and trustworthy method for characterizing the separated samples is achieved, for it is possible to see the individual contribution of each species for the sample, which enables the characterization of other NTs dispersions.

Sumário

Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Nanotubos de Carbono de Parede Única	5
2.1 – Uma breve Introdução	6
2.2 – Estrutura Cristalina e Espaço Recíproco	6
2.3 – Dispersão Eletrônica	11
2.4 – Propriedades Ópticas	15
2.5 – Dispersão de Fonôns	16
Capítulo 3 – Técnicas Experimentais	19
3.1 – Introdução	20
3.2 – Absorção Óptica	20
3.3 – Espalhamento Raman	26
3.4 – Espalhamento Raman em Nanotubos de Carbono	36
3.5 – Instrumentação	40
Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em coluna	41
4.1 – Técnicas de Produção de Nanotubos de Carbono	42
4.2 – Cromatografia por Afinidade: Desenvolvimento da Técnica	43
4.3 – Preparação de Amostras	50
Capítulo 5 – Análise de Dados Experimentais	57
5.1 – Introdução	58
5.2 – Perfis de Excitação Raman e Absorção Óptica na Região de E_{22}	60
5.3 – FT-Raman e Absorção Óptica na Região de E_{11}	74
5.4 – Modos Raman de Alta Energia: Banda G'	79
Capítulo 6 – Conclusão	86
Referências	88

Capítulo 1

Introdução



Capítulo 1: Introdução

O desenvolvimento das sociedades humanas é extremamente dependente do aprimoramento de materiais para inúmeros fins. No início da civilização, era feita a produção de ferramentas e armas de pedras, madeira, ossos e peles, mas com o advento do domínio do fogo, outros materiais foram agregados à vida humana.

Os materiais mais comuns numa era definiam esta, como foram as idades da Pedra, Bronze, Ferro e Aço. Foi necessária a evolução de materiais para melhorar técnicas de produção de ferramentas, que auxiliavam tanto no cotidiano das pessoas, para a confecção de roupas, utensílios dos mais diversos tipos, móveis e moradias, quanto no desenvolvimento das próprias técnicas. Este processo iterativo que culminou nas revoluções industriais e no desenvolvimento dos materiais mais comuns que são utilizados hoje para a construção de prédios, automóveis, eletrônicos, entre outros.

Atualmente estamos interessados no aperfeiçoamento de materiais para a redução do custo operacional de construção desses bens e de inúmeros outros, além de tornar tratamentos médicos menos intrusivos e de melhorar a qualidade de vida dessa geração e das futuras. Esse é um dos principais motivos para a criação de nanomateriais.

Os nanomateriais têm esse nome devido ao seu tamanho “nanoscópico” (1 nanômetro é igual a 10^{-9} metros ou 1 metro tem 10^9 nanômetros). Para efeitos de comparação, a distância entre a Terra e a Lua é de aproximadamente 4×10^8 m, portanto, comparar o triplo dessa distância a 1 metro é como comparar 1 metro a 1 nm. Mesmo as menores células do corpo humano têm quatro ordens de grandeza a mais que esse tamanho.

É exatamente aí que essa tecnologia brilha, pois essas estruturas podem entrar facilmente no corpo e fazer reparos para tratamento de câncer em lugares bem específicos, entre outras tantas possibilidades somente no campo da medicina. Essa tecnologia ainda pode ser extremamente útil em outras áreas, como construção civil, design, confecção de artigos esportivos, eletrônicos, dentre tantos outros.

As estruturas de carbono foram algumas das primeiras estruturas nanoscópicas estudadas e merecem destaque devido ao fato de terem propriedades bem interessantes tanto do ponto de vista de aplicação quanto do ponto de vista de suas propriedades básicas.

O grafite é usado desde os tempos antigos para a escrita, desenho, artes, entre outras.

Capítulo 1: Introdução

O grafite é formado por um empilhamento de estruturas bidimensionais (camadas) formadas por átomos de carbono. Como a ligação entre as camadas é muito mais frágil que a ligação formada por átomos numa só camada, quando ela é pressionada e atritada contra uma superfície porosa como uma folha, por exemplo, os planos do grafite saem dele e se ligam a superfície, formando a trilha tão conhecida dos lápis.

A estrutura bidimensional formada pelos átomos de carbono no grafite é conhecida na literatura como o grafeno, que é uma das formas mais recentes separadas de alótropos de carbono.¹ Uma das mais importantes propriedades do grafeno é a sua dispersão eletrônica linear perto do nível de Fermi, onde as suas bandas de valência e de condução se tocam. Exatamente nesse ponto, a densidade de estados é inexistente e, devido a esse fato, o grafeno é conhecido como semicondutor de gap nulo.

O fulereno, descoberto em 1985 pelo grupo de Richard Smalley,² é comumente conhecido como uma estrutura de carbono com formato de uma bola de futebol com um átomo em cada um de seus vértices, totalizando sessenta átomos de carbono. Hoje entretanto, são conhecidas diversas estruturas com formatos parecidos com o do fulereno, mas com um número maior de átomos de carbono em sua estrutura, que não precisa ser necessariamente aquela da bola de futebol. As aplicações conhecidas do fulereno são associadas principalmente à medicina para mecanismos de entrega de drogas, agentes de contraste de raios-X, entre outros.³

Uma das formas de carbono cujas possíveis aplicações se estendem a vários campos são os nanotubos de carbono. Descobertos por Iijima,^{4,5} os nanotubos podem ter entre uma até múltiplas camadas, sendo os últimos utilizados para fins como o reforço de estruturas de concreto e para o reforço do concreto em si,⁶ de forma a melhorar a resistência mecânica deste e reduzir a necessidade de adicionar estruturas metálicas à construção. nanotubos de múltiplas paredes também podem ser utilizados para a produção de artigos esportivos⁷ devido à sua alta resistência mecânica e baixo peso.

Mas os nanotubos de parede única têm diversas outras aplicações além destas. Devido ao fato de terem duas de suas dimensões extremamente reduzidas, os nanotubos de parede única apresentam propriedades de materiais unidimensionais como dispersões eletrônicas parabólicas e a existência de singularidades em sua densidade de estados eletrônicos, que levam esse material a apresentar transições eletrônicas discretas. Além disso, eles podem aparecer em duas formas: como nanotubos metálicos, que conduzem

Capítulo 1: Introdução

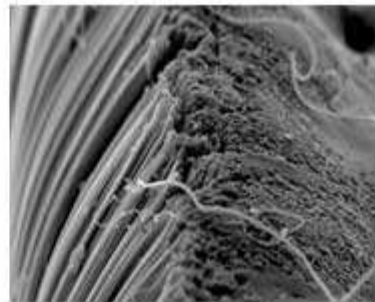
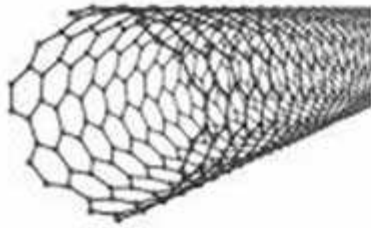
eletricidade razoavelmente bem, e como nanotubos semicondutores com separações (*gaps*) entre as bandas de valência e condução, que os levam a não serem tão bons condutores. Estes fatos levam os nanotubos de parede única a serem excelentes candidatos para a produção de componentes eletrônicos como diodos e transistores, capacitores, sensores e sondas,⁸ células solares⁹, e até computadores completos.¹⁰

Para a aplicação deste material é necessário fazer uma caracterização completa de suas características para o direcionamento de cada material a uma área específica. Essa é a proposta desse trabalho, apresentar uma forma de caracterização mais simples e mais barata para a caracterização de amostras em solução de nanotubos de Carbono de Parede Simples separados por Cromatografia em gel.

Nos próximos capítulos, serão introduzidos os conceitos básicos pertinentes aos nanotubos. No capítulo 2, é feita uma revisão das propriedades eletrônicas, ópticas e vibracionais dos nanotubos. No capítulo 3 é apresentada uma teoria para a absorção óptica dos nanotubos e é feita uma revisão da espectroscopia Raman e sua aplicação para os nanotubos. No capítulo 4, são apresentadas as formas de produção e separação dos nanotubos e a aplicação destes métodos para a criação de amostras utilizadas neste trabalho. No capítulo 5 é feita a análise dos resultados experimentais obtidos para as amostras, e é apresentada uma forma mais eficiente para a caracterização de suspensões de nanotubos.

Capítulo 2

Nanotubos de Carbono de Parede Única



Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

2.1 Uma breve Introdução

Apesar de os nanotubos de carbono de parede única (NTs) terem sido observados antes do grafeno, é a partir dele que os principais cálculos de estrutura eletrônica e vibracional são feitos. Isso é devido ao fato de NTs serem uma supercélula, que pode ser completamente descrita por uma célula unitária mais simples, a célula do grafeno neste caso. É exatamente por esse fato que as propriedades dos NTs podem ser derivadas das propriedades básicas do grafeno. Portanto, começamos toda a discussão pelo grafeno e então fazemos a extensão dos argumentos apresentados para os NTs.

2.2 Estrutura Cristalina e Espaço Recíproco

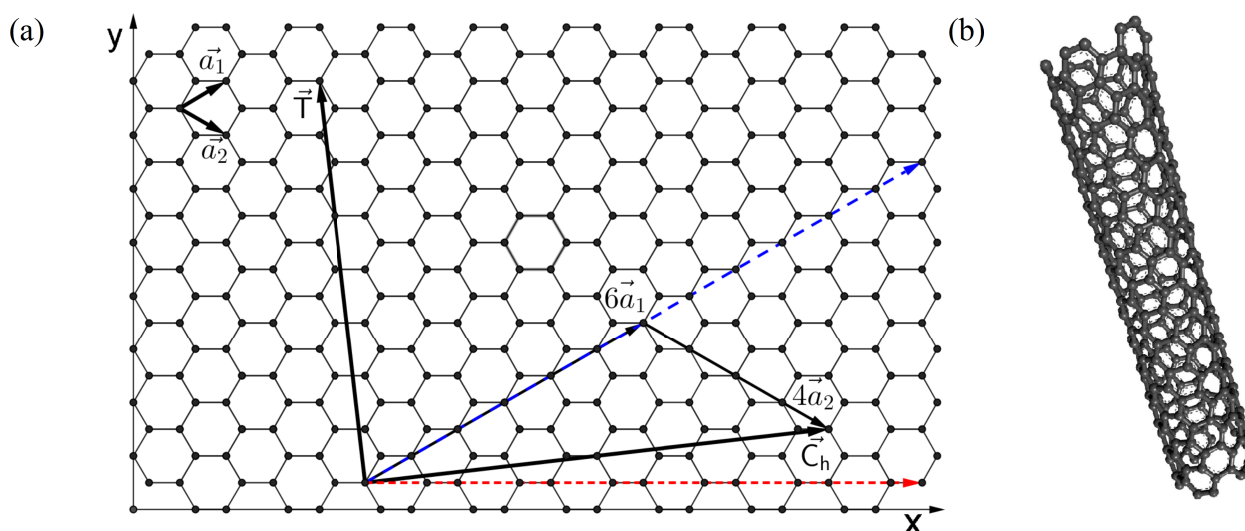


Figura 2.1: (a) Representação esquemática de uma folha de grafeno com seus respectivos vetores base (canto superior direito) e os os vetores \vec{C}_h e \vec{T} para o NT (6,4) junto às direções que definem a direção de enrolamento para os NTs *Zig Zag* em azul e *Armchair* em vermelho. (b) Simulação da estrutura do NT (6,4).

O grafeno nada mais é que uma folha formada por átomos de carbono com ligações sp^2 no plano, isto é, uma folha com apenas um átomo de espessura. Como podemos ver na figura 2.1, as ligações dos átomos de carbono geram hexágonos, e portanto a rede de grafeno não é uma rede de Bravais. Faz-se necessário uma base com 2 átomos para conseguirmos descrever toda a rede, levando a célula unitária a conter 2 átomos de carbono, como vemos na figura 2.1. O valor do parâmetro de rede a é 0,246 nm, a distância entre átomos de carbono é de 0,142 nm e os vetores base da rede podem ser escritos em coordenadas cartesianas como:

Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) ; \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} - \hat{y}) . \quad (2.1)$$

Para um NT, precisa-se definir dois vetores: o vetor quiral \vec{C}_h , responsável por descrever a circunferência do tubo e o vetor translacional \vec{T} , responsável por descrever a altura da célula unitária do NT. Ambos vetores são necessários para descrever a célula unitária de um determinado NT. A maneira mais simples e geral de descrever o vetor quiral é através de uma combinação linear dos vetores da base do grafeno¹⁵, da seguinte forma:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 . \quad (2.2)$$

Da primeira relação, é obtido diretamente o diâmetro do NT em função somente dos índices quirais:

$$d_t = \frac{a}{\pi} (n^2 + m^2 + nm)^{\frac{1}{2}} . \quad (2.3)$$

Como exemplo, para o NT (6,4), $d_t = 0,683$ nm. Como o vetor \vec{C}_h forma um círculo ao redor do NT, n e m tem de ser necessariamente inteiros. Os índices n e m são usados para identificar as diferentes quiralidades de nanotubos e definem um NT essencialmente. Como será visto durante toda a extensão do texto, a grande maioria dos cálculos para a estrutura eletrônica pode ser simplificada para relações com os índices dos NTs. O vetor translacional também pode ser escrito como uma combinação dos vetores da base do grafeno e, como os vetores \vec{C}_h e \vec{T} são perpendiculares, pode-se encontrar a combinação apropriada dos vetores da base do grafeno através do produto vetorial entre a direção perpendicular a folha (eixo z) e o vetor quiral. Usando as relações

$\hat{x} = \frac{(\vec{a}_1 + \vec{a}_2)}{a\sqrt{3}}$; $\hat{y} = \frac{(\vec{a}_1 - \vec{a}_2)}{a}$, chegamos a:

$$\vec{T} = \hat{z} \times \vec{C}_h \propto (2m+n)\vec{a}_1 - (2n+m)\vec{a}_2 = p\vec{a}_1 + q\vec{a}_2 . \quad (2.4)$$

Como o vetor definido na equação 2.4 pode não ser o menor vetor possível para descrever o nanotubo, é necessário simplificar a norma do vetor pelo máximo divisor comum (mdc) entre os índices p e q , o que leva a redefinição destes, de forma que:

$$p = \frac{(2m+n)}{d_r} ; q = -\frac{(2n+m)}{d_r} ; d_r = mdc[(2m+n), (2n+m)] . \quad (2.5)$$

Usando as equações 2.2 e 2.5 com o vetor quiral para um NT qualquer, é construída a

Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

célula unitária para o NT (6,4) em que $\vec{C}_h = 6\vec{a}_1 + 4\vec{a}_2$, $\vec{T} = 7\vec{a}_1 - 8\vec{a}_2$, como ilustrado na figura 2.1.

A partir dessas definições, são obtidas várias informações sobre os NTs. Começando com o ângulo quiral, o ângulo entre o vetor quiral e o vetor \vec{a}_1 :

$$\tan \theta = \frac{m\sqrt{3}}{2n+m} \quad (2.6)$$

Analisando a estrutura do nanotubo desenrolado da figura 2.1, ao ser feita a inversão $y = -y$, teremos simplesmente uma inversão dos índices n e m , portanto o ângulo quiral fica limitado aos quadrantes superiores. Como o conjunto de vetores $(\vec{a}_1, \vec{a}_1 - \vec{a}_2)$ também é uma base do grafeno, se o ângulo quiral for superior a 30° começamos a repetir nanotubos já descritos, somente com uma inversão de índices. Isso é importante para propriedades de helicidade, mas não é relevante para propriedades vibracionais. Consequentemente podemos limitar o ângulo quiral entre 0 e 30° .

Esses dois extremos são casos particulares muito interessantes conhecidos como NTs *armchair* ($\theta = 0^\circ$, $n = m$) e NTs *zigzag* ($\theta = 30^\circ$, $m = 0$). NTs *armchair* são todos metálicos e os NTs *zigzag* são metálicos quando o índice n é divisível por 3. A explicação para tal fenômeno tem ligação com a estrutura eletrônica dos NTs de carbono e será explorada mais a frente.

A área da célula unitária pode ser calculada a partir do produto vetorial entre o vetor quiral e o vetor translacional:

$$|\vec{C}_h \times \vec{T}| = \pi^2 \sqrt{3} \frac{d_t^2}{d_r} = a^2 \sqrt{3} \frac{(n^2 + m^2 + nm)}{d_r} \quad (2.7)$$

Como cada hexágono do grafeno tem área de $\frac{\sqrt{3}}{2} a^2$, pode-se dividir a área total da célula unitária dos NTs e obter assim o número de hexágonos, N , e o número de átomos de carbono, $2N$, na célula unitária do NT:

$$N = 2 \frac{(n^2 + m^2 + nm)}{d_r} \quad (2.8)$$

De posse dessas informações, é montado o espaço recíproco dos NTs.

O espaço recíproco de qualquer material pode ser obtido através das relações $a_i \cdot b_j = 2\pi \delta_{ij}$, onde δ_{ij} é a função delta de Kronecker. A partir dessas relações, o

Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

espaço recíproco do grafeno pode ser obtido:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\hat{x}}{\sqrt{3}} + \hat{y} \right) ; \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{\hat{x}}{\sqrt{3}} - \hat{y} \right) . \quad (2.9)$$

Esses dois vetores definem a 1ª Zona de Brillouin (FBZ) do grafeno que assim como a célula unitária no espaço real é um losango, rodado de 30° em relação ao espaço real. Definimos os três pontos de alta simetria da FBZ do grafeno como os pontos Γ com simetria D_{6h} , M com simetria D_{2h} e K com simetria D_{3h} , que são o ponto central, um dos vértices e o centro da aresta do hexágono, respectivamente. A figura 2.2 mostra o espaço recíproco do grafeno.

Com os dois vetores do espaço recíproco do grafeno como base, é possível construir o espaço recíproco dos NTs como uma combinação linear desses. Como no grafeno, temos duas relações para o espaço recíproco:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi ; \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0 , \quad (2.10)$$

usando-se ambas relações para montar o espaço recíproco dos NTs:

$$\vec{K}_1 = \frac{-q}{N} \vec{b}_1 + \frac{p}{N} \vec{b}_2 ; \vec{K}_2 = \frac{m}{N} \vec{b}_1 - \frac{n}{N} \vec{b}_2 ; |\vec{K}_1| = \frac{2}{d_t} ; |\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{T} . \quad (2.11)$$

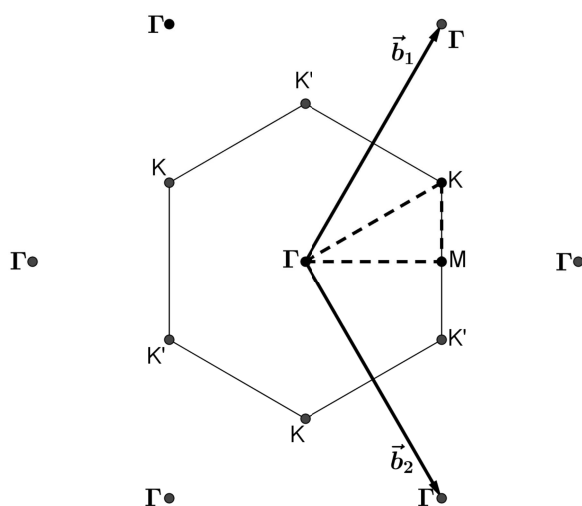


Figura 2.2: Espaço recíproco do grafeno. Pode-se ver vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , recíprocos dos vetores da base real do grafeno. O ponto Γ é tomado como o centro do espaço recíproco, e devido à periodicidade hexagonal da rede do grafeno, a primeira zona de Brillouin é também um hexágono pois é formada ao traçar planos perpendiculares ao seguimento que liga os pontos periódicos. Os pontos Γ , M e K são os pontos de de alta simetria contidos no espaço recíproco e são utilizados para fazer a projeção das dispersões de elétrons e de fônons do grafeno.

Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

A figura 2.3(a) mostra a FBZ para o NT (6,4). A 1ª Zona de Brillouin dos NT, como podemos ver, é um retângulo, com área N vezes menor que a 1ª Zona de Brillouin do grafeno. Levando em conta que um vetor de onda \vec{k} qualquer é quantizado ao longo da circunferência do tubo, isso leva a função de onda de um elétron a ter uma fase relativa de múltiplos inteiros de 2π . Logo:

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi \mu, \quad \mu = 0, 1, \dots, N-1$$

Quando essa relação é aplicada no espaço recíproco do grafeno, são gerados segmentos conhecidos como linhas de corte,^{12,13} que se estendem pelo espaço recíproco do grafeno, como pode ser visto na figura 2.3(b). A distância de separação entre as linhas é de $2/d_t$, e para o caso de um NT com comprimento infinitamente maior que seu vetor translacional, o vetor de onda ao longo do eixo do tubo é contínuo, de forma que os segmentos possuem comprimento de $2\pi/T$, ou seja, variam de $-\pi/T$ a π/T . Portanto, os vetores de onda permitidos tem a forma:

$$\vec{k} = \mu \vec{K}_1 + k \frac{\vec{K}_2}{K_2}; \quad -\pi/T < k < \pi/T, \quad (2.12)$$

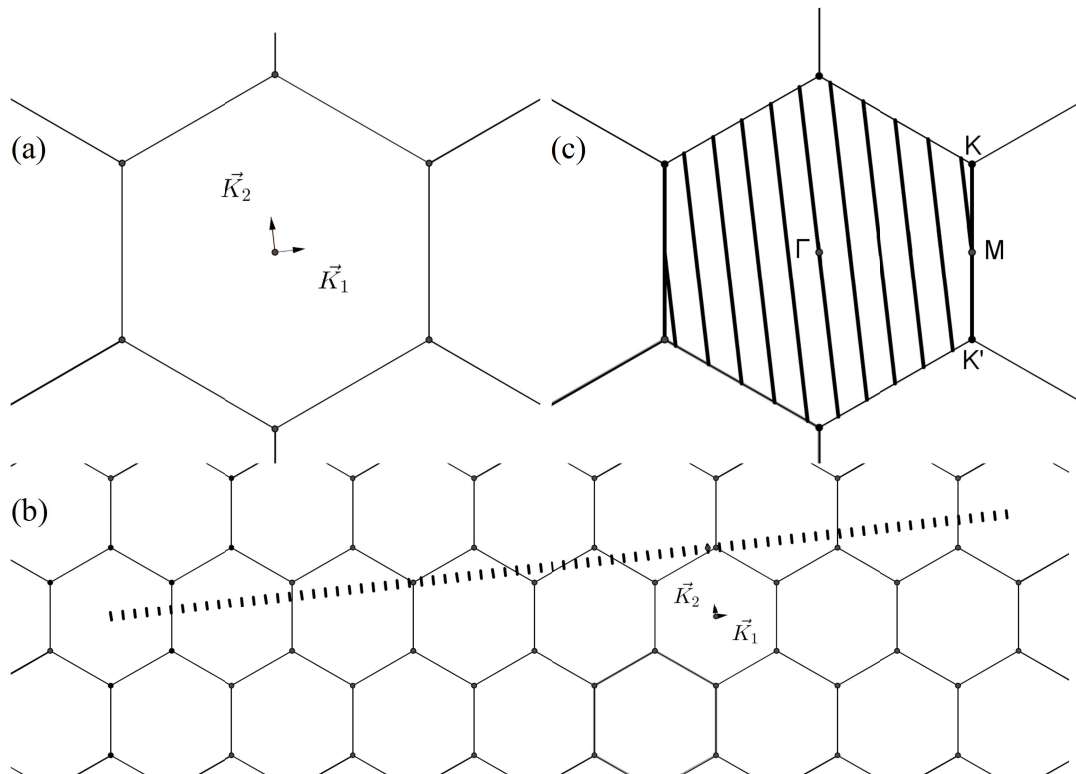


Figura 2.3: (a) Vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 e (b) Linhas de corte para o NT 6,4. (c) O esquema de dobramento de zona, no qual todas as linhas de corte são transladadas para a FBZ do grafeno.

Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

em que k é um ponto na linha de corte. Pode-se mapear todo o espaço recíproco de um NT por translações destes segmentos por combinações lineares de \vec{K}_1 e \vec{K}_2 até que eles preencham totalmente a FBZ do grafeno, num processo de *zone-folding* (dobramento de zona)^{11,14,15}, como é ilustrado na figura 2.3(c).

A grande vantagem de usar esta aproximação reside no fato de podermos aplicar todos os cálculos da dispersão eletrônica e de fônons do grafeno para os NTs diretamente. Na prática, isso é muito mais simples que cálculos de primeiros princípios, pois o grafeno só possui 2 átomos por célula unitária, enquanto um NT como o (6,4) tem 152 átomos por célula unitária.

2.3 Dispersão Eletrônica

A dispersão eletrônica do grafeno pode ser obtida através do modelo de *Tight binding*. Este modelo consiste em considerar as contribuições dos orbitais atômicos de cada átomo nas interações presentes no cristal. Para o grafeno, considerando apenas as interações com os primeiros vizinhos e elétrons π , obtemos a seguinte relação para a energia^{5,6}:

$$E(\vec{k}) = \frac{E_{2p} \pm \gamma_0 \sqrt{|f(\vec{k})|^2}}{1 \pm s_0 \sqrt{|f(\vec{k})|^2}}, \quad (2.13)$$

$$\sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)},$$

onde E_{2p} , γ_0 e s_0 são constantes determinadas empiricamente. Para obtermos os mesmos resultados que os cálculos de primeiros princípios, usamos os valores $E_{2p} = 0$, $\gamma_0 = -3,033$ eV e $s_0 = 0,129$ ¹⁵. A dispersão eletrônica do grafeno pode ser vista na figura 2.4(a).

Devido à forma cônica da dispersão eletrônica perto do nível de Fermi no ponto K , podemos fazer uma expansão nas proximidades do ponto K para k pequeno, $\sqrt{|f(\vec{k})|^2} \approx \frac{\sqrt{3}a}{2} k$,¹⁶ e encontrar uma variação linear da energia com o momento:

$$E(\vec{k}) \approx \pm \frac{\sqrt{3}a}{2} \gamma_0 k = \hbar k v_F \rightarrow E_{gap} \approx a \sqrt{3} \gamma_0 k ; k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}. \quad (2.14)$$

Com a relação acima, a diferença de energia entre as bandas de condução e valência (para um dado vetor de onda) do grafeno varia de forma linear para energias mais baixas,

Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

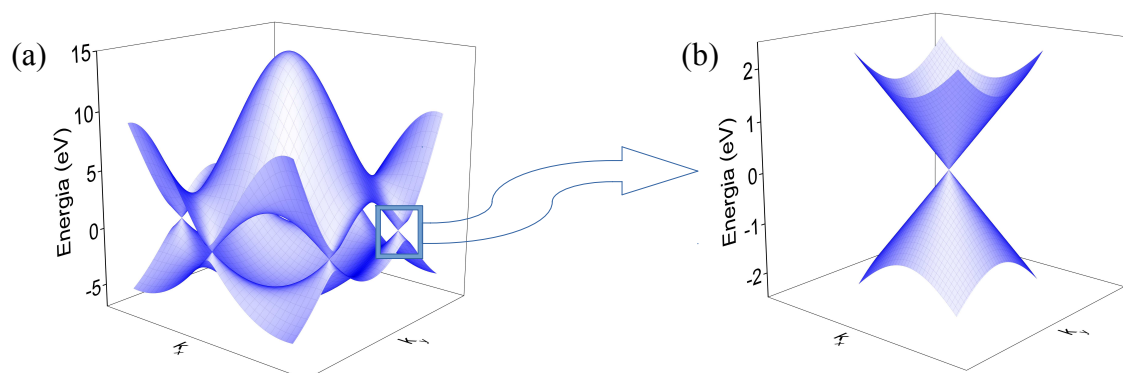


Figura 2.4: (a) Dispersão eletrônica do Grafeno obtida pelo método de *Tight Binding* com as constantes descritas no texto. (b) Dispersão eletrônica nas proximidades do ponto K. Observa-se o formato cônico da dispersão eletrônica nessa região.

como era esperado. A forma cônica da dispersão perto do ponto K pode ser vista na figura 2.4(b). O grafeno tem propriedades interessantes como o fato de ele ser um semiconductor de *gap* nulo, ou seja, no nível de Fermi onde as bandas se encontram nos pontos K e K' a densidade de estados eletrônicos é nula. Isso pode ser visto na figura 2.4(b). Outra propriedade interessante é o fato de ter uma alta velocidade de Fermi com ordem de grandeza de 10^6 m/s de acordo com a equação 2.14.

Obtém-se uma aproximação para a estrutura eletrônica para os NTs ao serem aplicadas as linhas de corte diretamente sobre a dispersão de elétrons do grafeno e então deslocando-se todas as curvas obtidas para a FBZ do NT, de forma a serem obtidas curvas em uma só dimensão, no processo de *zone-folding*. Os valores para as energias do NT terão a seguinte forma:

$$E_{\mu} = E_{g2D} \left(k \frac{\vec{K}_2}{K_2} + \mu \frac{\vec{K}_1}{K_1} \right) . \quad (2.15)$$

A dispersão eletrônica do NT (6,4) (obtida por essa aproximação) é apresentada na figura 2.5(a) primeiro com as linhas de corte sobrepostas à dispersão do grafeno, e em seguida formando a dispersão unidimensional do NT. Nessa dispersão em particular, há um *gap* de energia, característica de materiais semicondutores, o que faz desse um NT semiconductor. Um nanotubo pode ser considerado semiconductor se nenhuma linha de corte passa pelos pontos K ou K' da FBZ do grafeno onde as bandas de valência e condução se tocam, como é ilustrado para o NT (6,4) na figura 2.3 (c). Caso contrário se uma linha de corte passa pelo ponto K ou K' não há *gap* de energia, e o NT é considerado metálico.¹⁶

Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

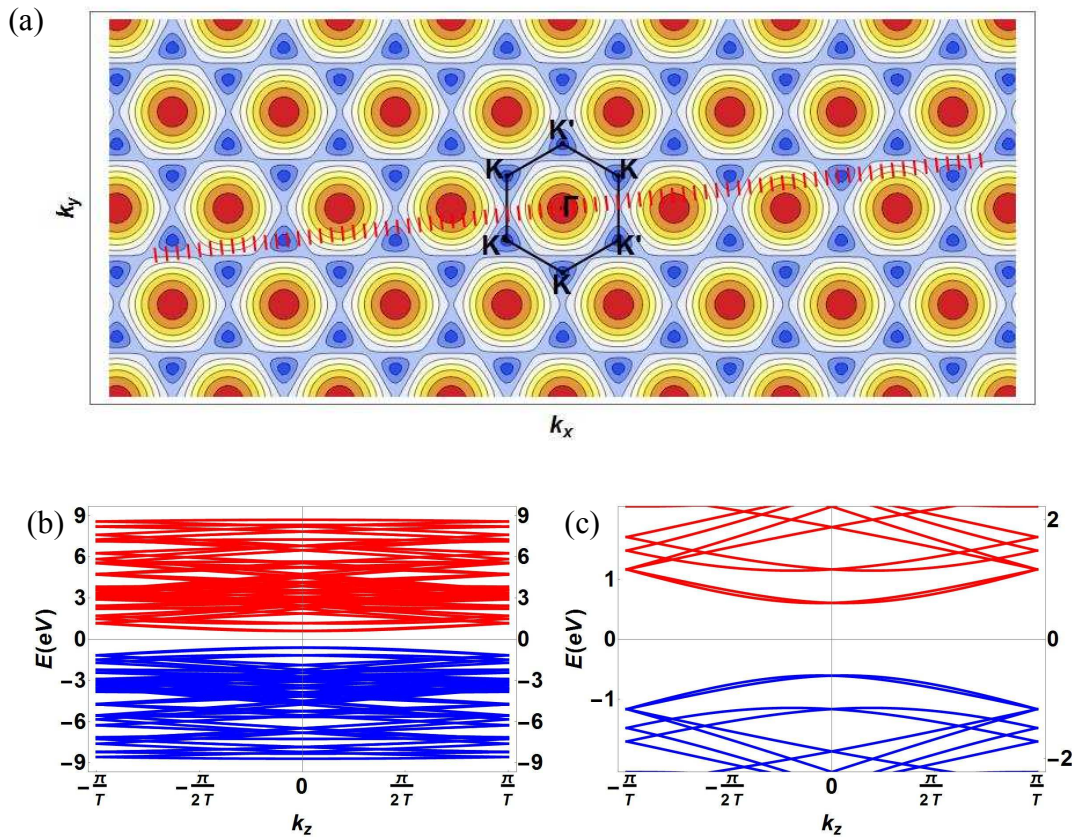


Figura 2.5: (a) Projeção bidimensional das linhas de corte aplicadas diretamente sobre a dispersão eletrônica do grafeno estendida sobre seu espaço recíproco. (b) Dispersão eletrônica do NT (6,4) obtida pela aproximação de Zone-Folding a partir da dispersão eletrônica do grafeno. (c) Ampliação da figura (b) que mostra com mais detalhe o *gap* entre as bandas de valência e condução.²²

Então, para um NT ser metálico, este deve respeitar a seguinte condição¹⁶:

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = \vec{K} \cdot \vec{C}_h \rightarrow \mu = \frac{(2n+m)}{3}$$

Como μ é um número inteiro por definição, a soma $(2n+m)$ deve ser um múltiplo de 3. Caso contrário, o NT é semicondutor. Como há um múltiplo de três a cada três números inteiros em sequência, existem duas vezes mais NTs semicondutores que metálicos. Existem outras notações¹¹ (que não mudam o fato dos NTs serem semicondutores ou não), mas nesse estudo será adotada essa convenção. Portanto, se o índice de um NT *zigzag* é divisível por 3, ele é um NT metálico.

É interessante observar a densidade de estados eletrônicos (DOS) para ambos os casos e ela pode ser calculada através da expressão:

$$g(E) = \frac{2}{N} \sum_{\mu=1}^N \int dk \delta(E - E_{\mu}(\vec{k})) \left[\frac{\partial E_{\mu}(k)}{\partial k} \right]^{-1}, \quad (2.16)$$

Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

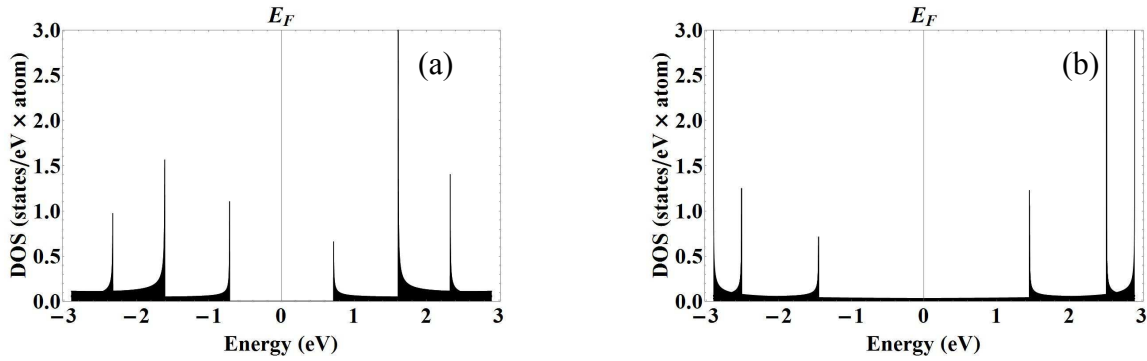


Figura 2.6: Densidade de Estados para dois NTs, um NT semicondutor (a) (7,0) e um NT metálico (b) (6,6). É fácil observar a ausência de densidade de estados para k perto de 0 para o caso do NT Semicondutor.

onde a soma é feita sobre todas as bandas.

As linhas de corte geram máximos locais na DOS, as singularidades de van Hove (vHS). A DOS do NT é característica de sistemas unidimensionais. Para NTs metálicos, a densidade de estado perto do nível de Fermi é pequena, mas existente. Para NTs semicondutores isso não acontece e temos um *gap* de energia. Podemos ver a DOS para os NTs (7,0), e (6,6) na figura 2.6.

As transições ópticas entre as vHS acontecem predominantemente entre as linhas de corte de mesmo índice i e suas energias podem ser aproximadas para a dispersão linear do grafeno nas proximidades do ponto K . Substituindo as equações 2.11 e 2.12 em 2.14:

$$E_{ii} = \frac{N a \gamma_0}{\sqrt{(3)} d_t} , \quad (2.17)$$

onde $N = 1$ e 2 para NTs semicondutores, 3 para metálicos, 4 e 5 para semicondutores novamente e assim em diante. Nessa expressão ainda devemos levar em conta correções de distorção das curvas de equi-energia, que tendem a formar um triângulo a medida que ficam mais longe do ponto K e se aproximam do ponto M , como podemos ver claramente na figura 2.5(a). Este efeito leva os valores de energia a sofrerem desvios dos valores previstos pela equação, e esses desvios são dependentes da quiralidade do NT, mas especificamente, são dependentes do ângulo quiral do NT e adicionam uma correção à equação 2.17:

$$E_{ii} = \frac{N a \gamma_0}{\sqrt{3} d_t} + \frac{A \cos(3 \theta)}{d_t^2} . \quad (2.18)$$

Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

O segundo termo da equação 2.18 é um fator empírico e a constante A deve ser ajustada para cada energia de transição.¹⁷

Para NTs de diâmetro pequeno devemos levar em conta ainda os efeitos de curvatura inerentes ao formato dos tubos. Para tubos de diâmetro grande esses efeitos não são tão importantes devido ao fato do espaçamento entre as linhas de corte ser menor. A principal contribuição para a correção é a re-hibridização dos elétrons $\sigma - \pi$, que pode ser aplicada diretamente ao cálculo ao considerarmos todos os orbitais no cálculo da dispersão eletrônica.

Por fim, ainda é necessário fazer correções para efeitos de interação de muitos corpos (elétron-elétron e elétron-buraco), que vem de contribuições de éxcitons e podem levar a correções de até 1 eV. Ao levarmos essa contribuição em conta, chegamos a:^{18,19,20}

$$E_{ii} = \frac{N a \gamma_0}{\sqrt{3} d_t} \left[1 + b \log \frac{c}{N/d_t} \right] + \frac{A \cos(3\theta)}{d_t^2}, \quad (2.19)$$

onde b é uma constante dependente do meio e $c = 0,812 \text{ nm}^{-1}$. Essa relação é válida somente até a primeira transição metálica ($N = 3$). Para as transições seguintes, é necessário fazer mais correções devido as contribuições excitônicas não serem sempre as mesmas.

Na aproximação simples de *Tight Binding*, não levamos em conta a curvatura. Portanto, os únicos NTs realmente metálicos são os *armchair*. Todos os outros NTs com $2n+m$ múltiplo de 3 apresentam um pequeno *gap* que varia com o inverso do diâmetro.

2.4 – Propriedades Ópticas

Pode ser construído um gráfico que relaciona as energias de transição de cada NT com o seu diâmetro (figura 2.7(a)), ou o inverso deste. Usando o fato de que a frequência de vibração dos modos de respiração radial (RBM) é inversamente proporcional ao diâmetro do NT, que será explicado no próximo capítulo, é possível fazer a construção desse gráfico relacionando a frequência de RBM diretamente às energias de transição. Esse gráfico é mais conhecido como o gráfico de Kataura, e é muito utilizado para a caracterização de amostras de NTs.

Esse gráfico é obtido ao levar em conta as correções para efeitos de curvatura e de muitos corpos obtido pelo método de *Tight Binding* estendido. Podemos ver o gráfico de

Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

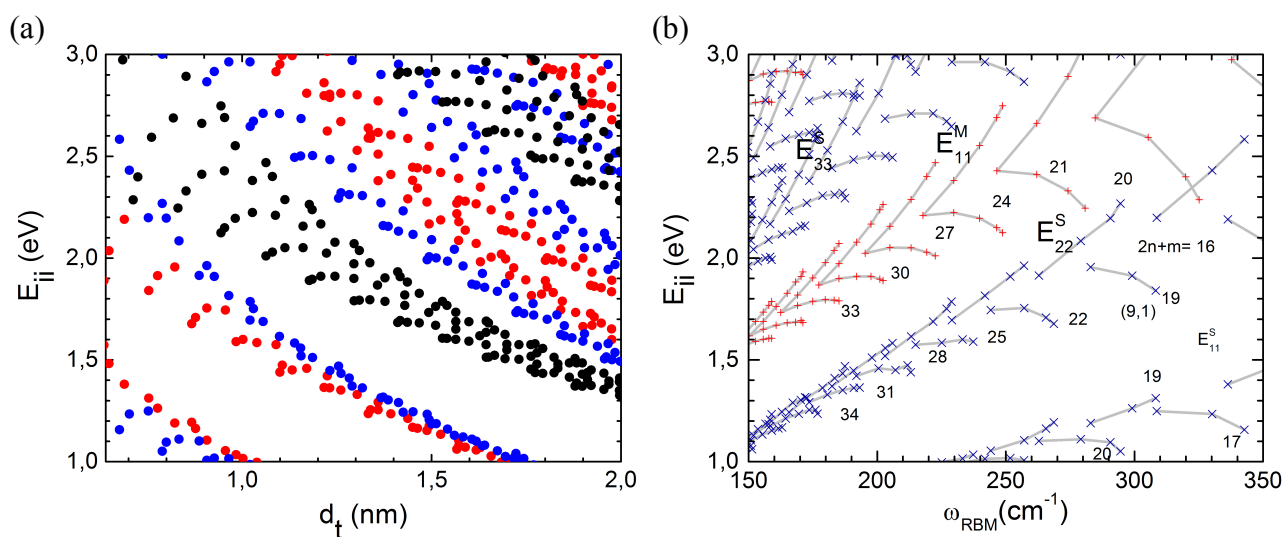


Figura 2.7: Gráfico de Kataura com variação da energia de transição dos NTs (a) com o diâmetro e (b) com a frequência de RBM. Em (a) os círculos vermelhos são NTs semicondutores do tipo 1, os círculos azuis são NTs semicondutores do tipo 2 e os círculos pretos são NTs metálicos. Em (b), os símbolos azuis são NTs semicondutores e os símbolos vermelhos são NTs metálicos. Em ambas as imagens, podemos ver claramente o comportamento de famílias assumido pelos NTs.¹¹

Kataura na figura 2.7(b). Uma das características dos NTs no gráfico de Kataura, é o fato de se agruparem em famílias de determinados tipos que podem ser da forma $(2n+m)$ ou $(n-m)$. A primeira notação fora introduzida antes, na condição 1. Para NTs semicondutores, eles podem ser classificados em tipos 1 ou 2 de acordo com uma simples regra envolvendo seus índices: se o resto da divisão de $2n-m$ por 3 for 1, o NT é classificado como tipo 1 e caso o resto seja 2 ele é classificado como tipo 2. Caso contrário, o NT é metálico. Por exemplo, para o NT (6,4), $2n+m$ é 16, portanto, o resto de sua divisão por 3 é 1, ou seja, o NT (6,4) é um NT semicondutor do tipo 1.

2.5 – Dispersão de Fônons

A dispersão de fônons é obtida ao resolver a equação de movimento para o deslocamento do i -ésimo átomo de sua posição de equilíbrio $\vec{u}_i = (x_i, y_i, z_i)$ para N átomos na célula unitária com o uso da seguinte expressão:¹¹

$$M_i \ddot{\vec{u}}_i = \sum_j K^{ij} (\vec{u}_j - \vec{u}_i), (i=1, \dots, N) \quad , \quad (2.20)$$

M_i é a massa do átomo i e $K^{(ij)}$ é elemento ij do tensor de constante de força entre os átomos i e j . A soma é feita sobre os vizinhos mais próximos do átomo i .

Para o grafeno, podemos seguir os passos da referência 21 para chegar até a

Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

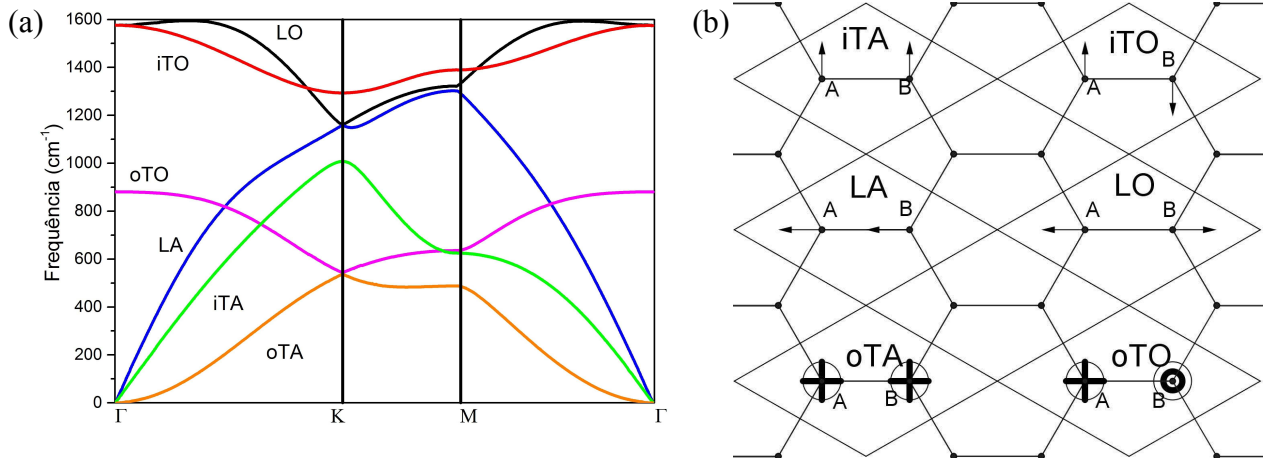


Figura 2.8: (a) Dispersão de fônons do grafeno obtida quando traçamos as curvas nas direções de alta simetria. (b) Modos de vibração de uma célula unitária do grafeno.

dispersão de fônons. Ela pode ser vista na figura 2.8(a) e ao seu lado na figura 2.8(b), os 6 modos de vibração de uma célula unitária do grafeno, sendo 3 acústicos e 3 ópticos, com vibrações no plano (2 transversais e 2 longitudinais) e fora dele (2 transversais).

Usando o processo de *zone-folding* (o mesmo usado para a dispersão eletrônica) obtemos a dispersão dos NTs ao aplicarmos as linhas de corte diretamente sobre a dispersão de fônons do grafeno (figura 2.9(a)):

$$\omega_{1D}^{m\mu}(k) = \omega_{2D}^m \left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1 \right), \quad (2.21)$$

onde $m = 1, \dots, 6$ representando cada um dos 6 ramos presentes na dispersão do

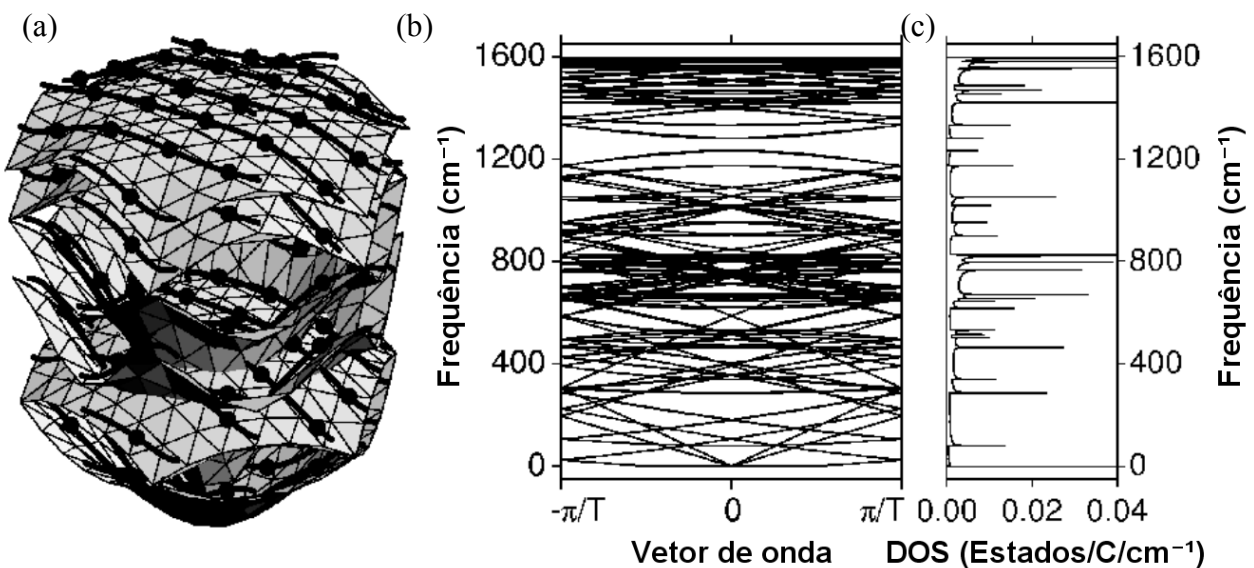


Figura 2.9: (a) Linhas de corte para o NT (4,2) sobrepostas à dispersão de fônons do grafeno, (b) dispersão de fônons e (c) densidade de estados correspondente obtida do *Zone Folding* de (a).¹³

Capítulo 2: Nanotubos de Carbono de Parede Única

grafeno, enquanto k e μ são definidos como na dispersão eletrônica. Podemos ver a dispersão de fônons para o NT (4,2) em conjunto com sua densidade de estados de fônons nas figuras 2.9(b) e 2.9(c).

Embora essa seja uma boa aproximação, temos pequenos problemas como a falha do modelo em prever a existência dos modos de respiração radial (*Radial Breathing Modes*, os modos característicos para a identificação de NTs).

Embora não seja discutido aqui, esse problema surge, como na dispersão eletrônica, por não levar em conta os efeitos de curvatura. É possível fazer uma correção nessa relação voltando à equação 2.20 e fazendo o cálculo para todos os $2N$ átomos presentes na célula unitária do NT em questão.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

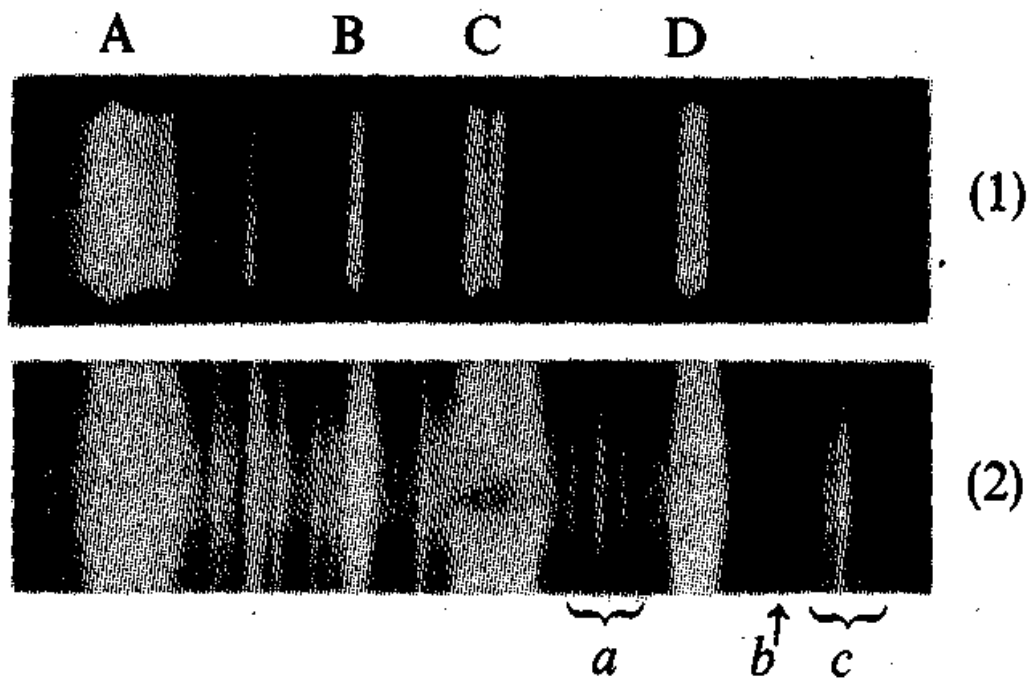


Figure 1. (1) Spectrum of incident light;
(2) spectrum of scattered light.

Fotografias do experimento de Raman para o espalhamento de luz

3.1 Introdução

As formas mais eficientes e rápidas para a caracterização de soluções de NTs são as técnicas ópticas e uma delas em particular, a mais simples e barata, a espectroscopia de absorção óptica. Outras técnicas ópticas para se fazer essa caracterização são espectroscopia Raman e de fotoluminescência. No caso da última só se consegue fazer a caracterização de amostras em solução e de NTs isolados, devido ao fato de feixes de NTs e NTs metálicos não luminescerem. A espectroscopia Raman por sua vez é bem sensível a todos os tipos de NTs que podem estar presentes na amostra. A proposta deste trabalho é o uso combinado das técnicas de absorção óptica e espectroscopia Raman para a caracterização de soluções de NTs. Neste capítulo, vamos falar sobre essas duas técnicas.

Começamos com a espectroscopia de absorção óptica, descrevendo a lei de Beer-Lambert para soluções. O fenômeno é descrito através de um modelo semiclássico. É introduzido um modelo quântico para compreender um pouco melhor as transições ópticas nos NTs. Por fim, modelamos as formas dos picos de absorção para obtermos a força de oscilação associada a uma transição qualquer.

Para a espectroscopia Raman, mostramos o modelo clássico do dipolo oscilante para a obtenção de uma relação que descreva o espalhamento inelástico da luz. Em seguida é feito o tratamento totalmente quântico do problema para a obtenção da seção de choque e conseqüentemente, do perfil de intensidade para o espalhamento Raman. Depois aplicamos isso diretamente para NTs com uma breve explicação das seções de choque calculadas para os modos Raman de NTs.

3.2 Absorção Óptica

Para sólidos, a transmitância, T , de uma amostra está relacionada com a profundidade óptica τ e por sua absorbância A para um feixe monocromático como:

$$T = \frac{\Phi_e^t}{\Phi_e^i} = e^{-\tau} = 10^{-A}, \quad (3.1)$$

onde $\Phi_e^t(\Phi_e^i)$ é o fluxo de radiância transmitida pelo (incidente no) material. A profundidade óptica é definida como o fator de atenuação do logaritmo da intensidade da radiação transmitida pelo material. Pela lei de Beer-Lambert, para N espécies atenuantes presentes na amostra com caminho óptico l , a transmitância é dada por:

Capítulo 3: Técnicas experimentais

$$T = e^{-\sum_{i=1}^N \sigma_i \int_0^l n_i(z) dz} = 10^{-\sum_{i=1}^N \epsilon_i \int_0^l c_i(z) dz} \quad (3.2)$$

onde σ_i e n_i são respectivamente a seção de choque de atenuação e a densidade da espécie atenuante na amostra. ϵ_i e c_i são o coeficiente de atenuação molar e a concentração da espécie atenuante, respectivamente.²³

Para o caso de somente uma espécie atenuante presente na amostra, a densidade e a concentração da espécie atenuante são independentes do caminho da luz, sendo assim obtemos as relações:

$$A = \epsilon c l \quad \text{e} \quad \tau = \sigma n l \quad (3.3)$$

Através da relação entre a densidade da espécie atenuante presente na amostra e sua concentração molar ($n = c N_A$) obtemos as relações entre o coeficiente de extinção ϵ molar e a seção de choque σ para a absorção:

$$\epsilon = \frac{N_A}{\ln 10} \sigma \quad (3.4)$$

Um equipamento normal de espectroscopia de absorção mede a absorbância da amostra através da medida da intensidade da luz transmitida em comparação com a intensidade da luz incidente, como descrito na equação 3.1. Este processo, no entanto, descarta as possíveis contribuições de reflectância. Para a eliminação desse possível entrave é feita uma medida da linha de base, que envolve a medida do suporte da amostra sozinho. No caso de soluções, esses suportes são cubetas de quartzo preenchidas com o solvente. São utilizados os solventes para eliminar a sua contribuição no espectro.

Definidos os fenômenos de absorção de luz, vamos agora analisar as bandas de absorção provenientes de transições ópticas no grafeno. Devido ao fato de sua dispersão eletrônica ser linear nas proximidades do ponto K na primeira zona de Brillouin, ele pode absorver um fóton com uma energia qualquer, pois ele possui estados disponíveis para a promoção dos elétrons entre as suas bandas de valência e de condução, mesmo para energias muito baixas. Entretanto, devido ao formato linear da densidade de estados para o grafeno na região de interesse (visível, UV próximo e IR próximo), à medida que a energia do fóton diminui, a densidade de estados diminui igualmente.

Capítulo 3: Técnicas experimentais

A taxa de transição $W_{i \rightarrow f}$ para a absorção é obtida quando consideramos diretamente a regra de ouro de Fermi:²⁴

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 g(\hbar\omega) , \quad (3.5)$$

e depende de dois fatores, o elemento de matriz M e a densidade de estados $g(\hbar\omega)$. O elemento de matriz descreve o efeito da perturbação externa causado pela incidência de luz nos elétrons. Ele é dado por:

$$M = \langle f | H' | i \rangle = \int d^3r \psi_f^*(\vec{r}) H'(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) , \quad (3.6)$$

onde $\psi_f^*(\vec{r})$ denota o complexo conjugado da função de onda eletrônica do estado final e $\psi_i(\vec{r})$ é a função de onda eletrônica no estado inicial. H' é tido como a perturbação causada no sistema pela incidência de luz. Considerando um tratamento semiclássico², o elemento de matriz nos dá a informação para o momento de dipolo elétrico da transição, já que a perturbação nesse caso vai induzir uma oscilação de tipo dipolo nos elétrons do sistema. Como o momento do fóton é muito pequeno em comparação com o momento do elétron, o vetor de onda eletrônico se mantém inalterado no processo e as transições eletrônicas são verticais.²⁴

A densidade de estados deve ser avaliada no intervalo de energia relativo ao fóton incidente para o material em questão. Para o grafeno, a densidade varia linearmente, e portanto, transições eletrônicas de absorção podem acontecer sem problemas na região do espectro visível.

No entanto, para os NTs há um problema. Como NTs são materiais unidimensionais, eles apresentam quantização dos vetores de onda na direção circunferencial do tubo, o que gera singularidades na sua densidade de estados, como já foi discutido no capítulo 2. Quando essas singularidades são levadas em conta para as transições eletrônicas, os elétrons não vão mais apresentar o comportamento observado no grafeno, e só será possível observar as transições entre as singularidades. Isso é verdade para NTs semicondutores e metálicos. Entretanto, como as bandas de valência e de condução se tocam no nível de Fermi para NTs metálicos, eles apresentam uma densidade de estados contínua, com singularidades em alguns pontos.

Para obter a seção de choque para a absorção em NTs, que é proporcional à taxa de transição, são feitas algumas aproximações. Em primeiro lugar é considerado somente a

Capítulo 3: Técnicas experimentais

transição direta entre as singularidades, desprezando a existência de outros estados ocupáveis, como ilustrado na figura 3.1(a). Dessa forma, as transições entre as singularidades devem ter formas de funções δ de Dirac, e portanto a densidade de estados conjunta, pode ser escrita como:

$$g(E_\lambda) \propto \delta(E_\lambda - E_{ii}) \quad (3.7)$$

Como é mostrado na figura 3.1(b). Na equação 3.7 é usada uma notação encurtada, mas estamos considerando aqui todas as transições ópticas.

Usando uma das definições da função δ :

$$\delta(E_\lambda - E_{ii}) = \lim_{\gamma/2 \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma/2}{(E_\lambda - E_{ii})^2 + (\gamma/2)^2} \quad (3.8)$$

onde é introduzida a largura a meia altura γ . Podemos relaxar a exigência de transição direta, pois há uma largura intrínseca da curva de absorção relacionada com o tempo de vida do processo pelo princípio de incerteza de Heisenberg. Esse tipo de definição da função é usado para descrição dos resultados experimentais, uma vez que a função δ de Dirac tem várias outras definições.²⁵ Portanto, usamos a relação acima e não consideramos mais o caso de a largura ser nula. Por esse meio é obtida a relação de proporcionalidade:

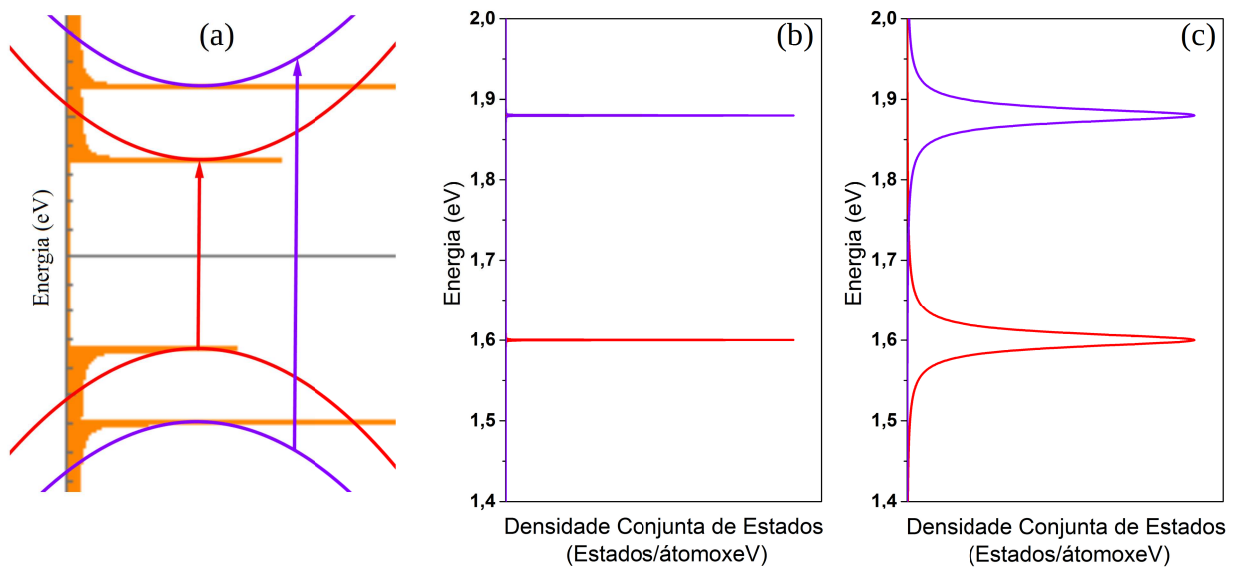


Figura 3.1: (a) Densidade de estados para o NT (8,0). Quando consideramos somente as transições entre as singularidades, ilustradas pelas setas vermelha e violeta, podemos considerar que a densidade conjunta pode ser descrita somente pela função δ , como visto na figura (b). (c) Densidade Conjunta de Estados quando considerado o tempo de vida finito do processo.

Capítulo 3: Técnicas experimentais

$$g(E_\lambda) \propto \frac{1}{(E_\lambda - E_{ii})^2 + (\gamma/2)^2} \quad (3.9)$$

A partir desse resultado, podemos obter a forma da dependência para a seção de choque com a energia de excitação E , que passa a ter a seguinte forma:

$$\sigma(E_\lambda) \propto \frac{1}{(E_\lambda - E_{ii})^2 + (\gamma/2)^2} \quad (3.10)$$

Esse resultado modela a forma da absorção para as transições ópticas em NTs. Podemos tratar o elemento de matriz nesse caso como uma constante, e junto dos outros termos presentes na equação 3.5, obtemos finalmente um modelo para a descrição da absorção de um fóton em NTs em suas singularidades:

$$\sigma(E_\lambda) = \frac{A_i}{\pi} \frac{\gamma_i/2}{(E_\lambda - E_{ii})^2 + (\gamma_i/2)^2} \quad (3.11)$$

É introduzida uma dependência dos elementos de matriz A_i e das larguras γ_i com a transição, uma vez que os resultados experimentais para a absorção mostram que tanto a largura quanto a absorbância no máximo da curva mudam consideravelmente para cada energia de transição. As constantes são incorporadas aos elementos de matriz. Esse resultado é ilustrado na figura 3.1(c).

Na literatura,²⁷⁻³² foram obtidas as seções de choque no máximo para NTs (6,5), tanto para o E_{11} quanto para o E_{22} , cujos valores giram em torno de 10^{-17} a 10^{-18} cm² por átomo de carbono. Mas em geral, esses trabalhos não levam em conta outros fatores como a diferença entre as seções de choque de absorção para cada espécie para os ajustes experimentais dos dados.

Um dos grandes problemas das dispersões de NTs é mantê-los em suspensão estável com o mesmo estado de agregação por muito tempo. Devido à interações entre tubos nos feixes, é observado tanto um alargamento da banda associada a algum NT quanto um deslocamento da energia de transição. Portanto usar somente a seção de choque para a energia de transição do NT pode não ser a melhor forma de obter informações, tal como a concentração relativa dos NTs presentes na amostra, quando consideramos a caracterização por espectros de absorção.³³

Entretanto, uma forma que se mostra razoavelmente confiável para essa caracterização é utilizar a força de oscilação, f , para a obtenção da concentração molar de átomos de carbono associados a uma determinada espécie de NT. O motivo

Capítulo 3: Técnicas experimentais

para a maior confiabilidade desta grandeza é que ela não varia muito com o grau de agregação da amostra.³² A força de oscilação é definida como:^{33,34,35}

$$f = \frac{4m_e}{\mu_0 e_0^2} \int dE \sigma(E) = \frac{4m_e}{\mu_0 e_0^2} \int d\tilde{\nu} \sigma(\tilde{\nu}) \quad (3.12)$$

Na equação 3.12, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, e m_e e e_0 são, respectivamente, a massa e a carga do elétron. O produto entre essas constantes, definido aqui como α , têm o valor de $1,13 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$. Foi introduzida a dependência com o número de onda $\tilde{\nu}$ devido ao fato deste simplificar os cálculos. Também mantemos a unidade para a seção de choque de absorção por átomos de carbono comumente utilizada na literatura e pela proporcionalidade entre energia e número de onda. Percebe-se então que f é uma grandeza adimensional.

Pelo modelo proposto aqui, é fácil mostrar uma fórmula analítica para f :

$$f = \frac{\pi}{2} \alpha \gamma \sigma(E_{ii}) \quad (3.13)$$

onde $\sigma(E_{ii})$ é a seção de choque para a absorção de um fóton com energia igual à energia de transição.

Por fim, é possível obter a concentração de átomos de carbono para uma determinada espécie de NT com uma relação desse tipo. A absorbância e a seção de choque de absorção são relacionadas por (obtida pelas equações 3.3 e 3.4):

$$\sigma(E_{ii}) = \frac{\ln(10) A(E_{ii})}{c l N_A} \quad (3.14)$$

Pode-se substituir a equação 3.14 diretamente na equação 3.13 e trocar f com c , e obter a concentração molar de átomos de carbono que contribuem para essa transição eletrônica. Definindo agora c_C como essa concentração, obtemos:

$$c_C = \frac{\pi}{2} \frac{\alpha \ln 10 \gamma A(E_{ii})}{N_A f l} = B \frac{S_{n,m}}{f l} \quad (3.15)$$

onde é usada a área da curva ajustada, $S_{n,m} = \gamma \cdot A(E_{ii})$ diretamente. A constante B é o produto das constantes anteriores e tem valor de $4,32 \times 10^{-12} \text{ mol/cm}$. Para o trabalho com espectro de absorção em unidades de energia (eV) e caminho óptico em cm, é feita a conversão dessa constante no valor de $3,48 \times 10^{-5} \text{ (molxcm)/(LxeV)}$. Dessa forma é possível obter a concentração molar dos átomos de carbono que formam os NTs da espécie que contribuem para essa transição.

Capítulo 3: Técnicas experimentais

Concluimos com a ressalva de que é difícil fazer uma caracterização quantitativa de soluções de NTs somente através da absorção óptica devido ao fato algumas espécies de NTs possuem energias de transição muito próximas. A diferença entre a segunda energia de transição para NTs (7,5) e (7,6), por exemplo, não chega a 0,01 eV, o que está na faixa de erro experimental. Portanto, torna-se necessário o uso de uma segunda técnica para a confirmação dos dados obtidos por essa via de informações.

3.3 Espalhamento Raman

A luz pode ser espalhada tanto elasticamente quanto inelasticamente devido a interações com a matéria. A lei de espalhamento elástico da luz, conhecida como a lei de Rayleigh ou espalhamento Rayleigh, foi proposta pelo Lord de mesmo nome em 1899 para estabelecer uma teoria que explicasse o fenômeno observado por Tyndall de espalhamento de luz branca por pequenas partículas. Uma consequência desse efeito é a cor azul do céu, pois o espalhamento de luz tem uma dependência com a quarta potência da frequência da luz.^{25,26} Na figura 3.2 é mostrado um simples experimento de espalhamento elástico em que um recipiente é preenchido com água, na qual é diluída 1 colher de chá de leite e é iluminado com um LED branco. Devido à presença da impureza, a solução espalha luz elasticamente seguindo uma sequência de maior frequência para menor frequência, já que dentro do recipiente vemos somente luzes com cor azul e um pouco de verde. Já fora do recipiente vemos somente uma luz bem amarela. Esse experimento foi feito somente para a ilustração desse efeito, pois não é o foco deste estudo.

Já em 1923, o físico alemão Adolf Smekal estudou a luz espalhada por um sistema de dois níveis e previu a existência de bandas laterais no espectro de espalhamento para a luz monocromática. Em 1928, Raman e Krishnan fizeram um experimento que comprovou a teoria de Smekal: usando uma linha de uma lâmpada de mercúrio. Eles mediram o espalhamento de luz em uma amostra de tolueno e observaram que quando filtravam algumas das linhas presentes no espectro da luz incidente, ainda sobravam algumas linhas no espectro da luz espalhada com comprimento de onda maior que o da linha de mercúrio utilizada.³⁸ Devido ao fato de o desvio observado da linha espalhada elasticamente estar na mesma ordem de grandeza da linha de absorção no infravermelho, esse efeito foi atribuído ao espalhamento inelástico da luz, que ficou conhecido como

Capítulo 3: Técnicas experimentais

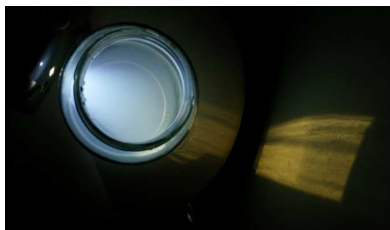


Figura 3.2: Pequeno experimento de espalhamento elástico, ou Rayleigh³⁸. Devido à presença de um agente espalhador de luz, os fótons com maior energia são espalhados primeiro, como é possível ver primeiro o azul sendo espalhado ao longo do recipiente e em seguida o verde. Seguindo o mesmo caminho óptico mas fora do recipiente vemos uma luz amarela, com frequência menor que os outros dois.

efeito Raman. Esse efeito foi observado no quartzo simultaneamente por Landsberg e Mandelstam, e devido a um atraso para a publicação e outros fatores, não é atribuído a eles também.³⁹

Apesar de ter sido descoberto no início dos anos 30, só foi possível utilizar o efeito Raman efetivamente com o surgimento de lasers, pois um espectro poderia levar dias para ficar pronto somente com uma lâmpada de mercúrio. Também foi necessário um aprimoramento de equipamentos para a detecção do efeito Raman, como os espectrômetros e CCDs. A partir de então, a espectroscopia Raman se consagrou como uma técnica efetiva para a caracterização de diversos materiais, tais como minerais e compostos orgânicos.

O modelo clássico para explicar o efeito Raman consiste da interação da luz com as moléculas constituintes do meio. Supondo que uma luz monocromática cujo campo elétrico é da forma $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_i t)$ é incidido sobre uma molécula, o dipolo elétrico induzido pelo campo, \vec{p} , pode ser calculado como:^{36,40}

$$\vec{p} = \bar{\alpha} \vec{E} = \bar{\alpha} \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad , \quad (3.16)$$

onde $\bar{\alpha}$ é o tensor de polarizabilidade eletrônica e representa a resposta das moléculas ao campo elétrico externo e que, por ser função das distâncias interatômicas, depende das vibrações moleculares. Estas vibrações podem ser decompostas nos modos normais de vibração da molécula com frequências ω_i (mantendo a notação simplificada) de coordenadas normais q_i . Nesse modelo, a intensidade é proporcional ao quadrado do dipolo, $|\vec{p}|^2$. A polarizabilidade pode ser expandida em termos das coordenadas normais e truncada no termo de primeira ordem para a obtenção da seguinte relação:

Capítulo 3: Técnicas experimentais

$$\alpha_{ij} \approx (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \quad (3.17)$$

A soma é feita sobre todas as coordenadas normais. Os termos indexados por zero indicam os valores na configuração de equilíbrio. Os modos normais de coordenada q_k podem ser escritos como oscilações harmônicas do tipo $q_k = q_{k0} \cos(\omega_k t)$ e usando uma identidade trigonométrica chegamos finalmente a:

$$p_i(k) = \sum_j (\alpha_{ij})_0 E_{0j} \cos(\omega_0 t) + \sum_j \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_{k0} E_{0j} (\cos((\omega_0 + \omega_k)t) + \cos((\omega_0 - \omega_k)t)) \quad (3.18)$$

Foi assumida a validade da equação 3.18 inicialmente para moléculas, mas ela é válida também para sólidos. Os termos para a primeira somatória são relacionados ao espalhamento Rayleigh, que é o espalhamento da luz com a mesma frequência de incidência. Para a segunda somatória, os termos são relacionados ao espalhamento inelástico da luz que pode ter frequência menor ou maior que a frequência da luz incidente. Para o caso de a frequência da luz espalhada ser menor, o processo é chamado Stokes e é relacionado à criação de um quanta de vibração no sistema (um fônon para o cristal). O outro processo, em que a frequência da luz espalhada é maior que a da luz incidente, é chamado de Anti-Stokes e, ao contrário do processo Stokes, um quanta de vibração é aniquilado nesse processo. A derivada da polarizabilidade garante que o efeito Raman só é ativo quando o modo de vibração altera o formato e a orientação da polarizabilidade em sentidos opostos e daí obtemos as regras de seleção para o processo Raman que são mediadas por duas transições de dipolo elétrico.⁴⁰

Podemos ver na figura 3.3 um esquema que descreve o efeito de espalhamento Raman e resume todos esses processos, além de mostrar o processo de espalhamento Raman Ressonante, que ocorre quando a energia de excitação é igual a uma energia de transição eletrônica da amostra. Quando esse processo ocorre, a intensidade do processo Raman pode ser aumentada em até 10^5 vezes quando comparado com o espectro fora de ressonância.⁴¹

Devido ao fato de a população que ocupa níveis vibracionais acima dos níveis fundamentais seguir a distribuição de Bose-Einstein, a probabilidade de encontrar moléculas excitadas a um nível vibracional mais alta a temperatura ambiente é mais baixa que a probabilidade de encontrá-las no estado fundamental. O número médio de fônons

Capítulo 3: Técnicas experimentais

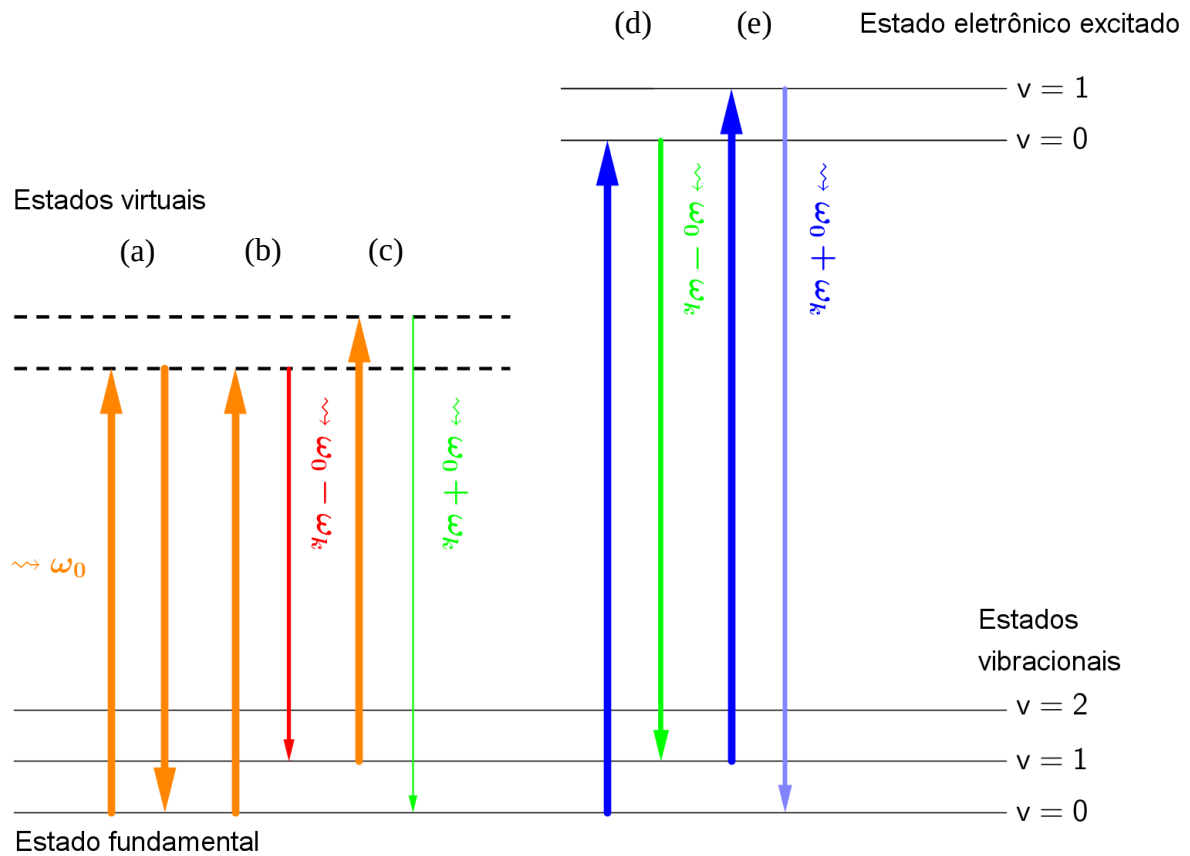


Figura 3.3: Resumo dos processos de espalhamento de luz em uma molécula. (a) Espalhamento elástico. (b) Espalhamento inelástico com a criação de um quanta de vibração (Stokes). (c) Espalhamento elástico com a aniquilação de um quanta de vibração (anti-Stokes). A versão ressonante de (b) e (c) são representadas por (d) e (e).

com energia E_{ph} é dado por:

$$n = \frac{1}{e^{E_{ph}/k_B T} - 1} \quad , \quad (3.19)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Considerando a inversão de simetria temporal, se o sistema excitado vai de $n \rightarrow n+1$ para $n+1 \rightarrow n$, que é essencialmente criar um fônon que é destruído logo em seguida, então a razão entre as intensidades para Stokes e Anti-Stokes segue a estatística:^{11,40,41}

$$\frac{I_S}{I_{AS}} \propto \frac{n+1}{n} = \frac{1/(e^{E_{ph}/k_B T} - 1) + 1}{1/(e^{E_{ph}/k_B T} - 1)} = e^{E_{ph}/k_B T} \quad . \quad (3.20)$$

A equação 3.20 é válida para processos fora de ressonância. Quando estamos em ressonância, deve ser feita uma correção para a energia de excitação. Esse assunto será abordado com mais detalhes posteriormente.

Um espectro Raman é em geral a medida da luz espalhada por uma amostra. Como

Capítulo 3: Técnicas experimentais

sabemos muito bem qual é a energia de excitação, é feita uma medida comparativa entre a energia de excitação e a energia dos fótons espalhados, em que a energia de excitação é tomada como a origem. Dessa forma, obtemos diretamente a energia dos fônons da amostra. A unidade geralmente utilizada por espectroscopistas é o cm^{-1} , que é relacionado diretamente a energia por um fator de conversão ($1 \text{ cm}^{-1} = 1,24 \times 10^{-4} \text{ eV}$) e também é uma unidade conveniente para esse tipo de experimento. É usado um laser com comprimento de onda de 514,5 nm, como medido na figura 3.4(a), para medir um espectro Raman de uma amostra de NTs, na figura 3.4(b).

Para espalhamentos que envolvem apenas um fônon, os picos Raman têm formato aproximado de Lorentzianas, cujas larguras estão relacionadas ao tempo de vida do processo através do princípio de incerteza.^{36,41,42}

Devemos levar em conta também efeitos de temperatura, pois eles induzem a um aumento na observação de efeitos anarmônicos e a um alargamento dos picos Raman e ao desvio de suas frequências. Isso é explicado pelo aumento das interações entre fônons, cujo livre caminho médio é diminuído devido à presença de um número maior de agentes interagentes.

O modelo clássico para o espalhamento Raman consegue descrever muito bem a

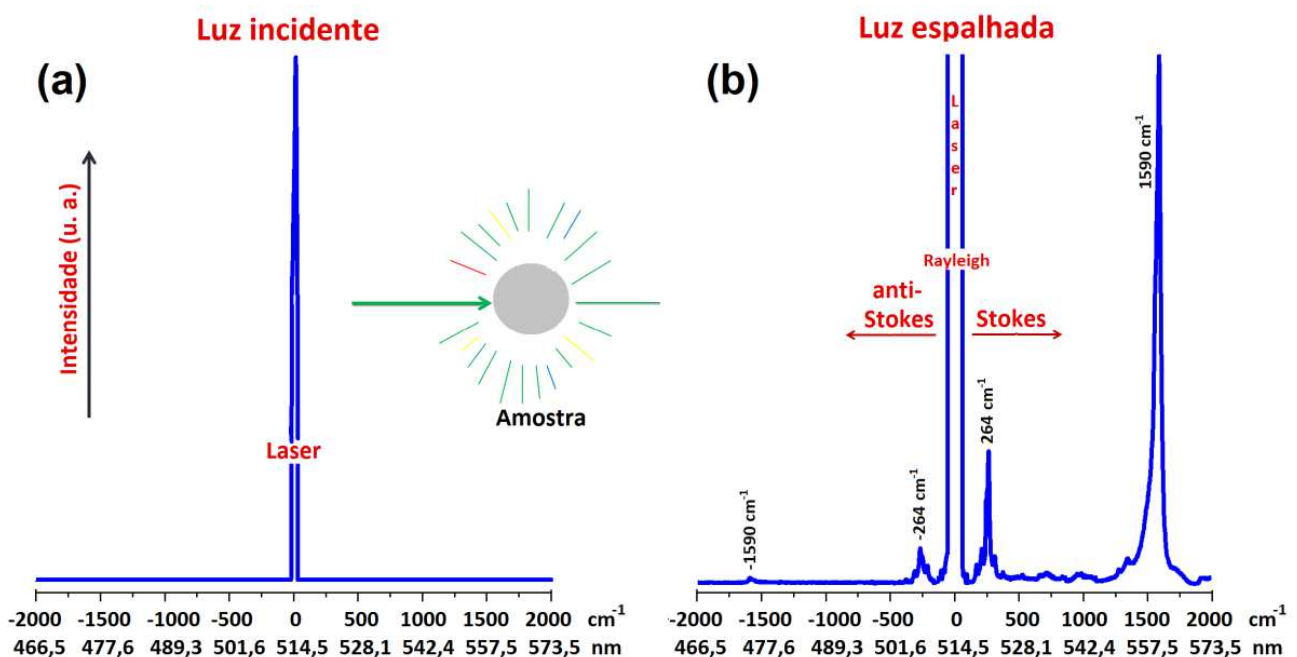


Figura 3.4: (a) Espectro da luz incidente com comprimento de onda de 514,5 nm. (b) Medida da luz espalhada pela amostra. O eixo das abscissas mostra a escala tanto em cm^{-1} (acima) quanto em nanômetros (abaixo). Quando a medida é feita em cm^{-1} , ela não é absoluta e devemos considerar a posição da luz incidente no espectro como a origem. Figura adaptada da referência 36.

Capítulo 3: Técnicas experimentais

existência de picos de diferentes frequências no espectro da luz espalhada pela amostra. Entretanto, os modelos clássicos não preveem a intensidade corretamente para a ressonância, e portanto é necessário usar um modelo totalmente quântico. Um resultado clássico ainda válido é a dependência da seção de choque com a quarta potência da frequência da luz incidente fora de ressonância, assim como no caso de espalhamento elástico.^{11,36,41,42}

Para sólidos, devemos levar em conta a conservação de energia e momento linear, o que leva a transições verticais entre os níveis eletrônicos. Portanto, pode-se escrever as conservações de energia e momento como:

$$\begin{aligned} \hbar \omega_0 &= \hbar \omega_S \pm \hbar \omega_{ph} \quad (a) \\ \hbar \vec{k}_0 &= \hbar \vec{k}_S \pm \hbar \vec{k}_{ph} \quad (b) \end{aligned} \quad (3.21)$$

em que ω_0 e \vec{k}_0 são a frequência e o vetor de onda do fóton incidente, ω_S e \vec{k}_S são a frequência e o vetor de onda da luz espalhada e ω_{ph} e \vec{k}_{ph} são o vetor de onda e a frequência do fônon criado (ou aniquilado) no processo. Dividindo a equação 3.21(b) por \hbar , subtraindo ambos os lados de \vec{k}_S e elevando ambos os lados ao quadrado, obtemos o quadrado do vetor de onda do fônon, dado por:

$$k_{ph}^2 = k_0^2 + k_S^2 - 2 k_0 k_S \cos \theta \quad (3.22)$$

onde θ é o ângulo entre a luz incidente e a luz espalhada. Devido ao fato de a frequência da luz e o módulo de seu vetor de onda serem relacionados pela velocidade da luz no meio (que é aproximadamente c para o ar) então $k_0 = \omega_0 / c$ e $k_S = \omega_S / c = (\omega_0 - \omega_{ph}) / c \approx \omega_0 / c$, pois $\omega_0 \gg \omega_{ph}$. Como consequência, $k_{ph} \approx k_0 \sin \theta / 2$. O vetor de onda da luz visível tem o valor de aproximadamente 10^7 m^{-1} e os vetores de onda no limite da primeira zona de Brillouin tem aproximadamente 10^{10} m^{-1} ($1/1\text{Å}$, ordem do parâmetro de rede para cristais em geral). Devido ao fato de a razão entre o vetor de onda do fônon criado no espalhamento e o vetor de onda nos limites da primeira zona de Brillouin ser 1000, só é possível ver fônons nas proximidades do ponto Γ . Portanto o vetor de onda considerado para os fônons que participam do efeito Raman é considerado nulo. Entretanto, outros fônons podem participar do espalhamento se houver defeitos no material, ou no caso de espalhamento de 2ª ordem, cuja soma dos momentos dos fônons que participam do espalhamento é nulo.¹¹

A teoria quântica para o efeito Raman, em sólidos e em 1ª ordem,^{11,36} é feita a partir da

Capítulo 3: Técnicas experimentais

teoria de perturbação de 3ª ordem.¹¹ Considerando que a Hamiltoniana H do sistema pode ser decomposta numa forma do tipo $H=H_M+H_R+H_{eR}+H_{ef}$ em que H_M é a Hamiltoniana do material, H_R é a Hamiltoniana da radiação, H_{eR} é a Hamiltoniana para a interação elétron radiação e H_{ef} é a Hamiltoniana para a interação elétron fônon. Considerando as duas últimas como uma perturbação, podemos reescrever a Hamiltoniana como a soma do sistema não perturbado $H_0=H_M+H_R$ e o sistema perturbado $H_1=H_{eR}+H_{ef}$.

São utilizados os diagramas de Feynmann para os processos envolvidos, como na figura 3.5, que ilustra tanto os processos Stokes e Anti-Stokes. Os estados de cada processo podem ser descritos por *kets* do tipo $|n_0, n_S, n_{ph}, \phi_e\rangle$ em que as grandezas especificam o número de fótons incidentes, o número de fótons espalhados, o número de fônons e o estado de excitação eletrônica, respectivamente. Se um elétron é excitado da banda de valência com energia E_e^V para a banda de condução E_e^C , os *kets* que denotam os estados do sistema e suas respectivas energias podem ser escritos como:

$$\begin{aligned}
 |i\rangle &= |n_0, 0, n_{ph}, \phi_0\rangle, E_i = n_0 \hbar \omega_0 + n_{ph} \hbar \omega_{ph} + E_e^V \\
 |a\rangle &= |n_0 - 1, 0, n_{ph}, \phi_e\rangle, E_a = (n_0 - 1) \hbar \omega_0 + n_{ph} \hbar \omega_{ph} + E_e^C \\
 |b\rangle &= |n_0 - 1, 0, n_{ph} \pm 1, \phi_e\rangle, E_b = (n_0 - 1) \hbar \omega_0 + (n_{ph} \pm 1) \hbar \omega_{ph} + E_e^C \\
 |f\rangle &= |n_0 - 1, 1, n_{ph} \pm 1, \phi_0\rangle, E_f = (n_0 - 1) \hbar \omega_0 + \hbar \omega_S + (n_{ph} \pm 1) \hbar \omega_{ph} + E_e^V
 \end{aligned}
 \tag{3.23}$$

em que o sinal +(-) indica um processo Stokes (Anti-Stokes) e o estado eletrônico na banda de condução não precisa ser o mesmo nos estados intermediários $|a\rangle$ e $|b\rangle$.

No estado inicial, é incidido um fóton sobre o material, representado pela seta rosa na figura 3.5. Esse fóton, na interação com o material, gera um par elétron buraco, que é espalhado inelasticamente, contribuindo com parte de sua energia para a criação de um fônon ou retirando energia do material para a aniquilação de um fônon, na interação elétron fônon. Quando o par é recombinado, é gerado um fóton espalhado que pode ter energia menor ou maior que a energia do fóton incidente.

A seção de choque para o espalhamento inelástico pode ser calculada através de teoria de perturbação dependente do tempo em terceira ordem. Considerando que o sistema está num estado inicial $|i\rangle$, a probabilidade de ele se encontrar no estado final

Capítulo 3: Técnicas experimentais

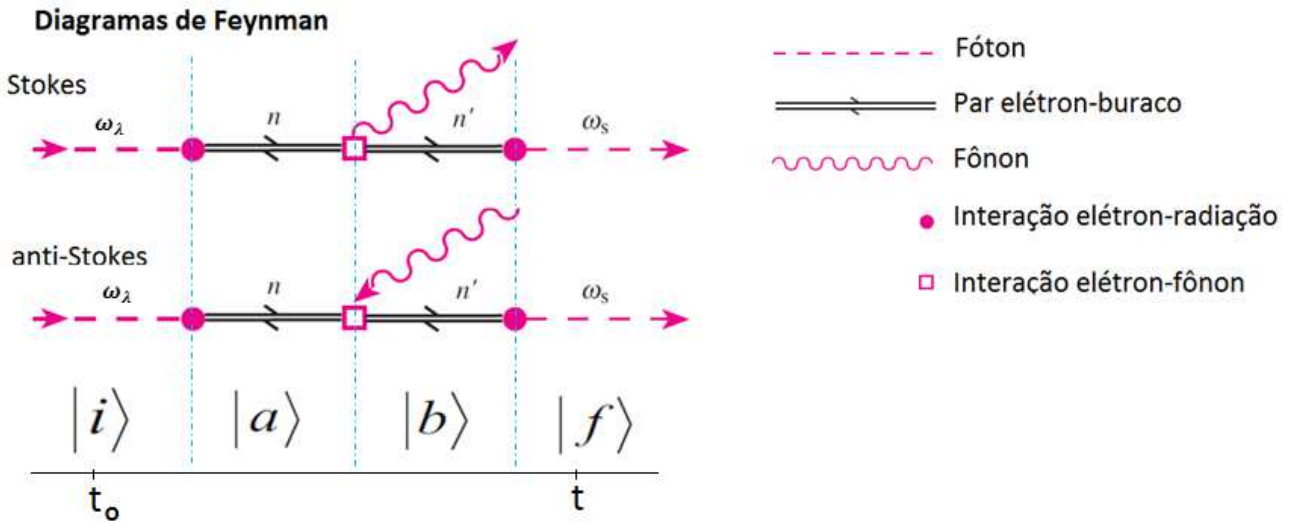


Figura 3.5: Diagramas de Feynmann para os processos Stokes e Anti-Stokes. As setas representam as partículas envolvidas e os vértices representam a interação entre elas. No caso do processo Stokes, um fóton interage com um elétron e gera um par elétron buraco. O par é espalhado inelasticamente, gerando um fônon. Na recominação do par, há a emissão de um fóton espalhado. Figura adaptada da referência 36.

$|f\rangle$ em qualquer tempo t é dada por:^{25,36}

$$|\langle f|i(t)\rangle|^2 = |\langle f|e^{-iHt/\hbar}|i\rangle|^2, \quad (3.24)$$

onde o termo de $e^{-iHt/\hbar}$ é o operador de evolução temporal. A taxa de transição $1/\tau$ é dada pela derivada temporal da equação 3.24:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{d}{dt} |\langle f|e^{-iHt/\hbar}|i\rangle|^2. \quad (3.25)$$

É conveniente fazer uma expansão em série da equação 3.25 em termos de H_1 para o tratamento do problema de uma forma mais simples mas, como H_0 e H_1 não comutam, é necessário usar uma identidade para tanto. Considerando que $e^{-iH_0 t/\hbar} = e^{-iH_0 t_0/\hbar}$ em $t=t_0$, podemos usar a identidade

$$e^{-iH_0 t/\hbar} H_1 e^{-iHt/\hbar} = i\hbar \frac{d}{dt} (e^{-iH_0 t/\hbar} e^{-iHt/\hbar}),$$

para a obtenção de uma fórmula recursiva dos termos da expansão. Integrando ambos os lados em relação a t , chega-se a fórmula:^{25,36}

$$e^{-iHt/\hbar} = e^{-iH_0 t/\hbar} \times \left(1 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t dt_1 e^{-iH_0 t_1/\hbar} H_1 e^{\epsilon t_1} e^{-iHt_1/\hbar}\right). \quad (3.26)$$

O termo de $e^{\epsilon t}$ é incluído para aumentar gradualmente a força do evento e já é

Capítulo 3: Técnicas experimentais

considerado que o tempo t_0 é infinitamente remoto no passado.

Fazendo a expansão diretamente, é obtido:²⁵

$$\frac{1}{\tau} = e^{-iE_i t/\hbar} \langle f|i \rangle + \frac{2\pi}{\hbar} [X] \times \delta(E_i - E_f)$$

$$X = \left| \langle f|H_1|i \rangle \right|^2 + \sum_l \left| \frac{\langle f|H_1|l \rangle \langle l|H_1|i \rangle}{E_i - E_l} \right|^2 + \sum_{l_1, l_2} \left| \frac{\langle f|H_1|l_1 \rangle \langle l_1|H_1|l_2 \rangle \langle l_2|H_1|i \rangle}{(E_i - E_{l_1})(E_i - E_{l_2})} \right|^2 \quad (3.27)$$

$$+ \sum_{l_1, l_2, l_3} \left| \frac{\langle f|H_1|l_1 \rangle \langle l_1|H_1|l_2 \rangle \langle l_2|H_1|l_3 \rangle \langle l_3|H_1|i \rangle}{(E_i - E_{l_1})(E_i - E_{l_2})(E_i - E_{l_3})} \right|^2 + \dots$$

O termo de ordem 0 deve ser nulo pois numa transição o estado final deve ser diferente do estado inicial. O termo de ordem 1 é conhecido como a regra de ouro de Fermi e foi utilizado para calcular a taxa de transição para o processo de absorção de um fóton. O termo de ordem 2 pode ser associado ao espalhamento elástico da luz. O termo de ordem 3 pode ser associado ao espalhamento Raman de primeira ordem e o termo de ordem 4 é associado ao espalhamento Raman de segunda ordem, no qual mais que um fônon participa.

Ainda há problemas na equação 3.27 no que concerne a sua divergência. Como o tempo de vida desses processos é finito e relacionado ao princípio de incerteza, devemos incorporar a largura Γ independente dos processos da equação.⁴² Seguindo esse procedimento, chega-se a equação 3.28 para o processo Raman de primeira ordem, cuja seção de choque e consequentemente sua intensidade é dada por:

$$I(E_\lambda) = A \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f|H_1|b \rangle \langle b|H_1|a \rangle \langle a|H_1|i \rangle}{(E_i - E_b - i\Gamma)(E_i - E_a - i\Gamma)} \right|^2 \quad (3.28)$$

$$= A \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f|H_{eR}|b \rangle \langle b|H_{ef}|a \rangle \langle a|H_{eR}|i \rangle}{(E_\lambda - E_g - i\Gamma)(E_\lambda - E_g \mp E_{ph} - i\Gamma)} \right|^2 ,$$

em que A é uma constante, E_λ é a energia de excitação, $E_g = E_e^C - E_e^V$ é a energia do gap eletrônico do material e E_{ph} é a energia do fônon. Essa equação prevê a ressonância do modo quando a energia de excitação é igual a energia do gap do material ou quando ela é igual à soma (subtração) entre energia do gap e a energia do fônon para o processo Stokes (Anti-Stokes). Podemos ver uma ilustração desse processo na figura 3.6.

Quando temos um processo que envolve mais do que um fônon ou que envolve um

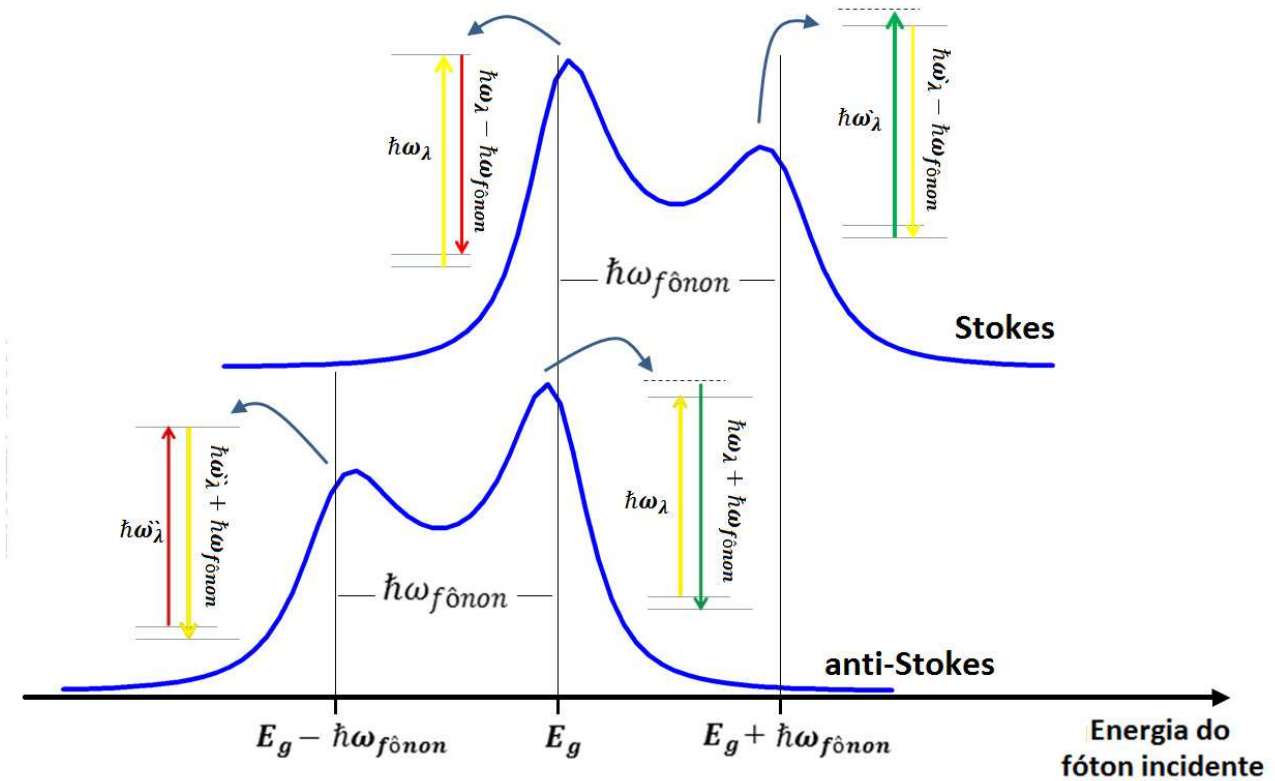


Figura 3.6: Uma ilustração do perfil de ressonância para a banda G de um NT qualquer. O máximo do perfil está localizado na energia do gap tanto para o processo Stokes quanto para o processo Anti-Stokes, e o segundo máximo é deslocado da energia do fônon para uma energia maior (Stokes) ou para uma energia menor (Anti-Stokes). Figura adaptada da referência 36.

fônon e um defeito por exemplo, a equação 3.28 não é apropriada para a descrição do perfil de ressonância e é necessário usar o termo de quarta ordem na equação 3.27:

$$I = B \sum_{l_1, l_2, l_3} \left| \frac{\langle f | H_1 | l_1 \rangle \langle l_1 | H_1 | l_2 \rangle \langle l_2 | H_1 | l_3 \rangle \langle l_3 | H_1 | i \rangle}{(E_i - E_{l_1} - i\Gamma)(E_i - E_{l_2} - i\Gamma)(E_i - E_{l_3} - i\Gamma)} \right|^2 \quad (3.29)$$

O termo B é uma constante e todos os outros termos foram introduzidos antes. É importante salientar que os termos no denominador da equação preveem a ocorrência de uma tripla ressonância que ocorre quando os três termos no denominador entram em ressonância.¹¹

3.4 – Espalhamento Raman em Nanotubos de Carbono

Para NTs, observamos vários modos Raman ativos. Um espectro típico de NTs é apresentado na figura 3.7.

O modo de mais baixa energia, conhecido como o modo de respiração radial ou RBM (do inglês *Radial Breathing Modes*) é um modo que se encontra na região entre 50 e 420

Capítulo 3: Técnicas experimentais

cm^{-1} dependendo do diâmetro do NT. Este é um modo em que todos os átomos da rede vibram em fase e na direção radial do tubo, motivo do seu nome. Em geral, a frequência deve seguir uma relação do tipo $\omega_{RBM} = A/d_t + B$, em que $A = 227 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ e $B = 0$ para um caso ideal e sem interações com o meio.^{11,44} Entretanto, quando são levados em conta os efeitos do ambiente,^{11,44} há um desvio dessa relação que é dado pela equação:

$$\omega_{RBM} = \frac{227}{d_t} \left(\sqrt{1 + C_e \times d_t^2} \right), \quad (3.30)$$

onde a constante C_e é dependente do ambiente no qual o tubo se encontra. O processo dessa banda é ilustrado na figura 3.8(b). Devido ao fato de serem modos extremamente ligados aos seus NTs, os RBMs podem ser usados na caracterização de amostras de NTs para a obtenção da distribuição de diâmetros presentes nesta.

Na região entre 600 e 1100 cm^{-1} é possível observar os IFMs (*Intermediate Frequency Modes*) que são modos extremamente fracos originados da combinação de ramos acústicos e ópticos do grafeno e ativados devido a aplicação das linhas de corte e dobramento de zona.⁴⁵

Na região de 1350 cm^{-1} está a banda D cujo comportamento dispersivo está relacionado a dispersão linear do ramo ótico iTO do grafeno. Este modo é sempre induzido por defeitos presentes na rede cristalina dos NTs. O modo é advindo de um

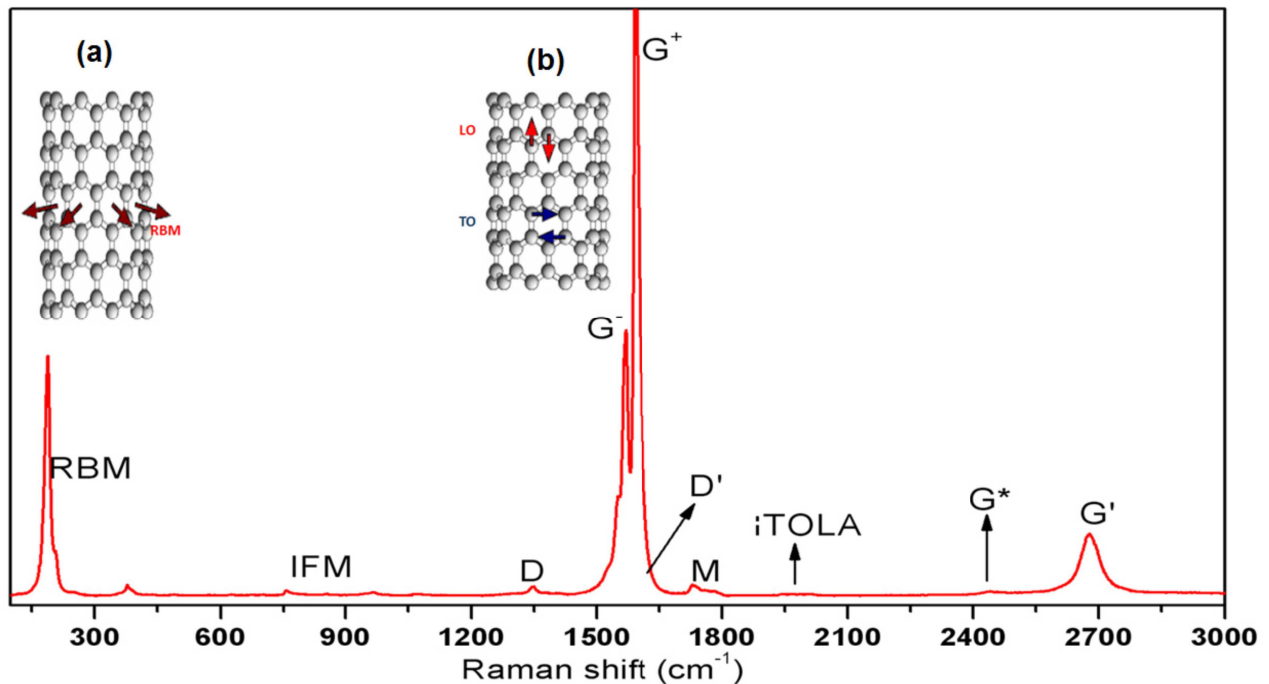


Figura 3.7: Espectro Raman obtido para uma amostra de NTs. Em detalhes, foram inseridas as figuras (a) e (b) para mostrar os modos de RBM e os modos que dão origem a banda G, LO e TO. Figura adaptada da referência 36.

Capítulo 3: Técnicas experimentais

processo de dupla ressonância no qual elétron e buraco são espalhados elástica ou inelasticamente do ponto K para o ponto K' . O processo para esta banda é ilustrado na figura 3.8(a).⁴⁶

A banda G no grafeno vem dos modos de vibração transversais e longitudinais ao longo da folha, e também é assim para os NTs. Entretanto, devido à quebra da degenerescência associada com o enrolamento da folha, a banda G é dividida em até seis picos, dos quais são observados 2 dominantes, as bandas G^+ e G^- . A separação entre essas bandas depende do diâmetro do tubo em ressonância.⁴⁷ O processo para a banda G é ilustrado na figura 3.8(b).

Entre as outras bandas mais fracas que merecem destaque, temos a D' que aparece

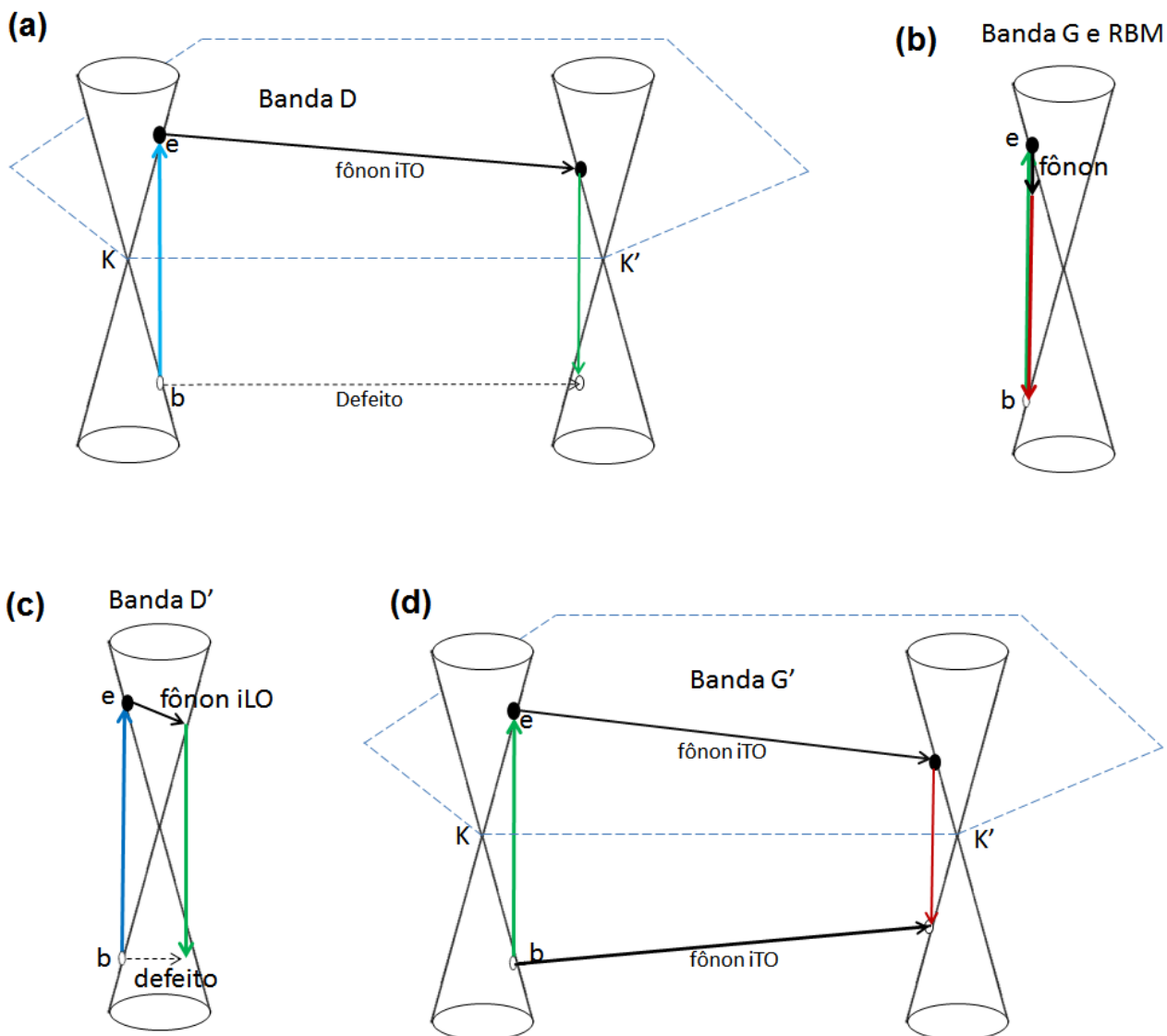


Figura 3.8: Principais processos Raman que ocorrem tanto para NTs quanto para o grafeno. Figura adaptada da referência 36.

Capítulo 3: Técnicas experimentais

como um pequeno ombro na banda G, observada quando a banda D é especialmente intensa. O processo envolvido é semelhante ao da banda D, mas ele acontece nas imediações do ponto K, como ilustrado na figura 3.8(c).

A banda G' ou 2D é um sobretom da banda D e é um processo de dupla ressonância envolvendo dois fônons que conectam os pontos K e K' como é mostrado na figura 3.8(d). A intensidade desse modo é descrita pela equação 3.29.

Para o RBM em particular, o ajuste de seu perfil de intensidade pode ser feito diretamente através da equação 3.28. Devido ao fato da energia do fônon associado ao RBM ser muito pequena e próxima da largura do perfil, há a soma dos dois máximos observados para o perfil de ressonância na figura 3.9(a), o que faz com que o máximo de ressonância não seja nem em um ponto nem no outro, mas na interseção dos máximos. A mesma coisa acontece para o perfil no processo Anti-Stokes, mas o máximo do perfil no Anti-Stokes é deslocado exatamente pela energia do fônon.

É possível graças a esse fato, usar pontos presentes na região do Anti-Stokes e trasladá-los para a região do Stokes usando uma mesma energia de excitação, a fim de obter mais pontos para o ajuste do perfil de intensidade Raman. Voltando à equação 3.20, vamos utilizá-la com o intuito de aplicar essa correção, portanto, usando a relação completa obtida na referência 41:

$$\frac{I_S(E_0)}{I_{AS}(E_0 - E_{ph})} = \frac{(E_0 - E_{ph})^4}{(E_0 + E_{ph})^4} e^{E_{ph}/k_B T} \quad (3.31)$$

De acordo com a equação 3.31, podemos corrigir diretamente os pontos obtidos no perfil de intensidade Anti-Stokes e trazê-los para o perfil de intensidade Stokes. Como a energia do fonon é muito menor que a energia do fóton incidente, podemos desprezar o termo de proporcionalidade na equação 3.31, pois a correção introduzida por ele não vai mudar muito em relação ao erro experimental para a intensidade, e portanto:

$$I_S(E_0) = e^{E_{ph}/k_B T} I_{AS}(E_0 - E_{ph}) \quad \text{ou} \quad I_S(E_0 + E_{ph}) = e^{E_{ph}/k_B T} I_{AS}(E_0) \quad (3.32)$$

O resultado obtido pela equação 3.32 é utilizado para a adição de um ponto a mais ao perfil ressonante de uma das amostras enriquecidas.

Mesmo com todo o perfil de intensidade para o RBM de todas as espécies presentes na amostra, ainda faz-se necessário corrigir esse perfil pela seção de choque devido à interação elétron fônon, representada pelo termo $\langle b|H_{ef}|a \rangle$ na equação 3.28, que varia

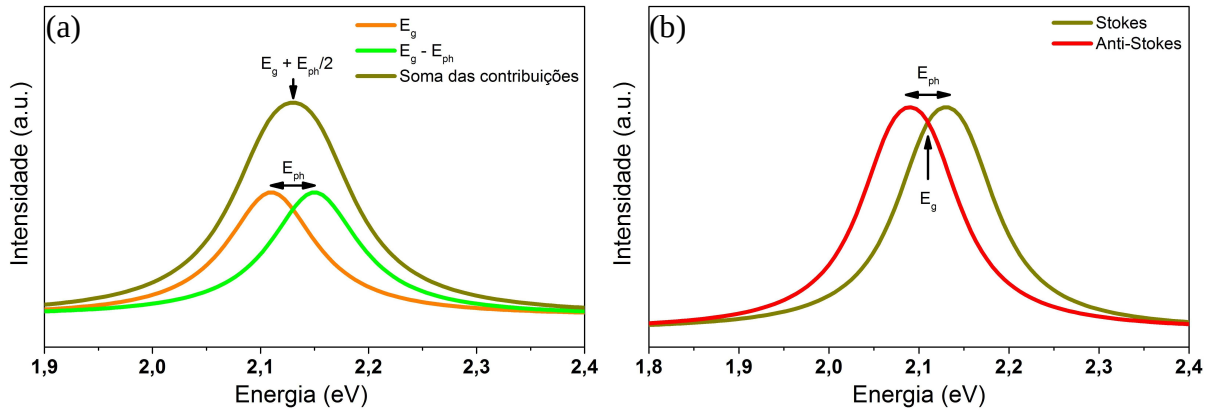


Figura 3.9: (a) Perfil de ressonância para o modo de RBM de um NT, mostrando a contribuição dos dois picos quando a separação entre eles, ou seja a energia do fônon, é pequena. É possível ver que o máximo do perfil é observado quando a energia de excitação bate com a soma entre a energia de gap do NT e metade da energia do fônon. (b) Comparação entre os perfis de ambos processos Stokes e Anti-Stokes.

muito entre as energias de transição e para as diferentes espécies de NTs. Num trabalho em que considerou os dados experimentais obtidos para a intensidade desses modos para várias espécies de NTs presentes em soluções de NTs HiPco,^{48,49} Popov calculou as seções de choque para essas espécies de NTs usando um modelo de Tight Binding não ortogonal.⁵⁰ O modelo utilizado supunha que os elementos de matriz na equação 3.28 são independentes do momento e, portanto, são constantes, diferindo entre as espécies de NTs devido ao fato de o termo da interação elétron fônon ser proporcional à derivada deste em relação ao diâmetro do tubo.⁵⁰ Com esta aproximação, e considerando que a largura dos perfis de ressonância não mudam entre os NTs, foi obtida uma equação que descreve teoricamente os perfis:

$$I_{ii}(E_0, E_{ph}) \propto \left| \frac{\frac{1}{\sqrt{E_0 - E_{ii} - i\Gamma}} - \frac{1}{\sqrt{E_0 - E_{ii} - E_{ph} - i\Gamma}}}{\frac{1}{\sqrt{(E_{ph}/2) - i\Gamma}} - \frac{1}{\sqrt{-(E_{ph}/2) - i\Gamma}}} \right|^2. \quad (3.33)$$

Com a equação 3.33, foi feito o cálculo da seção de choque nos máximos para cada NT nas transições de E_{11} e E_{22} . Apesar de não haver um resultado específico para a dependência com a quiralidade, foi observado que para NTs com um menor ângulo quiral e com diâmetro menor, a seção de choque é maior. Um outro resultado importante é que para NTs semicondutores do tipo I, a seção de choque para as transições no E_{22} são mais altas que para o E_{11} , e essa relação é invertida para NTs semicondutores do tipo

Capítulo 3: Técnicas experimentais

II, até o limite em que o nanotubo está próximo de um NT *armchair*. Isso é associado à curvatura das bandas que apresentam concavidades maiores para NTs semicondutores do tipo I que para os do tipo II na transição E_{22} e novamente essa relação é invertida para a transição E_{11} . Para os nanotubos quase *armchair* ($n, n-1$), as duas concavidades são parecidas e a seção de choque para as duas transições são próximas.

Esses dados são importantes para a interpretação dos espectros Raman obtidos com energia de excitação de 1,165 eV (FT-Raman) que é a única energia de excitação utilizada nessa faixa do espectro.

3.5 Instrumentação

A instrumentação usada para as medidas Raman no visível consistiu de um monocromador triplo Dilor XY, com um laser de Ar/Kr e um laser de corante sintonizável na faixa entre 563 e 649 nm. Os feixes de laser foram focados por meio de um microscópio com uma lente de 10X e abertura numérica de 0,25 e também por uma lente de 50X e abertura numérica de 0,55. Para correção de intensidade foram feitos espectros de Ciclohexano na região de seus picos mais proeminentes em 802 e 2850 cm^{-1} . A correção de intensidade é importante não só para a correção de um fator ligado à instrumentação como também para a correção da seção de choque de espalhamento clássica, que vai com a quarta potência da frequência da luz incidente.⁴⁰ Para a excitação em 1064 nm foram feitas medidas com um espectrômetro FT-Raman no modo macro.

Para as medidas de absorção óptica, foi utilizado um espectrofotômetro Shimadzu UV-3600 cuja faixa de medidas de absorção vai de 200 nm até 3000 nm. As amostras foram colocadas em cubetas de quartzo para a obtenção do espectro de absorção e sempre foi feita uma correção de linha de base com uma cubeta com mesmo caminho óptico contendo uma solução com surfactante.

Capítulo 4

Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas



Pó de Nanotubos de Carbono. O problema é separar cada uma das espécies de tubos dele.

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

4.1 – Técnicas de Produção de Nanotubos de Parede Única

As técnicas de produção de nanotubos de Carbono são variadas e conseguem produzir diferentes tipos de amostras, desde nanotubos de parede única (NTs) até nanotubos com múltiplas paredes, de forma que é possível controlar a distribuição média de diâmetros produzidos por cada uma das técnicas. O principal foco deste trabalho são os nanotubos de parede única, e serão citadas as principais formas de produzi-los. As três principais técnicas para a produção de NTs são: Arco elétrico (*Arc Discharge*)^{14,51,52}, Ablação à Laser (*Laser Ablation*)^{14,51,52} e CVD (*Chemical Vapor Deposition*)^{52,53}. Entretanto, como todos esses processos consistem na deposição de átomos de carbono em vapor, eles são todos análogos ao método CVD, ainda que a fonte desses átomos varie entre eles.

A técnica de arco elétrico consiste em vaporizar carbono de eletrodos de grafite aplicando uma corrente alta (entre 50 e 100 A) entre eles. Esta técnica foi utilizada inicialmente para produzir fulerenos e depois para a produção de nanotubos de carbono de paredes múltiplas até que foram utilizados para a produção de NTs de parede única. A técnica de ablação à laser, como o arco elétrico, consiste em vaporizar carbono de um alvo de grafite, mas com o uso de Laser de alta potência. É possível gerar NTs ao usar os catalisadores corretos. A distribuição de diâmetros de NTs produzidos por ambas as técnicas variam entre 1,0 e 1,6 nm.^{14,51,52}

A técnica de CVD usa um fluxo contínuo de um gás rico em átomos de carbono (como metano ou etano) que na presença de um catalisador forma os NTs à medida que os átomos de carbono presentes no gás são depositados em suas estruturas. Os NTs produzidos por esta técnica normalmente têm uma distribuição de diâmetros que varia entre 0,7 e 5 nm.^{52,53}

O método HiPco (*High Pressure CO*) produz NTs através da decomposição de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ na presença de um fluxo contínuo de CO em alta pressão e temperatura elevada, de onde vem seu nome. É uma das técnicas mais importantes para a produção de NTs em larga escala, pois consegue produzir NTs com alta pureza e com um controle razoável da distribuição de diâmetros dos NTs produzidos variando entre 0,7 e 1,2 nm.⁵²

Temos ainda o método de crescimento por catálise de cobalto e molibdênio (CoMoCAT), em que NTs são crescidos através da desproporcionalização de CO (decomposição em C e CO_2) na presença dos catalisadores Co e Mo. É um processo mais caro que o HiPco, mas tem um controle maior sobre a distribuição de diâmetros dos

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

NTs produzidos, chegando inclusive a conseguir um enriquecimento maior de uma determinada quiralidade (NTs (6,5) e (7,6)).^{52,54}

Há ainda uma outra forma mais recente para a produção de NTs capaz de produzir uma quiralidade única limitada a NTs (6,6) até momento.⁵⁵

Essas técnicas em geral produzem uma distribuição grande de quiralidades diferentes, de forma que para a produção de NTs de diâmetro pequeno não temos somente uma quiralidade, e sim várias. Esse é um grande problema para aplicações, pois mesmo NTs de diâmetros iguais, como (6,5) e (9,1), podem ter energias de transição totalmente diferentes 1,27 e 1,36 eV para (6,5) e (9,1) respectivamente. Portanto, é necessário um processo de separação dos diferentes NTs presentes em determinada amostra. Entre estes processos, podemos citar o *Density Gradient Ultracentrifugation* (DGU) e a Cromatografia por afinidade.

O DGU^{56,57} é uma forma de separação em que uma dispersão de NTs é ultracentrifugada submetida a acelerações angulares superiores a 200000 g para a formação de um gradiente de densidade. O gradiente pode ser controlado de acordo com a demanda pelas propriedades dos NTs que vai desde o caráter eletrônico até o diâmetro. É um processo que após algumas interações pode alcançar uma pureza de quase 100%, mas para tanto ele é um processo extremamente caro, pois para a formação dos gradientes são necessárias pelo menos 18 horas de ultracentrifugação.

O método de Cromatografia por afinidade é um método relativamente recente e é um dos focos deste trabalho para a obtenção de amostras enriquecidas em uma quiralidade específica.

4.2 – Cromatografia por Afinidade: Desenvolvimento da Técnica

Na busca por um processo de separação de NTs de diferentes diâmetros, Moshhammer *et al*⁵⁸, com base nos trabalhos de Tanaka *et al*⁶⁰ sobre a separação de NTs metálicos (m-NT) e semicondutores (s-NT) por eletroforese em gel de agarose (EP) e no conhecido DGU, propôs uma outra forma de separar m-NTs e s-NTs através de cromatografia por exclusão de tamanho com o gel *Sephacryl S-200 HR*, geralmente usado como meio de filtração para cromatografia em proteínas, polissacarídeos e outros.⁵⁹ A proposta de Moshhammer *et al* era baseada no fato de m-NT serem mais facilmente dispersáveis individualmente que s-NT, de forma que estes formam um aglomerado mesmo após a dispersão, que é tipicamente mais longo que um NT individual. Portanto, a suposta

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

separação de m-NT e s-NT era uma separação com base na distribuição de comprimentos. Por esse princípio, foi proposta a cromatografia por exclusão de tamanho.

O método proposto era simples: como os m-NTs têm pouca interação com o meio da coluna, enquanto os s-NTs seriam adsorvidos na superfície do meio.

Para realizar a separação proposta foi utilizada uma coluna de 20 cm de altura e 2 cm de diâmetro preenchida com *Sephacryl S-200 HR* (hidrogel reticulado para cromatografia com formato esférico e funcionalidades de amida e dextrano) cujo conteúdo foi comprimido até 14 cm de altura. Em seguida, adicionaram à coluna 10 mL de uma dispersão feita com 10 mg de SWCNT produzidos a partir da técnica de vaporização por laser pulsado dispersos em 25 mL de solução de dodecil sulfato de sódio (SDS) na coluna. O resultado pode ser conferido na figura 4.1(c), junto com os experimentos de

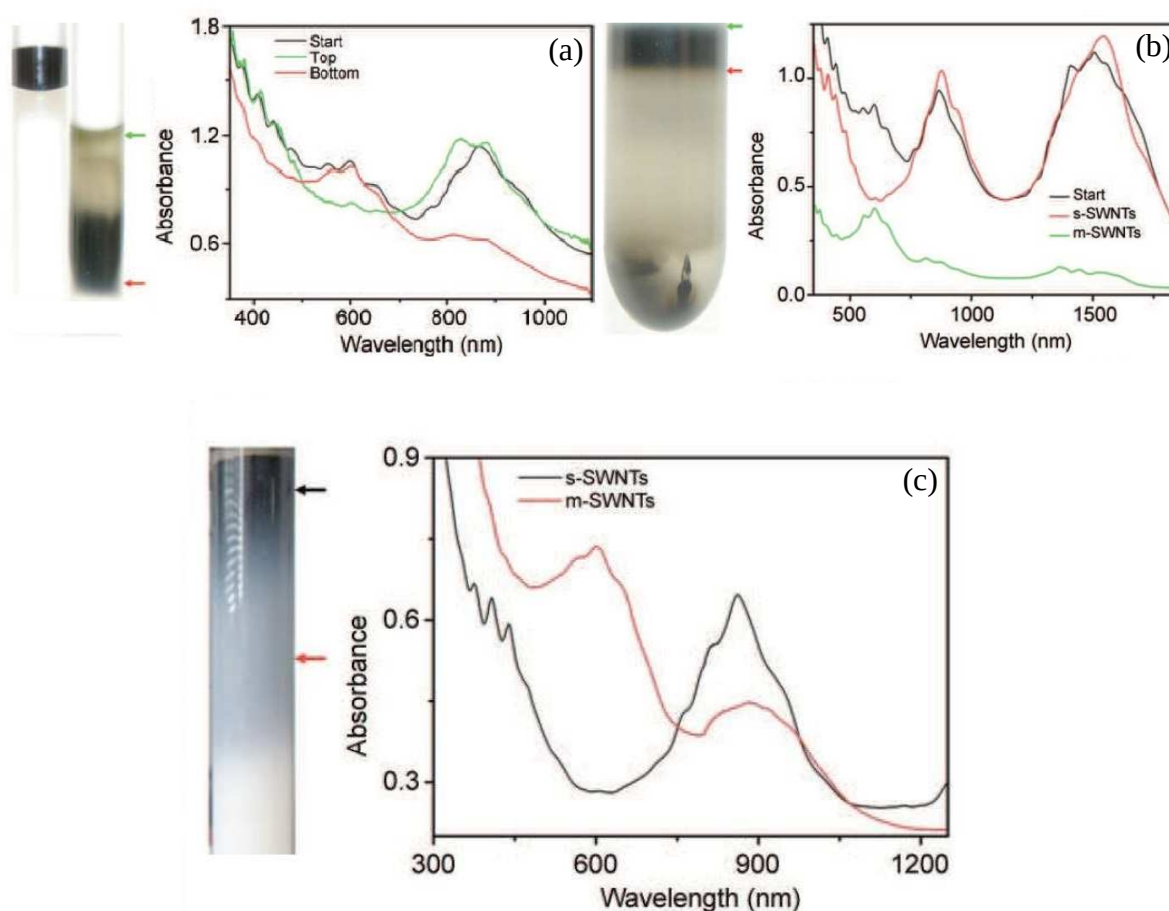


Figura 4.1: Um resumo do trabalho apresentado por Moshammer,⁵⁸ mostrando os três processos de separação: (a) EP, (b) DGU e (c) Cromatografia. Os NTs usados na dispersão para os experimentos foram obtidos por Ablação a Laser. Observa-se m-NTs distribuídos na região centrada em 600 nm e s-NTs distribuídos na região centrada em 900 nm. Figuras adaptadas da referência 58.

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

DGU (figura 4.1(b)) e EP (figura 4.1(a)) realizados por ele. Por fim, coletaram as duas fases presentes nas colunas e fizeram o espectro de absorção nas regiões do E_{11} e E_{22} dos s-NT e E_{11} dos m-NT. Podemos perceber claramente uma separação, mesmo que grosseira, entre m-NTs (absorção centrada em 600 nm para a amostra) e s-NTs (absorção centrada em 900 nm para a amostra).

A partir desse método, Liu *et al*⁶¹ criou um protocolo para a obtenção de soluções contendo quiralidades únicas a partir de um efeito interessante observado nesta técnica, o chamado *Overloading effect* (traduzido aqui como efeito de interação). Devido à interação de alguns s-NT com a resina ser mais forte que com outros s-NT, era possível obter na solução final uma concentração maior de determinados s-NTs, enquanto a concentração dos outros diminuía ao inserir uma quantidade maior da dispersão. Note que ao afirmarmos isso, nos referimos especificamente à resposta apresentada pelo espectro de

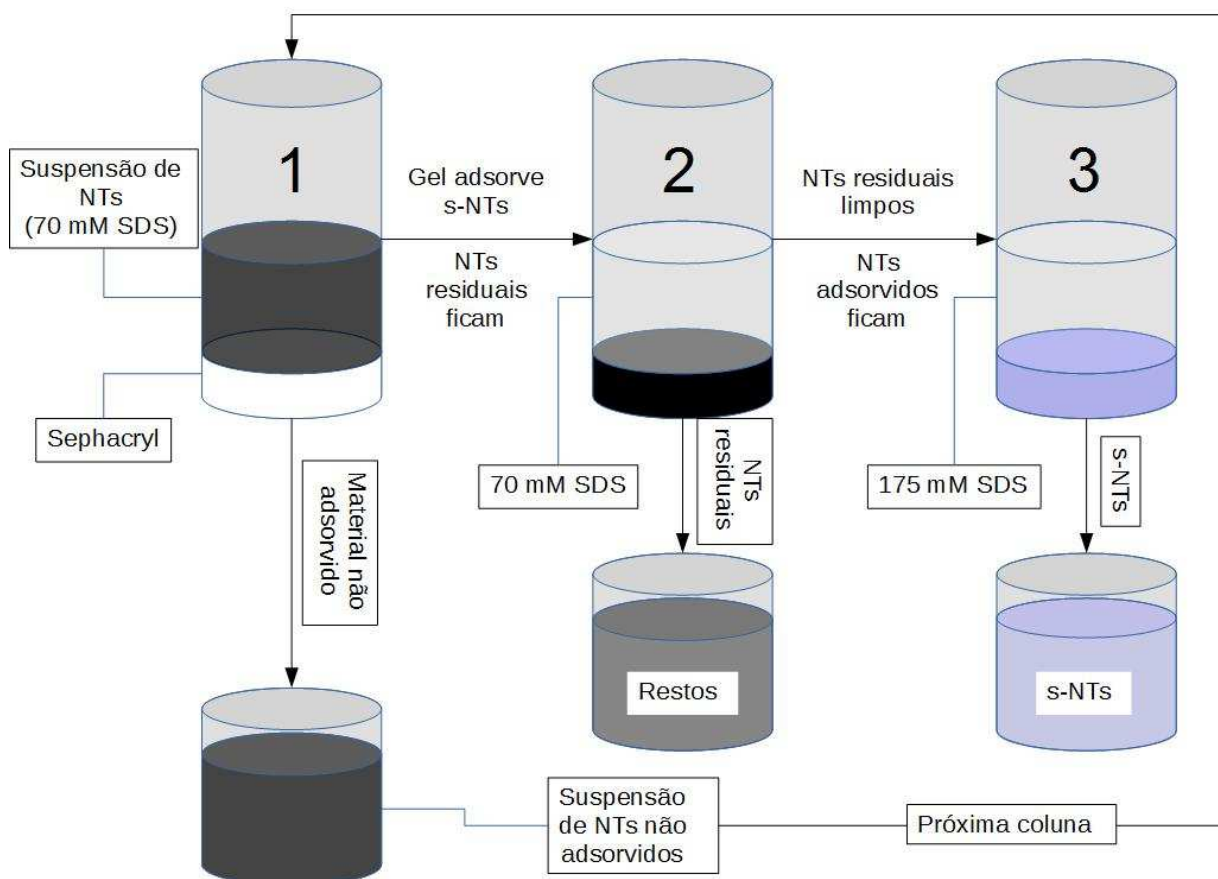


Figura 4.2: Passos da cromatografia proposta por Liu.⁶¹ 1) Uma quantidade da dispersão de NTs é colocada numa coluna cromatográfica contendo Sphacryl S-200. O material que não é adsorvido pela coluna é guardado para uma outra iteração ou usado num processo cascata. 2) A coluna é limpa de NTs residuais (não ligantes) com o uso de uma solução de SDS a 70 mM, sobrando na coluna somente os NTs adsorvidos pelo gel. 3) Para a recuperação dos NTs adsorvidos no gel, usa-se uma solução de SDS a 175 mM.

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

absorção de cada amostra, como podemos ver na figura 4.3(e).

Após várias interações desse processo é possível obter soluções de s-NT muito enriquecidas em determinados tipos de s-NT e com a grande vantagem de ser aplicável em larga escala. O método consistia em fazer colunas menores (1,4 mL de Sephacryl S-200 ao invés dos 20 mL usados por Moshammer *et al*⁵⁸) com o mesmo meio em série e usar uma quantidade maior de uma dispersão mais concentrada de NTs.

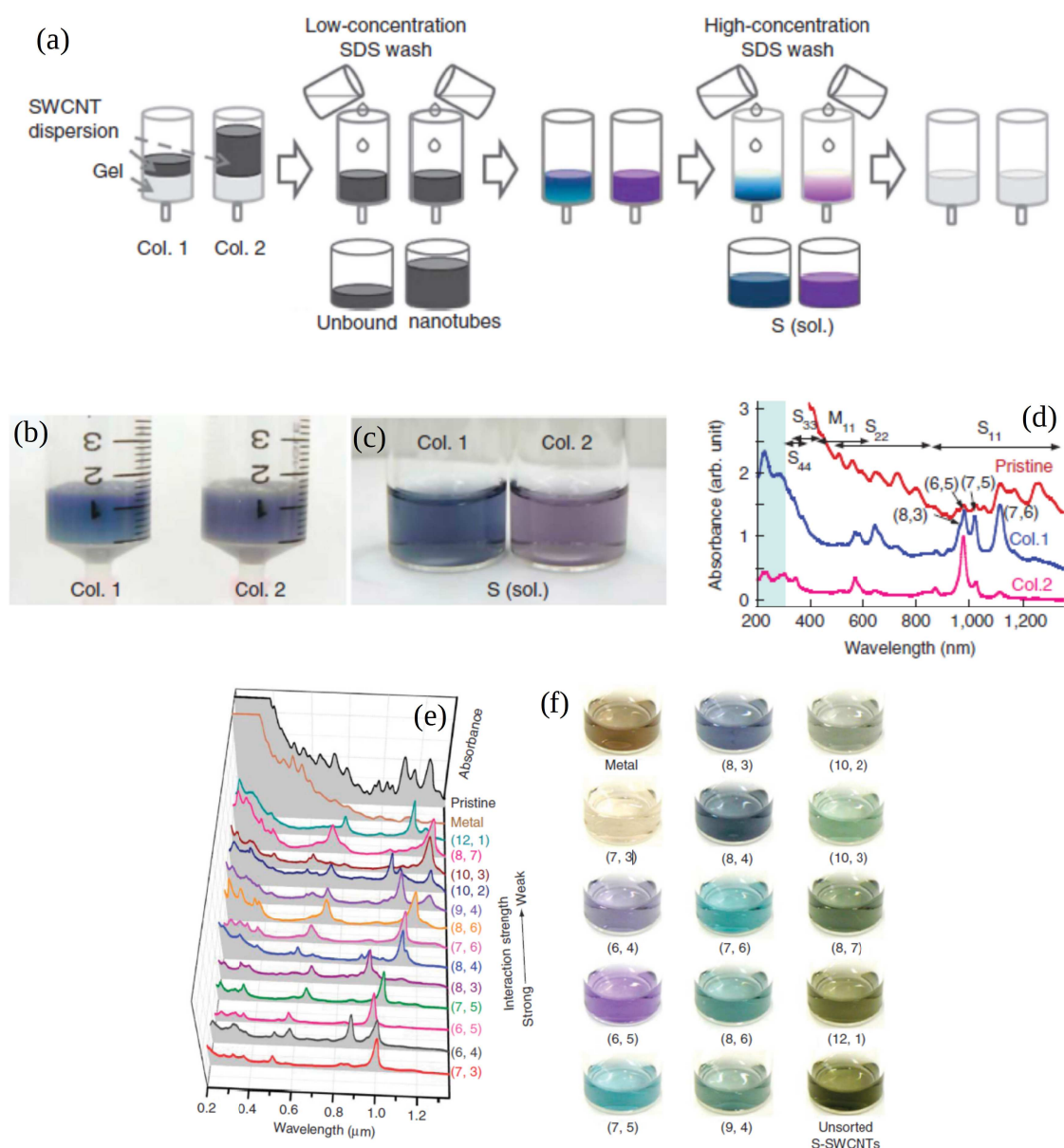


Figura 4.3: (a) Efeito de interação, quantidades diferentes da dispersão separam os s-NT com maior resolução, (b) as colunas usadas por Liu têm uma quantidade menor de resina, isso é importante pois reduz a quantidade de sítios disponíveis, aumentando a resolução da separação. (c) As dispersões obtidas a partir das colunas 1 e 2 e (d) seus respectivos espectros de absorção óptica em azul e rosa, além do espectro de absorção da suspensão em vermelho. (e) Espectros de absorção de várias amostras enriquecidas por este método. Figuras adaptadas da referência 61.

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

A figura 4.2 ilustra o processo para uma série de separações enquanto a figura 4.3(a) ilustra o *Overloading effect*: diferentes quantidades da dispersão são adicionadas à coluna. A dispersão foi feita com 100 mg de NTs HiPco – prístinos dispersos em uma solução contendo 70 mM de SDS concentração de 1 mg/mL de NTs. Após a primeira lavagem, a diferença de cor observada nas duas colunas é notável, assim como é observado na figura 4.3(b). Após o terceiro passo do processo, são obtidas duas soluções (figura 4.3(c)), cujos espectros de absorção óptica são distintos, como é visto na figura 4.3(d).

Através desse método, foram obtidas soluções enriquecidas em determinadas quiralidades de NTs. Entre elas, podemos destacar algumas que apresentam maior enriquecimento, tais como as soluções de NTs (7,3), (6,5) e (7,6), como pode ser observado pela figura 4.2(e). Essas três amostras foram obtidas numa sequência que favorecia a ordem da solução de NTs (7,3), depois de algumas interações com o gel se conseguia a solução de NTs (6,5), e depois de mais algumas se conseguia a solução de NTs (7,6).

Esse processo evidenciou um fato: o NT (7,3) tinha uma interação bem forte com o gel, enquanto o NT (6,5) tinha uma interação de média intensidade e o NT (7,6), por fim, tinha uma interação mais fraca com o gel. Esse resultado é importante pois ele permite saber qual dos NTs possui interação mais fraca ou mais forte com o gel, permitindo o desenvolvimento de um protocolo para obtenção de uma solução de NTs ainda mais concentrada em determinados tipos de NT, como foi feito no trabalho a seguir.

O trabalho de Tvrdy *et al*⁶² traz a proposta de um modelo que explique o mecanismo por trás da separação. Ao levar em conta a afinidade dos tubos com as esferas de resina, foi proposto o modelo de ligação competitiva cineticamente impulsionada (*Kinetically Driven Competitive Binding Model*). Segundo este modelo, em cada coluna existe um número de sítios disponíveis para a ligação dos s-NT. A ligação entre os NTs e as esferas da resina são feitas através dos grupos secundários de amida presentes na superfície das esferas. Uma representação do modelo pode ser vista na figura 4.4.

Seja $N_{n,m}$ o número de NTs de índice (n,m) e $\theta(t)$, o número de sítios vazios num instante t . Na interação entre o NT e o sítio, será criado um par NT-sítio, cuja quantidade é $P_{n,m}$, que inicialmente pode ser desfeito. Portanto:

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

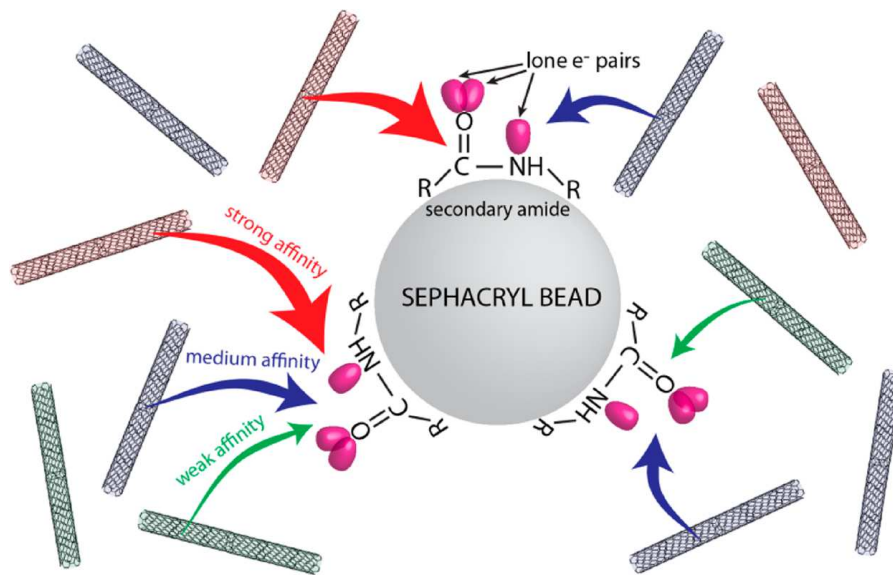


Figura 4.4: Uma representação da ligação dos Nanotubos nas esferas de Sephacryl. Enquanto todos os tubos podem se ligar à esfera, os tubos com maior afinidade tendem a expulsar os tubos com menor afinidade com os sítios de amida, e no fim temos mais tubos de dada quiralidade presentes na coluna. Figura adaptada da referência 60.

$$N_{n,m} + \theta \xrightleftharpoons[k^r]{k^f} P_{n,m}, \quad (4.1)$$

$k^{f(r)}$ é a constante de reação para a formação (separação) dos pares para um determinado NT de índice (n, m) .

Em determinado instante da interação o número de total de sítios θ_T é dado por:

$$\theta_T = \theta(t) + \sum_{n,m} P_{n,m}. \quad (4.2)$$

Supondo que a adsorção é isovolumétrica, chegamos à taxa de variação do número de NTs (n, m) livres:

$$\frac{-dN_{n,m}}{dt} = \frac{k^f \cdot [N_{n,m}] \cdot [\theta]}{V} - \frac{k^r \cdot [P_{n,m}]}{V}, \quad (4.3)$$

ou seja, a taxa com que o número de NTs (n, m) livres na coluna diminui, é proporcional ao produto do número de NTs (n, m) e o número de sítios disponíveis para ligação e também é proporcional ao número de pares NT-sítio criados. Esse modelo simples é somente uma descrição da cinética da reação que ocorre no sistema.

Substituindo as equações 4.1 e 4.2 na equação 4.3, chega-se a:

$$\frac{-dN_{n,m}}{dt} = \frac{k^f N_{n,m}(t)}{V} \left[\theta_T - \sum_{n,m} (N_{n,m}(t_0) - N_{n,m}(t)) \right] - \frac{k^r}{V} (N_{n,m}(t_0) - N_{n,m}(t)), \quad (4.4)$$

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

lembrando que $P_{n,m} = N_{n,m}(t_0) - N_{n,m}(t)$.

Experimentalmente é impossível obter a reação inversa usando a mesma solução para a lavagem da coluna, logo o segundo termo do lado direito da equação 4.4 é desprezado.

Em seguida, obtemos a concentração molar da espécie de NTs (n,m) ligados, $M_{n,m}$. Simplesmente dividimos ambos os lados pelo volume de Sephacryl:

$$\frac{-dM_{n,m}}{dt} = k^f M_{n,m} \left[\frac{\Theta_T}{V_{Seph}} - \sum_{n,m} (M_{n,m}(t_0) - M_{n,m}(t)) \right]. \quad (4.5)$$

Devido ao fato de termos várias equações diferenciais não lineares, é necessário resolvê-las através de métodos numéricos.⁶²

Usando esse modelo, foram feitas simulações para obter os NTs presentes em determinado passo da separação e sua quantidade.⁶² Nas figuras 4.5(a) e (b) podemos

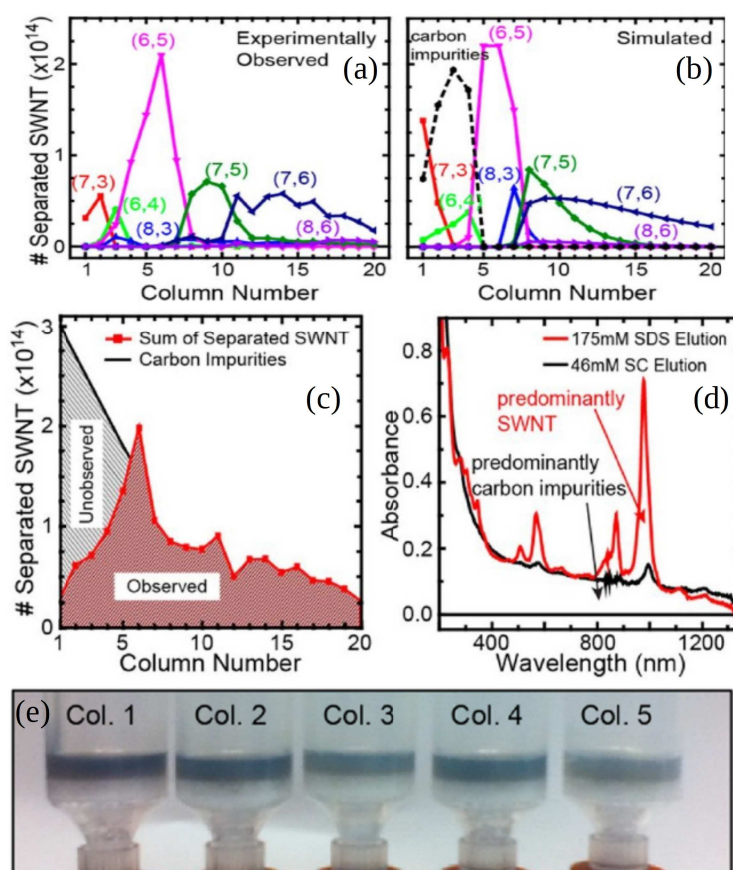


Figura 4.5: Resultados da Cromatografia (a) e de sua respectiva simulação (b). Tanto a simulação, quanto o experimento mostram a coluna 6 com a maior quantidade de NTs do tipo (6,5). Em (c), vemos as contribuições dos NTs a cada coluna e uma estimativa da contribuição das impurezas presas no gel e (d) o espectro de absorção dos NTs adsorvidos na coluna em vermelho, junto com o espectro das impurezas de carbono em preto. (e) Material restante nas cinco primeiras colunas usadas para a separação, mostrando como esse diminui após os 5 passos. Figura adaptada da referência 60.

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

ver alguns dos resultados obtidos e um dos grandes trunfos deste trabalho: uma solução com uma alta concentração de uma única quiralidade (> 80% dos NTs presentes na amostra).

Embora o modelo consiga prever através de simulações os resultados experimentais com boa precisão, ainda não é claro o mecanismo através do qual a ligação dos s-NT é irreversível com uma solução de 70 mM de SDS.⁶² Convém lembrar que este modelo é uma simplificação da realidade, pois a ligação de um único tubo com o Sephacryl é feita através de séries de sítios potencialmente não equivalentes de amida.

Uma vantagem aparente desse método de separação como um todo é a eliminação de impurezas de carbono (fulerenos, carbono amorfo, *bundles* de tubos não separados, entre outros) das soluções de NTs enriquecidos (figuras 4.5(a), (b) e (c)).

4.3 – Preparação de Amostras

Apesar de ser uma forma de separação bem eficiente, a cromatografia em coluna é um processo que depende de uma série de parâmetros que variam com fatores como a qualidade das dispersões, a montagem da coluna e a fixação de um fluxo correto de soluções passando pela coluna.

As dispersões de NTs usadas para a separação foram feitas com pó de NTs HiPco fornecida pela companhia NanoIntegris (HiPco Pure, resíduos de Fe < 15%)⁶³ e com pó de NTs CoMoCAT (SWeNT SG65i, impurezas de catalisadores ~ 4%, quantidade de NTs (6,5) ~ 41%)⁵⁴. Ambas serão designadas como dispersão de HiPco e CoMoCAT respectivamente. Uma grande vantagem de usar uma dispersão de CoMoCAT enriquecida em NTs (6,5) aqui é o fato de podermos não somente obter uma solução final mais enriquecida neste NT, mas a obtenção de uma solução extremamente concentrada, com pelo menos 5 vezes a densidade óptica de uma amostra HiPco enriquecida em NTs (6,5) preparada com as mesmas condições.

Após várias interações para a obtenção da dispersão que apresentou os melhores resultados da separação, obtivemos um protocolo para a preparação das dispersões. Para cada dispersão, 100 mg de cada pó de NTs são adicionados em uma solução de 70 mM de dodecil sulfato de sódio ($\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ – SDS), e em seguida, a solução deve ser submetida a sonificação em banho por 10 minutos para quebra dos flocos maiores. As soluções obtidas são colocadas em uma sonificadora de ponta para agitação por 3 horas divididas em intervalos de 30 minutos, para troca do banho térmico, com uma potência de

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

aproximadamente 40 W. A solução resultante é centrifugada a 10000 rpm por 1 hora para remoção de uma parte das impurezas e agregados. Da solução resultante, aproximadamente 90% é utilizado para uma ultracentrifugação a 40.000 rpm por 1 hora. Após esse passo, por volta de 90% da solução é aproveitada, e essa é a dispersão usada na separação.

A coluna que apresentou os melhores resultados para a separação consistia de uma seringa de 2 cm de diâmetro por 8 cm de altura (capacidade máxima de 10 mL) contra a qual um pequeno pedaço de algodão foi prensado e adicionado 2 mL de *Sephacryl S-200 HR*. Por fim, 2 mL de uma solução de SDS a 70 mM são adicionados à coluna para facilitar a passagem de NTs não ligantes pelo meio. Após a passagem dessa solução, o processo de separação começa e seguimos os procedimentos da figura 4.2.

Para a obtenção de um fluxo contínuo de suspensão, foi usada uma seringa com uma capacidade maior (20 mL) na qual é colocada uma agulha na ponta. Os motivos para a normalização do fluxo é obter um tempo maior e mais constante para a reação entre os NTs e os sítios, de forma a maximizar a quantidade de tubos com maior afinidade com o gel e também padronizar a forma como as soluções separadas são produzidas para a reprodutibilidade dos resultados. A montagem utilizada para a Cromatografia pode ser vista na figura 4.6(a) com detalhes das colunas na figura 4.6(b). Com uma montagem como essa, é possível fazer até 4 separações simultâneas, embora seja difícil.

Foram feitas separações com ambas as amostras, mas os resultados mais consistentes foram apresentados pelas amostras CoMoCAT. Para observar a separação da dispersão HiPco, foi utilizado somente 1 mL da dispersão numa das colunas montadas, enquanto que para a dispersão CoMoCAT, usamos 10 mL. Não foi possível observar uma mudança de cor tão significativa na coluna quanto nas referências 59 e 60. Entretanto, após a lavagem da coluna (segundo passo da figura 4.2) e a adição da solução de 175 mM de SDS foi possível ver um “anel” que se formava dentro da coluna (figura 4.6(c)) e que, ao chegar ao fim da coluna, saía como uma solução com uma coloração mais escura (figura 4.6(d)). O escurecimento das colunas aconteceu no início para as amostras de HiPco e sempre acontece para as amostras de CoMoCAT, para a qual após a passagem de toda a solução de 175 mM de SDS a coluna continua escura. A lavagem da coluna era feita com a solução de 70 mM de SDS até que a solução que saía da coluna estivesse límpida. Após colhidas, as soluções se apresentavam como as mostradas nas figuras 4.6(e) e (f). A mudança na coloração das soluções se deve ao enriquecimento das

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

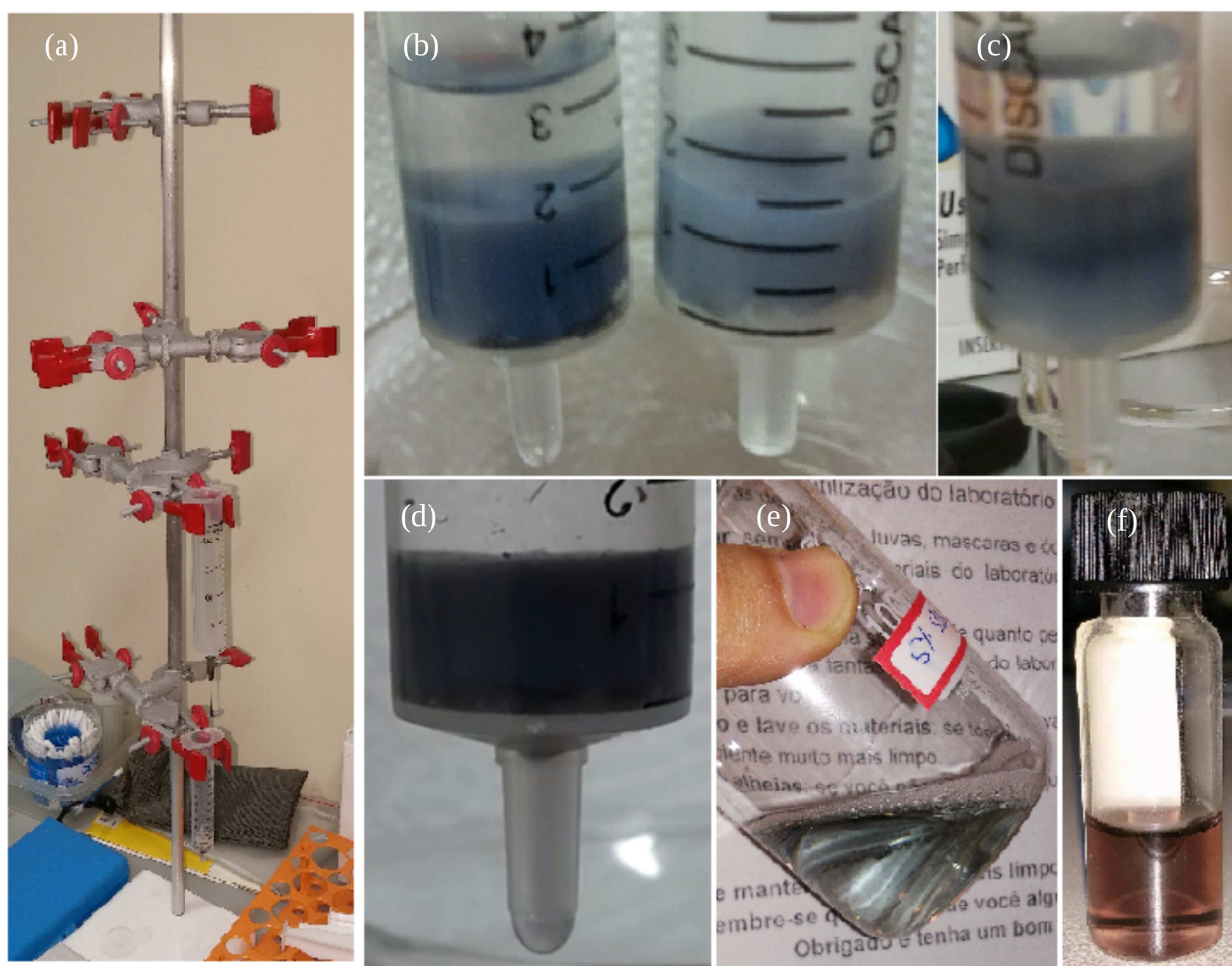


Figura 4.6: (a) Montagem experimental na qual o fluxo das soluções que passavam pela coluna era controlado pela seringa de 20 mL que fica por cima. (b) As colunas usadas para a preparação de amostras. (c) Dissociação dos NTs formando um disco no meio da coluna. (d) Os NTs dissociados, ao fluírem para fora, mudam a coloração do fluido de saída da coluna, o que permite a sua identificação e recolhimento. (e) Amostra HiPco enriquecida em NTs Semicondutores e (f) amostra CoMoCAT enriquecida em NTs (6,5).

soluções em determinadas quiralidades, que apresentam os espectros de absorção óptica para as amostras provenientes de dispersões HiPco (figura 4.7(a)), e CoMoCAT (figura 4.7(b)). É observado no espectro da figura 4.7(a) uma redução da contribuição das bandas associadas às absorções dos NTs metálicos assim com uma redução na linha de base para alta energia. É observado também a redução das bandas de absorção associadas a alguns NTs semicondutores tais como (8,6) e (8,7). O resultado mostra que uma amostra enriquecida em NTs semicondutores diferentes é obtida. No caso do CoMoCAT, também é observada uma redução nas bandas associadas a NTs metálicos mas, principalmente se observa o estreitamento das bandas E_{11} e E_{22} associadas ao NT (6,5) revelando um maior enriquecimento nesta quiralidade. A amostra obtida pela separação da dispersão de CoMoCAT (chamada de C(6,5)) foi caracterizada por

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

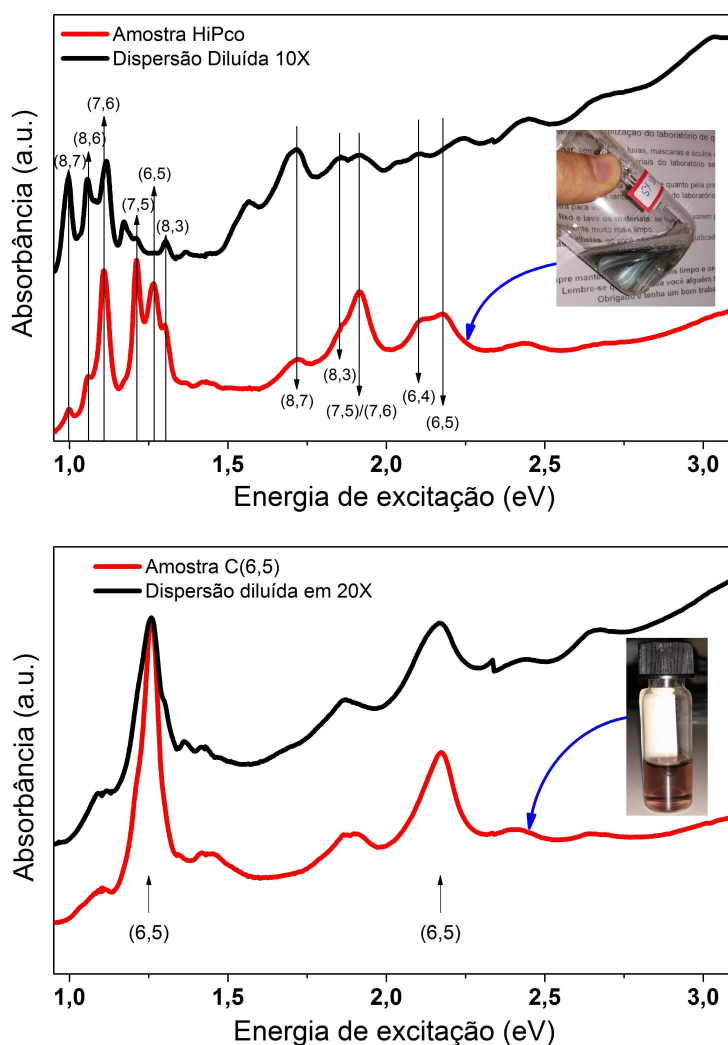


Figura 4.7: Comparação entre as amostras separadas de (a) HiPco e (b) CoMoCAT (curvas em vermelho) e suas respectivas dispersões (curvas em preto). Para a amostra HiPco, vemos um aumento das contribuições para o espectro de algumas das espécies como (7,5) e (6,5) e ao mesmo tempo uma redução bem grande da contribuição de NTs Metálicos, presentes na região do retângulo verde junto à curva de dispersão.

espectroscopia Raman e um estudo detalhado dessa amostra é feito no capítulo 4.

Para descobrir o motivo pelo qual a coluna fica tão escura para a separação das amostras de CoMoCAT, foi usada uma solução de *Triton X-100* (TX) a 15 mM na coluna logo após um processo de separação. Foi usada uma quantidade suficiente da solução para que o fluído saindo da coluna estivesse límpido. Foi feita uma medida do espectro de absorção óptica da solução obtida (Resto), e ela pode ser conferida na figura 4.8, onde é feita uma comparação entre ela e a amostra separada. O deslocamento para energia mais baixa em conjunto com o alargamento da banda como um todo se deve provavelmente à maior presença de NTs agregados.

Investigações sobre o efeito de interação: a partir de 10 mL da dispersão CoMoCAT,

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

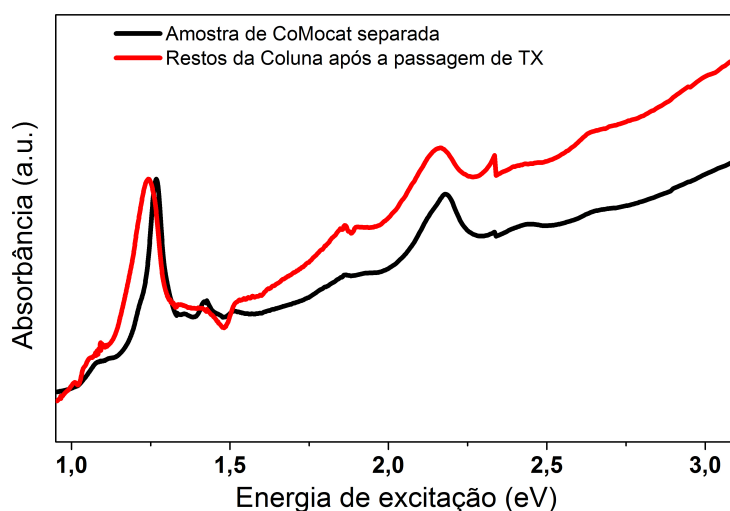


Figura 4.8: Comparação entre uma amostra CoMoCAT separada (curva preta) e os restos de NTs presentes na coluna (curva vermelha). As Absorbâncias foram normalizadas pelo máximo no E11.

foram feitas cinco separações do mesmo material com colunas novas. Após cada passo, media-se o espectro de Absorção Óptica das amostras colhidas. Foi observado um leve aumento no “ombro” do espectro à medida que eram feitos mais passos. Esse foi um resultado que já havia sido observado na literatura,⁶² e pode ser visto com maiores detalhes na figura 4.9, onde a coluna 0 é definida como a dispersão e a coluna 6 é definida como o material não separado. Isso se deve principalmente ao aumento da contribuição para a absorção de NTs (7,5) que têm uma energia de transição próxima à dos NTs (6,5) e, pelos modelos propostos e resultados já presentes na literatura.^{61,62,64} Esse aumento é explicado pelo fato de NTs (7,5) terem uma interação mais fraca com o gel do que NTs (6,5), o que faz com que sua retenção no gel seja bem menor que a retenção dos NTs (6,5), principalmente quando já temos uma solução com uma concentração maior destes NTs. Como é possível observar na figura 4.9, a medida que o material não separado de uma coluna passa por outras separações, há um aumento na contribuição relativa para o espectro de absorção de NTs da espécie (7,5), que têm uma interação com o gel menor que a interação do NTs da espécie (6,5).⁶² As absorbâncias foram normalizadas pelo máximo de cada espectro. Enquanto isso ocorre, os NTs da espécie (6,4) vão lentamente reduzindo a sua contribuição relativa para cada espectro, devido ao fato de sua afinidade com o gel ser maior que ambas as dos NTs (6,5) e (7,5).

No próximo capítulo será apresentada uma caracterização óptica detalhada da amostra C(6,5) produzida neste trabalho e apresentada nas figuras 4.6 e 4.7. Também serão apresentados resultados de amostras HiPco produzidas pelo método descrito na

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

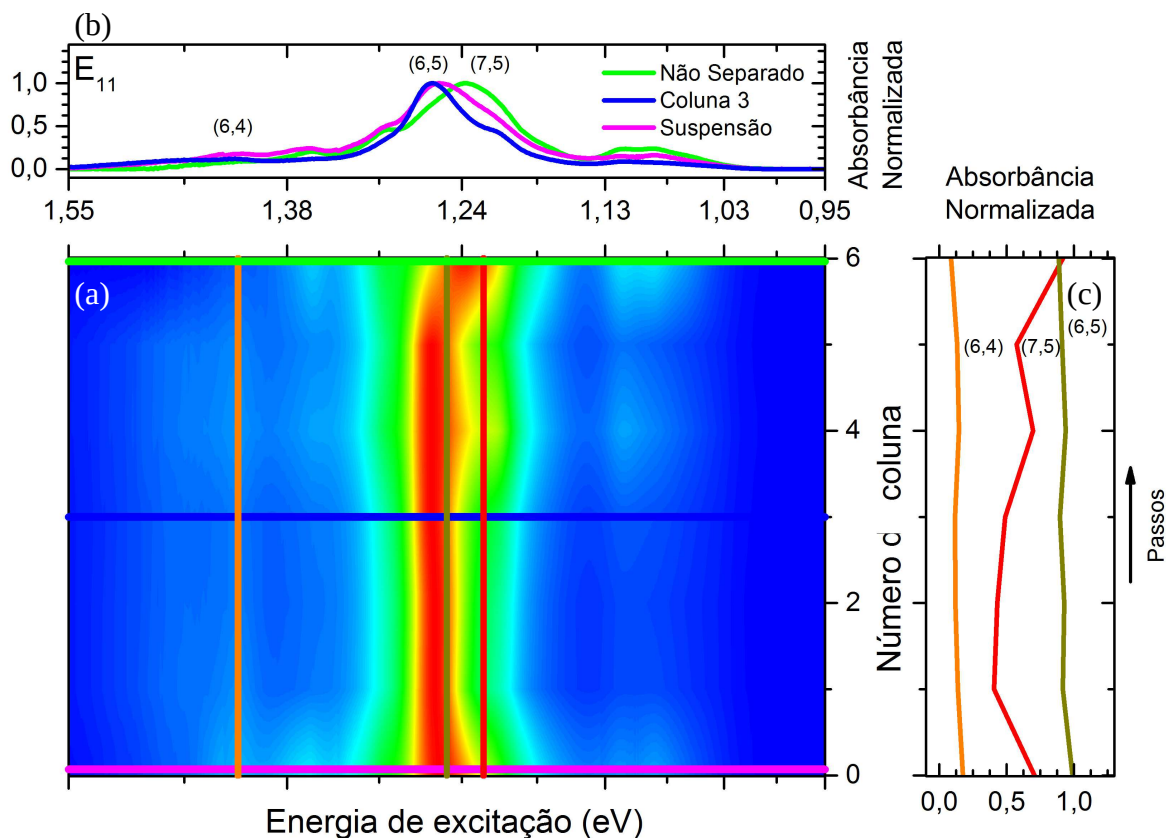


Figura 4.9: Efeito de interação acompanhado para 5 separações em série. (a) A escala de cor do mapa corresponde às absorvâncias das amostras colhidas em cada separação, a escala em y mostra a coluna correspondente e a escala em x mostra a energia de excitação. As linhas horizontais correspondem aos espectros de absorção em (b). As linhas verticais em (c) correspondem aos picos dos NTs (6,4), (6,5) e (7,5).

referência 62 fornecidas pelo grupo do Professor Michael Strano, do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT). Na figura 4.10 vemos a amostra fornecida com maior quantidade e concentração, que é a amostra enriquecida em NTs (6,5) (H(6,5)) e uma comparação visual entre esta amostra e a amostra produzida aqui, a C(6,5).

Podemos ver os espectros de absorção óptica de cada uma das amostras fornecidas

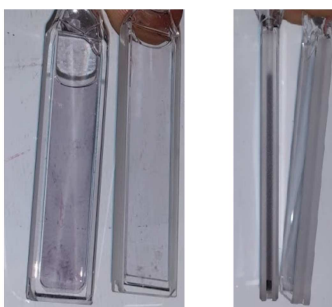


Figura 4.10: Comparação entre as amostras C(6,5) e a amostra fornecida mostrando a diferença de densidade óptica.

Capítulo 4 – Separação de Nanotubos de Carbono por Cromatografia em Colunas

na figura 4.11. Essas amostras são enriquecidas em 3 quiralidades de NTs distintas, sendo elas (6,5), (7,3) e (7,6) e portanto serão chamadas de H(6,5), H(7,3) e H(7,6) respectivamente.

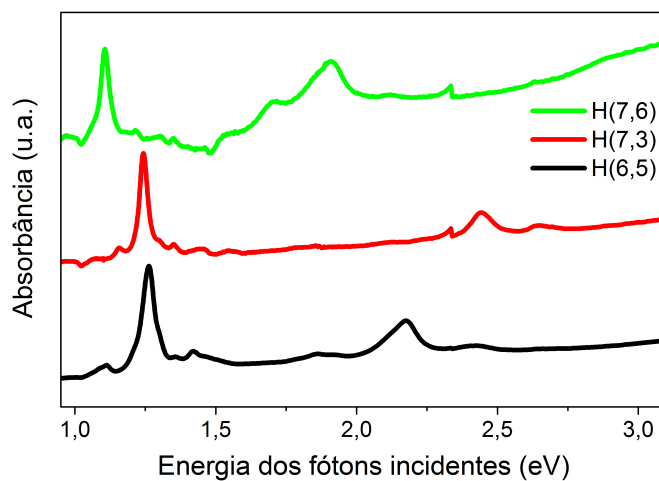


Figura 4.11: Espectros de absorção óptica (normalizados) para cada uma das amostras fornecidas. Em verde a amostra H(7,6), em vermelho a amostra H(7,3) e em preto a amostra H(6,5).

Capítulo 5

Análise de dados experimentais

Capítulo 5: Análise de dados Experimentais

5.1 – Introdução

As três principais técnicas usadas para a caracterização de amostras de NTs são as espectroscopias de absorção óptica, Raman e fotoluminescência. A espectroscopia de absorção é uma forma tanto qualitativa quanto quantitativa para a caracterização da amostra, pois permite obter tanto a distribuição quanto a concentrações de alguns NTs presentes na mesma.^{33,34} Entretanto, espectros de absorção óptica são extremamente complicados de serem tratados, especialmente no que se refere a NTs, devido a uma forte contribuição do plasmon π do grafeno que aparece principalmente em NTs metálicos e gera uma curva extremamente complicada na linha de base da absorção de NTs. Temos ainda uma dificuldade muito grande para discernir entre NTs com energia de transição próxima devido à superposição de suas bandas de absorção, como é o caso dos NTs (6,5) e (7,3), que têm energia de transição de 1,27 e 1,25 eV. Ao fazermos o ajuste das componentes presentes no espectro, em geral como funções lorentzianas, não temos muito controle da largura de cada um dos máximos, o que pode gerar uma grande incerteza na concentração de NTs presentes na amostra.

A espectroscopia Raman por sua vez é uma medida da luz espalhada inelasticamente devido à criação (ou aniquilação) de vibrações na rede cristalina dos NTs. Os principais modos Raman de NTs foram mostrados na seção 3.4. Ao traçarmos o perfil de excitação Raman ressonante (REP) do RBM, ou seja, a intensidade do modo Raman em função da energia de excitação, podemos obter a concentração relativa entre as diferentes espécies de NTs constituintes da amostra. Conseqüentemente, se soubermos a concentração absoluta de um deles, podemos obter as demais através de simples cálculos.^{36,63} O problema aqui é justamente a obtenção das concentrações de uma espécie de NT na amostra, que é impossível somente com essa técnica.

A espectroscopia de fotoluminescência é um pouco mais rápida que a espectroscopia Raman, entretanto, suas limitações são a alta sensibilidade ao ambiente químico da amostra e ao estado de agregação, além da impossibilidade de detecção de NTs metálicos.

Os objetivos desse trabalho são a caracterização quantitativa de amostras enriquecidas pelo método de cromatografia em coluna, apresentadas no capítulo anterior e a obtenção de parâmetros experimentais para minimizar o esforço necessário para a caracterização

Capítulo 5: Análise de dados Experimentais

não só dessas como de outras amostras enriquecidas. Para tanto, usamos as técnicas descritas acima de forma combinada.

É importante salientar que a análise dos dados são dependentes no sentido de precisarmos de dados de ambas fontes para a correta interpretação dos mesmos. Esse é inevitavelmente um processo iterativo recorrente, e sujeito a melhoras consecutivas. Para iniciar a análise dos dados, vamos começar por onde conseguimos obter os dados mais claros para serem interpretados que são os perfis de ressonância dos modos de respiração radial para as amostras H(6,5), H(7,6) e C(6,5). A partir desses dados é possível obter a concentração relativa entre as espécies, mas nesse caso, será obtida a concentração relativa à espécie mais abundante na amostra. A partir desses, serão obtidas as forças de oscilação f definidas no capítulo 3. Em seguida será feita uma análise dos dados de absorção óptica na região do E_{11} . Esses dados de absorção serão combinados com espectros Raman obtidos com energia de excitação em 1,165 eV (FT-Raman). Por fim, analisamos os modos Raman de alta energia com destaque para o comportamento dispersivo da banda G' (ou 2D), analisando os dados obtidos para a amostra H(7,6) que estava em sua janela de ressonância.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

5.2 – Perfis de Excitação Raman e Absorção Óptica na Região de E_{22}

Uma das formas mais confiáveis para se caracterizar amostras de NTs em solução ainda é através da obtenção dos perfis de excitação Raman (REP) na região do RBM que varia entre 50 e 420 cm^{-1} . Estes modos nos fornecem a informação do diâmetro dos NTs através de um ajuste pela fórmula $d = A/(\omega_{RBM} - B)$, sendo d o diâmetro em nm e ω_{RBM} a frequência de vibração em cm^{-1} . No capítulo 3 foi discutido sobre a influência do meio nas frequências do RBM para cada tipo de amostra de NTs. Isso afeta diretamente os valores dos parâmetros de ajuste A e B , pois de acordo com o tipo de amostra e com o processo de crescimento dos NTs, se eles estão agregados ou não e, até se estão em solução ou não, pode haver um desvio considerável da posição do RBM dos NTs.

Ao obtermos o REP do RBM, podemos obter a energia de transição E_{ii} e a amplitude A_i que representa o produto dos elementos de matriz das transições, através do ajuste pela função:

$$I(E_\lambda) = \left| \frac{A_i}{(E_\lambda - E_{ii} - i\Gamma)(E_\lambda - E_{ii} - E_{ph} - i\Gamma)} \right|^2, \quad (5.1)$$

onde E_λ é a energia de excitação, Γ é um parâmetro empírico para contabilizar a largura do REP e E_{ph} é a energia do fônon. Com estas informações é possível caracterizar a amostra e obter as concentrações relativas entre as diferentes espécies de NTs.⁶³

Para a obtenção dos REP de cada amostra, foi utilizado um laser de corante sintonizável continuamente na faixa do espectro visível de 563 a 617 (589 a 607 para a amostra C(6,5)) e de 625 a 649 nm, que são as linhas de emissão dos corantes Rodamina 6G e DCM Especial bombeados com um laser de diodo Verdi de 532 nm de até 6 W de potência (em geral foi utilizado entre 5 a 5,5 W para o bombeio). Devido ao fato da energia do laser bombeador não estar próxima do máximo de absorção do DCM especial, não foi possível utilizar toda a faixa de emissão do corante quando um bombeador apropriado é usado (488/514,5 nm), mas os dados obtidos com as linhas disponíveis ainda foram suficientes para a análise. Medidas do espectro Raman com um laser de Ar/Kr também foram feitas, nas linhas de 568 e 647 nm. Para as medidas com laser de corante, variamos a linha de excitação com passos de 2 nm. A potência do laser incidente

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

nas amostras variou de 2 a 18 mW, e foram usadas objetivas de 10X e 50X com abertura numérica de 0,25 e 0,55 respectivamente.

A figura 5.1 mostra os picos mais expressivos observados nos espectros Raman, e são eles os RBM, a banda G e a banda G' respectivamente obtidos para as amostras H(6,5) (a), C(6,5) (b) e H(7,6) (c) para as energias de excitação de 2,20 eV para as duas primeiras e 1,93 eV para a última. Os processos que originam esses picos foram explicados no capítulo de técnicas experimentais. Nos modos RBM, observa-se a contribuição dos picos dos NTs das espécies (6,5) e (6,4) para as amostras H(6,5) e C(6,5) e espécies (10,3), (7,6), (7,5) e (8,3) para a amostra H(7,6). Para a banda G, pode-se ver que a separação entre as bandas G⁺ e G⁻ é maior para as amostras H(6,5) e C(6,5) que para a amostra H(7,6), como era esperado devido ao fato de a separação entre essas bandas ser inversamente proporcional ao diâmetro dos tubos que contribuem para o aparecimento dessa banda.¹² Para a banda G', não é possível tirar uma conclusão somente através desses resultados, mas, na comparação entre os espectros, a banda G'

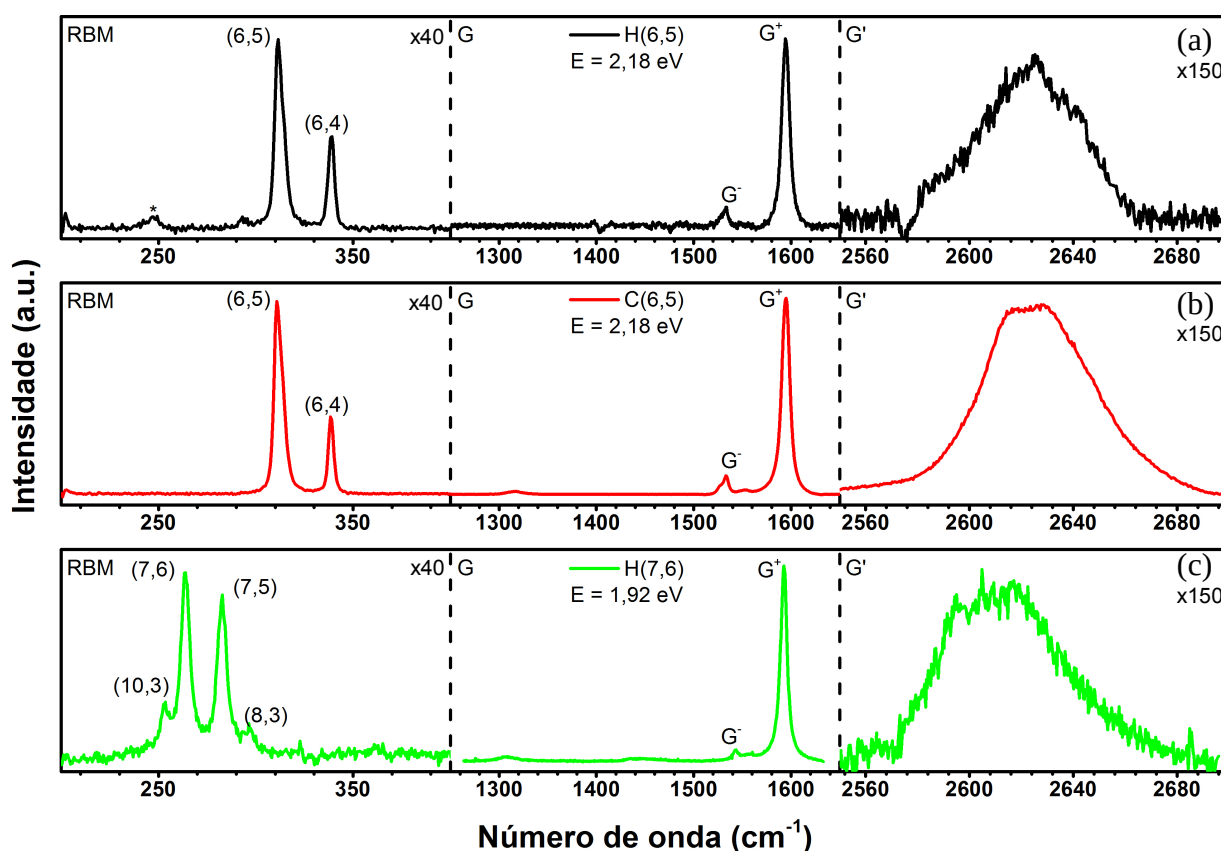


Figura 5.1: Espectros Raman mostrando RBM (200 a 400 cm⁻¹) e as bandas G (1450 a 1650 cm⁻¹) e G' (2500 a 2700 cm⁻¹) para as amostras (a) H(6,5) e (b) C(6,5) com energia de excitação de 2,18 eV e para amostra (c) H(7,6) com energia de excitação de 1,92 eV. A escala de intensidade para cada janela não é a mesma.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

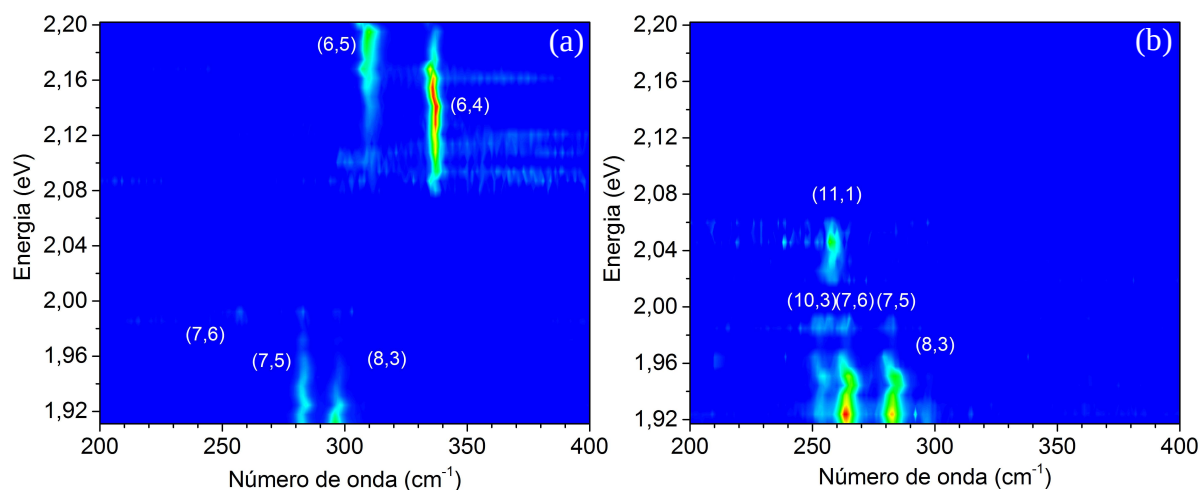


Figura 5.2: Mapas de excitação para as amostras H(6,5) (a) e H(7,6) (b) para os modos de Respiração Radial (RBM) obtidos com a faixa de energias de excitação entre 2,20 e 1,91 eV.

mantém um pico com mesma frequência para as amostras H(6,5) e C(6,5) e apresenta uma frequência menor para a amostra H(7,6). Na verdade, diferente do grafeno, o pico do banda G' nos NTs segue uma dispersão discreta de frequências fixas, cuja intensidade varia com energia de laser e é dependente das linhas de corte para um dado NT, como será explicado na seção 5.4.

Foi possível observar os mapas de excitação Raman das amostras na região do RBM. Apesar de aparentemente haver mais NTs (6,4) que (6,5) na amostra H(6,5), isso não é necessariamente verdade, pois ainda devemos fazer a correção das intensidades pela seção de choque de cada espécie para interpretar corretamente os dados.^{50,65} A partir dos mapas de excitação são obtidos os perfis de ressonância para os RBMs das diferentes espécies de NTs presentes nas amostras. Os perfis de ressonância e os mapas de ressonância estão presentes nas figuras 5.2 e 5.3 respectivamente.

Para completar o perfil do NT (6,5) foi necessário fazer medidas para o RBM no Anti-Stokes (AS), onde o perfil de ressonância é deslocado para energias mais baixas.

Foram realizadas medidas em 6 linhas na região AS no intervalo entre 2,19 e 2,12 eV (565 a 585 nm) para a obtenção da largura do perfil dos NTs (6,5) (figura 5.4). O perfil obtido pode ser ajustado pela equação 5.2 mas com a inversão do sinal para a energia do fônon. O valor obtido para a largura foi de $(0,047 \pm 0,009)$ eV. Para fazer a correção da intensidade dos dados obtidos no AS foi necessário usar outra referência, devido ao fato de estarmos em outra região do detetor e também devido ao fato de a intensidade decair exponencialmente para a frequência de vibração, que impede o uso do Ciclohexano.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

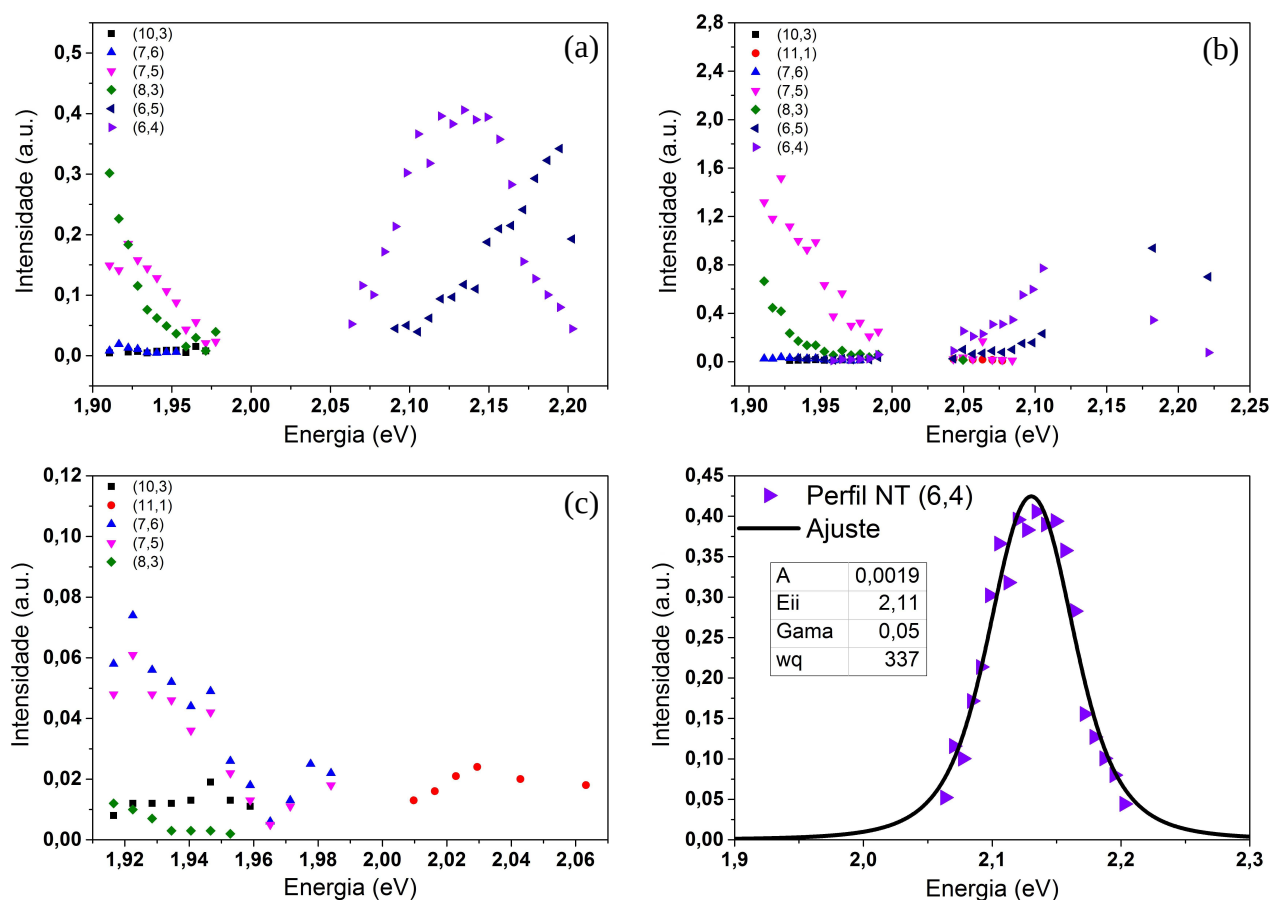


Figura 5.3: Perfis das espécies de NTs presentes nas amostras (a) H(6,5), (b) C(6,5) e (c) H(7,6). Em detalhes para a figura 5.(d) O ajuste do perfil dos NTs (6,4) presentes na amostra H(6,5).

Nesse caso, a referência utilizada para as medidas foi o tetracloreto de carbono (CCl_4) por este ter modos de vibração com frequências baixas e próximas das do RBM e por terem uma intensidade elevada mesmo no AS. Esses dados são cruciais para fazer o ajuste correto do REP obtido para os NTs da espécie (6,5), devido ao fato de não termos toda a sua janela de ressonância no Stokes e por que os parâmetros de ajuste com exceção do A_i são os mesmos.

Com os parâmetros obtidos pelo ajuste teórico, é possível calcular a intensidade máxima do perfil através de uma relação obtida direto da equação 5.2:

$$I_{Max} = \left(\frac{A_i}{(E_{ph}/2)^2 + \Gamma^2} \right)^2 \quad (5.2)$$

A intensidade dos modos de vibração dos NTs é proporcional à quantidade de NTs da espécie, e portanto o máximo da intensidade de cada REP corrigido por sua respectiva seção de choque calculada, σ_{calc} ,⁶⁵ nos dá a informação de uma grandeza proporcional

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

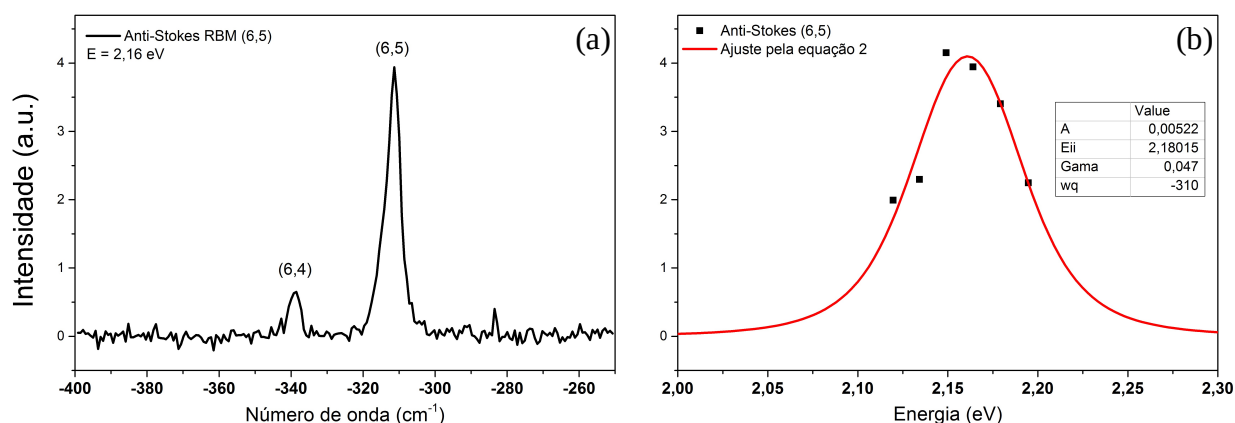


Figura 5.4: (a)Espectro Raman na região do RBM para o Anti-Stokes obtido com uma energia de excitação de 2,16 eV. (b)Ajuste obtido para o REP obtido com seis linhas de excitação.

à concentração de determinada espécie presente na amostra. É possível obter as concentrações relativas entre as espécies somando as intensidades corrigidas I_c e levando em conta a contribuição de cada uma para a total. Esses resultados são apresentados na tabela 5.1, junto a concentração relativa à concentração da espécie predominante na amostra, $C_{R(n,m)}$. A porcentagem de cada espécie nas amostras pode ser vista na figura 5.6.

Para a obtenção da concentração absoluta de NTs nas amostras, são combinados os resultados conseguidos com Raman com os espectros absorção óptica. Como não haviam energias de excitação suficientes, o único perfil que foi acompanhado por completo nesse estudo foi o REP para o NT (6,4). Portanto, todos os outros perfis foram obtidos por interpolação e fixando alguns dos parâmetros para obter o melhor ajuste. Para os valores apresentados na tabela, o erro para a energia de transição E_{22} e a largura

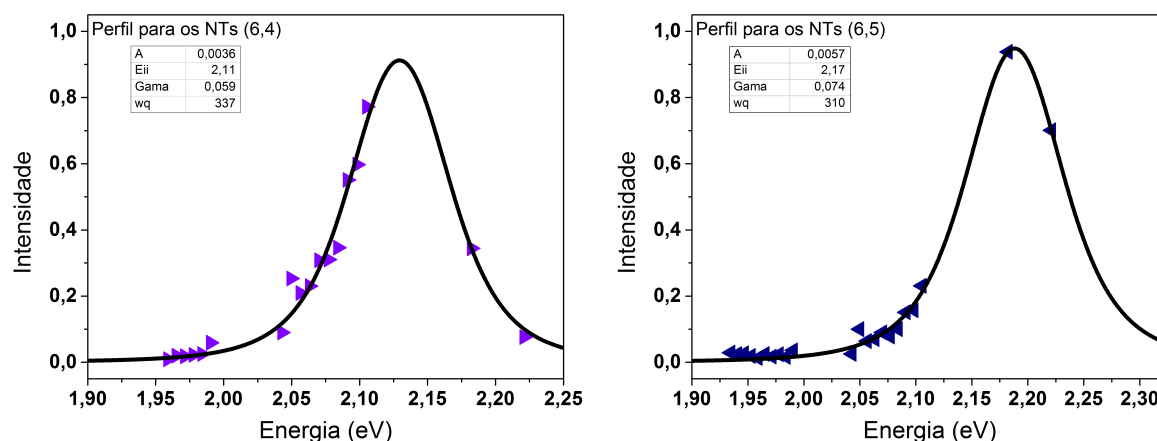


Figura 5.5: Perfis de ressonância para as espécies (6,4) e (6,5) presentes na amostra C(6,5). O ponto nos perfis com a maior energia é o ponto introduzido com a equação 5.3.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

Tabela 5.1: Tabela contendo os parâmetros utilizados para os ajustes dos REPs para o RBM de cada uma das espécies que respondem na região analisada da janela de energias entre 2,20 e 1,91 eV. Os valores marcados com * apresentam uma incerteza muito grande (~50%) devido ao fato de os dados não formarem um perfil completo e foram incluídos para a quantificação da espécie na amostra.

Amostra H(6,5)									
(n, m)	E_{22} (eV)	I_{Max}	A_i	Γ (eV)	ω_{RBM} (cm^{-1})	σ_{calc}	I_c	$C_{R(6,5)}$ (%)	%
(6,4)	2,11	0,42	0,0019	0,050	337	0,94	0,45	19	12
(6,5)	2,18	0,34	0,0015	0,047	310	0,14	2,42	100	64
(7,5)	1,91	0,18	0,0006	0,033	285	0,57	0,32	13	8
(7,6)	1,90	0,01	0,0003	0,050	265	0,08	0,15	6	4
(8,3)	1,86	0,59	0,0011	0,033	300	1,32	0,45	18	12
(10,3)	1,97	0,01	0,0011*	0,100*	254	0,22	0,04	2	1

Amostra C(6,5)									
(n, m)	E_{22} (eV)	I_{Max}	A_i	Γ (eV)	ω_{RBM} (cm^{-1})	σ_{calc}	I_c	$C_{R(6,5)}$ (%)	%
(6,4)	2,11	0,89	0,0037	0,059	337	0,94	0,95	14	8
(6,5)	2,17	0,95	0,0057	0,074	310	0,14	6,79	100	60
(7,5)	1,90	1,31	0,0020	0,038	285	0,57	2,28	34	20
(7,6)	1,91	0,05	0,0004	0,045	265	0,08	0,57	6	4
(8,3)	1,86	1,35	0,0019	0,036	300	1,32	1,01	15	8
(10,3)	1,94	0,02	0,0007	0,100*	254	0,22	0,05	0	0
(11,1)	2,03	0,02	0,0002	0,035*	258	0,50	0,06	0	0

Amostra H(7,6)									
(n, m)	E_{22} (eV)	I_{Max}	A_i	Γ (eV)	ω_{RBM} (cm^{-1})	σ_{calc}	I_c	$C_{R(7,6)}$ (%)	%
(7,5)	1,90	0,04	0,0003	0,034	285	0,57	0,11	13	10
(7,6)	1,90	0,06	0,0007	0,050	265	0,08	0,80	100	79
(8,3)	1,86	0,04	0,0003	0,033	300	1,32	0,04	5	4
(10,3)	1,93	0,02	0,0002	0,037	254	0,22	0,05	6	5
(11,1)	2,03	0,02	0,0002	0,035*	258	0,50	0,02	2	2

Γ é de 0,01 eV e 0,005 eV respectivamente.

Os valores da largura do perfil para as espécies presentes nas amostras H(6,5) e C(6,5) estão próximos, mas, em geral, apresentam um valor maior para a amostra C(6,5)

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

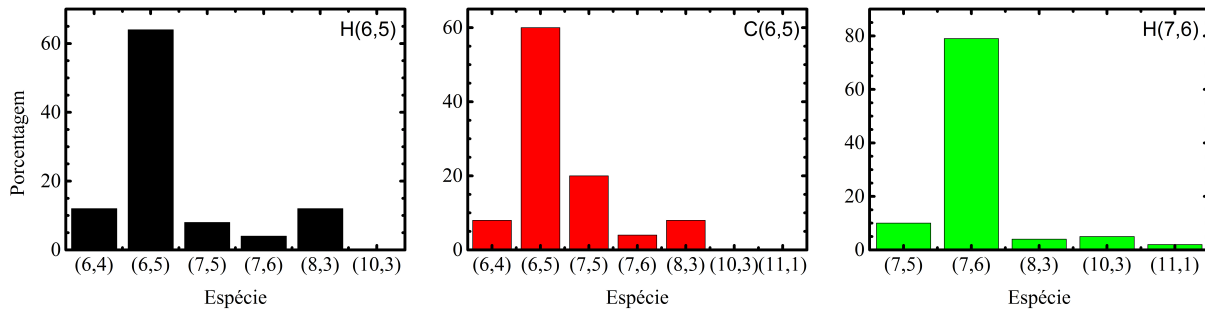


Figura 5.6: Gráfico de barras para a porcentagem das espécies nas amostras H(6,5), C(6,5) e H(7,6).

que tem uma concentração maior e é mais propensa a uma agregação mais rápida.

Para a amostra C(6,5), não houve necessidade de se obter todo o perfil. Com uma linha do Ar/Kr, foi possível obter a outra parte do perfil através de um artifício: os perfis para os processos Stokes e Anti-Stokes. Como é explicado no capítulo 3, foi usada a seguinte relação:

$$I_S(E_\lambda + E_{ph}) \approx I_{AS}(E_\lambda) e^{E_{ph}/k_B T} \quad (5.3)$$

Na figura 5.5 vemos os perfis para os NTs (6,4) e (6,5). A partir dos dados obtidos com o ajuste deste perfil, foi feita uma análise da concentração relativa entre as espécies presentes nessa amostra.

Foi feito um mapa de excitação teórico (figura 5.7) para a amostra C(6,5) através dos dados obtidos no ajuste e usando a seguinte equação:

$$I(E_\lambda, \tilde{\nu}) = \frac{2}{\pi} A_i^2 \gamma_l \left(\frac{1}{4(\tilde{\nu} - \omega_{RBM})^2 + \gamma_l^2} \right) \times \left(\frac{1}{((E_\lambda - E_{22})^2 + \Gamma^2)((E_\lambda - E_{22} - E_{ph})^2 + \Gamma^2)} \right) \quad (5.4)$$

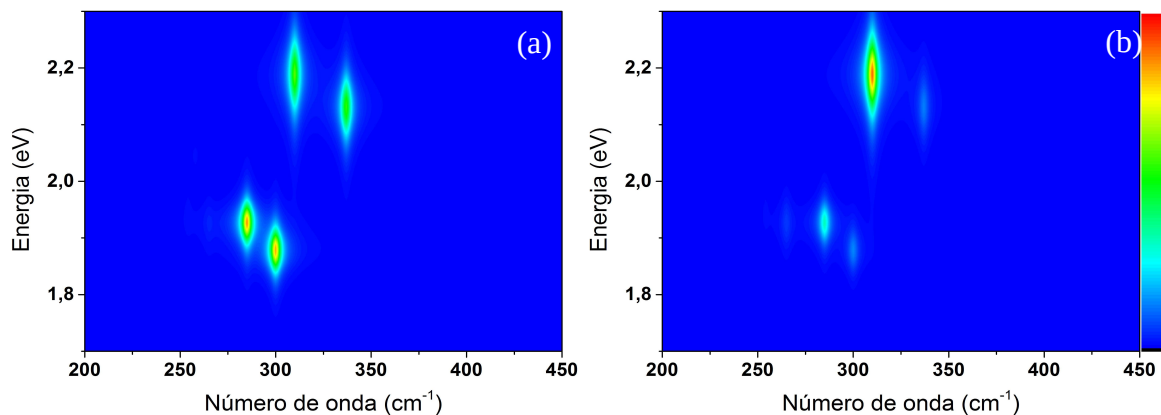


Figura 5.7: (a) Mapa construído para a amostra C(6,5) com os parâmetros da tabela 5.1. (b) O mesmo mapa corrigido pela seção de choque.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

onde γ_l é a largura da Lorentziana usada para ajustar as curvas do RBM para cada espécie. Esta equação é o produto entre a função Lorentziana e a função presente na equação 5.1. Todos os parâmetros utilizados para traçar o mapa foram obtidos dos ajustes do perfil e foram retirados da tabela 5.1. Foi considerado um valor igual para a largura das lorentzianas numa energia qualquer.

A concentração relativa é válida somente para as espécies com energia de transição contida nesse intervalo da energia de excitação 2,20 a 1,91 eV, portanto, algumas das espécies de NTs presentes nas amostras não foram levadas em conta. Não foi possível vê-las nessa região de excitação, mas elas estão presentes em outras regiões, principalmente na região de E_{11} como o NT (8,1) por exemplo, cuja contribuição não pode ser observada. Esse é um dos motivos para obter a concentração relativa entre as espécies presentes nessa região de energias de excitação, pois, se soubermos de alguma forma a concentração de alguma das espécies, a concentração de qualquer uma das outras presentes no mapa de excitação pode ser inferida daí.

Portanto, fazemos a caracterização pelo espectro de absorção óptica na região do E_{22} . Isso pode ser feito considerando a contribuição de cada um dos máximos como lorentzianas e fazendo um ajuste para cada um. As contribuições de cada área agora devem ser normalizadas pelas suas respectivas forças de oscilação (f) para essa região. Há um problema quanto à padronização para a remoção da linha de base. Quando uma solução tem uma concentração muito alta, a contribuição para a linha de fundo devido ao espalhamento começa a ficar muito relevante, e como essa contribuição não é linear (a seção de choque para o espalhamento cresce como $1/\lambda^4$), quando nos aproximamos das energias de transição E_{22} esse é um fator que deve ser levado em conta. Como nas principais referências, o tratamento desses dados é feita com a subtração de uma linha de base linear, e tratamos a linha de fundo como uma reta em cada região do espectro para simplificação das contas. Na figura 5.7, vemos os espectros de absorção óptica para a região de energias de transição E_{22} .

Com os dados obtidos a partir do ajuste teórico desses espectros, foi possível obter a concentração das espécies presentes nas amostras. Estes dados estão na tabela 5.2. Foi incluído aqui também a análise da amostra H(7,3).

Em primeiro lugar, foi obtida a concentração dos NTs (6,5) presentes em ambas as

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

amostras, através do ajuste pela equação:

$$c_C = B \frac{S_{(n,m)}}{f \cdot l} \quad (5.5)$$

c_C é a concentração de átomos de carbono presentes na amostra, $S_{(n,m)}$ é a área contida na lorentziana usada para o ajuste das curvas, f é a força de oscilação e varia para cada espécie e também para cada transição, l é o caminho óptico medido em cm e B é uma constante de conversão de unidades com valor de $3,48 \times 10^{-5}$ (mol x cm)/(L x eV). A força de oscilação é a seção de choque integrada para a absorção de fótons no intervalo de absorção de cada espécie, como foi definido no capítulo 3. O valor da força de oscilação para a espécie (6,5) já é conhecida na literatura e esse valor é independente do estado de agregação da amostra em solução.^{33,34} A partir daí, foi possível obter a concentração (figura 5.9) e a força de oscilação das espécies (6,4), (7,5), (7,6) e (8,3), pois a concentração relativa entre estas e os NTs da espécie (6,5) para ambas as amostras H(6,5) de C(6,5) é conhecida. Apesar de os NTs (6,4) não serem a espécie predominante nas amostras, ela possui uma concentração suficientemente grande para

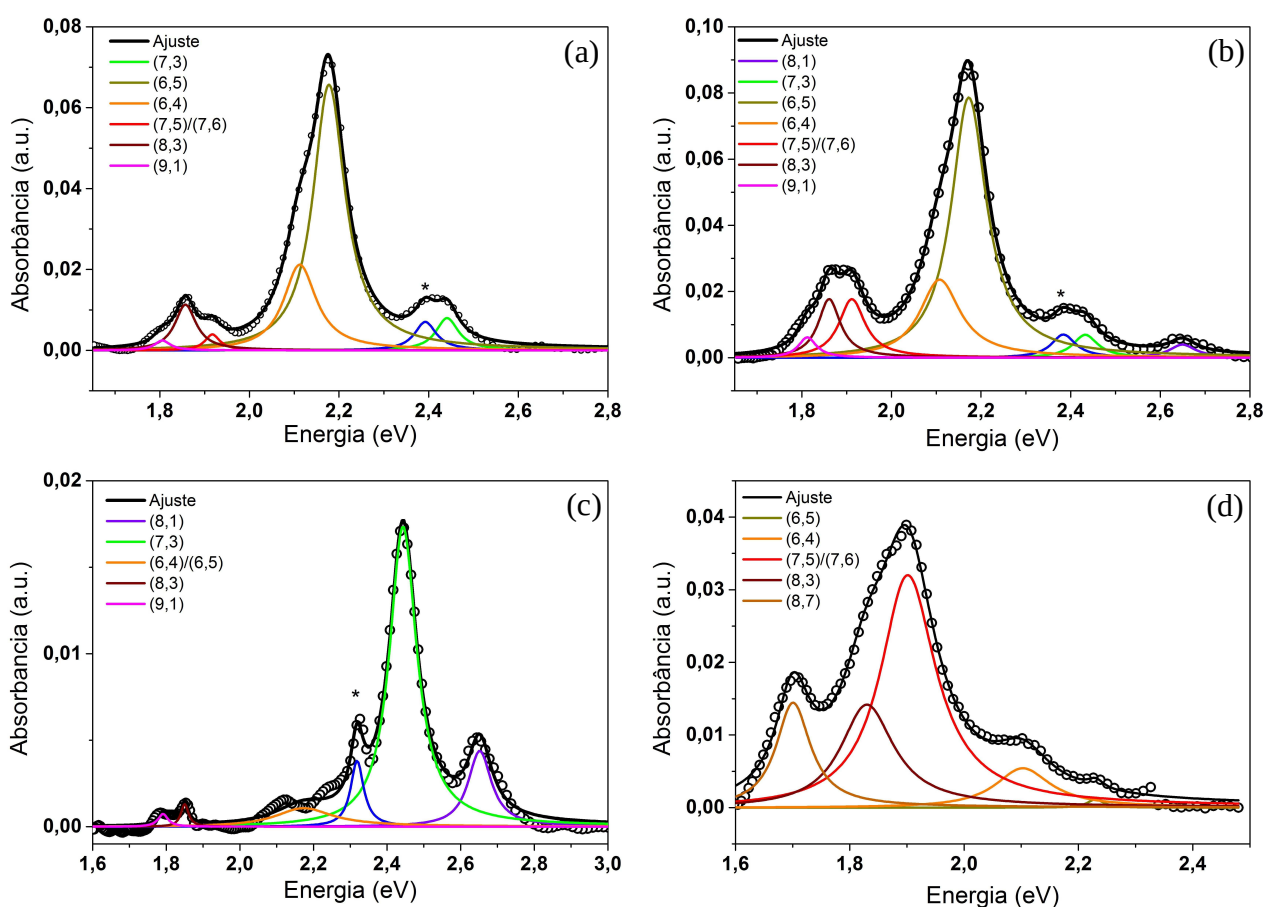


Figura 5.8: Região E_{22} dos espectros de absorção óptica das amostras H(6,5), C(6,5), H(7,3) e H(7,6). As bandas marcadas em azul com um * foram atribuídas a impurezas presentes nas amostras.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

ser possível distinguir sua contribuição para o espectro de absorção óptica. A partir da força de oscilação obtida para NTs da espécie (7,6), foi feita a caracterização da amostra H(7,6) também.

A partir da concentração obtida de NTs H(6,5) nas amostras H(6,5) e C(6,5), foi possível obter a concentração de NTs (6,4) em ambas pela concentração relativa entre estas espécies obtido pelos perfis de ressonância.

Com a concentração de NTs (6,4) em cada amostra, a força de oscilação dos NTs (6,4), pode ser calculada partindo da equação 5.5, e invertendo a sua ordem:

$$f = B \frac{S_{(n,m)}}{c_c d} . \quad (5.6)$$

Dessa forma, foi obtido o valor para a força de oscilação dessa espécie. Como temos duas amostras, foram obtidos dois resultados diferentes, 0,0139 para a amostra H(6,5) e 0,0177 para a amostra C(6,5) mas com a mesma ordem de grandeza e próximos. Isso pode ser atribuído às outras contribuições, sendo uma das principais o já citado espalhamento.

Com a força de oscilação, pode-se facilmente obter a seção de choque de absorção integrada e, como as bandas de absorção foram modeladas como Lorentzianas, calcula-se facilmente a seção de choque nos respectivos máximos de cada banda por meio de uma equação simples:

$$\sigma(E_{ii}) = \frac{2}{\pi} \frac{f}{\gamma} \frac{1}{\alpha} , \quad (5.7)$$

onde a largura γ é obtida experimentalmente e α é uma constante definida em termo de outras constantes fundamentais no capítulo 3, com valor de $1,13 \times 10^{12} \text{ cm}^{-1}$. Usando a equação 5.7, a espécie (6,4) tem os valores de $9,05 \times 10^{-18}$ e $9,96 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ para as amostras H(6,5) e C(6,5) respectivamente. A escolha de unidade (cm^2) foi feita para comparação com a literatura. Esses valores são relativamente altos quando comparados às outras espécies de NTs, mas esse é um resultado esperado devido ao fato de a contribuição dos NTs da espécie (6,4) para o espectro de absorção óptica ser bem alta, mesmo numa amostra bem rica em NTs da espécie (6,5) como as amostras H(6,5) e C(6,5). Esse mesmo procedimento foi utilizado para as outras espécies presentes na amostra. Como não é possível separar as contribuições das espécies (7,5) e (7,6) para o espectro de absorção, usamos a contribuição conjunta destas para os picos do espectro.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

Tabela 5.2: Parâmetros do ajuste dos dados obtidos através do espectro de absorção óptica na região das segundas energias de transição E_{22} . Valores marcados com * são uma média. O erro nas concentrações é de $0,5 \times 10^{-5}$ mol/L.

H(6,5)						
(n, m)	E_{22} (eV)	Área (eV)	$c_{(n,m)}$ (10^{-5} mol/L)	γ (eV)	f ($\pm 0,0020$)	$\sigma(E_{22})$ ($\times 10^{-18}$ cm ²)
(6,4)	2,11	0,0034	1,8	0,096	0,0139	9,05
(6,5)	2,18	0,0084	10,0	0,090	0,0061	4,91
(7,5)/(7,6)	1,91	0,0003	1,9	0,045	0,0011	1,88
(8,3)	1,86	0,0012	1,8	0,071	0,0046	6,14

C(6,5)						
(n, m)	E_{22} (eV)	Área (eV)	$c_{(n,m)}$ (10^{-5} mol/L)	γ (eV)	f ($\pm 0,0020$)	$\sigma(E_{22})$ ($\times 10^{-18}$ cm ²)
(6,4)	2,10	0,0048	9,4	0,099	0,0177	9,96
(6,5)	2,18	0,0127	72,4	0,115	0,0061	4,45
(7,5)/(7,6)	1,91	0,0024	29,7	0,077	0,0028	3,2
(8,3)	1,86	0,0017	10,1	0,060	0,0058	8,75

H(7,3)						
(n, m)	E_{22} (eV)	Área (eV)	$c_{(n,m)}$ (10^{-6} mol/L)	γ (eV)	f ($\pm 0,0020$)	$\sigma(E_{22})$ ($\times 10^{-18}$ cm ²)
(6,4)	2,11	0,0009	0,4	0,187	0,0158*	5,00
(7,3)	2,44	0,0023	7,0	0,090	0,0023	5,34
(8,1)	2,65	0,0006	1,2	0,077	0,0018	6,27

H(7,6)						
(n, m)	E_{22} (eV)	Área (eV)	$c_{(n,m)}$ (10^{-5} mol/L)	γ (eV)	f ($\pm 0,0020$)	$\sigma(E_{22})$ ($\times 10^{-18}$ cm ²)
(6,4)	2,10	0,0010	0,1	0,118	0,0158*	9,35
(7,5)/(7,6)	1,90	0,0090	3,7	0,116	0,0017	1,02
(8,3)	1,83	0,0043	0,6	0,111	0,0052*	3,27

Entretanto, é possível separar a contribuição de cada um deles resolvendo um simples sistema de equações lineares 2×2 . Como há somente um pico, ele deve estar associado a uma força de oscilação efetiva. Portanto para sistemas com concentrações diferentes dessas duas espécies, montamos equações do tipo:

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

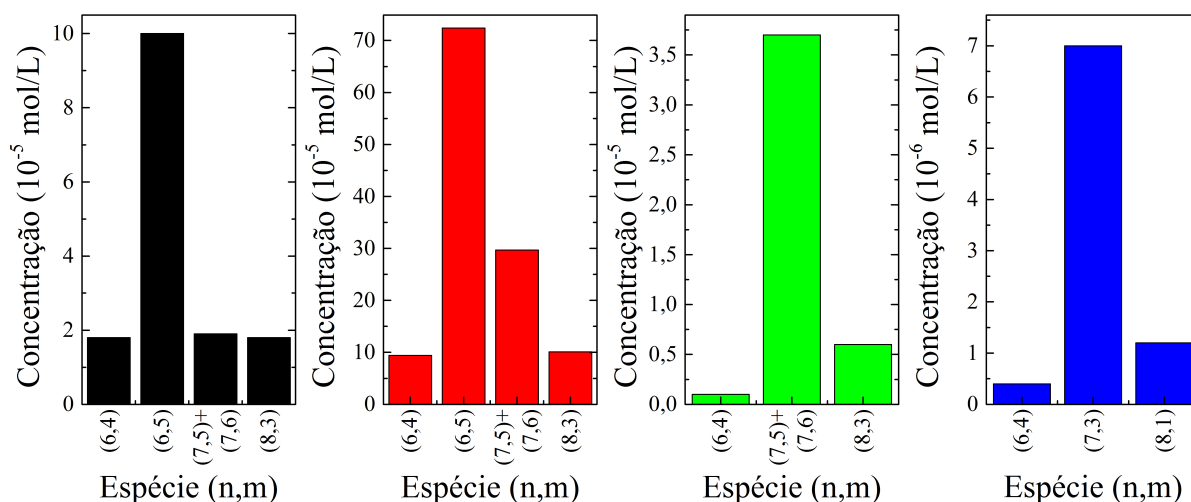


Figura 5.9: Concentração molar de átomos de carbono para as espécies de NTs contidas nas amostras H(6,5) (a), C(6,5) (b), H(7,6) (c) e H(7,3) (d).

$$f_{ef} = c_{1R} \cdot f_1 + c_{2R} \cdot f_2 \quad (5.8)$$

em que f_{ef} é a força de oscilação efetiva, $f_{1(2)}$ e $c_{1(2)R}$ são a força de oscilação e a concentração relativa para a espécie 1 (2), respectivamente.

Usando a equação 5.8, podemos separar a força de oscilação para cada espécie, com a força de oscilação para a espécie (7,5) com um valor de 0,0081 e a força de oscilação para a espécie (7,6) com um valor de 0,0008. A partir desse resultado, é usada uma equação similar para a obtenção da força de oscilação para a amostra H(7,6), pois sabemos a concentração relativa entre NTs (7,5) e (7,6) dos perfis de ressonância Raman.

Quando são comparadas as forças de oscilação obtidas aqui com as a literatura,^{1,2} vemos um desvio de 20 até 50%. Isso pode ser explicado principalmente pela diferença entre as concentrações das amostras analisadas, uma vez que as amostras usadas neste estudo são enriquecidas em algumas espécies. Portanto, a resposta para a absorção de algumas destas pode estar sujeita a um erro grande, principalmente quando fazemos a comparação com picos em sobreposição, como é o caso dos NTs (7,5), (7,6) e também (6,4) e (6,5).

Um ponto interessante foi a observação de uma possível relação entre as larguras das bandas de absorção óptica (γ usado ao longo do texto) e a largura dos REPs (Γ). Para algumas espécies de NTs foi observado que as razões entre essas larguras é de

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

aproximadamente 2.

Essas espécies são os NTs (6,4) e (8,3). Mesmo com uma baixa concentração, estes são facilmente percebidos nas amostras em que estão presentes, e portanto, a interpretação de seus dados é mais confiável. Na figura 5.10, a comparação entre os espectros de absorção óptica ajustados e os REPs para cada esses NTs nas amostras H(6,5) e C(6,5).

Se realmente há alguma relação entre essas duas grandezas, então a caracterização de amostras de NTs em solução por essa via pode ser facilitada, com a única

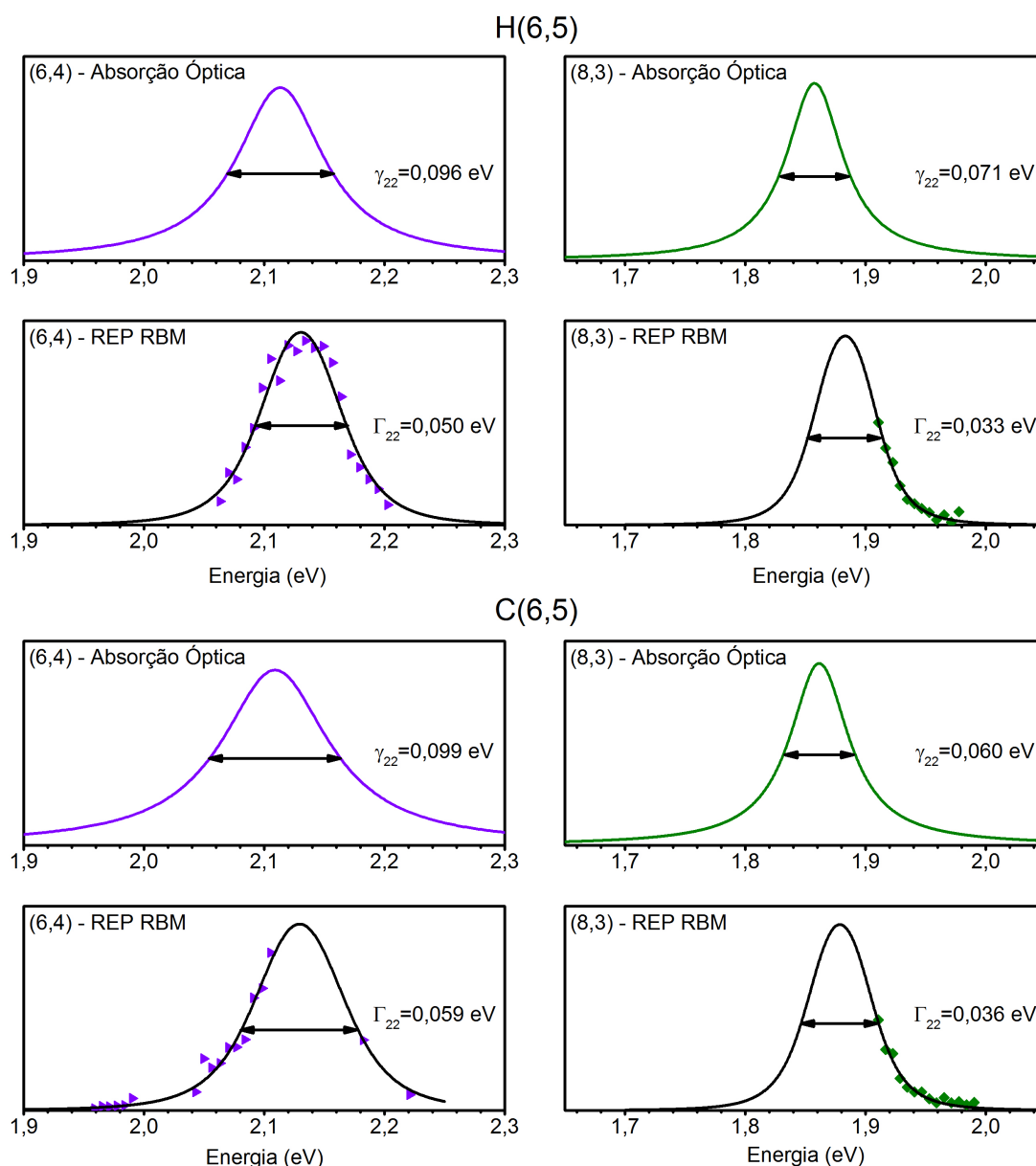


Figura 5.10: Em destaque, os perfis observados para os NTs das espécies (6,4) e (8,3) para ambas amostras H(6,5) e C(6,5).

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

necessidade de se obter um espectro de absorção óptica e, ao menos, dois pontos da curva do perfil para cada espécie de NT. Com essas informações, é possível caracterizar completamente uma amostra enriquecida com tantas linhas quanto as disponíveis em lasers de Ar/Kr, e não uma faixa sintonizável de energias de excitação.

Devido à baixa concentração de NTs (e mesmo devido à presença de impurezas), não foi possível fazer essa comparação com as outras amostras. Devido à falta de linhas para a obtenção do perfil do NT (6,5) ele também não foi comparado entre as amostras. Outras espécies como o NT (7,5) têm uma banda de absorção muito fraca para a comparação entre as amostras, mas esta espécie aparenta ter esse tipo de comportamento, com a razão entre as larguras em torno de 1,8 para a amostra C(6,5) que tem uma concentração maior dessa espécie. Ainda assim, é necessário obter uma amostra com um grau de pureza elevado o suficiente para poder afirmar isso. Para a espécie (7,6) presente com uma concentração relativa alta o suficiente, a razão entre o perfil e a banda de absorção é de 2,3.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

5.3 – FT-Raman e Absorção Óptica na Região do E_{11}

Como dito anteriormente no capítulo 4, as amostras de NTs produzidas pelo método HiPco têm distribuição de diâmetros variando entre aproximadamente 0,7 e 1,2 nm. Para os NTs semicondutores presentes nesta faixa de distribuição, suas respectivas energias para a primeira transição estão limitadas entre aproximadamente 0,83 e 1,42 eV respectivamente para os NTs (12,5) e (6,4). Em termos dos comprimentos de onda de excitação, estes variam entre 1500 nm e 873 nm. Devido à forte absorção da água na região entre 1300 e 1500 nm, os dados referentes a esta região não foram coletados, o que não afeta a princípio o resultado final, pois as possíveis contribuições para o E_{22} dos tubos presentes nessa região do espectro não têm relevância em contraste com os outros tubos, de forma que na subtração da linha de base para a análise dos dados esses estão ausentes. Infelizmente, isso não nos garante a ausência destes tubos, mas podemos inferir que sua concentração é baixa relativa às outras. Para os dados obtidos pelo FT-Raman, não foi possível fazer a sua correção devido ao fato de ser uma técnica diferente, com uma resposta diferente tanto para a nossa referência, que é o ciclohexano, quanto para as amostras de NTs. Entretanto, como não há outras linhas com energia próxima no Raman dispersivo, não é necessária a correção da intensidade desses dados, até por que não há mudança na resposta do detetor para tal comparação. Limitamos a região espectral analisada (só para o FT-Raman) a somente a região do RBM, por fornecer as informações mais relevantes possíveis para a caracterização das amostras. Os resultados podem ser conferidos na figura 9.

Para analisar os dados referentes aos espectros de absorção óptica, a região de interesse do espectro obtido foi limitada entre 750 e 1300 nm, referente às transições E_{11} . Após esse passo foi feita a subtração de uma linha de base linear, obtida por interpolação dos pontos finais da curva. Esses dados foram então ajustados por Lorentzianas, com um certo cuidado para tentar manter o melhor ajuste possível sem alterar demais as posições dos picos ou suas larguras. O resultado para cada uma das amostras pode ser conferido na figura 1.

A associação das posições dos máximos aos seus respectivos NTs foi feita por comparação com a literatura,^{17,50,65} apesar de haver alguma dificuldade para essa associação.

Para a associação das bandas de RBM presentes no espectro Raman, foi feita uma

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

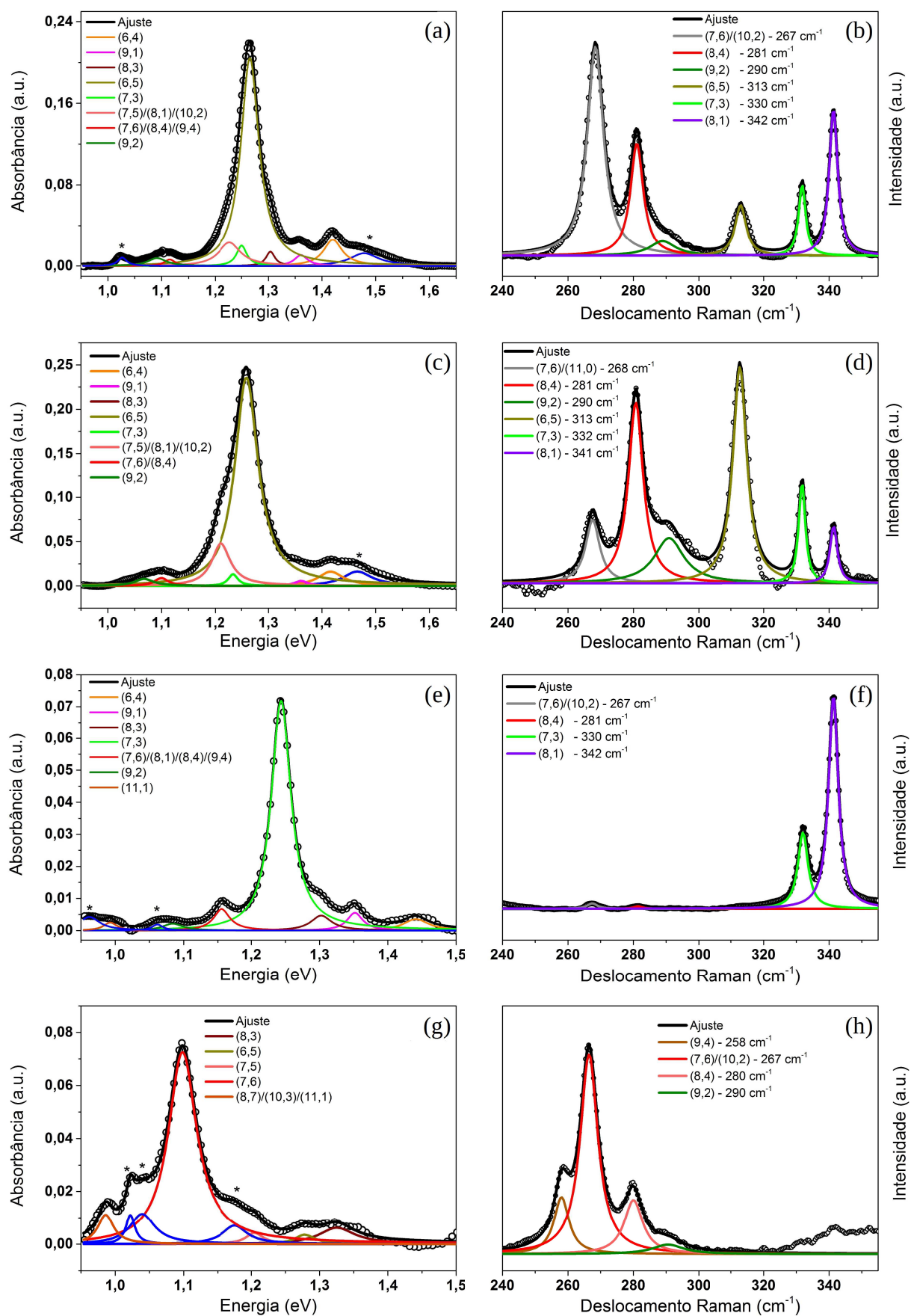


Figura 5.11: Espectros de absorção óptica ((a), (c), (e) e (g)) e Raman ((b), (d), (f) e (h)), das amostras H(6,5), C(6,5), H(7,3) e H(7,6) respectivamente.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

comparação entre a energia de transição de cada NT com a energia de excitação e seu respectivo máximo de absorção na referência 3 em relação aos máximos de absorção de cada uma das possíveis componentes no espectro.

Ainda é difícil associar corretamente os máximos obtidos pelo FT-Raman a algumas quiralidades específicas. Por exemplo, os picos em 266 cm^{-1} presentes nos vários espectros não podem ser corretamente associados a somente uma quiralidade devido ao fato de termos três espécies de NTs com diâmetros muito próximos que podem contribuir igualmente para este pico, sendo elas (7,6), (10,2) e (11,0).

Podemos usar as informações obtidas pelo espectro Raman com energia de excitação em $1,165\text{ eV}$ para confirmar a presença de algumas das espécies vistas na região de transição E_{22} e melhorar a interpretação das informações presentes no espectro de absorção. Um outro motivo para usar essa linha foi obter algumas informações relevantes sobre a amostra (7,3). Devido à forte luminescência produzida pela presença de impurezas na amostra na região das linhas de verde e azul do laser de Ar-Kr, não foi possível obter informações relevantes a respeito das espécies presentes nessa região do espectro, ou seja, espécies de NTs como (7,3) e (8,1) não puderam ser confirmadas usando Raman dispersivo, de forma que só foi possível fazê-lo com o uso do FT-Raman.

A partir do espectro de absorção das amostras, é possível obter a concentração de cada espécie usando a equação 5.5. A partir dessa análise, são obtidas as forças de oscilação para as espécies presentes na amostra nessa região do espectro. Foi usado um método igual àquele usado na seção 2, considerando a concentração relativa à concentração de NTs (6,5). A tabela 2, apresenta a caracterização feita para cada amostra a partir dos ajustes.

É feita uma comparação entre as forças de oscilação para cada espécie presente nas amostras H(6,5) e C(6,5) na figura 5.11. Vemos um comportamento que diferencia as espécies semicondutoras do tipo 1 (S1) das espécies semicondutoras do tipo 2 (S2). Isso pode ser devido à curvatura das bandas, explicado pelo modelo de *Tight Binding*. Quando consideramos NTs do tipo S1 (como o (6,4)), eles apresentam a primeira linha de corte mais afastada do ponto K , enquanto NTs do tipo S2 (como o (6,5)) apresentam a primeira linha mais próximas desse ponto. Isso gera diferenças na curvatura das bandas, devido à posição em que as linhas de corte são aplicadas à dispersão do grafeno, o que influi principalmente na densidade de estados. Logo, NTs do tipo S1 têm uma densidade de estados maior para a segunda transição, E_{22} , enquanto acontece o contrário para NTs

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

Tabela 5.3: Tabelas com os parâmetros obtidos pelos ajustes teóricos dos dados da Espectroscopia de absorção óptica e os resultados para a concentração de mols de átomos de Carbono para cada espécie de NT.

H(6,5)						
(n, m)	E_{11} (eV)	Área (eV)	$c_{(n,m)}$ (10^{-5} mol/L)	γ (eV)	f $\pm 0,0020$	$\sigma_{(E_{22})}$ ($\times 10^{-17}$ cm ²)
(6,4)	1,42	0.0020	1,8	0.046	0.0073	1,11
(6,5)	1,26	0.0152	10,0	0.045	0.0100	1,56
(7,5)	1,22	0.0012	1,3	0.041	0.0058	0,99
(7,6)	1,11	0.0004	0,6	0.017	0.0046	1,89
(8,3)	1,30	0.0012	1,8	0.030	0.0042	0,98

C(6,5)						
(n, m)	E_{11} (eV)	Área (eV)	$c_{(n,m)}$ (10^{-5} mol/L)	γ (eV)	f $\pm 0,0020$	$\sigma_{(E_{22})}$ ($\times 10^{-17}$ cm ²)
(6,4)	1,42	0.0019	9,3	0.061	0.0071	0,81
(6,5)	1,26	0.0205	71,3	0.054	0.0100	1,30
(7,5)	1,21	0.0029	23,5	0.042	0.0043	0,72
(7,6)	1,10	0.0006	5,7	0.035	0.0037	0,74
(8,3)	1,30	0.0012	9,9	0.054	0.0042	0,54

H(7,3)						
(n, m)	E_{11} (eV)	Área (eV)	$c_{(n,m)}$ (10^{-6} mol/L)	γ (eV)	f^* $\pm 0,0020$	$\sigma_{(E_{22})}$ ($\times 10^{-17}$ cm ²)
(6,4)	1,44	0,0002	0,2	0,045	0,0072	1,12
(7,3)	1,24	0,0038	61,6	0,035	0,0050*	1,00
(8,1)	1,16	0,0003	5,7	0,030	0,0050*	1,17

H(7,6)						
(n, m)	E_{11} (eV)	Área (eV)	$c_{(n,m)}$ (10^{-6} mol/L)	γ (eV)	f^* $\pm 0,0020$	$\sigma_{(E_{22})}$ ($\times 10^{-17}$ cm ²)
(7,5)	1,21	0.0002	0,3	0,031	0,0051	1,15
(7,6)	1,10	0.0033	5,5	0,050	0,0042	0,59
(8,3)	1,33	0.0006	1,0	0,064	0,0042	0,46

do tipo S2, que têm maior densidade de estados para o E_{11} . No fim, quando é considerada a área integrada para essas transições, há uma grande diferença para ambos os tipos.

Novamente são observados desvios consideráveis dos valores para a força de oscilação quando comparado com a literatura^{33,34} e também quando é feita a comparação entre as amostras. Para as espécies (7,5) e (7,6), que possuem concentração absoluta

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

muito baixa na amostra, não é possível separar a contribuição destas espécies para o espectro, e é usado o método de solução apresentado na seção 2 para resolver as forças de oscilação.

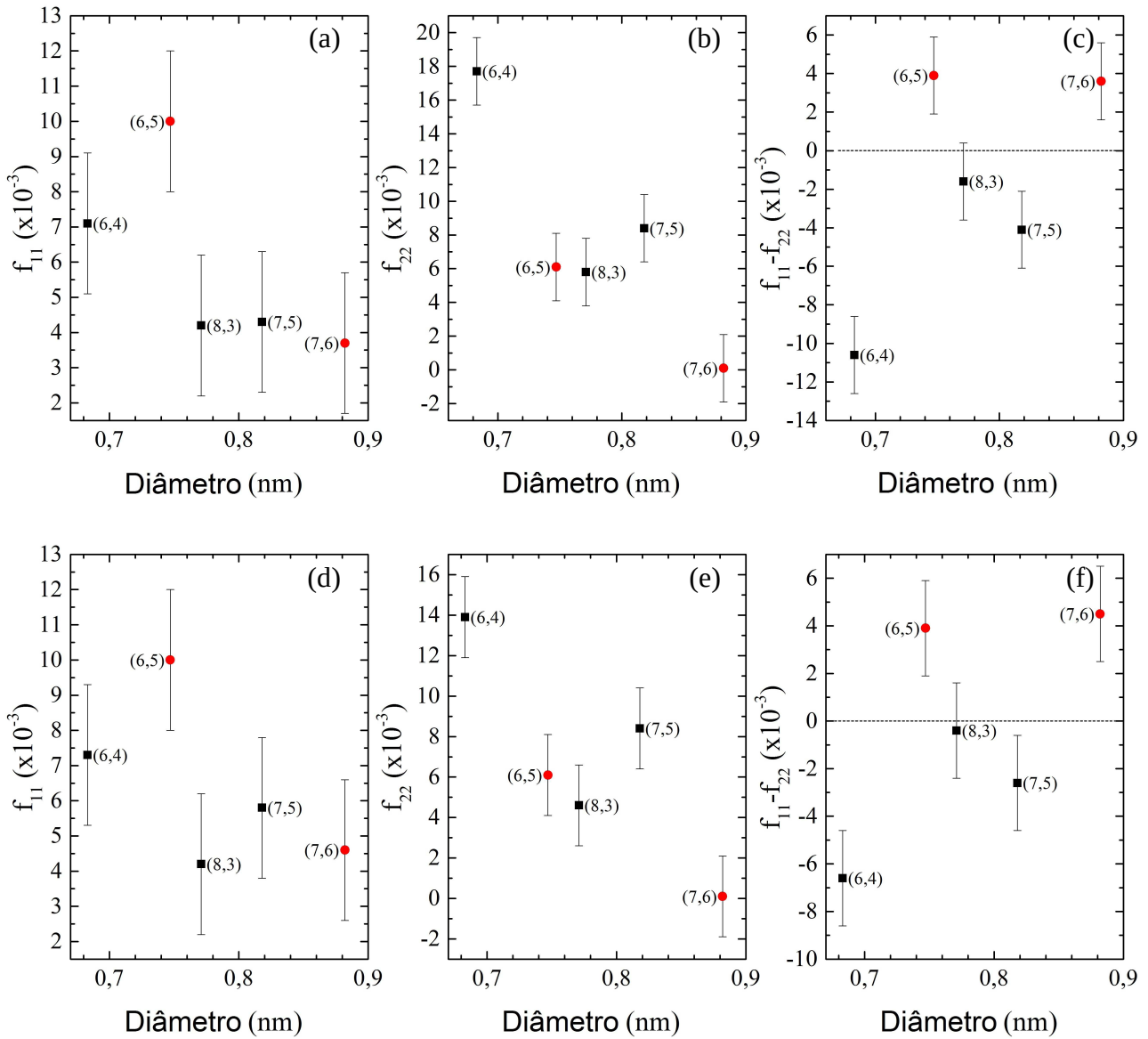


Figura 5.12: Força de oscilação nas transições eletrônicas E_{11} e E_{22} para as amostras C(6,5) ((a), (b)) e H(6,5) ((d), (e)) samples. Nas figuras (c) e (f) estão as diferenças entre as forças de oscilação para as respectivas amostras.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

5.4 – Modos Raman de Alta Energia: Banda G'

Um resultado interessante obtido em amostras de NTs quiralmente enriquecidas é o comportamento dispersivo da banda G'. Como já foi dito no capítulo 3 a Banda G' (ou 2D) do grafeno aparece devido a um processo de segunda ordem, no qual um elétron nas proximidades do ponto K é promovido para a banda de condução e na volta para a banda de valência ele é duplamente espalhado, primeiro para o ponto K' por um fônon com momento q , e logo em seguida para o ponto K novamente por um fônon com momento $-q$. Como esse processo envolve dois fônons do ramo óptico iTO, ele claramente conserva momento e portanto é um processo possível.

Devido ao fato de esse ser um processo de segunda ordem, uma equação como a que foi apresentada para o ajuste das bandas de RBM não pode ser usada aqui, pois é necessário usar uma expressão que considera a ressonância com os dois fônons. Essa expressão é conseguida através da teoria de perturbação de 4ª ordem, como fora obtida

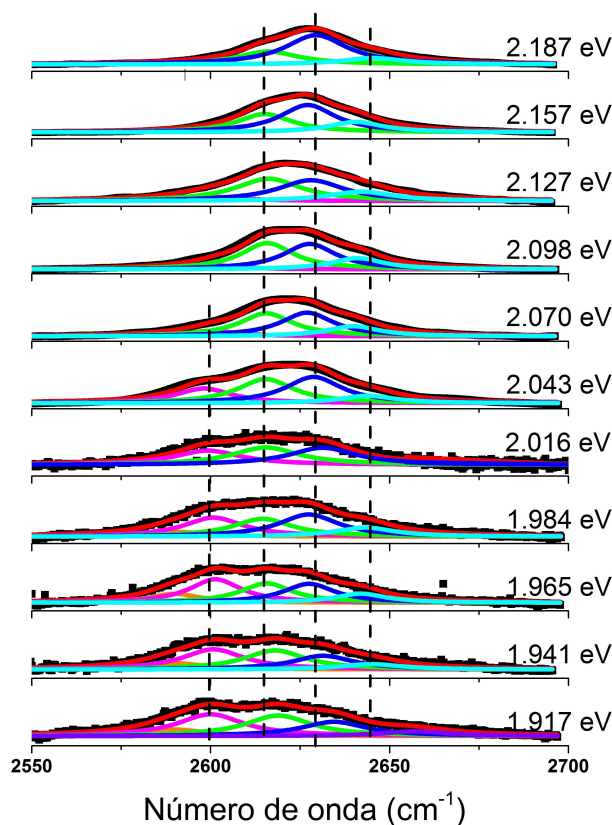


Figura 5.13: Espectros da banda G' da amostra H(7,6) obtidos com diferentes energias de excitação. A curva vermelha é a soma dos picos do ajuste e as linhas pontilhadas são guias para mostrar aproximadamente a frequência constante dos picos no ajuste.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

no capítulo 3:

$$I(E_\lambda) = A \left| \frac{M}{((E_\lambda - E_{ii} + i\Gamma)(E_\lambda - E_{ii} - \hbar\omega_{G'} + i\Gamma)(E_\lambda - E_{ii} - 2\hbar\omega_{G'} + i\Gamma))} \right|^2 \quad (\text{eq. 5.8})$$

Na equação 5.8, A é uma constante experimental, M é o produto dos elementos de matriz associados à perturbação do sistema, E_{ii} , $\hbar\omega_{G'}$ e Γ são respectivamente a energia de transição, a energia da banda G' e a largura intrínseca do perfil, que é associada ao tempo de vida do processo de espalhamento Raman.^{11,36}

Para o grafeno, a banda G' aparece como somente um pico bem definido cuja frequência varia linearmente com a energia de excitação. Esse comportamento é devido tanto a dispersão eletrônica, quanto ao ramo iTO serem lineares nas proximidades do ponto K . Para NTs, deve ser considerado a quantização dos vetores de onda dos elétrons na direção circunferencial dos tubos, que levam a densidade de estados locais a terem singularidades e, portanto, a um comportamento diferente para a banda em questão. Em NTs, quando são consideradas as linhas de corte que formam a zona de

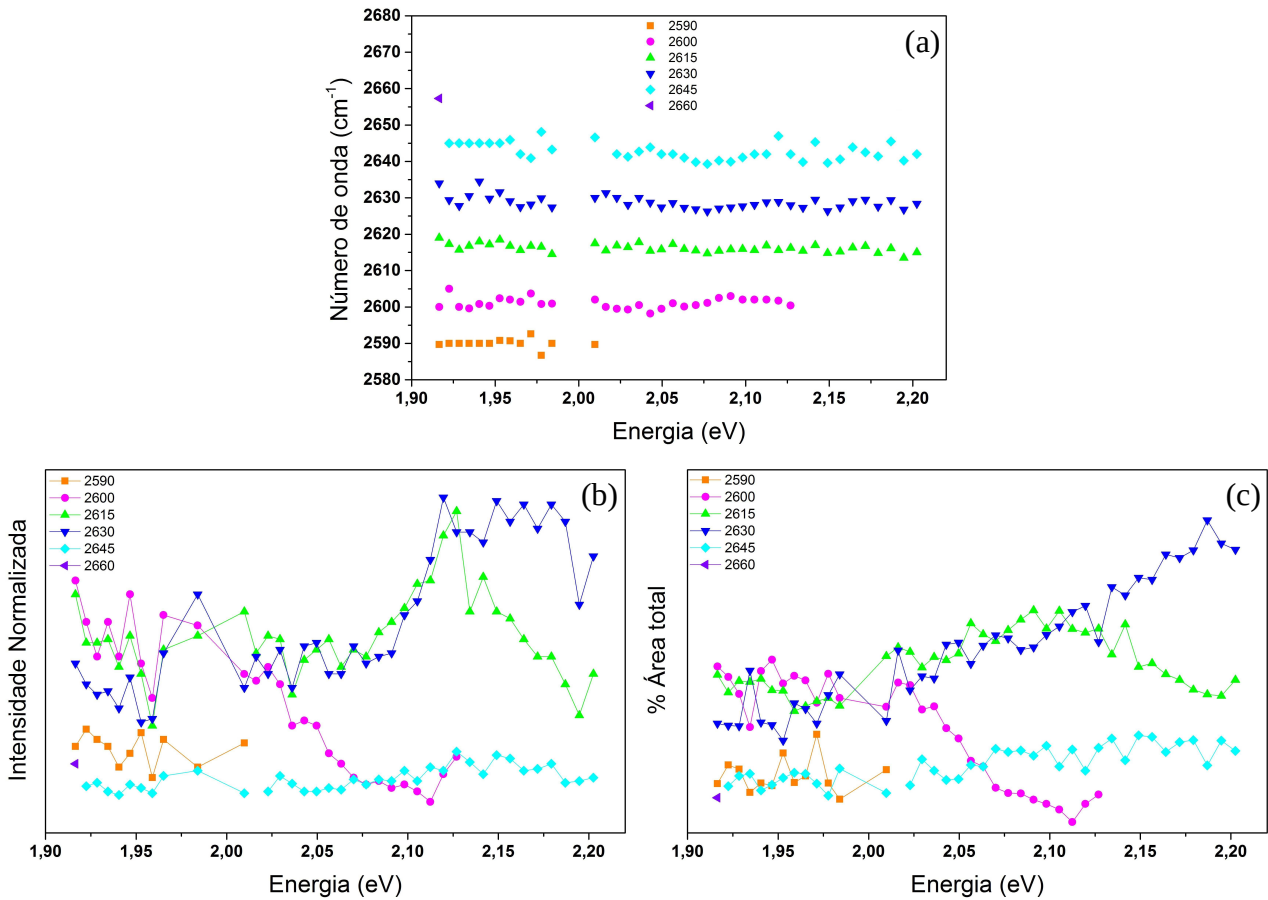


Figura 5.14: (a) Posição das frequências ao longo dos ajustes e (b) o perfil para suas intensidades. Em (c) é mostrada a contribuição percentual de cada pico no ajuste para a área total da curva ajustada aos dados experimentais.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

Brillouin unidimensional e as singularidades na densidade de estados eletrônicos, as ressonâncias sozinhas não são suficientes para aumentar a intensidade medida, e deve ser levado em consideração a contribuição de ambos $g(E)$ e ressonâncias. Portanto, a intensidade será maior quanto mais próximas forem as transições das singularidades em $g(E)$, pois é onde há divergência.^{36,67,68} Alguns dos espectros obtidos para as amostras H(7,6) estão na figura 5.13.

Segundo a literatura,⁶⁸ para NTs isolados, a contribuição para a banda G' é de somente um pico, sendo que é possível aparecerem outros picos se a diferença entre a energia de transição levada em conta (E_{22}) e as energias de transição próximas desta for da ordem de $\hbar\omega_{G'}$. Como este não é o caso para as amostras enriquecidas por este método, cuja diferença entre as energias de transição é de aproximadamente 0,70 eV para o NT (6,5) e 0,80 eV para o NTs (7,6), deve haver alguma outra contribuição para a formação destes picos.

De acordo com o perfil da amostra H(7,6) medido para o intervalo de energia entre 2,20 e 1,91 eV, conseguimos ver que a banda apresenta picos com frequência discreta (figura 5.14(a)) que tem uma tendência a aumentar a sua intensidade a medida que nos movemos no perfil para energias mais altas (figura 5.14(b)). Para a figura 5.14(c), a contribuição do pico em 2630 cm^{-1} , em particular, tende a aumentar consideravelmente para energias mais altas. Esse pico foi associado ao NT (7,6), por ser o NT presente em maior quantidade na amostra.

Os ajustes para cada banda foram feitos de forma a compartilhar a largura dos picos presentes no espectro e deixar a sua frequência variar livremente.

Para entender melhor o motivo da frequência ser constante, vamos voltar até as linhas de corte definidas no capítulo 2. As linhas de corte definem o vetor de onda dos elétrons com maior relevância para a intensidade da banda G'. Lembrando que as linhas de corte definem as bandas de valência de condução a medida em que cortam a dispersão do grafeno, elas também dão origem às singularidades de van Hove (vHS) presentes na densidade de estados dos NTs. As linhas de corte também definem os vetores de onda dos fônons que participam do processo de ressonância que dá origem a banda G'.^{36,69} Para obter uma visualização mais simples desse processo, é feito um gráfico com a banda G' para o grafeno em termos dos vetores de onda dos fônons do grafeno, há três

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

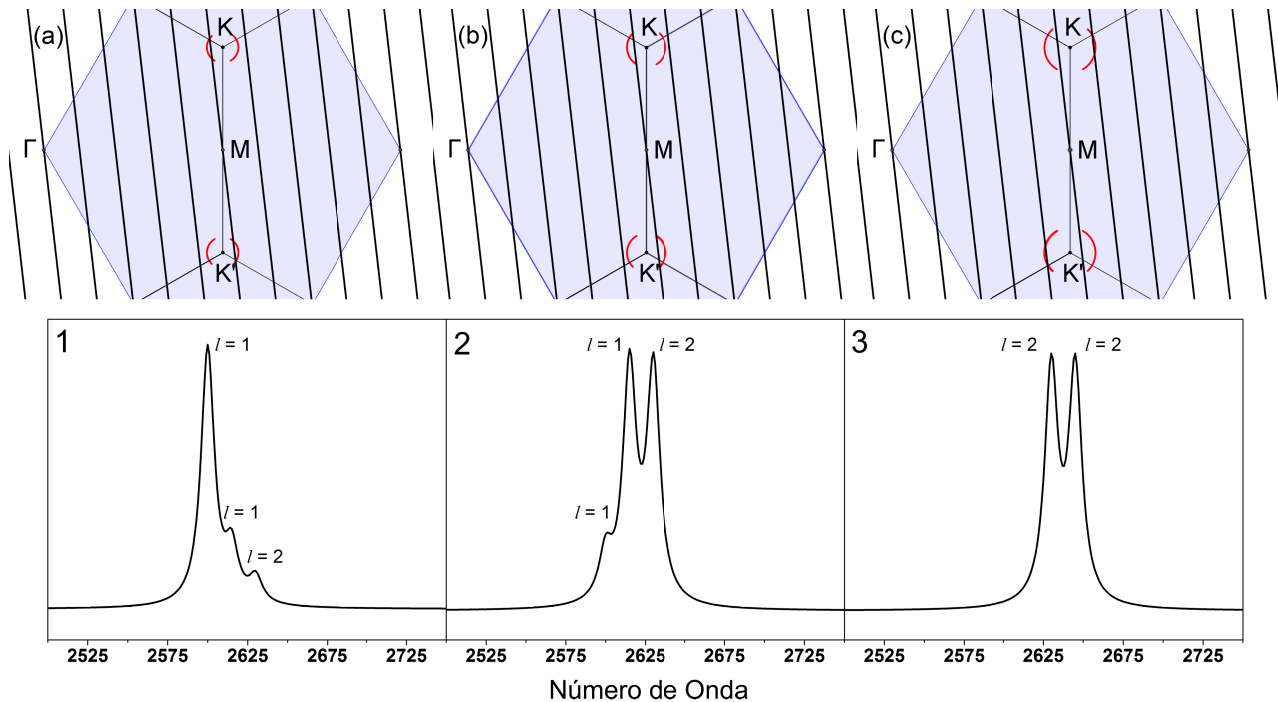


Figura 5.15: Banda G' em função dos vetores de onda do grafeno (curvas vermelhas) para diferentes energias de excitação em ordem crescente da esquerda para a direita e os processos que contribuem para a formação da banda G' nos NTs. (a) Quando a banda G' do grafeno toca a linha de corte para a primeira energia de transição ($l = 1$). (b) Quando a banda G' do grafeno se aproxima da segunda linha de corte do NT ($l = 2$) e podem ser vistas ambas contribuições. (c) Quando a banda G' só toca a linha de corte para a segunda transição ($l = 2$). Logo abaixo dos processos, pode ser visto um gráfico ilustrando essas transições.

eventos possíveis de maior interesse e cada um deles é ilustrado na figura 5.15. Os três processos que acontecem fora de ressonância e têm maior importância são os seguintes:

1. Para um fóton incidente com energia bem menor que a segunda energia de transição do NT, pode haver a absorção de um fóton que faz com que o elétron seja excitado da primeira banda de valência para a primeira banda de condução. O que faz com que seja possível haver um espalhamento do fóton e nesse caso, o vetor de onda do fônons participantes do processo e suas frequências estão numa linha de corte mais próxima do ponto K ou K' , de forma a assumir frequências fixas cuja intensidade varia com a energia de excitação, como na figura 5.14(a). O índice l da linha, e portanto do fônons, pode ser definido como 1.
2. Quando a energia do fóton começa a se aproximar da energia de segunda transição do NT, ainda há a contribuição do fônons com $l = 1$ e aparece a contribuição de um segundo pico com frequência maior, devido a um processo que envolve transições próximas as transições no E_{22} e cujo $l = 2$. Nesse caso, a

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

frequência do pico se mantêm constante por um intervalo de energia grande.

3. Por fim, quando a energia do fóton incidente é bem maior que a energia de E_{22} do NT, a contribuição do fônon com $l = 1$ desaparece e fica somente a contribuição dos fônons com $l = 2$, sendo que o vetor de onda de um desses fônons é fixo.

O comportamento observado para o perfil da banda G' para esta amostra segue bem esses eventos, como pode-se ver pelas figura 5.13 e 5.14(a). O pico em 2630 cm^{-1} se mantêm razoavelmente constante a medida em que a energia de excitação aumenta e também vemos a presença de outros picos com frequências mais baixas ao passo que a energia de excitação diminui.

Esses argumentos explicam bem a dispersão discreta da banda G' para NTs. Entretanto, ainda é necessária uma outra forma para explicar a ressonância. Quando consideramos a equação 5.8, há três formas de se chegar a ressonância: (a) quando a energia de excitação coincide com a energia de transição, (b) quando a energia de excitação coincide com a energia de excitação com a adição da energia do pico observado e (c) quando a energia de excitação coincide com a soma da energia de transição e o dobro da energia do pico. Um diagrama com as transições pode ser visto na figura 5.16.

Ao analisarmos as figuras 5.16(a) e (b), como a energia de transição E_{22} de NTs (7,6) é de 1,90 eV e a energia dos fônons envolvidos para a banda G' fica em torno de 0,33 eV, vemos que o máximo da intensidade parece estar mais perto do processo (b) que do (a). Como as medidas nessa região com energia de excitação maior (linha do Ar/Kr com comprimento de onda de 514,5 nm) não apresentaram bons resultados nessa região específica do espectro para a amostra, podemos assumir então que o processo (b) é mais intenso que o processo (c) e logo é o processo com a maior contribuição para o perfil ressonante dessa região do espectro.

Podemos descrever o perfil ao consideramos a densidade conjunta de estados para todos os processos. Quando há o processo 5.16(a), a densidade de estados para a transição entre a banda de valência e a banda de condução é grande pois estamos numa vHS, mas a densidade de estados para os níveis virtuais para os quais os elétrons são espalhados é nula, pois não existem estados para um elétron com $E_{ii} - E_{G'}$, e portanto a

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

densidade de estados conjunta é inexistente. Para o processo 5.16(c), é exatamente o inverso, pois estamos em ressonância com os fótons espalhados e portanto a densidade de estados desse nível é muito grande, pois estamos numa vHS. Mas a densidade de estados para a transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução nesse caso é quase nula, pois estamos muito longe da vHS nesse intervalo de energia, e a densidade de estados conjunta é nula. Para o processo 5.16(b), intermediário, as densidades de estado para as transições entre os níveis são pequenas mas não nulas em ambos os casos. Logo, o perfil de ressonância deve apresentar somente um pico por energia de transição, e esse máximo deve estar localizado no intervalo de energia entre a energia de transição E_{ii} e a soma da energia de transição e o dobro da energia da banda, $E_{ii} + 2E_{G'}$.³⁶

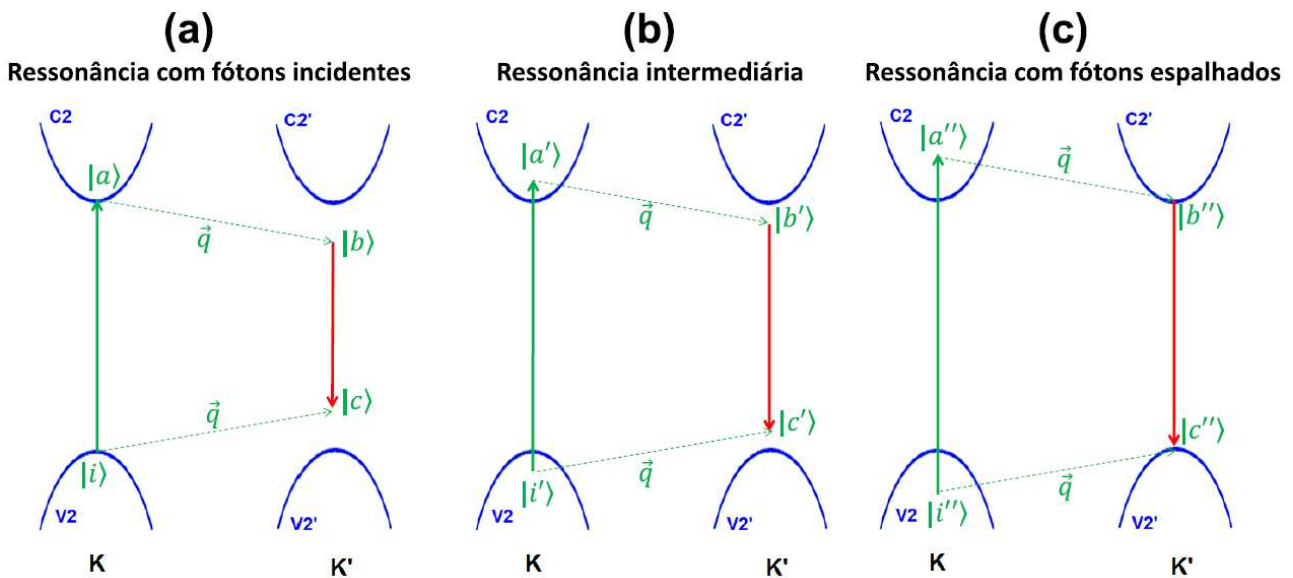


Figura 5.16: Espalhamento ressonante com (a) energia de transição, (b) energia de transição mais a energia do fônon e (c) energia de transição mais o dobro da energia do fônon. Figura adaptada da referência 36.

Se o termo M da equação 5.8 for considerado como uma constante, pode-se chegar ao valor da posição de máximo do perfil. Tomando o módulo quadrado, derivando e igualando a equação 5.8 a 0, chega-se a:

$$\frac{1}{AM^2} \frac{dI}{dE_\lambda} = \frac{x + E_{G'}}{(x + E_{G'})^2 + \Gamma^2} + \frac{x - E_{G'}}{(x - E_{G'})^2 + \Gamma^2} + \frac{x}{x^2 + \Gamma^2} = 0 \quad (\text{eq 5.9}).$$

Na equação 5.2, $x = E_\lambda - E_{ii} - E_{G'}$ e $E_{G'}$ é a energia da banda G'. A equação 5.9 se anula em $x = 0$, e, portanto, o máximo de intensidade é encontrado em $E_\lambda = E_{ii} + E_{G'}$.

Capítulo 5: Análise de dados experimentais

Para os NTs (7,6), esse máximo fica perto de 2,23 eV, de acordo com os dados experimentais que mostram o crescimento da intensidade com a energia para energias próximas desse valor, como mostra a figura 5.13.

Capítulo 6

Conclusões

Capítulo 6: Conclusões

Os objetivos deste trabalho eram mostrar a separação por Cromatografia em coluna, tanto para amostras de NTs feitas a partir de dispersões HiPco quanto CoMoCAT, além da proposta de caracterização de amostras em dispersão de nanotubos de carbono de parede única.

No que tange os objetivos do trabalho, mostramos ao longo deste texto que é possível fazer a separação com um enriquecimento de determinadas espécies de NTs. Em especial, para o caso da cromatografia feita com dispersões de NTs CoMoCAT é possível obter uma dispersão com uma concentração pelo menos cinco vezes maior. Além da observação da afinidade de NTs (6,5) com o meio das colunas (Sephacryl) ser maior que para NTs (7,5).

A caracterização de amostras de NTs é mais confiável quando são usadas as técnicas de absorção óptica e espectroscopia Raman em conjunto, de forma que é possível identificar as espécies que compõem cada amostra, além de se obter a porcentagem de cada uma delas.

Além desses resultados, foi observada também a dispersão discreta da banda G' para a amostra enriquecida em NTs (7,6), um resultado que segue da discretização dos vetores de onda referentes ao processo da banda G' no grafeno.

Referências

1. Website: <http://www.graphene.manchester.ac.uk/explore/the-story-of-graphene/>
2. Kroto, H.W. *et al*, Nature, **318**, 162–163 (1985).
3. Lalwani, G. *et al*, Nano LIFE, **3**, 1342003 (2013).
4. Iijima, S., Nature, **354**, 56-58 (1991).
5. Iijima, S. *et al*, Nature, **363**, 603-605 (1993).
6. Konsta-Gdoutos. M. S. *et al*, Cement and Concrete Research, **40**, 1052-1059 (2010).
7. Website: <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=30661.php>.
8. Baughman, R. H. *et al*, Science, **297**, 787-792 (2007).
9. Jain, R. M. *et al*, Adv. Mater., **24**, 4436-4439 (2012).
10. Shulaker, M. M. *et al*, Nature, **501**, 526-530 (2013).
11. A. Jorio, R. Saito, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Materials*, Wiley-VCH, (2011).
12. Saito, R. *et al*, Phys. Rev. B **72**, 153413 (2005).
13. Samsonidze, Ge. G. *et al*, J. of Nanoscience and Nanotechnology **3**, 431-458 (2003).
14. Reich, S.; Thomsen, C.; Maultzsch, J. *Carbon Nanotubes – Basic Concepts and Physical Properties*, 1^a ed.; Wiley-VCH: Weinheim, (2004).
15. Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S.; *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, (1998).
16. Park, Jin Sung, PhD Thesis, Tohoku University, (2008).
17. Weisman, R. Bruce *et al.*, Nano Lett. **3 (9)**, 1235-1238 (2003).
18. C. L. Kane *et al*, Phys. Rev. Lett., **90**, 207401 (2003).
19. P. T. Araujo *et al*, Phys. Rev. Lett., **98**, 067401 (2007).
20. C. L. Kane *et al*, Phys. Rev. Lett., **93**, 197402 (2004).
21. Jishi, R. A. *et al.*, Chem. Phys. Lett., **209**, 77-82 (1993).
22. Programas obtidos de demonstrations.wolfram.com e modificados com o programa Wolfram Mathematica. Agradecimentos a Jessica Alfonsi da Universidade de

Padova, Itália.

23. Lei de Beer-Lambert: https://en.wikipedia.org/wiki/Beer%E2%80%93Lambert_law
24. M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, (2001).
25. R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, Clarendon Press, (1983).
26. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3rd edition, Wiley, (1998).
27. Zheng, M. *et al*, J. Am. Chem. Soc., **126**, 15490–15494 (2004).
28. Carlson, L. J. *et al*, Nano Lett., **7**, 3698–3703 (2007).
29. Berciaud, S. *et al*, Phys. Rev. Lett., **101**, 077402 (2008).
30. Harrah, D. M. *et al*, ACS Nano, **5**, 9898–9906 (2011).
31. Oudjedi, L. *et al*, J. Phys. Chem. Lett., **4**, 1460–1464 (2013).
32. Vialla, F. *et al* Phys. Rev. Lett., **111**, 137402 (2013).
33. Streit, J. K. *et al*, Nano Lett. **14**, 1530-1536 (2014).
34. Schoppler, F. *et al*, J. Phys. Chem. C, **115**, 14582-14686 (2011).
35. Strickler, S. J. *et al*, J. Chem. Phys., **37** (4), 814-822 (1962).
36. Luciano de Moura Guimarães, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFMG (2011).
37. Experimento espalhamento Rayleigh: <http://www.davinci-learning.com/node/4653>
38. Raman, C. V. *et al*, Nature, **2**, 121 (1928).
39. Evgenii L Feinberg, Phys.-Usp. **45**, 81-100 (2002).
40. J. R. Ferraro, K. Nakamoto e C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, (2003).
41. D. A. Long, *The Raman effect: A unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*, John Wiley and Sons, (2002).
42. M. Cardona e G. Guntherodt, eds., *Light Scattering in Solids II: Basic Concepts and Instrumentation (Topics in Applied Physics)*, Vol. 50, Springer-Verlag, (1982).
43. Mahan, G. D., Phys. Rev. B. **65**, 235402 (2002).
44. Paulo A. T. Araújo, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte (2010).
45. Cristiano Fantini Leite, Tese de Doutorado, Departamento de Física, UFMG, Belo

Horizonte (2004).

46. Venezuela, P. *et al*, Phys. Rev. B, **84**, 035433 (2011).
47. Jorio, A. *et al*, Phys. Rev. B, **65**, 155412 (2002).
48. Canonico, M. *et al*, Phys. Rev. B, **65**, 201402 (2002).
49. Doorn, S. K. *et al*, Appl. Phys. A, **78**, 1147-1155 (2004).
50. Popov, V. N. *et al*, Nano Lett., **4**, 1795-1799 (2004).
51. History of Carbon nanotube, website:
<https://sites.google.com/site/nanomodern/Home/CNT/syncnt/laser-ablation>
52. Musaddique, M. *et al*, Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences, **1**, 29-34 (2011).
53. Cassell, A. M. *et al*, J. Phys. Chem. B, **103**, 6484-6492 (1999).
54. SouthWest NanoTechnologies, website: <http://www.swentnano.com/single-wall-cnts.html>.
55. Sanchez-Valencia, J. R. *et al*, Nature, **512**, 61-64 (2014).
56. Arnold, M. S. *et al*, Nat. Nano., **1**, 60-65 (2006).
57. Ghosh, S. *et al*, Nat. Nano., **5**, 443-450 (2010).
58. Moshhammer, K. *et al*, Nano Res, **2**, 599-606 (2009).
59. <http://www.gelifesciences.com/webapp/wcs/stores/servlet/ProductDisplay?categoryId=11515&catalogId=10101&productId=21284&storeId=11755&langId=-1>
60. Tanaka, T. *et al*, Appl. Phys. Express, **1**, 114001 (2008).
61. Liu, H. *et al*, Nature Comm., **2**, (2011).
62. Tvrdy, K. *et al*, ACS Nano, **2**, 1779-1789 (2013).
63. NanoIntegris, website: <http://www.nanointegris.com/en/hipco>.
64. Liu, H. *et al*, Phys Status Solidi B, **11**, 2524-2527 (2011).
65. Jorio, A. *et al*, Phys. Rev. B, **72**, 075207 (2005).
66. Jorio, A. *et al*, Phys. Rev. B, **63**, 245416 (2001).
67. Souza Filho, A. G., *et al*, Phys. Rev. B, **65**, 085417 (2002).
68. Souza Filho, A. G., *et al*, Phys. Rev. B, **65**, 035404 (2001).