

**Estudo da Interação Elétron-Fônon em
Nanotubos de Carbono por Espectroscopia
Raman Ressonante**

Ana Paula Gomes Pereira

Setembro de 2009

Estudo da Interação Elétron-Fônon em Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman Ressonante

Ana Paula Gomes Pereira

Orientador: Prof. Marcos Assunção Pimenta

Dissertação apresentada à
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS,
como requisito parcial para a obtenção do grau de
MESTRE EM FÍSICA.

Setembro de 2009

Agradecimentos

Ao Marcos Chilli, pela oportunidade e amizade.

Ao Adinho, por todas as inúmeras coisas boas que me trouxe.

Ao Sampa e ao Mário Sérgio, excelentes professores com os quais tive o prazer de ter aulas na graduação, por serem exemplos de profissionalismo e competência. Além de ótimas companhias em butecos e afins, claro.

Aos integrantes da banca de defesa, Ricardo, Sampa, Markim e Ado, pelas valiosas discussões e sugestões em relação à este trabalho.

Aos Ramanistas: Xuxu, Bob, Dhiritcha, Cris, Le Gusta, Pedro Peste, Paulonho e Lu, pela excelente convivência durante o período de iniciação e mestrado.

Aos meus pais e irmãos, pelo carinho e apoio incondicionais. À Carol, pelo carinho constante, apesar da distância.

À minha querida amiga Ju Louca, pela ótima convivência e companheirismo durante este tempo todo. À toda sua família, em especial Raquel e Felipe, pela hospitalidade e amizade.

À Jaque, ótima companheira de farras e estudos, e também uma grande incentivadora na reta final deste trabalho.

À Letitia e meninas do CP/COLTEC, por tentarem estar sempre presentes.

Ao Arthur e ao Felipe, por me mostrarem a riqueza que há na simplicidade da vida.

Ao Baianitcho querido, pela grande ajuda com o LaTeX.

À todos os funcionários do Departamento de Física. Em especial, à Shirley, Clarice e todo o pessoal da biblioteca, pela extrema eficiência e simpatia com que tratam todos que necessitam de seus serviços. À Marluce, Iêda e o pessoal da Secretaria de Pós, por todo o trabalho de suporte indispensável à manutenção do programa. Às faxineiras e porteiros, que, mesmo por tão pouco, continuam limpando e vigiando nosso local de trabalho.

À todos os amigos e colegas da Física, pela ótima convivência, cervejas mil, bate-papos agradáveis e outras tantas discussões, relevantes ou não, pacíficas ou não. Em especial, agradeço à Julineuza, Léozim, Pablito, Fabito, Romerito, Emilson, Markim, Dudu, Guilherme, Além-Mare, Wendellzito, Daniel's, Marcelim, Elmo, Fêssora, Araketu, Rosalina, Indhira, Xubaka, Gordo, Potato, Duty, Daniel, meninos do Piauí, Zézim, e tantos outros que vieram antes ou depois, alunos e professores que fazem o dia-a-dia no Departamento ser bastante agradável e construtivo.

Ao povo brasileiro que paga seus impostos, que é de fato quem financiou este e outros tantos trabalhos da área acadêmica do Brasil. Ao povo brasileiro que não paga seus impostos porque é vítima de um sistema injusto e cruel, que os frutos destes trabalhos possam vir a lhe ser úteis em algum momento de suas vidas.

Conteúdo

RESUMO	iii
ABSTRACT	iv
1 Introdução	1
2 Nanotubos de Carbono	7
2.1 Estrutura Cristalina	7
2.1.1 Célula unitária	8
2.1.2 Rede recíproca	10
2.2 Estrutura Eletrônica	12
2.2.1 Conceitos em teoria de muitos corpos	12
2.2.2 Modelo de elétrons fortemente ligados (<i>tight-binding</i>)	16
2.2.3 Densidade de estados eletrônicos e propriedades ópticas	23
2.3 Dispersão de Fônons	29
2.3.1 Método das constantes de força	29
2.3.2 Renormalização da energia dos fônons devido à interação elétron-fônon	34
2.4 Teoria de Grupos	41
3 Espalhamento Raman	45
3.1 Introdução	45
3.2 Teoria Macroscópica do Espalhamento Raman	48
3.2.1 Seção de choque de espalhamento	50
3.2.2 Regras de seleção	52
3.3 Teoria Microscópica do Espalhamento Raman	55

3.3.1	Seção de choque de espalhamento	57
3.3.2	Regras de seleção	63
4	Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono	67
4.1	Introdução	67
4.2	Modo de respiração radial	69
4.3	Modos Tangenciais	72
4.4	Dupla Ressonância	78
5	Resultados Experimentais	82
5.1	Montagem experimental	82
5.2	Nanotubos de carbono individuais dispersos em solução aquosa	84
5.2.1	Medidas em amostras crescidas pelos métodos HiPco e CoMoCat	85
5.2.2	Medidas em amostras crescidas pelo método de ablação por laser	89
5.3	Nanotubos de carbono individuais crescidos pelo método CVD sobre substrato de silício	92
6	Conclusão	96
A	Hamiltoniano de interação elétron-radiação	97

Resumo

Neste trabalho, aplicamos a técnica de espectroscopia Raman ressonante ao estudo de nanotubos de carbono. Fizemos uma revisão da literatura acerca de suas propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais, dando ênfase à uma discussão sobre como efeitos de muitos corpos, em especial as interações elétron-fônon, afetam tais propriedades. Revisamos, também, a aplicação da espectroscopia Raman nestes sistemas, discutindo a origem dos diversos picos presentes no espectro Raman dos nanotubos. Por fim, apresentamos resultados experimentais em diferentes amostras de nanotubos de carbono, tanto em feixes, como individuais dispersos em solução aquosa com a ajuda de surfactantes, e crescidos isolados sobre um substrato de silício. Mostramos como, no caso de nanotubos de carbono metálicos, o ambiente em que os nanotubos se encontram pode levar à uma modificação tanto da frequência quanto da largura de linha da componente de menor frequência da chamada banda G, associada ao modo vibracional longitudinal óptico (LO), causada pela interação dos fônons com os elétrons de condução no sistema. No caso de nanotubos semicondutores, vimos que a banda G pode fornecer informações sobre o grau de agregação dos nanotubos de carbono em uma dada amostra. A espectroscopia Raman, portanto, pode ser utilizada como uma técnica capaz de fornecer informações sobre como efeitos relacionados ao ambiente afetam as propriedades vibracionais dos nanotubos de carbono.

Abstract

In this work, we have used resonance Raman spectroscopy to the study of carbon nanotubes. We reviewed the literature concerning their structural, electronic and vibrational properties, emphasizing the role of many-body effects, particularly the electron-phonon interaction, on the latter two properties. We also reviewed how Raman spectroscopy can be applied to probe these systems, discussing the origin of the various modes in their Raman spectra. Finally, we present experimental results on distinct carbon nanotubes samples, both as-grown and individualized in aqueous dispersion wrapped with surfactants, and isolated on a silicon substrate. We showed, for metallic nanotubes, how the environment around the nanotube can affect both the frequency and the linewidth of the lower frequency component of the so-called G-band, which is believed to be associated with the longitudinal optical (LO) mode. This effect is attributed to a change in the Fermi level of the nanotube, caused by the interaction between the phonons and the conduction electrons in the system. In the case of semiconducting carbon nanotubes, the G-band can be used to probe the degree of aggregation of the nanotubes in a given sample. Raman spectroscopy can, therefore, be used as a probe of how the nanotubes' environment can affect their vibrational properties.

Capítulo 1

Introdução

Desde a Antigüidade, os homens se dedicam a entender o comportamento da matéria que os rodeia. É em sua forma sólida que a matéria com a qual temos mais contato no dia-a-dia se encontra. A área da Física dedicada ao estudo desta forma da matéria é chamada de Física da Matéria Condensada¹, sendo, talvez, a área mais ampla da Física contemporânea. Um grande passo foi dado ao entender que a matéria é composta por átomos, que interagem entre si através de forças Coulombianas, fortes o suficiente para manter o sólido coeso. Muitos sólidos possuem seus átomos arranjados em uma estrutura periódica e regular, chamada de estrutura cristalina. À estes sólidos, é dado o nome de sólidos cristalinos, ou, simplesmente, cristais. Muito embora algumas das propriedades dos cristais pudessem ser entendidas a partir de modelos baseados no paradigma Newtoniano da Física Clássica², um completo e satisfatório entendimento acerca destas propriedades só foi possível após o advento da Mecânica Quântica no início do século passado.

Desde então, a física da matéria condensada vem apresentando uma rápida evolução. Do lado teórico, podemos citar o grande avanço no cálculo das propriedades dos sólidos cristalinos com o surgimento da chamada Teoria do Funcional da Densidade, assim como o desenvolvimento de uma teoria de muitos corpos apli-

¹Na realidade, o termo Física da Matéria Condensada engloba também o estudo de líquidos e materiais amorfos, e foi criado justamente com o intuito de ampliar o campo de abrangência e substituir o termo Física do Estado Sólido, usado para se referir apenas ao estudo dos sólidos cristalinos. No entanto, no que se segue iremos utilizá-lo como sinônimo deste último.

²Ou seja, com base na resolução das equações de movimento das partículas que compõem o sistema. Um exemplo é o modelo de Drude, baseado na equação de movimento de um único elétron, empregado com certo sucesso na explicação de propriedades de transporte em metais.

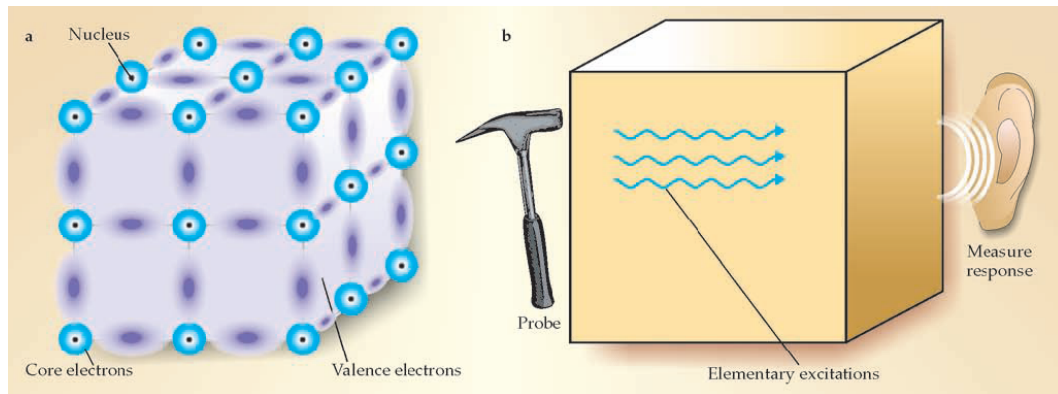


Figura 1.1: (a) Os adeptos da filosofia reducionista consideram o sólido como uma coleção de átomos que interagem entre si. (b) A filosofia emergente prega que a realidade é descrita por aquilo que podemos medir. Deste modo, a resposta de um sólido à uma certa sonda (por exemplo, à radiação eletromagnética) é obtida em termos das excitações elementares produzidas no material pela sonda [1].

cada à matéria condensada³, ambas surgidas em meados da década de 1960. Os físicos teóricos que atuam nesta área adotam, consciente ou inconscientemente, uma dentre duas filosofias a respeito dos sólidos [1, 2], como ilustrado na Figura 1.1. Na filosofia reducionista, o sólido é considerado como composto por átomos (núcleos e elétrons), que interagem entre si através de forças predominantemente eletromagnéticas. Um completo entendimento acerca das propriedades destes sólidos seria, então, a princípio possível ao se resolver a equação de Schrödinger que descreve essas partículas e suas interações. Já a abordagem emergente prega que a realidade é descrita por aquilo que podemos medir. Deste modo, a resposta do material à uma certa sonda experimental é modelada em termos das excitações elementares produzidas nele pela sonda. Essas excitações podem tanto apresentar um caráter semelhante ao de partículas reais, sendo neste caso chamadas de quasipartículas, ou então não lembrarem de forma alguma nenhuma das partículas ordinárias, sendo, por isso, muitas vezes consideradas como partículas fictícias. Exemplos destas últimas são os quanta das excitações coletivas que podem se propagar pelo cristal, como os fônons em uma rede cristalina⁴. Muito recentemente, pesquisadores na área de Teo-

³Esta utiliza conceitos emprestados da Teoria Quântica de Campos, originalmente formulada para aplicações na eletrodinâmica quântica relativística.

⁴Fônons são os quanta das vibrações atômicas em um cristal (ver Capítulo 2, Seção 2.3).

ria Quântica de Campos aplicada à matéria condensada vêm adotando semelhante idéia ao interpretar as partículas como elétrons e fótons, tidas como elementares na abordagem reducionista, como sendo emergentes da condensação de uma “rede” de cordas - as chamadas *string net condensations*⁵ [3]. De fato, a dualidade entre essas duas filosofias está presente em muitas áreas das Ciências Naturais, não implicando, porém, a adoção de uma em uma negação da outra [4].

Do lado experimental, o desenvolvimento de sofisticadas e poderosas técnicas abriu caminho para a exploração da matéria até dimensões jamais vistas. Além do poder de confirmação ou refutação de previsões teóricas, este desenvolvimento tornou possível a observação direta das estruturas atômicas de materiais, o que logo encontrou importantes aplicações em áreas como a Biologia e a Ciência de Materiais. Além disso, podemos citar também a revelação de fenômenos um tanto quanto exóticos em matéria condensada, que dificilmente poderiam ser previstos pela mais ousada das teorias atualmente disponíveis. Fenômenos como o efeito Hall quântico fracionário e a supercondutividade de alta temperatura⁶, observados experimentalmente pela primeira vez na década de 1980, continuam a desafiar as mentes mais brilhantes que atuam na área, requisitando a adoção de conceitos que vão além do bem-estabelecido paradigma de Landau⁷, amplamente empregado em matéria condensada [5]. A descoberta de novos materiais, principalmente aqueles de baixa dimensionalidade, também naturalmente impulsiona e desafia os pesquisadores desta área. É aqui que o objeto de estudo desta dissertação se situa: as nanoestruturas de carbono, ou mais especificamente, os nanotubos de carbono.

O carbono, por si só, é um elemento bastante interessante. Sua capacidade de formar moléculas importantes para o funcionamento dos organismos vivos levou à criação de uma área da química dedicada exclusivamente ao estudo destes com-

⁵Apesar da terminologia ser parecida, esta teoria nada tem a ver com a teoria de supercordas.

⁶Chamamos de supercondutividade de alta temperatura o fenômeno da supercondutividade que não pode ser explicado à luz da teoria Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS), aplicada com sucesso na explicação do fenômeno da supercondutividade convencional. Este último é baseado no mecanismo em que os elétrons interagem atrativamente entre si, mediados pela interação com os fônons da rede, levando à formação dos chamados pares de Cooper. Ainda não há um consenso na literatura acerca do mecanismo físico responsável pela supercondutividade de alta temperatura.

⁷Foi Lev Landau quem primeiro introduziu o conceito de quasipartículas no tratamento de sistemas de muitos elétrons interagentes (os chamados líquidos de Fermi). Apesar da presença das interações de muitos corpos, os elétrons nestes sistemas mantêm seu caráter individual, se comportando como quasielétrons, apenas com algumas de suas propriedades modificadas.

postos, a chamada Química Orgânica. A versatilidade do carbono é devida, principalmente, às diversas maneiras nas quais seus quatro orbitais de valência podem se hibridizar, formando estruturas tão distintas quanto o grafite e o diamante. Na hibridização do tipo sp^3 , os átomos se ligam covalentemente uns aos outros, dando origem à estrutura tetraédrica do diamante. Já na hibridização sp^2 , os átomos formam ligações covalentes em uma rede bidimensional hexagonal, formando o que chamamos de grafeno. O grafite surge devido ao empilhamento de várias camadas de grafeno, unidas através de interações do tipo van der Waals. Na hibridização sp , cadeias lineares de carbono (as chamadas poliinas) são formadas. Estas cadeias, no entanto, são altamente reativas, sendo dificilmente observadas em sua forma isolada. Além disso, na hibridização do tipo sp^2 , materiais de diferentes dimensionalidades, cuja estrutura primária é o plano de grafeno, podem ser encontrados na Natureza, como mostrado na Figura 1.2. Na ordem cronológica de suas primeiras observações, podemos citar o grafite (tridimensional), as moléculas de C_{60} , chamadas de fulerenos (consideradas estruturas zero-dimensionais), os nanotubos de carbono (unidimensionais), e finalmente o grafeno (bidimensional), observado em sua forma de única camada apenas no ano de 2004 [6]. Este último, tão logo foi descoberto, se tornou um verdadeiro *playground* para os físicos da matéria condensada, além de já estar sendo considerado por muitos como um promissor substituto do silício na indústria microeletrônica [7].

Os nanotubos de carbono foram primeiramente observados em sua forma de múltiplas paredes (os chamados *Multi-Walled Carbon Nanotubes*) [8], sendo que nanotubos de carbono de parede única só foram observados no ano de 1993, independentemente por Iijima [9] e Bethune [10]. Desde então, aplicações dos nanotubos em áreas tão diversas quanto a Física, a Química e a Biologia, foram previstas, causando uma grande empolgação da comunidade científica, empolgação que permaneceria pelos próximos 20 anos. Apesar de algumas dessas aplicações já estarem realizadas na prática, como seu uso em monitores de alta resolução e em alguns tipos de baterias, antes de estarem prontos para aplicações mais pretensiosas, os nanotubos de carbono devem ser devidamente caracterizados e estudados do ponto de vista da ciência básica. A espectroscopia Raman ressonante fornece uma poderosa técnica experimental que pode, e de fato é, intensamente utilizada para estes fins.

A espectroscopia Raman é baseada no fenômeno do espalhamento inelástico

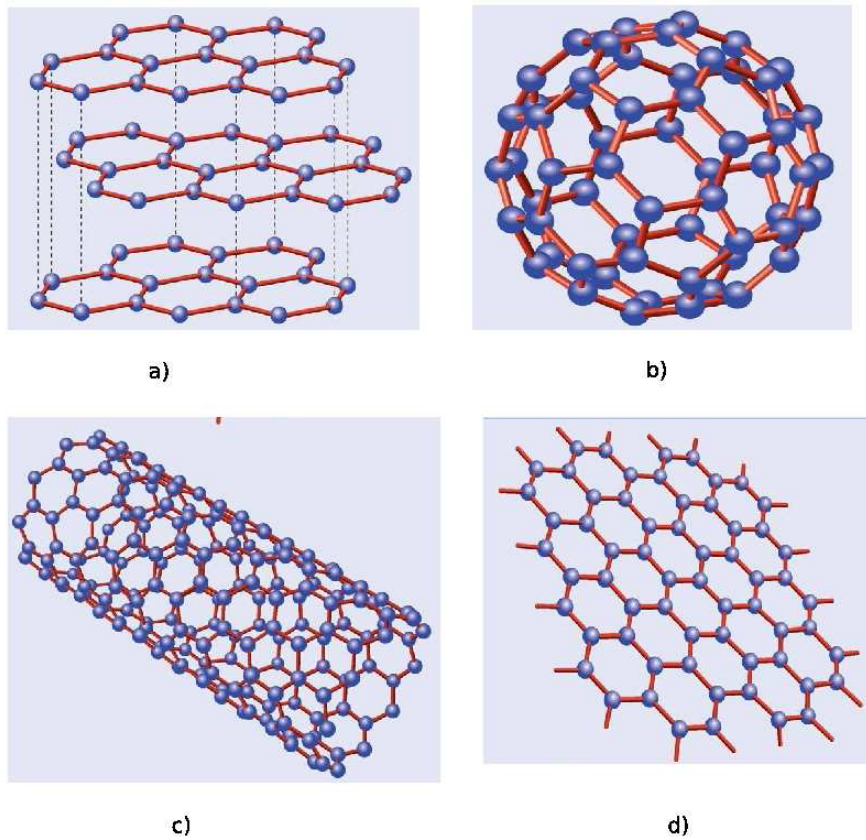


Figura 1.2: Materiais de carbono, cuja hibridização é do tipo sp^2 , de diferentes dimensionalidades, organizados de acordo com a ordem cronológica das primeiras observações. (a) Grafite (3D), (b) fulereno (0D), (c) nanotubo de carbono (1D), e (d) grafeno (2D).

da luz por excitações elementares no material. No caso de sua aplicação aos materiais de carbono, o espalhamento Raman é causado principalmente pelas vibrações atômicas no material. Além de informações sobre sua estrutura vibracional, no caso em que a energia do fóton incidente ou espalhado coincide com aquela correspondente à uma transição eletrônica no material, é possível também o estudo da estrutura eletrônica do material, sendo a técnica, neste caso, chamada de espectroscopia Raman ressonante. Informações a respeito da influência de parâmetros como temperatura, pressão, dopagem e campos externos sobre estas propriedades também podem ser obtidas por espectroscopia Raman ressonante. Por fim, podemos citar

sua aplicação na determinação de algumas propriedades estruturais dos materiais de carbono de hibridização sp^2 .

Neste trabalho, utilizamos a espectroscopia Raman ressonante no estudo das interações entre elétrons e fônons em nanotubos de carbono. A interação elétron-fônon em materiais de carbono do tipo sp^2 foi intensivamente estudada nos últimos anos, tanto do ponto de vista teórico, como experimental. Em particular, foi mostrado que essa interação leva à uma renormalização da energia dos fônons nestes sistemas, que pode facilmente ser medida em experimentos de espectroscopia Raman. Além disso, combinados com técnicas que permitem uma variação da energia de Fermi do material, estes experimentos mostraram a necessidade da inclusão da natureza dinâmica das vibrações atômicas em modelos teóricos utilizados na explicação dos resultados, o que foi identificado na literatura como uma falha da famosa aproximação adiabática nestes materiais [11, 12].

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: o Capítulo 1 apresenta uma breve introdução do tema tratado neste trabalho. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica acerca das propriedades estruturais, eletrônicas, ópticas e vibracionais dos nanotubos de carbono, dando ênfase em como efeitos de muitos corpos afetam estas últimas. No Capítulo 3, revisamos os aspectos teóricos do espalhamento Raman, sob a óptica das teorias macro e microscópica do espalhamento. O Capítulo 4 é dedicado à uma discussão sobre como a técnica de espectroscopia Raman ressonante é utilizada no estudo e na caracterização de amostras de nanotubos de carbono. Finalmente, no Capítulo 5 apresentaremos alguns de nossos resultados experimentais de medidas de espectroscopia Raman ressonante em amostras de nanotubos de carbono em feixes e individuais, crescidas por diferentes métodos. O Capítulo 6 apresenta uma conclusão do trabalho realizado.

Capítulo 2

Nanotubos de Carbono

Este capítulo é dedicado à apresentação das propriedades dos nanotubos de carbono que nos interessam neste trabalho. Primeiramente, serão apresentadas suas propriedades estruturais: a estrutura cristalina dos nanotubos e seu respectivo espaço recíproco. Em seguida, as estruturas eletrônica e vibracional serão descritas, mostrando como o caráter unidimensional destes materiais afeta essas descrições. Finalizaremos com uma discussão sobre como a simetria dos nanotubos de carbono pode ser usada a fim de determinar quais de seus modos vibracionais são ativos em espectroscopia Raman.

2.1 Estrutura Cristalina

Um nanotubo de carbono de parede simples (SWNT, do inglês Single Wall Nanotube) pode ser descrito como uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro, fechado nas extremidades por hemisférios de fulerenos, cujo diâmetro é da ordem de nanômetros e seu comprimento pode chegar a alguns micra [13]. É útil, portanto, conhecermos a estrutura cristalina do grafeno, cuja célula unitária e primeira zona de Brillouin estão mostradas na Figura 2.1. O grafeno possui dois átomos de carbono por célula unitária, e esta pode ser descrita pelos vetores base:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right) \quad \text{e} \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right), \quad (2.1)$$

onde $a = \sqrt{3} a_{C-C}$, sendo $a_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$, a distância entre dois átomos de carbono mais próximos no grafeno [13].

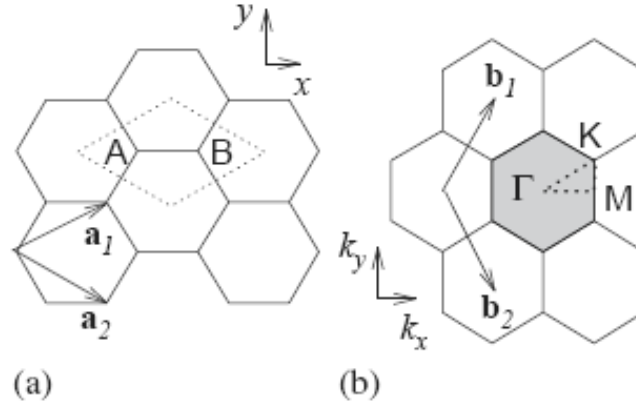


Figura 2.1: (a) Estrutura cristalina do grafeno. A célula unitária possui dois átomos de carbono, e é representada pela área delimitada pelas linhas pontilhadas. (b) Rede recíproca do grafeno. A região hachurada corresponde à primeira zona de Brillouin, onde estão destacados alguns pontos de alta simetria.

Os vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 da rede recíproca do grafeno são obtidos a partir da relação

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (2.2)$$

onde $i, j = 1, 2$. Em coordenadas cartesianas, esses vetores são dados por

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{a} \right) \quad \text{e} \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (2.3)$$

A primeira zona de Brillouin do grafeno corresponde à região hachurada da Figura 2.1(b), onde estão destacados os pontos de alta simetria Γ , \mathbf{K} e \mathbf{M} .

2.1.1 Célula unitária

A célula unitária de um nanotubo de carbono pode ser determinada a partir dos vetores base no espaço real do grafeno. Para isso, são definidos dois vetores, perpendiculares entre si: o chamado vetor quiral \vec{C}_h , e o vetor de translação \vec{T} . A direção do vetor quiral é aquela em que a folha de grafeno é enrolada para formar o tubo; já o vetor de translação é paralelo ao eixo do tubo, ligando o átomo escolhido como a origem ao primeiro átomo cristalograficamente idêntico a ele. A célula unitária de um nanotubo é então definida como sendo o retângulo formado por esses dois

vetores, que, em termos de \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , são dados por:

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

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

onde n , m , t_1 e t_2 são números inteiros. A Figura 2.2 mostra a célula unitária de um nanotubo $(4, 2)$, e os respectivos vetores \vec{C}_h e \vec{T} .

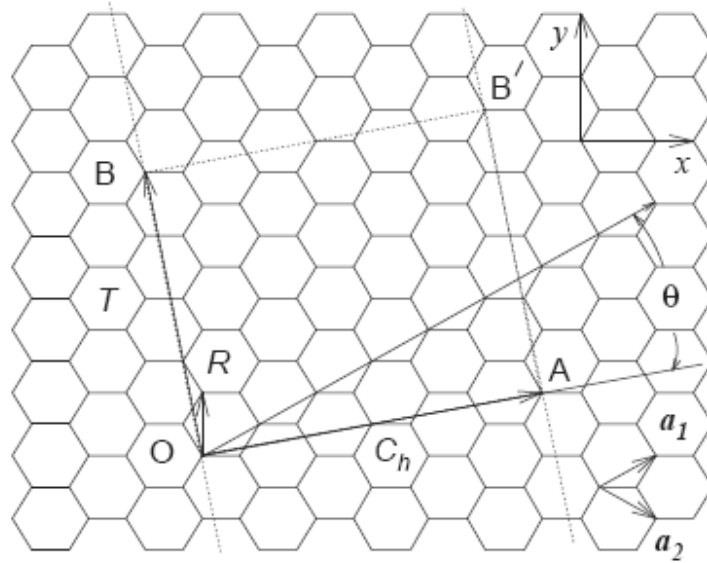


Figura 2.2: Estrutura cristalina de um nanotubo de carbono $(4, 2)$ desenrolado, mostrando os vetores \vec{C}_h e \vec{T} . A célula unitária é definida como sendo o retângulo OAB'B'.

Usando o fato de que \vec{C}_h e \vec{T} são perpendiculares entre si, e que t_1 e t_2 não possuem divisores comuns, exceto a unidade, podemos obter expressões para t_1 e t_2 em termos de n e m :

$$t_1 = \frac{2m + n}{d_R} \quad \text{e} \quad t_2 = -\frac{2n + m}{d_R} \quad (2.6)$$

onde d_R é o máximo divisor comum de $(2m+n)$ e $(2n+m)$. Vemos, portanto, que um nanotubo de carbono é unicamente definido pelo par de índices (n, m) .

O número N de hexágonos em um célula unitária do nanotubo é encontrado dividindo a área da célula pela área de um hexágono:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R}. \quad (2.7)$$

A célula unitária do SWNT contém, portanto, $2N$ átomos de carbono, já que o grafeno possui dois átomos por célula unitária (por hexágono).

Ao invés dos índices n e m , podemos caracterizar um nanotubo de carbono utilizando outro par de parâmetros: seu diâmetro d_t e o chamado ângulo quiral θ , o ângulo entre os vetores \vec{C}_h e \vec{a}_1 . Esses parâmetros determinam o comprimento do vetor quiral $|\vec{C}_h| = \pi d_t$ e a orientação de \vec{C}_h na folha de grafeno, respectivamente; em termos de n e m , são dados por

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a(\sqrt{n^2 + m^2 + nm})}{\pi}. \quad (2.8)$$

$$\tan \theta = \frac{|\vec{a}_1 \times \vec{C}_h|}{|\vec{a}_1 \cdot \vec{C}_h|} = \frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} \implies \theta = \tan^{-1} \left[\frac{\sqrt{3}m}{(m + 2n)} \right]. \quad (2.9)$$

Devido à simetria hexagonal da rede cristalina, o ângulo quiral θ pode assumir valores no intervalo $0^\circ \leq \theta < 60^\circ$. Considerando que as propriedades eletrônicas e vibracionais dos nanotubos não dependem de sua helicidade¹, podemos restringir estes valores ao intervalo $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$.

Os nanotubos de carbono podem ser classificados em três tipos distintos, de acordo com a direção na qual a folha de grafeno é enrolada para formar o tubo. Os nanotubos são chamados *zigzag* no caso em que $m = 0$ e $n \neq 0$, ou, equivalentemente, no caso em que $\theta = 0^\circ$. Os nanotubos *armchair* são aqueles em que $n = m \neq 0$, ou $\theta = 30^\circ$. No caso mais geral, em que $n \neq m \neq 0$, o nanotubo é chamado *quiral*, e o valor de θ se encontra no intervalo $0^\circ < \theta < 30^\circ$.

2.1.2 Rede recíproca

A rede recíproca unidimensional de um nanotubo de carbono pode ser mapeada na rede recíproca bidimensional do grafeno. Os vetores base da rede recíproca são

¹A helicidade de um nanotubo é definida como sendo o sentido de uma rotação C_n vista ao longo do eixo do tubo; nanotubos (n, m) e (m, n) correspondem à nanotubos com helicidades opostas.

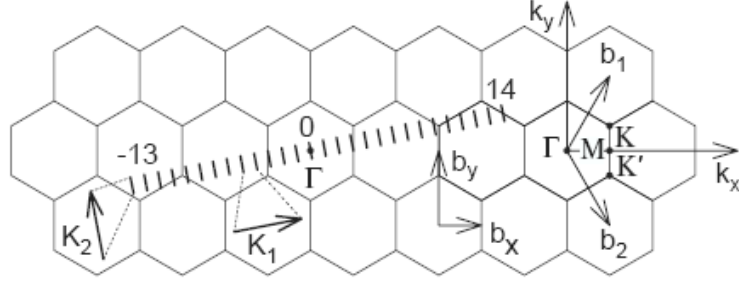


Figura 2.3: Rede recíproca de um nanotubo de carbono (4,2), cuja célula unitária está mostrada na Figura 2.2. Os vetores de onda permitidos formam um conjunto discreto de linhas, as chamadas linhas de corte.

obtidos através da relação

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

onde \vec{R}_i e \vec{K}_j são os vetores base da rede direta (\vec{C}_h e \vec{T}) e recíproca (\vec{K}_1 e \vec{K}_2) dos nanotubos, respectivamente. Os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são então dados por

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad \text{e} \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2), \quad (2.11)$$

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores base da rede recíproca do grafeno. A Figura 2.3 mostra a rede recíproca de um nanotubo (4,2), cuja célula unitária está representada na Figura 2.2. Os módulos de \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são obtidos através da relação $\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi$:

$$|\vec{K}_1| = \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} = \frac{2}{d_t} \quad \text{e} \quad |\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{T}|}. \quad (2.12)$$

Devido às condições de contorno periódicas que devem ser impostas nas funções de onda de elétrons e fônons quando a folha de grafeno é enrolada para formar o nanotubo, vetores de onda ao longo da direção circunferencial \vec{K}_1 se tornam quantizados. Os valores permitidos de \vec{k} na primeira zona de Brillouin do nanotubo são, portanto, representados por linhas discretas, como mostra a Figura 2.3. Essas linhas são chamadas de linhas de corte, e a separação entre elas é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo. É importante ressaltar que vetores de onda na direção de \vec{K}_2 assumem valores contínuos apenas no caso em que o comprimento do tubo é muito maior que seu diâmetro. No caso de nanotubos de comprimento finito, vetores de onda nessa direção também se tornam quantizados.

2.2 Estrutura Eletrônica

Esta seção é dedicada à apresentação da estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono. Começaremos descrevendo, brevemente e de maneira informativa, como é feito o cálculo da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos de uma maneira geral, introduzindo alguns conceitos importantes em teoria de muitos corpos, que nos serão úteis para o entendimento das propriedades eletrônicas e vibracionais dos nanotubos de carbono. Em seguida, apresentaremos um modelo amplamente utilizado na obtenção da estrutura eletrônica de materiais, o chamado modelo *tight-binding*, e o aplicaremos na obtenção da estrutura eletrônica do grafeno e dos nanotubos de carbono. Embora efeitos de muitos corpos, que, de fato, estão presentes na dispersão eletrônica do grafeno e dos nanotubos de carbono, não estejam incluídos no modelo, ele é capaz de fornecer, em uma primeira aproximação, uma concordância razoável com os experimentos. Finalizaremos com uma discussão sobre as propriedades ópticas dos nanotubos, fundamentais para o entendimento do espectro Raman ressonante destes.

2.2.1 Conceitos em teoria de muitos corpos

Os elétrons em um átomo isolado ocupam níveis discretos de energia. À medida que os átomos se aproximam para formar uma molécula, estes níveis podem se hibridizar, dando origem aos chamados orbitais moleculares. No caso em que muitos átomos se aproximam para formar um sólido, os níveis de energia dos vários elétrons se sobrepõem, formando bandas contínuas de energia, separadas por intervalos de energia proibida (os chamados *gaps* de energia). O cálculo da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos envolve, a princípio, a diagonalização de um Hamiltoniano de muitos (10^{23}) corpos, cuja solução, a função de onda que descreve o sistema, depende de um número equivalente de coordenadas. Historicamente, o problema eletrônico se desenvolveu a partir de modelos, como o modelo de elétrons quase livres e o modelo *tight-binding*, baseados no Hamiltoniano de um único elétron na presença de um potencial periódico, responsável por descrever o efeito da rede cristalina².

²O sucesso de métodos baseados no tratamento de partícula independente pode ser justificado rigorosamente com base no conceito de quasipartículas [14], introduzido pela primeira vez por Lev Landau no tratamento de sistemas de muitos elétrons interagentes (a chamada teoria do líquido de Fermi de Landau).

Métodos de primeiros princípios, também chamados de *ab initio*, que se baseiam na diagonalização do Hamiltoniano de muitos corpos, tiveram que esperar o desenvolvimento de supercomputadores, devido ao enorme custo computacional demandado pela diagonalização. Mesmo assim, o cálculo *ab initio* só era possível em sistemas com um pequeno número de átomos, como pequenas moléculas ou clusters. Um grande avanço se deu quando, na década de 1960, Walter Kohn e colaboradores desenvolveram uma teoria que permitia o cálculo da estrutura eletrônica de materiais baseando-se no conhecimento de sua densidade eletrônica $n(\vec{r})$, uma quantidade que depende de apenas três coordenadas espaciais, em contraste com as $3N$ coordenadas no caso da função de onda do sistema ($N \approx 10^{23}$). À esta teoria foi dado o nome de Teoria do Funcional da Densidade (conhecida abreviadamente por DFT, do inglês *Density Functional Theory*), que desde então, se tornou a teoria mais utilizada no cálculo da estrutura eletrônica de moléculas e sólidos cristalinos por primeiros princípios. A seguir, iremos discutir um pouco mais sobre alguns conceitos importantes em teoria de muitos corpos, necessários para um correto entendimento acerca da aplicação de métodos de primeiros princípios na obtenção da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos.

A dinâmica de um sistema quântico fechado é determinada pela equação de Schrödinger dependente do tempo

$$H\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{r}, t), \quad (2.13)$$

onde $\Psi(\vec{r}, t)$ é a função de onda do sistema, e o operador Hamiltoniano H é dado pela soma dos operadores energia cinética e potencial do sistema. Se a energia potencial V é independente do tempo, a equação acima pode ser separada em uma parte temporal e uma parte espacial, sendo a descrição desta última dada pela equação de Schrödinger independente do tempo,

$$H\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}), \quad (2.14)$$

onde os autovalores E correspondem às energias do sistema.

Para um sistema de muitos elétrons e núcleos interagindo entre si através de potenciais Coulombianos, o Hamiltoniano não relativístico que o descreve é dado por

$$H = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e}, \quad (2.15)$$

onde T_n e T_e representam os operadores energia cinética dos núcleos e dos elétrons, respectivamente, enquanto V_{n-n} , V_{n-e} e V_{e-e} representam os operadores energia potencial de interação Coulombiana núcleo-núcleo, núcleo-elétron e elétron-elétron, respectivamente. A solução exata deste Hamiltoniano é impossível para sistemas com um número muito grande de partículas, sendo necessárias algumas simplificações. A primeira delas se baseia no fato de que a frequência de movimento dos núcleos é, geralmente, muito menor que a frequência característica dos elétrons, de modo que estes se ajustam adiabaticamente ao movimento nuclear³. Essa é a famosa aproximação de Born-Oppenheimer. Deste modo, o termo em (2.15) correspondente à energia cinética dos núcleos pode ser desprezado, e os termos V_{n-n} e V_{e-n} se tornam constantes, calculados na posição de equilíbrio dos átomos no cristal. A segunda aproximação é baseada no fato de que a maior parte das propriedades de um sólido cristalino é determinada pelos elétrons de valência dos átomos que constituem o sólido, os elétrons de caroço permanecendo praticamente inertes quando os átomos se aproximam para formar o cristal. Assim, os núcleos atômicos e os elétrons de caroço são tratados juntos, formando o que se chama de íon. O potencial devido aos núcleos e aos elétrons de caroço é então substituído por um pseudopotencial iônico atuando sobre os elétrons de valência do material. À esta aproximação, dá-se o nome de aproximação de pseudopotenciais.

Com todas essas simplificações, o cálculo da estrutura eletrônica se resume à solução da equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema de muitos elétrons interagentes, se movendo em um potencial constante devido ao campo de íons fixos em suas posições de equilíbrio⁴. Podemos dizer que o problema eletrônico é dividido em basicamente duas grandes classes: sistemas compostos por átomos cujos elétrons de valência são do tipo s ou p , onde o *overlap* espacial entre as funções de onda de átomos em sítios próximos é apreciável, são chamados de

³Embora seu uso seja rigorosamente justificado apenas no caso de materiais isolantes ou semicondutores cujo gap seja muito maior que a energia característica das vibrações atômicas (algumas centenas de meV), o emprego da aproximação de Born-Oppenheimer no caso de metais consegue explicar com sucesso diversas propriedades de metais tridimensionais. No entanto, como veremos adiante (subseção 2.3.2), ela é violada no caso do grafeno e dos nanotubos de carbono metálicos.

⁴Neste ponto, uma outra simplificação ainda pode ser, e de fato é, empregada. A simetria de translação do cristal permite a descrição da estrutura eletrônica de um material no chamado espaço recíproco, ou seja, $E = E(\vec{k})$, onde as componentes de \vec{k} são os bons números quânticos associados à essa simetria. Limitando-se à primeira zona de Brillouin, têm-se, então, as chamadas relações de dispersão para elétrons, ou, simplesmente, a estrutura de bandas do material.

sistemas fracamente correlacionados, enquanto aqueles compostos por elétrons do tipo d ou f , mais localizados espacialmente, são chamados de fortemente correlacionados [15]. Apenas recentemente, métodos de primeiros princípios se tornaram aplicáveis ao tratamento desta última classe⁵, de modo que seu estudo foi, historicamente, baseado em Hamiltonianos modelos, como, por exemplo, o Hamiltoniano de Hubbard. Já para os sistemas fracamente correlacionados, a Teoria do Funcional da Densidade é, atualmente, o método mais utilizado na obtenção da estrutura eletrônica de sólidos cristalinos.

A Teoria do Funcional da Densidade é baseada em dois teoremas (teoremas de Hohenberg-Kohn) [16], que assertam que todas as propriedades do estado fundamental de um sistema podem ser obtidas a partir de um funcional único de sua densidade eletrônica. Com isso, a resolução do problema eletrônico, que, a princípio, envolvia encontrar a função de onda do sistema, dependendo de $3N$ variáveis espaciais, se torna agora um problema de encontrar a densidade eletrônica $n(\vec{r})$, que, por sua vez, depende de apenas 3 coordenadas espaciais. No formalismo de Kohn-Sham [17], o problema de muitos elétrons interagentes é mapeado exatamente em um problema de elétrons independentes, onde o termo de interação é incluído no chamado potencial de troca-correlação. Para aplicar a teoria na prática, no entanto, é necessário fazer algum tipo de aproximação neste potencial, sendo as mais comuns as chamadas Aproximação da Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*) e a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*).

No entanto, a Teoria do Funcional da Densidade só é capaz de fornecer corretamente as propriedades do estado fundamental do sistema de interesse. O problema do cálculo do *gap* de energia utilizando a DFT é amplamente conhecido [18]. Para uma correta descrição dos estados excitados, é necessário, portanto, ir além da Teoria do Funcional da Densidade. Um conceito muito importante que aparece aqui é o conceito de auto-energia dos elétrons. Em um sistema de muitos corpos interagentes, algumas propriedades das partículas, como por exemplo sua energia, são modificadas pelas interações entre os corpos. À essa modificação dá-se o nome de renormalização da tal propriedade. Utilizando o formalismo das funções de Green [19], é possível mapear rigorosamente o problema interagente em uma equação do tipo partícula

⁵O chamado método LDA+U.

independente, onde toda a informação sobre a interação está contida no termo de auto-energia da partícula. A auto-energia pode, então, ser expandida em uma série perturbativa nas interações (a chamada série de Dyson), sendo necessário, para o tratamento do problema na prática, o truncamento da série em algum termo. Uma aproximação bastante utilizada, no caso de um sistema de muitos elétrons interagentes, consiste em considerar apenas o primeiro termo da expansão perturbativa da auto-energia dos elétrons na interação Coulombiana blindada W entre eles. Este termo é dado pelo produto da função de Green G dos elétrons e da interação blindada W , sendo esta aproximação chamada, portanto, de aproximação GW .

Em experimentos de óptica, é necessário ainda, em muitos casos, considerar a interação entre o par elétron-buraco criado pela absorção de um fóton pelo material. Este par elétron-buraco, quando correlacionado, se comporta como uma (quasi)partícula no material, sendo chamado de éxciton. Para o tratamento de éxcitons, é necessário ir além da Teoria do Funcional da Densidade e da aproximação GW , requerendo a solução da chamada equação de Bethe-Salpeter [20]. Devido ao confinamento quântico, éxcitons em nanotubos de carbono, principalmente naqueles de menor diâmetro, apresentam alta energia de ligação (algumas centenas de meV à temperatura ambiente) [21], em contraste com a maioria dos semicondutores usuais, onde éxcitons só são observados à baixas temperaturas. Além disso, efeitos excitônicos também estão presentes no caso de nanotubos de carbono metálicos e até mesmo no grafeno, um fato bastante notável, já que, devido à blindagem eletrostática das interações elétron-buraco pelos elétrons de condução em metais, estes efeitos não são usualmente observados nestes sistemas. O tratamento com a equação de Bethe-Salpeter se torna, portanto, fundamental para o entendimento de resultados experimentais de espectroscopia óptica nestes materiais.

2.2.2 Modelo de elétrons fortemente ligados (*tight-binding*)

No estado fundamental, o átomo de carbono apresenta uma configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. Os elétrons mais internos $1s$ estão fortemente ligados ao núcleo. O grafeno é um material onde os átomos de carbono estão hibridizados na forma sp^2 , na qual três dos quatro orbitais de valência ($2s$, $2p_x$ e $2p_y$) se hibridizam de modo a formar os chamados orbitais σ . O quarto orbital de valência ($2p_z$) não se hibridiza, e dá origem ao orbital π (ver Figura 2.4). Os orbitais σ são os responsáveis pelas fortes

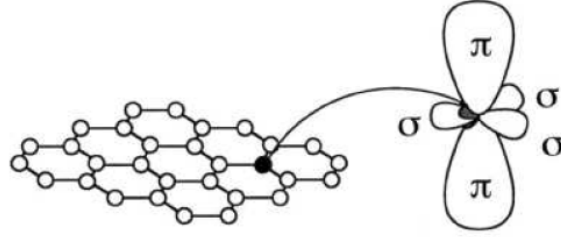


Figura 2.4: Orbitais atômicos do átomo de carbono na rede hexagonal do grafeno. Os orbitais σ são os responsáveis pela forte ligação entre os átomos no plano, enquanto os elétrons π são responsáveis pelas propriedades de transporte e transições ópticas na região do visível.

ligações covalentes entre os átomos de carbono no plano de grafeno, enquanto os elétrons π são os responsáveis pela condução elétrica e transições ópticas na região do visível. Um método bastante simples para calcular a relação de dispersão dos elétrons π do grafeno é o chamado método de elétrons fortemente ligados (*tight-binding*), e é ele que descreveremos a seguir.

A equação de Schrödinger independente do tempo, para um elétron de massa m na presença de um potencial $V(\vec{r})$, é dada por

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi_j(\vec{r}) = E_j \Psi_j(\vec{r}), \quad (2.16)$$

onde

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{R}), \quad (2.17)$$

é o potencial periódico que descreve o efeito da rede cristalina, sendo \vec{R} um vetor da rede.

As funções de onda do elétron, soluções da equação (2.16) acima, devem obedecer ao teorema de Bloch [22]:

$$\Psi_j(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Psi_j(\vec{r}). \quad (2.18)$$

No modelo *tight-binding*, as funções de onda para os elétrons no sólido são então escritas como uma combinação linear de orbitais atômicos, que satisfaz o teorema de Bloch, e têm a forma [13]

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (j = 1, \dots, n) \quad (2.19)$$

onde N é o número de células unitárias no cristal, $\phi_j(\vec{r} - \vec{R})$ é a autofunção atômica no sítio j , n é o número de átomos na célula unitária, e \vec{R} define a posição do átomo na rede, em relação à uma dada origem.

A autofunção dos elétrons no sólido é expressa como uma combinação linear das funções de Bloch $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$:

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.20)$$

onde $C_{jj'}$ são os coeficientes a serem determinados.

O j -ésimo autovalor $E_j(\vec{k})$ é dado por

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} = \frac{\int \Psi_j^* H \Psi_j d\vec{r}}{\int \Psi_j^* \Psi_j d\vec{r}}, \quad (2.21)$$

onde H é o Hamiltoniano que descreve o sólido. Substituindo (2.20) em (2.21), e fazendo uma mudança de índices, obtemos

$$E_i(\vec{k}) = \frac{\sum_{jj'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle}{\sum_{jj'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle} \equiv \frac{\sum_{jj'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} H_{jj'}(\vec{k})}{\sum_{jj'=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} S_{jj'}(\vec{k})}, \quad (2.22)$$

onde $H_{jj'}(\vec{k})$ e $S_{jj'}(\vec{k})$ são definidas como

$$H_{jj'}(\vec{k}) \equiv \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle \quad \text{e} \quad S_{jj'} \equiv \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle. \quad (2.23)$$

Usando o método variacional para encontrar os coeficientes C_{ij} de (2.22), ou seja, fixando os valores de $H_{jj'}(\vec{k})$ e $S_{jj'}(\vec{k})$, para um dado valor de \vec{k} , a derivada parcial da energia $E_i(\vec{k})$ em relação a cada um dos coeficientes deve se anular, dado que a energia deve sempre apresentar um mínimo local,

$$\frac{\partial E_i(\vec{k})}{\partial C_{ij}^*} = 0, \quad (2.24)$$

temos que

$$\sum_{j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = E_i(\vec{k}) \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}. \quad (2.25)$$

A equação (2.25) representa um sistema de n equações que, escrito na forma matricial, corresponde à

$$H C_i = E_i(\vec{k}) S C_i, \quad (2.26)$$

onde C_i é o vetor coluna:

$$C_i = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix}.$$

O sistema de equações em (2.25) só possui solução não-trivial se a condição

$$\det(H - ES) = 0 \quad (2.27)$$

é satisfeita. A equação acima é chamada de equação secular, cuja solução nos dá os n autovalores $E_i(\vec{k})$ ($i = 1, \dots, n$) para um dado valor de \vec{k} . As relações de dispersão para os elétrons são então obtidas resolvendo-se a equação secular (2.27) para diversos pontos \vec{k} da primeira zona de Brillouin do sólido. Dessa forma, obtêm-se o chamado diagrama de dispersão de elétrons para o sólido, calculado pelo método *tight-binding*.

Grafeno

No caso do grafeno, onde há dois átomos por célula unitária do cristal, resolver a equação (2.27) equivale à diagonalizar um Hamiltoniano 2x2. Na aproximação de primeiros vizinhos, os elementos da diagonal H_{AA} e H_{BB} são iguais a uma mesma constante, ϵ_{2p} , cujo valor corresponde à energia dos elétrons no nível $2p$ não hibridizados. Os elementos fora da diagonal são dados por

$$H_{AB} = \gamma_0(e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_1} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_2} + e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_3}) = \gamma_0 f(\vec{k}), \quad (2.28)$$

onde \vec{R}_1 , \vec{R}_2 e \vec{R}_3 são os vetores que ligam o átomo A à seus primeiros vizinhos B , e $\gamma_0 = \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle$ é a chamada integral de transferência, um parâmetro ajustado com base em resultados experimentais ou cálculos de primeiros princípios. A função $f(\vec{k})$ é dada por

$$f(\vec{k}) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right), \quad (2.29)$$

onde k_x e k_y estão definidos na Figura 2.3.

Usando o fato de que H é um operador Hermitiano, e que $S_{AA} = S_{BB} = 1$ e $S_{AB} = s f(\vec{k})$, onde a integral de sobreposição $s = \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle$ é também um parâmetro

do modelo ajustado por experimentos ou cálculos de primeiros princípios, as formas matriciais do operador H e da matriz S são dadas por

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & \gamma_0 f(k) \\ \gamma_0 f(k)^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad S = \begin{pmatrix} 1 & s f(k) \\ s f(k)^* & 1 \end{pmatrix}. \quad (2.30)$$

Os autovalores $E(\vec{k})$ são então encontrados resolvendo a equação secular (2.27),

$$E_{\text{grafeno}}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 g(\vec{k})}{1 \pm s g(\vec{k})}, \quad (2.31)$$

onde os sinais + e - correspondem às bandas π e π^* , respectivamente, e a função $g(\vec{k})$ é dada por

$$g(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (2.32)$$

A Figura 2.5 mostra o resultado do cálculo em toda a região da primeira zona de Brillouin do grafeno, onde foram usados os valores $\epsilon_{2p} = 0$, $\gamma_0 = 3.03$ eV e $s = 0.129$. No detalhe à esquerda, está mostrada a dispersão dos elétrons ao longo das direções de alta simetria $\mathbf{K}\Gamma$, $\Gamma\mathbf{M}$ e $\mathbf{M}\mathbf{K}$. Note que as bandas π e π^* se tocam apenas nos pontos \mathbf{K} (os chamados pontos de Dirac). Como o grafeno possui dois átomos por célula unitária, a banda de valência é totalmente preenchida, e sua superfície de Fermi é portanto constituída pelo conjunto de pontos onde as bandas se tocam. Cálculos detalhados mostram que a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi é nula, fazendo do grafeno um chamado semicondutor de gap nulo.

Para vetores de onda \vec{k} suficientemente próximos ao ponto de Dirac, a função $g(\vec{k})$ apresenta um comportamento linear com o módulo k , sendo \vec{k} medido à partir de \mathbf{K} . Desta forma, fazendo-se $s = 0$ em (2.31), a dispersão de elétrons do grafeno, próxima ao ponto de Dirac, é dada por [13]

$$E_{\pm}(k) = \pm \hbar v_F k, \quad (2.33)$$

onde $v_f = \sqrt{3}\gamma_0 a / 2\hbar$ é a velocidade de Fermi dos elétrons próximos ao ponto \mathbf{K} , e os sinais + e - correspondem às bandas de condução e valência, respectivamente. Como transições ópticas na região do visível sempre ocorrem próximas ao ponto \mathbf{K} , e apenas elétrons com vetores de onda próximos à esse ponto participam da

condução elétrica no grafeno, a aproximação acima se torna bastante útil na análise de experimentos destes tipos. Neste limite, a dispersão de energia em torno de \mathbf{K} (ou de \mathbf{K}') tem a forma de um cone, chamado de cone de Dirac, sendo mostrada no detalhe da Figura 2.5. Devido à essa dispersão linear, os portadores de carga no grafeno (elétrons ou buracos) se comportam como se possuíssem massa nula, obedecendo assim, à uma equação do tipo de Dirac para férmions relativísticos. Essa propriedade dá origem à diversos fenômenos interessantes, fazendo do grafeno um material promissor para o teste de teorias relativísticas difíceis de serem testadas experimentalmente em sistemas subatômicos.

Embora o modelo *tight-binding* seja capaz de descrever razoavelmente bem a dispersão eletrônica do grafeno, experimentos recentes⁶ [23] têm mostrado a necessidade da inclusão de efeitos de muitos corpos, como aqueles relacionados às interações elétron-elétron e elétron-fônon, que vão além do tratamento de partícula independente dado acima, no estudo das propriedades eletrônicas do grafeno. O tratamento teórico, neste caso, é baseado no cálculo da auto-energia dos elétrons devido à essas interações [24, 25, 26, 27]. Além disso, efeitos excitônicos também foram recentemente calculados para o grafeno por métodos de primeiros princípios [28], se mostrando relevantes para energias de excitação na região do ultra-violeta. Resultados experimentais parecem confirmar estas previsões⁷.

Nanotubos de carbono

A estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono pode ser obtida, em uma primeira aproximação, aplicando-se as linhas de corte, que correspondem aos vetores de onda permitidos na rede recíproca do nanotubo, à dispersão eletrônica do grafeno, e então levando cada corte à primeira zona de Brillouin do nanotubo. Esse procedimento é chamado de *Electronic Zone-Folding* (EZF), ou dobramento de zonas, e a dispersão

⁶Estes experimentos foram realizados usando a técnica de ARPES (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*), que permite o mapeamento da estrutura eletrônica em toda a região da primeira zona de Brillouin do material. Nesta técnica, uma radiação incidente cuja energia é maior que a função trabalho do material provoca a emissão de elétrons pelo mesmo. Medindo a energia cinética e o momento destes elétrons, informações sobre a estrutura de bandas podem, então, ser obtidas.

⁷Trabalho do grupo de Tony Heinz, da *Columbia University*, ainda não publicado.

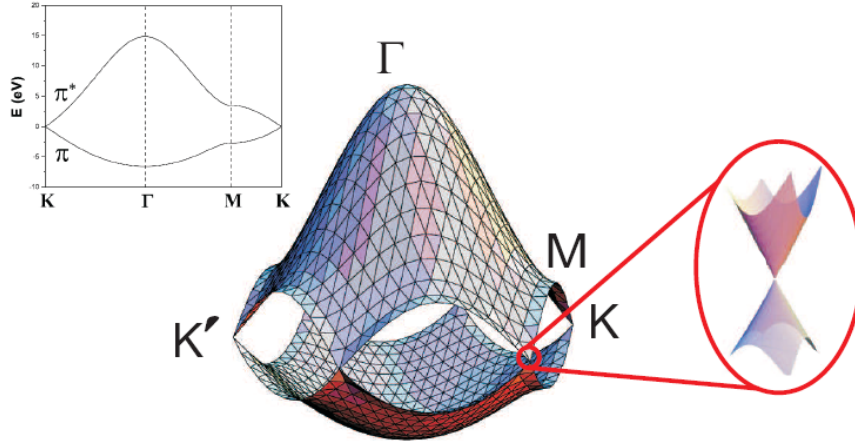


Figura 2.5: Relação de dispersão de energia para os elétrons π e π^* do grafeno, calculada pelo método *tight-binding* de primeiros vizinhos. À esquerda, é mostrada a dispersão eletrônica ao longo das linhas de alta simetria da primeira zona de Brillouin. Em destaque, o comportamento linear da dispersão próxima ao ponto de Dirac [13].

de elétrons para um nanotubo é então escrita como

$$E_{\mu}(k) = E_{grafeno} \left[k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1 \right], \quad (2.34)$$

onde $\mu = 0, 1, 2, \dots, N - 1$ enumera as linhas de corte, e $-\pi/T < k < \pi/T$, onde T é a magnitude do vetor de translação \vec{T} . A dispersão de um nanotubo (4,2), obtida aplicando-se o conceito de linhas de corte na dispersão eletrônica do grafeno calculada pelo método *tight-binding* simples, está mostrada na Figura 2.6.

Um nanotubo de carbono pode apresentar um caráter metálico ou semicondutor. Em uma primeira aproximação, um dado nanotubo será metálico se uma de suas linhas de corte passar pelo ponto \mathbf{K} da primeira zona de Brillouin bidimensional; caso contrário, ele é um semicondutor. Nesta aproximação, a condição para que um dado nanotubo seja metálico pode ser encontrada utilizando argumentos puramente geométricos, e é dada por [13]:

$$2n + m = 3p, \quad \text{ou equivalentemente,} \quad n - m = 3p, \quad (2.35)$$

onde p é um número inteiro. Em particular, nanotubos *armchair* (n, n) são sempre metálicos, enquanto nanotubos *zigzag* $(n, 0)$ são metálicos apenas no caso em que n é

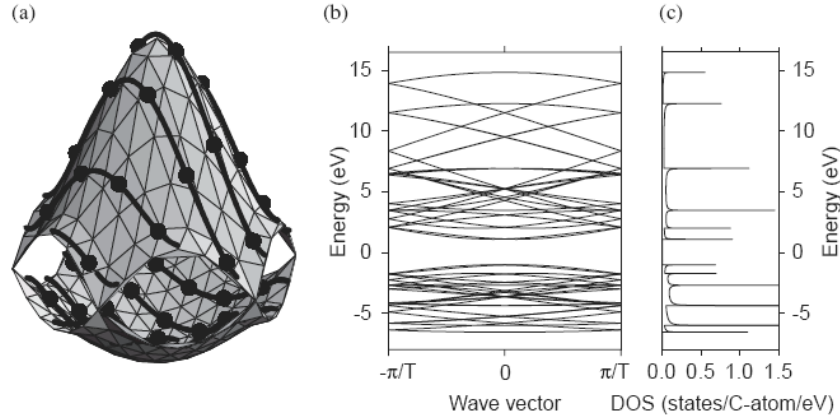


Figura 2.6: (a) Relação de dispersão de energia para elétrons π e π^* do grafeno, calculada pelo método *tight-binding* de primeiros vizinhos, com as linhas de corte que representam os vetores de onda permitidos para um nanotubo (4, 2) sobrepostas na figura. (b) Dispersão de energia eletrônica unidimensional resultante para o nanotubo (4, 2), e (c) respectiva densidade de estados eletrônicos [29].

um múltiplo de 3. Essa aproximação, no entanto, só é razoável no caso de nanotubos de diâmetro grande ($d_t > 1.2$ nm). Devido à efeitos de curvatura, nanotubos *zigzag* de diâmetros menores do tipo $(3p, 0)$ apresentam um pequeno *gap* de energia, da ordem de alguns meV, dependente do diâmetro e da temperatura [30]. Nanotubos que não satisfazem a condição (2.35) são necessariamente semicondutores. Esses são separados em duas classes diferentes, S1 e S2, de acordo com $(2n + m) \bmod 3 = 1$ ou 2, respectivamente. Nos nanotubos pertencentes à classe S1, a linha de corte mais próxima ao ponto \mathbf{K} passa pelo interior da primeira zona de Brillouin bidimensional, enquanto no caso dos nanotubos S2, a linha de corte mais próxima à \mathbf{K} passa por fora da primeira zona de Brillouin, como está mostrado na Figura 2.7(b).

2.2.3 Densidade de estados eletrônicos e propriedades ópticas

O diagrama de dispersão eletrônica dos nanotubos é, em geral, composto por um número muito grande de bandas, sendo sua análise bastante simplificada se considerarmos a densidade de estados eletrônicos (DOS) ao invés da dispersão propriamente dita. A densidade de estados eletrônicos de um sólido é definida como sendo o número de estados eletrônicos em um determinado intervalo de energia, por

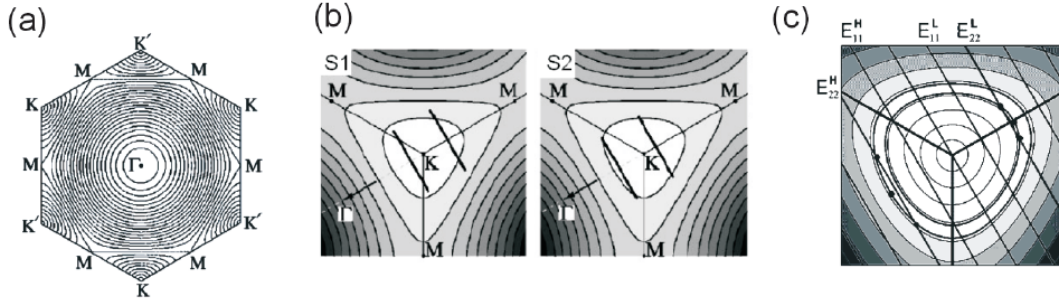


Figura 2.7: (a) Curvas de equi-energia na primeira zona de Brillouin do grafeno, mostrando o efeito de distorção trigonal próximo ao ponto \mathbf{K} . As curvas evoluem de uma forma circular para uma forma triangular, à medida em que se afasta de \mathbf{K} . Curvas de equi-energia e linhas de corte próximas ao ponto \mathbf{K} para nanotubos semicondutores do tipo 1 e tipo 2 (b), e metálicos (c).

unidade de energia. Como podemos ver na Figura 2.8, a densidade de estados depende fortemente da dimensionalidade do sistema. Em materiais unidimensionais, a contribuição de uma única banda $\varepsilon(k)$, duplamente degenerada, para a densidade de estados eletrônicos $n(E)$, onde $n(E) = \partial N(E)/\partial E$, pode ser expressa por [31]

$$n(E) = \frac{2}{l} \sum_i \int \left| \frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \right|^{-1} \delta(k - k_i) dk, \quad (2.36)$$

onde k_i são as raízes da equação $E - \varepsilon(k_i) = 0$, l é o comprimento da primeira zona de Brillouin unidimensional, $l = \int dk$, e $N(E)$ é o número total de estados eletrônicos por célula unitária abaixo de um dado valor E . Uma divergência na equação acima ocorre toda vez que $\partial \varepsilon / \partial k$ se anula, resultando em uma divergência na densidade de estados desses materiais. Estes pontos de divergência são chamados de singularidades de van Hove.

No caso de nanotubos de carbono semicondutores, a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi é zero, enquanto para nanotubos metálicos, ela é pequena porém não-nula. A Figura 2.9 mostra a densidade de estados eletrônicos para um nanotubo (10,10) (semicondutor) e um (9,0) (metálico). Além disso, como a distância entre duas linhas de corte consecutivas é inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubo, a separação entre as singularidades de van Hove nos nanotubos de carbono também segue este comportamento, no limite em que

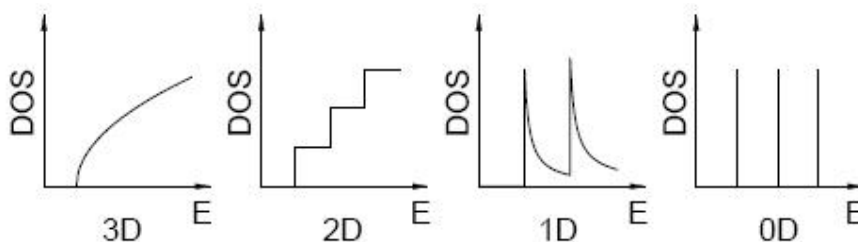


Figura 2.8: Densidade de estados típica de materiais tri-, bi-, uni- e zero-dimensionais. Note a presença das chamadas singularidades de van Hove, características da densidade de estados de materiais unidimensionais.

os contornos de equi-energia são circulares. A Figura 2.10 mostra as densidades de estados eletrônicos para diversos nanotubos *armchair* de diferentes diâmetros, calculadas pelo método *tight-binding* de primeiros vizinhos [32].

Em relação às propriedades ópticas, um conceito importante é o de densidade de estados conjunta, ou *joint density of states* (JDOS). A JDOS representa, por definição, a densidade de estados eletrônicos que podem participar de transições ópticas, respeitadas as devidas regras de seleção. A JDOS de materiais unidimensionais apresenta singularidades nas energias correspondentes à maior absorção/emissão de luz pelo material. As energias de transição óptica dos nanotubos são definidas como sendo as energias onde ocorrem essas singularidades⁸, e são chamadas de E_{ii} ($i = 1, 2, 3, \dots$). Um gráfico mostrando os valores de E_{ii} , calculados pelo método *tight-binding* simples para luz polarizada ao longo do eixo do nanotubo, de diferentes nanotubos em função de seu diâmetro, está mostrado na Figura 2.11(a). Devido ao fato de os contornos de equi-energia em torno do ponto \mathbf{K} não serem exatamente circulares (efeito chamado de distorção trigonal), e de que a direção das linhas de corte depende do ângulo quiral θ , há uma dependência de E_{ii} com θ , resultando em um desvio do comportamento $E_{ii} \propto 1/d_t$ esperado pela análise da DOS dos nanotubos de carbono. Este é o chamado gráfico de Kataura [33], largamente utilizado na análise de experimentos de espectroscopia óptica em nanotubos de carbono, como a fotoluminescência e o espalhamento Raman, por exemplo. Os índices S e M correspondem à nanotubos semicondutores e metálicos,

⁸Salvo quando as transições ópticas ocorrem via níveis excitônicos, como no caso das primeiras transições em nanotubos de carbono de diâmetro pequeno.

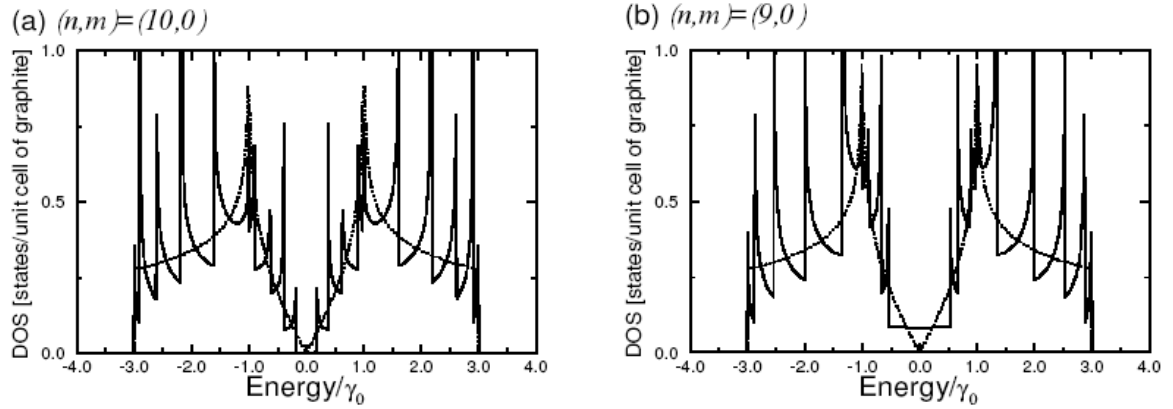


Figura 2.9: Densidade de estados eletrônicos (DOS) para dois nanotubos *zigzag*. Note a presença das singularidades de van Hove, características da DOS de materiais unidimensionais. (a) DOS para o nanotubo semicondutor (10,0), cuja densidade de estados é nula no nível de Fermi, e (b) para o nanotubo metálico (9,0), cuja densidade de estados é finita em $E = E_F$. A linha pontilhada representa a densidade de estados eletrônicos para o grafeno [34].

respectivamente.

Através de experimentos de fotoluminescência de excitação, Bachilo *et al.* e Weissman *et al.* [37, 38] observaram um desvio significativo das energias de transição de nanotubos de diâmetro pequeno ($d_t < 1.2\text{nm}$) em relação àquelas calculadas pelo método *tight-binding* de primeiros vizinhos. Efeitos de curvatura, que se tornam relevantes nesses nanotubos, levam à uma rehibridização dos elétrons σ e π , e uma extensão do modelo *tight-binding* foi proposta por Samsonidze e Popov [39, 35] de modo a incluir estes efeitos⁹. O modelo *tight-binding* simples também não prevê corretamente as energias de transições ópticas para nanotubos de diâmetros grandes. Neste caso, efeitos de muitos corpos, como as interações elétron-elétron e elétron-buraco, devem ser levados em consideração. O primeiro tipo de interação leva à um desvio positivo nas energias de transição, enquanto o segundo, devido à formação de éxcitons, causa um desvio negativo nas E_{ii} . A Figura 2.11(b) mostra o gráfico

⁹Nesse método, chamado de *Extended Tight-Binding* (ETB), as integrais de transferência e sobreposição do método *tight-binding* são consideradas como funções da distância interatômica C-C, incluindo assim interações de longo alcance e variações do comprimento da ligação C-C na parede do nanotubo.

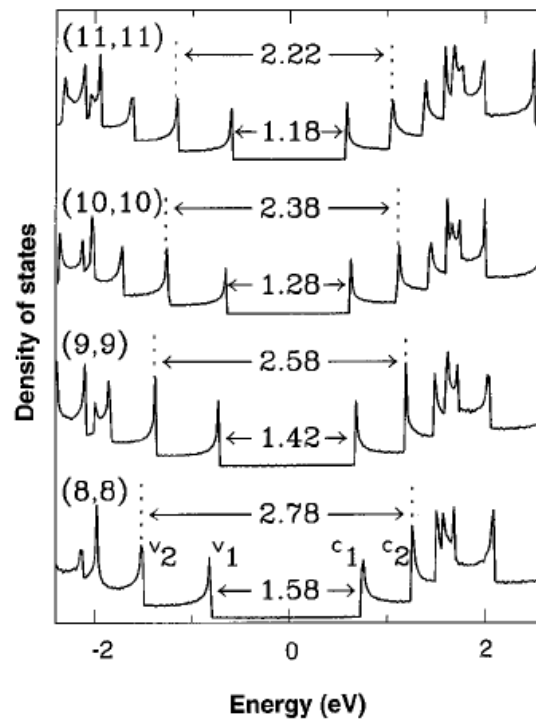


Figura 2.10: Densidade de estados eletrônicos (DOS) calculadas pelo método *tight-binding* para quatro nanotubos *armchair* (n,n) de diferentes diâmetros. Quanto maior n , maior o diâmetro do tubo. A separação entre as singularidades de van Hove na DOS é inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubo [32].

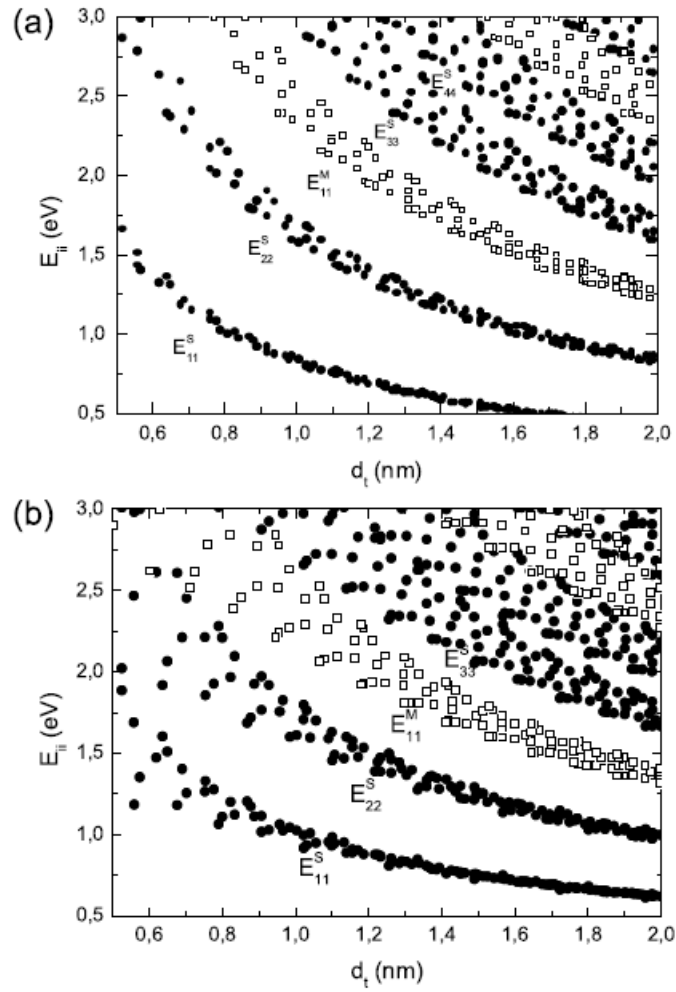


Figura 2.11: Cálculo das energias de transição óptica E_{ii} em função do diâmetro do nanotubo, para luz polarizada ao longo de seu eixo. (a) Resultado de cálculos de *tight-binding* de primeiros vizinhos, com $\gamma_0 = 2.9$ eV, $s = 0$ e $a_{C-C} = 1.42\text{\AA}$ [33], e (b) considerando correções de efeitos de curvatura [35] e muitos corpos [36]. Círculos pretos representam nanotubos semicondutores, e quadrados brancos representam nanotubos metálicos.

de Kataura calculado pelo *tight-binding* estendido, incluindo as correções de muitos corpos.

2.3 Dispersão de Fônons

Os átomos que compõem uma rede cristalina vibram naturalmente em torno de suas posições de equilíbrio no cristal. Essas vibrações são quantizadas, e seu quantum de energia é chamado de fônon. Propriedades térmicas, mecânicas e de transporte dos sólidos são fortemente afetadas pela presença de fônons no material. Assim como no caso dos elétrons, a energia dos fônons apresenta uma dependência com seu vetor de onda, e o conhecimento da relação de dispersão de fônons é fundamental no estudo das propriedades vibracionais dos sólidos cristalinos.

Existem diversos métodos utilizados no cálculo da relação de dispersão de fônons em cristais. Métodos semi-empíricos, como o método das constantes de força e o modelo *tight-binding*, necessitam do ajuste de parâmetros do modelo por resultados experimentais ou cálculos de primeiros princípios, que, por sua vez, são livres de qualquer ajuste posterior. Por fins didáticos, apresentaremos a seguir o método das constantes de força, dentro da aproximação em que o movimento dos íons pode ser separado do movimento dos elétrons (aproximação de Born-Oppenheimer). Mostraremos, então, o resultado do cálculo para o caso do grafeno, e depois, aplicando o conceito de linhas de corte e dobramento de zonas, mostraremos o resultado para os nanotubos de carbono. O método das constantes de força, no entanto, apresenta algumas limitações, não sendo capaz de explicar, por exemplo, efeitos relacionados à curvatura dos nanotubos, relevantes principalmente para aqueles de pequeno diâmetro, bem como efeitos relacionados à interação elétron-fônon, presentes no caso do grafeno e dos nanotubos de carbono metálicos. Discutiremos ambos na seqüência.

2.3.1 Método das constantes de força

O método das constantes de força consiste em resolver as equações de movimento clássicas para os íons que compõem a rede cristalina, considerando que estes estejam ligados entre si por molas elásticas, e então, usando álgebra linear simples, encontrar as frequências e amplitudes características das vibrações. Definindo como \vec{u}_{ij} o deslocamento do i -ésimo íon, na j -ésima célula unitária do cristal, de sua posição

de equilíbrio, a energia cinética do sistema é dada por

$$T = \sum_{ij} \frac{1}{2} M_i \left(\frac{d\vec{u}_{ij}}{dt} \right)^2, \quad (2.37)$$

onde M_i é a massa do i -ésimo íon.

Vamos assumir que a energia potencial possa ser descrita como uma função $V(\vec{u}_{ij})$ dos deslocamentos \vec{u}_{ij} . Considerando vibrações de pequena amplitude, podemos expandir $V(\vec{u}_{ij})$ como uma série de Taylor dos deslocamentos \vec{u}_{ij} , em torno da posição de equilíbrio dos íons no cristal:

$$V = V_0 + \sum_{ijk} u_{ij}^k \left[\frac{\partial V}{\partial u_{ij}^k} \right]_0 + \frac{1}{2} \sum_{ii',jj',kk'} u_{ij}^k \left[\frac{\partial^2 V}{\partial u_{ij}^k \partial u_{i'j'}^{k'}} \right]_0 u_{i'j'}^{k'} + \dots \quad (2.38)$$

onde $k, k' = x, y, z$ denotam as componentes cartesianas do vetor \vec{u}_{ij} . O termo constante V_0 não é importante e pode ser considerado igual a zero, e o coeficiente do termo linear nos deslocamentos também vale zero, já que estamos assumindo vibrações em torno das posições de equilíbrio dos íons no cristal. O primeiro termo não-nulo é, portanto, o termo quadrático. Na chamada aproximação harmônica, termos de ordem superior a dois na expansão (2.38) são ignorados; estes termos, no entanto, se tornam necessários para a explicação dos chamados fenômenos anarmônicos em sólidos, tais como a expansão térmica e efeitos relacionados às interações entre fônons.

Dentro da aproximação harmônica, o Hamiltoniano resultante, escrito na forma vetorial, é dado por:

$$H(\vec{u}_{ij}) = \sum_{ij} \frac{1}{2} M_i \left(\frac{d\vec{u}_{ij}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij,i'j'} \vec{u}_{ij} \cdot \Phi(ij, i'j') \cdot \vec{u}_{i'j'}, \quad (2.39)$$

onde definimos o tensor constantes de força Φ como

$$\Phi(ij, i'j')^{kk'} \equiv \left[\frac{\partial^2 V}{\partial u_{ij}^k \partial u_{i'j'}^{k'}} \right]_0. \quad (2.40)$$

O tensor $\Phi(ij, i'j')$ contém as **constantes de força** que descrevem a interação do íon denotado por ij com o íon $i'j'$. Essas constantes de força podem ser calculadas por diversos métodos teóricos [40], ou são então obtidas empiricamente através

de resultados de experimentos de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS), espalhamento inelástico de nêutrons ou de raios-X, ou ainda por medidas de espalhamento Brillouin.

Assumindo conhecidas as constantes de força, e considerando a simetria de translação de $\Phi(ij, i'j')$, os deslocamentos atômicos que diagonalizam (2.39) podem ser expressos como ondas planas que satisfazem o teorema de Bloch. Sendo \vec{R}_j o vetor da rede que especifica a posição da j -ésima célula unitária em relação a uma dada origem, o deslocamento \vec{u}_{ij} está relacionado com o deslocamento \vec{u}_{i0} do i -ésimo íon da célula unitária localizada na origem por

$$\vec{u}_{ij}(\vec{q}, \omega) = \vec{u}_{i0}(\vec{r}, t) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R}_j - \omega t)}, \quad (2.41)$$

onde \vec{q} e ω correspondem ao vetor de onda e frequência do modo normal de vibração, respectivamente. Usando as equações clássicas de Hamilton [41], obtemos uma equação para o deslocamento \vec{u}_{i0} :

$$M_i \omega^2 \vec{u}_{i0} = \sum_{i'j} \Phi(ij, i'0) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j} \vec{u}_{i'0}. \quad (2.42)$$

Definindo a matriz dinâmica $D_{ii'}(\vec{q})$, de dimensões $3n \times 3n$, onde n é o número de átomos na célula unitária do cristal, através da transformada de Fourier do tensor Φ :

$$D_{ii'}(\vec{q}) = (M_i M_{i'})^{-1/2} \sum_j \Phi(ji, 0i') e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j}, \quad (2.43)$$

a equação (2.42) pode ser reescrita como

$$\sum_{i'} [D_{ii'}(\vec{q}) - \omega^2 \delta_{ii'}] \vec{u}_{i'0} = 0. \quad (2.44)$$

As frequências de vibração ω são então obtidas resolvendo-se a equação secular

$$\det[\mathbf{D}(\vec{q}) - \omega^2 \mathbf{I}] = 0. \quad (2.45)$$

Substituindo as soluções de (2.45) em (2.44), encontramos as amplitudes de vibração \vec{u}_{i0} . Vemos, portanto, que as frequências e os modos normais de vibração correspondem aos autovalores e autovetores da matriz dinâmica $\mathbf{D}(\vec{q})$, respectivamente. O diagrama de dispersão de fônons é então obtido resolvendo a equação (2.45) para diversos valores de \vec{q} da primeira zona de Brillouin do sólido, assim como é feito para o caso da dispersão de elétrons.

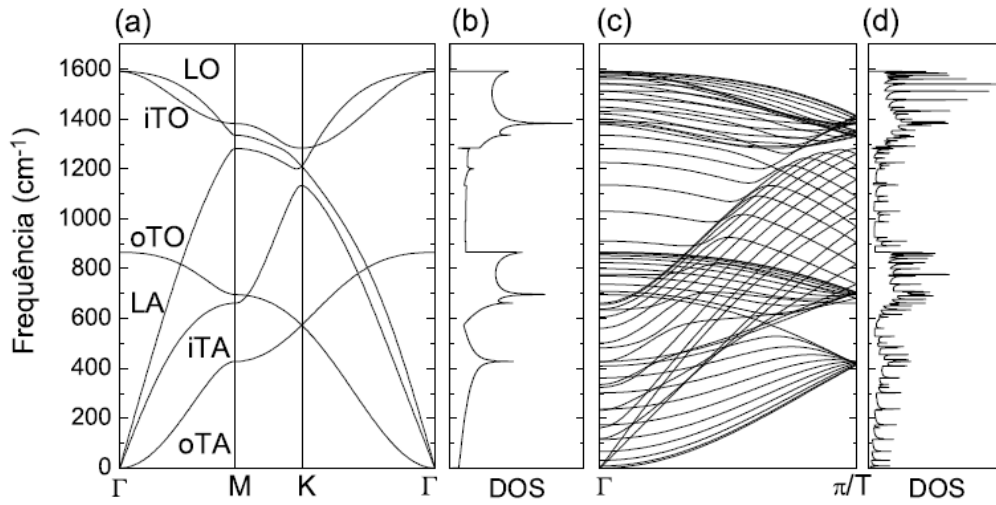


Figura 2.12: (a) Dispersão de fônons para o grafeno, obtida usando as constantes de força de [42]. Os ramos de fônons correspondem à vibrações longitudinais acústicas (LA) e ópticas (LO), e vibrações transversais no plano (iTA e iTO) e fora do plano (oTA e oTO) de grafeno. (b) Densidade de estados correspondentes à dispersão mostrada em (a). (c) Dispersão de fônons para o nanotubo (10, 10), com 66 ramos distintos, obtida pelo processo de dobramento de zonas a partir da dispersão em (a). (d) Densidade de estados correspondentes para o nanotubo (10, 10).

Grafeno

No caso do grafeno, que possui dois átomos de carbono por célula unitária, e cada átomo por sua vez possui três graus de liberdade, a matriz dinâmica tem dimensão 6, e resolver a equação (2.44) equivale à resolver um sistema de 6 equações. O diagrama de dispersão de fônons apresenta, portanto, seis ramos distintos. Três desses ramos correspondem à modos acústicos, cuja frequência é zero no ponto Γ ($q = 0$), sendo que dois deles correspondem à vibrações no plano de grafeno (LA e iTA), enquanto o outro corresponde a vibrações fora do plano (oTA). Os outros três ramos correspondem a modos ópticos, dois deles descrevendo vibrações no plano (LO e iTO), e o outro, vibrações fora do plano (oTO). Jishi *et al* [43] fizeram o cálculo da dispersão de fônons para o grafeno, considerando interações até os quatro primeiros vizinhos. As constantes de força são obtidas empiricamente, através de resultados de experimentos de espalhamento inelástico de raios-X [42]. O diagrama

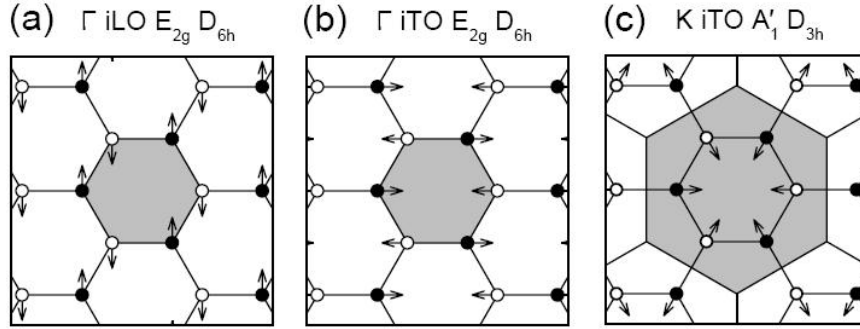


Figura 2.13: Autovetores correspondentes aos ramos (a) iLO e (b) iTTO no ponto Γ e (c) iTTO no ponto \mathbf{K} do grafeno [44]. As simetrias de cada fônon, assim como o grupo de ponto à que o autovetor corresponde, também estão indicadas na figura.

de dispersão de fônons obtido está mostrado na Figura 2.12(a), e os autovetores correspondentes aos fônons nos pontos Γ e \mathbf{K} estão mostrados na Figura 2.13.

Nanotubos de Carbono

Para obtermos a relação de dispersão de fônons para os nanotubos de carbono, podemos aplicar as linhas de corte ao longo da direção \vec{K}_1 da primeira zona de Brillouin unidimensional do nanotubo à dispersão de fônons do grafeno, assim como foi feito no caso da dispersão eletrônica. Esse procedimento é chamado de *Phonon Zone-Folding (PZF)*, e a relação de dispersão de fônons para os nanotubos é dada por [13]:

$$\omega_{nanotubo}^{m\mu}(q) = \omega_{grafeno}^m \left(q \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1 \right), \quad (2.46)$$

onde $\omega_{grafeno}^m$ denota a relação de dispersão de fônons para o grafeno, $m = 1, 2, \dots, 6$ indica o ramo do fônon do grafeno correspondente, $\mu = 0, \dots, N - 1$ enumera as linhas de corte, e q é o vetor de onda unidimensional do fônon ($-\pi/T < q \leq \pi/T$).

As relações de dispersão de fônons são únicas para cada nanotubo (n, m) , já que tanto a direção quanto o módulo do vetor de onda na direção \vec{K}_1 dependem dos índices (n, m) . Como há $2N$ átomos de carbono na célula unitária de um nanotubo, sua dispersão de fônons apresenta $6N$ ramos distintos. A Figura 2.12(c) mostra o diagrama de dispersão de fônons para o nanotubo (10,10), cuja célula unitária

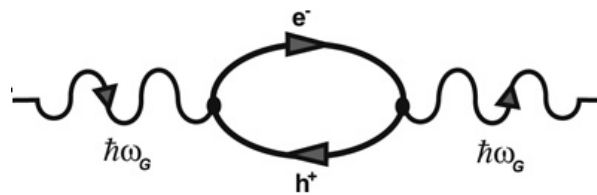


Figura 2.14: Processo de renormalização da energia do fônon devido à sua interação com os elétrons.

possui 40 átomos de carbono, e portanto, 120 graus de liberdade. Muitos desses ramos são degenerados ao longo das linhas de alta simetria da primeira zona de Brillouin, e portanto podemos observar um número menor de ramos que o previsto. A densidade de estados de fônons correspondente está mostrada na Figura 2.12(d), onde podemos observar novamente a presença das singularidades de van Hove.

O método de dobramento de zonas, contudo, não leva a um resultado correto quando aplicado a alguns fônons dos nanotubos, especialmente aqueles de baixa frequência. Por exemplo, o ramo acústico que no grafeno está relacionado à vibrações fora do plano e cuja frequência é zero em $q = 0$, no nanotubo corresponde à vibrações dos átomos de carbono na direção radial do tubo, cuja frequência é diferente de zero no ponto Γ e inversamente proporcional ao seu diâmetro. Esse modo é chamado de modo de respiração radial, ou RBM (*Radial Breathing Mode*), e é muito utilizado na caracterização de amostras de nanotubos de carbono por espectroscopia Raman (ver Capítulo 4). Além disso, os modos no plano e fora do plano se tornam acoplados nos nanotubos, devido à sua curvatura. Nesses casos, o cálculo explícito do tensor de constantes de força e a resolução das equações de movimento se fazem necessários para a correta descrição da dispersão desses fônons nos nanotubos de carbono [13].

2.3.2 Renormalização da energia dos fônons devido à interação elétron-fônon

Como dito anteriormente, as interações em sistemas de muitos corpos podem levar à uma renormalização das propriedades das partículas do sistema. De fato, a forte interação entre elétrons e fônons no grafeno e em nanotubos de carbono causa uma renormalização da energia dos fônons nestes sistemas, assim como uma mudança no

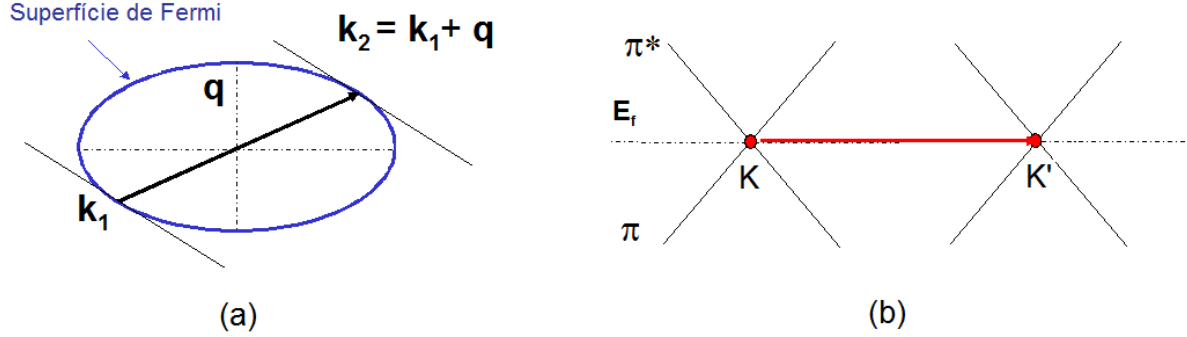


Figura 2.15: (a) As anomalias de Kohn ocorrem para fônons com vetor de onda \mathbf{q} que conectam dois pontos da superfície de Fermi do metal. (b) No grafeno, a superfície de Fermi se resume aos seis pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' de sua primeira zona de Brillouin. Portanto, a anomalia de Kohn está prevista para ocorrer no caso de fônons com vetor de onda $\mathbf{q} = 0$ e $\mathbf{q} = \mathbf{K}$.

tempo de vida destes¹⁰. Estes efeitos podem ser diretamente observados no espectro Raman destes materiais, como será discutido no Capítulo 4. A seguir, iremos discutir a origem física destes efeitos, bem como apresentar os resultados teóricos obtidos na literatura para o caso do grafeno e dos nanotubos de carbono.

O processo de renormalização da energia dos fônons pode ser entendido pelo diagrama mostrado na Figura 2.14. Um elétron, que inicialmente se encontra em um estado na banda de valência, é excitado para a banda de condução após a absorção de um fônon do material, sendo criado, assim, um par elétron-buraco. O elétron então se recombina com o buraco, emitindo um fônon. Esse processo leva à uma renormalização da energia do fônon, que pode ser calculada usando teoria de perturbação de segunda ordem [46]. Assim, a energia renormalizada do fônon, $\hbar\omega^{(r)}$, é dada por¹¹

$$\begin{aligned} \hbar\omega^{(r)} &= \hbar\omega^{(0)} + \hbar\omega^{(2)} \\ &= \hbar\omega^{(0)} + \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \frac{|\langle \vec{k}' | H_{e-ph} | \vec{k} \rangle|^2}{E(\vec{k}) - E(\vec{k}') - \hbar\omega^{(0)}} n(\vec{k}) [1 - n(\vec{k}')], \end{aligned} \quad (2.47)$$

¹⁰As interações elétron-elétron também podem modificar a energia dos fônons no caso do grafeno, como mostrado em [45].

¹¹A correção em primeira ordem se anula.

onde $E(\vec{k})$ é a energia do estado eletrônico descrito pelo vetor de onda \vec{k} , $n(\vec{k})$ é o número de ocupação desse estado (analogamente para $E(\vec{k}')$ e $n(\vec{k}')$), e $\hbar\omega^{(0)}$ é a energia do fônon desconsiderando a interação com os elétrons. A soma se dá sobre todos os estados eletrônicos descritos por \vec{k} , \vec{k}' . Além disso, pela conservação do momento no processo, temos que

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}, \quad (2.48)$$

onde \vec{q} é o vetor de onda do fônon.

Além da renormalização da energia dos fônons, o processo ilustrado na Figura 2.14 também leva à uma mudança no tempo de vida destes. O tempo de vida de um fônon é inversamente proporcional à largura de linha de um pico Raman originado deste fônon. Introduzindo um termo imaginário do tipo $i\Gamma$ no denominador de (2.47), a largura de linha, desconsiderando contribuições originadas da interação entre os fônons, será proporcional à parte imaginária de (2.47).

Anomalias de Kohn

Em sistemas metálicos, as interações eletrostáticas entre os íons, que determinam as frequências das vibrações atômicas, são parcialmente blindadas pelos elétrons de condução presentes no material. Em particular, para vibrações cujo vetor de onda conecta dois pontos na superfície de Fermi do metal (Figura 2.15 (a)), essa blindagem varia muito rapidamente no espaço real, resultando em uma renormalização bastante acentuada da energia dos fônons no espaço recíproco, como previsto teoricamente por Walter Kohn em 1959 [47]. Neste trabalho, Kohn mostrou que a susceptibilidade elétrica $\chi_0(q)$, que descreve a resposta dos elétrons à uma variação espacial (porém estática) da densidade de cargas positivas, apresenta uma singularidade em sua derivada em relação ao vetor de onda \vec{q} das vibrações de um gás de elétrons tridimensional embebido em um background uniforme de cargas positivas¹². Kohn propôs que essa singularidade poderia ser diretamente observada na

¹²O modelo utilizado por Kohn é o chamado modelo geléia (do inglês *jellium*), muito parecido com o modelo de pudim de passas de Thompson para átomos. Apesar de, neste modelo, as interações elétron-elétron não serem levadas em consideração, o próprio Kohn comenta sobre o efeito destas nas tais singularidades na susceptibilidade. Tratando-as como uma perturbação, é possível mostrar que apenas a magnitude dessas singularidades é afetada, mas não sua natureza, natureza esta ditada basicamente pela forma da superfície de Fermi do metal.

dispersão de fônons do material, como a forma de um “kink” ($\partial\omega_q/\partial q \rightarrow \infty$) na dispersão do ramo correspondente ao fônon que satisfizesse a condição acima (no caso de uma superfície de Fermi esférica, $q = 2k_F$). À essas singularidades, dá-se o nome de anomalias de Kohn¹³. De fato, em 1961, as anomalias de Kohn foram observadas experimentalmente pela primeira vez na dispersão de fônons de um cristal de chumbo [48], onde o acoplamento elétron-fônon é bastante forte¹⁴. Alguns anos depois, Brockhouse *et al.* [49] conseguiram mapear toda a superfície de Fermi do chumbo através de medidas de espalhamento inelástico de nêutrons, obtendo uma boa concordância com resultados de experimentos baseados no efeito de Haas-van Alphen.

O tipo de singularidade depende fortemente da dimensionalidade do sistema, como pode ser visto na Figura 2.16. Em particular, em sistemas unidimensionais, essa singularidade dá origem à uma instabilidade estrutural, chamada de instabilidade de Peierls [50]. A distorção da rede cristalina correspondente ao fônon que satisfaz a condição ilustrada na Figura 2.15 (a) faz com que um gap de energia seja aberto na dispersão eletrônica na borda da zona de Brillouin, de modo que a energia ganha pelo sistema com essa abertura compensa a energia elástica correspondente à distorção da rede. Deste modo, o parâmetro de rede, que determina a periodicidade do sistema, muda, ocorrendo, assim, uma transição de fase estrutural.

Grafeno

No grafeno, a superfície de Fermi é constituída pelo conjunto de pontos \mathbf{K} e \mathbf{K}' de sua primeira zona de Brillouin (Figura 2.15 (b)). Deste modo, as anomalias de Kohn seriam observadas, a princípio, para fônons de vetores de onda $q = 0$ e $q = \mathbf{K}$. De fato, em 2004, Piscanec *et al.* [51] mostraram, através de cálculos da dispersão de fônons no grafeno pela Teoria do Funcional da Densidade dentro da aproximação adiabática¹⁵, a presença das anomalias de Kohn na dispersão dos ramos de fônons

¹³As anomalias de Kohn podem ser obtidas diretamente a partir da equação (2.47), substituindo a energia do sistema eletrônico por aquela correspondente à um sistema de elétrons livres [46].

¹⁴A observação ou não das anomalias de Kohn na relação de dispersão de fônons de um metal depende da magnitude do acoplamento elétron-fônon no material.

¹⁵O cálculo da dispersão de fônons pela Teoria do Funcional da Densidade é feito considerando os deslocamentos atômicos associados aos modos de vibração como perturbações na energia do sistema eletrônico [52]. Apesar de essas perturbações serem, em sua natureza, dinâmicas, a frequência dos fônons geralmente é desprezada no cálculo da matriz dinâmica, o que consiste em tratar o

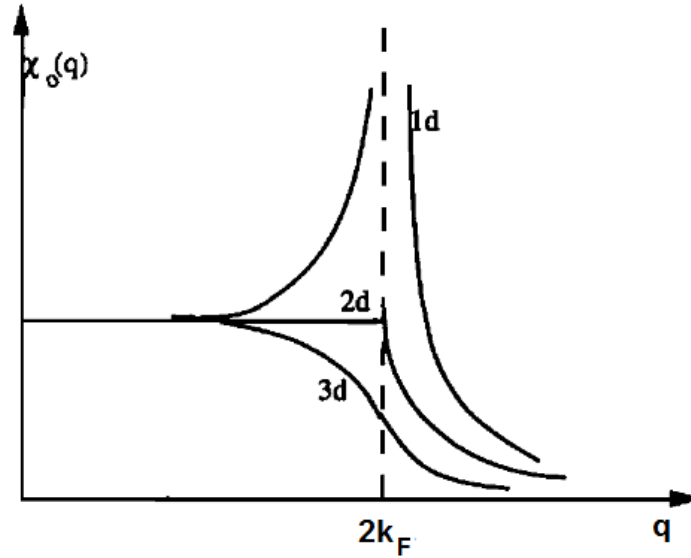


Figura 2.16: Dependência da singularidade na susceptibilidade elétrica estática $\chi_0(q)$ de um gás de Fermi em $q = 2k_F$ com a dimensão d do sistema. Destaque para o caso unidimensional, onde ocorre uma divergência logarítmica na susceptibilidade, que leva à ocorrência da chamada instabilidade de Peierls [15].

LO no ponto Γ e TO no ponto \mathbf{K} do grafeno. O resultado está mostrado na Figura 2.17. Além disso, foi mostrado também que o elemento de matriz de acoplamento elétron-fônon no grafeno é diretamente proporcional à inclinação do ramo aonde ocorre a singularidade.

Em 2007, Lazzeri *et al.* [53], também usando a DFT, mostraram que a renormalização da energia do fônon LO no ponto Γ do grafeno seria fortemente dependente da energia de Fermi do sistema, o que foi confirmado experimentalmente logo em seguida por trabalhos de espectroscopia Raman com tensão de porta aplicada ao grafeno¹⁶ [11, 54]. No entanto, para explicar corretamente os resultados experimentais, era necessário levar em consideração a dependência temporal das vibrações atômicas no material, de modo que a aproximação adiabática seria violada nestes

problema dentro da aproximação adiabática. No entanto, para uma correta explicação de resultados experimentais de espectroscopia Raman com tensão de porta aplicada ao grafeno, e também aos nanotubos de carbono metálicos, é fundamental levar-se em consideração a natureza dinâmica das vibrações atômicas no cálculo da relação de dispersão de fônons destas matérias (veja adiante).

¹⁶A aplicação de uma tensão de porta no material permite variar a concentração de elétrons neste, que está diretamente relacionada à energia de Fermi do material.

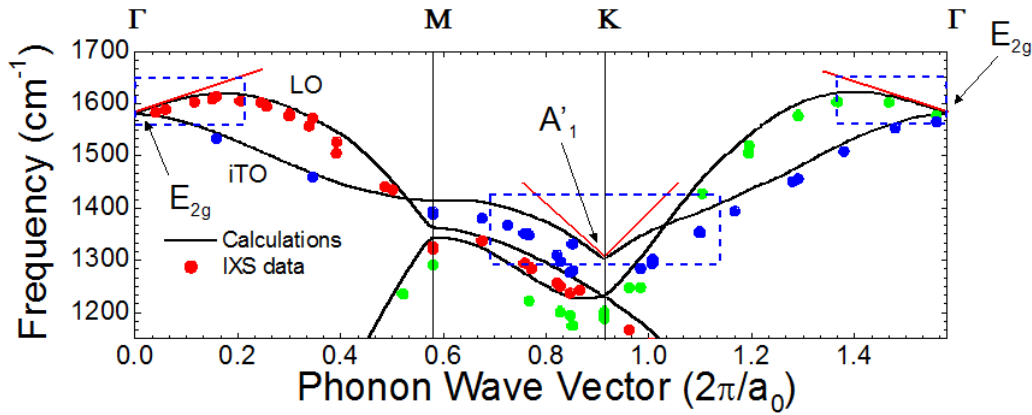


Figura 2.17: Dispersão de fônons do grafeno, calculada pela Teoria do Funcional da Densidade, considerando os fônons como perturbações estáticas. Em destaque, os ramos de fônons E_{2g} em Γ , e A'_1 em \mathbf{K} , onde ocorrem as chamadas anomalias de Kohn. Os pontos representam medidas de espalhamento inelástico de raios-X [51].

sistemas. Assim, a singularidade na frequência dos fônons só é, então, observada para energias de Fermi iguais à metade da energia do fônon em questão¹⁷, como mostrado na Figura 2.18, onde também está mostrada a dependência da largura de linha do pico. Esta última pode ser entendida observando os diagramas da Figura 2.19. Quando a energia de Fermi, medida a partir do ponto de Dirac, for maior que a metade da energia do fônon, devido ao princípio da exclusão de Pauli, a criação do par elétron-buraco não será mais possível, e, portanto, o tempo de vida do fônon (inversamente proporcional à largura de linha) no sistema aumenta consideravelmente. Trabalhos teóricos concomitantes de outros grupos [55, 56, 57], baseados no cálculo da auto-energia dos fônons devido à interação com os elétrons, confirmaram estes resultados.

Nanotubos de Carbono

Em seu trabalho de 2004, Piscanec *et al.* previram que, devido à sua reduzida dimensionalidade, as anomalias de Kohn seriam ainda mais pronunciadas no caso de nanotubos de carbono metálicos, sendo essas previsões confirmadas em 2007 por cálculos dos mesmos autores [58]. Nestes sistemas, a natureza dinâmica dos fônons

¹⁷Embora previstas teoricamente, a observação experimental dessas singularidades depende fortemente da temperatura e da desordem no material [55].

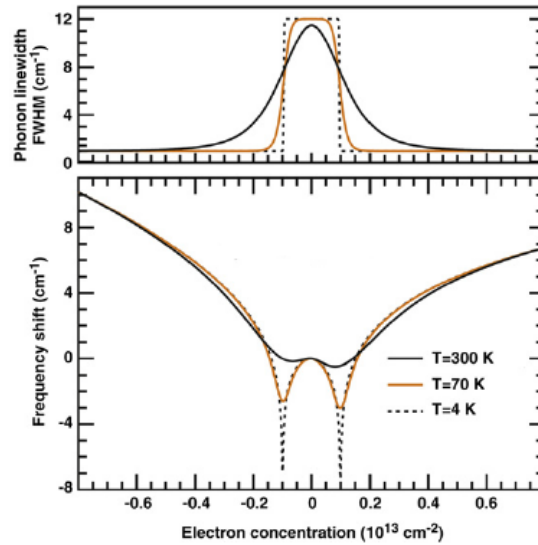


Figura 2.18: Dependência da largura de linha e da frequência da banda G do grafeno com a concentração de elétrons (proporcional à energia de Fermi), para diferentes valores de temperatura [53].

deve ser levada em consideração no cálculo de sua relação de dispersão, mesmo à energia de Fermi nula. Estas considerações são fundamentais para a correta identificação dos ramos de fônons correspondentes à banda G de nanotubos metálicos, como será discutido no Capítulo 4. Além disso, a dependência da renormalização da energia dos fônons com a energia de Fermi também foi prevista e confirmada experimentalmente, para os ramos de fônons correspondentes ao modo de respiração radial [59] e à banda G [12, 60, 61, 62] de nanotubos de carbono metálicos isolados.

Apesar de as anomalias de Kohn não estarem presentes na dispersão de fônons de nanotubos de carbono semicondutores, o processo de renormalização da energia dos fônons também poderia, a princípio, ocorrer nestes sistemas. No entanto, a correção na energia dos fônons só é apreciável no caso em que o gap do nanotubo seja menor, ou da ordem da, energia do fônon em questão¹⁸ [60].

¹⁸A energia máxima de fônons no espectro Raman de primeira ordem de nanoestruturas de carbono é da ordem de 200 meV.

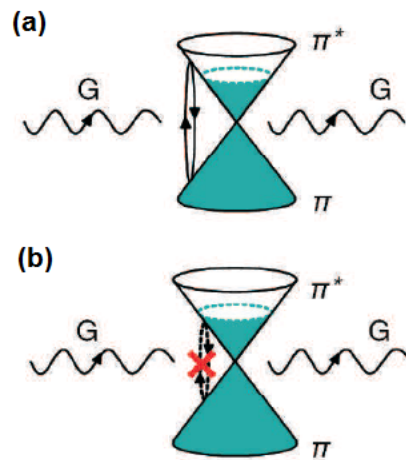


Figura 2.19: (a) Renormalização da energia do fônon da banda G pela criação do par elétron-buraco. (b) Se a energia de Fermi (medida a partir do ponto de Dirac) é maior que a metade da energia do fônon, a criação do par elétron-buraco não é possível, devido ao princípio de exclusão de Pauli.

2.4 Teoria de Grupos

Um dos conceitos mais importantes e bonitos em Física é o conceito de simetria. Frequentemente, considerações de simetria levam à leis de conservação de alguma grandeza física, como, por exemplo, a conservação de momento linear devido à simetria de translação no espaço, ou a conservação da energia devido à simetria de translação no tempo¹⁹. A Teoria de Grupos aplicada à matéria condensada é uma importante ferramenta matemática que faz uso de argumentos de simetria para estudar diversas propriedades de sistemas físicos de interesse, como, por exemplo, o estudo de propriedades eletrônicas e vibracionais de moléculas e sólidos [63]. Esta seção é dedicada à uma breve exposição de como a teoria de grupos pode ser aplicada ao caso de nanotubos de carbono, a fim de se determinar quais de seus modos vibracionais são ativos em espectroscopia Raman.

A característica básica de um sólido cristalino é a presença da simetria de translação do cristal, o que torna conveniente uma descrição de suas propriedades em

¹⁹Em Mecânica Quântica, as grandezas físicas conservadas estão relacionadas aos bons números quânticos do problema em questão.

termos de relações de dispersão (energia em função de vetores de onda) no chamado espaço recíproco²⁰. A aplicação da teoria de grupos nesses sólidos se caracteriza basicamente em encontrar o grupo de simetria dos vetores de onda na primeira zona de Brillouin, e as respectivas tabelas de caracteres. O vetor de onda \vec{k} introduz uma modulação nas funções de base usadas na expansão dos autoestados $\psi_k(\vec{r})$ do Hamiltoniano que descreve o sólido, e essa modulação abaixa a simetria de ponto do cristal (a simetria da célula unitária). Em $\vec{k} = 0$, essa modulação não está presente, e o grupo do vetor de onda é simórfico ao grupo de ponto do cristal. Muitas das propriedades físicas dos sólidos cristalinos dependem do comportamento das relações de dispersão nessa região (próxima ao ponto Γ), como é o caso do espalhamento Raman de primeira ordem. Para aplicarmos a teoria de grupos no estudo dos modos vibracionais dos nanotubos, o primeiro passo é, portanto, determinar a simetria de sua célula unitária, ou equivalentemente, determinar a quais grupos de ponto os nanotubos pertencem.²¹

Do ponto de vista de simetria, os nanotubos são divididos em duas classes: os nanotubos quirais e os aquirais, sendo que o último grupo contém mais operações de simetria do que o primeiro. As operações de simetria de um nanotubo quiral (n, m) consistem de translações $\{E|\tau\}$, eixos parafusos $\{C_\pi|\tau\}$ e rotações $\{C_2|0\}$ de um ângulo de π em torno de um eixo perpendicular ao nanotubo. O grupo do vetor de onda em $k = 0$ é isomórfico ao grupo de ponto D_N , onde N é o número de hexágonos na célula unitária do nanotubo. Já as operações de simetria dos nanotubos aquirais, *armchair* (n, n) ou *zigzag* $(n, 0)$, são as mesmas que para um nanotubo quiral, acrescidas de um centro de inversão, reflexões em um plano horizontal e planos verticais, além de reflexões seguidas de translações (os chamados espelhos de deslizamento). O grupo do vetor de onda no ponto Γ é isomórfico ao grupo de ponto D_{2nh} , onde $2n = N$. Algumas dessas operações estão mostradas na Figura 2.20 para um nanotubo quiral $(4,2)$ (a), e aquiral $(3,3)$, (b) e (c).

As representações irredutíveis dos modos vibracionais Γ^{vib} são encontradas

²⁰As componentes do vetor de onda \vec{k} nada mais são do que bons números quânticos associados à simetria de translação do cristal.

²¹Uma outra abordagem usada no estudo de propriedades de materiais onde a periodicidade translacional relevante se dá em apenas uma direção é feita utilizando o conceito de grupos de linha. Aplicações ao caso de nanotubos de carbono estão feitas nas referências [64, 65].

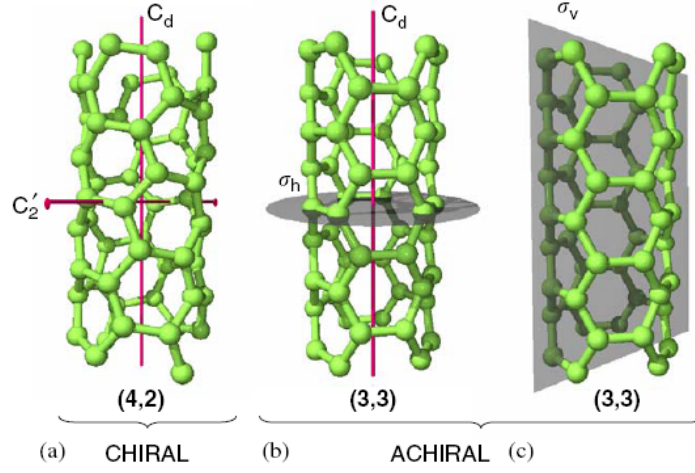


Figura 2.20: Algumas operações de simetria de (a) um nanotubo (4,2) quiral, e (b) e (c) de um nanotubo (3,3) aquiral [65].

através do produto direto [63]

$$\Gamma^{vib} = \Gamma_{eq} \otimes \Gamma_{vetor}, \quad (2.49)$$

onde Γ_{eq} contém as representações irredutíveis da chamada transformação de equivalência, e Γ_{vetor} é dado pelas representações das componentes x , y e z de um vetor. Esta última é diretamente encontrada nas tabelas de caracteres dos grupos de ponto, enquanto Γ_{eq} é encontrado através dos caracteres da transformação de equivalência, dados pelo número de átomos da célula unitária que permanece invariante após uma determinada operação de simetria do grupo ser efetuada.

Desta forma, encontramos Γ^{vib} para os três tipos de nanotubos de carbono [66]. Para nanotubos *zigzag*,

$$\begin{aligned} \Gamma_{zig}^{vib} &= 2A_{1g} + A_{1u} + A_{2g} + 2A_{2u} + B_{1g} + 2B_{1u} + 2B_{2g} + B_{2u} + \\ &+ \sum_{j=1}^{n-1} (3E_{jg} + 3E_{ju}). \end{aligned} \quad (2.50)$$

Já para nanotubos *armchair*,

$$\begin{aligned} \Gamma_{arm}^{vib} &= 2A_{1g} + 2A_{2g} + A_{1u} + 2A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + \\ &+ 2E_{1g} + 4E_{2g} + 2E_{3g} + 4E_{4g} + \dots + (3 + (-1)^{n-1})E_{(n-1)g} + 4E_{1u} + \\ &+ 2E_{2u} + 4E_{3u} + 2E_{4u} + \dots + (3 - (-1)^{n-1})E_{(n-1)u}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Finalmente, para os nanotubos quirais, cujo grupo de ponto é D_N , os modos vibracionais são

$$\Gamma_N^{vib} = 3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + \sum_{j=1}^{N/2-1} 6E_j. \quad (2.52)$$

Como o tensor Raman²² é um tensor de segunda ordem, os modos vibracionais ativos em Raman são aqueles que pertencem às representações irredutíveis que se transformam como funções de base quadráticas, ou combinação destas ($x^2 + y^2$, z^2 , $x^2 - y^2$, xy , yz ou zx). No caso dos nanotubos de carbono, os modos que satisfazem esse critério são os modos A , E_1 e E_2 (A_{1g} , E_{1g} e E_{2g} para os grupos simórficos):

$$\Gamma_{Raman}^{zig} = 2A_{1g} + 3E_{1g} + 3E_{2g} \quad (2.53)$$

$$\Gamma_{Raman}^{arm} = 2A_{1g} + 2E_{1g} + 4E_{2g} \quad (2.54)$$

$$\Gamma_{Raman}^{quiral} = 3A_1 + 5E_1 + 6E_2. \quad (2.55)$$

²²Cujas componentes serão definidas na Seção 3.2.2.

Capítulo 3

Espalhamento Raman

O espalhamento inelástico de luz por excitações elementares em um meio material é chamado de espalhamento Raman¹, e é uma importante técnica experimental utilizada no estudo de propriedades estruturais, eletrônicas, vibracionais e magnéticas de moléculas e sólidos cristalinos. Neste capítulo, faremos uma descrição dos aspectos teóricos relacionados ao espalhamento Raman por modos vibracionais em cristais. Abordaremos o problema sob a óptica das teorias macro e microscópicas para o espalhamento. Mostraremos como alguns conceitos importantes, como a seção de choque de espalhamento e as regras de seleção, são obtidos dentro de cada uma das abordagens.

3.1 Introdução

Ao incidir sobre um meio material, uma radiação eletromagnética irá interagir com o mesmo, podendo ser refletida, transmitida, absorvida, reemitida e/ou espalhada². O espalhamento de ondas eletromagnéticas por um material é causado basicamente por flutuações no interior do meio, que podem ser estáticas, como defeitos na estrutura cristalina de cristais, ou dinâmicas, como variações na densidade do meio. A radiação espalhada por flutuações estáticas possui a mesma energia que a radiação incidente (espalhamento elástico), enquanto a radiação espalhada por flutuações

¹Ao espalhamento inelástico de luz por fônons acústicos em cristais é dado o nome especial de espalhamento Brillouin.

²Os processos de reflexão e transmissão correspondem à processos de espalhamento elástico da luz, onde há interferência construtiva em apenas uma certa direção do espaço.

dinâmicas pode ter energia maior ou menor que a radiação incidente (espalhamento inelástico). O primeiro tipo de espalhamento é chamado de espalhamento Rayleigh; o espalhamento inelástico de luz por ondas acústicas é denominado espalhamento Brillouin, enquanto o espalhamento inelástico por outras excitações elementares do meio é chamado de espalhamento Raman.

Observado experimentalmente pela primeira vez na década de 1920 [67], no estudo do espalhamento da luz do sol por vibrações moleculares em líquidos³, o espalhamento Raman se estabeleceu como uma poderosa técnica experimental empregada no estudo de propriedades de excitações elementares em sólidos, como fônons, plásmons, mágnons, etc. Além disso, através do chamado efeito Raman ressonante, é possível também obter informações sobre a estrutura eletrônica dos materiais. O espectro Raman de um material é geralmente um gráfico da intensidade da luz espalhada pela amostra em função da diferença entre as frequências da radiação incidente e da radiação espalhada. Essa diferença é chamada de frequência (ou deslocamento) Raman, e seu valor é geralmente dado em unidades de número de onda (cm^{-1}). A frequência Raman pode então ser relacionada diretamente às frequências das excitações elementares no material que deram origem ao espalhamento. As componentes da luz espalhada devido à criação dessas excitações são chamadas de componentes Stokes, enquanto aquelas relacionadas à destruição das excitações são denominadas componentes anti-Stokes do espalhamento. Uma ilustração de um espectro Raman típico está mostrado na Figura 3.1. A relação entre as intensidades das componentes Stokes e anti-Stokes depende da temperatura T em que o material se encontra, sendo, geralmente, a última menor que a primeira, sobretudo em baixas temperaturas.

Os aspectos teóricos do espalhamento Raman podem ser abordados a partir de duas teorias principais. A primeira, chamada de teoria macroscópica, é apropriada para tratar o espalhamento de luz por meios contínuos, onde, ao incidir no material, a radiação eletromagnética induz uma combinação dos momentos de dipolo atômicos microscópicos, resultando em uma polarização macroscópica \vec{P} . As excitações elementares do meio podem induzir a oscilação do vetor \vec{P} em uma frequência diferente da frequência da luz incidente, dando origem então ao espalhamento inelástico da luz. A seção de choque de espalhamento, neste caso, é dada em função de parâmetros

³Trabalho que concedeu o Prêmio Nobel de Física do ano de 1930 à C. V. Raman.

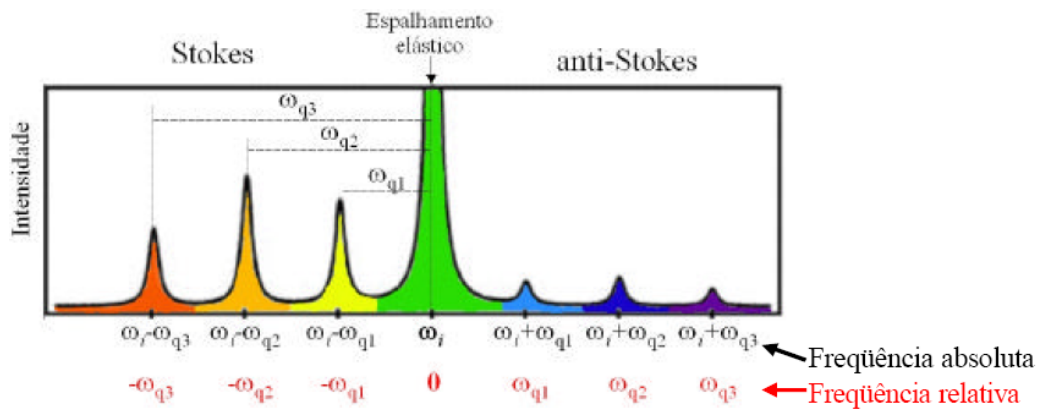


Figura 3.1: Ilustração mostrando um espectro Raman típico de um material. As componentes Stokes correspondem ao espalhamento relacionado à criação de excitações elementares no material, e portanto têm energia menor que a radiação incidente. Já as componentes anti-Stokes correspondem à destruição de excitações, e sua energia é maior que a energia da radiação incidente. As diferenças entre as frequências da radiação incidente e espalhada correspondem às frequências (energias) das excitações elementares do meio. O pico mais intenso corresponde ao espalhamento elástico (Rayleigh).

macroscópicos do material, como constantes foto-elásticas, índices de refração, etc. Já na abordagem microscópica, o meio espalhador é considerado como composto por átomos ou moléculas, sendo tratado dentro do contexto da Mecânica Quântica. A interação entre a radiação e a matéria é descrita por Hamiltonianos específicos, e a seção de choque é dada em termos de probabilidades de transição entre estados do sistema, calculadas usando teoria de perturbação dependente do tempo. Ambas as abordagens podem ser usadas para estudar o espalhamento causado por qualquer tipo de excitação elementar do material, sendo complementares uma à outra na análise de conceitos como seções de choque de espalhamento e regras de seleção. Nas próximas seções, trataremos do caso específico do espalhamento de radiação em cristais devido à vibrações da rede cristalina (fônons). Uma generalização para outros tipos de excitações está feita em [68].

3.2 Teoria Macroscópica do Espalhamento Raman

Ao incidir em um meio material, uma radiação eletromagnética irá induzir uma polarização elétrica macroscópica \vec{P} no mesmo. Em primeira ordem, essa polarização será diretamente proporcional ao campo elétrico da radiação incidente:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \chi \vec{E}(\vec{r}, t), \quad (3.1)$$

onde χ é a susceptibilidade elétrica do material, um tensor de segunda ordem que descreve a resposta do material ao campo elétrico aplicado, e ε_0 é a permissividade (ou constante dielétrica) do vácuo⁴.

Como vimos no Capítulo 2, os átomos que compõem uma rede cristalina vibram em torno de suas posições de equilíbrio no cristal. Essas vibrações, quantizadas em fônons, podem induzir à flutuações na susceptibilidade do material, flutuações essas que agem como uma modulação da susceptibilidade, dando origem ao espalhamento inelástico da luz. Dentro da aproximação adiabática⁵, a susceptibilidade χ pode ser considerada como independente das coordenadas eletrônicas, sendo uma função apenas das coordenadas generalizadas Q_k correspondentes à um determinado modo de vibração k . Considerando que a amplitude das vibrações atômicas seja pequena em comparação com o parâmetro de rede do material⁶, podemos expandir χ em uma série de Taylor dessas coordenadas generalizadas. Assim, a componente ij do tensor susceptibilidade elétrica é dada por:

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}^0 + \sum_k \chi_{ij}^k Q_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \chi_{ij}^{kk'} Q_k Q_{k'} + \dots, \quad (3.2)$$

onde

$$\chi_{ij}^k = \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad \text{e} \quad \chi_{ij}^{kk'} = \left(\frac{\partial^2 \chi_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_{k'}} \right)_0 \quad (3.3)$$

correspondem às derivadas primeira e segunda das componentes da susceptibilidade em relação às coordenadas generalizadas, avaliadas nas posições atômicas de equilíbrio.

⁴Microscopicamente, podemos entender o surgimento dessa polarização como sendo devido à resposta dos elétrons ligados do meio à força elétrica causada pelo campo elétrico da radiação incidente.

⁵Ou seja, considerando que a frequência característica dos elétrons seja muito maior que a frequência das vibrações atômicas.

⁶A amplitude das vibrações atômicas depende da temperatura em que se encontra o material. Ao serem quantizadas, essas amplitudes estão relacionadas ao número de fônons presentes no material, à uma determinada temperatura T . Quanto maior T , maior o número de fônons.

A coordenada generalizada $Q_k(\vec{r}, t)$ e o campo elétrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$ da radiação incidente podem ser descritos como ondas planas do tipo:

$$Q_k(\vec{r}, t) = Q_{0k} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t) \quad (3.4)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t), \quad (3.5)$$

onde \vec{q} e \vec{k} correspondem aos vetores de onda do modo de vibração e da radiação incidente, respectivamente, ω_q e ω às respectivas frequências, e Q_{0k} e \vec{E}_0 às respectivas amplitudes. Considerando a expansão (3.2) até o segundo termo, a i -ésima componente do vetor polarização, $P_i = \chi_{ij} E_j$, será então dada por

$$\begin{aligned} P_i &= \varepsilon_0 \chi_{ij}^0 E_j \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \\ &+ \varepsilon_0 \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_j \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) Q_{0k} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Utilizando a relação trigonométrica $2 \cos(a)\cos(b) = \cos(a+b) + \cos(a-b)$, o segundo termo da equação acima pode ser reescrito como

$$\frac{1}{2} \varepsilon_0 \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_j Q_{0k} \{ \cos[(\vec{k} + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega + \omega_q)t] + \cos[(\vec{k} - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega - \omega_q)t] \}. \quad (3.7)$$

A oscilação temporal do vetor polarização $\vec{P}(\vec{r}, t, Q_k)$ irá causar a reemissão de luz pelo material, dando origem à radiação espalhada. Essa radiação apresenta três componentes distintas: uma que possui a mesma frequência que a radiação incidente, correspondente ao espalhamento Rayleigh, e duas componentes cujas frequências diferem da frequência da radiação incidente pela frequência de oscilação do modo de vibração responsável pelo espalhamento inelástico, ou seja, a frequência dos fônons. A onda de frequência $\omega_S = \omega - \omega_q$ e vetor de onda $\vec{k}_S = \vec{k} - \vec{q}$ corresponde à componente Stokes do espalhamento, e a onda de frequência $\omega_{AS} = \omega + \omega_q$ e vetor de onda $\vec{k}_{AS} = \vec{k} + \vec{q}$ corresponde à componente anti-Stokes.

A expansão (3.2) pode ser continuada de modo a incluir termos de ordem mais alta nas coordenadas Q_k . O termo de segunda ordem dá origem à uma polarização induzida cuja frequência e vetor de onda diferem dos da luz incidente por $\pm\omega_a \pm \omega_b$ e $\pm\vec{q}_a \pm \vec{q}_b$. Essa polarização dá origem ao chamado espalhamento Raman de segunda ordem, no qual dois fônons participam do processo de espalhamento. Se esses fônons forem diferentes, os picos resultantes do espalhamento são chamados de modos de combinação (no caso em que $\omega_a + \omega_b$) ou modos de diferença ($\omega_a - \omega_b$). No caso em que ambos os fônons são iguais, o pico resultante é chamado de sobretom.

3.2.1 Seção de choque de espalhamento

Um dos conceitos básicos na teoria de espalhamento é o conceito de seção de choque, que determina as intensidades absolutas do feixe espalhado⁷. No caso do espalhamento de luz, a taxa temporal em que a energia é removida do feixe incidente devido ao espalhamento em um ângulo sólido $d\Omega$, cuja frequência da radiação espalhada está entre ω_s e $\omega_s + d\omega_s$, é definida como sendo a seção de choque diferencial espectral de espalhamento:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} \equiv \text{seção de choque diferencial espectral.} \quad (3.8)$$

Integrando-se (3.8) sobre todos os valores possíveis de ω_s , obtemos a chamada seção de choque diferencial, que determina a intensidade da radiação espalhada por unidade de ângulo sólido $d\Omega$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int d\omega_s \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} \quad (3.9)$$

A seção de choque total, que determina a intensidade da radiação espalhada em todas as direções do espaço, é então dada pela integral da seção de choque diferencial sobre todos os valores de ângulo sólido $d\Omega$:

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (3.10)$$

Uma dedução bastante simples para a seção de choque diferencial de espalhamento se baseia em um modelo em que os elétrons envolvidos no processo são tratados classicamente como osciladores harmônicos amortecidos, forçados pelo campo elétrico da radiação incidente. Deste modo [68], a seção de choque diferencial, que representa a resposta de um único elétron ligado à um núcleo à uma radiação incidente de frequência ω , é dada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{r^2\omega^4}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} [\hat{e}_i \cdot \hat{e}_s] \quad (3.11)$$

onde r é o chamado raio clássico do elétron, cujo valor é $r = 2.8 \times 10^{-15}$ m, ω_0 é uma frequência característica do movimento eletrônico, γ é sua constante de amorteci-

⁷As intensidades medidas no laboratório dependem, além das intensidades absolutas, de diversas condições experimentais, como, por exemplo, a resposta dos detectores do feixe espalhado em função da frequência e polarização do feixe, entre outras.

mento, e \hat{e}_i e \hat{e}_s denotam a polarização das radiações incidente e espalhada, respectivamente. Embora este modelo seja bastante simplificado, sendo capaz de explicar apenas o espalhamento elástico da luz⁸ (o elétron forçado oscila com a mesma frequência da radiação incidente, e, portanto, só emite nessa frequência), muitas de suas características são mantidas no caso mais geral do espalhamento inelástico da luz. Podemos notar, por exemplo, a dependência da seção de choque com a polarização das radiações incidente e espalhada, bem como sua dependência com a quarta potência da frequência da radiação incidente (no limite em que $\omega \ll \omega_0$), duas características gerais do fenômeno de espalhamento. É interessante notar que ambas já haviam sido previstas teoricamente no século XIX, por Lorde Rayleigh, em seu estudo do espalhamento de luz por pequenas partículas esféricas suspensas em um certo meio.

O cálculo rigoroso para a seção de choque de espalhamento de luz por cristais, usando a abordagem macroscópica, é um pouco extenso e está feito com detalhes na referência [68]. Mostraremos, aqui, apenas seu resultado principal. A seção de choque diferencial espectral será proporcional à média temporal da potência irradiada pela polarização induzida \vec{P}_{ind} , por unidade de ângulo sólido. Usando a equação (3.6), a seção de choque diferencial espectral para a componente Stokes do espalhamento será proporcional à

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} \propto |\hat{e}_i \cdot \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot \hat{e}_s|^2 \langle Q_{0k}(\vec{q}) Q_{0k}(\vec{q})^* \rangle_{\omega_q}, \quad (3.12)$$

onde $\langle Q_{0k}(\vec{q}) Q_{0k}(\vec{q})^* \rangle_{\omega_q}$ é o chamado espectro de potência das flutuações, uma média temporal sobre a distribuição de probabilidades relacionadas às vibrações atômicas de frequência ω_q e vetor de onda \vec{q} [68]. Os dois termos na equação acima têm importância fundamental na seção de choque: a susceptibilidade χ pode ser relacionada à propriedades macroscópicas do meio, enquanto o espectro de potência depende de propriedades (microscópicas) das flutuações relacionadas à excitação que causa o espalhamento. Usando o teorema dissipação-flutuação, é possível relacionar $\langle Q_{0k}(\vec{q}) Q_{0k}^*(\vec{q}) \rangle_{\omega_q}$ à parte imaginária da constante dielétrica do meio, $\varepsilon(\vec{q}, \omega_q)$:

$$\langle Q_{0k}(\vec{q}) Q_{0k}^*(\vec{q}) \rangle_{\omega_q} \propto \text{Im} \varepsilon(\vec{q}, \omega_q). \quad (3.13)$$

⁸Para explicar o espalhamento inelástico, termos anarmônicos devem ser incluídos no potencial que descreve o oscilador.

3.2.2 Regras de seleção

A conservação da energia e do momento linear no processo de espalhamento Raman leva à regras de seleção que restringem os fônons possíveis de participarem do processo. Em particular, no caso do espalhamento Raman de primeira ordem em cristais, a conservação do momento leva à uma importante regra de seleção, que diz que apenas fônons cujo módulo do vetor de onda q é aproximadamente zero podem participar do processo⁹. Além disso, as simetrias dos fônons e do meio espalhador também levam à algumas regras de seleção adicionais. A seguir, discutiremos essas regras, para os casos do espalhamento Raman envolvendo um e dois fônons, que serão importantes para entendermos o espectro Raman dos nanotubos de carbono, discutidos no Capítulo 4.

Espalhamento Raman envolvendo um fônon

As condições de conservação da energia e do momento linear no processo de espalhamento Raman de primeira ordem são expressas como:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_q \quad (3.14)$$

$$\hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{k}_s \pm \hbar\vec{q}, \quad (3.15)$$

onde os sinais + e - correspondem ao espalhamento Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Um esquema representando a conservação do momento linear está mostrado na Figura 3.2, para ambos os processos.

No caso do espalhamento Stokes¹⁰, o módulo do vetor de onda q do fônon é dado por:

$$q^2 = k_i^2 + k_S^2 - 2k_i k_S \cos \phi. \quad (3.16)$$

O valor máximo permitido de q ocorre no caso em que o ângulo $\phi = 180^\circ$, ou seja, no caso de retroespalhamento. O módulo do vetor de onda do fóton incidente é dado por $k_i = 2\pi/\lambda_i$. Para comprimentos de onda na região do visível, em unidades de cm^{-1} , k_i é dado aproximadamente por:

$$k_i \approx 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}. \quad (3.17)$$

⁹Isso equivale à dizer que apenas fônons próximos ao ponto Γ da primeira zona de Brillouin do sólido podem participar do processo.

¹⁰O caso para o processo anti-Stokes é completamente análogo.

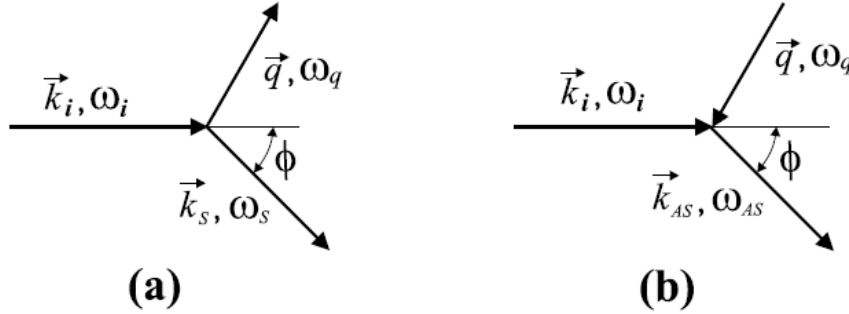


Figura 3.2: Conservação do momento linear no espalhamento Raman Stokes (a) e anti-Stokes (b), decorrentes da equação (3.15).

Como as energias dos fônons são geralmente pequenas quando comparadas com a energia da luz incidente (alguns meV versus alguns eV, para ω_i na região do visível), podemos considerar os módulos dos vetores de onda k_i e k_s como tendo aproximadamente o mesmo valor k . Assim, o valor máximo do vetor de onda q do fônon permitido a participar do espalhamento é

$$q \approx 2k \approx 4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}. \quad (3.18)$$

O vetor de onda de um fônon em um cristal pode assumir qualquer valor no interior da primeira zona de Brillouin (pzB) do sólido. A dimensão máxima da pzB é da ordem de π/a , onde a é o parâmetro de rede do material, cujo valor é da ordem de alguns angstroms. Em unidades de cm^{-1} ,

$$\frac{\pi}{a} \approx 10^8 \text{ cm}^{-1}. \quad (3.19)$$

Comparando as equações (3.18) e (3.19), vemos que o valor máximo do vetor de onda do fônon que pode participar do processo de espalhamento é cerca de 3 ordens de grandeza menor que as dimensões máximas da primeira zona de Brillouin. Portanto, a conservação do momento no processo de espalhamento Raman de primeira ordem implica na condição de que apenas fônons com vetor de onda próximos ao ponto Γ da pzB do sólido podem participar do processo de espalhamento Raman de primeira ordem.

Além das regras de seleção que surgem devido à conservação da energia e momento linear descritas acima, as simetrias da estrutura cristalina do sólido e do

fônon envolvido no espalhamento também levam à algumas regras de seleção para processos Raman de primeira ordem. Essas regras são ditadas basicamente pela simetria do tensor Raman R , cujas componentes R_{ij}^k são definidas como:

$$R_{ij}^k \equiv \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0. \quad (3.20)$$

Logo, a seção de choque diferencial espectral (3.12) é proporcional à

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_s} \propto |\hat{e}_i \cdot R \cdot \hat{e}_s|^2. \quad (3.21)$$

Vemos então que, para que o processo de espalhamento Raman de primeira ordem ocorra, é necessário que pelo menos um dos elementos do tensor Raman seja diferente de zero. Além disso, para certas direções de polarização \hat{e}_i e \hat{e}_s , a intensidade Raman pode ser nula, dando origem à regras de seleção adicionais. Medindo a dependência da intensidade da radiação espalhada com as polarizações da radiação incidente e espalhada, os elementos do tensor Raman para um determinado modo de vibração do material podem ser obtidos, e com isso a simetria do modo de vibração é então determinada. Portanto, além de informações sobre as frequências dos fônons envolvidos no processo de espalhamento, a espectroscopia Raman também é capaz de fornecer informações sobre as simetrias desses fônons. As formas explícitas do tensor Raman para os 32 grupos de ponto cristalográficos existentes são dadas em [68].

Espalhamento Raman envolvendo dois fônons

O espalhamento Raman envolvendo dois fônons pode se dar em três casos distintos: ambos os fônons são criados, ambos os fônons são destruídos, ou um fônon é criado e outro destruído. Vamos nos restringir aos processos do primeiro tipo, no qual fônons com vetores de onda \vec{q}_1 e \vec{q}_2 são criados¹¹. A conservação de energia e momento, nesse caso, são dadas por:

$$\hbar\omega_{q_1} + \hbar\omega_{q_2} = \hbar\omega_i - \hbar\omega_s \quad (3.22)$$

$$\hbar\vec{q}_1 + \hbar\vec{q}_2 = \hbar\vec{k}_i - \hbar\vec{k}_s. \quad (3.23)$$

¹¹Em baixas temperaturas, esses são mais intensos que os outros dois.

Como os vetores de onda dos fótons são muito pequenos quando comparados às dimensões típicas da primeira zona de Brillouin dos sólidos, podemos considerar que

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 \approx 0. \quad (3.24)$$

Essa relação mostra que, quanto à conservação do momento, fônons com vetores de onda por toda a primeira zona de Brillouin podem participar do processo Raman de segunda ordem. A intensidade de um pico de segunda ordem devido ao espalhamento Stokes por dois fônons dependerá, no entanto, da densidade de estados de fônons disponíveis que satisfaçam a equação (3.24). Isso faz com que a espectroscopia Raman de segunda ordem seja útil também na determinação da densidade de estados de fônons de materiais.

A seção de choque diferencial espectral, no caso de espalhamento Raman envolvendo dois fônons, será proporcional à derivada segunda χ'' da susceptibilidade elétrica em relação às coordenadas generalizadas de cada modo de vibração:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega d\omega_s} \propto |\hat{e}_s \cdot \chi'' \cdot \hat{e}_i|, \quad (3.25)$$

onde

$$\chi'' = \left(\frac{\partial^2 \chi_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_{k'}} \right)_0. \quad (3.26)$$

3.3 Teoria Microscópica do Espalhamento Raman

Considere um sistema composto por um campo de radiação eletromagnética e o meio espalhador. O Hamiltoniano H que descreve o sistema é dado pela soma dos Hamiltonianos que descrevem a radiação e a matéria separadamente, e um termo que descreve a interação entre eles. Sejam esses Hamiltonianos H_r , H_{mat} e H_{int} , respectivamente; portanto, temos:

$$H = H_r + H_{mat} + H_{int}. \quad (3.27)$$

No caso em que a radiação incidente tem energia na região do visível¹², o Hamiltoniano H_{int} corresponde ao Hamiltoniano H_{er} que descreve a interação entre os elétrons do material com o campo de radiação. Além disso, é conveniente separar

¹²Faixa que vai de, aproximadamente, 1,5 a 3,6 eV.

explicitamente o termo em H_{mat} que descreve a interação dos elétrons com os fônons no material, H_{ep} . Assim, substituindo $H_{mat} = H_m + H_{ep}$ em (3.27):

$$H = H_m + H_{ep} + H_r + H_{er}, \quad (3.28)$$

onde H_m é o Hamiltoniano que descreve o material excluindo as interações elétron-fônon.

Os termos de interação são geralmente fracos em comparação com os outros e podem ser tratados usando teoria de perturbação. O Hamiltoniano H é então escrito como a soma de duas partes:

$$H = H_0 + H_1, \quad (3.29)$$

onde $H_0 = H_m + H_r$ e $H_1 = H_{er} + H_{ep}$, e H_1 é tratado como uma perturbação de H_0 .

O processo de espalhamento Raman de primeira ordem se dá basicamente em três passos: no primeiro, o fóton incidente excita o material, inicialmente no estado fundamental, criando um par elétron-buraco e levando o sistema do estado inicial $|i\rangle$ para um estado intermediário $|a\rangle$. Em seguida, o elétron é espalhado por um fônon, levando o sistema para outro estado intermediário, chamado de $|b\rangle$. Por fim, o par elétron-buraco recombina radiativamente, com a emissão de um fóton espalhado. O estado final do sistema é denotado por $|f\rangle$. O processo está esquematizado na Figura 3.3, onde está mostrado o caso do espalhamento Raman Stokes de primeira ordem, onde um fônon é criado no segundo passo.

Os autoestados $|\Psi\rangle$ de H_0 podem ser escritos como um produto direto dos autoestados de H_m e H_r , já que estes residem em espaços de Hilbert diferentes. Logo, podemos representar $|\Psi\rangle$ como $|n_i, n_s, n_q, \phi_j\rangle$, onde n_i e n_s denotam o número de fótons incidentes e espalhados, respectivamente, n_q é o número de fônons no material, e ϕ_j representa o estado eletrônico em que o material se encontra. Considerando que o número inicial de fótons espalhados seja zero¹³, os estados envolvidos no processo de espalhamento, indicados na Figura 3.3, são dados por:

$$|i\rangle = |n_i, 0, n_q, \phi_i\rangle \quad (3.30)$$

¹³Isso equivale à considerarmos apenas o chamado espalhamento Raman espontâneo. O caso em que $n_s \neq 0$ também pode acontecer, sendo chamado de espalhamento Raman estimulado. O tratamento é completamente análogo, sendo descrito na seção 9.4 da referência [69].

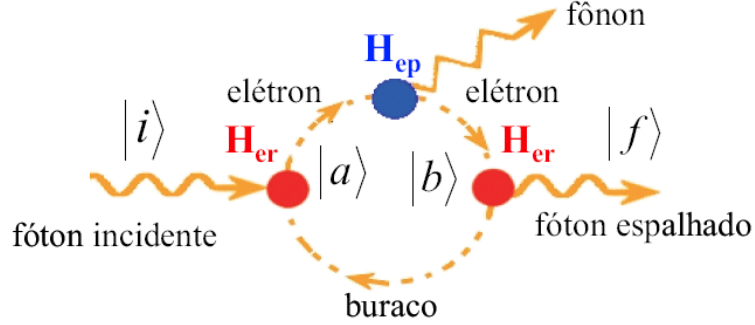


Figura 3.3: Ilustração representando o processo de espalhamento Raman Stokes de primeira ordem.

$$|a\rangle = |n_i - 1, 0, n_q, \phi_a\rangle \quad (3.31)$$

$$|b\rangle = |n_i - 1, 0, n_q \pm 1, \phi_b\rangle \quad (3.32)$$

$$|f\rangle = |n_i - 1, 1, n_q \pm 1, \phi_i\rangle \quad (3.33)$$

onde os sinais + e - correspondem aos processos Stokes (criação de um fônon) e anti-Stokes (destruição de um fônon), respectivamente, e as energias correspondentes são dadas por:

$$E_i = n_i \hbar \omega_i + n_q \hbar \omega_q + \varepsilon_0 \quad (3.34)$$

$$E_a = (n_i - 1) \hbar \omega_i + n_q \hbar \omega_q + \varepsilon_a \quad (3.35)$$

$$E_b = (n_i - 1) \hbar \omega_i + (n_q \pm 1) \hbar \omega_q + \varepsilon_b \quad (3.36)$$

$$E_f = (n_i - 1) \hbar \omega_i + \hbar \omega_s + (n_q \pm 1) \hbar \omega_q + \varepsilon_0, \quad (3.37)$$

onde ε_j corresponde à energia do sistema eletrônico no estado ϕ_j .

3.3.1 Seção de choque de espalhamento

Na abordagem microscópica, a seção de choque σ de espalhamento é definida como sendo a razão entre a taxa $\hbar \omega_i / \tau$ em que a energia de um fóton da radiação incidente é modificada pela criação ou aniquilação de fônons, durante o intervalo de tempo τ em que o espalhamento ocorre, e a taxa \bar{I}_0 na qual a energia por unidade de tempo da radiação incidente cruza uma unidade de área perpendicular à sua direção de

propagação [69]:

$$\sigma = \frac{\hbar\omega_i}{\tau\bar{I}_0}. \quad (3.38)$$

A taxa de transição $1/\tau$ corresponde à probabilidade de transição por unidade de tempo entre um estado inicial $|i\rangle$ e um determinado estado final $|f\rangle$ do sistema, e é calculada usando-se teoria de perturbação dependente do tempo.

Considerando que a perturbação H_1 só atue no sistema após um certo tempo t_0 , o estado do sistema num instante posterior t , $|\Psi(t)\rangle$, está relacionado ao estado inicial $|\Psi(t_0)\rangle$ através do operador evolução temporal $U(t, t_0)$:

$$|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle. \quad (3.39)$$

No caso em que a perturbação H_1 não depende do tempo¹⁴, o operador $U(t, t_0)$ é dado por [70]:

$$U(t, t_0) = e^{-iH(t-t_0)/\hbar}. \quad (3.40)$$

A probabilidade de que o sistema se encontre num estado $|f\rangle$ em um certo instante de tempo t é então dada por

$$|\langle f|\Psi(t)\rangle|^2 = |\langle f|e^{-iH(t-t_0)/\hbar}|\Psi(t_0)\rangle|^2. \quad (3.41)$$

Supondo que o sistema esteja no estado $|i\rangle$ no instante t_0 ,

$$|\Psi(t_0)\rangle = |i\rangle, \quad (3.42)$$

a probabilidade de que o sistema sofra uma transição para o estado $|f\rangle$ no instante de tempo t , sob a ação do Hamiltoniano H , é dada por:

$$|\langle f|e^{-iH(t-t_0)/\hbar}|i\rangle|^2. \quad (3.43)$$

A taxa de probabilidade de transição entre os estados $|i\rangle$ e $|f\rangle$ é definida [69] como sendo a derivada temporal do fator de probabilidade dado acima, somado sobre todos os estados f possíveis:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{d}{dt} \sum_f |\langle f|e^{-iH(t-t_0)/\hbar}|i\rangle|^2 \quad (3.44)$$

¹⁴O fato de H_1 não depender do tempo implica que o problema está sendo descrito na chamada representação de Schrödinger, onde toda a dependência temporal se encontra na função de onda do sistema, sendo os operadores quantidades independentes do tempo.

Após alguns cálculos, que não serão reproduzidos aqui, sendo apresentados nas seções 5.9 e 5.10 da referência [69], é possível chegar à uma expressão para a taxa de probabilidade de transição como uma função explícita dos Hamiltonianos de perturbação H_{ep} e H_{er} :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er}(\omega_s) | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er}(\omega_i) | i \rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)} \right|^2 \delta(E_i - E_f). \quad (3.45)$$

Essa é a chamada regra de ouro de Fermi, aplicada ao caso do espalhamento Raman de primeira ordem. A conservação de energia no processo é dada pelo termo $\delta(E_i - E_f)$.

Substituindo (3.45) em (3.38), obtemos a expressão para a seção de choque total:

$$\sigma = \left(\frac{\hbar\omega_i}{I_0} \right) \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er}(\omega_s) | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er}(\omega_i) | i \rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)} \right|^2 \delta(E_i - E_f). \quad (3.46)$$

A equação (3.46) não está rigorosamente completa. Devemos também levar em consideração todas as contribuições para a seção de choque correspondentes às possíveis ordens temporais nas quais os processos envolvidos no espalhamento Raman podem ocorrer. Isso equivale à dizer que devemos incluir termos de perturbação correspondentes às permutações dos vértices da Figura 3.3 na expressão para a seção de choque. Como o número de vértices é três, temos seis possibilidades no total. Uma maneira muito útil de visualizar todos esses seis processos faz uso dos chamados diagramas de Feynman¹⁵, mostrados na Figura 3.4 para o caso do espalhamento Raman de primeira ordem. Assim, cada diagrama na figura contribui com um termo na expressão para a probabilidade de transição $1/\tau$. Esses termos são somados uns aos outros, e o resultado para a seção de choque de espalhamento é então dado por:

$$\sigma = \left(\frac{\hbar\omega_0}{I_0} \right) \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{er}(\omega_s) | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er}(\omega_i) | i \rangle}{[\hbar\omega_i - (\varepsilon_a - \varepsilon_i)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_q - (\varepsilon_b - \varepsilon_i)]} \right|^2 \quad (3.47)$$

¹⁵Os diagramas de Feynman são bastante úteis na visualização de processos envolvendo interações entre muitos corpos. Nesses diagramas, quasipartículas ou excitações elementares são representados por linhas, e vértices conectando essas linhas representam a interação entre elas. Para serem tratados por teoria de perturbação, os diagramas devem então ser traduzidos para a linguagem da teoria [71].

$$\begin{aligned}
 & + \frac{\langle f|H_{er}(\omega_i)|b\rangle\langle b|H_{er}(\omega_s)|a\rangle\langle a|H_{ep}|i\rangle}{[\hbar\omega_i - (\varepsilon_a - \varepsilon_i)][\hbar\omega_i - \hbar\omega_s - (\varepsilon_b - \varepsilon_i)]} \\
 & + \frac{\langle f|H_{er}(\omega_s)|b\rangle\langle b|H_{ep}|a\rangle\langle a|H_{er}(\omega_i)|i\rangle}{[-\hbar\omega_s - (\varepsilon_a - \varepsilon_i)][-\hbar\omega_s - \hbar\omega_q - (\varepsilon_b - \varepsilon_i)]} \\
 & + \frac{\langle f|H_{er}(\omega_s)|b\rangle\langle b|H_{er}(\omega_i)|a\rangle\langle a|H_{ep}|i\rangle}{[-\hbar\omega_s - (\varepsilon_a - \varepsilon_i)][-\hbar\omega_s + \hbar\omega_i - (\varepsilon_b - \varepsilon_i)]} \\
 & + \frac{\langle f|H_{ep}|b\rangle\langle b|H_{er}(\omega_i)|a\rangle\langle a|H_{er}(\omega_s)|i\rangle}{[-\hbar\omega_q - (\varepsilon_a - \varepsilon_i)][-\hbar\omega_q + \hbar\omega_i - (\varepsilon_b - \varepsilon_i)]} \\
 & + \frac{\langle f|H_{ep}|b\rangle\langle b|H_{er}(\omega_s)|a\rangle\langle a|H_{er}(\omega_i)|i\rangle^2}{[-\hbar\omega_q - (\varepsilon_a - \varepsilon_i)][-\hbar\omega_q - \hbar\omega_s - (\varepsilon_b - \varepsilon_i)]} \\
 & \quad \times \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_s - \hbar\omega_q).
 \end{aligned}$$

Se um ou mais termos nos denominadores da equação (3.47) se anula, a seção de choque para o espalhamento diverge, dando origem à picos muito intensos no espectro Raman do material¹⁶. Esse é o chamado efeito Raman ressonante, que permite obter, além das informações sobre os fônons no cristal, também informações sobre sua estrutura eletrônica.

Em geral, os elementos de matriz contidos na expressão (3.47) não são conhecidos, o que torna a expressão pouco útil no cálculo das intensidades absolutas de espalhamento. Apenas para se ter uma estimativa da contribuição de cada processo ilustrado na Figura 3.4 para a seção de choque de espalhamento, vamos supor que todos os numeradores sejam constantes. Além disso, vamos considerar os estados eletrônicos intermediários ϕ_a e ϕ_b como sendo os mesmos¹⁷. Seja ΔE a diferença de energia entre o estado eletrônico intermediário e o estado eletrônico inicial; os denominadores de (3.47) serão então dados por:

$$(\hbar\omega_i - \Delta E) \quad (\hbar\omega_s - \Delta E) \quad (3.48)$$

$$(\hbar\omega_i - \Delta E) \quad (\hbar\omega_q - \Delta E) \quad (3.49)$$

$$(-\hbar\omega_s - \Delta E) \quad (-\hbar\omega_i - \Delta E) \quad (3.50)$$

¹⁶Na realidade, na dedução da equação (3.47), foi considerado que o tempo de vida τ do elétron nos estados intermediários é igual à zero, o que não corresponde à situação física real. Introduzindo um termo imaginário do tipo $i\Gamma_a$ (ou $i\Gamma_b$, onde $\Gamma = \hbar/\tau$), em cada parcela dos denominadores de (3.47), este problema é contornado. A seção de choque, neste caso, não diverge, mas atinge um valor muito alto no caso em que algum dos denominadores passa por um mínimo.

¹⁷Isso equivale à considerar apenas o espalhamento por fônons pertencentes à representação irreduzível totalmente simétrica, Γ_1 .

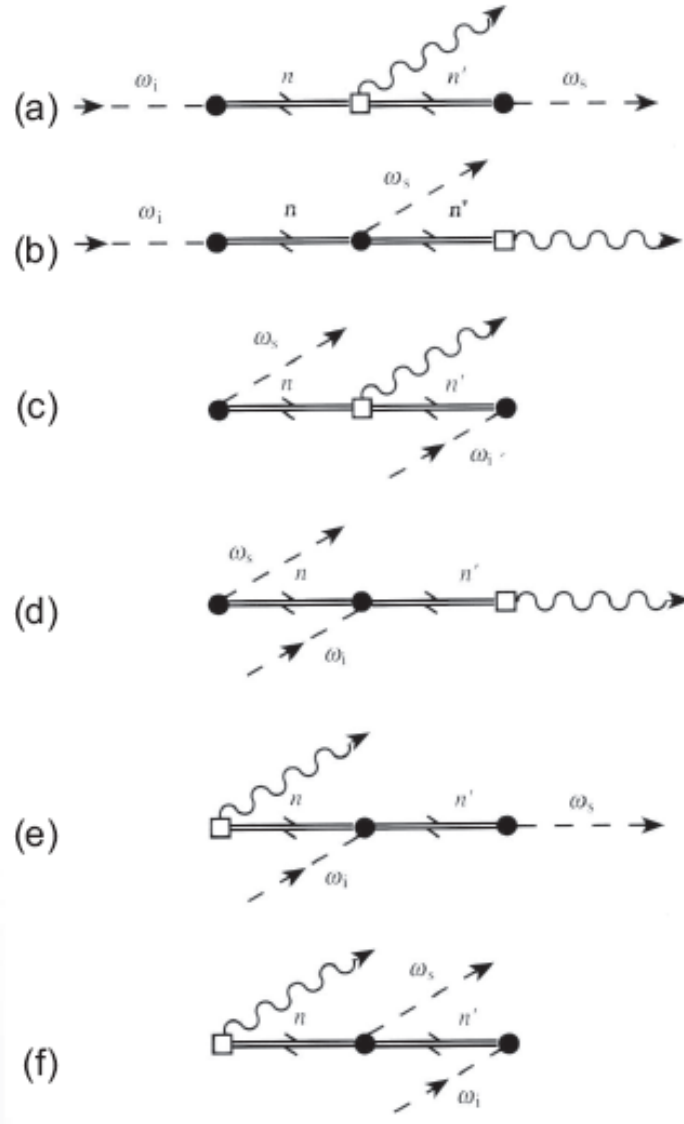


Figura 3.4: Diagramas de Feynman para o processo de espalhamento Raman, mostrando todas as possíveis ordens temporais nas quais os processos envolvidos no espalhamento podem ocorrer.

$$(-\hbar\omega_s - \Delta E) \quad (\hbar\omega_q - \Delta E) \quad (3.51)$$

$$(-\hbar\omega_q - \Delta E) \quad (\hbar\omega_s - \Delta E) \quad (3.52)$$

$$(-\hbar\omega_q - \Delta E) \quad (-\hbar\omega_i - \Delta E), \quad (3.53)$$

onde utilizamos a condição de conservação de energia, $\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\omega_q$, para expressar cada termo no denominador como função de uma das energias apenas. Os únicos termos que podem dar origem ao espalhamento Raman ressonante são os dados pelas equações (3.48), (3.49) e (3.52). Acrescentando o termo imaginário $i\Gamma$ em cada parcela dessas equações¹⁸, calculamos o módulo quadrado correspondente, e traçamos as curvas resultantes para valores de $\Delta E = 2.1$ eV, $\Gamma = 50$ meV e energias de fônons $E_{f\acute{o}non} = 0.02$ eV e 0.2 eV. Essas curvas, apresentadas na Figura 3.5, são chamadas de janelas de ressonância do material, e mostram a dependência da seção de choque de espalhamento com a energia dos fótons (incidentes e espalhados) envolvidos no processo. Podemos ver que a amplitude da janela de ressonância cujo denominador corresponde à equação (3.48) é muito maior que aquela calculada para os outros termos ressonantes. Isso mostra que, de todos os processos ilustrados na Figura 3.4, o que mais contribui para a seção de choque de espalhamento é o mostrado na letra (a), cuja ordem temporal é realmente a mais intuitiva de se ocorrer.

Os resultados apresentados acima podem ser facilmente generalizados para o caso do espalhamento Raman envolvendo dois fônons¹⁹. Neste caso, onde há um estado intermediário e uma interação a mais, devemos usar a teoria de perturbação dependente do tempo de quarta ordem. O termo dominante da seção de choque será então dado por:

$$\sigma = \left(\frac{\hbar\omega_i}{I_0} \right) \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_f \left| \sum_{a,b,c} \frac{\langle f | H_{er}(\omega_s) | c \rangle \langle c | H_{ep} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er}(\omega_i) | i \rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)(E_i - E_c)} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (3.54)$$

Neste caso, há a possibilidade de ocorrência do que chamamos de dupla ressonância: quando dois termos no denominador se anulam, a seção de choque aumenta consideravelmente. Essa é a razão pela qual picos originados de espalhamento Raman de segunda ordem, que, a princípio, seriam menos intensos que os picos de primeira ordem por envolver uma ordem a mais de interação, podem ser tão ou mais intensos quanto estes. De fato, no espectro Raman do grafeno, a chamada banda G', originada de um processo de dupla ressonância envolvendo dois fônons, tem intensidade maior que a banda G, originada de um processo de ressonância simples, envolvendo

¹⁸Considerando que o tempo de vida do elétron seja o mesmo em ambos os estados intermediários.

¹⁹Ou no caso do espalhamento envolvendo um fônon e um defeito. Neste caso, um dos Hamiltonianos de interação elétron-fônon deve ser substituído por um Hamiltoniano que descreve a interação entre o elétron e o defeito.

um fônon apenas [72].

3.3.2 Regras de seleção

Na abordagem microscópica do espalhamento Raman, as regras de seleção relacionadas à conservação da energia e do momento linear são as mesmas que as obtidas pela abordagem macroscópica, dadas pelas equações (3.14) e (3.15). Já as regras de seleção relacionadas à seção de choque de espalhamento são ditadas basicamente pelas simetrias dos elementos de matriz que contribuem para o cálculo desta. Vamos analisar cada um desses elementos, correspondentes ao processo de espalhamento ilustrado na Figura 3.4 (a). Como vimos na seção anterior, esse é o processo que mais contribui para a seção de choque de espalhamento.

Basicamente, para que a seção de choque seja não-nula, o estado final do sistema deve ser conectado ao estado inicial, via os processos intermediários descritos pelos Hamiltonianos de interação e os estados intermediários envolvidos no processo de espalhamento. Para que o primeiro elemento de matriz $\langle a|H_{er}|i\rangle$ seja não-nulo, a representação irredutível associada à simetria do estado intermediário $|a\rangle$ deve estar contida no resultado do produto direto entre Γ_{er}^i e Γ_i , onde Γ_{er}^i e Γ_i são as representações irredutíveis associadas às simetrias do Hamiltoniano de interação elétron-radiação $H_{er}(\omega_i)$ e do estado inicial $|i\rangle$:

$$\Gamma_a \supset \Gamma_{er}^i \otimes \Gamma_i. \quad (3.55)$$

A condição acima afirma que, ao ser feita a soma sobre todos os estados intermediários de H_0 em (3.47), o elemento de matriz correspondente só será diferente de zero para aqueles estados $|a\rangle$ que pertecerem às representações irredutíveis contidas no produto direto $\Gamma_{er}^i \otimes \Gamma_i$.

Analogamente, para que a contribuição do elemento de matriz $\langle b|H_{ep}|a\rangle$ seja não-nula, a representação irredutível Γ_b associada ao estado $|b\rangle$ deve estar contida no resultado do produto direto entre Γ_{ep} e Γ_a , onde Γ_{ep} denota a representação irredutível associada ao Hamiltoniano de interação elétron-fônon:

$$\Gamma_b \supset \Gamma_{ep} \otimes \Gamma_a \supset \Gamma_{ep} \otimes \Gamma_{er}^i \otimes \Gamma_i. \quad (3.56)$$

Finalmente, a condição que determina a simetria do estado final $|f\rangle$ é então

dada por:

$$\Gamma_f \supset \Gamma_{er}^s \otimes \Gamma_b \supset \Gamma_{er}^s \otimes \Gamma_{ep} \otimes \Gamma_{er}^i \otimes \Gamma_i. \quad (3.57)$$

Embora os estados inicial e final do sistema como um todo não sejam os mesmos, a condição de conservação de energia determina que os estados eletrônicos final ϕ_f e inicial ϕ_i o sejam. Portanto, a condição (3.57) se resume à:

$$\Gamma_{\phi_i} \supset \Gamma_{er}^s \otimes \Gamma_{ep} \otimes \Gamma_{er}^i \otimes \Gamma_{\phi_i}, \quad (3.58)$$

onde Γ_{ϕ_i} é a representação irredutível correspondente ao estado eletrônico inicial ϕ_i . A condição acima é equivalente à dizer que, para que um determinado modo seja ativo em Raman, o resultado do produto direto entre as representações irredutíveis dos Hamiltonianos de interação deve, necessariamente, conter a representação totalmente simétrica Γ_1 :

$$\Gamma_{er}^s \otimes \Gamma_{ep} \otimes \Gamma_{er}^i \subset \Gamma_1. \quad (3.59)$$

Vamos analisar como a condição acima é utilizada na prática. Na aproximação de dipolo elétrico²⁰, o Hamiltoniano de interação elétron-radiação é escrito como

$$H_{er} = e\vec{r} \cdot \vec{E}, \quad (3.60)$$

onde, em um tratamento completamente quântico do problema, \vec{r} , \vec{E} deve ser interpretado como sendo o operador posição do elétron e campo elétrico da radiação (incidente ou espalhada), respectivamente. Numa aproximação semi-clássica, no entanto, o campo elétrico pode ser considerado como sendo um campo contínuo, não quantizado, de modo que \vec{E} em (3.60) corresponde ao valor do campo elétrico em um certo ponto do espaço e em um certo instante de tempo. Portanto, vemos que o Hamiltoniano H_{er} se transforma como a componente de um vetor, componente esta determinada pela direção de polarização do campo \vec{E} . Se m e n correspondem às componentes da polarização da radiação incidente e espalhada, respectivamente, pela relação (3.59),

$$\Gamma^m \otimes \Gamma_{ep} \otimes \Gamma^n \subset \Gamma_1. \quad (3.61)$$

Com isto, vemos que, em relação às simetrias dos Hamiltonianos de interação envolvidas no processo de espalhamento, os fônons ativos em Raman são aqueles que

²⁰Ver Apêndice A.

se transformam como funções de base biquadráticas, ou seja, se transformam como o produto bilinear das coordenadas cartesianas do tipo mn , ou combinações destas. Esse resultado também pode ser obtido dentro da abordagem macroscópica do espalhamento, considerando que o tensor Raman é um tensor de segunda ordem.

O caso para o espalhamento Raman envolvendo dois fônons é obtido simplesmente introduzindo a representação irreduzível associada ao Hamiltoniano de interação elétron-fônon que conecta os dois estados eletrônicos intermediários $|\phi_b\rangle$ e $|\phi_c\rangle$ em (3.59).

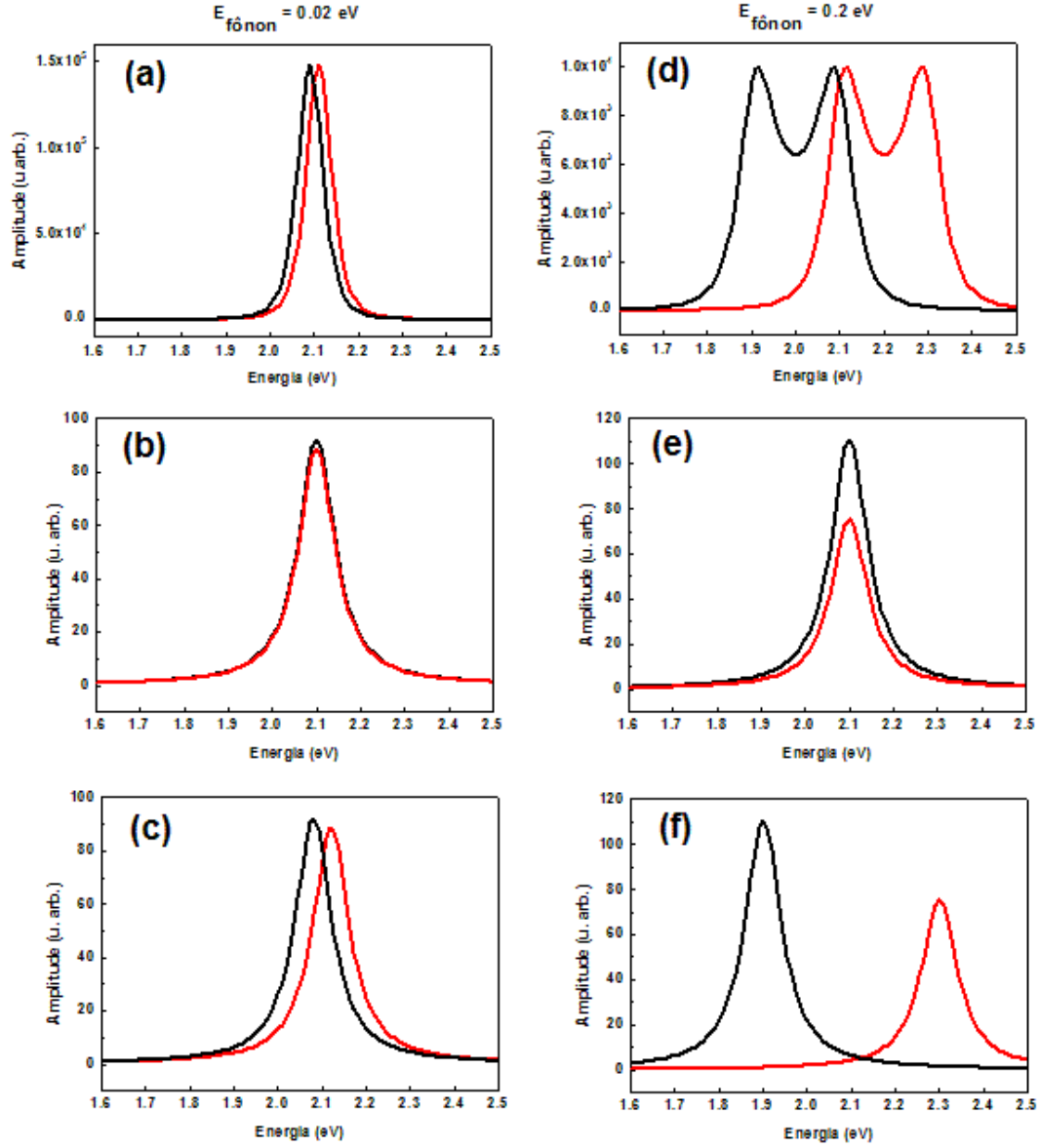


Figura 3.5: Janelas de ressonância para um material de $gap \Delta E = 2.1$ eV, considerando os elementos de matriz em (3.47) como constantes e $\Gamma = 50$ meV. (a), (b) e (c) correspondem ao cálculo das parcelas de (3.47) cujos denominadores são dados pelas equações (3.48), (3.49) e (3.52), respectivamente, considerando o espalhamento por um fônon de energia $E_{fônion} = 0.02$ eV, e (d), (e) e (f) para $E_{fônion} = 0.2$ eV. Note que a amplitude máxima das curvas mostradas em (a) é cerca de três ordens de magnitude maior que a amplitude máxima das curvas mostradas em (b) e (c). No caso das janelas de ressonância mostradas em (d), a amplitude máxima chega a ser duas ordens de grandeza maior que aquelas relativas às curvas em (e) e (f).

Capítulo 4

Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono

Este capítulo é dedicado à uma apresentação da técnica de espectroscopia Raman ressonante aplicada ao estudo das propriedades eletrônicas e vibracionais dos nanotubos de carbono. Discutiremos a origem física dos principais modos observados no espectro Raman destes. Mostraremos como resultados de experimentos que permitem variar o nível de Fermi dos nanotubos de carbono metálicos mostram a necessidade de se levar em consideração a natureza dinâmica das vibrações atômicas nestes materiais.

4.1 Introdução

A espectroscopia Raman ressonante é uma das técnicas experimentais mais bem estabelecidas na caracterização de amostras de materiais de carbono cuja hibridização é do tipo sp^2 . Seu enorme sucesso pode ser atribuído ao seu caráter não-destrutivo, relativa rapidez e simplicidade, não necessitando, muitas vezes, de quase, ou nenhum, preparo prévio das amostras. Além disso, é uma técnica capaz de fornecer valiosas informações a respeito de como a variação de diversos parâmetros, que podem (ou não) ser controlados em laboratório, afetam as propriedades vibracionais e eletrônicas destes materiais. Em particular, no caso dos nanotubos de carbono, o efeito Raman ressonante ainda torna possível a observação do espectro Raman proveniente de um único nanotubo individual, o que é um fato bastante notável, considerando que o número de átomos do nanotubo iluminados pelo laser de ex-

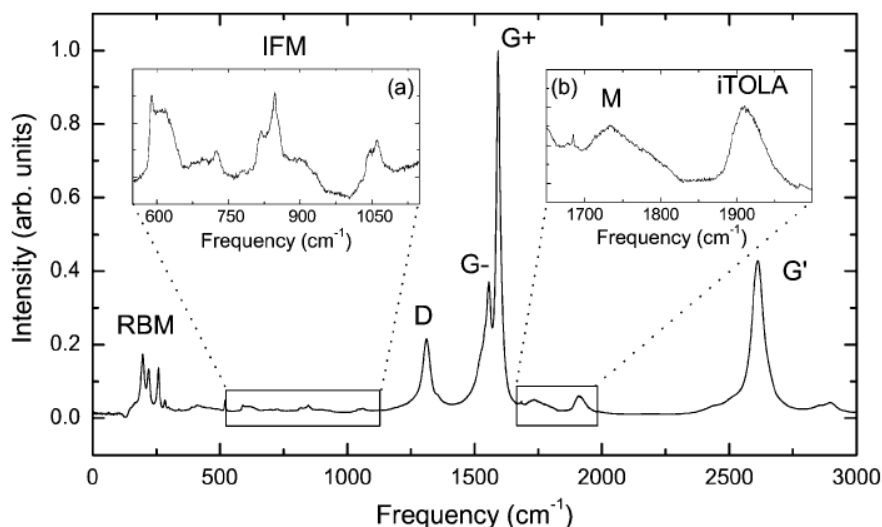


Figura 4.1: Espectro Raman típico de uma amostra de nanotubos de carbono em feixes, obtido com energia de excitação $E_l = 1.96$ eV [73]. Os principais modos estão indicados na Figura.

citação é cerca de 3 ordens de grandeza menor que o número correspondente do substrato¹. Além disso, a espectroscopia Raman apresenta algumas vantagens sobre outras técnicas de caracterização ópticas, como, por exemplo, a fotoluminescência, que permite o estudo apenas de nanotubos semicondutores individuais.

Um espectro Raman típico de uma amostra de nanotubos de carbono está mostrado na Figura 4.1. Os picos observados na região de baixa frequência são chamados de modos de respiração radial², e são originados das vibrações dos átomos de carbono na direção radial dos nanotubos. Já os modos observados na região entre 1500 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} estão associados à vibrações dos átomos na direção tangencial do tubo, sendo por isso chamados de modos tangenciais, ou simplesmente de banda G, em analogia à banda que aparece no espectro Raman do grafeno na mesma região. Podemos observar também uma banda em torno de 1350 cm^{-1} ,

¹O *spot* do laser utilizado em experimentos de espectroscopia Raman, geralmente, tem área de aproximadamente $1\mu\text{m}^2$. Um nanotubo de carbono possui diâmetro da ordem de 1 nm. A região iluminada do substrato é, portanto, cerca de 1000 vezes maior que aquela correspondente ao nanotubo. Logo, é realmente um fato notável que picos originados de um único nanotubo de carbono sejam observados, podendo apresentar, inclusive, intensidade maior que aqueles correspondentes à alguns modos do substrato (veja Figura 5.7 (b)).

²Também conhecidos pela sigla RBM, do inglês *Radial Breathing Mode*.

denominada banda D, muito utilizada na caracterização de defeitos ou desordem no material, e a banda G', segunda ordem da banda D. Alguns modos menos intensos também estão presentes, como os modos de frequência intermediária (IFM) e os modos iTOLA. Estes últimos, além das banda D e G', são originados de um processo de espalhamento Raman de quarta ordem, podendo ser explicados pelo mecanismo chamado de dupla ressonância. A seguir, iremos discutir mais detalhadamente sobre cada um dos principais modos Raman presentes no espectro Raman dos nanotubos de carbono.

4.2 Modo de respiração radial

O modo de respiração radial é um modo vibracional característico dos nanotubos de carbono, não podendo ser obtido a partir do método de dobramento de zonas da dispersão de fônons do grafeno. Este é um modo de simetria $A_1(A_{1g})$, ou seja, totalmente simétrico. Resultados experimentais e teóricos mostram que a frequência do modo de respiração radial segue uma relação do tipo

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B, \quad (4.1)$$

onde os valores das constantes A e B são determinados experimentalmente, já que dependem fortemente do tipo de amostra e do ambiente em que o nanotubo se encontra [74]. Diversos valores já foram reportados na literatura: $A = 248 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ e $B = 0 \text{ cm}^{-1}$ para nanotubos isolados crescidos pelo método CVD em substrato de SiO_2 [75], $A = 239 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ e $B = 0 \text{ cm}^{-1}$ para nanotubos em feixes [76], $A = 218 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ e $B = 16 \text{ cm}^{-1}$ para nanotubos dispersos em solução aquosa [37], e $A = 204 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ e $B = 27 \text{ cm}^{-1}$ para o caso de nanotubos suspensos em ar [77].

Efeitos de curvatura, presentes no caso de nanotubos de diâmetro pequeno ($d_t < 1.2 \text{ nm}$), podem alterar a forma da relação (4.1), levando à uma dependência de ω_{RBM} com o ângulo quiral θ do nanotubo. Jorio *et al.* [36] propuseram a relação

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B + \frac{[C + D \cos^2(3\theta)]}{d_t^2}, \quad (4.2)$$

onde as constantes A e B têm o mesmo significado que na equação (4.1), e C e D levam em consideração efeitos de curvatura, e são também determinados experimentalmente.

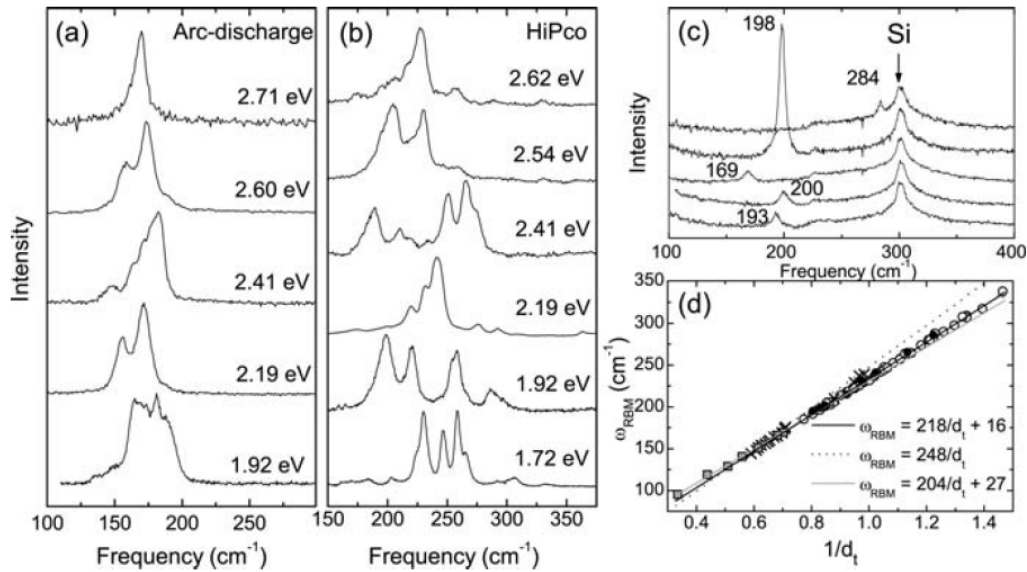


Figura 4.2: Espectro Raman ressonante na região dos modos de respiração radial (RBM) de amostras de nanotubos de carbono crescidas pelos métodos (a) de descarga por arco e (b) HiPco, para diferentes energias de excitação. (c) Espectro Raman ressonante, obtidos com $E_l = 1.92$ eV, de cinco nanotubos de carbono isolados, crescidos pelo método HiPco sobre substrato de silício. (d) Gráfico da frequência ω_{RBM} do modo de respiração radial em função do diâmetro d_t do nanotubo, para diferentes amostras, mostrando a relação linear dada pela equação (4.1) [73].

Devido à essa relação simples, o espectro Raman de nanotubos de carbono na região do modo de respiração radial é extensamente utilizado na determinação da distribuição de diâmetros de uma dada amostra de nanotubos de carbono. A Figura 4.2 mostra o espectro na região do RBM para amostras de nanotubos de carbono crescidas por diferentes métodos, utilizando diferentes energias de excitação: em (a), está mostrado o espectro de nanotubos em feixes, crescidos pelo método de descarga por arco; em (b), de uma amostra, também em feixes, crescidas pelo método HiPco; em (c), está mostrado o RBM de uma amostra de nanotubos de carbono isolados, crescidos pelo método de CVD, sobre um substrato de silício. Em (d), podemos observar o comportamento linear de ω_{RBM} com o inverso do diâmetro do tubo, para diferentes valores das constantes A e B em (4.1). Os pontos correspondem às medidas experimentais.

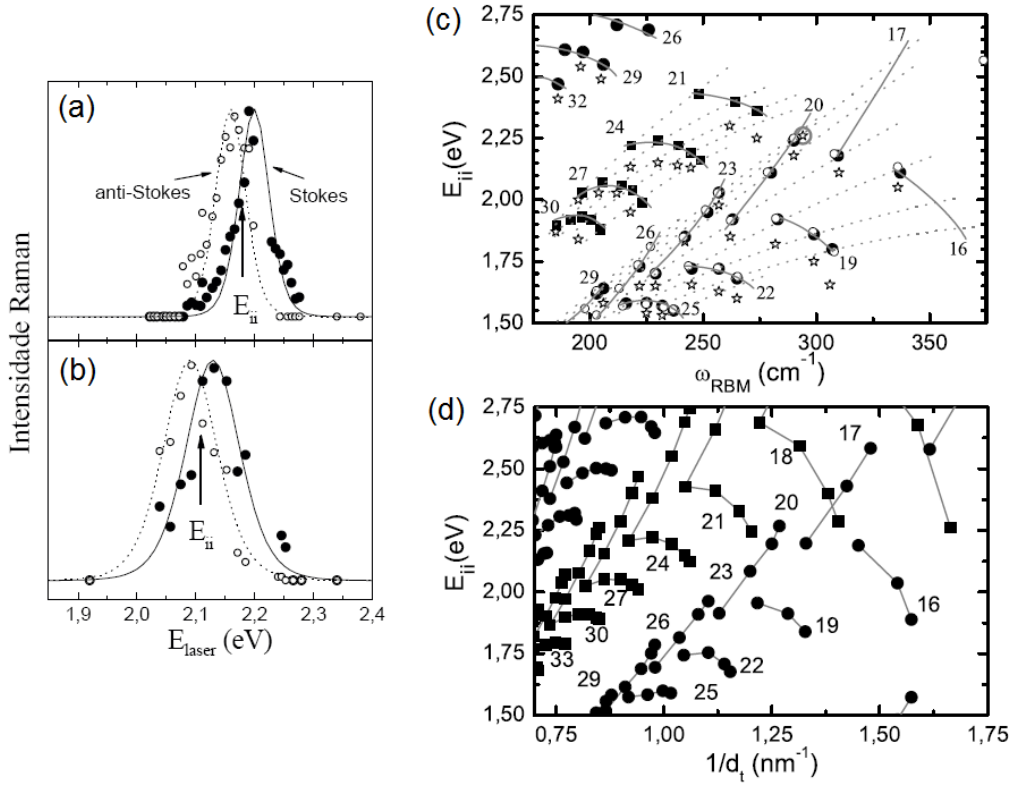


Figura 4.3: Janelas de ressonância Stokes e anti-Stokes obtidas por espectroscopia Raman ressonante para um nanotubo semicondutor individual disperso em solução aquosa (a), e em feixes (b). A energia de transição E_{ii} experimental é definida como sendo a energia de cruzamento das janelas de ressonância Stokes e anti-Stokes. Note que a janela de ressonância do nanotubo é mais larga quando este se encontra em feixes. Gráfico de Kataura experimental (c) e teórico (d), calculado pelo método *tight-binding* estendido, que inclui efeitos de curvatura. Os círculos e quadrados em (c) correspondem à medidas de espalhamento Raman ressonante em nanotubos individuais dispersos em solução, semicondutores e metálicos, respectivamente. As estrelas correspondem à medidas em uma amostra de nanotubos de carbono em feixes, precursora da dispersão. Note que as energias de transição para estes últimos são deslocadas para valores menores em relação àquelas de nanotubos individuais [78].

O espectro Raman de uma amostra contendo diferentes nanotubos de carbono depende fortemente da energia do laser utilizada na excitação da amostra, como podemos observar nas Figuras 4.2 (a) e (b). A intensidade do sinal RBM depende

fortemente da quiralidade do tubo, sendo mais intensa quando a energia do laser incidente, E_l , se encontra dentro da janela de ressonância do nanotubo, ou seja, quando E_l coincide com a separação entre as singularidades de van Hove³ na densidade de estados eletrônicos do nanotubo. As janelas ressonantes dos nanotubos são obtidas a partir da equação:

$$I(E_l) \propto \left| \frac{1}{[E_l - E_{ii}(n, m) - i\Gamma(n, m)][E_l \pm \hbar\omega_{ph} - E_{ii}(n, m) - i\Gamma(n, m)]} \right|^2 \quad (4.3)$$

onde $E_{ii}(n, m)$ corresponde à i -ésima energia de transição óptica de um nanotubo (n, m) , $\hbar\omega_{ph}$ é a energia do fônon que participa do espalhamento, e $\Gamma(n, m)$ está relacionado ao tempo de vida do elétron no estado excitado, e dá informações sobre a largura de linha da janela de ressonância do nanotubo (n, m) . A dependência da intensidade do sinal Raman com os índices (n, m) faz com que o espectro na região do RBM de uma amostra contendo diferentes quiralidades seja fortemente dependente de E_l . A janela de ressonância de um dado nanotubo de carbono pode ser obtida medindo-se a frequência do modo de respiração radial em função da energia do laser incidente⁴. Deste modo, é possível a obtenção de um gráfico de Kataura experimental através de medidas de espectroscopia Raman ressonante (veja Figura 4.3 (c), cujos pontos experimentais foram obtidos em nosso laboratório). As janelas de ressonância também podem ser obtidas através de medidas de fotoluminescência; contudo, esta técnica é capaz de fornecer apenas informações a respeito de nanotubos de carbono semicondutores, enquanto com a espectroscopia Raman ressonante, ambos os tipo de nanotubos podem ser facilmente estudados.

4.3 Modos Tangenciais

O diagrama de dispersão de fônons dos nanotubos apresenta diversos ramos próximos de 1600 cm^{-1} no ponto Γ , como pode ser visto na Figura 2.12 (c). No entanto, apenas aqueles cuja simetria é A_1 (A_{1g}), E_1 (E_{1g}) e E_2 (E_{2g}) são ativos em Raman, já que são os únicos que se transformam como funções de base bi-quadráticas. Estes modos

³Ou, no caso em que as transições ópticas ocorram via níveis excitônicos, quando E_l coincide com a energia do nível correspondente.

⁴Para isto, torna-se necessário uma fonte de luz laser que permita uma variação quase contínua da energia de excitação. De fato, em nosso laboratório, temos um sistema de lasers de corante, como será descrito na seção 5.1, que torna possível experimentos deste tipo.

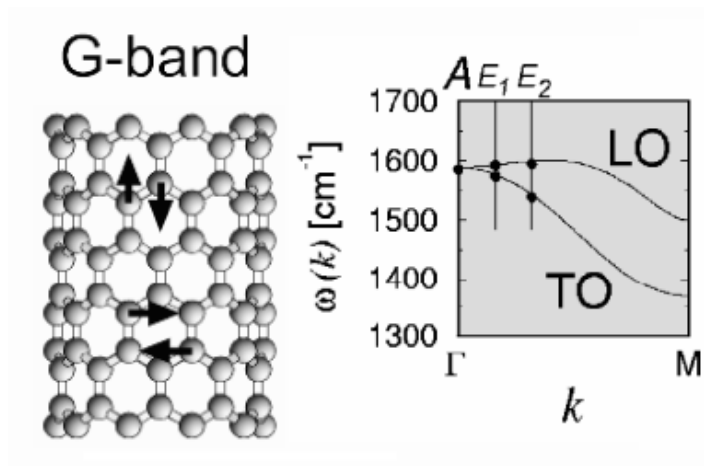


Figura 4.4: Esquerda: Vibrações atômicas ao longo das direções tangenciais (longitudinal e circunferencial) de um nanotubo de carbono, que dão origem à banda G. Direita: Modos ativos em Raman, de simetria A , E_1 e E_2 , e as linhas de corte correspondentes ($\mu = 0, 1$ e 2 , respectivamente) na primeira zona de Brillouin bidimensional [79].

correspondem às vibrações dos átomos de carbono na direção tangencial (circunferencial e longitudinal) do nanotubo (veja Figura 4.4), sendo, por isso, denominados de modos tangenciais. É muito comum também encontrar na literatura o uso do termo banda G para se referir aos modos tangenciais dos nanotubos, em analogia à chamada banda G do grafeno, que se origina do ramo E_{2g} da dispersão de fônons do grafeno no ponto Γ ⁵.

A banda G dos nanotubos de carbono é composta por até 6 picos, correspondendo a um modo longitudinal óptico (LO) e um transversal óptico (TO) para cada simetria⁶. Geralmente, esses picos são divididos em duas componentes, uma de maior e outra de menor frequência, sendo comumente chamadas na literatura de componentes G^+ e G^- , respectivamente. A frequência da componente G^- depende fortemente da curvatura do nanotubo, ou seja, do seu diâmetro, como pode ser visto na Figura 4.5 (c). Deste modo, a banda G dos nanotubos poderia, a princípio, ser

⁵No grafeno, os modos longitudinal e transversal óptico são degenerados em Γ .

⁶No entanto, dependendo das condições de geometria do experimento, bem como das direções de polarização da radiação incidente e/ou espalhada, pode ser observado um número menor de componentes na banda G.

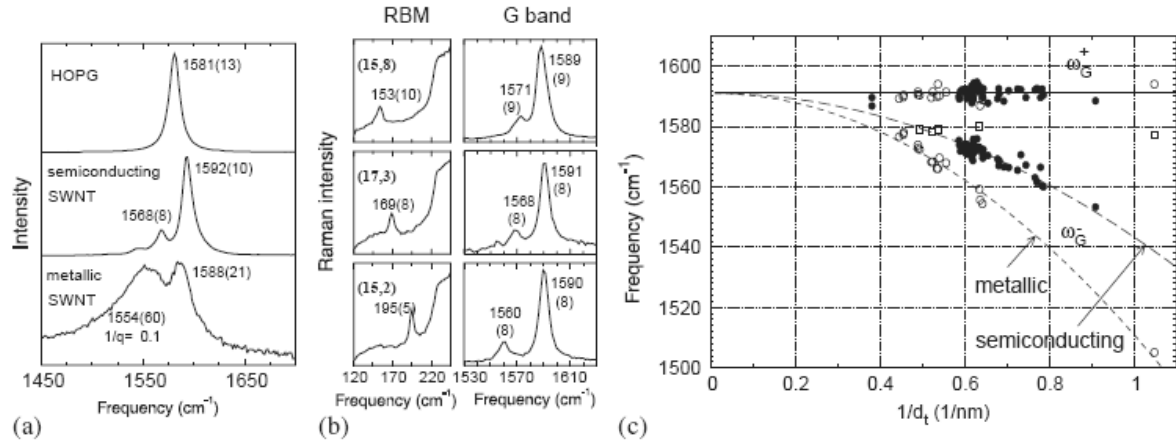


Figura 4.5: (a) De cima para baixo: Banda G de uma amostra de grafite altamente orientado (HOPG), de um nanotubo de carbono semicondutor e de um nanotubo metálico. (b) Espectro Raman na região da banda G para diferentes nanotubos de carbono semicondutores isolados. (c) Dependência da frequência das componentes G^+ e G^- da banda G com o inverso do diâmetro do nanotubo [80].

ajustada por até 6 Lorentzianas⁷. De fato, este é o caso observado para os nanotubos semicondutores. No entanto, no caso de nanotubos metálicos, a componente de menor frequência é frequentemente alargada e assimétrica, não sendo possível seu ajuste por uma simples função Lorentziana. Essa componente é então ajustada por uma função do tipo Breit-Wigner-Fano (BWF), centrada em ω_{ph} , dada pela equação

$$I_{BWF}(\omega) = I_0 \frac{[\gamma + 1/q(\omega - \omega_{ph})]^2}{\gamma^2 + (\omega - \omega_{ph})^2}, \quad (4.4)$$

onde γ corresponde à largura de linha, e q é o fator que introduz a assimetria no pico⁸. A Figura 4.5 (a) mostra o espectro de dois nanotubos de carbono individuais, crescidos sobre um substrato de silício, sendo um semicondutor e um metálico.

A origem física das características da componente G^- da banda G dos nanotubos de carbono metálicos foi alvo de extensa discussão na literatura nos últimos anos.

⁷A forma de linha descrita por uma função Lorentziana pode ser obtida tomando-se o limite em que a frequência ω_0 (aqui, ω_0 corresponderia à frequência do fônon) é muito maior que a constante de amortecimento γ na equação (3.11), que descreve a resposta de um oscilador harmônico amortecido, forçado pelo campo elétrico da luz incidente.

⁸Note que, tomando o limite em que $q \rightarrow 0$ na equação (4.4), retomamos a forma de linha de uma Lorentziana centrada em ω_{ph} .

Os primeiros trabalhos propunham uma interpretação onde a forma de linha do tipo BWF seria originada do acoplamento entre o fônon correspondente e um contínuo de estados eletrônicos nos nanotubos metálicos [81, 82], o chamado acoplamento fônon-plásmon⁹. Trabalhos experimentais em amostras de nanotubos individuais crescidos sobre um substrato pareciam mostrar que a BWF não era intrínseca aos nanotubos de carbono metálicos, mas sim resultante de efeitos de agregação dos nanotubos [83, 82]. No entanto, no ano de 2007, Wu *et al.* [84], através de medidas de espalhamento Raman ressonante em nanotubos de carbono metálicos isolados, suspensos em ar, observaram que o alargamento e a assimetria da componente G^- exibia uma forte dependência com o ângulo quiral θ do nanotubo, sendo a quiralidade dos tubos obtida independentemente através de medidas de espalhamento Rayleigh e através da frequência do modo de respiração radial dos nanotubos. O resultado que obtiveram está mostrado na Figura 4.6. Assim, eles concluíram que a presença de uma componente alargada e assimétrica na banda G de um nanotubo metálico seria uma condição suficiente, porém não necessária, para a identificação do caráter metálico do nanotubo em questão.

Além disso, neste mesmo trabalho, os autores mostraram que tanto a frequência como a largura de linha da componente G^- dos nanotubos metálicos apresentavam uma forte dependência com a energia de Fermi do sistema¹⁰. Como este comportamento não era observado em nanotubos semicondutores, eles o atribuíram à interação entre os fônons e as excitações de baixa energia do sistema eletrônico. Um estudo posterior, mais sistemático [12], mostrou que, tanto a frequência, como a largura de linha e também o parâmetro de assimetria q , de fato dependem fortemente da posição do nível de Fermi do nanotubo metálico, como mostrado na Figura 4.7. Além disso, os autores calcularam a correção na energia do fônon LO devido à essa variação da energia de Fermi no sistema. Os cálculos foram realizados tanto dentro da aproximação adiabática, onde a natureza temporal das vibrações atômicas é desprezada, e também levando-se em consideração esta natureza. Como mostrado na letra (a) da Figura, um correto ajuste dos pontos experimentais só é obtido por

⁹O plásmon é o quantum das excitações eletrônicas em um gás de elétrons.

¹⁰Através da aplicação de uma tensão de porta em dispositivos de nanotubos de carbono isolados do tipo efeito de campo, ou ainda através de métodos eletroquímicos, é possível variar a energia de Fermi do sistema, e concomitantemente, realizar medidas de espectroscopia Raman ressonante nos nanotubos.

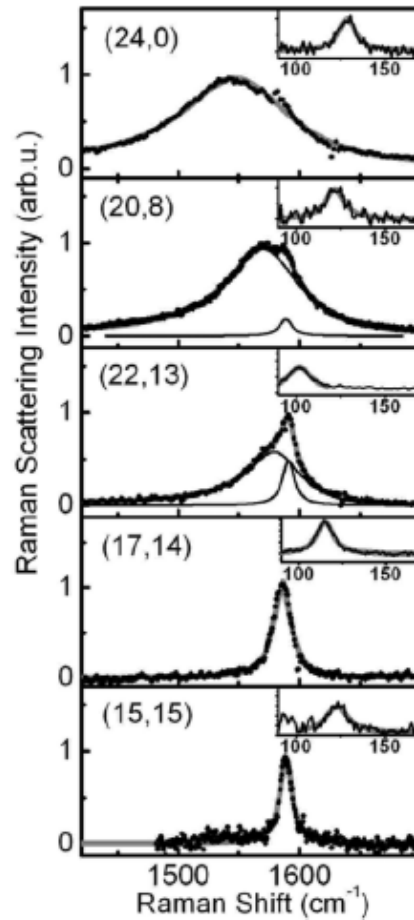


Figura 4.6: Espectro da banda G de nanotubos de carbono metálicos isolados, mostrando a dependência da linha Breit-Wigner-Fano com a quiralidade dos tubos. O ângulo quiral cresce de baixo para cima. Em destaque, o espectro na região do modo de respiração radial, que, associado à medidas de espalhamento Rayleigh, foram usados para identificar os índices (n, m) dos nanotubos [84].

cálculos do modelo não-adiabático. Resultados semelhantes também já haviam sido previstos (como discutido na subseção 2.3.2) e confirmados experimentalmente no grafeno [11, 54] (veja a Figura 4.8). Deste modo, ficou estabelecido que a importância de se considerar a natureza dinâmica das vibrações atômicas nestes materiais, para uma correta interpretação dos resultados experimentais.

Também no ano de 2007, cálculos teóricos baseados na Teoria do Funcional da Densidade [58] mostraram que, para um correto entendimento acerca da banda G de

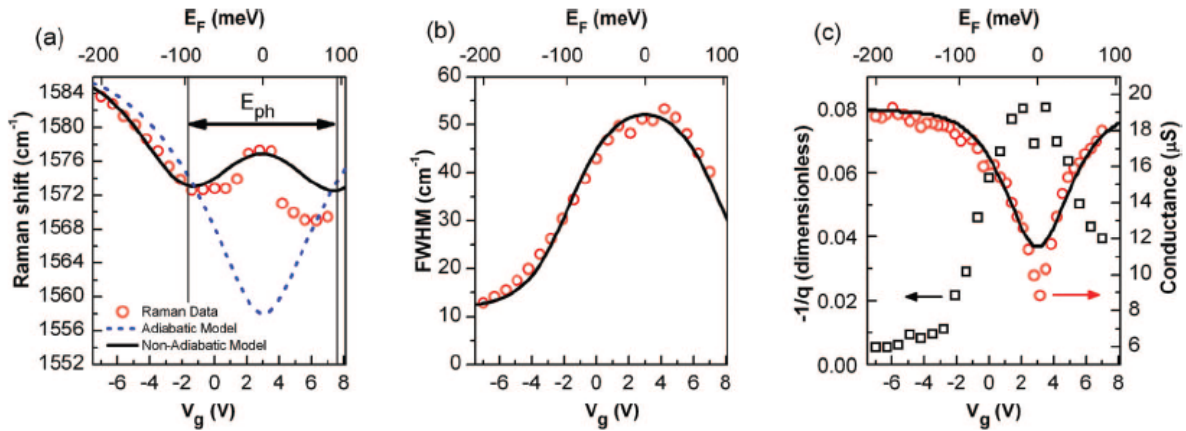


Figura 4.7: (a) Variação da frequência do modo LO de um nanotubo de carbono metálico isolado com a energia de Fermi do sistema. Os pontos correspondem à medidas de espalhamento Raman, obtidos com $E_l = 2.33$ eV, a linha pontilhada ao cálculo considerando a aproximação adiabática, e a linha sólida ao cálculo levando-se em conta a natureza dinâmica das vibrações atômicas. Dependência da largura de linha (b) e do parâmetro $-1/q$ (c) com E_F , para o mesmo nanotubo [12].

nanotubos de carbono metálicos, era necessário levar-se em consideração efeitos relacionados ao confinamento quântico, à curvatura e à natureza dinâmica das vibrações atômicas nestes sistemas. Devido à presença das anomalias de Kohn em nanotubos metálicos, a frequência do modo LO no ponto Γ apresentava uma frequência menor que aquela do modo TO, seguindo um comportamento contrário àquele observado no caso de nanotubos semicondutores, onde a componente de maior frequência é atribuída ao modo LO, e a de menor frequência ao modo TO¹¹. Assim, ficou estabelecido que a componente G^- da banda G dos nanotubos metálicos seria originada do modo de vibração longitudinal óptico (LO) no ponto Γ , enquanto a componente G^+ correspondia ao modo TO, sendo o contrário válido para os nanotubos semicondutores. A Figura 4.9 resume estas informações.

¹¹Esta atribuição pode ser entendida com base apenas em efeitos de curvatura: as constantes de força que descrevem as vibrações na direção circunferencial do tubo são menores que aquelas relacionadas à vibrações na direção longitudinal, sendo, portanto, a frequência do modo TO menor que a do modo LO em nanotubos semicondutores.

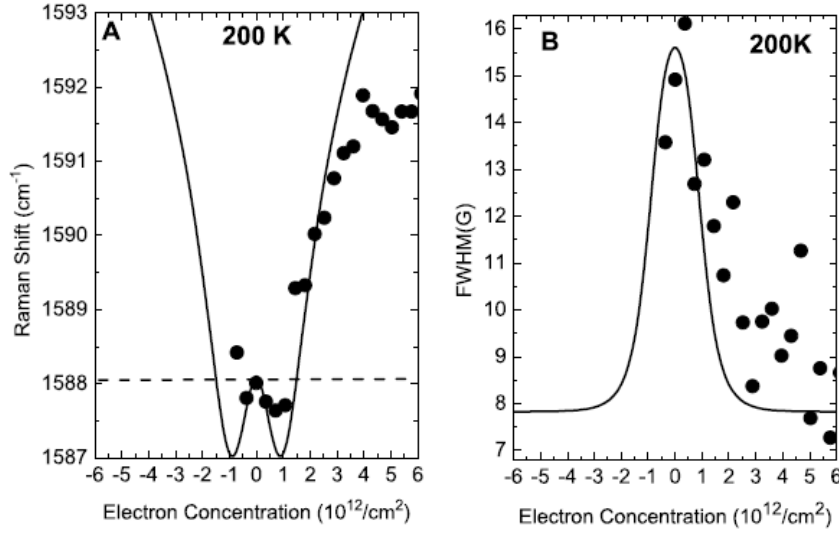


Figura 4.8: Posição (a) e largura de linha à meia altura (FWHM) (b) da banda G do grafeno em função da concentração de elétrons no sistema (proporcional à energia de Fermi), medidas à uma temperatura de 200 K, com energia de excitação $E_i = 2.41$ eV. A linha pontilhada em (a) corresponde ao cálculo da variação da frequência dentro da aproximação adiabática, enquanto a linha sólida, em (a) e (b), corresponde ao cálculo realizado levando-se em conta a natureza dinâmica das vibrações atômicas. O mínimo na frequência ocorre quando a energia de Fermi é igual à metade da energia do fônon em questão [11].

4.4 Dupla Ressonância

Além dos modos de primeira ordem, como o modo de respiração radial e a banda G, podemos observar também, na Figura 4.1, a presença de diversos modos de segunda ordem no espectro Raman de nanotubos de carbono. Estes modos são originados de um processo de espalhamento de quarta ordem, em que o elétron é espalhado por dois fônons, ou então por um fônon e um defeito, em uma das etapas intermediárias. A intensidade do pico Raman será então proporcional à

$$I \propto \left| \sum_{a,b,c} \frac{\langle f | H_{er}(\omega_s) | c \rangle \langle c | H_{ep} | b \rangle \langle b | H_{ep} | a \rangle \langle a | H_{er}(\omega_i) | i \rangle}{(E_i - E_a)(E_i - E_b)(E_i - E_c)} \right|^2, \quad (4.5)$$

onde, no caso do espalhamento se dar por um fônon e um defeito, um dos Hamiltonianos de interação elétron-fônon deve ser substituído pelo Hamiltoniano de interação

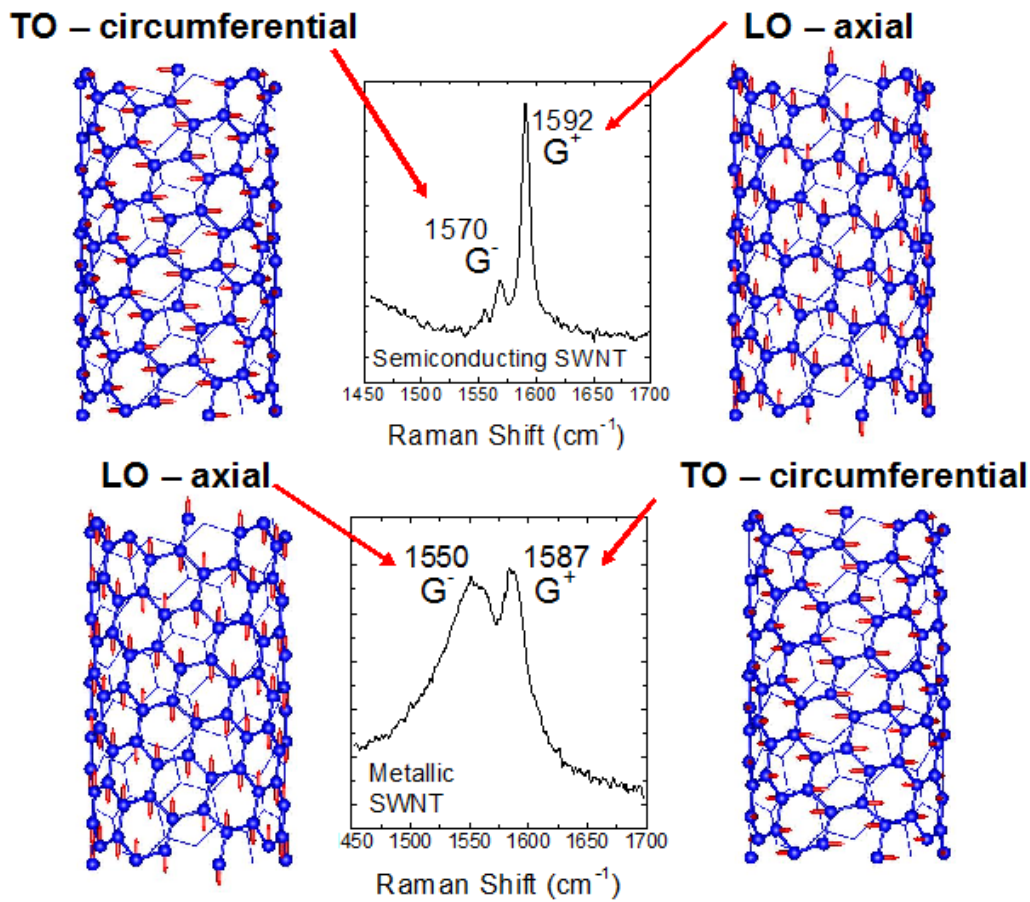


Figura 4.9: Centro: espectro na região da banda G de nanotubos de carbono isolados, metálicos e semicondutores. Nos nanotubos semicondutores, a banda G é composta por duas Lorentzianas, enquanto no caso dos nanotubos metálicos, a componente de baixa frequência é mais alargada e assimétrica. Na figura, estão mostrados também os modos de vibração relacionados à cada pico [58].

elétron-defeito, H_{ed} . Os estados e energias correspondentes são os mesmos apresentados na seção 3.3. Neste caso, há a possibilidade de ocorrência do que chamamos de dupla ressonância: quando dois termos no denominador na equação acima se anulam, a intensidade atinge um valor muito alto.

As bandas D, D' e G', além dos modos de frequência intermediária (os chamados IFMs) e os modos iTOLA, são todos modos originados de processos de dupla ressonância. A banda D, observada no espectro de diversos materiais de carbono cuja

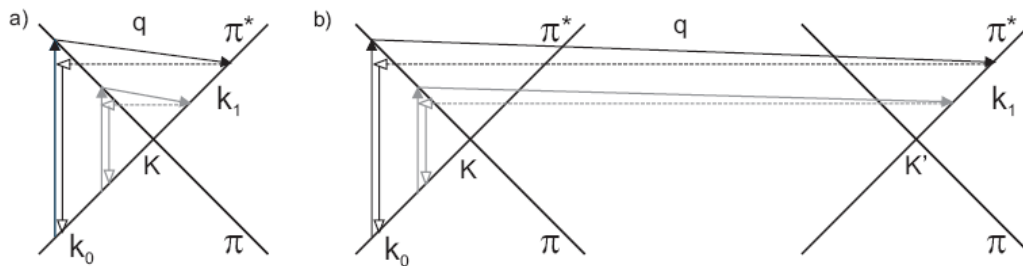


Figura 4.10: Espalhamento Raman com dupla ressonância na direção \mathbf{K} - Γ - \mathbf{M} (a) intra-vale e (b) inter-vale, que dão origem às bandas D' , e D e G' , respectivamente, no espectro Raman do grafeno e dos nanotubos de carbono [85].

hibridização é do tipo sp^2 , está relacionada à presença de desordem ou defeitos na estrutura cristalina do material, que quebram a simetria translacional do cristal, sendo muito utilizada na identificação da presença destes defeitos. No grafeno, a banda D é originada do ramo TO (de simetria A'_1) no ponto \mathbf{K} de sua dispersão de fônons. Os modos normais de vibração associados à essa banda consistem na respiração dos átomos de carbono de um hexágono, como mostrado na Figura 2.13 (c). O processo de espalhamento que dá origem à essa banda é um processo inter-vale, como está esquematizado na Figura 4.10 (b), onde o elétron é espalhado elasticamente pelo defeito, e inelasticamente por um fônon, em um dos processos intermediários. A banda D' também está relacionada à desordem ou defeitos, sendo, porém, originada de um processo de espalhamento intra-vale (Figura 4.10 (a)). Já a banda G' se origina de um processo de espalhamento inter-vale envolvendo dois fônons. Como, neste caso, não há a participação de nenhum defeito, sua observação independe da presença destes.

A frequência dos modos originados de um processo de dupla ressonância apresenta uma dispersão com a energia do laser usada para excitar a amostra, como pode ser visto na Figura 4.11, onde estão mostrados os espectros Raman de uma amostra de nanografite obtidos com diferentes energias de excitação [85]. Este comportamento dispersivo, principalmente o da banda G' , permite o estudo da estrutura eletrônica do grafite e do grafeno, bem como a determinação de parâmetros estruturais, como aquele que determina a ordem ao longo do eixo c do grafite [86]. Além disso, a banda G' é frequentemente utilizada na determinação do número n de ca-

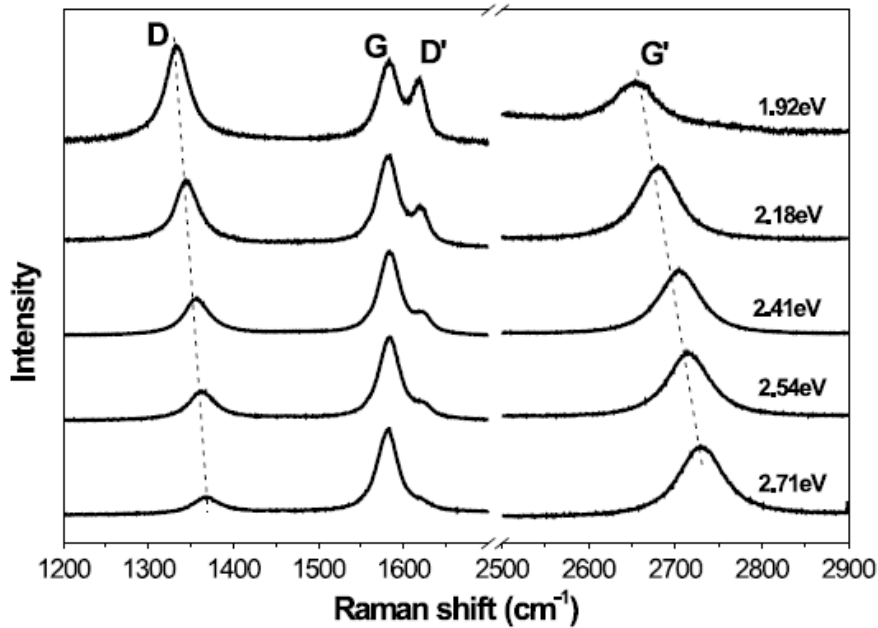


Figura 4.11: Espectro Raman de uma amostra de nanografite, onde estão mostrados os modos originados do processo de dupla ressonância mais intensos no espectro Raman. Note o comportamento dispersivo da frequência das bandas D, D' e G' com a energia do laser [85].

madas em amostras de grafeno [72], até o limite em que $n=3$, podendo também ser usada na obtenção da dispersão de fônons próximo ao ponto **K** do grafeno [87], e na obtenção dos parâmetros do modelo *tight-binding* para o grafeno *bilayer* [88].

No caso dos nanotubos de carbono, a frequência da banda G' apresenta uma forte dependência com o diâmetro dos nanotubos, sendo sua análise um pouco mais complexa que no caso do grafeno. Recentemente, Maciel *et al.* mostraram que ela pode ser usada na identificação do tipo de dopagem presente em amostras de nanotubos de carbono [89].

Capítulo 5

Resultados Experimentais

Este capítulo é dedicado à uma apresentação dos resultados experimentais de espectroscopia Raman ressonante em diferentes amostras de nanotubos de carbono. Começaremos por descrever a montagem experimental utilizada em nosso laboratório, para, logo em seguida, apresentarmos e discutirmos os resultados de medidas realizadas em amostras de nanotubos de carbono em feixes, individuais dispersos em solução aquosa com a ajuda de surfactantes, e isolados sobre um substrato de silício. Nossos resultados mais interessantes estão relacionados ao espectro na região dos modos tangenciais dos nanotubos, onde efeitos de agregação e transferência de carga podem facilmente ser observados.

5.1 Montagem experimental

O sistema utilizado em nosso laboratório para medidas de espectroscopia Raman é composto por um espectrômetro micro-Raman DILOR XY, equipado com um microscópio óptico, um sistema de lasers de gás e de corante, e uma interface que permite a digitalização dos dados coletados. Um esquema da montagem experimental está mostrado na Figura 5.1.

O feixe de laser incidente passa por um filtro de interferência, que deixa passar apenas luz com a frequência desejada¹, para depois ser focalizado na amostra através de um microscópio óptico, equipado com lentes objetivas de 10x, 50x, 80x e 100x de aumento. A luz retroespalhada pela amostra (a luz espalhada à 180° em relação

¹Na realidade, um pequeno intervalo de frequências.

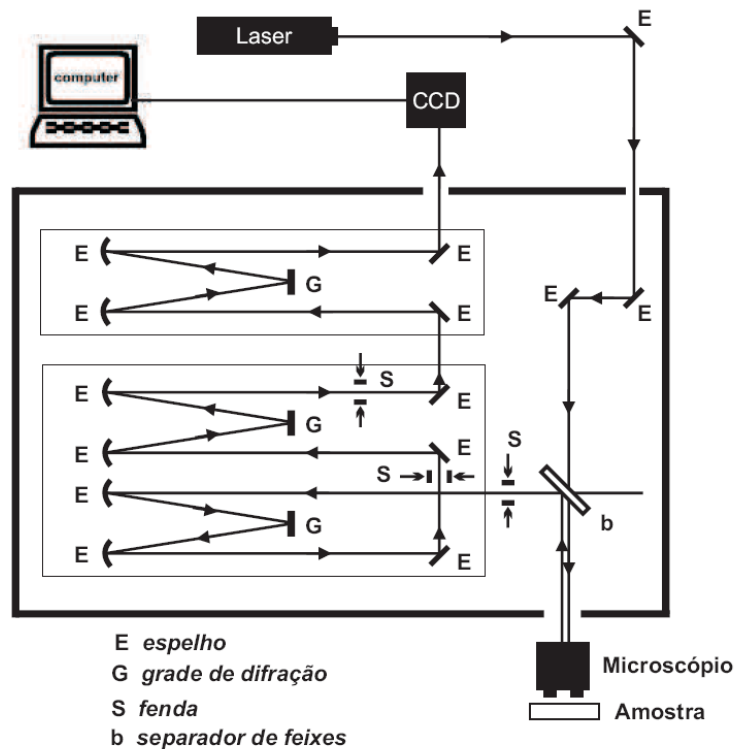


Figura 5.1: Esquema da montagem experimental utilizada em nosso laboratório, destacando a montagem interna do espectrômetro Raman DILOR XY [90].

à luz incidente) é coletada de volta pelo microscópio, passando em seguida por um divisor de feixes, onde 50 % da luz é refletida para a entrada no espectrômetro. O espectrômetro é composto por duas partes principais: o duplo monocromador e o espectrógrafo, podendo operar em dois modos distintos, os chamados modo simples ou modo triplo. No modo triplo, a luz passa primeiro pelo duplo monocromador, cuja principal função é eliminar a luz espalhada elasticamente, e depois pelo espectrógrafo. Já no modo simples, são usados filtros de interferência (os chamados filtros NOTCH) no lugar do duplo monocromador para eliminar a luz proveniente do espalhamento Rayleigh, e a luz espalhada é enviada diretamente ao espectrógrafo. A intensidade do sinal Raman é cerca de 5 vezes maior quando o espectrômetro é operado no modo simples, já que a luz passa por menos elementos ópticos em seu caminho.

O duplo monocromador é formado por duas partes, cada uma por sua vez

composta por dois espelhos esféricos de distância focal 500 mm e uma rede de difração de 1800 linhas/mm. A luz é dispersa pelas grades de difração e passa por uma fenda localizada na saída da segunda parte, usada para deixar passar apenas luz no intervalo de frequência em que se deseja medir. No espectrógrafo, formado também por dois espelhos esféricos de distância focal 500 mm e uma rede de difração e 1800 linhas/mm, a luz é novamente dispersa, para então ser enviada ao detector CCD. O sinal é então amplificado, digitalizado e enviado ao computador.

O sistema de lasers usado para excitar as amostras é composto por um laser de Ar-Kr (Coherent Innova 70 C Ion Laser), um laser de Ar (Coherent Innova 90C Ion Laser) e um laser de corante (Coherent 899-01 Dye Ring Laser). O laser de Ar-Kr pode ser sintonizado em uma de suas linhas (discretas) de emissão: 647.1 nm, 568.2 nm, 530.0 nm, 520.0 nm, 514.5 nm, 502.0 nm, 496.0 nm, 488.0 nm, 482.0 nm, 476.0 nm, 472.0 nm ou 457.9 nm. O laser de Ar é usado para bombear o laser de corante, operando no modo multilinhas, cuja potência de saída é em torno de 6.0 W. Já o laser de corante permite uma variação quase contínua do comprimento de onda do laser de saída, dentro da faixa de luminescência do corante. Em nosso laboratório, usamos basicamente três corantes diferentes: a Rodamina 560 ($C_{20}H_{15}N_2O_3Cl$), Rodamina 590, também conhecida como Rodamina 6G, ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), e o DCM especial, que é uma mistura dos corantes DCM ($C_{19}H_{17}N_3$) e sulforodamina B ($C_{27}H_{30}N_2S_2O_3$), todos dispersos em solventes específicos à concentrações específicas.

Para experimentos onde estamos interessados em analisar efeitos de polarização da luz, temos a opção de inserir placas de onda e polarizadores em pontos específicos do caminho óptico da luz.

5.2 Nanotubos de carbono individuais dispersos em solução aquosa

Nesta seção, iremos descrever nossos resultados de medidas de espectroscopia Raman ressonante em amostras de nanotubos de carbono sintetizadas por três métodos diferentes: os chamados métodos HiPco (High Pressure Carbon Monoxide Decomposition) [91], CoMoCat (catálise de cobalto e molibdênio) [92] e método de ablação

por laser. Realizamos medidas nas amostras “as-grown”², onde os nanotubos se encontram em feixes, unidos por interações do tipo van der Waals, e também nas amostras dispersas em solução aquosa com o auxílio de surfactantes, onde os nanotubos se encontram individualizados, envoltos pela molécula do surfactante, em ambiente aquoso. Nosso objetivo maior é observar como o grau de agregação das amostras interfere em seu espectro Raman, principalmente na região dos modos tangenciais (banda G) dos nanotubos.

O processo de dispersão das amostras nanotubos segue o procedimento proposto por Bachilo *et al.*, descrito na referência [37]. Utilizamos 150 mg de surfactante e 10 mL de água deionizada para cada 1 mg de nanotubos. A mistura é então deixada no ultra-som por aproximadamente 1 hora, e depois centrifugada à 13900 rpm, durante 90 minutos. O processo de dispersão das amostras foi realizado no Laboratório de Nanomateriais do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em colaboração com as pesquisadoras Adelina Pinheiro dos Santos e Valdirene Sullas Peressinotto.

5.2.1 Medidas em amostras crescidas pelos métodos HiPco e CoMoCat

A Figura 5.2 abaixo mostra o espectro Raman das amostras HiPco e CoMoCat nas regiões dos modos de respiração radial (RBM) e dos modos tangenciais, obtidos usando as linhas 1.92 eV e 2.18 eV, respectivamente. Os espectros dos nanotubos em feixes, ou “as-grown”, estão mostrados em vermelho; os espectros correspondentes aos nanotubos dispersos em solução aquosa com SDS estão em verde, e os espectros das amostras secas³ estão mostrados em azul. Já que não estamos interessados na análise das intensidades absolutas dos picos mostrados nos espectros, cada espectro foi normalizado pela sua máxima intensidade, sem perda de informações relevantes.

Usando o gráfico de Kataura mostrado na Figura 5.3 e a frequência dos modos de respiração radial mostrados na Figura 5.2, podemos analisar a contribuição de nanotubos metálicos e semicondutores para os espectros mostrados nesta última. Para a amostra HiPco, cujos espectros foram obtidos utilizando a energia de laser

²Que, como o próprio nome diz, são amostras medidas como crescidas, sem nenhum preparo prévio.

³O processo de secamento das amostras consiste em simplesmente pingar uma gota da dispersão em um substrato de vidro, sendo a medida realizada após o secamento da gota.

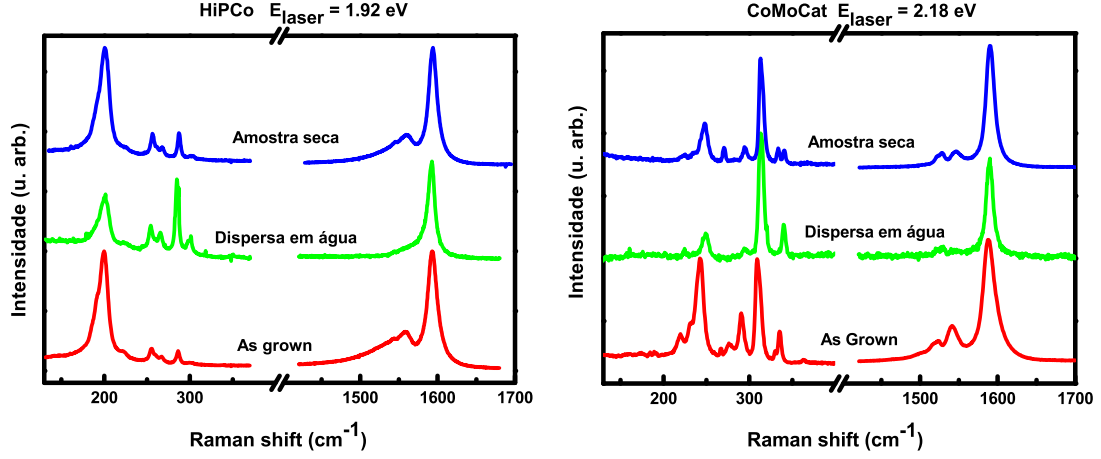


Figura 5.2: Espectro Raman das amostras HiPco e CoMoCAT. Os espectros em vermelho, verde e azul correspondem às amostras “as-grown”, dispersas em solução aquosa com SDS, e secas, respectivamente.

$E_l = 1.92$ eV, os picos em aproximadamente 200 cm^{-1} correspondem à nanotubos metálicos, cuja primeira energia de transição óptica (E_{11}^M) está em ressonância com a energia usada para a excitação. O conjunto de picos entre 250 e 300 cm^{-1} corresponde aos modos de respiração radial de nanotubos semicondutores, onde as transições E_{22}^S estão em ressonância com E_l . Já para a amostra CoMoCat, usamos a linha de laser amarela, cuja energia é $E_l = 2.18$ eV. Neste caso, o conjunto de picos entre 200 e 250 cm^{-1} corresponde à nanotubos metálicos cuja energia de transição E_{11}^M está em ressonância com E_l , e os picos observados entre 300 e 350 cm^{-1} correspondem à nanotubos semicondutores (E_{22}^S). Para os picos na região intermediária, entre 250 e 350 cm^{-1} , a atribuição do caráter semicondutor ou metálico não pode ser feita com precisão, já que ambas as transições E_{11}^M e E_{22}^S satisfazem a condição de ressonância com E_l .

Utilizando a relação

$$d_t = \frac{219}{\omega_{RBM} - 15}, \quad (5.1)$$

onde o diâmetro d_t é dado em nm, e a frequência ω_{RBM} em cm^{-1} , podemos obter

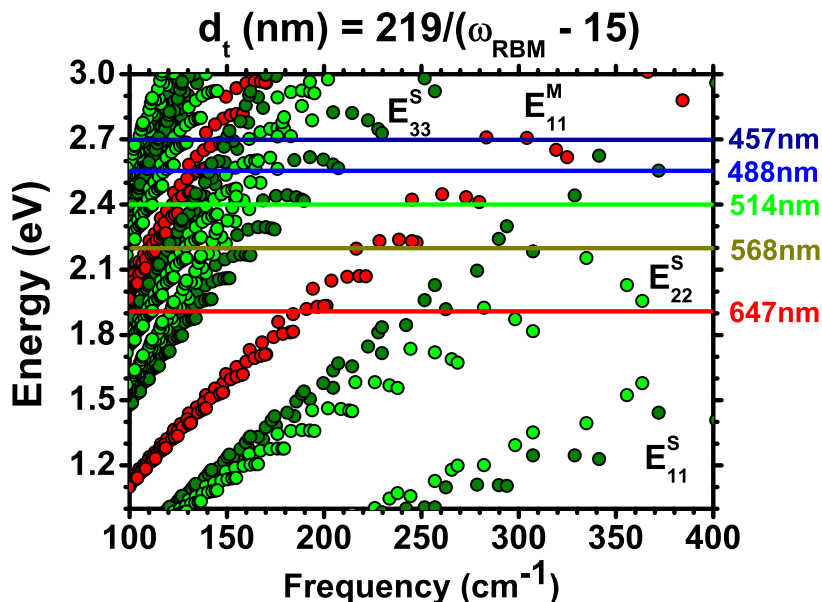


Figura 5.3: Gráfico de Kataura utilizado na identificação do caráter metálico ou semicondutor dos nanotubos de carbono [74].

uma estimativa da distribuição de diâmetros das amostras: no caso dos nanotubos crescidos pelo método HiPco, os diâmetros se encontram no intervalo 0.8 nm - 1.3 nm; já os nanotubos CoMoCat possuem diâmetros na faixa de 0.6 nm - 1.1 nm.

Comparando os espectros das amostras HiPco e CoMoCat “as-grown” e dispersas em solução aquosa na região do RBM, vemos que ambos apresentam uma mudança na intensidade relativa do conjunto de modos de respiração radial de frequência mais alta em relação àquele de frequência menor. Como discutido acima, os picos observados que possuem frequência maior correspondem à nanotubos semicondutores, enquanto os picos de mais baixa frequência correspondem à nanotubos metálicos. O aumento da intensidade relativa dos picos associados aos nanotubos semicondutores em relação aos picos originados de nanotubos metálicos no espectro das amostras dispersas poderia indicar a ocorrência de uma maior seletividade de nanotubos semicondutores no processo de dispersão. Contudo, ao secarmos a amostra dispersa, recobramos um espectro semelhante ao espectro das amostras

“as-grown”. Um estudo mais detalhado, porém, utilizando diferentes linhas de laser em uma mesma amostra, se faz necessário para um melhor esclarecimento acerca destes efeitos. De fato, em um estudo sistemático de amostras CoMoCat “as-grown”, dispersas em solução e secas com SDS, Jorio *et al.* [93] concluíram que mudanças de intensidades relativas, semelhantes às observadas aqui, ocorrem não de acordo com o caráter metálico/semicondutor dos nanotubos, mas sim de acordo com seu diâmetro. Assim, picos correspondentes ao modo de respiração radial de nanotubos de diâmetros pequenos ficam mais intensos em relação aos RBMs de nanotubos de diâmetro grande, quando os nanotubos se encontram isolados em dispersão aquosa.

Em relação aos modos tangenciais, podemos observar que a intensidade das componentes de menor frequência (G^-) depende fortemente do fato de os nanotubos estarem agregados ou não. No caso de nanotubos metálicos, como discutido no Capítulo 4, a componente G^- é geralmente alargada e assimétrica, sendo, atualmente, um consenso na literatura que ela é originada do ramo longitudinal óptico (LO) da dispersão de fônons dos nanotubos no ponto Γ . Alguns autores [83, 82] propuseram que a observação da G^- com essas características estaria relacionada ao grau de agregação dos nanotubos, desaparecendo no limite em que os nanotubos se encontram individualizados. Nossos resultados mostrados acima poderiam, a princípio, confirmar esta proposta. Contudo, os resultados em medidas de amostras crescidas pelo método de ablação por laser, descritos na próxima subseção, descartam esta possibilidade, e parecem confirmar que as características da componente G^- estariam relacionadas à uma mudança no nível de Fermi dos nanotubos, causada por uma possível transferência de carga entre o surfactante e o nanotubo.

No caso em que nanotubos semicondutores estão predominantemente em ressonância, os modos tangenciais também apresentam um comportamento curioso: a intensidade da componente de menor frequência diminui bastante em comparação àquela correspondente ao caso em que os nanotubos se encontram agregados em feixes. Este fato é observado também nas medidas com a amostra crescida pelo método de ablação por laser (veja a seguir), indicando que o grau de agregação dos nanotubos tem alguma influência sobre os modos associados às vibrações na direção circunferencial do tubo. Estudos mais sistemáticos, no entanto, são necessários para um melhor entendimento destes efeitos⁴. Apesar de alguns trabalhos na literatura

⁴De fato, chegamos a tentar realizar tal estudo. Na esperança de obter amostras dispersas onde

afirmarem que a intensidade da componente G^- de nanotubos semicondutores apresentam uma dependência com o ângulo quiral dos tubos [94], sendo nula no caso de nanotubos armchair, e máxima em nanotubos zigzag, a determinação exata dos índices (n, m) através de nossas medidas é um tanto quanto impossível, já que estamos medindo um número muito grande de nanotubos ao mesmo tempo. Logo, não há como afirmar que o efeito que estamos observando seja devido à quiralidade dos nanotubos, sendo mais provável que estejam relacionados ao grau de agregação das amostras.

5.2.2 Medidas em amostras crescidas pelo método de ablação por laser

O surfactante utilizado para a dispersão dos nanotubos de carbono pode influenciar enormemente as propriedades ópticas dos nanotubos [95]. Nesta subseção, descreveremos nossos resultados de medidas de espectroscopia Raman em amostras de nanotubos de carbono crescidas pelo método de ablação por laser, tanto nas amostras “as-grown”, como dispersas com dois surfactantes diferentes: o dodecil sulfato de sódio (SDS) e o colato de sódio (NaC). Amostras crescidas pelo método de ablação por laser apresentam uma distribuição de diâmetros mais estreita em relação às amostras crescidas pelos métodos HiPCo e CoMoCat, e, utilizando apenas duas energias de excitação diferentes, é possível separar a contribuição de nanotubos metálicos e semicondutores para o espectro Raman.

A Figura 5.4 abaixo mostra os espectros Raman obtidos com as linhas 1.92 eV e 2.41 eV. Pelo espectro na região do modo de respiração radial e o gráfico de Kataura mostrado na Figura 5.3, podemos concluir que os nanotubos de carbono em ressonância com a linha 1.92 eV têm caráter metálico, enquanto a linha 2.41 eV excita predominantemente nanotubos semicondutores. Diferentemente do que acontece com as amostras HiPco e CoMoCat, o espectro na região do RBM da amostra ablação por laser não muda drasticamente ao se dispersar os nanotubos, exceto talvez por um deslocamento de aproximadamente 10 cm^{-1} para frequências

os nanotubos apresentassem diferentes graus de agregação, variamos os parâmetros da dispersão, como o tempo e a velocidade de centrifugação, bem como o surfactante usado na dispersão. Porém, além do fato de a quantificação do grau de agregação não ser uma tarefa trivial, os efeitos sobre os modos tangenciais não se mostraram significativos, e, portanto, foram omitidos da presente dissertação.

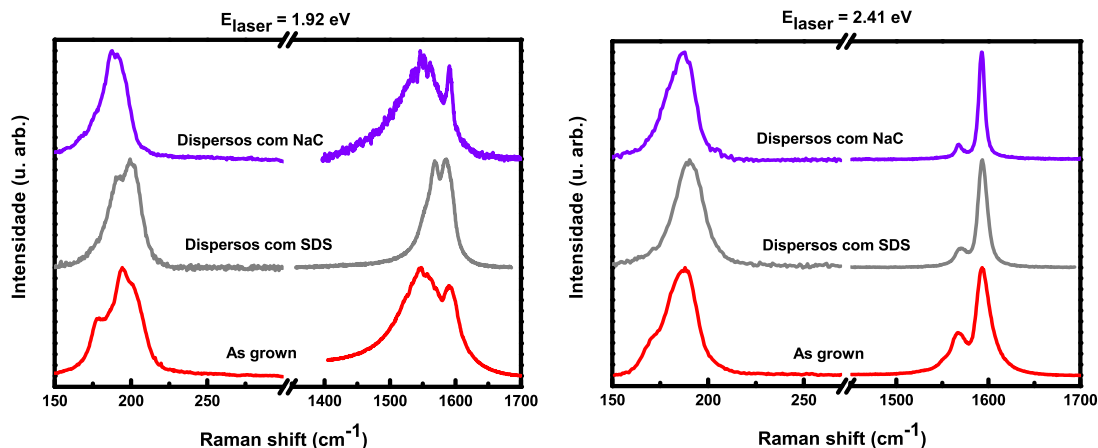


Figura 5.4: Espectro Raman de nanotubos de carbono crescidos pelo método de ablação por laser “as-grown” (vermelho), dispersos em solução aquosa com SDS (cinza) e NaC (roxo). Os espectros foram obtidos utilizando as linhas de laser 1.92 eV e 2.41 eV, que, neste caso, selecionam predominantemente nanotubos metálicos e semicondutores, respectivamente.

maiores, no caso em que a amostra dispersa foi medida com a linha 1.92 eV. Este efeito pode ser atribuído à interação do nanotubo com a molécula de surfactante em seu entorno.

Já os modos tangencias dos nanotubos metálicos são fortemente afetados ao se dispersar os nanotubos. Podemos observar uma mudança na largura de linha e na frequência da componente G^- do espectro das amostras dispersas com SDS em relação ao espectro das amostras “as-grown” e dispersas com NaC. Este efeito é interpretado considerando que houve uma mudança no nível de Fermi dos nanotubos metálicos, devido à uma transferência de carga entre o surfactante e o nanotubo. Contudo, apenas analisando o espectro da Figura 5.4 (a), não podemos afirmar se essa transferência de carga ocorreu do surfactante para o nanotubo, ou do nanotubo para o surfactante. Este efeito não é observado no espectro Raman das amostras dispersas com NaC, indicando uma pequena, ou nenhuma, transferência de carga neste caso. Estudos detalhados sobre o efeito de surfactantes na dispersão dos nanotu-

bos de carbono mostram que este último leva à um maior grau de individualização dos nanotubos em relação ao caso em que o SDS é usado [96, 97]. Portanto, a interpretação de que a componente G^- alargada e de frequência menor estariam relacionadas à efeitos de agregação parece não estar correta, já que no caso em que NaC foi usado na dispersão, um maior grau de individualização é atingido em relação ao uso do SDS.

Em relação aos modos tangenciais dos nanotubos semicondutores, uma observação interessante e ainda não explicada teoricamente pode ser feita comparando-se os espectros mostrados na Figura 5.4 (b). A razão entre as intensidades das componentes G^- e G^+ da banda G dos nanotubos semicondutores, I_{G^-}/I_{G^+} , é notavelmente menor no caso em que os nanotubos estão dispersos, em relação aos nanotubos em feixes. A componente G^- , neste caso, não desaparece completamente ao dispersar a amostra, como foi observado no espectro dos nanotubos CoMoCat dispersos em SDS mostrados na Figura 5.3 (b), mas sua intensidade é bem menor que aquela correspondente aos nanotubos em feixes. Estes resultados parecem indicar que a razão I_{G^-}/I_{G^+} nos nanotubos semicondutores talvez pudesse ser usada como um bom parâmetro capaz de fornecer informações à respeito do grau de agregação dos nanotubos em uma dada amostra. No entanto, estudos mais sistemáticos são necessários para confirmar este resultado.

Além disso, podemos notar também que as larguras de linhas de ambas as componentes G^+ e G^- dos nanotubos semicondutores são menores quando os tubos estão dispersos em relação aos tubos em feixes. Isso mostra que o efeito de agregação reduz o tempo de vida dos fônons dos nanotubos em relação aos tubos individuais. Os resultados estão resumidos na tabela abaixo.

Tabela 5.1: Parâmetros de ajuste para nanotubos semicondutores

Amostra	$\gamma_{G^-} (cm^{-1})$	$\gamma_{G^+} (cm^{-1})$	I_{G^-}/I_{G^+}
“As-grown”	19.6	16.8	0.40
Dispersos com SDS	12.2	10.6	0.17
Dispersos com NaC	9.2	7.2	0.13

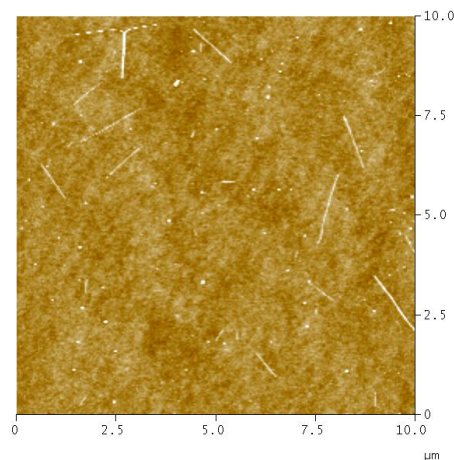


Figura 5.5: Imagem de microscopia de força atômica (AFM) da amostra de nanotubos isolados em Si/SiO₂, mostrando uma região de 10 μm x 10 μm .

5.3 Nanotubos de carbono individuais crescidos pelo método CVD sobre substrato de silício

Nesta seção, serão apresentados os resultados de medidas de espectroscopia Raman ressonante em nanotubos de carbono metálicos isolados, crescidos pelo método de deposição química em fase vapor (CVD - *Chemical Vapor Deposition*) sobre um substrato de silício altamente dopado, coberto por uma camada de aproximadamente 300 nm de SiO₂, utilizando como catalisadores partículas de ferro de dimensões nanométricas. Uma imagem de Microscopia de Força Atômica (AFM) de uma região de 10 μm x 10 μm está mostrada na Figura 5.5 acima. Podemos notar a baixa densidade de nanotubos na amostra, o que é fundamental para que possamos ter a certeza de que o sinal Raman que estamos medindo seja originado de um único nanotubo. Uma cuidadosa, e de certa forma, demorada varredura da amostra é necessária até que se encontre um nanotubo de carbono em ressonância com a energia de excitação utilizada. O trabalho de caracterização desta amostra foi utilizado como parte da análise dos resultados publicados na referência [98].

As medidas de espectroscopia Raman ressonante aqui apresentadas foram obtidas utilizando a energia de excitação $E_i = 1.92$ eV, que, de acordo com a distribuição de diâmetros da amostra, excita predominantemente nanotubos de car-

bono de caráter metálico⁵. As Figuras 5.6 e 5.7 mostram os espectros Raman de quatro nanotubos de carbono isolados distintos, medidos em diferentes regiões da amostra, onde estão mostrados tanto o modo de respiração radial, como a banda G dos nanotubos.

A tentativa de indexar os índices (n,m) dos nanotubos observados, através da frequência do RBM e da energia de laser utilizada, neste caso não é muito confiável, já que efeitos de interação com o substrato podem deslocar tanto as frequências dos modos de respiração radial (por até aproximadamente 10 cm^{-1}), como as energias de transição ópticas dos nanotubos (por até 100 meV). Em relação à determinação dos diâmetros dos nanotubos, podemos utilizar a relação

$$\omega_{RBM}(\text{cm}^{-1}) = \frac{248}{d_t(\text{nm})}, \quad (5.2)$$

proposta por Jorio *et al.* [75] para amostras semelhantes à aqui utilizada. Deste modo, concluímos que o diâmetro dos nanotubos cujos espectros estão mostrados na Figura 5.6 é de aproximadamente 1.45 nm , enquanto aqueles cujos espectros estão mostrados na Figura 5.7 possuem diâmetro de aproximadamente 1.32 nm .

Os espectros na região do modo de respiração radial, mostrados na Figura 5.6, apresentam praticamente a mesma frequência, dentro da resolução experimental ($\pm 1 \text{ cm}^{-1}$) indicando, portanto, que os dois tubos possuem o mesmo diâmetro. No entanto, na região da banda G, o espectro da Figura 5.6 (a) apresenta comportamento completamente distinto do mostrado na letra (b) da mesma figura. A banda G em (a) pode ser facilmente ajustada por duas Lorentzianas, como no caso de nanotubos semicondutores, enquanto a componente G^- do espectro em (b) pode ser ajustada por uma função do tipo BWF. O mesmo efeito é observado ao se comparar as Figuras 5.7 (a) e (b), que também correspondem aos espectros de nanotubos de diâmetros similares. Mais uma vez, atribuímos estes efeitos como sendo devidos à uma variação do nível de Fermi dos nanotubos, variação esta que pode ter sido causada pela interação com o substrato, ou até mesmo por moléculas presentes no ar, adsorvidas na parede do tubo.

⁵Utilizamos outras energias de excitação, além de $E_l = 1.92 \text{ eV}$, e observamos também o espectro Raman de alguns nanotubos de carbono semicondutores. Apesar de estas medidas não estarem apresentadas nesta dissertação, elas foram fundamentais na análise dos resultados publicados em [98].

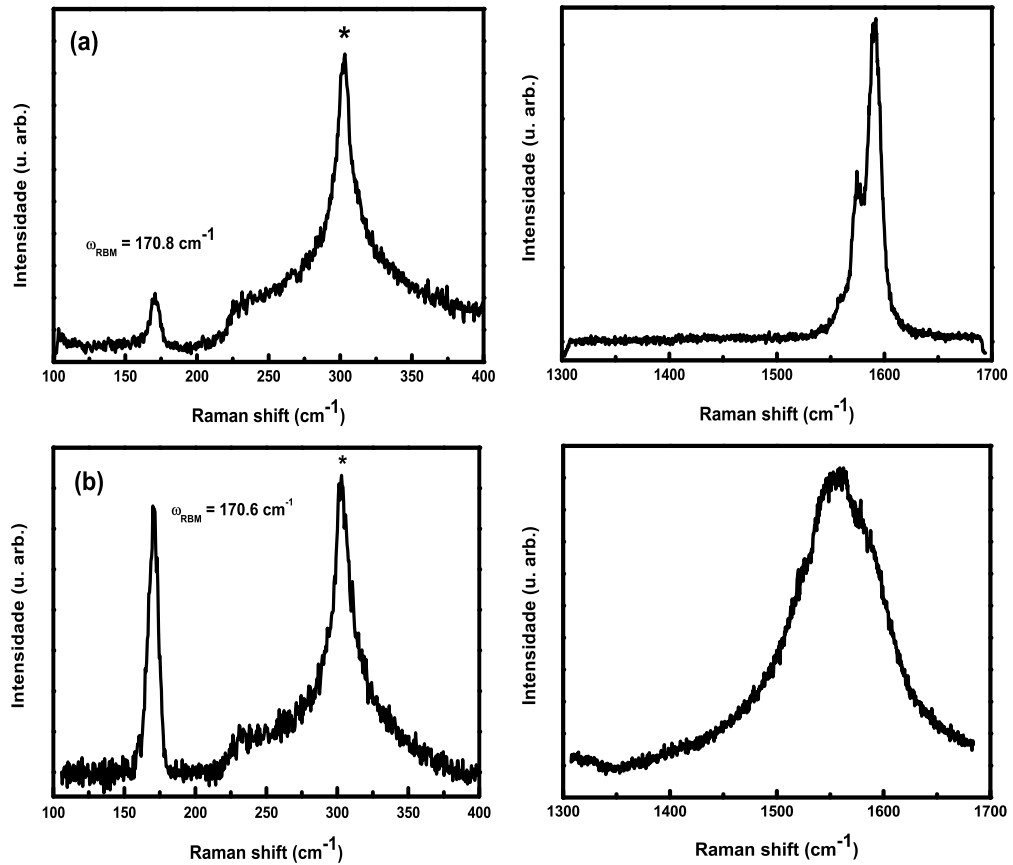


Figura 5.6: Espectro Raman de dois nanotubos metálicos isolados crescidos sobre substrato de Si/SiO₂, obtidos com $E_l = 1.92$ eV. Note que a frequência do modo de respiração radial de ambos os tubos é praticamente a mesma, dentro da resolução experimental (± 1 cm⁻¹), indicando que eles têm o mesmo diâmetro (pela equação (5.2), $d_t = 1.45$ nm). No entanto, o espectro da banda G é completamente diferente. O asterisco indica um modo originado do substrato de silício, em aproximadamente 303 cm⁻¹.

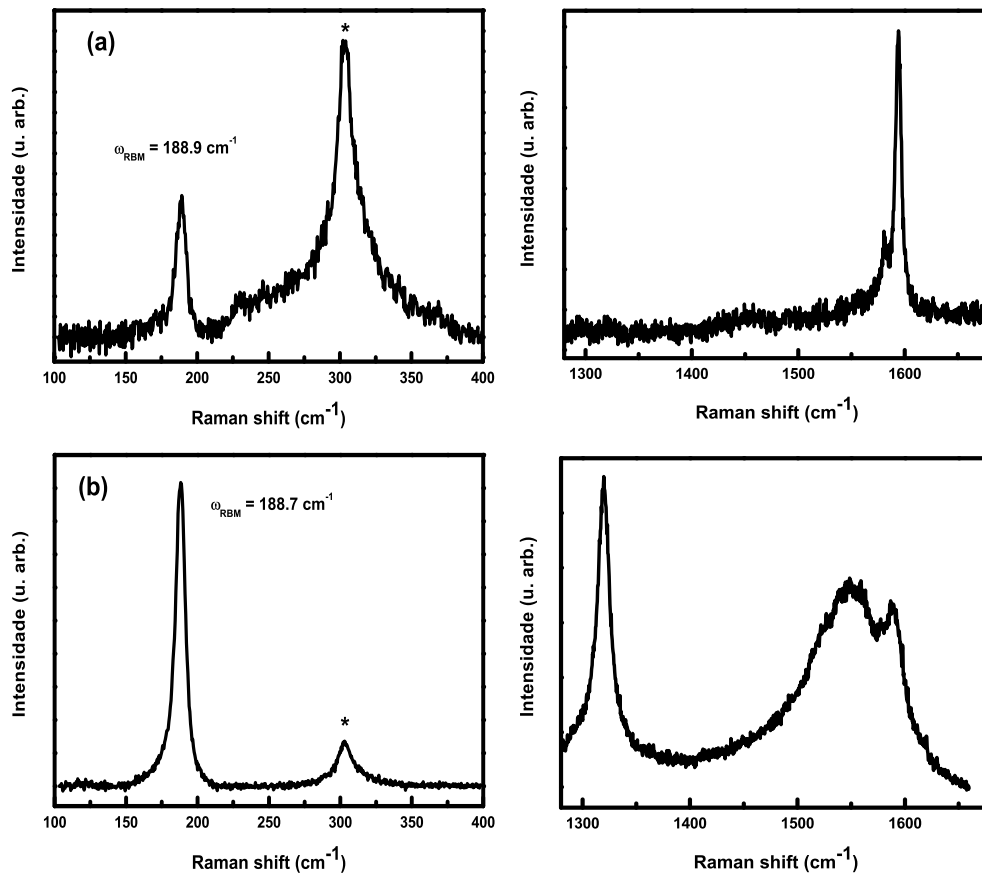


Figura 5.7: Espectro Raman de outros dois nanotubos metálicos isolados crescidos sobre substrato de Si/SiO₂, obtidos com $E_l = 1.92$ eV. O comentário da Figura 5.6 também é válido aqui: dois tubos com praticamente o mesmo diâmetro ($d_t = 1.32$ nm) apresentam bandas G muito distintas. O asterisco indica um modo originado do substrato de silício, em aproximadamente 303 cm^{-1} . Note que, em (b), o pico originado do modo de respiração radial do nanotubo tem intensidade maior que o pico originado do substrato, muito embora a quantidade de átomos do nanotubo iluminados pelo “spot” do laser seja cerca de três ordens de grandeza menor que a quantidade correspondente do substrato.

Capítulo 6

Conclusão

Nesta dissertação, aplicamos a técnica de espectroscopia Raman ressonante ao estudo de nanotubos de carbono de parede simples. Fizemos uma revisão bibliográfica acerca das principais propriedades dos nanotubos que nos foram importantes neste trabalho. Em especial, demos ênfase à uma discussão sobre como efeitos relacionados à interação elétron-fônon nestes sistemas afetam suas propriedades vibracionais. Revisamos, também, os aspectos teóricos do espalhamento Raman por modos vibracionais em cristais, para, em seguida, mostrarmos como a técnica de espectroscopia Raman é utilizada na caracterização e no estudo das propriedades eletrônicas e vibracionais dos nanotubos de carbono. Finalmente, apresentamos nossos resultados experimentais em amostras de nanotubos de carbono, crescidas por diferentes métodos. Realizamos medidas em amostras onde os nanotubos se encontravam em feixes, individuais dispersos em solução aquosa com ajuda de surfactantes, e individuais sobre um substrato de silício. Observamos como a componente de menor frequência da chamada banda G de nanotubos metálicos é sensível ao ambiente ao redor do nanotubo, sendo nossos resultados interpretados como sendo devidos à uma variação no nível de Fermi destes nanotubos, causada pela interação com o ambiente. No caso de nanotubos semicondutores, observamos que a relação entre as intensidades das componentes de menor e maior frequência da banda G parece ser um bom parâmetro de caracterização do grau de agregação de uma dada amostra de nanotubos de carbono. No entanto, para um melhor esclarecimento em relação à estes efeitos, estudos mais sistemáticos do que os apresentados aqui se mostraram necessários.

Apêndice A

Hamiltoniano de interação elétron-radiação

De acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo [99], o momento canônico \vec{p} de um elétron, na presença de um campo eletromagnético, deve ser substituído por

$$\vec{p} \rightarrow \vec{p} - e\vec{A}(\vec{r}, t), \quad (\text{A.1})$$

onde $\vec{A}(\vec{r}, t)$ é o potencial vetor que descreve o campo, e \vec{r} é o vetor posição do elétron. A fim de tratarmos o problema utilizando a Mecânica Quântica, o procedimento acima continua válido, com a exceção de que os vetores \vec{p} , \vec{r} e \vec{A} devem ser substituídos pelos respectivos operadores $\hat{\mathbf{p}}$, $\hat{\mathbf{r}}$ e $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, t)$, cada um obedecendo às relações de comutação específicas [100]. Os dois primeiros operadores atuam no espaço de Hilbert associado ao elétron, enquanto o último atua no espaço de Hilbert associado ao campo de radiação. O Hamiltoniano que descreve o elétron, sob a ação de um potencial $V(\hat{\mathbf{r}})$, na presença de um campo eletromagnético, é então dado por:

$$H_e = \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}} - e\hat{\mathbf{A}})^2 + V(\hat{\mathbf{r}}). \quad (\text{A.2})$$

Abrindo o termo $(\hat{\mathbf{p}} - e\hat{\mathbf{A}})^2/2m$, e lembrando que o operador $\hat{\mathbf{p}}$ em geral não comuta com $\hat{\mathbf{A}}^1$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}} - e\hat{\mathbf{A}})^2 &= \frac{1}{2m}(\hat{\mathbf{p}} - e\hat{\mathbf{A}}) \cdot (\hat{\mathbf{p}} - e\hat{\mathbf{A}}) \\ &= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} - \frac{e}{2m}\hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} - \frac{e}{2m}\hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2}{2m}\hat{\mathbf{A}}^2. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

¹Já que $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, t)$ é uma função de $\hat{\mathbf{r}}$, e $\hat{\mathbf{r}}$ não comuta com $\hat{\mathbf{p}}$.

Substituindo (A.3) em (A.2):

$$H_e = \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\hat{\mathbf{r}}) \right] - \frac{e}{2m} \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} - \frac{e}{2m} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2 \hat{\mathbf{A}}^2}{2m}. \quad (\text{A.4})$$

O termo entre colchetes representa o Hamiltoniano de um elétron em um potencial $V(\hat{\mathbf{r}})$, na ausência do campo eletromagnético, e os termos restantes descrevem a interação entre o elétron e o campo. O Hamiltoniano que descreve essa interação é, então, dado por

$$H_{er} = -\frac{e}{2m} \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}} - \frac{e}{2m} \hat{\mathbf{A}} \cdot \hat{\mathbf{p}} + \frac{e^2 \hat{\mathbf{A}}^2}{2m}. \quad (\text{A.5})$$

Faremos, agora, uma série de simplificações na expressão acima. Primeiramente, vamos considerar que o campo eletromagnético é descrito utilizando o chamado calibre de Coulomb:

$$\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}} = 0, \quad (\text{A.6})$$

onde os operadores campos elétrico e magnético da radiação são dados por:

$$\hat{\mathbf{E}} = -\frac{\partial \hat{\mathbf{A}}}{\partial t} \quad \text{e} \quad \hat{\mathbf{B}} = \nabla \times \hat{\mathbf{A}}. \quad (\text{A.7})$$

Considerando o primeiro termo de (A.5) agindo sobre um estado do Hamiltoniano eletrônico $|\psi\rangle$, e escrevendo o operador $\hat{\mathbf{p}}$ na representação das posições,

$$\hat{\mathbf{p}} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla, \quad (\text{A.8})$$

temos que

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \hat{\mathbf{p}} \cdot \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, t) | \psi \rangle &= \frac{\hbar}{i} [\nabla \cdot \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}, t)] \psi(\vec{r}) + \frac{\hbar}{i} \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}, t) \cdot \nabla \psi(\vec{r}) \\ &= \frac{\hbar}{i} \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}, t) \cdot \nabla \psi(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

onde $\psi(\vec{r})$ é a função de onda do elétron, correspondente ao estado $|\psi\rangle$, no espaço das posições, definida como:

$$\psi(\vec{r}) \equiv \langle \vec{r} | \psi \rangle. \quad (\text{A.10})$$

Fazendo o mesmo procedimento para o segundo termo em (A.5),

$$\langle \vec{r} | \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, t) \cdot \hat{\mathbf{p}} | \psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}, t) \cdot \nabla \psi(\vec{r}). \quad (\text{A.11})$$

Comparando (A.9) e (A.11), vemos que, no calibre de Coulomb, os operadores $\hat{\mathbf{p}}$ e $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, t)$ comutam.

Uma segunda simplificação pode ser feita no caso em que a função de onda eletrônica é localizada em uma pequena região do espaço. Supondo que a radiação seja composta por ondas planas monocromáticas, o potencial vetor $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, t)$ será proporcional à $e^{i\vec{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}}$. Agindo sobre o estado $|\psi\rangle$, e utilizando o fato de que a base $\{|\vec{r}\rangle\}$ é uma base completa:

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, t)|\psi\rangle &\propto e^{i\vec{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}}|q\vec{\psi}\rangle \\ &= \int e^{i\vec{k}\cdot\hat{\mathbf{r}}}|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\psi\rangle d\vec{r}\end{aligned}\quad (\text{A.12})$$

$$= \int e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}\psi(\vec{r})d\vec{r}|\vec{r}\rangle. \quad (\text{A.13})$$

Se a função de onda $\psi(\vec{r})$ é localizada em torno de um certo valor \vec{r}_0 , pequeno em comparação ao comprimento de onda da radiação, o fator $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ pode ser substituído por $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_0}$. Portanto, o operador $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, t)$ agindo sobre $|\psi\rangle$ é aproximadamente dado por

$$\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{r}}, t)|\psi\rangle \approx \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}_0, t)|\psi\rangle, \quad (\text{A.14})$$

e o Hamiltoniano H_{er} é então escrito como

$$H_{er} = -\frac{e}{m}\hat{\mathbf{p}}\cdot\hat{\mathbf{A}}(\vec{r}_0, t) + \frac{e^2}{2m}\hat{\mathbf{A}}^2(\vec{r}_0, t). \quad (\text{A.15})$$

Considerando campos eletromagnéticos oscilatórios no tempo, podemos ainda fazer uma terceira simplificação em H_{er} . Para isso, vamos considerar o momento cinético do elétron, $\hat{\mathbf{p}}^{cin}$, cuja definição é dada por

$$\hat{\mathbf{p}}^{cin} \equiv m\frac{d\hat{\mathbf{r}}}{dt}. \quad (\text{A.16})$$

A equação de movimento para o operador $\hat{\mathbf{r}}$, na representação de Heisenberg [70], é

$$m\frac{d\hat{\mathbf{r}}}{dt} = \frac{m}{i\hbar}[\hat{\mathbf{r}}, H_{er}]. \quad (\text{A.17})$$

Substituindo H_{er} dado por (A.15) na equação acima, a j -ésima componente de $\hat{\mathbf{p}}^{cin}$ é dada por

$$\hat{p}_j^{cin} = \frac{m}{i\hbar} \left\{ \frac{1}{2m}[\hat{r}_j, \hat{p}_i\hat{p}_i] - \frac{e}{m}[\hat{r}_j, \hat{p}_k]\hat{A}_k + \frac{e^2}{2m}[\hat{r}_j, \hat{A}_l\hat{A}_l] \right\}. \quad (\text{A.18})$$

O primeiro comutador na equação acima pode ser calculado utilizando a relação $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$ e a relação de comutação $[\hat{r}_j, \hat{p}_i] = i\hbar\delta_{ji}$:

$$\begin{aligned} [\hat{r}_j, \hat{p}_i \hat{p}_i] &= [\hat{r}_j, \hat{p}_i] \hat{p}_i + \hat{p}_i [\hat{r}_j, \hat{p}_i] \\ &= i\hbar\delta_{ji} \hat{p}_i + i\hbar\delta_{ji} \hat{p}_i \\ &= 2i\hbar\hat{p}_j. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

O segundo comutador é igual à $i\hbar\hat{A}_j$, e o último vale zero. Portanto,

$$\hat{p}_j^{cin} = \hat{p}_j - e\hat{A}_j(\vec{r}_0, t), \quad (\text{A.20})$$

e o momento cinético do elétron está relacionado ao respectivo momento canônico por

$$\hat{\mathbf{p}}^{cin} = \hat{\mathbf{p}} - e\hat{\mathbf{A}}(\vec{r}_0, t). \quad (\text{A.21})$$

Em função de $\hat{\mathbf{p}}^{cin}$, o Hamiltoniano (A.15) é escrito como

$$H_{er} = -\frac{e}{m}\hat{\mathbf{p}}^{cin} \cdot \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}_0, t) - \frac{e^2}{2m}\hat{\mathbf{A}}^2(\vec{r}_0, t). \quad (\text{A.22})$$

Em geral, para campos eletromagnéticos não muito intensos, a contribuição do termo em $\hat{\mathbf{A}}^2$ é desprezível. Utilizando a definição de $\hat{\mathbf{p}}^{cin}$ dada por (A.16), o primeiro termo da equação acima é escrito como

$$\begin{aligned} -\frac{e}{m}\hat{\mathbf{p}}^{cin} \cdot \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}_0, t) &= -e \left(\frac{d\hat{\mathbf{r}}}{dt} \right) \cdot \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}_0, t) \\ &= -e \frac{\partial}{\partial t} [\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}_0, t)] + e\hat{\mathbf{r}} \cdot \frac{\partial \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}_0, t)}{\partial t} \\ &= -e \frac{\partial}{\partial t} [\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{A}}(\vec{r}_0, t)] - e\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{E}}(\vec{r}_0, t), \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

onde utilizamos a regra da cadeia na passagem da primeira para a segunda linha, e a definição do campo elétrico no calibre de Coulomb (equação (A.7)) na passagem da segunda para a terceira linha.

Ao fazermos uma média temporal sobre um período completo de oscilação do campo, a contribuição do primeiro termo à direita do sinal de igualdade em (A.23) é nula, já que $\hat{\mathbf{r}}''$ (e, portanto, $\hat{\mathbf{r}}$) e $\hat{\mathbf{E}}$ oscilam em fase, e, portanto, $\hat{\mathbf{r}}$ e $\hat{\mathbf{A}}$ oscilam com uma defasagem de aproximadamente $\pi/2$.

Obtemos, assim, uma expressão para o Hamiltoniano de interação elétron-radiação,

$$H_{er} = -e\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{E}}(\vec{r}_0, t), \quad (\text{A.24})$$

na chamada aproximação de dipolo elétrico.

No caso de cristais, a aproximação de dipolo elétrico é razoável no limite em que o comprimento de onda da radiação incidente possa ser considerado muito maior que as dimensões da célula unitária do cristal, ou seja, que seu parâmetro de rede. O argumento rigoroso é baseado na negligência da dependência dos elementos de matriz de interação elétron-radiação com o vetor de onda da radiação incidente, fazendo uso das funções de Bloch para os elétrons no cristal, sendo mostrado em [40].

Bibliografia

- [1] Marvin L. Cohen. Looking Back and Ahead of Condensed Matter Physics. *Physics Today*, page 48, june 2006.
- [2] Marvin L. Cohen. Essay: Fifty Years of Condensed Matter Physics. *Physical Review Letters*, 101:250001, 2008.
- [3] Michael Levin and Xiao-Gang Wen. Colloquium: Photons and electrons as emergent phenomena. *Rev. Mod. Phys.*, 77(3):871–879, Sep 2005.
- [4] P. W. Anderson. More is Different. *Science*, 177:393, 1972.
- [5] J. K. Jain and P. W. Anderson. Beyond the Fermi liquid paradigm: Hidden Fermi liquids. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)*, 106:9131–9134, 2009.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666, 2004.
- [7] A. K. Geim. Graphene: Status and Prospects. *Science*, 324:1530, 2009.
- [8] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56, 1991.
- [9] S. Iijima and T. Ichihachi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603, 1993.
- [10] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. D. Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363:605, 1993.

- [11] Simone Pisana, Michele Lazzeri, Cinzia Casiraghi, Kostya S. Novoselov, A. K. Geim, Andrea Ferrari, and Francesco Mauri. Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene. *Nature Materials*, 6:198, 2007.
- [12] Adam W. Bushmaker, Vikram V. Deshpande, Scott Hsieh, Marc W. Bockrath, and Stephen B. Cronin. Direct observation of Born-Oppenheimer approximation breakdown in carbon nanotubes. *Nano Letters*, 9:607, 2009.
- [13] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Oxford University Press, 1998.
- [14] P. W. Anderson. *Concepts in Solids*. W. A. Benjamin, 1963.
- [15] N. H. March. *Electron Correlation in the Solid State*. Imperial College Press, 1999.
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:864–871, 1964.
- [17] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140:A1113, 1965.
- [18] Klaus Capelle. A Birds-Eye View of Density-Functional Theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36:1318, 2006.
- [19] J. C. Inkson. *Many-Body Theory of Solids*. Plenum Press, New York, 1963.
- [20] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio. Electronic excitations: density-functional versus many-body Green's function approaches. *Review of Modern Physics*, 74(601), 2002.
- [21] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio. Excitons photo-physics of carbon nanotubes. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58(719), 2007.
- [22] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Thomson Learning, 1976.

- [23] A. Grüneis et al. Electron-electron correlation in graphite: A combined angle-resolved photoemission and first-principles study. *Physical Review Letters*, 100(037601), 2008.
- [24] Wang K. Tse and Das S. Sarma. Phonon-induced many-body renormalization of the electronic properties of graphene. *Physical Review Letters*, 99(23), 2007.
- [25] Cheol H. Park, Feliciano Giustino, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Velocity renormalization and carrier lifetime in graphene from the electron-phonon interaction. *Physical Review Letters*, 99(8), 2007.
- [26] Paolo E. Trevisanutto, Christine Giorgetti, Lucia Reining, Massimo Ladisa, and Valerio Olevano. Ab initio GW many-body effects in graphene. *Physical Review Letters*, 101:226405, 2008.
- [27] Matteo Calandra and Francesco Mauri. Electron-phonon coupling and electron self-energy in electron-doped graphene: Calculation of angular-resolved photoemission spectra. *Physical Review B*, 76:205411, 2007.
- [28] Li Yang, Jack Deslippe, Cheol-Hwan Park, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Excitonic effects on the optical response of graphene and bilayer graphene. *Physical Review Letters*, 103(186802), 2009.
- [29] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409:47, 2005.
- [30] Min Ouyang, Jin-Lin Huang, Chin Li Cheung, and Charles M. Lieber. Energy gaps in metallic single-walled carbon nanotubes. *Science*, 292:702, 2001.
- [31] J. W. Mintmire and C. T. White. Universal density of states for carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 81:2506–2509, Sep 1998.
- [32] A. M. Rao et al. Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. *Science*, 275:187, 1997.
- [33] H. Kataura et al. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103:2555, 1999.

- [34] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus and. Electronic structure of double-layer graphene tubules. *Journal of Applied Physics*, 73:494, 1993.
- [35] Ge. G. Samsonidze et al. Family behavior of the optical transition energies in single-wall carbon nanotubes of smaller diameters. *Applied Physics Letters*, 85:5703, 2004.
- [36] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, and R. Saito. Resonance Raman spectroscopy (n, m) -dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71(7):075401, Feb 2005.
- [37] Sergei M. Bachilo, Michael S. Strano, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, and Bruce R. Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298(5602):2361–2366, December 2002.
- [38] R. B. Weisman and S. M. Bachilo. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension: An empirical Kataura plot. *Nano Lett.*, 3(9):1235–1238, September 2003.
- [39] V. N. Popov. Curvature effects on the structural, electronic and optical properties of isolated single-walled carbon nanotubes within a symmetry-adapted non-orthogonal tight-binding model. *New Journal of Physics*, 6:17, 2004.
- [40] P. Y. Yu and M. Cardona and. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [41] H. Goldstein, C. Poole, and J. Safko. *Classical Mechanics*. Addison Wesley, 2002.
- [42] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejon. Phonon dispersion in graphite. *Physical Review Letters*, 92(7), 2004.
- [43] R. Jishi. Phonon modes in carbon nanotubules. *Chemical Physics Letters*, 209(1-2):77–82, June 1993.

- [44] Georgii G. Samsonidze. *Photophysics of Carbon Nanotubes*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2007.
- [45] Michele Lazzeri, Claudio Attaccalite, Ludger Wirtz, and Francesco Mauri. Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite. *Phys. Rev. B*, 78(8):081406, Aug 2008.
- [46] Phillip L. Taylor and Olle Heinonen. *A Quantum Approach to Condensed Matter Physics - Capítulo 6*. Cambridge University Press, 2002.
- [47] W. Kohn. Image of the Fermi surface in the vibration spectrum of a metal. *Phys. Rev. Lett.*, 2(9):393–394, May 1959.
- [48] B. N. Brockhouse, T. Arase, G. Caglioti, K. R. Rao, and A. D. B. Woods. Crystal dynamics of lead. I. Dispersion curves at 100°K. *Phys. Rev.*, 128(3):1099–1111, Nov 1962.
- [49] B. N. Brockhouse, K. R. Rao, and A. D. B. Woods. Image of the Fermi surface in the lattice vibrations of lead. *Physical Review Letters*, 7:93, 1967.
- [50] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, 1955.
- [51] S. Piscanec, M. Lazzeri, Francesco Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson. Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, 93(18):185503, Oct 2004.
- [52] Stefano Baroni, Stefano de Gironcoli, Andrea Dal Corso, and Paolo Giannozzi. Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory. *Rev. Mod. Phys.*, 73(2):515–562, Jul 2001.
- [53] Michele Lazzeri and Francesco Mauri. Nonadiabatic Kohn anomaly in a doped graphene monolayer. *Physical Review Letters*, 97:266407, 2006.
- [54] Jun Yan, Yuanbo Zhang, Philip Kim, and Aron Pinczuk. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene. *Physical Review Letters*, 98:166802, 2007.

- [55] Tsuneya Ando. Anomaly of optical phonon in monolayer graphene. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75(12):124701, 2006.
- [56] Wang K. Tse, Ben, and Das S. Sarma. Chirality-induced dynamic Kohn anomalies in graphene. *Physical Review Letters*, 101(6), 2008.
- [57] Cheol-Hwan Park, Feliciano Giustino, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Electron-phonon interactions in graphene, bilayer graphene, and graphite. *Nano Letters*, 8:4229, 2009.
- [58] Stefano Piscanec, Michele Lazzeri, J. Robertson, Andrea C. Ferrari, and Francesco Mauri. Optical phonons in carbon nanotubes: Kohn anomalies, Peierls distortions, and dynamic effects. *Physical Review B*, 75:035427, 2007.
- [59] Ken ichi Sasaki et al. Chirality-dependent frequency shift of radial breathing mode in metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 78:235405, 2008.
- [60] J. C. Tsang, M. Freitag, V. Perebeinos, J. Liu, and Ph. Avouris. Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 2:725, 2007.
- [61] Ken ichi Sasaki et al. Curvature-induced optical phonon frequency shift in metallic carbon nanotubes. *Physical Review B*, 77:245441, 2008.
- [62] Tsuneya Ando. Optical phonon tuned by Fermi level in carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(1):014707, 2008.
- [63] Mildred S. Dresselhaus, Gene Dresselhaus, and Ado Jorio. *Group Theory*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [64] M. Damnjanović, I. Milošević, T. Vuković, and R. Sredanović. Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multiwall nanotubes. *Phys. Rev. B*, 60(4):2728–2739, Jul 1999.
- [65] E. B. Barros et al. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 431:261, 2006.
- [66] Ofir E. Alon. Number of Raman- and infrared-active vibrations in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 63(20):201403, May 2001.

- [67] C. V. Raman and K. S. Krishnan. A New Type of Secondary Radiation. *Nature*, 121(3048):501, 1928.
- [68] W. Hayes and R. Loudon and. *Scattering of Light by Crystals*. John Wiley & Sons, 1978.
- [69] R. Loudon. *The Quantum Theory of Light*. Oxford University Press, 1986.
- [70] J. J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison Wesley Longman, 1994.
- [71] Richard D. Mattuck. *A Guide to Feynman Diagrams in the Many-Body Problem*. McGraw-Hill, 1976.
- [72] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.*, 97(18):187401, Oct 2006.
- [73] Ado Jorio, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. *Carbon Nanotubes*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [74] P. T. Araujo, I. O. Maciel, P. B. C. Pesce, M. A. Pimenta, S. K. Doorn, H. Qian, A. Hartschuh, M. Steiner, L. Grigorian, K. Hata, and A. Jorio. Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 77(24):241403, Jun 2008.
- [75] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 86(6):1118–1121, Feb 2001.
- [76] M. Milnera, J. Kürti, M. Hulman, and H. Kuzmany. Periodic resonance excitation and intertube interaction from quasicontinuous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84(6):1324–1327, Feb 2000.
- [77] Jannik C. Meyer, Matthieu Paillet, Thierry Michel, Alain Moréac, Anita Neumann, Georg S. Duesberg, Siegmund Roth, and Jean-Louis Sauvajol. Raman

- modes of index-identified freestanding single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95(21):217401, Nov 2005.
- [78] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy. *Physical Review Letters*, 93:147406, 2004.
- [79] Ado Jorio, Mildred S. Dresselhaus, Riichiro Saito, and Gene Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, 2011.
- [80] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, and R. Saito. G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65(15):155412, Mar 2002.
- [81] K. Kempa. Gapless plasmons in carbon nanotubes and their interactions with phonons. *Phys. Rev. B*, 66(19):195406, Nov 2002.
- [82] Chaoyang Jiang, Kris Kempa, Jialong Zhao, Ulrich Schlecht, Ute Kolb, Thomas Basché, Marko Burghard, and Alf Mews. Strong enhancement of the Breit-Wigner-Fano Raman line in carbon nanotube bundles caused by plasmon band formation. *Phys. Rev. B*, 66(16):161404, Oct 2002.
- [83] M. Paillet, Ph. Poncharal, A. Zahab, J.-L. Sauvajol, J. C. Meyer, and S. Roth. Vanishing of the Breit-Wigner-Fano component in individual single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 94(23):237401, Jun 2005.
- [84] Yang Wu et al. Variable electron-phonon coupling in isolated metallic carbon nanotubes observed by Raman scattering. *Physical Review Letters*, 99:027402, 2007.
- [85] Luiz Gustavo de Oliveira Lopes Caçado. *Raman Spectroscopy of Nanographites*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- [86] L. G. Caçado et al. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. *Carbon*, 46:272, 2008.

- [87] D. L. Mafra, G. Samsonidze, L. M. Malard, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, and M. A. Pimenta. Determination of LA and TO phonon dispersion relations of graphene near the Dirac point by double resonance Raman scattering. *Physical Review B*, 76:233407, 2007.
- [88] L. M. Malard, J. Nilsson, D. C. Elias, J. C. Brant, F. Plentz, E. S. Alves, A. H. Castro Neto, and M. A. Pimenta. Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering. *Physical Review B*, 76:201401(R), 2007.
- [89] I. O. Maciel et al. Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes. *Nature Materials*, 7:878, 2008.
- [90] Daniela L. Mafra. Dispersão de fônons na vizinhança do ponto de Dirac do grafeno por espalhamento Raman (Dissertação de mestrado), 2008.
- [91] Michael J. Bronikowski, Peter A. Willis, Daniel T. Colbert, K. A. Smith, and Richard E. Smalley. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 19:1800, 2001.
- [92] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, and D. E. Resasco. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts. *Chemical Physics Letters*, 317(3-5):497 – 503, 2000.
- [93] A. Jorio, A. P. Santos, H. B. Ribeiro, C. Fantini, M. Souza, J. P. M. Vieira, C. A. Furtado, J. Jiang, R. Saito, L. Balzano, D. E. Resasco, and M. A. Pimenta. Quantifying carbon-nanotube species with resonance Raman scattering. *Phys. Rev. B*, 72(7):075207, Aug 2005.
- [94] R. Saito, A. Jorio, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Chirality-dependent G-band Raman intensity of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 64(8):085312, Aug 2001.
- [95] T. Hertel et al. Spectroscopy of single- and double-wall carbon nanotubes in different environments. *Nano Letters*, 5:511, 2005.

- [96] Jeff L. Blackburn, Chaiwat Engtrakul, Timothy J. McDonald, Anne C. Dillon, and Michael J. Heben. Effects of surfactant and Boron doping on the BWF feature in the Raman spectrum of single-wall carbon nanotube aqueous dispersions. *Journal of Physical Chemistry B*, 110:25551, 2006.
- [97] V. S. T. Peressinotto et al. *Unpublished*, 2006.
- [98] A. P. M. Barboza, A. P. Gomes, B. S. Archanjo, P. T. Araujo, A. Jorio, A. S. Ferlauto, M. S. C. Mazzoni, H. Chacham, and B. R. A. Neves. Deformation induced semiconductor-metal transition in single wall carbon nanotubes probed by electric force microscopy. *Physical Review Letters*, 100(25):256804, 2008.
- [99] John D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, August 1998.
- [100] L. Mandel and E. Wolf. *Optical Coherence and Quantum Optics*. Cambridge, New York, 1995.