

**Estudo dos efeitos de muitos corpos nas  
transições ópticas de nanotubos de carbono  
através de espectroscopia Raman ressonante**

Paulo Antônio Trindade Araújo

Março de 2006

**Estudo dos efeitos de muitos corpos nas transições ópticas de  
nanotubos de carbono através de espectroscopia Raman  
ressonante**

Paulo Antônio Trindade Araújo

Orientador: Prof. Ado Jorio de Vasconcelos

Co-orientador: Prof. Marcos Assunção Pimenta

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas  
Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Março de 2006

Dedico esta dissertação aos meus pais Paulo e Ivanete, às minhas irmãs e à  
Maíra. São pessoas importantes na minha vida.

# Agradecimentos

Tanta luta; tantas conquistas! Acredito que sou abençoado e sortudo.

Abençoado porque tenho comigo uma enorme vontade de conseguir vencer e buscar a superação. Sortudo porque toda minha vida foi regada com pessoas que se preocupam com meu desenvolvimento, tanto profissional quanto pessoal. Este mês, março de 2006, é muito importante porque marca o final de uma etapa muito importante (o mestrado) e o início de uma mais importante ainda, o doutorado. É claro que não consegui isso sozinho! Pessoas importantes estiveram comigo nesta caminhada. Algumas destas pessoas merecem destaque.

Agradeço ao Ado, meu amigo e orientador, um exemplo a ser seguido (tanto profissionalmente como pessoalmente), carro chefe desta empreitada. Fica difícil descrevê-lo com palavras. Só mesmo conhecendo a figura. Valeu Ado! Agradeço também ao Marquinhos, meu amigo e co-orientador, sempre apoiando e acreditando no meu potencial. Valeu Marquinho!

Agradeço aos meus pais, Paulo e Ivanete. Sempre com os braços abertos, prontos para me amparar quando necessário (e até quando não é necessário). Sempre preocupados com meu bem estar e sempre preocupados em mostrar um caminho que me levasse a maior conquista de todas: o bom caráter. Amo vocês.

Agradeço as minhas irmãs, sempre presentes. Sempre torcendo por mim. Torcendo para que tudo sempre dê certo. Amo vocês.

Agradeço à Maíra, um anjo que apareceu na minha vida. Sempre paciente, me oferecendo conforto, carinho, dedicação, cuidado. Te amo linda.

Agradeço à Tia Naza, pessoa fundamental no início desta jornada. Aliás, ela vem sendo fundamental a minha vida toda. Te amo tia.

Agradeço, em especial, aos meus amigos, Patrick, Sr. Hilário, Léo, Fábio, Tiago (O Xilol), Lucas (O Geninho), Meu garoto (O Fernando gardim) e a minha garota (A Bibi). Estes serão sempre lembrados pelo que representam para mim. Agradeço aos

amigos Gusta, Fantini, Aninha, Fred, Augusto e Mirela pelos inúmeros momentos de descontração. Agradeço aos primos postissos, Laninha e Paulinho, pela amizade sincera. Estes também sempre serão lembrados.

Agradeço à galera da pelada de quarta feira (pelo excelente futebol que me descontraí), à galera do futegolo futebol clube (depois do futebol tem que ter cerveja) e aos cascas. Agradeço à galera de Oliveira pelos bons momentos.

Por fim, agradeço ao Mário Sérgio pelas valiosas discussões e a Marluce, anjo da guarda dos estudantes de pós-graduação da física. Agradeço também, aqueles que de uma forma direta ou indireta, sempre torceram por mim.

# Conteúdo

<b>RESUMO</b>	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>iv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Nanotubos de carbono</b>	<b>6</b>
2.1 Estrutura e notação dos nanotubos de carbono . . . . .	6
2.2 Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono . . . . .	9
2.2.1 O método de elétrons fortemente ligados ( <i>tight-binding</i> ) simples ( $\pi$ -TB) aplicado ao grafite . . . . .	9
2.2.2 O confinamento quântico e a estrutura eletrônica do nanotubo . . . . .	11
2.3 O método <i>tight binding</i> estendido aplicado ao nanotubo de carbono . . . . .	14
2.4 Efeitos de muitos corpos na estrutura eletrônica . . . . .	19
2.4.1 Éxcitons . . . . .	19
2.4.2 Efeitos de muitos corpos em nanotubos de carbono . . . . .	20
2.5 Cálculos teóricos envolvendo efeitos de muitos corpos . . . . .	20
2.6 Lei de escala para efeitos de muitos corpos . . . . .	24
2.7 As transições ópticas ocorrem via níveis excitônicos . . . . .	26
2.8 Estrutura de fônons em nanotubos de carbono . . . . .	27
2.8.1 O modo radial de respiração (RBM) . . . . .	29
<b>3 O gráfico de Kataura</b>	<b>33</b>
3.1 O gráfico de Kataura estendido (ETB) e o gráfico de Kataura simples ( $\pi$ -TB)	33
3.2 Os efeitos de muitos corpos no ETB . . . . .	38
3.3 A frequência do modo radial ( $\omega_{RBM}$ ) e o gráfico de Kataura . . . . .	39

<b>4</b>	<b>O efeito Raman e os detalhes experimentais</b>	<b>41</b>
4.1	O efeito Raman: Bases teóricas . . . . .	41
4.1.1	Ordem dos processos Raman . . . . .	42
4.1.2	Processos Raman ressonantes e não ressonantes . . . . .	43
4.1.3	A intensidade do processo Raman . . . . .	44
4.1.4	Regras de seleção . . . . .	45
4.2	Aparato experimental . . . . .	47
4.3	Detalhes da amostra usada no experimento . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Resultados</b>	<b>50</b>
5.1	Resultados gerais . . . . .	50
5.2	Identificação dos tubos . . . . .	53
5.3	Análise do RBM . . . . .	54
5.4	Análise das energias de transição ( $E_{ii}$ ) . . . . .	55
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>63</b>
<b>7</b>	<b>Apêndice</b>	<b>65</b>
7.1	Éxcitons em semicondutor <i>bulk</i> . . . . .	65
7.1.1	Estados excitônicos em semicondutores . . . . .	66
<b>8</b>	<b>Apêndice B</b>	<b>68</b>
8.1	Teoria clássica do efeito Raman . . . . .	68
8.2	Teoria quântica do efeito Raman . . . . .	69
<b>9</b>	<b>Apêndice C</b>	<b>72</b>
9.1	Tabelas para os 94 nanotubos indexados no experimento de espectroscopia Raman . . . . .	72
<b>A</b>	<b>Tabelas com dados estruturais e energias de transição para nanotubos de carbono</b>	<b>76</b>
A.1	Nanotubos semicondutores tipo <i>I</i> . . . . .	76
A.2	Nanotubos semicondutores tipo <i>II</i> . . . . .	76
A.3	Nanotubos metálicos . . . . .	76

# Resumo

Utilizamos espectroscopia Raman ressonante como ferramenta para estudar nanotubos de carbono verticalmente alinhados. Através de padrões de ressonância dos espectros obtidos a partir de diversas linhas de laser, montamos um gráfico de Kataura experimental que cobre uma ampla região de diâmetros (0.7 à 2.3 nm) e energias de transição (1.26 à 2.71 eV). Conseguimos estabelecer experimentalmente as energias de transição ( $E_{ii}$ ) e as frequências do modo radial de respiração ( $\omega_{RBM}$ ) para 94 nanotubos, sendo 21 nanotubos metálicos e 73 nanotubos semicondutores. Utilizando o par ( $E_{ii}, \omega_{RBM}$ ), atribuímos índices ( $n, m$ ) aos 94 nanotubos de carbono. A partir dos índices ( $n, m$ ) atribuídos, obtivemos os diâmetros para os 94 nanotubos de carbono e assim, estabelecemos uma relação entre  $\omega_{RBM}$  e  $d_t$  dada por:  $\omega_{RBM}(\text{cm}^{-1}) = \frac{219}{d_t(nm)} + 15$ . Verificamos também que os efeitos de muitos corpos não acontecem com a mesma intensidade para todas as energias de transição dos nanotubos. Observamos que as energias de transição  $E_{11}^S$  e  $E_{22}^S$  e as energias de transição  $E_{33}^S$  e  $E_{44}^S$  desviam de maneiras distintas da previsão teórica feita pelo método *tightbinding* simples. Isto ocorre porque os estados excitônicos para  $E_{11}^S$  e  $E_{22}^S$  são fortemente localizados, enquanto que para  $E_{33}^S$  e  $E_{44}^S$  temos estados excitônicos delocalizados pelo nanotubo. De fato, verificamos que estas energias de transição, quando corrigidas por um modelo de uma lei de escala, obedecem a leis de escala diferentes. Confirmamos experimentalmente, que as interações elétron-fônon ocorrem com intensidades diferentes, de acordo com a quiralidade do tubo, sendo mais intensos para nanotubos *zigzag* que para nanotubos *armchair*.



# Abstract

We used resonant Raman spectroscopy as a tool for studying vertically aligned carbon nanotubes. From the resonance patterns of the spectra obtained using several different laser lines, we obtained an experimental Kataura's plot covering a broad range of diameters (0.7 to 2.3 nm) and transition energies (1.26 to 2.71 eV). We measured experimentally the transition energies ( $E_{ii}$ ) and radial breathing modes ( $\omega_{RBM}$ ) for 94 nanotubes. With the ( $E_{ii}, \omega_{RBM}$ ) values obtained experimentally, we assigned the ( $n, m$ ) indexes to 94 carbon nanotubes, where 21 obtained are metallic tubes and 73 are semiconducting tubes. From the ( $n, m$ ) assignment, we obtained the diameters for those 94 carbon nanotubes and, thus, we established a relation between  $\omega_{RBM}$  and  $d_t$  given by:  $\omega_{RBM}(\text{cm}^{-1}) = \frac{219}{d_t(nm)} + 15$ . We verified that many body effects do not have the same intensity for all carbon nanotubes transition energies. We observed that the transition energies  $E_{11}^S$  and  $E_{22}^S$  and the energies  $E_{33}^S$  and  $E_{44}^S$  deviate in different ways from the simple tight binding method theoretical predictions. This occurs because the excitonic states  $E_{11}^S$  and  $E_{22}^S$  are strongly localized, while  $E_{33}^S$  and  $E_{44}^S$  are delocalized excitonic states. So, we verified that these transition energies, when corrected by a scale law model, obey different scale laws. We also observed that electron-phonon interactions occur with different intensities, in accordance with the tube chirality, being more intense for zigzag tubes than for armchair tubes.

# Capítulo 1

## Introdução

Todos os dias, temos um contato muito grande com materiais constituídos de carbono. O carbono é um elemento químico muito estável que dá origem a diversos materiais, isto porque aparece na natureza em diversas formas de hibridização que são:  $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  [1]. Talvez, os materiais mais comuns, formados por átomos de carbono, sejam o grafite, cuja hibridização é  $sp^2$  e o diamante, cuja hibridização é  $sp^3$ . No grafite, a forma de hibridização  $sp^2$  dá origem à três ligações do tipo  $\sigma$  e uma ligação do tipo  $\pi$ . Nas ligações tipo  $\sigma$ , os elétrons encontram-se fortemente localizados, enquanto nas ligações do tipo  $\pi$  os elétrons encontram-se deslocalizados pela estrutura atômica (ou estrutura molecular) do sistema. No diamante, a forma de hibridização  $sp^3$  dá origem a quatro ligações do tipo  $\sigma$ . Em materiais com hibridização tipo  $sp$ , temos a formação de duas ligações do tipo  $\sigma$  e duas ligações do tipo  $\pi$ . De fato, se olharmos para nós mesmos, tenhamos talvez o maior exemplo de estabilidade de materiais compostos de carbono, já que as inúmeras cadeias orgânicas que nos constituem são formadas por carbono em suas diversas formas de hibridização.

O grafite, é formado por redes hexagonais nas quais seus átomos são fortemente ligados através de ligações covalentes. Essas várias redes hexagonais são conectadas através de ligações de Van-der-Walls, que são ligações bem mais fracas que as covalentes. Em 1991, Iijima *et al.* [2] fez a primeira observação (utilizando microscopia eletrônica de transmissão) de um material que foi caracterizado como camadas de grafite 2D (ou grafeno) enroladas concêntricamente no formato de cilindro, com espessura de dezenas de nanômetros e dezenas de micrômetros de comprimento. A estes materiais foi dado o nome de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Estes materiais foram sintetizados

através da vaporização de grafite e condensação do vapor de carbono a alta temperatura em uma atmosfera de hélio [2].

A descoberta dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, desencadeou inúmeros trabalhos de pesquisas experimentais e teóricas na tentativa de entender melhor as propriedades estruturais destes novos sistemas. Apesar dos vários trabalhos de pesquisas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas, várias pesquisas teóricas foram realizadas para tentar entender a forma mais fundamental destes compostos: os nanotubos de carbono de parede única. De fato, quando os os nanotubos de carbono de parede única foram observados pela primeira vez, em 1993 [3], tivemos um grande avanço científico, uma vez que vários experimentos começaram a ser feitos com o objetivo de observar as várias propriedades fundamentais que eram previstas pela teoria mas não eram observadas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

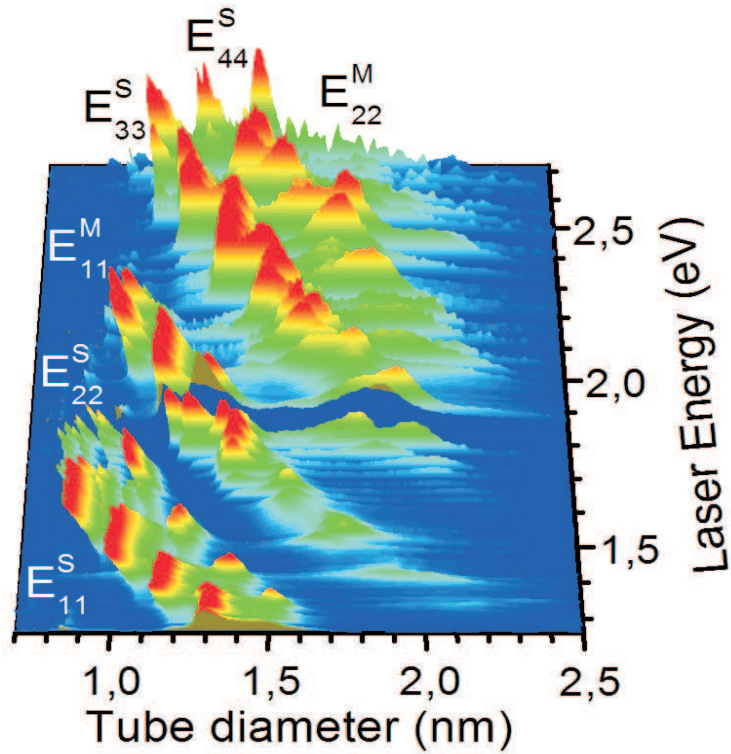
Nanotubos de carbono de parede única podem ser descritos como uma única camada de grafeno enrolada na forma de cilindro com poucos nanômetros de espessura e vários micrômetros de comprimento [1, 4]. Devido à grande razão entre seu comprimento e sua espessura (da ordem de  $10^4$ - $10^5$ ), os nanotubos de carbono de parede única são considerados estruturas uni-dimensionais. Esta característica uni-dimensional é responsável por propriedades muito interessantes, que tem despertado interesse científico, principalmente quando se trata da tentativa de aplicá-los como ferramenta para desenvolvimento da nanotecnologia [1]. Os SWNTs podem ser metálicos ou semicondutores, dependendo do seu diâmetro e de sua quiralidade, sem depender de qualquer tipo de dopagem [1, 4]. Esta característica torna o nanotubo carbono um excelente precursor para o desenvolvimento de nanodispositivos eletrônicos, assim como o silício é o precursor da microeletrônica.

A espectroscopia Raman, assim como a fotoluminescência e as técnicas de absorção, demonstraram ser muito eficientes na caracterização das propriedades eletrônicas dos nanotubos. Em especial, com a espectroscopia Raman, ainda temos informações sobre a estrutura vibracional dos nanotubos de parede única. Hoje em dia, muitos trabalhos utilizando as técnicas mencionadas acima (principalmente a espectroscopia Raman, baseada no efeito Raman) ainda têm sido realizados com o objetivo de desvendar ainda mais a estrutura destes materiais uni-dimensionais, uma vez que entender a estrutura dos nanotubos de carbono é importante por muitos motivos, dentre eles: a construção de experimentos consistentes para caracterização dos tubos e aplicações tecnológicas. Neste trabalho utilizaremos a espectroscopia Raman como técnica experimental para investigação

de nanotubos de carbono [5, 6, 7].

O efeito Raman é ressonante quando atingimos a diferença de energia entre estados nas bandas de condução e valência [4, 8]. Sabe-se também que a frequência dos modos radiais de respiração (RBM) possuem uma dependência linear com  $\frac{1}{d_t}$ , onde  $d_t$  é o diâmetro do nanotubo [1, 4, 34]. A espectroscopia Raman, com tudo isso, tornou-se uma ferramenta muito útil e poderosa na caracterização estrutural e de propriedades dos nanotubos de carbono. Em um experimento de espectroscopia Raman, incidimos uma luz de laser de frequência  $\omega_l$  e capturamos uma luz espalhada com frequência  $\omega_l \pm \omega_{fônons}$  (+ para *Stokes* e – para *anti-Stokes*). O espectro que é observado, exibe a intensidade do sinal Raman como uma função da frequência da luz espalhada. Então, se fizermos um gráfico da intensidade em função do desvio da frequência  $\omega_l$  (que é comumente chamado de desvio Raman) temos um espectro que nos mostrará a intensidade do sinal como uma função da frequência dos fônons que participam do espalhamento. Com várias linhas de laser, é possível encontrar padrões de ressonância para os nanotubos e extrair, destes padrões, as energias de transição e os diâmetros dos tubos, já que, estas grandezas, são relacionados com a energia do laser e a frequência dos modos radiais de respiração do nanotubo. Claramente, cada par  $(E_{laser}, \omega_{RBM})$  extraído de um experimento de espectroscopia Raman se refere a um ponto  $(E_{ii}, d_t)$  no gráfico de Kataura (que será definido adiante) [6, 7], portanto, a espectroscopia Raman ressonante é uma medida experimental do gráfico de Kataura.

Outro fator importante, é conseguir estabelecer um guia confiável das propriedades dos nanotubos de carbono. O gráfico, que hoje em dia é conhecido como gráfico de Kataura [9], que mostra as energias de transição óptica dos nanotubos como uma função do diâmetro do tubo, tornou-se uma ferramenta muito útil na interpretação de várias propriedades deste material pois técnicas ópticas, como já mencionado, se mostraram extremamente poderosas na caracterização e estudo dos nanotubos de carbono. No entanto, desde de 1999 que pesquisadores vêm juntando várias peças de informação, tentando resolver um verdadeiro quebra cabeça [6, 7, 10, 11, 12, 13, 14, 15]. A teoria para prever e extrapolar resultados para nanotubos que não foram medidos, ainda não está totalmente estabelecida, devido à dificuldade de determinar as interações de muitos corpos, ou seja, interações elétron-elétron e interações elétron-buraco (formando éxcitons) que são muito amplificadas nestes materiais quase-uni-dimensionais [16, 17]. Diversas amostras, preparadas com as mais diversas condições experimentais e com diversas amostragens de



**Figura 1.1:** Gráfico tri-dimensional dos 95 espectros Raman medidos no experimento. Este gráfico mostra a intensidade normalizada do sinal Raman em função das energias de transição e dos diâmetros dos tubos.  $E_{ii}^S$  com  $i=1, 2, \dots$  são energias de transição para nanotubos semicondutores e  $E_{ii}^M$  com  $i=1, 2, \dots$  são energias de transição para nanotubos metálicos.

diâmetro, foram utilizadas na tentativa de entender estas interações [5]. No entanto a reunião das informações obtidas de diversas amostras são muito fragmentadas, ou seja, cada amostra trazendo informações que vão se complementando com as de outras amostras. O resultado disto é um gráfico de Kataura pouco confiável.

Neste trabalho, utilizamos a espectroscopia Raman ressonante, para investigar uma amostra de nanotubos de carbono verticalmente alinhados. Na figura 1.1, apresentamos o gráfico tridimensional dos dados experimentais (energias de transição  $E_{ii}$  e frequência do modo radial de respiração  $\omega_{RBM}$ ) obtidos por espectroscopia Raman. Este gráfico traça a intensidade do sinal Raman, em função do inverso do  $\omega_{RBM}$  e da energia do laser e é visualmente interessante, pois nos permite ter uma visão ampla da distribuição de diâmetros da amostra utilizada e também dos perfis de ressonância dos tubos medidos.

Indexamos índices  $(n, m)$  para 94 nanotubos e estudamos efeitos de muitos corpos (interações coulombianas entre elétron-elétron e elétron-buraco) em sua estrutura eletrônica. Verificamos que estes efeitos ocorrem com contribuições diferentes para as energias de transição  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  e  $E_{33}^S$ ,  $E_{44}^S$ . O capítulo 2, traz uma revisão bibliográfica sobre nanotubos de carbono, discutindo suas propriedades eletrônicas e vibracionais. Explicaremos os métodos teóricos utilizados para calcular as estruturas eletrônica e vibracionais. Além disso, reservamos uma seção para discutir mais detalhadamente os efeitos de muitos corpos na estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono. O capítulo 3 oferece uma discussão sobre a aplicação do gráfico de Kataura para previsão de resultados experimentais. Faremos uma comparação crítica entre o gráfico de Kataura simples ( $\pi$ -TB) e o gráfico de Kataura estendido (ETB) e terminaremos o capítulo com uma discussão sobre a relação de  $\omega_{RBM}$  e o diâmetro ( $d_t$ ) do nanotubo. O capítulo 4 explica o efeito Raman, o aparato experimental utilizado e a amostra utilizada no trabalho. Abordaremos as visões clássica e quântica do efeito Raman, discutiremos as regras de seleção e a intensidade Raman. Terminaremos o capítulo com uma detalhada discussão sobre o processo de síntese da amostra utilizada. O capítulo 5 discute os resultados deste trabalho de pesquisa. Serão discutidos a metodologia utilizada para determinação dos índices  $(n, m)$  dos nanotubos de carbono, a relação entre  $\omega_{RBM}$  e  $d_t$  encontrada (que foi  $\omega_{RBM} = \frac{219}{d_t} + 15$ ) e também os efeitos de muitos corpos nas subbandas de energia da estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono. Finalmente o capítulo 6 traz uma breve conclusão, abordando também nossos objetivos futuros.

# Capítulo 2

## Nanotubos de carbono

Como mencionado na introdução deste trabalho, desde sua primeira aparição, em 1991, os nanotubos de carbono têm sido alvo de inúmeros trabalhos científicos, por causa de suas interessantes propriedades físicas. Neste capítulo, vamos falar sobre a estrutura destes materiais, desde sua formação a partir de uma folha de grafeno, até sua estrutura eletrônica e vibracional. Falaremos também sobre efeitos de muito corpos e métodos semi-empíricos para o cálculo da estrutura eletrônica destes materiais.

### 2.1 Estrutura e notação dos nanotubos de carbono

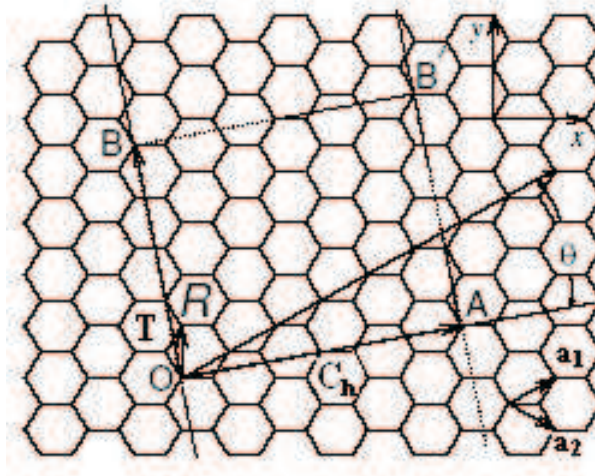
Proporcionaremos aqui uma breve introdução das propriedades estruturais dos nanotubos de carbono de parede única, que enfatizam suas características unidimensionais como descrito em [1, 4]<sup>1</sup>. Um nanotubo de carbono pode ser descrito como uma única camada de um cristal de grafite (uma folha de grafite, também chamado de grafeno) que é enrolada no formato de um cilindro, geralmente com um pequeno número (entre 10 e 40) de átomos de carbono ao longo de sua circunferência, e um comprimento da ordem de  $\mu\text{m}$  ao longo do eixo do cilindro. Cada nanotubo é especificado pelo vetor quiral  $\mathbf{C}_h$ ,

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2, \quad (2.1)$$

que é descrito por um par de índices  $(n, m)$ , que denotam o número de vetores unitários  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  na rede hexagonal do grafeno, contida no vetor quiral  $\mathbf{C}_h$ . Como mostra a figura

---

<sup>1</sup>Lembrando que todas as vezes que for usada a palavra nanotubo(s) estaremos nos referindo a nanotubo(s) de parede única



**Figura 2.1:** Rede hexagonal desenrolada de um nanotubo. Quando conectamos os pontos O e A, e os pontos B e B', uma porção da folha de grafeno pode ser enrolada para formar um nanotubo. Os vetores  $\mathbf{OA}$  e  $\mathbf{OB}$  definem o vetor quiral ( $\mathbf{C}_h$ ) e o vetor de traslação ( $\mathbf{T}$ ), respectivamente. O retângulo OABB' define a célula unitária do nanotubo (4,2) e  $\theta$  é o ângulo quiral.[4]

2.1, o vetor quiral forma um ângulo  $\theta$ , chamado ângulo quiral, com a direção zig-zag (ou  $\mathbf{a}_1$ ).

Os ângulos quirais para os tubos zig-zag são iguais a  $0^\circ$  e para os chamados tubos armchair são iguais a  $30^\circ$ . Os tubos com ângulos entre  $0^\circ < \theta < 30^\circ$  são chamados de tubos quirais. O diâmetro do nanotubo ( $d_t$ ) é dado, em termos dos índices  $(n, m)$ , por:

$$d_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a_{c-c}\sqrt{3}}{\pi}(m^2 + n^2 + mn)^{1/2}, \quad (2.2)$$

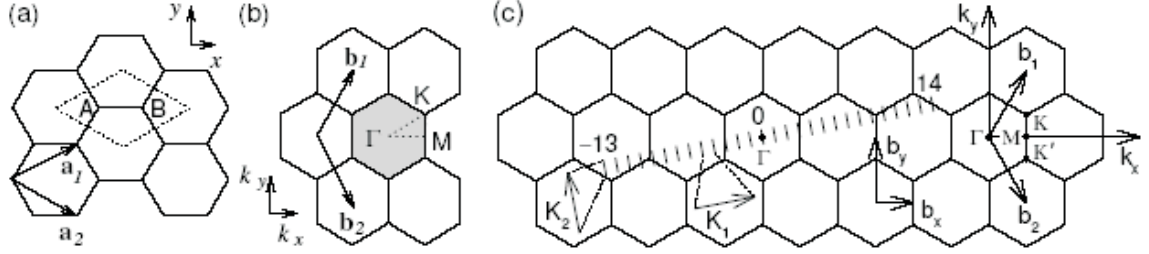
onde  $a_{c-c}$  é a distância entre primeiros vizinhos, que é de  $1.421 \text{ \AA}$  para o grafite.  $|\mathbf{C}_h|$  é o módulo do vetor quiral  $\mathbf{C}_h$ . O ângulo quiral( $\theta$ ) é dado por:

$$\tan \theta = \frac{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{C}_h|}{|\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{C}_h|} = \frac{\sqrt{3}m}{m + 2n} \Rightarrow \theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}m/(m + 2n)], \quad (2.3)$$

assim, o nanotubo com estrutura dada por  $(d_t, \theta)$  fica especificado se tivermos os índices  $(n, m)$ .

Para obter a célula unitária para o nanotubo de carbono, definimos o vetor  $\mathbf{OB}$  na figura 2.1, como sendo a menor distância em que o canto do hexágono é repetido.





**Figura 2.2:** (a) A célula unitária (losango pontilhado), contendo os sítios A e B onde os átomos de carbono estão localizados, e (b) a zona de Brillouin (hexágono sombreado) de uma folha de grafite 2D.  $\mathbf{a}_i$  e  $\mathbf{b}_i$  ( $i=1,2$ ) são os vetores de base e vetores da rede recíproca, respectivamente. Os pontos de alta simetria estão indicados. (c) Linhas equidistantes representando as linhas de corte (*cutting lines*) para o nanotubo (4,2).[4]

Chamamos este vetor de vetor translação  $\mathbf{T}$  e o definimos como:

$$\mathbf{T} = t_1 \mathbf{a}_1 + t_2 \mathbf{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (2.4)$$

onde  $t_1 = (2n + m)/d_R$  e  $t_2 = -(2n + m)/d_R$ , considerando  $d$  como o máximo divisor comum de  $(n, m)$  e  $d_R$  (o máximo divisor comum de  $(2n + m, 2m + n)$ ), que é dado por: (i)  $d$ , se  $n - m$  não é múltiplo de  $3d$  e (ii)  $3d$ , se  $n - m$  é múltiplo de  $3d$ . O módulo de  $\mathbf{T}$  é:  $|\mathbf{T}| = \sqrt{3}|\mathbf{C}_h|/d_R$ . A célula unitária do nanotubo de carbono é a área delimitada pelos vetores  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{C}_h$ . O número de hexágonos,  $N$ , contidos em uma célula unitária de nanotubo de carbono é:

$$N = \frac{2(m^2 + nm + n^2)}{d_R}. \quad (2.5)$$

Cada hexágono da figura 2.1 contribui com dois átomos de carbono na rede. Portanto, o número de átomos na célula unitária será igual a  $2N$ . Como a célula unitária para o nanotubo de carbono é muito maior que a célula unitária para o grafeno, sua zona de Brillouin é muito menor que a zona de Brillouin para o grafeno. As técnicas de dobramento de zonas (*zone folding*) são usadas como primeira aproximação para descrever a dispersão eletrônica e de fônons para nanotubos de carbono.

Na figura 2.2 mostramos (a) a célula unitária no espaço real (losango pontilhado) e (b) a zona de Brillouin no espaço recíproco (hexágono sombreado) do grafite 2D. Os vetores  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ , são vetores de base no espaço real e  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  são vetores de base no espaço

recíproco. Em coordenadas  $(x, y)$ , onde o sistema cartesiano está orientado como na figura 2.2, os vetores do espaço direto são dados como:  $\mathbf{a}_1=(\sqrt{3}a/2, a/2)$  e  $\mathbf{a}_2=(\sqrt{3}a/2, -a/2)$ , onde  $a=|\mathbf{a}_1|=|\mathbf{a}_2|=2.46\text{\AA}$  é a constante de rede da folha de grafeno. Correspondentemente, os vetores  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  do espaço recíproco são dados por  $\mathbf{b}_1=(2\pi/\sqrt{3}a, 2\pi/a)$  e  $\mathbf{b}_2=(2\pi/\sqrt{3}a, -2\pi/a)$ , onde a constante de rede é dada por  $4\pi/\sqrt{3}a$  no espaço recíproco. A direção dos vetores de base  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  são giradas de  $30^\circ$  a partir dos vetores de base  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  da rede hexagonal no espaço real, como mostrado na figura 2.2. No hexágono sombreado, podemos ver os três pontos de alta simetria,  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$  da zona de Brillouin, mostrados como centro, canto e centro da borda, respectivamente.

Uma vez que os vetores  $\mathbf{T}$  e  $\mathbf{C}_h$  determinam a célula unitária do nanotubo de carbono no espaço real, os correspondentes vetores no espaço recíproco são os vetores  $\mathbf{K}_2$ , ao longo do eixo do tubo e  $\mathbf{K}_1$ , na direção circunferencial, que dá os valores discretos de  $k$  na direção do vetor quiral  $\mathbf{C}_h$ . Os vetores  $\mathbf{K}_1$  e  $\mathbf{K}_2$  são obtidos pela relação  $\mathbf{R}_i \cdot \mathbf{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , onde  $\mathbf{R}_i$  e  $\mathbf{K}_j$  são, respectivamente, os vetores de rede nos espaços real e recíproco e portanto:  $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_1 = 2\pi$ ,  $\mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_1 = 0$ ,  $\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{K}_2 = 0$  e  $\mathbf{T} \cdot \mathbf{K}_2 = 2\pi$ . Destas relações temos:

$$\mathbf{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\mathbf{b}_1 + t_2\mathbf{b}_2) \quad (2.6)$$

e

$$\mathbf{K}_2 = \frac{1}{N}(m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2), \quad (2.7)$$

onde  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  são vetores da rede recíproca da folha de grafeno. Os  $N$  vetores de onda  $\mu\mathbf{K}_1$ , com  $\mu=1-N/2, \dots, N/2$  são responsáveis pelo surgimento de  $N$  vetores discretos  $\mathbf{k}$  permitidos na direção circunferencial que definem as *cutting lines*, como mostra a figura 2.2.

## 2.2 Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono

Nesta seção estudaremos métodos para cálculo da estrutura eletrônica e discutiremos as propriedades relacionadas à uni-dimensionalidade dos nanotubos de carbono.

### 2.2.1 O método de elétrons fortemente ligados (*tight-binding*) simples ( $\pi$ -TB) aplicado ao grafite

Na grande maioria dos materiais de carbono, os elétrons  $\pi$  são os elétrons de valência relevantes para propriedades ópticas, transporte e outras propriedades do sistema. Um

cálculo *tight-binding* para elétrons  $\pi$  é simples e proporciona importantes esclarecimentos para o entendimento da estrutura eletrônica do sistema [1].

Como já foi comentado, uma única camada de grafite forma um material bidimensional, chamado grafeno. Mostramos também a célula unitária e a zona de Brillouin do grafeno, com seus respectivos vetores de base (veja figura 2.2 da seção anterior). Aqui, consideramos somente os elétrons  $\pi$  e os primeiros vizinhos na célula unitária do grafeno.

No cálculo  $\pi$ -TB, utilizaremos funções de Bloch tipo:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_j(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

Os  $c_j(\mathbf{k})$  são coeficientes indeterminados,  $\varphi_{\mathbf{k}j}$  é dada por:

$$\varphi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_l e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}(l)} \phi_j(\mathbf{R}(l) - \mathbf{r}), \quad (2.9)$$

onde  $M$  é o número de células unitárias,  $\mathbf{R}(l)$  é o vetor posição centrado em um átomo na  $l$ -ésima célula unitária e  $\phi_j$  é o  $j$ -ésimo orbital atômico deste átomo. Assim, achamos os auto-valores de energia resolvendo o problema:

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle}. \quad (2.10)$$

A partir do método variacional aplicado à equação 2.10, chegamos à uma equação secular  $\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$ , onde chamamos  $\mathbf{H}$  de matriz de transferência e  $\mathbf{S}$  de matriz de *overlap*. Estas matrizes são:

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & \gamma f(k) \\ \gamma f(k)^* & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}, \quad \mathcal{S} = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.11)$$

onde,

$$f(k) = e^{\frac{ik_x a}{\sqrt{3}}} + 2e^{\frac{-ik_x a}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right), \quad (2.12)$$

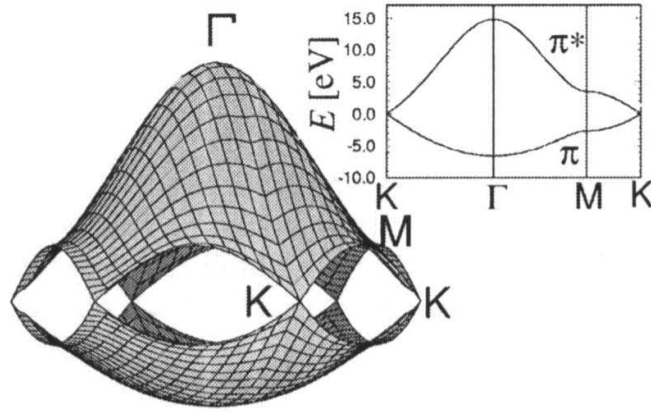
Aqui,  $\mathbf{H}_{\mathbf{BA}} = \mathbf{H}_{\mathbf{AB}}^* = \gamma_0 f(k)$ , onde  $*$  significa complexo conjugado.  $\mathbf{H}_{\mathbf{AA}} = \mathbf{H}_{\mathbf{BB}} = \epsilon_{2p}$  (que é a energia atômica referente ao orbital  $2p$  do átomo de carbono).  $\mathbf{S}_{\mathbf{AA}} = \mathbf{S}_{\mathbf{BB}} = 1$  e  $\mathbf{S}_{\mathbf{AB}} = \mathbf{S}_{\mathbf{BA}}^* = sf(k)$ . Ainda,  $\gamma_0 = \langle \Phi_A | H | \Phi_B \rangle$  e  $s = \langle \Phi_A | \Phi_B \rangle$ . Resolvendo então a equação secular  $\det(\mathbf{H} - E\mathbf{S}) = 0$ , temos os auto-valores de energia dados como:

$$E_{g2D}(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\vec{k})}{1 \pm s \omega(\vec{k})}, \quad (2.13)$$

onde a função  $\omega(\vec{k})$  é dada por

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (2.14)$$

Esse resultado é mostrado na Figura 2.3 que representa a dispersão 2D dos elétrons  $\pi$  (+ na Eq. 2.13) e  $\pi^*$  (- na Eq. 2.13) na primeira zona de Brillouin do grafite, onde foram usados  $\gamma_0 = 3.033eV$  e  $s = 0.129$  [18]. O eixo vertical mostra a energia, e o plano horizontal o espaço de Brillouin ( $k_x, k_y$ ).



**Figura 2.3:** Relações de dispersão de energia para elétrons  $\pi$  e  $\pi^*$  no grafite bi-dimensional, em toda a região da primeira zona de Brillouin. Em detalhe, a dispersão ao longo das linhas de alta simetria [1].

## 2.2.2 O confinamento quântico e a estrutura eletrônica do nanotubo

A estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono pode ser obtida a partir da estrutura eletrônica do grafeno, que é obtida pelo método *tight-binding* simples (veja a subseção anterior) [1, 4]. No entanto, no caso dos nanotubos, temos que considerar o confinamento quântico dos estados eletrônicos unidimensionais. A figura 2.3 mostra a dispersão eletrônica do grafeno. Veja que as transições ópticas ocorrem próximas aos cantos da zona de Brillouin do grafeno, que como vimos (veja estrutura e notação) são

chamados de ponto K, onde as bandas de valência e de condução se tocam. A dispersão eletrônica para os nanotubos de carbono pode ser obtida aplicando as linhas de corte dos vetores de onda permitidos à dispersão eletrônica do grafeno e depois levando todas as linhas de corte para a primeira zona de Brillouin do grafeno.

Basicamente, quando as linhas deslocadas por  $\mu N$  ( $\mu=1, 2, 3, \dots, N-1$ ) da linha de corte no ponto  $\Gamma$  (que é a primeira zona de Brillouin do nanotubo) são dobradas de modo que os vetores  $\mathbf{K}_2$  paralelos coincidam com  $\mathbf{K}_2$  da linha de corte do ponto  $\Gamma$  (chamado de processo de dobramento de zonas (*zone folding*)), veja a figura 2.2,  $N$  pares de energias de dispersão 1D são obtidas por:

$$E_\mu(\mathbf{k}) = E_{g2D} \left[ k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right], \quad (2.15)$$

onde  $\mu=0, 1, 2, \dots, N-1$  e  $-\frac{\pi}{|\mathbf{T}|} < k < \frac{\pi}{|\mathbf{T}|}$ .  $k$  são vetores de onda permitidos neste sistema unidimensional. Os  $N$  pares correspondem a secções transversais da energia de dispersão do grafeno e os cortes na superfície são feitos em:

$$\left[ k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right], \quad (2.16)$$

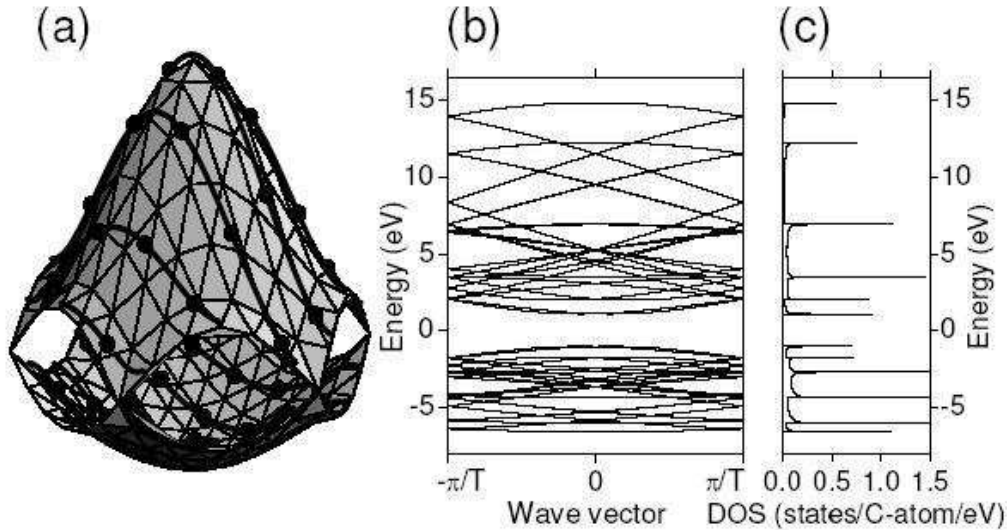
para cada  $\mu$ .

As linhas de corte dos vetores de onda permitidos no espaço recíproco dos nanotubos de carbono podem ser representadas como mostrado na figura 2.4(a), onde todas as linhas de corte para o nanotubo (4,2) foram transladadas para a primeira zona de Brillouin do grafeno. A estrutura eletrônica de bandas para os nanotubos de carbono pode ser obtida pela superposição das linhas de corte unidimensionais dos nanotubos nas superfícies eletrônicas de energia constantes 2D (processo de dobramento de zonas). A figura 2.4 (b) mostra a estrutura eletrônica uni-dimensional de bandas para o nanotubo (4,2).

A análise da estrutura eletrônica de bandas pode ser simplificada se considerarmos a densidade de estados (DOS) unidimensional. A DOS simplifica a análise de experimentos ópticos, uma vez que processos de emissão e absorção estão, primeiramente, relacionados aos estados eletrônicos nas chamadas singularidades de Van Hove.

A densidade eletrônica de estados (DOS) é dada por:

$$D(E) = \frac{2}{N} \sum_{\mu=1}^N \int \frac{1}{\frac{dE_\mu(\mathbf{k})}{dk}} \delta(E_\mu(\mathbf{k}) - E) d\mathbf{k}. \quad (2.17)$$

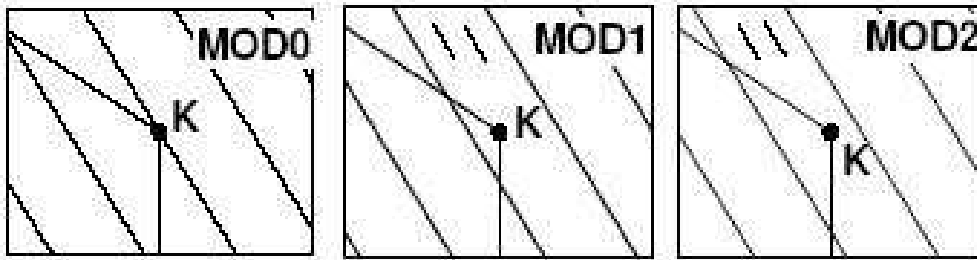


**Figura 2.4:** (a) Relações de dispersão de energia para o grafite bi-dimensional em toda a região da primeira zona de Brillouin. As linhas que cortam a figura representam as linhas de corte que definem a zona de Brillouin do nanotubo (4,2) transladadas para dentro da primeira zona de Brillouin do grafite. Os pontos indicam valores de  $k$  onde a união de linhas de corte ocorre. (b) Dispersão de energia para um nanotubo (4,2) obtida aplicando-se as linhas de corte na dispersão de elétrons do grafite. (c) Densidade de estados eletrônicos para o nanotubo (4,2) [4].

Daí, podemos ver que toda vez que  $\frac{dE_{\mu}(\mathbf{k})}{dk} = 0$ , temos divergência da equação 2.17. Estes pontos de divergência são as chamadas singularidades de Van hove (VHs). A figura 2.4(c) mostra a DOS para o tubo (4,2), onde vemos claramente as VHs.

Os nanotubos de carbono podem se classificados em três classes diferentes. Se  $(2n+m) \bmod 3 = 0$ , o nanotubo será metálico (na realidade, devido aos efeitos de curvatura, que serão discutidos mais adiante, somente os nanotubos armchair são metálicos de fato, os outros tubos são quase-metálicos apresentando um pequeno gap ( $\sim$  dezenas de meV), sendo metálicos somente em temperaturas ambiente, ou seja, temperaturas mais elevadas. Se  $(2n+m) \bmod 3 = 1$  ou 2 os nanotubos serão tipos distintos de tubos semicondutores. A figura 2.5, ilustra os três tipos de nanotubos.

A distância entre duas linhas de corte consecutivas é igual a  $\frac{2}{d_t}$  [1], assim quanto menor for o diâmetro do tubo, mais evidente fica o confinamento quântico do nanotubo de carbono. Agora, veja que as energias de dispersão 1D, como mostra a equação 2.15,



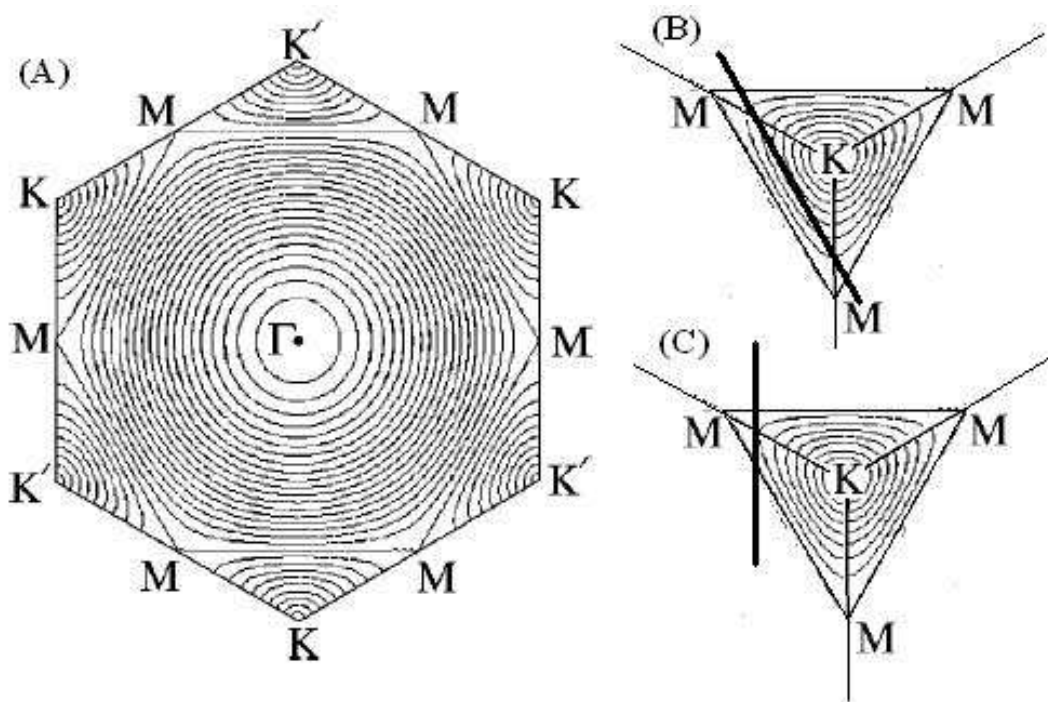
**Figura 2.5:** figura esquemática, definindo as classes de nanotubos. Quando  $(2n+m)\text{mod}3=0$  temos nanotubos metálicos. Se  $(2n+m)\text{mod}3=1(2)$ , temos distintos nanotubos semicondutores [4].

depende do diâmetro do tubo pois  $\mathbf{K}_1 = \frac{2}{d_t}$  [1] (veja figura 2.2) e portanto, a diferença de energia ( $E_{ii}$ ) entre as energias das subbanda de condução e subbanda de valência, dependem do diâmetro do tubo, ficando maiores quanto menores forem os diâmetros dos tubos. De fato, quando olhamos para DOS, percebemos que a medida que variamos o diâmetro para um dado tubo, as distâncias entre as singularidades de Van Hove são modificadas, sendo portanto, modificada as características ópticas do tubo [1, 4]. Além disto, as linhas de corte giram em torno do ponto de alta simetria K (veja figura 2.2) a medida que variamos o ângulo  $\theta$  e assim temos diferentes atuações do efeito *trigonal warping* (veja figura 2.6) sendo a influência deste efeito, na estrutura eletrônica do material, máximo para nanotubos zigzag ( $\theta = 30^\circ$ ) e mínimo para nanotubos armchair ( $\theta = 0^\circ$ ). Assim, com estas características, experimentos ópticos são ideais para caracterização de nanotubos.

### 2.3 O método *tight binding* estendido aplicado ao nanotubo de carbono

Como vimos, na seção anterior, o *Tight binding* simples (ou  $\pi$ -TB, por simplicidade), faz cálculo da estrutura eletrônica do grafeno e, para obtermos a estrutura eletrônica do nanotubo, utilizamos o método de dobramento de zonas. O método de dobramento de zonas corta a estrutura eletrônica do grafeno com os vetores de onda permitidos pela quantização circunferencial do tubo.

No entanto, como veremos mais adiante, o  $\pi$ -TB não descreve bem as propriedades eletrônicas dos nanotubos, pois não considera importantes efeitos estruturais que se tor-



**Figura 2.6:** (a) Um hexágono da rede hexagonal do grafeno mostrando os três pontos de alta simetria ( $\Gamma, MeK$ ) do sistema. As curvas, são curvas de equi-energia na estrutura eletrônica do grafeno. As curvas no ponto de alta simetria  $K$  vão evoluindo de círculos para triângulos. Este efeito é chamado *trigonal warping*. (B) Exemplo de uma linha de corte (linha grossa), para um nanotubo zigzag tocando uma equi-energia. (C) Exemplo de uma linha de corte (linha grossa), para um nanotubo armchair tocando uma equi-energia. Observe que a medida que evoluímos de zigzag para armchair as linhas de corte tocam as equi-energias em pontos diferentes [18].



nam muito evidentes quando analisamos nanotubos com diâmetros  $< 1.2nm$ .

O que chamaremos aqui de *tight binding* estendido (ou ETB, por simplicidade) [19] é um método *tight binding* não-ortogonal com simetria-adaptada, ou seja, utiliza funções de base não-ortogonais e também argumentos de simetria dos nanotubos para fazer os cálculos de estrutura eletrônica dos tubos. Este método foi desenvolvido por Popov [19] e Samsonidze [20] e será brevemente discutido nesta seção. O ETB, ao contrário do  $\pi$ -TB, utiliza elétrons  $2s$  e  $2p$  do carbono nos seus cálculos com cada um dos átomos de carbono do nanotubo. Para que o tempo computacional não seja muito longo, o ETB utiliza propriedades de simetria dos tubos para reduzir os cálculos a somente uma célula unitária de dois átomos, ou seja, a célula unitária do grafeno, que contém dois átomos de carbono. É sabido [19], que com o uso duas operações de simetria eixo-parafuso, conseguimos mapear todo o nanotubo, com somente dois átomos de carbono.

A otimização estrutural é utilizada no ETB, que permite variar ângulos de ligação e comprimentos de ligação entre os dois átomos na célula unitária de dois átomos, preservando as simetrias de nanotubo.

A receita dos cálculos feitos pelo ETB [21] é praticamente a mesma do  $\pi$ -TB, ou seja: o problema da estrutura de banda de uma estrutura periódica é, em geral, obtido pela solução da equação de Schrödinger de um-elétron,

$$H\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[ \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.18)$$

onde  $m$  é a massa do elétron,  $V(\mathbf{r})$  é o potencial periódico efetivo,  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  e  $E_{\mathbf{k}}$  são função de onda e energia de um elétron, dependente de  $\mathbf{k}$ , que é o vetor de onda. A equação 2.18 pode ser resolvida representando  $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  como uma combinação linear de funções de base  $\varphi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r})$  como:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_j(\mathbf{k}) \varphi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}). \quad (2.19)$$

Agora, construímos os  $\varphi$ s como combinações de orbitais atômicos centrados nos átomos. Permita  $\phi_j(\mathbf{R}(\mathbf{l}) - \mathbf{r})$  ser o  $j$ -ésimo orbital atômico centrado em um átomo com vetor posição  $\mathbf{R}(\mathbf{l})$  na  $\mathbf{l}$ -ésima célula unitária ( $\mathbf{l}=(l_1, l_2)$ ). Assim, o teorema de Bloch fica satisfeito se fizermos a seguinte combinação linear:

$$\varphi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}(\mathbf{l})} \phi_j(\mathbf{R}(\mathbf{l}) - \mathbf{r}), \quad (2.20)$$

onde  $M$  é o número de células unitárias no sistema. No caso do grafeno, os parâmetros de rede são iguais e portanto,  $\mathbf{R}(\mathbf{l}) = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{l}a$ , onde como vimos,  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  são vetores de base da rede direta do grafeno. Introduzindo um vetor de onda adimensional  $\mathbf{k}=(k_1, k_2)$ , reescrevemos a equação 2.20 como:

$$\varphi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\mathbf{l}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} \phi_j(\mathbf{R}(\mathbf{l}) - \mathbf{r}). \quad (2.21)$$

Depois da substituição da equação 2.21 em 2.19 e posteriormente na equação 2.18 o problema para o grafeno é transformado em uma matriz de auto-valores.

Para cálculos da estrutura eletrônica do nanotubo, podemos utilizar o mesmo raciocínio anterior. Porém, o número de átomos na célula unitária de alguns nanotubos pode ser muito grande, conduzindo a um enorme problema matricial para o cálculo da estrutura eletrônica. Para evitar grandes matrizes na solução, implementamos os eixos parafuso (que como já foi dito, nos permite usar somente dois átomos na célula unitária) na equação 2.21 que nos devolve uma função de onda simetrizada, satisfazendo um modificado teorema de Bloch sobre operações parafuso com algum  $\mathbf{l}$ . As funções de onda simetrizadas são da forma:

$$\varphi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\mathbf{l}m} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} T_{jm}(\mathbf{l}) \phi_m(\mathbf{R}(\mathbf{l}) - \mathbf{r}), \quad (2.22)$$

onde  $\mathbf{k} = (k_1, k_2)$  é ainda, uma componente de vetor de onda indefinido do nanotubo e  $T_{jm}(\mathbf{l})$  são elementos de matrizes de rotação para um dado orbital atômico para a mesma orientação, com respeito à superfície do nanotubo para todos os átomos.

Agora, substituindo a equação 2.22 em 2.18 temos:

$$\sum_i c_i(\mathbf{k}) H_{ij}(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}} \sum_i c_i(\mathbf{k}) S_{ij}(\mathbf{k}), \quad (2.23)$$

onde:

$$H_{ji}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{l}, m'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} H_{jm'}(\mathbf{l}) T_{m'i}(\mathbf{l}), \quad (2.24)$$

$$S_{ji}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{l}, m'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{l}} S_{jm'}(\mathbf{l}) T_{m'i}(\mathbf{l}), \quad (2.25)$$

e

$$H_{jm'}(\mathbf{l}) = \int d\mathbf{r} \psi_j(\mathbf{R}(0) - \mathbf{r}) H \psi'_m(\mathbf{R}'(\mathbf{l}) - \mathbf{r}), \quad (2.26)$$

$$S_{jm'}(\mathbf{l}) = \int d\mathbf{r} \psi_j(\mathbf{R}(0) - \mathbf{r}) \psi'_m(\mathbf{R}'(\mathbf{l}) - \mathbf{r}). \quad (2.27)$$

Aqui,  $H_{jm'}(\mathbf{l})$  e  $S_{jm'}(\mathbf{l})$  são matrizes de transferência e *overlap*, respectivamente.  $\mathbf{R}(\mathbf{l})$  e  $\mathbf{R}'(\mathbf{l})$  são vetores posição dos átomos, na  $\mathbf{l}$ -ésima célula unitária de dois átomos.

Agora, vamos determinar as componentes do vetor de onda  $\mathbf{k}$ , utilizando condições de periodicidade translacional e rotacional dos nanotubo:

$$\mathbf{k}_1 n + \mathbf{k}_2 m = 2\pi\mu, \quad (2.28)$$

$$\mathbf{k}_1 t_1 + \mathbf{k}_2 t_2 = k, \quad (2.29)$$

onde  $k$ , é o vetor de onda uni-dimensional do tubo ( $-\pi < k < \pi$ ), e o número inteiro  $\mu$  rotulam os níveis de energia eletrônica para um dado  $\mathbf{k}$  ( $\mu=0, 1, \dots, N-1$ ). Portanto, das equações 2.28 e 2.29 temos:

$$k_1 = \frac{(2\pi t_2 \mu - mk)}{N}, \quad (2.30)$$

$$k_2 = \frac{(nk - 2\pi t_1 \mu)}{N}. \quad (2.31)$$

Substituindo 2.30 e 2.31 nas equações de [2.24 à 2.27] temos:

$$\varphi_{\mathbf{k}l_j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{l}} e^{i(\alpha(\mathbf{l})\mu + z(\mathbf{l})k)} T_{j\mathbf{l}}(\mathbf{l}) \phi_i(\mathbf{R}(\mathbf{l}) - \mathbf{r}), \quad (2.32)$$

$$\sum_i c_{i\mathbf{l}}(\mathbf{k}) H_{\mathbf{l}j_i}(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{l}\mathbf{k}} \sum_i c_{i\mathbf{l}}(\mathbf{k}) S_{\mathbf{l}i_j}(\mathbf{k}), \quad (2.33)$$

$$H_{\mathbf{l}j_i}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{l}, m'} e^{i(\alpha(\mathbf{l})\mu + z(\mathbf{l})k)} H_{jm'}(\mathbf{l}) T_{m'i}(\mathbf{l}), \quad (2.34)$$

$$S_{j_i}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{l}, m'} e^{i(\alpha(\mathbf{l})\mu + z(\mathbf{l})k)} S_{jm'}(\mathbf{l}) T_{m'i}(\mathbf{l}), \quad (2.35)$$

onde,

$$\alpha(\mathbf{l}) = \frac{2\pi(l_1 t_2 - l_2 t_1)}{N}, \quad (2.36)$$

$$z(\mathbf{l}) = \frac{(nl_2 - ml_1)}{N}. \quad (2.37)$$

Finalmente, a equação 2.33 tem solução não trivial se fizermos:

$$\det(H_{\mathbf{l}j_i}(\mathbf{k}) - E_{\mathbf{k}\mathbf{l}} S_{\mathbf{l}i_j}(\mathbf{k})) = 0, \quad (2.38)$$

cujas soluções,  $E_{\mathbf{k}\mu\nu}$ , são os níveis de energia eletrônicos e as bandas de energias são dadas por  $\mu\nu$  ( $\nu=1, 2, \dots$ ).

Para incluirmos a otimização estrutural de um nanotubo, precisamos das forças (devido as energias de banda e energias repulsivas) entre os átomos do nanotubo. Para calcular a força, precisamos primeiro, da energia total de um nanotubo, dada por:

$$E = \sum_{\mathbf{k}\mu\nu}^{occ} E_{\mathbf{k}\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \phi(r_{ij}), \quad (2.39)$$

onde o primeiro termo é a energia de banda (somada entre todos os estados ocupados) e o segundo é o termo de energia repulsiva, consistindo do potencial repulsivo de pares de vizinhos próximos.

A contribuição da força na direção  $\alpha$  no átomo com vetor posição  $\mathbf{R}(0)$  é dado por:

$$F_{\alpha} = \sum_{\mathbf{k}\mu\nu}^{occ} \frac{\partial E_{\mathbf{k}\mu\nu}}{\partial \mathbf{R}(0)} + \frac{d}{d\mathbf{R}(0)} \sum_{i,j} \phi(r_{ij}). \quad (2.40)$$

Veja que temos que parametrizar os elementos de matriz  $H_{jm'}$  e  $S_{jm'}$  para podermos cumprir com o cálculo da estrutura eletrônica proposto pelo ETB. A parametrização destes elementos se deu de acordo com o método de combinação linear de orbitais atômicos baseado em teoria de densidade funcional proposto por Porezag *et al* [22]. Resultados dos cálculos ETB mostraram que efeitos de curvatura, ou seja, reibridização dos orbitais  $\sigma$ - $\pi$  do grafeno, são extremamente importantes para boa determinação da estrutura eletrônica dos nanotubos. Além do mais, a medida que o diâmetro dos tubos vai diminuindo, a otimização estrutural se mostrou cada vez mais necessárias [19, 20]. Uma discussão melhor sobre os resultados do ETB será feita no próximo capítulo.

## 2.4 Efeitos de muitos corpos na estrutura eletrônica

### 2.4.1 Éxcitons

O modelo *tight binding* resolve a equação de Schödinger para elétrons não interagentes. Entretanto, interações elétron-elétron ou elétron-buraco podem modificar as propriedades eletrônicas dos materiais, principalmente no caso de semicondutores. Os efeitos excitônicos são um problema de particular interesse nesse materiais. Se considerarmos o caso em que exista um elétron na banda de condução e um buraco na banda de valência, o Hamiltoniano descrevendo a estrutura eletrônica do sistema, sem considerar os efeitos de elétrons e buracos nas bandas, é mudado, pois temos o acréscimo de um

potencial negativo devido à interação do par elétron-buraco. O apêndice (A) traz uma simples discussão para éxcitons em semicondutores *bulk*, onde o éxciton é tratado em um formalismo similar ao do átomo de hidrogênio.

### 2.4.2 Efeitos de muitos corpos em nanotubos de carbono

Já era sabido que efeitos excitônicos dão origem à importantes propriedades em materiais semicondutores quando surgiu a preocupação com esses efeitos em nanotubos de carbono [23, 24, 25, 26, 27, 21, 20]. Um artigo de 1999 [28], apresentou, pela primeira vez, evidências experimentais de que efeitos de muitos corpos representavam importantes mudanças na estrutura eletrônica dos nanotubos. O experimento foi realizado em filmes finos de nanotubos de carbono de parede única (nanotubos), de onde foi extraído o espectro de absorção na região próxima ao infravermelho. Uma comparação entre as energias de transições ópticas ( $E_{ii}$ ) do espectro de absorção obtidos pelo experimento em relação às  $E_{ii}$  do espectro de absorção obtidos pelo método *tight-binding* (levando em conta a distribuição de diâmetros e quiralidades da amostra) mostrava a impossibilidade de ajustar diferentes bandas de absorção ( $E_{ii}$  com  $i=1, 2, \dots$ ) com uma única parametrização e o problema seria relacionado à contribuição excitônica prevista por cálculos teóricos envolvendo tal interação [29]. Mais tarde, em 2002, O'Connell [30] realizou experimentos de fotoluminescência em nanotubos isolados deixando estes efeitos absolutamente claros. Neste experimento, observou-se que a razão média entre a segunda energia de transição ( $E_{22}^S$ ) e a primeira energia de transição óptica ( $E_{11}^S$ ) é igual a 1.7, contrariando o valor da razão prevista pelo  $\pi$ -TB que é aproximadamente 2. Os efeitos de muitos corpos foram estabelecidos como importantes para descrever as propriedades ópticas dos nanotubos de carbono.

Em 2005, veio a confirmação de que as transições ópticas ocorriam através de níveis excitônicos. Este trabalho será abordado a seguir, mas primeiramente discutiremos aspectos importantes para confirmação do efeito em nanotubos de carbono.

## 2.5 Cálculos teóricos envolvendo efeitos de muitos corpos

Desde 1997, cálculos teóricos envolvendo estas interações Coulombianas vêm demonstrando que existe um aumento das energias de transição dos nanotubos de carbono

em relação aos cálculos teóricos que não envolvem tais interações [29]. No entanto, foi em 2004 que um trabalho teórico feito por Catalin Spataru e colaboradores, deixou mais claro os efeitos de muitos corpos feitos na estrutura eletrônica dos nanotubos [16]. Neste mesmo ano, Kane e Mele propuzeram uma lei de escala, que descreveria a contribuição dos efeitos de muitos corpos para as diferentes subbandas de energia dos nanotubos de carbono [31]. Estes trabalhos envolvem cálculos de primeiros princípios (*ab-initio*) e serão abordados nesta e na próxima seção.

Dentre os métodos *ab-initio* existentes, aquele baseado na teoria do funcional de densidade (DFT) é um dos que tem sido mais usado no estudo de nanotubos de carbono. A teoria basea-se em um teorema que coloca a densidade eletrônica  $n(\mathbf{r})$  como a variável básica, afirmando que todas as propriedades do estado fundamental do sistema são funcionais únicos dela. Este, aliado a um princípio variacional para a energia, leva as equações de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{ion} + V_{hartree} + V_{xc}^{LDA} \right] \psi_{n\mathbf{k}} = E_{n\mathbf{k}}^{LDA} \psi_{n\mathbf{k}}. \quad (2.41)$$

Esta é uma equação formalmente exata para a descrição do estado fundamental. É uma equação do tipo partícula independente, ou seja, descreve o movimento de um elétron descrito pela função de onda  $\psi_{n\mathbf{k}}$  sob a ação de um potencial efetivo no qual estão incluídas as interações com os demais elétrons. Este potencial efetivo está descrito nos três últimos termos do colchete acima (o primeiro termo descreve a energia cinética o elétron). Ele é composto, então, por um termo ( $V_{ion}$ ) que fornece a interação do elétron com o potencial nuclear, um outro denominado potencial de Hartree ( $V_{Hartree}$ ) que dá a interação Coulombiana média entre os elétrons e, finalmente, pelo potencial de correlação e troca,  $V_{xc}$ . A descrição deste último potencial exige algumas aproximações. As mais usadas são a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA)<sup>2</sup>.

Para resolver a equação 2.41 usa-se um método auto-consistente. Parte-se de uma proposta inicial para  $n(\mathbf{r})$ , com o qual o Hamiltoniano é construído. A equação é então resolvida e obtém-se um conjunto de funções de onda ( $\psi_{n\mathbf{r}}$ ), que é usado para construir uma nova densidade eletrônica e um novo Hamiltoniano. O processo prossegue até que

---

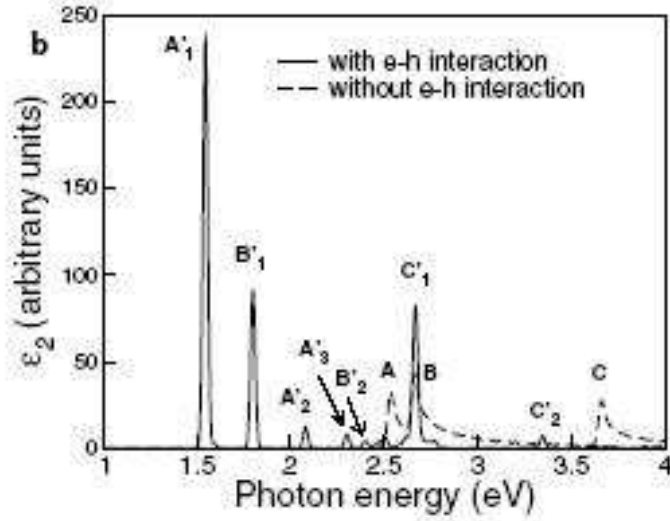
<sup>2</sup>Na aproximação (LDA) a energia de troca e correlação de um par de elétrons em um ponto  $\mathbf{r}$ , é substituída pelo valor que ela teria em um gás homogêneo de elétrons com a mesma densidade em  $\mathbf{r}$ . Na aproximação GGA, é levado em conta também o gradiente da densidade no ponto  $\mathbf{r}$ .

seja obtida a convergência em  $n(\mathbf{r})$ . A solução da equação leva à estrutura de bandas do material. O vetor  $\mathbf{k}$  que aparece na equação é um parâmetro para o Hamiltoniano introduzido pelo teorema de Bloch para sistemas periódicos. A solução do Hamiltoniano para cada  $\mathbf{k}$  leva à uma família de funções contínuas  $E_n(\mathbf{k})$ , que é a estrutura de bandas do material.

Uma limitação do método descrito até aqui, é que ele fornece apenas as propriedades fundamentais do sistema. Para a descrição dos estados excitados que aparece, por exemplo, na investigação das propriedades ópticas, tem-se de ir além da teoria da densidade funcional. Isto é feito usando-se a teoria de perturbação em sistemas de muitos corpos. Em partículas, a aproximação GW (G é a função de Green de uma partícula, W é a interação Coulombiana blindada e o produto GW dá o termo de auto-energia do elétron) corrige as auto funções de Kohn-Sham e fornece a descrição apropriada de excitações carregadas, como a adição ou a remoção de elétrons. No entanto, um experimento de absorção óptica cria um par elétron-buraco interagente. A forte atração entre elétron foto-excitado na banda de condução e o correspondente buraco na banda de valência é outro fator que deve ser levado em conta. Isto é feito na equação de Bethe-Salpeter. A utilização desta equação no estudo de efeitos excitônicos em nanotubos de carbono foi feito por Catalin Spataru e colaboradores.

Nos cálculos feitos por Spataru *et al.*, os nanotubos foram colocados em supercélulas, onde a distância entre os tubos é de aproximadamente 9.7 angstrôns. Isto foi feito para simular um experimento real com nanotubos isolados. O potencial coulombiano foi truncado em uma simetria cilíndrica para evitar interações não físicas, devidas a natureza de longo alcance das interações coulombianas em supercélulas. Por causa do efeito de depolarização nos nanotubos de carbono, foi considerado somente polarização na direção do eixo do nanotubo. Foram calculados os efeitos de muitos corpos para três tubos: (3, 3), com diâmetro ( $d_t$ ) igual a 4.17Å, (5, 0), com  $d_t$  igual a 4.03Å e (8, 0), com  $d_t$  igual a 6.31Å.

Discutiremos como critério representativo, os cálculos com o tubo (8,0) que mostraram que os efeitos de muitos corpos são fortemente intensificados, aparecendo vários picos excitônicos com altas energias de ligação. Para o tubo (8, 0), as energias de quase-partícula são responsáveis por uma abertura do gap de aproximadamente 1.15eV em relação aos semicondutores *bulks* com similares gaps LDA. Esta abertura de gap foi atribuída à ausência da blindagem metálica e à natureza unidimensional dos nanotubos, que aumentam os efeitos coulombianos. Na figura 2.7, está indicado em linha tracejada, a absorção



**Figura 2.7:** Espectro de absorção calculado do nanotubo (8,0). A, B, e C são as singularidades de Van Hove para o espectro de absorção do tubo.  $A'_1$ ,  $B'_1$  e  $C'_1$  são os estados fundamentais excitônicos formados por cada singularidade. Os outros picos, que aparecem menos intensos, são referentes aos estados excitônicos excitados [21].

óptica para o nanotubo (8,0) sem considerar a interação elétron buraco. Note a presença das três singularidades de Van Hove A, B e C. As energias de ligação são 0.99eV, 0.86eV e 1.00eV, para os éxcitons de mais baixas energias  $A'_1$ ,  $B'_1$  e  $C'_1$  respectivamente, como mostra a figura 2.7. Essas energias de ligação são cerca de dez vezes maior que em semicondutores *bulk* com gaps similares. Novamente, esses efeitos vêm da natureza de longo alcance das interações Coulombianas blindadas e da natureza unidimensional dos nanotubos. Os cálculos mostraram dois tipos de éxcitons fortes: éxcitons ligados, com energias abaixo do gap óptico (A e B) e éxcitons ressonantes, com energias acima do gap óptico (C).

Os cálculos com o tubo (8,0) concordaram bem com os resultados experimentais apresentados por Bachilo [32]. Embora não existisse o tubo (8,0) em sua amostra, Bachilo propôs um ajuste para as primeira ( $E_{11}$ ) e segunda ( $E_{22}$ ) energias de transição de tubos de tamanhos similares, como uma função do ângulo quiral ( $\theta$ ) e do diâmetro ( $d_t$ ). Para os ajustes propostos por Bachilo, a razão  $E_{22}/E_{11}$  foi igual a 1.17. Nos cálculos teóricos feitos por Spataru, essa razão foi de 1.16. Esta discrepância é resultado da influência de efeitos de muitos corpos no sistema. Portanto, é muito importante incluirmos estes efeitos



para uma descrição quantitativa da estrutura dos nanotubos.

## 2.6 Lei de escala para efeitos de muitos corpos

Em 2004, Kane e Mele [31] examinaram nanotubos de diâmetros grandes ( $> 1.2nm$ ), cujas estruturas eletrônicas são herdadas da estrutura eletrônica de uma folha de grafeno, para estudar a dependência das energias de transição com o diâmetro e as subbandas da estrutura eletrônica do tubo.

Um simples modelo para estrutura eletrônica do nanotubo, baseado no método de elétrons não interagentes, prevê que as energias de transição em tubos semicondutores são dadas por:

$$E\left(\frac{p}{d_t}\right) = \frac{\alpha}{d_t} + \beta_{ii} \frac{\cos(3\theta)}{d_t^2}, \quad (2.42)$$

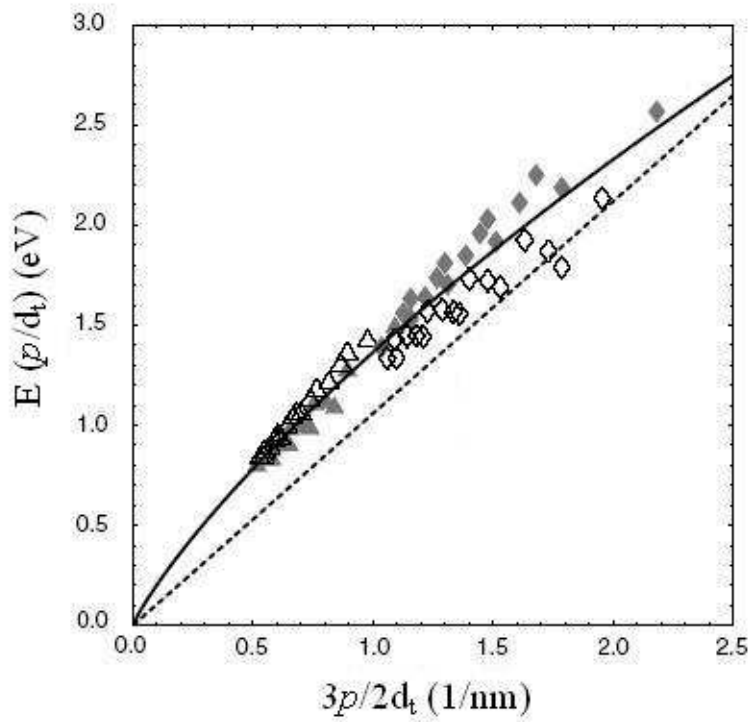
onde  $\alpha = \frac{2\sqrt{3}\gamma_0 a}{3}$ ,  $\gamma_0$  mede a interação de primeiros vizinhos,  $a$  é o parâmetro de rede do grafeno.  $\beta_{ii}$  é uma constante que depende se o tubo é semicondutor do tipo *I* ou tipo *II* e da transição eletrônica  $i = 1, 2, \dots$ .  $\theta$  é o ângulo quiral. A equação 2.42 é mais correta para tubos armchair (ou quase armchair) nos quais as correções de curvatura e *trigonal warping* são pequenos. Sendo assim, podemos considerar que o primeiro termo da equação 2.42 deve ajustar razoavelmente bem as energias de tubos com  $\theta \rightarrow 30^\circ$ .

No trabalho de Kane e Mele a escala de energias apresentadas não é linear. A razão  $E_2/E_1$  satura em 1.7 ao invés de 2, como previsto pelos cálculos de elétrons não interagentes *tight binding*. Este fato, foi chamado de problema da razão.

Na figura 2.8 estão representadas as energias de transição apresentadas por Bachilo *et al.* [32] e a previsão linear dada pelo primeiro termo da eq. 2.42 como mostra a figura 2.8. Independente da subbanda, a curva sólida coincide para dados quase-armchair de  $E_{11}^S$  e  $E_{22}^S$ . A curva sólida da figura 2.8, é dada pela equação:

$$E\left(\frac{p}{d_t}\right) = \frac{\alpha}{d_t} + \gamma_0 a_{c-c} \frac{g}{4} \left(\frac{2p}{3d_t}\right) \log\left(\frac{2\Lambda}{\frac{3p}{2d_t}}\right), \quad (2.43)$$

onde  $g = \frac{2e^2}{\sqrt{3}\gamma_0 a}$  é um parâmetro que leva em conta a interação coulombiana e  $\Lambda$  é um corte no ultravioleta. Os valores para  $\Lambda$  e  $\frac{\gamma_0 a_{c-c} g}{4}$ , que ajustam a curva sólida da figura 2.8 são, respectivamente  $0.5nm^{-1}$  e  $0.55eVnm$ . O comportamento não linear, quando  $d_t \rightarrow \infty$ , é uma consequência do longo alcance da singularidade da interação coulombiana 2D,  $V(q) = \frac{2\pi e^2}{q}$  onde  $q = \frac{3p}{4d_t}$ .



**Figura 2.8:** Energias de transição óptica nas duas primeiras subbandas para nanotubos semicondutores medidos em [32], como uma função de  $\frac{3p}{2d_t}$ . Os símbolos cheios(abertos) correspondem à  $(n, m)$  nanotubos com índice quiral  $\nu=(2n+m)\text{mod}3=1(2)$ . A linha sólida é a eq. 2.43, que incorpora o efeito de interação coulombiana 2D [31].

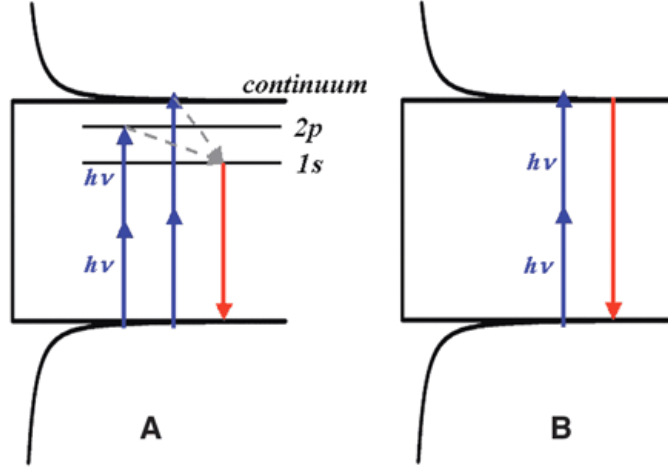
## 2.7 As transições ópticas ocorrem via níveis excitônicos

Em 2005, Wang *et al.* [17] identificaram os níveis excitônicos fazendo experimentos através da espectroscopia de dois fótons. A espectroscopia de dois fótons foi determinante na observação dos níveis excitônicos, porque as transições com dois fótons acontecem com regras de seleção diferentes daquelas que governam a excitação linear (espectroscopia de um fóton), proporcionando conhecimentos complementares sobre a estrutura eletrônica dos estados excitados.

Em materiais uni-dimensionais, como os nanotubos de carbono, os estados excitônicos mostram simetria bem definida em relação a uma reflexão através de um plano perpendicular ao eixo do nanotubo. Devido ao fraco acoplamento *spin*-órbita, os estados excitônicos são todos singletos, com transições ópticas permitidas governadas pelas regras de seleção do dipolo-elétrico. Para transições dominantes polarizadas ao longo do eixo do tubo, a excitação linear exige que os estados inicial e final exibam simetrias opostas. No entanto, a espectroscopia não linear (de dois fótons), exige que os estados inicial e final tenham mesma paridade. Portanto, conclui-se que a espectroscopia linear (EL) produz somente excitons de simetria *s*, ou seja, estados pares e a espectroscopia não linear (ENL) produz excitons de simetria *p*, ou seja, estados de simetria ímpar. Assim, EL acessa o nível fundamental e ENL acessa os estados excitados dos excitons.

O método utilizado para encontrar a energia de ligação dos estados fundamental e excitado consiste em medir as energias de transição para processos de um fóton e dois fótons em semicondutores. Uma comparação entre estas energias produz a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado. Isto produz indiretamente a energia de ligação do éxciton. Vale ressaltar que se efeitos de muitos corpos fosse desprezado, a absorção devido ao processo de dois fótons coincidiria com a absorção devido a processos de um fóton, como mostra a figura 2.9. Detalhes experimentais da técnica são encontrados na referência [17].

O espectro de excitação de dois fótons medidos, veja a figura 2.9, mostra a intensidade da emissão fluorescente como uma função da energia de excitação por dois fótons e da energia de emissão por um fóton. Do gráfico 2D da figura 2.10 observa-se que diferentes características de emissão fluorescente surgiram em energias de emissão iguais a 1.21, 1.26, 1.30 e 1.36eV que foram identificados como sendo os nanotubos (7, 5), (6, 5), (8, 3) e (9, 1). É aparente que nenhum nanotubo foi excitado quando a energia de excitação por



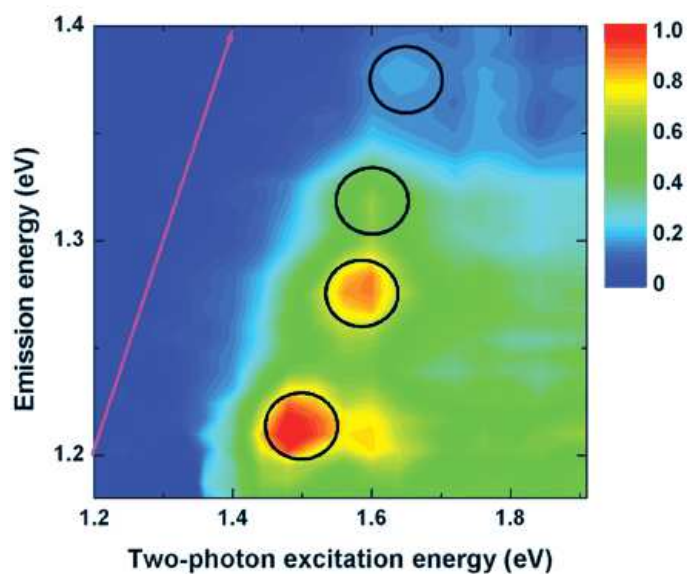
**Figura 2.9:** Representação esquemática da densidade de estados para um nanotubo, mostrando a excitação de dois fótons (setas azuis) com energia do fóton  $h\nu$  e subsequente emissão fluorescente (setas vermelhas). (A) Esquema de excitação e relaxamento considerando os estados excitônicos. (B) Esquema de excitação e relaxamento sem considerar os níveis excitônicos [17].

dois fótons foi a mesma que a energia de emissão, como mostra a linha sólida na figura 2.10. Somente quando a energia de excitação foi substancialmente maior que a energia de emissão, a absorção por dois fótons aconteceu. Este comportamento é a assinatura da presença de éxcitons como significantes energias de ligação e é portanto, incompatível com a visão de banda simples para as transições ópticas.

## 2.8 Estrutura de fônons em nanotubos de carbono

Fônons são quantas de energia que caracterizam os modos normais de vibração que afetam, fortemente, vários processos em sistemas na matéria condensada, incluindo efeitos térmicos, transporte e ópticos. As relações de dispersão de fônons no grafeno podem ser calculadas resolvendo-se as equações de movimento abaixo, para os deslocamentos  $\mathbf{r}_i$  dos átomos da célula unitária [4, 1]:

$$M_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_j K^{ij} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (i = 1, \dots, N), \quad (2.44)$$



**Figura 2.10:** Gráfico de contorno dos espectros de excitação de dois fótons dos nanotubos de carbono. A intensidade da fluorescência medida é mostrado em um falso esquema de cores como uma função da energia de excitação (dois fótons) e da energia de emissão (Um fóton). Picos de diferentes espécies de nanotubos [(7, 5), (6, 5), (8, 3) e (9, 1)] podem ser identificados (círculos pretos). Os picos de excitação por dois fótons são deslocados consideravelmente para energias acima das correspondentes emissões características, como é aparente pela comparação com a linha sólida, descrevendo energias de excitação e emissão iguais. Este grande deslocamento surge da natureza excitônica das transições ópticas dos nanotubos [17].

onde  $M_i$  é a massa do átomo  $i$  e  $K^{ij}$  representa um elemento do tensor de constantes de força entre os átomos  $i$  e  $j$ . Portanto, para se obter os modos normais de vibração, temos que encontrar os elementos  $K^{ij}$  do tensor  $K$ .

O grafeno tem dois átomos na sua célula unitária, tendo então, seis ramos de fônons na sua dispersão de fônons. Já que os nanotubos de carbono podem ser considerados como uma folha de grafeno enrolada como um cilindro, em primeira aproximação sua dispersão de fônons pode ser obtida através do processo de dobramento de zonas análogo ao realizado na seção anterior. Fazendo então o processo de dobramento de zonas na dispersão de fônons do grafeno, chegamos a relação [1]:

$$\omega_{1D}^{m\mu}(k) = \omega_{2D}^m \left( k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right), \quad (2.45)$$

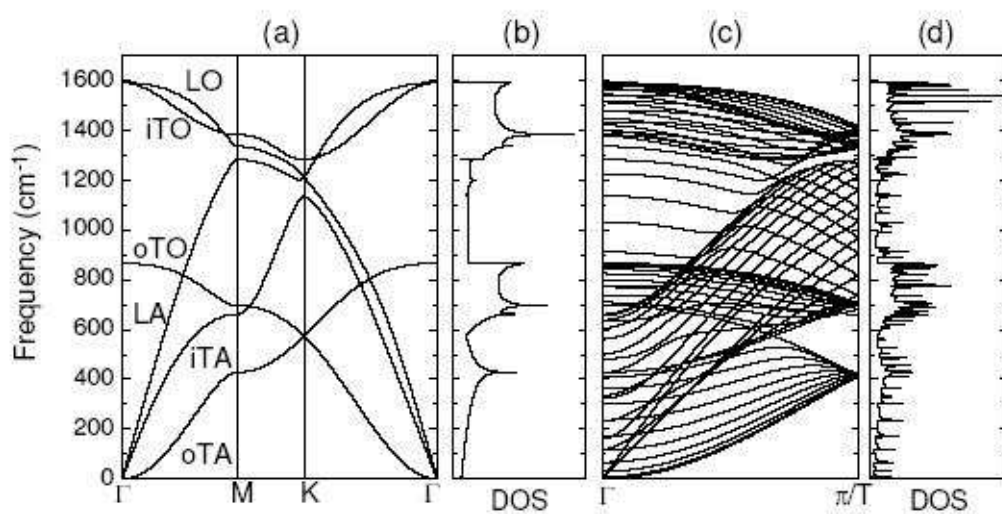
onde  $\omega_{2D}^m$  denota a relação de dispersão de fônons para o grafeno,  $k$  é o vetor de onda uni-dimensional e  $|\mathbf{K}_2|$  é a magnitude do vetor  $\mathbf{K}_2$ . Ainda,  $m=1, 2, \dots, 6$ ;  $\mu=0, \dots, N-1$  e  $\frac{-\pi}{|\mathbf{T}|} < k < \frac{\pi}{|\mathbf{T}|}$ .

A figura 2.11 mostra as dispersões de fônons e a densidade de estados de fônons para o grafeno e para o nanotubo (10, 10). A grande quantidade de picos na densidades de fônons do tubo (10, 10) reflete os muitos ramos de fônons e a natureza unidimensional dos nanotubos surgindo do confinamento quântico dos estados de fônons dentro das singularidades de Van Hove.

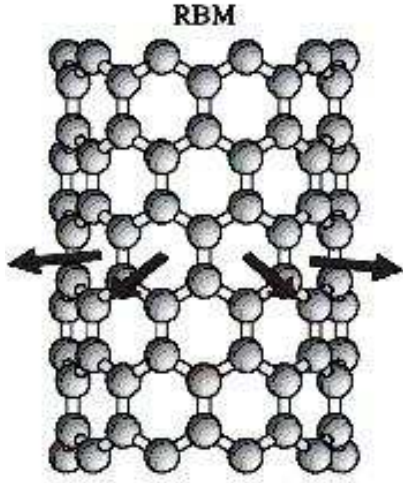
Além das singularidades de Van Hove na densidade de estados de fônons, os nanotubos ainda exibem outros aspectos incomuns na dispersão de fônons, como quatro ramos acústicos. Em adição aos modos acústicos longitudinal e transversal, existem dois modos acústicos de rotação em torno do eixo do nanotubo, que são importantes para o transporte térmico e espalhamento de cargas. O método de dobramento de zonas, entretanto, não descreve bem os modos acústicos devido à nova simetria cilíndrica. Como por exemplo, podemos citar o modo acústico com vibrações atômicas fora do plano que no grafite vai a  $\omega \rightarrow 0$  quando  $q \rightarrow 0$  e no nanotubo se torna um modo óptico, o modo de vibração radial.

### 2.8.1 O modo radial de respiração (RBM)

O modo radial de respiração (RBM) é conceitualmente o mais simples modo normal de vibração dos nanotubos de carbono. É muito visado para determinar os diâmetros dos tubos, dada sua simples relação de frequência  $\omega_{RBM}$  com o diâmetro ( $d_t$ ) do tubo. No



**Figura 2.11:** (a) Dispersão de fônons do grafeno usando o método de constantes de força. Os ramos de fônons são rotulados como: transversal acústico fora-do-plano (oTA), transversal acústico no-plano (iTA), longitudinal acústico (LA), transversal óptico fora-do-plano (oTO), transversal óptico no-plano (iTO), longitudinal óptico (LO). (b) Densidade de fônons para folha de grafite 2D. (c) Dispersão de fônons para o nanotubo (10, 10) obtido por *zone folding* de (a). (d) Densidade de estados de fônons para o nanotubo (10,10)



**Figura 2.12:** Figura mostrando o modo radial de respiração, com todos os átomos do nanotubo vibrando em fase na direção radial.

modo radial de respiração, todos os átomos do tubo vibram em fase na direção radial do tubo, criando assim um movimento de expansão e contração do tubo inteiro (veja a figura 2.12) [1].

A força necessária para a deformação radial do nanotubo aumenta com o decréscimo do diâmetro, portanto, temos uma dependência da frequência RBM com o diâmetro dada por [1]:

$$\omega_{RBM} = \frac{C_1}{d_t^\eta} + C_2(d_t, \theta), \quad (2.46)$$

onde  $\eta$  é um expoente,  $C_1$  é constante e  $C_2(d_t, \theta)$  é possivelmente uma função do diâmetro e do ângulo quiral.

A relação 2.46 foi primeiramente introduzida por Jishi *et al.* [34], com  $\eta = 1$ ,  $C_1 = 218$  e  $C_2 = 0$ . No entanto, hoje em dia, existem uma grande amostragem de valores para  $C_1$  (218 até 248) na literatura. O termo  $C_2(d_t, \theta)$  inicialmente, foi colocado como um ajuste que leva em conta as forças externas ao sistema. No entanto, com a evolução das pesquisas em nanotubos,  $C_2(d_t, \theta)$  foi colocado apenas como um parâmetro constante de ajuste. Recentemente, Fantini *et al* [6], mostraram uma relação com  $C_1 = 218$  e  $C_2 = 17$  que ajusta bem os dados experimentais de  $\omega_{RBM}$  para nanotubos Hípcos em solução aquosa



contendo SDS. Veremos uma discussão mais aprofundada da relação  $\omega_{RBM}$  com  $d_t$  no capítulo a seguir.

# Capítulo 3

## O gráfico de Kataura

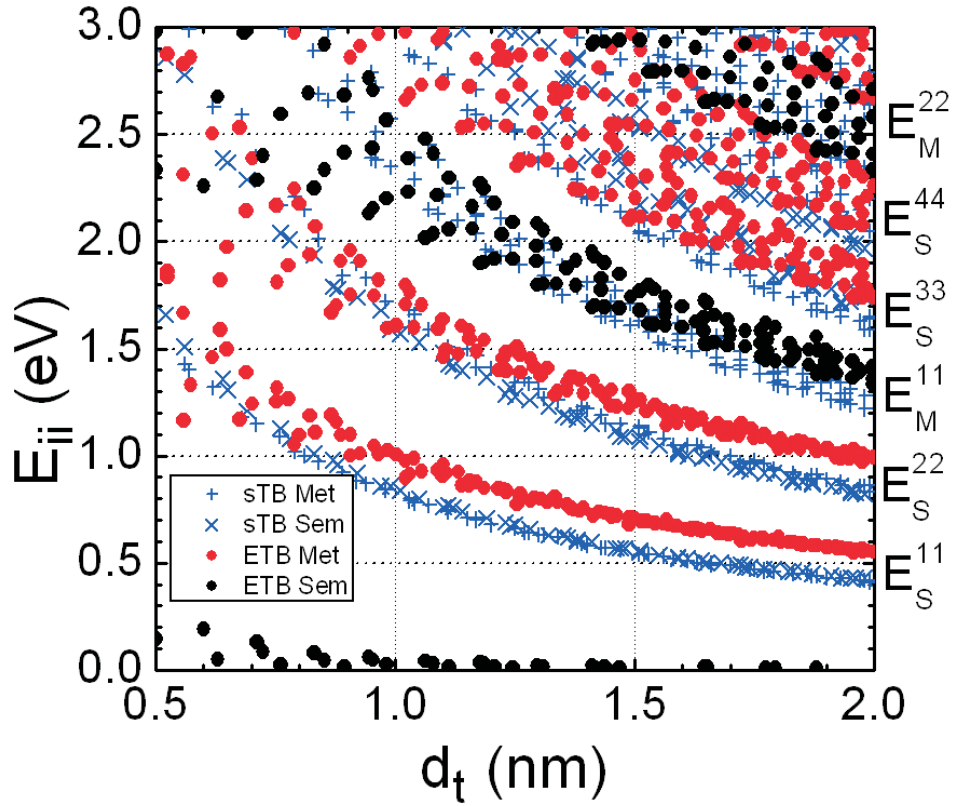
Neste capítulo faremos uma discussão objetiva sobre os resultados do ETB, quando utilizado para descrever qualitativamente dados experimentais. Aproveitaremos para, sempre que possível, fazer um paralelo com os resultados apresentados pelo  $\pi$ -TB.

### 3.1 O gráfico de Kataura extendido (ETB) e o gráfico de Kataura simples ( $\pi$ -TB)

Chamamos de gráfico de Kataura, o gráfico que exhibe as energias de transição ( $E_{ii}$ ) dos nanotubos de carbono permitidas para polarização da luz paralela ao eixo do nanotubo, em função do diâmetro do tubo.  $E_{ii}$  é a diferença entre as energias das singularidades de Van Hove das bandas de condução e valência na DOS do nanotubo de carbono [9].

O gráfico de Kataura simples (ou  $\pi$ -TB) proporcionou resultados aceitáveis nos primeiros trabalhos de atribuição de índices  $(n, m)$  aos nanotubos de carbono, mas este gráfico de Kataura só proporcionou resultados aceitáveis para tubos com diâmetros  $d_t > 1.2nm$ , falhando para tubos cujos diâmetros são  $d_t < 1.2nm$ . A primeira evidência concreta da não eficácia do  $\pi$ -TB vem do experimento de fotoluminescência (PL) feita por Bachilo *et al.* [32], que identificou energias de transição  $E_{ii}^S$  para nanotubos semicondutores ( $i=1, 2$ ). Naquela ocasião, Bachilo *et al.* tiveram que estabelecer um ajuste empírico para os dados obtidos, pois o  $\pi$ -TB não era capaz de estabelecer tais ajustes.

Como vimos no capítulo 2, recentemente foi proposta uma extensão dos cálculos feitos no  $\pi$ -TB, que considera os orbitais  $2s$  e  $2p$  do carbono e também efeito de otimização estrutural dos nanotubos de carbono. Estes novos cálculos geraram o que hoje chamamos



**Figura 3.1:** Comparação entre o ETB (círculos) e o  $\pi$ -TB ( $\times$ ). Os círculos abertos representam nanotubos semicondutores e os círculos preenchidos representam nanotubos metálicos. As energias de transição para os tubos são rotuladas no *inset* do gráfico. Observe que as famílias se curvam muito mais nos cálculos feitos pelo extended *tight binding*. [35]

de gráfico de Kataura estendido. A figura 3.1 mostra o ETB.

Assim como no  $\pi$ -TB e no experimento proposto por Bachilo, as energias  $E_{ii}$  do ETB são dispostas em bandas ( $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$ ,  $E_{11}^M$ , ...) para tubos semicondutores (superescrito  $S$ ) e tubos metálicos (superescrito  $M$ ) e  $i$  indicando o índice das singularidades de Van Hove nas bandas de valência e de condução. Dentro de cada banda, as energias seguem padrões (chamados de famílias) com  $(2n+m)\text{mod}3=0, 1, 2$  definindo tubos metálicos, semicondutores tipo  $I$  ( $SI$ ) e semicondutores tipo  $II$  ( $SII$ ) respectivamente.

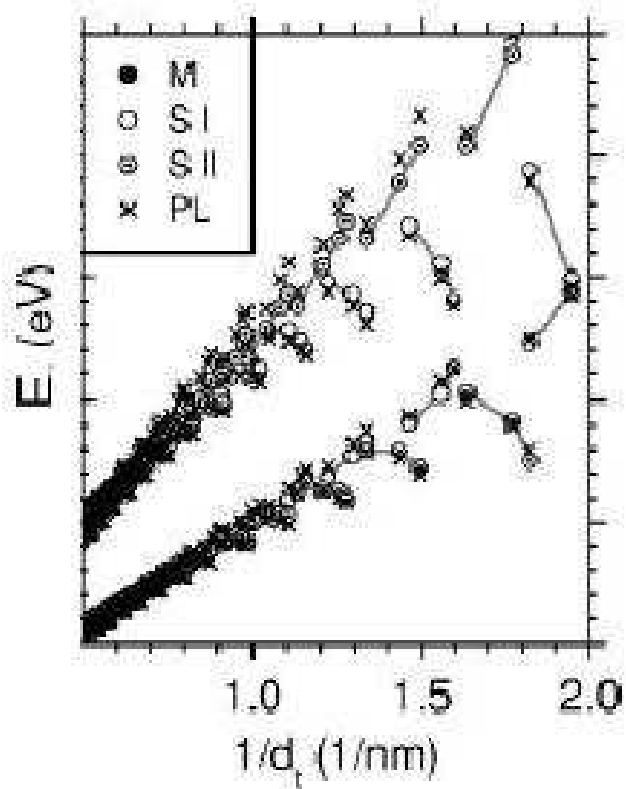
Quando comparamos  $E_{11}^S$  e  $E_{22}^S$  do  $\pi$ -TB e dos dados obtidos por Bachilo temos que, no limite de diâmetros grandes ( $d_t > 1.2\text{nm}$ ),  $\frac{E_{22}^S}{E_{11}^S}$  é em média, menor que 2 para os

dados do Bachilo e se aproxima de 2 para o  $\pi$ -TB (O problema da razão). Além do mais, o desdobramento de  $E_{ii}^S$  dentro de uma mesma família  $((2n+m)=\text{const})$  é muito maior que o desdobramento previsto nos cálculos  $\pi$ -TB para um  $d_t$  constante (problema do desdobramento). Enquanto o problema da razão, como já foi visto, é atribuído aos efeitos de muitos corpos, o problema do desdobramento é atribuído aos efeitos de curvatura em nanotubos de diâmetros pequenos ( $d_t < 1.2\text{nm}$ ).

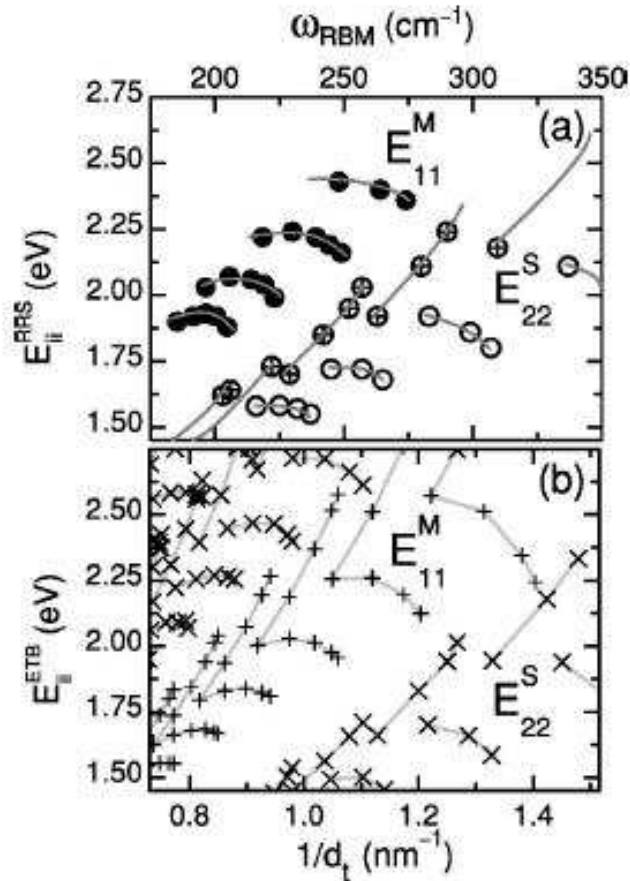
Utilizando então o ETB (com estrutura otimizada) [20], observa-se que o desdobramento das famílias é muito bem descrito, quando comparado com o desdobramento das famílias mostrados pelos dados PL. Sendo assim, o ETB proporciona uma dependência das  $E_{ii}$  com a quiralidade dos tubos, variando de armchair para zigzag nas famílias  $(2n+m)=\text{const}$ . As famílias  $(2n+m)=\text{const}$  curvam-se para baixo e para cima, dependendo do valor de  $(2n+m)\bmod 3$  e este efeito é mais evidente com o aumento de  $\frac{1}{d_t}$  (região de diâmetros pequenos), em concordância com os dados de PL, como mostra a figura 3.2.

No  $\pi$ -TB, as famílias  $(2n+m)=\text{const}$  se curvam seguindo uma escala linear quando  $\frac{1}{d_t}$  aumenta, portanto, se curvam menos que as famílias no ETB [20]. Recentemente, Ado Jório *et al* [35], fizeram a análise de nanotubos de carbono dispersos em uma solução aquosa contendo o surfactante SDS. Neste trabalho foram analisadas as  $E_{11}^M$  para 18 nanotubos metálicos e  $E_{22}^S$  para 22 nanotubos semicondutores, cujos índices  $(n, m)$  foram atribuídos através da análise de espectros obtidos por espectroscopia Raman Ressonante [6]. A análise dos 40 nanotubos indexados mostram que o desdobramento das famílias  $(2n+m)=\text{const}$  do ETB estão de acordo com o desdobramento das famílias  $(2n+m)=\text{const}$  para os dados experimentais, como mostra a figura 3.3.

Até os dias de hoje, a comprovação da eficácia do ETB em descrever os desdobramentos para as famílias  $(2n+m)=\text{const}$  só pôde ser feita para as energias de transição  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  e  $E_{11}^M$  do gráfico de Kataura, que foram as energias de transição obtidas experimentalmente. Em um capítulo mais adiante, onde serão discutidos os resultados que originaram este trabalho, será visto que o desdobramento das famílias  $(2n+m)=\text{const}$  para as energias de transição  $E_{33}^S$  e  $E_{44}^S$ , previstas pelo ETB estão de acordo com os dados obtidos experimentalmente.



**Figura 3.2:** Figura comparando os resultados teóricos do ETB (os círculos pretos são referentes aos nanotubos metálicos, os círculos abertos são referentes aos nanotubos semicondutores tipo *I* [SI] e os círculos com ponto são referentes aos nanotubos semicondutores tipo *II* [SII]) com os dados experimentais (×) obtidos por PL. [20]



**Figura 3.3:** (a) As energias de transição para nanotubos observados por espectroscopia Raman ressonante ( $E_{ii}^{RRS}$ ) em função de  $\omega_{RBM}$ . Os círculos cheios são atribuídos aos nanotubos metálicos, os círculos abertos são atribuídos aos nanotubos semicondutores tipo *I* e os círculos marcados com cruz são atribuídos aos nanotubos semicondutores tipo *II*. (b) As energias de transição eletrônicas ( $E_{ii}^{ETB}$ ) previstas pelo ETB (cruzes atribuídas aos nanotubos semicondutores e sinais de mais atribuídos aos nanotubos metálicos) em função de  $d_t$ . As linhas cinzas conectam as famílias  $(2n+m)=\text{const.}$  Veja que os desdobramentos das famílias para os dados do ETB são de acordo com os desdobramentos das famílias apresentados pelos dados experimentais. [35]

## 3.2 Os efeitos de muitos corpos no ETB

Os chamados efeitos de muitos corpos, como mencionamos no capítulo sobre nanotubos, são efeitos devidos à repulsão Coulombiana entre os elétrons e à atração Coulombiana entre elétrons e buracos (formando éxcitons) na estrutura do nanotubo. De fato, a repulsão entre elétrons eleva as energias  $E_{ii}$  dos nanotubos, enquanto a atração elétron-buraco abaixa tais energias. Como a repulsão elétron-elétron é mais forte que a atração elétron buraco, o resultado global é um aumento (ou *blue-shift*) das energias  $E_{ii}$  [16].

Nem o  $\pi$ -TB, nem o ETB incluem em seus cálculos os efeitos de muitos corpos, sendo portanto, suas energias subestimadas em relação aos experimentos. Retornando ao experimento PL feito por Bachilo *et al.* [32], como mencionado na seção anterior, temos o chamado problema da razão, que está relacionado com efeitos de muitos corpos em nanotubos de carbono. Fazendo então a subtração ( $\Delta E_{ii}$ ) das  $E_{ii}$  experimentais ( $E_{ii}^{exp}$ ) em relação às  $E_{ii}$  teóricas do ETB ( $E_{ii}^{ETB}$ ), temos o desvio referente aos efeitos de muitos corpos. Como as interações Coulombianas são da ordem de 10nm, ou seja, muito maior que o diâmetro dos tubos, estas interações são pouco sensíveis a mudanças na quiralidade mas dependentes do diâmetro, da subbanda e do tipo de nanotubo semicondutor (metálicos geralmente não apresentam mudanças devido aos efeitos excitônicos).

Samsonidze *et al.* [20], propuseram um ajuste linear com  $\frac{1}{d_t}$  das  $\Delta E_{ii}$  ( $\Delta E_{11}^{SI}$ ,  $\Delta E_{11}^{SII}$ ,  $\Delta E_{22}^{SI}$ ,  $\Delta E_{22}^{SII}$ ) e, após adicionar estas  $\Delta E_{ii}$ , verificou que o ETB mais as correções empíricas de muitos corpos descrevem muito bem o experimento de PL, como mostra a figura 3.2. Mais tarde, Ado Jorio *et al.*, fizeram as correções de muitos corpos nos dados experimentais obtidos por Fantini [6], utilizando uma lei de escala logarítmica (proposta por Kane e Mele [31] e discutido no capítulo 2) em função das sub-bandas de energia e do diâmetro. Mais uma vez, esta correção, somada ao ETB, descreveram bem os resultados experimentais.

Pelo fato de somente as as energias de transição  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  e  $E_{11}^M$  do gráfico de Kataura terem sido observadas experimentalmente, como mencionamos na seção anterior, os efeitos de muitos corpos só puderam ser analisados para estas energias. Até então, acreditava-se que a contribuição dos efeitos de muitos corpos seria a mesma para todas as  $E_{ii}$ . No capítulo onde discutimos os resultados deste trabalho, veremos que a contribuição dos efeitos de muitos corpos são diferentes para as energias de transição  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  e  $E_{11}^M$  e para as energias de transição  $E_{33}^S$  e  $E_{44}^S$  do gráfico de Kataura.

Contudo, o ETB acrescido das correções de muitos corpos descreve bem as propriedades eletrônicas e estruturais dos nanotubos de carbono.

### 3.3 A frequência do modo radial ( $\omega_{RBM}$ ) e o gráfico de Kataura

No capítulo 2 (subseção 2.8.1) vimos que a frequência dos modos radiais de respiração ( $\omega_{RBM}$ ) está relacionada com o diâmetro do tubo através da relação:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B, \quad (3.1)$$

sendo as constantes A e B a serem determinadas. Vários trabalhos [33, 7, 32, 6, 34] encontraram valores diferentes para A e B na equação 3.1. A primeira atribuição de valores a estas constantes foi feita por Jishi *et al.* [34], em um trabalho onde foram estudados os modos de fônons em nanotubos de carbono, utilizando o método de constantes de força para calcular a dispersão de fônons no grafeno e o método de dobramento de zonas (veja capítulo 2) para encontrar a dispersão de fônons para os nanotubos. Os valores de A e B encontrados por Jishi *et al.* [34] foram  $218 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$  e 0, respectivamente.

Jório *et al.* [33] realizaram experimentos de espectroscopia Raman em nanotubos de carbono isolados e atribuíram índices  $(n, m)$  para 17 nanotubos de carbono. Através das frequências ( $\omega_{RBM}$ ) obtidas pelo experimento e dos diâmetros encontrados a partir dos índices  $(n, m)$  atribuídos aos 17 tubos, chegou-se aos valores de  $248 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$  e 0 para as constantes A e B, respectivamente.

Mais tarde, Bachilo *et al.* atribuíram os valores de  $223.5 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$  e  $12.5 \text{ cm}^{-1}$  para as constantes A e B na equação 3.1, respectivamente. Em seu experimento, Bachilo *et al.* [32] utilizaram a técnica de fotoluminescência para medidas de nanotubos de carbono isolados. Com os dados obtidos, foi construído um gráfico bidimensional do comprimento de onda de excitação em função do comprimento de onda de emissão e baseado em padrões geométricos, proporcionados por famílias de nanotubos de carbono  $(n-m)=\text{const}$ , foram atribuídos índices  $(n, m)$  para cerca de 34 tubos, que permitiram o ajuste das constantes.

Em 2004, Fantini *et al.* [6] fizeram experimentos de espalhamento Raman Ressonante em nanotubos de carbono em solução aquosa contendo SDS, onde foi possível estabelecer as energias de transição ( $E_{ii}$ ) e frequências ( $\omega_{RBM}$ ) para 46 tubos. Com o par  $(E_{ii}, \omega_{RBM})$  e análises de padrões geométricos proporcionados por um gráfico de  $E_{ii}$  em função



da frequência  $\omega_{RBM}$ , foi possível atribuir índices  $(n, m)$  aos 46 nanotubos de carbono. A partir dos  $(n, m)$  indexados foi possível obter pares  $(d_t, \omega_{RBM})$  para os 46 tubos e então determinar os valores de  $218\text{cm}^{-1}\text{nm}$  e  $17\text{cm}^{-1}$  para as constantes A e B, respectivamente. Em um trabalho de pesquisa semelhante ao feito por Fantini *et al.* [6], Telg *et al.* [7] atribuíram índices  $(n, m)$  para cerca de 45 tubos e chegou aos valores de  $214.4\text{cm}^{-1}\text{nm}$  para a constante A e  $18.7\text{cm}^{-1}$  para constante B.

Recentemente, Ado Jório e colaboradores [35] fizeram uma criteriosa análise dos  $\omega_{RBM}$  obtidos experimentalmente por Fantini *et al.* [6] para 40 tubos indexados com índices  $(n, m)$  [6]. Nesta análise, foi montado um gráfico da diferença ( $\Delta\omega_{RBM}$ ) entre as  $\omega_{RBM}$  obtidas experimentalmente e as  $\omega_{RBM}$  obtidas pela equação 3.1 (usando  $A=218\text{cm}^{-1}\text{nm}$  e  $B=17\text{cm}^{-1}$ ), como função do diâmetro do tubo. Foi observado que vários tubos apresentaram  $\Delta\omega_{RBM}$  fora do erro experimental previsto que foi de  $\pm 1$ . Estas discrepâncias em relação ao erro experimental foram atribuídas aos efeitos de curvatura [21, 20] em nanotubos, revelando a necessidade de incluir a dependência com ângulo quiral na equação 3.1 para previsão dos  $\omega_{RBM}$ s. A relação proposta foi:

$$\omega_{RBM}^{cur} = \frac{A}{d_t} + B + \frac{(C + D\cos^2 3\theta)}{d_t^2}, \quad (3.2)$$

onde aqui temos que [35] A descreve o comportamento elástico para um nanotubos isolado no limite de diâmetros grandes ( $d_t > 1.2\text{nm}$ ), B está relacionado à interação do tubo com o meio no qual ele está, C e D levam em conta os efeitos de curvatura [20, 5, 21]. Os valores encontrados para as constantes foram:  $A=227\text{cm}^{-1}\text{nm}$ ,  $B=7.3\text{cm}^{-1}$ ,  $C=-1.1\text{cm}^{-1}\text{nm}^2$  e  $D=-0.9\text{cm}^{-1}\text{nm}^2$  para tubos semicondutores e  $A=227\text{cm}^{-1}\text{nm}$ ,  $B=11.8\text{cm}^{-1}$ ,  $C=-2.7\text{cm}^{-1}\text{nm}^2$  e  $D=-2.7\text{cm}^{-1}\text{nm}^2$  para nanotubos metálicos.

Além dos trabalhos discutidos aqui nesta seção, vários outros na literatura [11, 12, 14, 15, 13, 10, 36] trazem outras discussões sobre a relação  $\omega_{RBM}$  com o diâmetro.

# Capítulo 4

## O efeito Raman e os detalhes experimentais

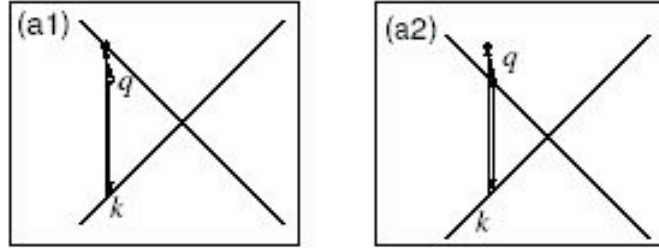
Em 1928 Raman observou, pela primeira vez, que um feixe de luz monocromático intenso de frequência  $\omega$ , ao atravessar um meio, sofre um espalhamento que contém, além da radiação espalhada elasticamente, uma série de novas linhas  $\omega \pm \omega_1, \omega \pm \omega_2, \dots$  [8]. Usando uma lâmpada monocromática de mercúrio como fonte de excitação, Raman conseguiu capturar o espectro de luz espalhada pelo tetracloreto de carbono ( $CCl_4$ ) líquido em um filme fotográfico. Este trabalho lhe deu o prêmio nobel em 1930 [8].

Neste capítulo, falaremos sobre teoria do efeito Raman, explicaremos o aparato experimental de espectroscopia Raman e também a amostra usada neste trabalho.

### 4.1 O efeito Raman: Bases teóricas

No espectro Raman de nanotubos de carbono, existem muitas bandas que podem ser identificadas com fônons específicos e diferentes processos de espalhamento Raman. Temos, a partir do efeito Raman, muitas informações estruturais dos nanotubos, como estrutura de fônons, estrutura eletrônica e imperfeições [4, 8].

O processo de espalhamento Raman é composto basicamente por três eventos [4, 8]: (i) Um elétron é excitado da banda de valência para banda de condução absorvendo um fóton incidente; (ii) O elétron excitado é espalhado absorvendo (ou emitindo) fônons do material; (iii) O elétron relaxa para banda de valência, emitindo um fóton espalhado. Medindo então a intensidade como uma função da energia perdida (ou ganha) no processo, temos o espectro Raman, de onde extraímos informações sobre a frequência dos



**Figura 4.1:** (a1) mostra um esquema para processo Raman com ressonância incidente. (a2) temos um esquema para o processo Raman com ressonância espalhada. Ambas as figuras são exemplos de efeito Raman de primeira ordem. [4]

fônons. Como foi dito acima, no espalhamento Raman pode ocorrer emissão ou absorção de fônons. Estes efeitos são, respectivamente, chamados de *Stokes* e *anti-Stokes*. Vale ressaltar que o efeito Raman pode ser intermediado não só por fônons, mas por qualquer excitação elementar, como plasmons, mágnons, desde que sejam satisfeitas as condições de conservação de energia e momento no processo. No apêndice (B) apresentamos a teoria clássica e a teoria quântica do efeito Raman.

#### 4.1.1 Ordem dos processos Raman

O número de fônons envolvidos no processo de espalhamento do elétron, antes que ele relaxe para banda de valência, pode ser igual a um, dois ou mais. A ordem do processo Raman, é dada pelo número de etapas intermediárias no processo envolvendo fônons, defeitos, etc. No processo de primeira ordem, como mostra a figura 4.1, temos a emissão(ou absorção) de um fônon. Processos de segunda ordem ocorrem com dois fônons(ou um fônon e um defeito) e assim por diante [4].

As relações de conservação de momento e energia (para processos de primeira ordem) são dadas por:

$$\hbar\mathbf{k}_s = \hbar\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}, \quad (4.1)$$

e

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \omega_q, \quad (4.2)$$

onde  $\mathbf{k}_s$  e  $\omega_s$  são, respectivamente, o vetor de onda e a frequência da luz espalhada,  $\mathbf{k}_i$  e  $\omega_i$  são, respectivamente, o vetor de onda e a frequência da luz incidente e, finalmente,  $\mathbf{q}$  e  $\omega_q$  são respectivamente, o vetor de onda e a frequência do fônon envolvido no processo.

Partindo das relacões 4.1 e 4.2 chegamos à expressão:

$$|\mathbf{q}| \simeq 2 |\mathbf{k}_i| \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (4.3)$$

que mostra que o módulo do vetor de onda do fônon envolvido no processo não pode ser maior que duas vezes o módulo do vetor de onda da luz incidente. O fato do vetor de onda do fóton ser bastante pequeno em relação a primeira zona de Brillouin dos sólidos, leva a situação de observarmos, em processos Raman de primeira ordem, modos de fônons ( $\mathbf{q} \approx 0$ ) no ponto  $\Gamma$  do material.

Daremos enfoque ao processo Raman de primeira ordem, pelo fato que este trabalho utiliza os modos radiais de respiração (RBM), que são observados a partir do efeito Raman de primeira ordem.

### 4.1.2 Processos Raman ressonantes e não ressonantes

Processos Raman ressonante podem ser classificados como [4]: processo ressonante incidente, no qual a energia do fóton incidente, ou melhor, do laser é igual à diferença de energia entre dois estados ressonantes ( $\Delta E$ ), e processo ressonante espalhado, no qual a energia do fóton espalhado mais (ou menos) a energia do fônon é igual a diferença entre dois estados ressonantes. A figura 4.1 mostra um esquema para o efeito Raman ressonante de primeira ordem. Resumindo:

$$E_i = \Delta E, \quad (4.4)$$

para ressonância incidente e,

$$E_l = \Delta E \pm \hbar\omega, \quad (4.5)$$

para o caso de ressonância espalhada.

No caso em que a energia do laser não obedece às condições impostas nas equações 4.4 e 4.5, temos que a transição óptica envolvida no processo pode ser chamada de transição virtual, o processo Raman é não ressonante. Os espectros Raman para processos ressonantes são muito mais intensos ( $\sim 10^3$  em geral) que para processos não ressonantes.

No caso dos nanotubos de carbono toda vez que a energia do laser for igual a diferença entre as VHs, para a mesma subbanda do tubo, das bandas de valência e condução, temos um forte sinal Raman. Mais adiante, falaremos sobre as regras de seleção impostas ao sistema, que são determinantes nas transições Raman e óptica dos SWNTs.

### 4.1.3 A intensidade do processo Raman

Como discutimos nas seções anteriores, todos os eventos envolvidos no espalhamento Raman são uma combinação de dois eventos de interação elétron-fóton (absorção e emissão) e um evento de interação elétron-fônon. A combinação de todos os eventos para um específico efeito Raman contribuem fortemente para a intensidade do processo [4, 8, 1, 5]. Consideraremos aqui, por motivos já mencionados, somente o cálculo da intensidade Raman para processos de primeira ordem, sendo os cálculos de intensidade para processos de ordem superior uma extensão simples do cálculo para primeira ordem.

A intensidade Raman de primeira ordem, em função da energia do fônon ( $\hbar\omega$ ) e da energia do laser, pode ser calculada por:

$$I(\omega, E_l) = C \left( \frac{E_a}{E_i} \right) [\Upsilon(\mathbf{q}, \mu) + 1] \sum_i \left| \sum_{ab} \frac{M^d(\mathbf{k}\pm, ib) M^{ep}(\mathbf{q}, ba) M^d(\mathbf{k}, ai)}{\Delta E_{ai}(\Delta E_{ai} \mp \hbar\omega)} \right|^2, \quad (4.6)$$

onde C é uma constante independente do nanotubo,  $\Upsilon(\mathbf{q}, \mu)$  é o número de fônons do  $\mu$ -ésimo modo de fônon, que é dado pela distribuição de Bose-Einstein:

$$\Upsilon(\mathbf{q}, \mu) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{q}, \mu)}{k_b T}\right) - 1}. \quad (4.7)$$

Ainda na equação 4.6,  $\Delta E_{ai} \equiv E_l - (E_a - E_i) - \mathbf{i}\gamma$ , onde  $i, a$  e  $b$  são respectivamente, o estado inicial, o estado excitado e o estado espalhado, enquanto  $\gamma$  é um fator de amortecimento, que depende das características do sistema. No denominador, o sinal de  $-$  é para o efeito *Stokes* e o sinal de  $+$  para *anti-Stokes*.

O numerador diz: um elétron com vetor de onda  $\mathbf{k}$  (i) é excitado por uma interação de dipolo elétrico  $M^d(\mathbf{k}, ai)$  através de um fóton, para fazer a transição de  $i$  para  $a$ . (ii) é espalhado emitindo (ou absorvendo) um fônon com vetor de onda  $\mathbf{q}$ , por uma interação elétron-fônon  $M^{ep}(\mathbf{q}, ba)$ . (iii) é recombinado emitindo um fóton através de uma interação de dipolo elétrico  $M^d(\mathbf{k} \mp \mathbf{q}, ib)$ .

O denominador nos dá informações sobre a ressonância do processo Raman. Veja que toda vez que a diferença das energias dos estados  $a$  e  $i$  coincide com  $E_l$  ou  $E_l \mp \hbar\omega$ ,

temos a condição de ressonância atingida, o denominador ficando pequeno, aumentando a intensidade. A soma na fórmula 4.6 é sobre todos os estados excitados possíveis e todos os estados iniciais possíveis.

#### 4.1.4 Regras de seleção

Nesta seção, exigimos do leitor um conhecimento geral de teoria de grupos (o leitor que não conhece teria de grupos, pode passar direto para o último parágrafo). Vamos discutir as diversas regras de seleção para diferentes geometrias do sistema para observação do espectro Raman. Basicamente, o que temos que fazer é analisar os elementos de matriz  $\langle \psi_f | H_{pert} | \psi_i \rangle$  e observar quais deles são nulos ou não. Uma forma de fazer isto é estabelecermos o grupo de simetria do sistema em questão e identificarmos  $\psi_f$ ,  $H_{pert}$  e  $\psi_i$  em termos das suas representações irredutíveis  $\Gamma_f$ ,  $\Gamma_{pert}$  e  $\Gamma_i$ . Feito isto, observamos se o produto direto  $\Gamma_f \otimes \Gamma_{pert} \otimes \Gamma_i$  contém a representação totalmente simétrica. Aqui,  $H_{pert}$  considera as interações existentes no sistema [4].

Basicamente, do ponto de vista da mecânica quântica (veja o apêndice (B)), o efeito Raman se resume em absorção de um fóton incidente de frequência  $\omega_i$  e emissão de um fóton espalhado com frequência  $\omega_s$ . A frequência do fônon criado ou absorvido durante o processo é dada por:  $|\omega_i - \omega_s|$ . Em outros termos: o fóton incidente induz uma transição eletrônica do estado inicial  $|0, i \rangle$  para um virtual  $|v \rangle$  e o fóton espalhado é emitido quando uma transição do estado virtual ocorre para o estado final  $|0, s \rangle$ . Aqui, os índices nos kets se referem a um conjunto de números quânticos e nível vibracional, respectivamente. Uma transição Raman ocorre se os elementos de matriz entre os estados inicial e virtual e os estados virtual e final existem, ou seja, se:

$$\langle 0, i | e\mathbf{r} | v \rangle \langle v | e\mathbf{r} | 0, s \rangle \neq 0. \quad (4.8)$$

O fator com o qual devemos nos preocupar é a transição óptica do processo, ou seja, quais estados eletrônicos são possíveis participar dos processos de excitação e relaxamento do elétron. Processos de transição eletrônica, são regidos por dipolos elétricos e portanto, os estados permitidos para participar do processo, devem se transformar como um vetor, ou seja, os estados eletrônicos devem pertencer a representações irredutíveis cujas funções de base são x, y e z. Igualmente ao caso dos fônons que participam do efeito Raman, devemos nos preocupar com a geometria do sistema para identificarmos os estados que vão ou não participar do processo de transição eletrônica. Como podemos observar, o efeito

Raman envolve duas transições de dipolo elétrico, portanto, o fônon criado ou destruído, deve pertencer as representações irredutíveis cujas funções de base são quadráticas, ou seja,  $x^2, y^2, z^2, xy, yz, zx$  e combinações destas.

Com as observações feitas acima, conseguimos ver todos os fônons que podem participar do efeito Raman. No entanto, a geometria do sistema, ou seja, a direção de propagação e polarização da luz incidente e a direção de propagação e polarização da luz espalhada, que simbolizaremos por  $\mathbf{k}_i [\mathbf{P}_i, \mathbf{P}_s] \mathbf{k}_s$  (onde  $\mathbf{k}_i, \mathbf{P}_i$  são, respectivamente, vetores de onda e polarização da luz incidente e  $\mathbf{k}_s, \mathbf{P}_s$  são, respectivamente, vetores de onda e polarização da luz espalhada) é muito importante para definir qual(ais) fônon(s) vai(ão) participar do efeito Raman. Por exemplo, se estivermos com uma geometria  $\mathbf{y} [\mathbf{z}, \mathbf{x}] \bar{\mathbf{y}}$ , somente os fônons que forem representados por funções quadráticas  $zx$  participarão do processo Raman.

Para nanotubos de carbono, as transições óticas permitidas são:

$$SB_{v(\mu)} \rightarrow SB_{c(\mu)} (SB_{c(\mu)} \rightarrow SB_{v(\mu)}), \quad (4.9)$$

para polarização da onda incidente paralela ao eixo do nanotubo e

$$SB_{v(\mu)} \rightarrow SB_{c(\mu\pm 1)} (SB_{v(\mu)} \rightarrow SB_{c(\mu\pm 1)}), \quad (4.10)$$

para polarização da onda incidente perpendicular ao eixo do nanotubo de carbono.

Nas equações acima,  $SB_v$  e  $SB_c$  significam subbanda de valência e subbanda de condução, respectivamente, e  $\mu$  é o índice da subbanda, que assume valores  $\mu=1, 2, 3, \dots, N-1$  onde  $N$  é definido no capítulo 2.

Em resumo, as regras de seleção para transição ótica são:

$$E_\mu \rightarrow E_\mu, \quad (4.11)$$

para luz polarizada paralelamente ao eixo do nanotubo, e

$$E_\mu \rightarrow E_{\mu\pm 1}, \quad (4.12)$$

para luz polarizada perpendicularmente ao eixo do nanotubo. Outra forma simples de entender as regras de seleção para o efeito Raman é olhar para os modos normais do sistema e verificar quais deles apresentam a condição de:

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0, \quad (4.13)$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade do sistema (veja o apêndice (B)).

## 4.2 Aparato experimental

O espectrômetro Raman utilizado na parte experimental deste trabalho consiste de um triplo monocromador (DILOR XY), equipado com um detetor CCD resfriada a nitrogênio líquido. Um microscópio óptico (OLYMPUS BH-2) é acoplado ao espectrômetro para focalizar o feixe do laser na amostra e para coletar a luz retro-espalhada. A luz proveniente do laser incide na amostra, focalizada pelo microscópio óptico, que permite analisar uma região da amostra da ordem de  $\sim 1 \mu\text{m}$  com uma objetiva de aumento  $100\times$ . A luz retro-espalhada pela amostra é coletada pela objetiva do microscópio e levada ao espectrômetro. No espectrômetro a luz passa primeiro por um duplo monocromador que é formado por quatro espelhos esféricos de distância focal 500 mm e duas redes de difração de 1800 linhas/mm. O duplo monocromador é usado para eliminar a luz espalhada que possui a mesma frequência do laser (espalhamento elástico), permitindo a passagem apenas do intervalo de frequências da luz espalhada que se deseja analisar. Ao sair do duplo monocromador, a luz é enviada a um espectrógrafo, que é formado por dois espelhos esféricos de distância focal 500 mm e uma rede de difração também de 1800 linhas/mm. Ao sair do espectrômetro, o sinal é então enviado para o detetor CCD, resfriado por nitrogênio líquido, que trabalha a uma temperatura de 140K. O sinal é então amplificado, digitalizado e enviado ao computador.

Para excitar as amostras, usamos um laser de argônio-kriptônio (Coherent Innova 70C) que pode ser sintonizado nos seguintes comprimentos de onda (energias): 647,1 nm (1,92 eV), 568,2 nm (2,19 eV), 530 nm (2,34 eV), 520 nm (2,38 eV), 514,5 nm (2,41 eV), 502 nm (2,47 eV), 496 nm (2,50 eV), 488,0 nm (2,54 eV), 482 nm (2,57 eV), 476 nm (2,61 eV), 472 nm (2,63 eV) e 457,9 nm (2,71 eV). Além do laser de Ar-Kr usamos também um laser de corante (Coherent 899-01 Ring Laser), onde uma solução líquida de corante luminescente é excitada por um laser de Ar de potência de 6,0 W e é possível obter uma variação contínua do comprimento de onda do laser de saída dentro da faixa de luminescência do corante. A frequência de saída do laser é sintonizada através da variação do caminho óptico do feixe dentro da cavidade. Um grande intervalo de comprimentos de onda é obtido usando-se diferentes soluções de corantes. Três diferentes corantes foram usados: Rodamina 560 ( $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ ) dissolvida em etileno glicol à concentração de 0,75 g/l, Rodamina 590 ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$ ), também conhecida como Rodamina 6G, dissolvida em etileno glicol a 1,0 g/l e DCM especial dissolvido em uma mistura de etileno



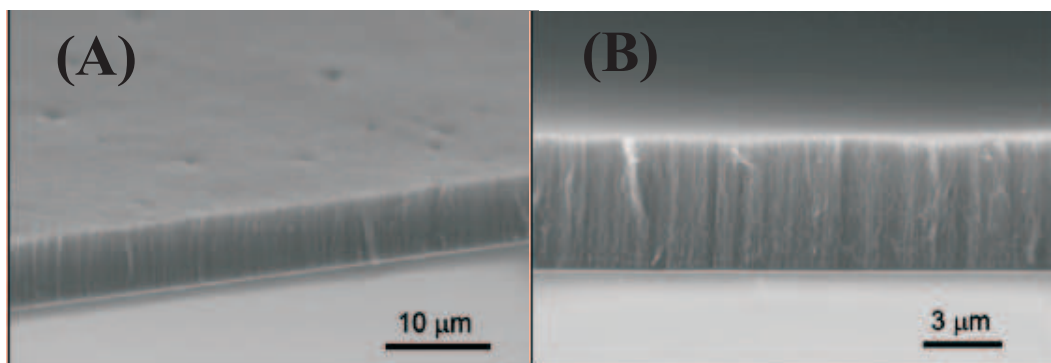
glicol:álcool benzílico 3:2 a 2,0 g/l. O DCM especial é uma mistura à razão de 1:1 dos corantes DCM ( $C_{19}H_{17}N_3$ ) e sulforodamina B ( $C_{27}H_{30}N_2S_2O_3$ ), resultando em uma maior absorção quando bombeado pelo laser de argônio.

Com o Rodamina 560 conseguimos sintonizar os comprimentos de onda(energias) 539.7 nm (2.297 eV), 540.3 nm (2.295 eV), 543.4 nm (2.281 eV), 547 nm (2.266 eV), 552 nm (2.246 eV) e 556.7 nm (2.227 eV). Com o Rodamina 6G conseguimos sintonizar os comprimentos de onda(energias) 569.1 nm (2.178 eV), 577.4 nm (2.174 eV), 580.3 nm (2.136 eV), 581.7 nm (2.131 eV), 588.3 nm (2.107 eV), 597 nm (2.077 eV), 600.4 nm (2.065 eV), 601.5 nm (2.062 eV) e 608.5 nm (2.039 eV). Com o Rodamina DCM conseguimos sintonizar os comprimentos de onda (energias) 620.4 nm (1.998 eV), 622.5 nm (1.991 eV), 625.5 nm (1.982 eV), 627.5 nm (1.976 eV), 630.4 nm (1.967 eV), 632.4 nm (1.960 eV), 634.9 nm (1.953 eV), 637.2 nm (1.946 eV), 639.9 nm (1.938 eV), 641.8 nm (1.932 eV), 644.5 nm (1.923 eV), 646.4 nm (1.918 eV), 648.9 nm (1.910 eV), 650.7 nm (1.905 eV), 653.2 nm (1.898 eV), 654.8 nm (1.893 eV), 657.3 nm (1.886 eV), 658.8 nm (1.882 eV), 661.2 nm (1.857 eV) e 663.3 nm (1.869 eV). Os experimentos com este espectrômetro foram realizados com potência do laser incidente na amostra igual a 1mW. O tempo de acumulacção dos espectros obtidos foi de 2 minutos.

O outro espectrômetro utilizado neste trabalho foi um SPEX triple, cuja a largura das fendas são de 75 microns ou 250 microns. O espectrômetro é equipado com um detector CCD (*Roperscientific*, 1340×100 pixels) resfriado à nitrogênio líquido. Utilizamos também um laser de Titânio-Safira (*SpectraPhysics*) que, assim como o laser de corante, permiti-nos variar continuamente o comprimento de onda. Neste caso é usado um cristal luminescente de Titânio-Safira, dentro de uma cavidade, bombeado por um laser Coherent Ar-ion. Com este laser de Titânio-Safira foi possível sintonizar comprimentos de onda (energia) de 695 nm (1.784 eV) até 980 nm (1.265 eV). Estes comprimentos de onda foram sintonizados de 5 nm em 5 nm. Os experimentos com este espectrômetro foram realizados com potência do laser incidente na amostra igual a 25 mW. O tempo de acumulacção dos espectros foi de 2 minutos.

### 4.3 Detalhes da amostra usada no experimento

A amostra usada neste trabalho, que foi produzida por Maruyama *et al.* [37], consiste de nanotubos de carbono de parede única que foram crescidos em substrato de



**Figura 4.2:** As figuras (A) e (B) mostram, em diferentes perspectivas, a amostra de nanotubos de carbono alinhados verticalmente crescida pelo método CVD usando álcool como catalizador. A amostra foi crescida em substrato de quartzo e tem aproximadamente  $5\mu\text{m}$  de espessura. [37]

quartzo (veja figura 4.2) usando o método CVD (deposição de vapor químico) com álcool como catalizador. O catalizador foi colocado no substrato e mergulhado rapidamente dentro de uma solução de Acetato Co-Mo, ficando coberto com uma camada desta solução. O catalizador foi oxidado no ar, a  $400^{\circ}\text{C}$  e então reduzido em fluxo de  $\text{Ar}/\text{H}_2$  (com 3 por cento de  $\text{H}_2$ ) durante o aquecimento da câmara CVD.

O catalizador preparado por este método resiste à aglomeração na temperatura de crescimento (aproximadamente  $800^{\circ}\text{C}$ ) e, como resultado, obtem-se um meio denso em partículas catalizadoras com diâmetros de 1-2nm. Quando a câmara de CVD atingiu  $800^{\circ}\text{C}$ , o fluxo da mistura de  $\text{Ar}/\text{H}_2$  foi cessada e o vapor de etanol (99.5 por cento etanol desidratado com máximo de 0.005 por cento de água) foi introduzido a 10 Torr para começar o crescimento dos nanotubos. Na etapa final de crescimento, o filme tinha aproximadamente  $5\mu\text{m}$  de espessura.

Uma análise utilizando espectroscopia Raman ressonante, em várias etapas do crescimento da amostra (15 segundos, 1, 10 e 100 minutos) mostrou alta pureza dos nanotubos, pois seus espectros Raman mostraram banda D pequena. Uma análise dos modos radiais de respiração (RBM) mostraram somente ligeiras mudanças com o tempo de crescimento dos tubos, indicando crescimento vertical dos SWNTs desde o estágio inicial do processo.

# Capítulo 5

## Resultados

Como mencionamos anteriormente na introdução, o gráfico teórico das energias de transição  $E_{ii}$  para nanotubos de carbono, como uma função do diâmetro do tubo, foi proposto, pela primeira vez, em 1999 [9] e tornou-se, desde então, o mais usado guia sobre a estrutura eletrônica deste material. Vimos nos capítulos anteriores que o primeiro gráfico de  $E_{ii} \times d_t$ , isto é, o primeiro gráfico de Kataura, não descrevia bem as propriedades eletrônicas dos nanotubos, porque seus cálculos não incluíam efeitos de curvatura e efeitos de muitos corpos. Vimos também que inúmeros esforços, experimentais e teóricos, foram concentrados neste gráfico com o objetivo de atingir uma descrição confiável das propriedades eletrônicas dos nanotubos. Este capítulo apresenta o gráfico de Kataura que representa as propriedades eletrônicas de uma ampla amostragem de diâmetros de tubos (0.7 a 2.3nm) com condições experimentais bem controladas e obtido em uma mesma amostra, em uma extensão relevante de energia (1.26 a 2.71eV).

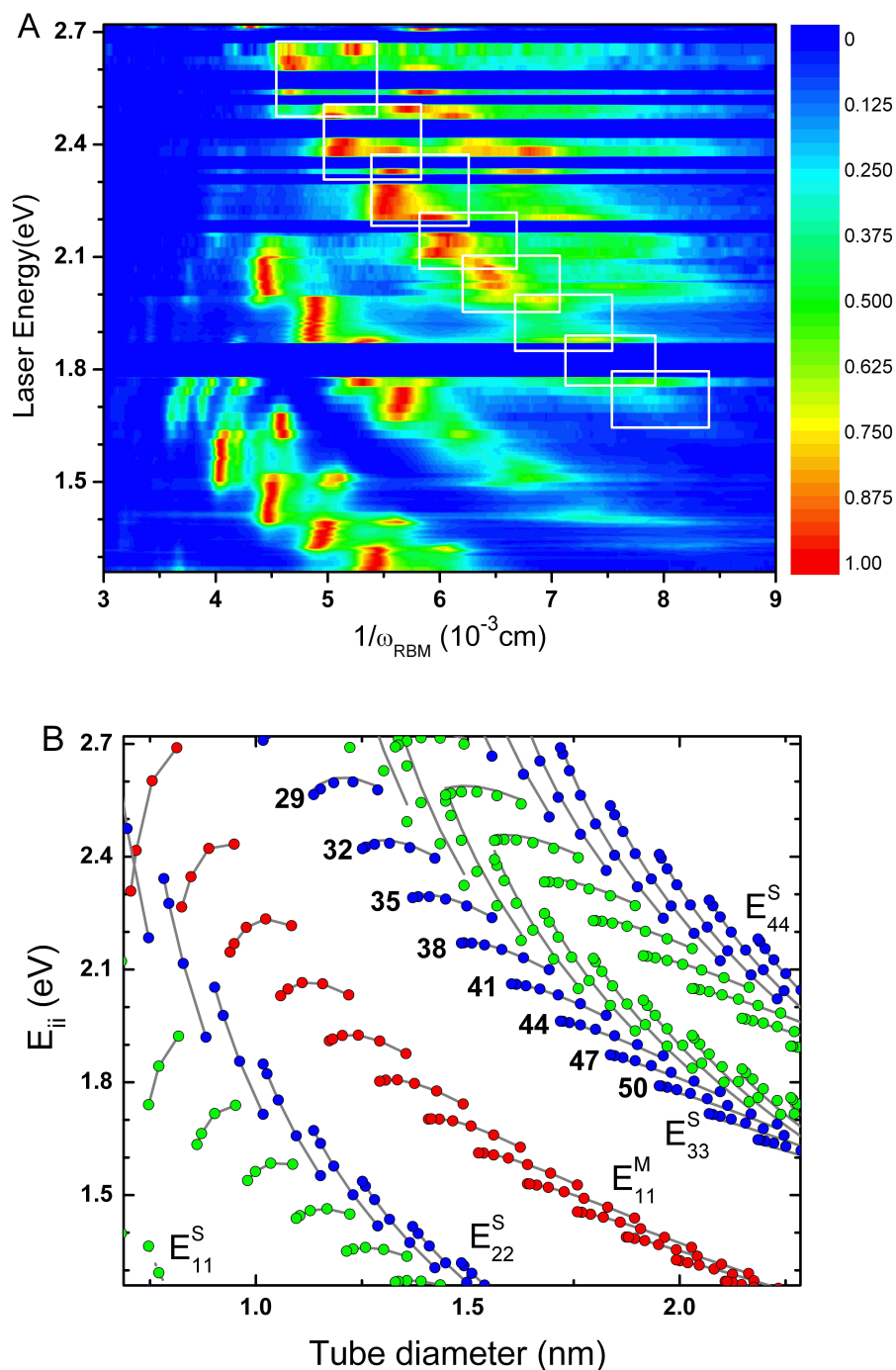
### 5.1 Resultados gerais

Neste trabalho, como mostra a figura 5.1, apresentamos o gráfico de Kataura que representa as propriedades ópticas de nanotubos de carbono em uma região de diâmetros (0.7-2.3nm) em uma importante região de energias de transição (1.26-2.71 eV). A amostra usada no experimento (veja capítulo 4), contém nanotubos de carbono alinhados verticalmente, depositados em substrato de quartzo, crescidos pelo método de deposição de vapor químico a partir de álcool [37]. O filme tem espessura macroscópica (aproximadamente 5 micrômetros), é uniforme através do substrato, sendo adequado para experimentos ópticos

como a espectroscopia Raman. A amostra contém um baixo nível de impurezas (veja capítulo 4; seção 4.1) e foi medida sem qualquer manipulação química ou física. Fizemos medidas a baixas potências com a polarização do laser, perpendicular ao substrato. Sobre estas condições, não verificou-se efeitos de bandos (caracterizado pela superposição das DOS para os tubos envolvidos) ou efeitos térmicos na amostra (devido ao aquecimento gerado pelo laser incidente na amostra) [6, 38].

Dentre várias técnicas experimentais, a absorção, a fotoluminescência e a espectroscopia Raman ressonante são as técnicas ópticas mais estabelecidas na pesquisa de nanotubos de carbono [5]. Em particular, a espectroscopia Raman ressonante, quando feita com linhas de laser quase-contínuamente, pode ser usada para construir um gráfico bi-dimensional que representa o gráfico de Kataura sem nenhuma limitação. A figura 5.1.(A) mostra este gráfico bi-dimensional, onde a coordenada representa a energia de excitação do laser ( $E_{laser}$ ) e a abscissa representa o inverso do deslocamento Raman para o modo de respiração radial ( $1/\omega_{RBM}$ ) dos nanotubos de carbono [6, 38]. O modo de respiração radial (RBM) é específico para cada nanotubo e sua frequência,  $\omega_{RBM}$ , que é dada pelo deslocamento Raman, é proporcional ao inverso do diâmetro do nanotubo (veja capítulos 1 e 4), então cada pico na figura 5.1.(A) equivale a um ponto no gráfico de Kataura apresentado na figura 5.1.(B) [6, 38, 1].

O gráfico experimental mostrado na figura 5.1.(A) foi construído com 95 diferentes linhas de laser (veja capítulo 4). Para medidas na região visível, a potência do laser na amostra foi de 1mW, focado com uma objetiva de 50 $\times$ . Para medidas na região do infravermelho, potências mais baixas foram usadas. Com o uso de baixas densidades de potência, não foram observados efeitos significativos de aquecimento da amostra. A máxima intensidade para o perfil de ressonância da subbanda  $E_{22}^S$  de um nanotubo semicondutor é mais que uma ordem de grandeza maior que a intensidade do perfil de ressonância da subbanda  $E_{33}^S$  e, por esta razão, os espectros da figura 5.1.(A) são todos normalizados para que tenham o pico mais intenso com o mesmo valor de intensidade. Vale ressaltar que este procedimento gera perfis de ressonância mais alongados na escala de energia, no entanto esta forma de normalização foi a que melhor permitia a visualização inteira do gráfico experimental.



**Figura 5.1:** (A) O gráfico de Kataura experimental obtido a partir da evolução da intensidade Raman (níveis de cor) em função da energia de excitação do laser, para 95 diferentes linhas de laser. Dois espectrômetros Raman, um Dilor XY triplomonocromador (para as medidas na região do visível) e um SPEX triplomonocromador (para medidas na região do infravermelho) foram usados para fazer 92 experimentos. Os lasers usados para a excitação da amostra foram um Ar-Kr, um Ti:Safira e um Dye laser bombeado por um laser de argônio (veja capítulo sobre Detalhes técnicos). (B) O gráfico de Kataura teórico construído para ajustar os resultados experimentais apresentados em (A), como discutido no texto.

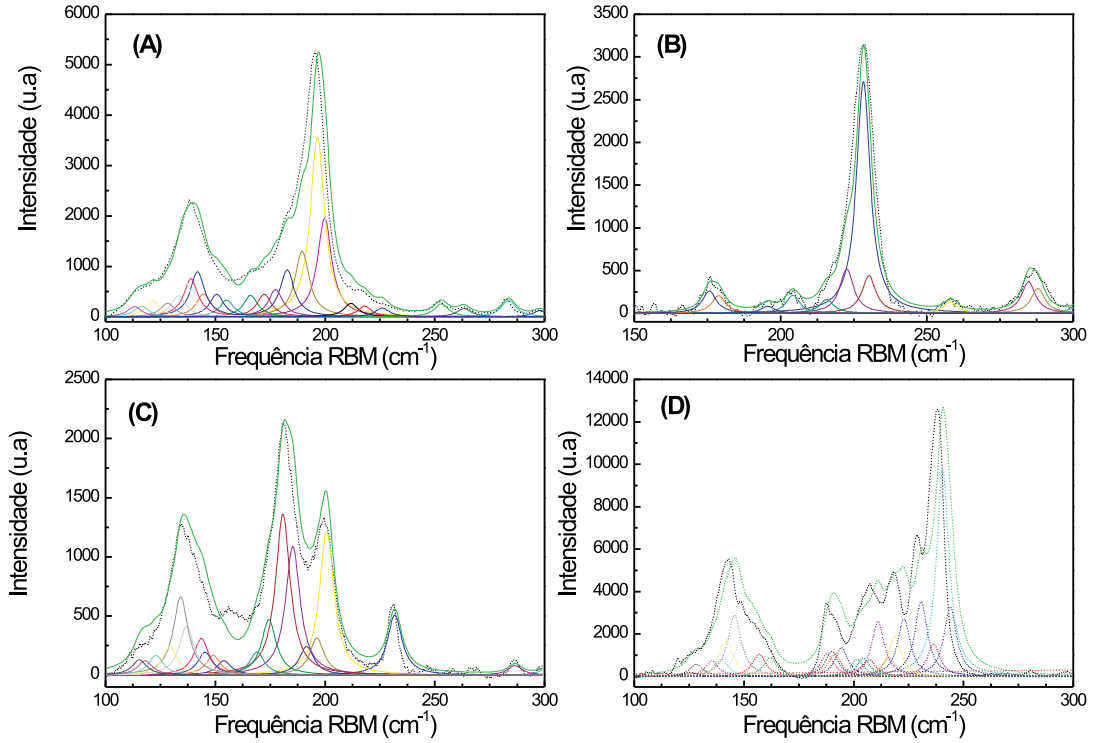
## 5.2 Identificação dos tubos

Como uma primeira aproximação, a energia de transição eletrônica  $E_{ii}$  exibe dependência com o diâmetro ( $d_t$ ) e com o ângulo quiral ( $\theta$ ) dado por [1, 39] (Veja capítulo 2; seção 2.6):

$$E_{ii} = \frac{\alpha}{d_t} + \beta_{ii} \frac{\cos(3\theta)}{d_t^2}. \quad (5.1)$$

A dependência com o ângulo quiral aumenta com o aumento da curvatura do nanotubo, evidenciado pela dependência  $1/d_t^2$  na eq.5.1, e com o aumento das subbandas que estão indexadas por  $ii$ . É importante observar certos padrões geométricos relacionados com nanotubos de diâmetros similares, porém variando os ângulos quiral de  $30^\circ$  (nanotubos armchair) até  $0^\circ$  (nanotubos zigzag). Estas famílias de tubos podem ser indexadas pelos índices  $(n, m)$  dos nanotubos de carbono que definem  $(d_t, \theta)$ , já que eles têm  $(2n+m)=\text{const}$  [1]. Na figura 5.1.(B) oito famílias com  $(2n+m)=\text{const}$  são indexadas para  $E_{33}^S$ . Estas famílias indexadas são responsáveis pela geração de oito perfis de ressonância marcados com retângulos brancos na figura 5.1.(A). A máxima intensidade para os perfis de ressonância das famílias  $(2n+m)=\text{const}$  acontecem no lado esquerdo dos retângulos demonstrando uma forte dependência das intensidades com o ângulo quiral. As intensidades dos nanotubos zigzag são quase uma ordem de magnitude maiores que as intensidades dos nanotubos armchair. Este efeito é esperado porque temos forte dependência da interação elétron-fônon com a quiralidade do tubo, ou seja, como vimos no capítulo sobre detalhes técnicos, a intensidade do sinal Raman depende dos elementos de matriz referente a interação elétron-fônon. Estes elementos de matriz são mais expressivos a medida que aumenta-se o ângulo quiral.

Uma comparação entre a figura 5.1.(A) e a figura 5.1.(B), guiados pelos padrões  $(2n+m)=\text{const}$  das famílias de nanotubos, estabelece uma clara relação entre as frequências Raman ( $\omega_{RBM}$ ) medidas experimentalmente e o diâmetro do tubo para os respectivos nanotubos de carbono  $(n, m)$ . Ajustamos cada um dos 95 espectros que compõem a figura 5.1.A com uma soma de lorentzianas (28 picos em média), sendo o número de lorentzianas consistente com o número de tubos esperados para uma dada energia de ressonância, ou seja, com o número de tubos em ressonância com determinada energia de excitação do laser. A figura 5.2 contém exemplos deste ajuste usando lorentzianas para cada nanotubo



**Figura 5.2:** Exemplos de ajuste de um espectro Raman utilizando Lorentzianas. As Lorentzianas são as curvas envolvidas pela curva do espectro. Cada Lorentziana equivale a um RBM de um nanotubo ressonante com uma determinada energia de laser. A linha tracejada é referente aos dados experimentais e a linha sólida é referente ao resultado do ajuste feito pelas lorentzianas. (A) Espectro Raman cujo comprimento de onda de excitação é 641.8nm, (B) Espectro Raman cujo comprimento de onda de excitação é 457nm, (C) Espectro Raman cujo comprimento de onda de excitação é 663nm e (D) Espectro Raman cujo comprimento de onda de excitação é 800nm.

possível em uma dada energia de laser.

### 5.3 Análise do RBM

Com o ajuste mencionado acima, as frequências ( $\omega_{RBM}$ ) são obtidas com um erro experimental de  $\pm 2\text{cm}^{-1}$ . As frequências experimentais são, então, exibidas em relação

ao diâmetro do tubo, como mostra a figura 5.3. A figura 5.3 exibe os  $\omega_{RBM}$  para 94 nanotubos de carbono (21 metálicos e 73 semicondutores) que puderam ser bem identificados experimentalmente, ou seja, bem resolvidos experimentalmente. Para outros tubos os perfis de ressonância se superpõem uns com os outros e assim nem as frequências para os modos radiais de respiração, e tão pouco as energias de transição óptica, puderam ser determinadas a partir dos perfis experimentais. As frequências para os 94 tubos e portanto para os dados da figura 5.1.(A), com o diâmetro variando de 0.75nm até 2.27nm, podem ser bem ajustados, dentro de uma precisão experimental, pela relação linear:

$$\omega_{RBM}(\text{cm}^{-1}) = \frac{A}{d_t(\text{nm})} + B. \quad (5.2)$$

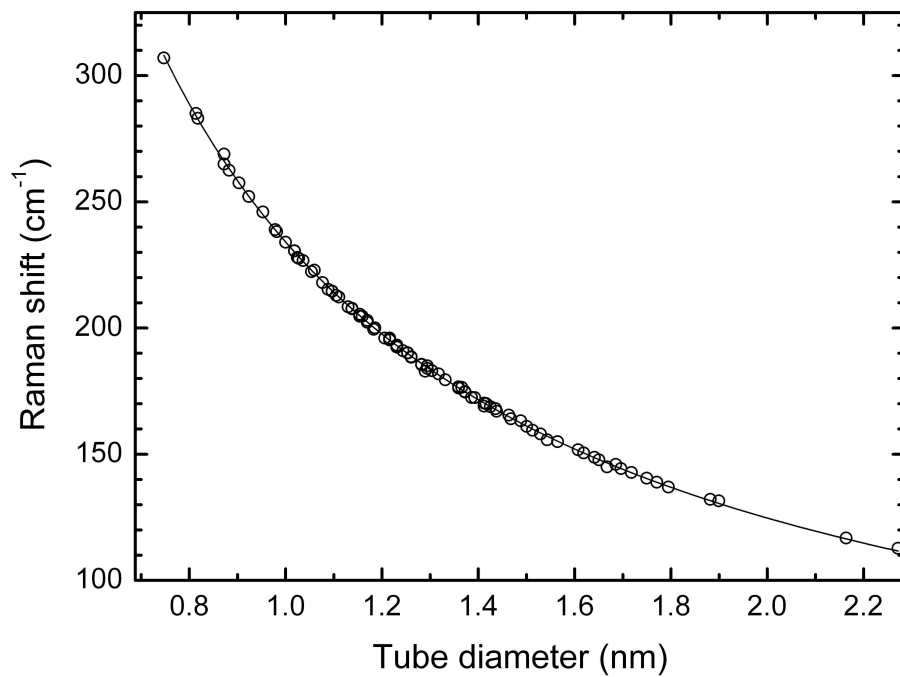
Com  $A=219\text{cm}^{-1}\text{nm}$  e  $B=15\text{cm}^{-1}$ . Portanto, a mesma relação linear  $1/d_t$  é válida para tubos na região diametral de 0.7nm até 2.3nm.

Construímos um gráfico (figura 5.4) da diferença ( $\Delta\omega_{RBM}$ ) entre as frequências  $\omega_{RBM}$  obtidas experimentalmente e as frequências  $\omega_{(RBM)}$  pela relação 5.2. Somente dois dos 94 nanotubos indexados ficaram com  $\Delta\omega_{RBM}$  fora do erro experimental previsto, que é de  $\pm 2\text{cm}^{-1}$ . Aqui, não foi necessário incluir a dependência dos  $\omega_{RBM}$  com a quiralidade [5], porque com o erro de  $\pm 2\text{cm}^{-1}$  é possível variar as frequências das lorentizianas sem atrapalhar a qualidade dos ajustes dos espectros. Além disto, como os ajustes foram feitos baseados em uma relação tipo 5.2 [35, 6], de certa forma, obrigamos as frequências obtidas experimentalmente a serem próximas das frequências obtidas pela relação 5.2.

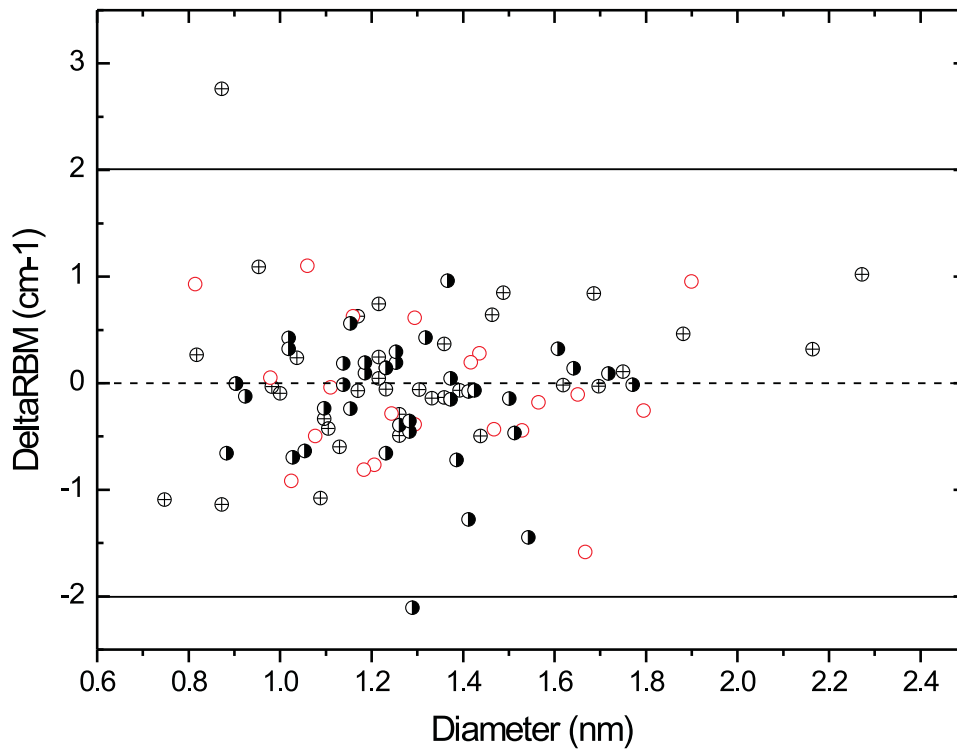
## 5.4 Análise das energias de transição ( $E_{ii}$ )

Com auxílio dos perfis de ressonância dos espectros da figura 5.1.(A), determinamos também as energias de transição óptica para os 94 tubos indexados. Os valores ( $E_{ii}, \omega_{RBM}$ ) encontrados estão dispostos na tabela que se encontra no apêndice (C). A figura 5.5 mostra como os valores experimentais encontrados desviam da previsão teórica, representada pelo comportamento da equação 5.1. O  $\alpha = \frac{2}{3\gamma_0 a_c - cp}$  nesta equação pode ser determinado pela dispersão linear dos elétrons  $\pi$  no grafite, que é obtida pelo método *tight binding* usando somente os primeiros vizinhos. O fator  $p=1,2,3,\dots$  é atribuído, respectivamente, à  $E_{11}^S, E_{22}^S, E_{11}^M, \dots$ . Este fator  $p$  está associado ao fato que para nanotubos semicondutores, a primeira linha de corte mais próxima ao ponto de simetria  $\mathbf{K}$  (referente à  $E_{11}^S$ ) está a uma distância equivalente a  $\frac{1}{3}|k|$  deste ponto ( $|k|$  é o módulo do vetor de onda na direção





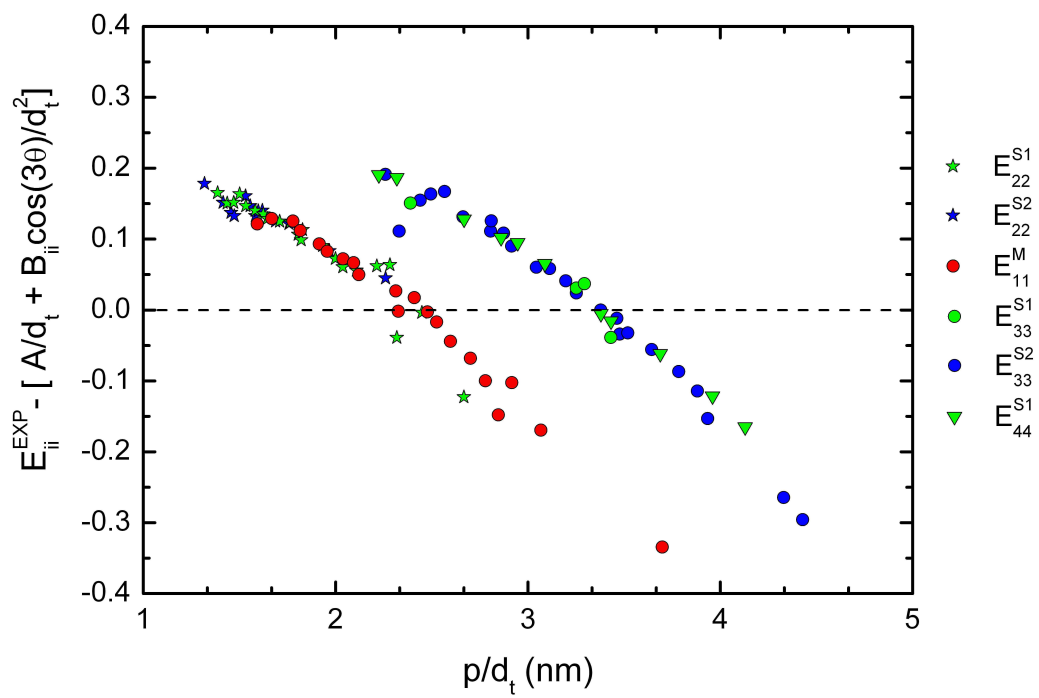
**Figura 5.3:** Círculos abertos mostram as frequências dos modos radiais de respiração ( $\omega_{RBM}$ ) em função do diâmetro do tubo ( $d_t$ ) para 94 nanotubos de carbono. O tamanho dos círculos denota a precisão experimental, que é de  $\pm 2\text{cm}^{-1}$ . A linha sólida mostra um ajuste dos dados, de acordo com a equação 5.2.



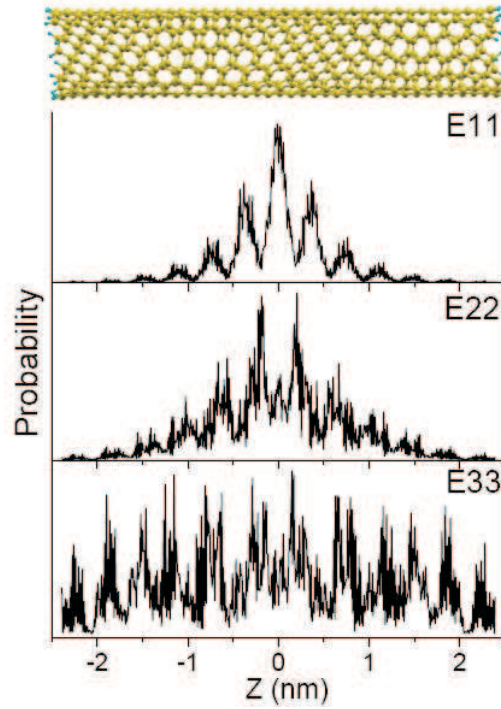
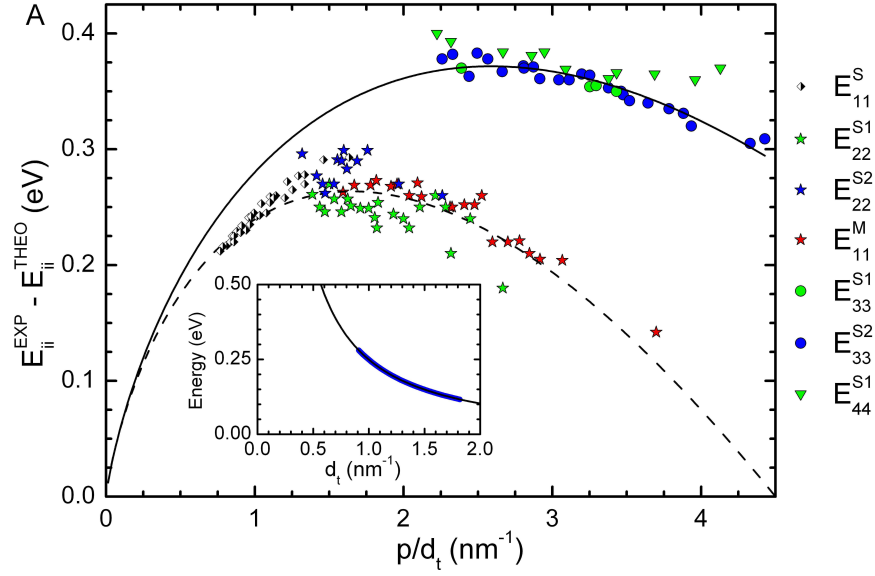
**Figura 5.4:** Gráfico da diferença ( $\Delta\omega_{RBM}$ ) entre as frequências  $\omega_{RBM}$  obtidas experimentalmente e as frequências  $\omega_{RBM}$  pela relação 5.2. Os círculos abertos são referentes aos nanotubos metálicos, os círculos com cruz são referentes aos nanotubos semicondutores tipo *I* e os círculos preenchidos são referentes aos nanotubos semicondutores tipo *II*. As largura entre as duas linhas sólidas dá o erro experimental e a linha tracejada é referente à  $\Delta\omega_{RBM}=0$ .

radial do nanotubo). A segunda linha de corte mais próxima ao ponto de simetria  $\mathbf{K}$  (referente à  $E_{22}^S$ ) está a uma distância deste ponto igual a  $\frac{2}{3}|k|$ . Para terceira linha de corte (referente à  $E_{33}^S$ ), temos uma distância igual a  $\frac{4}{3}|k|$  e assim por diante. Quando os nanotubos são metálicos temos que a distância da primeira linha de corte (referente à  $E_{11}^M$ ) é igual a  $\frac{3}{3}|k|$ , a distância da segunda linha de corte (referente à  $E_{22}^M$ ) é igual a  $\frac{6}{3}|k|$  e assim por diante. Podemos perceber então que  $p$  tem a função de colocar todas as energias de transição em uma única de lei de escala proporcional à  $\frac{1}{3}|k|$ . O valor de  $\gamma_0=2.9$  eV foi o melhor valor encontrado para descrever as energias de transição dos nanotubos usando o *tight binding* simples, pois em média os desvios vão para zero [1, 40]. O desvio exibido no gráfico da figura 5.5 desvia do zero por causa da dispersão não linear para altos níveis de energia [1], devido aos efeitos de curvatura [21, 20] e aos efeitos de muitos corpos (interações elétron-elétron e elétron-buraco) [16, 31]. O fator  $\beta_{ii}$  é um calibre para a dependência com o ângulo quiral e é diferente para cada subbanda do nanotubo, aumentando para cada  $E_{ii}$  devido ao aumento do efeito trigonal warping [1]. Para os tubos semicondutores,  $\beta_{ii}$  também depende se o tubo é semicondutor tipo  $I$  ( $(2n+m)\text{mod}3=1$ ) ou se é semicondutor tipo  $II$  ( $(2n+m)\text{mod}3=2$ ) pois estes apresentam diferenças opostas com os ângulos quirais [1]. Os melhores valores encontrados para  $\beta_{ii}$  foram:  $-0.20\text{eVnm}^2$  para  $E_{22}^{S1}$ ,  $0.14\text{eVnm}^2$  para  $E_{22}^{S2}$ ,  $-0.20\text{eVnm}^2$  para  $E_{11}^M$ ,  $0.40\text{eVnm}^2$  para  $E_{33}^{S1}$ ,  $-0.38\text{eVnm}^2$  para  $E_{33}^{S2}$ ,  $-0.50\text{eVnm}^2$  para  $E_{44}^{S1}$ . Os superescritos S1 e S2 indicam nanotubos semicondutores tipo  $I$  e tipo  $II$ , respectivamente. O fator  $p$  colapsa todas as subbandas em uma única curva quando plotamos  $E_{ii}$  como função de  $p/d_t$ . Na verdade, os dados colapsam em duas curvas distintas, uma para  $E_{22}^S$  e  $E_{11}^M$ , e outra para  $E_{33}^S$  e  $E_{44}^S$ . Este é um resultado muito interessante e inesperado, que explica porque estas transições, embora já tenham sido medidas, ainda não foram indexadas aos respectivos  $(n, m)$  [32]. Indexar tais tubos foi possível porque, quando usamos uma extensão quase-contínua de energias de laser para experimentos de espectroscopia Raman ressonante, conseguimos (como mostra a figura 5.1.(A)) reproduzir o gráfico de Kataura, ou seja, conseguimos estabelecer um gráfico de Kataura experimental.

A mais completa descrição da estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono, que é a base da construção do gráfico de Kataura, é feita através do método não-ortogonal *tight binding* estendido (EBT), (veja capítulo 2; seção 2.3), que considera completamente os efeitos de curvatura (re-hibridização  $\sigma$ - $\pi$ , ângulos de ligação assimétricos com variações de seus tamanhos) [21, 20]. A figura 5.6.(A) mostra como as energias de transições ópticas



**Figura 5.5:** Desvio das energias de transição experimentais ( $E_{ii}^{EXP}$ ) a partir da previsão dada pela eq.5.1, plotado como função de  $p/d_t$ .



**Figura 5.6:** A Subtração da energia de transição óptica experimental  $E_{ii}^{EXP}$ , observada por espectroscopia Raman, da energia  $E_{ii}^{THEO}$ , obtida pelo modelo ETB [40, 21], como uma função de  $p/d_t$ . A curva tracejada mostra um gráfico para os efeitos de muitos corpos  $\Delta E^{mb}$  em  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  e  $E_{11}^M$  (eq.7.5). A curva sólida mostra um gráfico para os efeitos de muitos corpos mais os efeitos de blindagem em  $E_{33}^S$  e  $E_{44}^S$ , considerando  $\Delta E^{mb} + \Delta E^{scr}$  (eqs.7.5+7.6). Os valores  $E_{11}^S$  (diamantes pretos e brancos) vêm da referência [32]. O *inset* mostra a eq.7.6, como uma função de  $d_t$ . A linha azul alargada fornece os valores de  $d_t$  onde  $E_{33}^S$  foram obtidos. B Gráficos (de topo para baixo) das distribuições de probabilidade eletrônica para os elétrons excitados em  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  e  $E_{33}^S$ , respectivamente, ao longo do nanotubo (7,6), com o buraco fixo no meio do tubo.

experimentais desviam do ETB. Estes desvios dão a correção para o ETB, devido aos efeitos de muitos corpos. A interação elétron-elétron contribui com um aumento da energia de transição, enquanto a interação elétron-buraco contribuem com uma diminuição da energia de transição. O resultado final é um aumento da energia em relação ao sistema não interagente [16, 31]. Incluímos os dados para  $E_{11}^S$  no infravermelho obtidos por fotoluminescência [32]. Novamente, encontramos duas leis de escala diferentes: uma para  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  e  $E_{11}^M$ , e outra para  $E_{33}^S$ ,  $E_{44}^S$ .

A correção de muitos corpos para  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  e  $E_{11}^M$  seguem uma lei de escala que tem uma dependência logarítmica em  $p/d_t$ , dada por [31]:

$$\Delta E^{mb} = \gamma_0 a_{c-c} \frac{g}{4} \left( \frac{2p}{3d_t} \right) \log \left( \frac{2\Lambda}{\frac{2p}{3d_t}} \right), \quad (5.3)$$

onde  $g$  é um parâmetro adimensional caracterizando a interação coulombiana e  $\Lambda$  é um limiar no ultra violeta da ordem do inverso da constante de rede [31]. O melhor ajuste para os dados  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  e  $E_{11}^M$  é dado por  $(g/4)\gamma_0 a_{c-c} = 0.55 \text{ eVnm}$  e  $\Lambda = 1.50 \text{ nm}^{-1}$ .

O aumento de energia para os níveis de energia mais altos,  $E_{33}^S$  e  $E_{44}^S$ , é consideravelmente maior. Estas subbandas, portanto, seguem uma diferente lei de escala, que é bem ajustada pela equação 5.3 acrescida de uma lei proporcional ao inverso do diâmetro do tubo,  $\frac{\gamma}{d_t}$ , onde o valor de  $\gamma$  é  $(0.305 \pm 0.004) \text{ eVnm}$ . Este resultado indica que, enquanto as energias de transição ópticas mais baixas (região do infra-vermelho) em nanotubos de carbono são de natureza excitônica [17], as interações elétron-buraco para as subbandas mais energéticas (acima de  $1.8 \text{ eV}$ ) são fortemente suprimidas.

Para interpretar os resultados experimentais, usamos a técnica de oscilador eletrônico coletivo (CEO) para determinar a delocalização excitônica nos nanotubos. Esta metodologia baseada em química quântica foi muito bem sucedida na explicação de propriedades de moléculas orgânicas conjugadas [50, 51] e recentemente foi utilizada para explicar a delocalização excitônica e efeitos vibracionais em nanotubos de carbono [52]. Nos cálculos, foram considerados tubos quirais de tamanho finito (9, 4) (SI) e (7, 6) (SII). Cada sistema contém aproximadamente 500 átomos de carbono e 5 nm de comprimento, que é suficiente para não precisarmos considerar efeitos de borda. As ligações no final dos tubos foram saturadas com hidrogênios e para ambos os tubos, foram calculados todos os estados excitados em um grande intervalo de energia (0-4.3 eV) que corresponde a cerca de 600 estados em cada sistema. Estes estados serão identificados como estados excitônicos  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  e  $E_{33}^S$ , baseados na força de oscilador. Para analisar a delocalização excitônica utilizamos

uma análise no espaço real baseado nas matrizes densidade de transição definidas nas referências [50, 51]. Para as excitações  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  e  $E_{33}^S$ , a figura 5.6.(B) mostra um gráfico das funções de onda para os elétrons fotoexcitados quando eles estão fixos no meio do tubo (7, 6). Como podemos verificar, a figura 5.6.(B) mostra que as excitações  $E_{11}^S$  e  $E_{22}^S$  são éxcitons fortemente ligados com a máxima separação elétron-buraco não excedendo 4 nm. O estado  $E_{33}^S$ , no entanto, manifesta um comportamento bastante diferente, onde este estado esta uniformemente delocalizado por todo o tubo. Este estado corresponde então a um estado não ligado ou então a estados excitônicos fracamente ligados. Resultados muito similares foram encontrados para o tubo (9, 4). Note que os cálculos foram feitos usando um diâmetro igual a 0.88 nm mas os resultados devem permanecer para tubos de diâmetros maiores, uma vez que a energia de ligação excitônica e prevista escalar com  $\frac{1}{d_t}$  [16, 31].

Observe que nossos cálculos contradizem as previsões teóricas baseadas em cálculos de primeiros princípios que utilizam a equação de Bethe-Salpeter e a aproximação GW [16]. Estes cálculos de primeiros princípios impõe condições periódicas de contorno em tubo perfeito e então as bandas excitônicas puras são eficientemente separadas. Assim, esta teoria prevê que  $E_{33}^S$  e  $E_{44}^S$  são resultados de éxcitons fortemente ligados, com energias comparáveis ou até maiores que para  $E_{11}^S$  e  $E_{22}^S$ .

Deixando de lado as diferenças em torno dos cálculos teóricos, a teoria nos mostra um cenário que pode explicar o fato da natureza excitônica dos estados  $E_{33}^S$  e  $E_{44}^S$  ser diferente da natureza excitônica para os estados  $E_{11}^S$  e  $E_{22}^S$ . De fato, abaixo da "zona"  $E_{33}^S$ , temos uma grande densidade de estados não ligados e delocalizados provenientes de  $E_{11}^S$  and  $E_{22}^S$ . Então, a interação entre todos estes estados e o efeito *non - Codom* devem se tornar importantes. Interações entre os estados excitados ocorrem, em geral, em materiais eletrônicos devido aos efeitos coulombiano, vibracionais e dieletricos. Como um exemplo, podemos citar a fotodinâmica de polímeros e condutância de moléculas únicas.

# Capítulo 6

## Conclusão

Em 1999, foi proposto, pela primeira vez, o chamado gráfico de Kataura, que é um gráfico que exhibe as energias de transição óptica dos nanotubos de carbono em função do diâmetro do tubo. A base para este gráfico foi o método *tight binding* simples, que considera somente a interação de primeiros vizinhos entre átomos de carbono em uma folha de grafite. No entanto, experimentos de absorção, fotoluminescência e espectroscopia Raman realizados em nanotubos mostraram que existia uma discrepância entre as energias de transição para os tubos previstas pelo *tight binding* simples e as energias de transição obtidas pelos experimentos. Ficou claro, então, que existiam importantes efeitos que deveriam ser levados em consideração.

De fato, efeitos de curvatura e efeitos de muitos corpos (interação elétron-elétron e interação elétron-buraco) tornaram-se fundamentais para o entendimento da estrutura eletrônica destes materiais. Um novo cálculo foi então proposto através do método não-ortogonal *tight binding* estendido (ETB), que inclui os efeitos de curvatura que surgem nos nanotubos de carbono.

Nos cálculos feitos pelo ETB, efeitos de muitos corpos não foram incluídos, e estes ainda são pouco compreendidos nos nanotubos de carbono. Sendo assim, até agora não foi possível estabelecer uma teoria consistente que englobe todos os efeitos relevantes para as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono, de maneira que elas fossem consistentes com os experimentos.

Para estabelecer a correção devido aos efeitos de muitos corpos, foi montado o gráfico da diferença entre as energias de transição óptica obtidas nos experimentos e as energias de transição propostas pelo ETB, como uma função de  $p/d_t$ , onde o fator  $p=1,2,3,\dots$  é



atribuído, respectivamente, para  $E_{11}^S, E_{22}^S, E_{11}^M, \dots$  e  $d_t$  é o diâmetro do nanotubo. Ajustando os dados, concluiu-se que a diferença das energias segue uma lei de escala logarítmica, que é uma função de  $p/d_t$ . No entanto, ainda não havia sido confirmado que todas as subbandas obedeciam a mesma lei de escala.

Neste trabalho, indexamos as energias de transição óptica ( $E_{ii}$ ) e as frequências do modo radial de respiração ( $\omega_{RBM}$ ) para 94 nanotubos de carbono, sendo 21 nanotubos metálicos e 73 nanotubos semicondutores, em uma extensão de energia de 1.26eV até 2.71eV, e uma extensão de diâmetros de 0.7nm até 2.3nm. Exibimos também uma simples relação linear para  $\omega_{RBM}$  como uma função de  $d_t$  ( $\omega_{RBM} = \frac{218}{d_t} + 15$ ) nesta ampla extensão de diâmetros.

Finalmente, mostramos que as subbandas de energia  $E_{33}^S$  e  $E_{44}^S$  (região do visível) seguem uma lei de escala diferente da que descreve as interações de muitos corpos para as subbandas  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  e  $E_{11}^M$  (região do infravermelho). Desta maneira, observamos que efeitos excitônicos são fortemente suprimidos na região do visível. Isto sugere que os níveis de energia na região do infravermelho são de natureza puramente excitônicas mas os níveis de energia na região do visível podem ser associados a níveis excitônicos delocalizados.

Propusemos, então, um gráfico de Kataura confiável, que cobre uma ampla região de energias de transição e de diâmetros para descrever as propriedades ópticas dos nanotubos de carbono. A explicação da existência de duas leis de escala para as correções devidas as interações de muitos corpos em nanotubos semicondutores, e a não distinção entre o comportamento destes efeitos para nanotubos semicondutores e metálicos, são questões em aberto na física de nanotubos de carbono.

Futuramente, pretendemos fazer uma análise cuidadosa das intensidades Raman dos dados obtidos pelo experimento, quantificando a influência da estrutura do nanotubo de carbono nas interações elétron-fônon existentes no sistema.

# Capítulo 7

## Apêndice

### 7.1 Éxcitons em semicondutor *bulk*

#### Conceito de massa efetiva

Começaremos abordando a relação de energia em função do vetor de onda para um elétron livre, dada pela relação:

$$E = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \quad (7.1)$$

Assim, observando a derivada segunda da eq. 7.1, dada por:

$$\frac{d^2 E}{d\mathbf{k}^2} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}}{m}, \quad (7.2)$$

podemos perceber que a massa da partícula está relacionada à curvatura da banda.

Em uma abordagem mais geral, a massa efetiva pode ser definida como:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2}, \quad (7.3)$$

para um cristal isotrópico e:

$$\left( \frac{1}{m^*} \right)_{\mu\nu} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk_\mu dk_\nu}, \quad (7.4)$$

para um cristal anisotrópico.

Fisicamente, as partículas se movimentam em sólidos como se sua massa fosse dada pela massa efetiva, ou seja, as partículas movem-se sentindo as modulações da estrutura de banda de sólidos em geral.

### 7.1.1 Estados excitônicos em semicondutores

Quando olhamos para a estrutura de bandas em materiais semicondutores, não basta olharmos para os elétrons e buracos como probabilidades de ocupação, mas devemos considerar que estes elétrons e buracos podem influenciar muito a estrutura de banda de semicondutores.

De fato, o par elétron-buraco forma um estado ligado que é descrito por uma função envelope, cujo formato pode ser definido tomando a interação Coulombiana do par elétron-buraco como perturbação no Hamiltoniano sem tais interações.

A física excitônica de semicondutores é geralmente descrita por éxcitons de Mott. Os éxcitons de Mott acontecem quando a função envelope se espalha por alguns angstrôns, ou seja, por algumas células unitárias. Usando a teoria da massa efetiva, a equação de Schrödinger será:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|} \right] \Psi_{ex} = E\Psi_{ex}, \quad (7.5)$$

onde  $\Psi_{ex}$  é a função envelope descrevendo o éxciton,  $m_e^*$  é a massa efetiva do elétron,  $m_h^*$  é a massa efetiva do buraco e  $|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h|$  é a diferença entre as coordenadas dos éxcitons e buracos determinando a interação Coulombiana.

Olhando para a expressão 7.5, podemos perceber que temos um típico problema de dois corpos que pode ser analisado em relação as coordenadas do centro de massa. Fazendo então as seguintes transformações:

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h, \quad (7.6)$$

$$\mathbf{k} = \frac{m_e^* \mathbf{k}_e + m_h^* \mathbf{k}_h}{m_e^* + m_h^*}, \quad (7.7)$$

$$\mathbf{K}_{ex} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h, \quad (7.8)$$

$$\mathbf{R} = \frac{m_e^* \mathbf{r}_e + m_h^* \mathbf{r}_h}{m_e^* + m_h^*}, \quad (7.9)$$

o Hamiltoniano se torna :

$$H = \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)} + \left[ \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}|} \right], \quad (7.10)$$

onde  $m_r^*$  é a massa reduzida ( $1/m_e^* + 1/m_h^*$ ) do sistema elétron-buraco. Veja que o Hamiltoniano é dividido em duas partes: (i) Movimento do centro de massa, dado pelo primeiro

termo do Hamiltoniano. (ii) Movimento relativo do sistema elétron-buraco em relação ao centro de massa, dado pelo termo entre chaves do Hamiltoniano.

O termo (i) tem como solução, uma onda plana:

$$\Psi_{cm} = e^{i\mathbf{K}\mathbf{R}}, \quad (7.11)$$

e (ii) dá a solução de um átomo de hidrogênio modificado:

$$\left[ \frac{\hbar k^2}{2m_r^*} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}|} \right] F(\mathbf{r}) = EF(\mathbf{r}), \quad (7.12)$$

onde  $F(\mathbf{r})$  é obtida por soluções matemáticas similares às do átomo de hidrogênio.

A solução geral será:

$$E_{n\mathbf{K}_{ex}} = E_n + \frac{\hbar^2}{2(m_e^* + m_h^*)}, \quad (7.13)$$

onde,

$$E_n = -\frac{m_r^*}{2(4\pi\epsilon)^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (7.14)$$

que é uma relação análoga à relação de energias para o átomo de hidrogênio.

As energias excitônicas são tomadas em relação ao gap do semicondutor, como mostra a figura ???. Portanto, quando consideramos interações elétron-buraco, temos níveis excitônicos abaixo da borda da banda, ao contrário de quando não consideramos nenhuma interação coulombiana, cuja densidade de estados começa na borda da banda. A expressão para energia excitônica será:

$$E_{exc}(n) = E_{gap} - \frac{m_r^*}{2(4\pi\epsilon)^2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad (7.15)$$

# Capítulo 8

## Apêndice B

### 8.1 Teoria clássica do efeito Raman

O efeito Raman está relacionado à modulação do momento de dipolo elétrico  $\vec{P}$  induzido no material pelo campo elétrico  $\vec{E}$  da radiação oscilante devido a um modo de vibração  $Q$ . O momento de dipolo induzido pode ser escrito como [42]

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} , \quad (8.1)$$

onde  $\alpha$  é a polarizabilidade eletrônica que, em geral, depende da coordenada generalizada  $Q$  de um determinado modo normal de vibração. Portanto, a polarizabilidade  $\alpha$  pode ser descrita por um desenvolvimento em série de Taylor da coordenada  $Q$ , ou seja,

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q + \dots , \quad (8.2)$$

onde a derivada com relação a  $Q$  é tomada na posição de equilíbrio.

Sendo  $\omega$  a frequência do modo de vibração e  $\omega_0$  a frequência da luz incidente, podemos escrever  $\vec{E}$  e  $Q$  na forma

$$Q = Q_0 \cos \omega t \quad \text{e} \quad \vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega_0 t . \quad (8.3)$$

Considerando pequenas oscilações, de forma que os termos de ordem mais altas podem ser desprezados em (3.2), e substituindo (3.3) e (3.2) em (3.1) temos

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t \cos \omega t . \quad (8.4)$$

Usando a relação  $2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a + b) + \cos(a - b)$ , podemos escrever a eq.(3.4) da forma

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos \omega_0 t + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 \vec{E}_0 [\cos(\omega_0 - \omega)t + \cos(\omega_0 + \omega)t] \quad (8.5)$$

O primeiro termo contém somente a frequência da radiação incidente, e dá origem ao espalhamento elástico, chamado *espalhamento Rayleigh*. As componentes com frequência  $(\omega + \omega_0)$  e  $(\omega - \omega_0)$  dão origem ao espalhamento Raman (espalhamento inelástico), sendo  $(\omega - \omega_0)$  a componente do espalhamento Raman *Stokes* e a componente de frequência  $(\omega + \omega_0)$  correspondente ao espalhamento Raman *anti-Stokes*.

Vemos então que, para que aconteça o espalhamento Raman, é necessário que

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 \neq 0, \quad (8.6)$$

ou seja, deve haver uma variação da polarizabilidade com o pequeno deslocamento da coordenada  $Q$  na posição de equilíbrio. O espectro Raman é então formado de picos cujo deslocamento em frequência em relação ao pico de espalhamento elástico correspondem às frequências dos modos normais de vibração do material.

## 8.2 Teoria quântica do efeito Raman

Embora o modelo clássico forneça um bom resultado para as frequências do espectro Raman, para se obter uma relação para a intensidade do espectro devemos descrever o espalhamento Raman por um modelo quântico. Do ponto de vista da mecânica quântica, o processo de espalhamento Raman de primeira ordem, ilustrado na Figura 8.1 pode ser descrito em três etapas: na primeira o fóton incide no material criando um par elétron-buraco. Em seguida, o elétron é espalhado por um fônon próximo do ponto  $\Gamma$  ( $k = 0$ ) da zona de Brillouin, devido ao requisito de conservação do momento no processo. Neste processo um fônon pode ser criado (processo *Stokes*) ou aniquilado (processo *anti-Stokes*). Finalmente, o elétron se recombina com o buraco, emitindo assim o fóton espalhado.

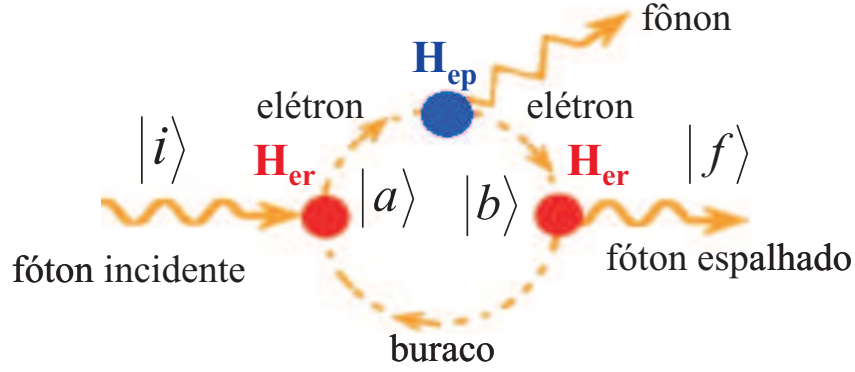
Os estados  $|i\rangle$ ,  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  e  $|f\rangle$  são definidos como:

$$|i\rangle = |n_i, 0, n, \psi_0\rangle \quad (8.7)$$

$$|a\rangle = |n_i - 1, 0, n, \psi_a\rangle \quad (8.8)$$

$$|b\rangle = |n_i - 1, 0, n \pm 1, \psi_b\rangle \quad (8.9)$$

$$|f\rangle = |n_i - 1, 1, n \pm 1, \psi_0\rangle \quad (8.10)$$



**Figura 8.1:** Diagrama representando o espalhamento Raman Stokes de primeira ordem.

onde os quatro termos do ket representam o número de fótons incidentes, o número de fótons espalhados, o número de fônons e o estado eletrônico, respectivamente. O sinal + corresponde ao processo Stokes e o sinal – ao processo anti-Stokes. As energias associadas a esses estados são:

$$E_i = n_i \hbar \omega_i + n \hbar \omega_{\text{ph}} + \varepsilon^{(v)}(k_0) \quad (8.11)$$

$$E_a = (n_i - 1) \hbar \omega_i + n \hbar \omega_{\text{ph}} + \varepsilon_a^{(c)}(k_0) \quad (8.12)$$

$$E_b = (n_i - 1) \hbar \omega_i + (n \pm 1) \hbar \omega_{\text{ph}} + \varepsilon_b^{(c)}(k_0) \quad (8.13)$$

$$E_f = (n_i - 1) \hbar \omega_i + \hbar \omega_s + (n \pm 1) \hbar \omega_{\text{ph}} + \varepsilon^{(v)}(k_0) \quad (8.14)$$

onde  $\hbar \omega_{\text{ph}}$  é a energia do fônon,  $\hbar \omega_i$  é a energia do fóton incidente,  $\hbar \omega_s$  a energia do fóton espalhado,  $\varepsilon^{(v)}(k_0)$  e  $\varepsilon_{a,b}^{(c)}(k_0)$  são as energias do elétron nas bandas de valência e de condução, respectivamente. O sinal positivo no termo correspondente à energia do fônon nas equações 8.13 e 8.14 refere-se a um aumento de energia dos estados  $|b\rangle$  e  $|f\rangle$  devido à criação de um fônon (processo Stokes). No caso de um processo anti-Stokes devemos ter um sinal negativo para a energia do fônon nas equações 8.13 e 8.14. No processo Stokes, o fóton espalhado tem energia menor do que o fóton incidente, uma vez que parte da energia deste foi fornecida ao material na criação de um fônon. No processo anti-Stokes, o fóton espalhado tem energia maior do que o fóton incidente e esta diferença está relacionada com a energia do fônon que foi aniquilado da rede. As conservações da energia e do momento no processo de espalhamento Raman são dadas pelas relações

$$\hbar \omega_i = \hbar \omega_s \pm \hbar \omega_{\text{ph}} \quad \text{e} \quad \vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{q}_{\text{ph}} \quad (8.15)$$

onde  $\omega_{\text{ph}}$  e  $\vec{q}_{\text{ph}}$  são a frequência e o vetor de onda do fônon, respectivamente, e  $\vec{k}_i$  e  $\vec{k}_s$  são os vetores de onda dos fótons incidente e espalhado.



## Capítulo 9

### Apêndice C

#### 9.1 Tabelas para os 94 nanotubos indexados no experimento de espectroscopia Raman

Tabela 9.1: Frequências do modo radial de respiração (RBM) e energias de transição óptica como uma função de (n,m) [ou  $(d_t, \theta)$ ] para 94 nanotubos diferentes, obtidos por espectroscopia Raman ressonante.

$(n, m)$	$d_t$ (nm) <sup>a</sup>	$\theta$ <sup>b</sup>	$\omega_{\text{RBM}}$ cm <sup>-1</sup>	$E_{ii}$ (eV)	Energy level <sup>c</sup>
(6,6)	0.81401	30.0	285	2.712	$E_{11}^M$
(7,6)	0.88272	27.45708	263	1.93	$E_{22}^{S2}$
(7,5)	0.81777	24.50363	283	1.93	$E_{22}^{S1}$
(8,6)	0.95291	25.285	246	1.74	$E_{22}^{S1}$
(8,7)	1.01827	27.79577	231	1.72	$E_{22}^{S2}$
(9,1)	0.74721	5.20872	307	1.74	$E_{22}^{S1}$
(9,4)	0.90333	17.48017	258	1.74	$E_{22}^{S1}$
(9,7)	1.08817	25.87219	215	1.584	$E_{22}^{S1}$
(9,6)	1.02428	23.41322	228	2.236	$E_{11}^M$
(9,8)	1.15385	28.05488	206	2.801	$E_{33}^{S2}$
(10,2)	0.87223	8.94828	269	1.637	$E_{22}^{S1}$
(10,3)	0.92348	12.73053	252	2.952	$E_{33}^{S2}$
(10,4)	0.97832	16.10211	239	2.218	$E_{11}^M$
(10,5)	1.03619	19.10661	227	1.584	$E_{22}^{S1}$
(10,7)	1.15915	24.18247	205	2.05	$E_{11}^M$
(10,6)	1.0966	21.78679	215	2.814	$E_{33}^{S2}$
(10,9)	1.28945	28.2595	183	1.43	$E_{22}^{S2}$
(11,1)	0.90333	4.30662	258	2.898	$E_{33}^{S2}$
(11,3)	1.00003	11.74153	234	1.56	$E_{22}^{S1}$
(11,4)	1.0538	14.92086	222	2.789	$E_{33}^{S2}$
(11,5)	1.1105	17.78365	212	2.06	$E_{11}^M$
(11,6)	1.16969	20.3626	203	2.93	$E_{33}^{S1}$
(11,6)	1.16969	20.3626	202	1.464	$E_{22}^{S1}$
(11,7)	1.23103	22.68889	192	1.508	$E_{22}^{S2}$
(11,7)	1.23103	22.68889	193	2.609	$E_{33}^{S2}$
(11,8)	1.2942	24.79128	184	1.9	$E_{11}^M$
(11,10)	1.42506	28.42517	169	2.407	$E_{33}^{S2}$
(12,1)	0.98145	3.96324	238	1.541	$E_{22}^{S1}$
(12,2)	1.02727	7.58909	228	2.753	$E_{33}^{S2}$
(12,3)	1.07684	10.89339	218	2.045	$E_{11}^M$
(12,4)	1.12967	13.89789	208	1.464	$E_{22}^{S1}$

Tabela 9.2: Continuação.

$(n, m)$	$d_t$ (nm) <sup>a</sup>	$\theta^b$	$\omega_{\text{RBM}}$ cm <sup>-1</sup>	$E_{ii}$ (eV)	Energy level <sup>c</sup>
(12,5)	1.18532	16.62717	200	1.58	$E_{22}^{S2}$
(12,5)	1.18532	16.62717	200	2.608	$E_{33}^{S2}$
(12,6)	1.24342	19.10661	191	1.932	$E_{11}^M$
(12,7)	1.30364	21.36088	183	1.36	$E_{22}^{S1}$
(12,8)	1.3657	23.41322	177	1.372	$E_{22}^{S2}$
(13,0)	1.01827	0.0	231	2.72	$E_{33}^{S2}$
(13,2)	1.10496	7.05268	213	1.446	$E_{22}^{S1}$
(13,3)	1.15385	10.15833	205	2.595	$E_{33}^{S2}$
(13,4)	1.20585	13.00391	196	1.932	$E_{11}^M$
(13,5)	1.26058	15.6084	189	2.926	$E_{44}^{S1}$
(13,5)	1.26058	15.6084	188	1.36	$E_{22}^{S1}$
(13,6)	1.31769	17.9917	182	2.438	$E_{33}^{S2}$
(13,8)	1.43792	22.17293	167	1.27	$E_{22}^{S1}$
(13,9)	1.50056	24.00745	161	2.273	$E_{33}^{S2}$
(13,1)	1.05961	3.6705	223	2.02	$E_{11}^M$
(14,0)	1.0966	0.0	215	1.437	$E_{22}^{S1}$
(14,1)	1.13779	3.41798	208	2.577	$E_{33}^{S2}$
(14,1)	1.13779	3.41798	208	1.676	$E_{22}^{S2}$
(14,2)	1.18273	6.58678	200	1.93	$E_{11}^M$
(14,3)	1.23103	9.51534	193	1.36	$E_{22}^{S1}$
(14,3)	1.23103	9.51534	193	2.942	$E_{33}^{S1}$
(14,4)	1.28229	12.21635	186	1.496	$E_{22}^{S2}$
(14,4)	1.28229	12.21635	186	2.438	$E_{33}^{S2}$
(14,6)	1.3924	16.99609	172	1.27	$E_{22}^{S1}$
(15,1)	1.21598	3.19794	195	1.354	$E_{22}^{S1}$
(15,1)	1.21598	3.19794	196	3.018	$E_{33}^{S1}$
(15,1)	1.21598	3.19794	196	2.9	$E_{44}^{S1}$
(15,2)	1.26058	6.17839	189	1.52	$E_{22}^{S2}$
(15,4)	1.35895	11.51752	176	1.276	$E_{22}^{S1}$
(15,4)	1.35895	11.51752	177	2.752	$E_{44}^{S1}$
(15,5)	1.41209	13.89789	169	2.3	$E_{33}^{S2}$
(15,5)	1.41209	13.89789	170	1.37	$E_{22}^{S2}$
(15,6)	1.46748	16.10211	164	1.69	$E_{11}^M$

Tabela 9.3: Continuação.

$(n, m)$	$d_t$ (nm) <sup>a</sup>	$\theta$ <sup>b</sup>	$\omega_{\text{RBM}}$ cm <sup>-1</sup>	$E_{ii}$ (eV)	Energy level <sup>c</sup>
(16,0)	1.25325	0.0	190	1.545	$E_{22}^{S2}$
(16,0)	1.25325	0.0	190	2.432	$E_{33}^{S2}$
(16,1)	1.2942	3.00449	185	1.796	$E_{11}^M$
(16,3)	1.38577	8.44454	173	2.298	$E_{33}^{S2}$
(16,4)	1.43578	10.89339	168	1.709	$E_{11}^M$
(16,5)	1.48824	13.17355	163	2.602	$E_{44}^{S1}$
(16,6)	1.54289	15.29534	156	2.172	$E_{33}^{S2}$
(16,9)	1.71788	20.81712	143	1.971	$E_{33}^{S2}$
(17,0)	1.33158	0.0	180	1.29	$E_{22}^{S1}$
(17,1)	1.37242	2.83309	175	1.41	$E_{22}^{S2}$
(17,1)	1.37242	2.83309	175	2.292	$E_{33}^{S2}$
(17,2)	1.41642	5.49637	170	1.701	$E_{11}^M$
(17,3)	1.4633	7.99414	166	2.596	$E_{44}^{S1}$
(17,4)	1.51277	10.33274	160	1.316	$E_{22}^{S2}$
(17,5)	1.56461	12.51983	155	1.606	$E_{11}^M$
(17,6)	1.61858	14.56389	151	2.472	$E_{44}^{S1}$
(18,5)	1.64116	11.92702	149	2.05	$E_{33}^{S2}$
(18,7)	1.74972	15.74642	141	2.347	$E_{44}^{S1}$
(19,1)	1.52891	2.54292	158	1.61	$E_{11}^M$
(19,4)	1.66713	9.367	145	1.528	$E_{11}^M$
(19,6)	1.77064	13.28908	139	1.959	$E_{33}^{S2}$
(19,8)	1.88151	16.76368	132	2.235	$E_{44}^{S1}$
(20,1)	1.60716	2.41903	152	2.072	$E_{33}^{S2}$
(20,2)	1.65048	4.715	148	1.537	$E_{11}^M$
(20,3)	1.69631	6.89026	144	2.36	$E_{44}^{S1}$
(20,5)	1.79473	10.89339	137	1.451	$E_{11}^M$
(21,1)	1.68543	2.30664	146	2.26	$E_{33}^{S1}$
(22,4)	1.89936	8.21321	132	1.382	$E_{11}^M$
(26,3)	2.16362	5.39703	117	1.993	$E_{44}^{S1}$
(29,0)	2.27152	0.0	113	1.924	$E_{44}^{S1}$

<sup>a</sup>  $d_t = 1.42\sqrt{3}\sqrt{n^2 + mn + m^2}/\pi$ .

<sup>b</sup>  $\theta = \arctan \text{sqrt}3m/(2n + m)$ .

<sup>c</sup> Superescrito  $M$ ,  $S1$  e  $S2$  para metálico, semiconductor com  $(2n + m) \bmod 3 = 1$  and  $2$ , respectivamente. Subscrito 11, 22, 33 e 44 para a primeira, segunda, terceira e quarta energia de transição óptica para luz polarizada ao longo do eixo do nanotubo.

## Apêndice A

### Tabelas com dados estruturais e energias de transição para nanotubos de carbono

A.1 Nanotubos semicondutores tipo *I*

A.2 Nanotubos semicondutores tipo *II*

A.3 Nanotubos metálicos

Tabela A.1:  $E_{ii}$  para nanotubos semicondutores tipo I

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{11} \text{ (eV)}$	$E_{22} \text{ (eV)}$	$E_{33} \text{ (eV)}$	$E_{44} \text{ (eV)}$
4	2	542.85754	0.41463	19.10661	2.13659	2.00357	2.67663	
5	0	573.57944	0.39181	0	2.63712	0.81526	–	
5	3	414.24246	0.54834	21.78679	1.68628	2.26845	4.02952	3.21291
6	1	441.12659	0.51371	7.58909	1.9237	1.72143	2.17963	–
6	4	335.75109	0.68269	23.41322	1.39877	2.12193	3.83441	3.68477
7	2	356.55694	0.64105	12.21635	1.53793	1.90603	4.4052	3.13568
7	5	282.98001	0.81733	24.50363	1.19811	1.9225	3.50747	3.67573
8	0	364.44965	0.62656	0	1.61558	1.75702	2.85241	–
8	3	299.01884	0.77111	15.29534	1.29353	1.84285	3.91382	3.40235
8	6	245.10484	0.95209	25.285	1.05064	1.7388	3.19453	3.50292
9	1	308.20345	0.74692	5.20872	1.36409	1.7405	4.3376	3.17317
9	4	257.6847	0.90266	17.48017	1.12115	1.71665	3.48672	3.37284
9	7	216.61322	1.08691	25.87219	0.93712	1.58217	2.92226	3.28879
10	2	266.30546	0.87164	8.94828	1.17829	1.66378	3.7816	3.23041
10	5	226.68302	1.0351	19.10661	0.99181	1.58484	3.14107	3.23276
10	8	194.40884	1.22173	26.3295	0.84735	1.44951	2.69056	3.07553
11	0	269.39065	0.86106	0	1.20259	1.63443	3.95712	3.16618
11	3	234.30412	0.99907	11.74153	1.03815	1.56274	3.35859	3.15347
11	6	202.62489	1.16811	20.3626	0.89072	1.46338	2.86008	3.059
11	9	176.62054	1.35653	26.6957	0.77412	1.33722	2.49296	2.87799
12	1	238.43832	0.98055	3.96324	1.06696	1.53889	3.52395	3.09429
12	4	209.24056	1.12825	13.89789	0.9292	1.45844	3.02808	3.01978
12	7	183.43855	1.30149	21.36088	0.80968	1.35544	2.62858	2.88239
12	10	162.05172	1.49129	26.99551	0.71335	1.24118	2.32357	2.69949
13	2	213.56424	1.10363	7.05268	0.95672	1.44546	3.16715	2.97981
13	5	189.16257	1.25861	15.6084	0.8414	1.3605	2.76194	2.86839
13	8	167.79367	1.4351	22.17293	0.74269	1.26117	2.43429	2.7156
13	11	149.90182	1.626	27.24548	0.66176	1.15858	2.17683	2.53999
14	0	215.07123	1.0953	0	0.96758	1.4382	3.22725	2.96236
14	3	193.32146	1.22919	9.51534	0.86648	1.3563	2.87814	2.84616

Tabela A.2: Continuação.

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{11} \text{ (eV)}$	$E_{22} \text{ (eV)}$	$E_{33} \text{ (eV)}$	$E_{44} \text{ (eV)}$
14	6	172.7596	1.38981	16.99609	0.76994	1.27088	2.54362	2.7162
14	9	154.79996	1.56887	22.84616	0.68675	1.1784	2.2694	2.56191
14	12	139.61512	1.76066	27.45708	0.61785	1.08637	2.04917	2.39722
15	1	195.51645	1.21421	3.19794	0.88088	1.35066	2.95112	2.82963
15	4	176.62054	1.35653	11.51752	0.79238	1.27269	2.64143	2.70732
15	7	159.13034	1.5216	18.14321	0.70977	1.19099	2.36023	2.5719
15	10	143.84044	1.70273	23.41322	0.6393	1.10551	2.12769	2.42209
15	13	130.7939	1.89525	27.6385	0.57948	1.02328	1.93662	2.26984
16	2	179.0786	1.33616	5.81753	0.80765	1.27055	2.71316	2.69678
16	5	162.65775	1.48515	13.17355	0.72987	1.19652	2.44357	2.57225
16	8	147.63938	1.65382	19.10661	0.6594	1.11902	2.20484	2.43725
16	11	134.47471	1.83666	23.89731	0.59819	1.04131	2.00422	2.29572
16	14	123.14605	2.02977	27.79577	0.54617	0.96714	1.83724	2.15523
17	0	179.92336	1.32929	0	0.81347	1.2688	2.74067	2.69187
17	3	165.15948	1.46034	7.99414	0.7448	1.19765	2.5098	2.56808
17	6	150.84	1.61474	14.56389	0.67694	1.1272	2.27617	2.4442
17	9	137.8281	1.78635	19.92671	0.6156	1.05526	2.07036	2.31403
17	12	126.38032	1.97062	24.31532	0.56239	0.98427	1.89585	2.18143
17	15	116.45217	2.16423	27.93341	0.51647	0.91739	1.74835	2.05232
18	1	166.4593	1.44778	2.68018	0.75306	1.19696	2.54772	2.56409
18	4	153.27447	1.58623	9.82643	0.6911	1.13087	2.33616	2.44549
18	7	140.7258	1.74505	15.74642	0.63133	1.06468	2.13242	2.32512
18	10	129.35827	1.91912	20.633	0.57779	0.99798	1.95341	2.20129
18	13	119.31593	2.10459	24.6799	0.53076	0.93344	1.79977	2.07809
18	16	110.54437	2.29861	28.05488	0.4901	0.87269	1.66866	1.95921
19	2	154.79996	1.56887	4.94961	0.70016	1.13203	2.37681	2.4444
19	5	143.03997	1.71341	11.38711	0.64424	1.07037	2.18603	2.33071
19	8	131.98249	1.87592	16.76368	0.59195	1.00796	2.00787	2.21485
19	11	121.97563	2.05206	21.24746	0.54457	0.94658	1.85045	2.09843
19	14	113.09742	2.23854	25.00065	0.50295	0.88753	1.71433	1.98401

Tabela A.3: Continuação.

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{11} \text{ (eV)}$	$E_{22} \text{ (eV)}$	$E_{33} \text{ (eV)}$	$E_{44} \text{ (eV)}$
19	17	105.29191	2.43292	28.16287	0.46657	0.83226	1.59688	1.87457
20	0	155.31986	1.56304	0	0.70403	1.13157	2.39221	2.44316
20	3	144.65622	1.69199	6.89026	0.65373	1.07299	2.22653	2.33255
20	6	134.15438	1.84162	12.73053	0.60397	1.01473	2.05614	2.22342
20	9	124.35608	2.00723	17.64752	0.55718	0.95691	1.89847	2.1137
20	12	115.48561	2.18513	21.78679	0.51542	0.90001	1.75935	2.00433
20	15	107.58193	2.37248	25.285	0.47806	0.84612	1.6376	1.89842
20	18	100.59153	2.56716	28.2595	0.44526	0.79567	1.53167	1.79753
21	1	145.48781	1.68117	2.30664	0.65894	1.0737	2.24873	2.33262
21	4	135.78256	1.81671	8.56512	0.613	1.01895	2.09448	2.22817
21	7	126.38032	1.97062	13.89789	0.56867	0.96399	1.94233	2.12394
21	10	117.65006	2.13887	18.42223	0.52648	0.91063	1.80178	2.02078
21	13	109.73704	2.31828	22.26389	0.48891	0.85837	1.6774	1.91881
21	16	102.65699	2.50639	25.5388	0.45542	0.80881	1.56805	1.82049
21	19	96.36058	2.70131	28.34647	0.42576	0.76253	1.47209	1.72727
22	2	136.79235	1.8016	4.30662	0.61949	1.02034	2.12036	2.22965
22	5	127.97515	1.9427	10.02294	0.57703	0.96948	1.97795	2.13114
22	8	119.52997	2.10026	14.92086	0.53694	0.9182	1.84126	2.03249
22	11	111.71046	2.27078	19.10661	0.49961	0.86807	1.71608	1.93493
22	14	104.61073	2.4515	22.68889	0.46553	0.82011	1.60412	1.84008
22	17	98.23281	2.64026	25.76673	0.43527	0.77447	1.50526	1.7488
22	20	92.53209	2.8354	28.42517	0.40816	0.73203	1.41775	1.66261
23	0	137.13466	1.79653	0	0.6219	1.02056	2.12959	2.22986
23	3	129.07755	1.92386	6.05325	0.58338	0.97232	2.00428	2.13484
23	6	121.06639	2.06972	11.30178	0.54522	0.92401	1.8747	2.04098
23	9	113.45367	2.23041	15.82414	0.50871	0.87634	1.75134	1.94801
23	12	106.4152	2.4029	19.71541	0.47492	0.8299	1.63865	1.85661
23	15	100.01158	2.58475	23.06984	0.44425	0.78537	1.53764	1.76794
23	18	94.23689	2.77408	25.97253	0.41673	0.74328	1.44777	1.68315
23	21	89.05126	2.9694	28.49672	0.39212	0.70394	1.36789	1.60299



Tabela A.4: Continuação.

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{11} \text{ (eV)}$	$E_{22} \text{ (eV)}$	$E_{33} \text{ (eV)}$	$E_{44} \text{ (eV)}$
24	1	129.64109	1.91437	2.02445	0.58685	0.97341	2.01839	2.13624
24	4	122.20665	2.04763	7.58909	0.55206	0.92731	1.90132	2.04596
24	7	114.91889	2.19757	12.43162	0.51669	0.88243	1.7825	1.95755
24	10	108.03124	2.36097	16.62717	0.4836	0.83787	1.671	1.86989
24	13	101.66639	2.53517	20.26039	0.4528	0.79485	1.56891	1.78433
24	16	95.86277	2.71803	23.41322	0.42537	0.7531	1.4776	1.70106
24	19	90.61006	2.90786	26.15928	0.40002	0.7144	1.39535	1.6224
25	2	122.90886	2.03425	3.81126	0.55569	0.92964	1.91756	2.04908
25	5	116.06218	2.17261	8.94828	0.52353	0.88624	1.80839	1.96371
25	8	109.41984	2.3261	13.43632	0.49094	0.84435	1.69967	1.88038
25	11	103.16534	2.49187	17.34552	0.46053	0.80297	1.59815	1.79805
25	14	97.38472	2.66757	20.751	0.43294	0.76248	1.50585	1.71741
25	17	92.10165	2.85131	23.72432	0.40738	0.72429	1.42206	1.64023
26	0	123.14605	2.02977	0	0.55806	0.92933	1.92434	2.04907
26	3	116.84676	2.15581	5.39703	0.52729	0.88951	1.82569	1.96834
26	6	110.54437	2.29861	10.15833	0.49743	0.84874	1.72426	1.88766
26	9	104.47636	2.4552	14.33506	0.46791	0.80907	1.62519	1.80859
26	12	98.7765	2.62304	17.9917	0.44027	0.77025	1.53282	1.73099
26	15	93.50532	2.80007	21.19493	0.41476	0.73279	1.44828	1.65565
26	18	88.67657	2.98458	24.00745	0.39149	0.6971	1.37166	1.58331
27	1	117.24602	2.14736	1.80375	0.52973	0.8906	1.83522	1.97006
27	4	111.3729	2.27877	6.81181	0.50175	0.8522	1.74238	1.893
27	7	105.56881	2.42545	11.2416	0.47376	0.81416	1.64808	1.81699
27	10	100.01158	2.58475	15.14337	0.44683	0.77673	1.55749	1.74217
27	13	94.79935	2.75443	18.57593	0.42125	0.74064	1.47276	1.66938
27	16	89.97467	2.93263	21.59848	0.39812	0.7054	1.39556	1.59842
28	2	111.88059	2.26678	3.41798	0.50506	0.85361	1.75445	1.89552
28	5	106.4152	2.4029	8.08036	0.47838	0.8178	1.66641	1.823
28	8	101.06423	2.55299	12.21635	0.45283	0.78162	1.57955	1.75077
28	11	95.96159	2.71469	15.87398	0.42764	0.74682	1.4959	1.68044
28	14	91.17965	2.886	19.10661	0.40479	0.71232	1.41876	1.61123

Tabela A.5: Continuação.

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{11} \text{ (eV)}$	$E_{22} \text{ (eV)}$	$E_{33} \text{ (eV)}$	$E_{44} \text{ (eV)}$
29	0	112.05163	2.26277	0	0.50667	0.85358	1.75905	1.89586
29	3	106.99297	2.38774	4.86886	0.48161	0.82011	1.67927	1.8268
29	6	101.91086	2.52801	9.22317	0.45703	0.78593	1.59708	1.75778
29	9	96.97039	2.68112	13.09762	0.43296	0.75219	1.51627	1.68976
29	12	92.27295	2.84495	16.53737	0.40994	0.71927	1.43945	1.62318
30	1	107.28603	2.38012	1.62644	0.48327	0.82122	1.6859	1.82864
30	4	102.53129	2.51001	6.17839	0.46098	0.78815	1.61112	1.76191
30	7	97.80547	2.65395	10.25727	0.43753	0.75628	1.53369	1.69688
30	10	93.23622	2.80975	13.89789	0.41585	0.72381	1.45947	1.63186
30	13	88.90069	2.97548	17.14224	0.39396	0.6934	1.38791	1.56952
31	2	102.91005	2.49914	3.0982	0.46245	0.79035	1.61883	1.76518
31	5	98.449	2.63339	7.36507	0.44098	0.75938	1.54733	1.7022
31	8	94.05206	2.7806	11.19688	0.41944	0.72889	1.47536	1.64019
31	11	89.81834	2.93879	14.62755	0.3988	0.69872	1.40598	1.57908
32	0	103.03741	2.49551	0	0.46444	0.78964	1.62298	1.76487
32	3	98.88654	2.61958	4.43467	0.44328	0.7615	1.55669	1.70575
32	6	94.70476	2.75772	8.44454	0.42337	0.73181	1.48942	1.64564
32	9	90.61006	2.90786	12.05393	0.40299	0.70314	1.4219	1.58697
33	1	99.10794	2.61266	1.48085	0.44464	0.76233	1.56168	1.70729
33	4	95.18112	2.74125	5.6524	0.42566	0.7344	1.49922	1.64993
33	7	91.26209	2.88286	9.43001	0.40638	0.70673	1.43519	1.59327
34	2	95.47112	2.73132	2.83309	0.42784	0.73523	1.5061	1.65184
34	5	91.76247	2.86397	6.76558	0.40908	0.70932	1.44565	1.59785
35	0	95.56849	2.728	0	0.42905	0.73502	1.50889	1.65197
35	3	92.10165	2.85131	4.07146	0.41107	0.71087	1.45298	1.60071
36	1	92.27295	2.84495	1.35919	0.41201	0.71171	1.45665	1.6022
36	4	88.97586	2.97244	5.20872	0.39669	0.68685	1.40475	1.55158
37	2	89.20277	2.9633	2.60975	0.39718	0.6887	1.40875	1.5543
38	0	89.27887	2.96025	0	0.39901	0.68773	1.4118	1.55368

Tabela A.6:  $E_{ii}$  para nanotubos semicondutores tipo II

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{11} \text{ (eV)}$	$E_{22} \text{ (eV)}$	$E_{33} \text{ (eV)}$	$E_{44} \text{ (eV)}$
3	2	655.60219	0.34161	23.41322	1.93289	3.42513	4.05043	
4	0	712.9993	0.3135	0	0.55939	–	–	
4	3	474.30967	0.47656	25.285	1.71172	2.99638	3.37307	
5	1	516.71092	0.43626	8.94828	1.10254	3.89542	1.83372	–
5	4	372.91768	0.61172	26.3295	1.45087	2.53412	3.70374	4.16479
6	2	402.58112	0.56485	13.89789	1.29628	3.0075	3.03177	–
6	5	308.20345	0.74692	26.99551	1.24822	2.18437	3.55356	4.09876
7	0	414.24246	0.54834	0	1.11303	3.25896	2.61732	–
7	3	329.61919	0.69601	16.99609	1.21582	2.47464	3.27616	4.62122
7	6	263.33024	0.8821	27.45708	1.09395	1.92003	3.29117	3.84805
8	1	342.25721	0.6691	5.81753	1.11795	2.68571	2.98945	3.46486
8	4	279.37877	0.82848	19.10661	1.09824	2.11569	3.18443	4.2685
8	7	230.39209	1.01725	27.79577	0.97435	1.71493	3.02652	3.56544
9	2	290.64894	0.79455	9.82643	1.05934	2.27564	3.03076	4.73847
9	5	242.81655	0.96167	20.633	0.99022	1.85562	2.99595	3.89044
9	8	205.18874	1.15233	28.05488	0.87885	1.55153	2.78708	3.29912
10	0	294.73972	0.78292	0	1.03035	2.34168	2.95329	3.76857
10	3	252.40876	0.92275	12.73053	0.97998	1.97781	2.92369	4.25377
10	6	215.07123	1.0953	21.78679	0.89798	1.65747	2.79187	3.55251
10	9	185.28307	1.28736	28.2595	0.80116	1.41805	2.57764	3.06078
11	1	257.6847	0.90266	4.30662	0.95964	2.05301	2.85969	4.63506
11	4	223.15993	1.05266	14.92086	0.90079	1.75298	2.7648	3.82859
11	7	193.32146	1.22919	22.68889	0.82041	1.50077	2.59888	3.26232
11	10	169.16417	1.42231	28.42517	0.7368	1.30685	2.39588	2.85097
12	2	228.51329	1.02621	7.58909	0.89182	1.82243	2.72696	4.10725
12	5	200.16247	1.18368	16.62717	0.82898	1.57717	2.5965	3.47707
12	8	175.82555	1.36325	23.41322	0.75483	1.37349	2.42428	3.01474
12	11	155.84564	1.55719	28.56205	0.68239	1.21292	2.2377	2.66709
13	0	230.39209	1.01725	0	0.88586	1.8484	2.70918	4.28313
13	3	205.18874	1.15233	10.15833	0.82829	1.63748	2.58005	3.68979

Tabela A.7: Continuação.

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{11} \text{ (eV)}$	$E_{22} \text{ (eV)}$	$E_{33} \text{ (eV)}$	$E_{44} \text{ (eV)}$
13	6	181.65301	1.31546	17.9917	0.76604	1.43557	2.43554	3.18589
13	9	161.45315	1.4974	24.00745	0.69907	1.26767	2.2689	2.80246
13	12	144.65622	1.69199	28.67705	0.63586	1.13237	2.09949	2.50546
14	1	207.86118	1.13633	3.41798	0.8242	1.67178	2.56495	3.85677
14	4	186.22847	1.28023	12.21635	0.76958	1.48796	2.43297	3.3548
14	7	166.4593	1.44778	19.10661	0.71068	1.31956	2.28696	2.94251
14	10	149.44001	1.6316	24.50363	0.65117	1.17818	2.13123	2.61913
14	13	135.12325	1.82671	28.77501	0.59547	1.06263	1.97786	2.3629
15	2	189.16257	1.25861	6.17839	0.76876	1.52336	2.42531	3.49729
15	5	170.57245	1.4094	13.89789	0.71703	1.36444	2.29373	3.07976
15	8	153.77737	1.58046	20.03399	0.66305	1.22161	2.15312	2.73537
15	11	139.25143	1.76583	24.92413	0.60947	1.10152	2.00893	2.45966
15	14	126.90434	1.96136	28.85947	0.56041	1.00126	1.87054	2.23611
16	0	190.17482	1.25132	0	0.76745	1.53635	2.42115	3.56064
16	3	173.50953	1.38322	8.44454	0.7193	1.39778	2.29349	3.20002
16	6	157.45942	1.5395	15.29534	0.67043	1.26068	2.1652	2.84965
16	9	143.03997	1.71341	20.81712	0.62083	1.13871	2.03226	2.558
16	12	130.50242	1.90005	25.285	0.57294	1.035	1.90008	2.31974
16	15	119.74534	2.09592	28.93304	0.52937	0.94714	1.77489	2.12308
17	1	175.04223	1.36994	2.83309	0.71897	1.41629	2.29096	3.27753
17	4	160.27773	1.50955	10.33274	0.67421	1.29178	2.17009	2.95249
17	7	146.33572	1.67029	16.47379	0.62908	1.1724	2.04788	2.6543
17	10	133.83664	1.84656	21.48698	0.58389	1.06696	1.92392	2.40384
17	13	122.90886	2.03425	25.59805	0.54091	0.97643	1.80298	2.19581
17	16	113.45367	2.23041	28.99769	0.50178	0.89893	1.68926	2.02167
18	2	162.05172	1.49129	5.20872	0.67541	1.31218	2.17091	3.02905
18	5	148.98294	1.63719	11.92702	0.63392	1.20082	2.05654	2.74289
18	8	136.79235	1.8016	17.48017	0.59184	1.09689	1.94089	2.48678
18	11	125.86365	1.97984	22.06633	0.55094	1.00457	1.82622	2.26898
18	14	116.25661	2.16843	25.87219	0.51237	0.92465	1.71575	2.08556

Tabela A.8: Continuação.

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{11} \text{ (eV)}$	$E_{22} \text{ (eV)}$	$E_{33} \text{ (eV)}$	$E_{44} \text{ (eV)}$
18	17	107.88074	2.36482	29.05495	0.47695	0.85583	1.61205	1.93037
19	0	162.65775	1.48515	0	0.67517	1.31972	2.17036	3.0589
19	3	150.84	1.61474	7.2229	0.63637	1.2214	2.06053	2.81408
19	6	139.25143	1.76583	13.28908	0.59781	1.12214	1.95255	2.56325
19	9	128.5223	1.93331	18.3491	0.55907	1.0307	1.84431	2.34063
19	12	118.8918	2.11321	22.57228	0.52189	0.94932	1.73843	2.14951
19	15	110.38123	2.30256	26.11424	0.48669	0.87861	1.63693	1.98693
19	18	102.91005	2.49914	29.10603	0.45484	0.81669	1.54245	1.84738
20	1	151.79816	1.60339	2.41903	0.63708	1.23241	2.06165	2.85534
20	4	141.10273	1.73982	8.94828	0.60065	1.14257	1.95863	2.62863
20	7	130.7939	1.89525	14.46495	0.56523	1.05362	1.85744	2.40772
20	10	121.29151	2.06532	19.10661	0.52921	0.97306	1.75616	2.2128
20	13	112.74504	2.24665	23.01786	0.49559	0.90049	1.65871	2.04341
20	16	105.15442	2.43665	26.3295	0.46359	0.83725	1.56556	1.89807
20	19	98.449	2.63339	29.15186	0.43456	0.78144	1.47894	1.77212
21	2	142.25434	1.72402	4.50159	0.60262	1.15491	1.96207	2.67291
21	5	132.59079	1.86619	10.44026	0.569	1.07268	1.86575	2.46656
21	8	123.38481	2.02528	15.48955	0.53578	0.99347	1.77052	2.27173
21	11	114.91889	2.19757	19.77261	0.5029	0.92145	1.67658	2.09912
21	14	107.28603	2.38012	23.41322	0.47167	0.85701	1.58611	1.94852
21	17	100.47458	2.57069	26.5222	0.44295	0.79961	1.5009	1.81731
21	20	94.42304	2.76755	29.19323	0.41636	0.74906	1.42122	1.7031
22	0	142.64533	1.71873	0	0.60266	1.15975	1.96259	2.68959
22	3	133.83664	1.84656	6.3088	0.57127	1.0861	1.87061	2.51108
22	6	125.10206	1.99358	11.74153	0.53984	1.01143	1.7801	2.32501
22	9	116.84676	2.15581	16.38976	0.50926	0.94009	1.69122	2.15163
22	12	109.26244	2.33001	20.3626	0.47881	0.8757	1.60375	1.998
22	15	102.40613	2.51362	23.76638	0.45024	0.81766	1.52016	1.86281
22	18	96.26027	2.70467	26.6957	0.4238	0.7658	1.44148	1.74422
22	21	90.77148	2.90163	29.23075	0.39947	0.71967	1.36807	1.64003

Tabela A.9: Continuação.

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{11} \text{ (eV)}$	$E_{22} \text{ (eV)}$	$E_{33} \text{ (eV)}$	$E_{44} \text{ (eV)}$
23	1	134.47471	1.83666	2.11052	0.57236	1.093	1.87285	2.53537
23	4	126.38032	1.97062	7.8889	0.54284	1.02471	1.78665	2.36754
23	7	118.47285	2.1218	12.88535	0.51401	0.95633	1.70215	2.19935
23	10	111.03888	2.28673	17.18657	0.48493	0.89273	1.61838	2.04507
23	13	104.20943	2.46258	20.88877	0.45727	0.83429	1.53751	1.9069
23	16	98.01831	2.64711	24.08373	0.43086	0.7819	1.45999	1.785
23	19	92.44541	2.83859	26.85272	0.40673	0.73452	1.38743	1.67699
24	2	127.16916	1.95671	3.96324	0.54425	1.03327	1.79	2.39577
24	5	119.74534	2.09592	9.28018	0.51699	0.96968	1.70946	2.2398
24	8	112.57028	2.25069	13.89789	0.4892	0.90836	1.62931	2.08893
24	11	105.8483	2.41796	17.89655	0.46304	0.84997	1.55187	1.94944
24	14	99.66927	2.59525	21.36088	0.43713	0.79737	1.47629	1.82514
24	17	94.05206	2.7806	24.37043	0.41311	0.74938	1.40474	1.71418
24	20	88.97586	2.97244	26.99551	0.39071	0.70622	1.33735	1.61568
25	0	127.43589	1.95205	0	0.54424	1.03665	1.79063	2.40615
25	3	120.62045	2.07849	5.59942	0.51886	0.97898	1.71403	2.26931
25	6	113.81387	2.22225	10.51317	0.49337	0.92026	1.63836	2.12575
25	9	107.28603	2.38012	14.79999	0.46792	0.86385	1.56365	1.98872
25	12	101.18365	2.54944	18.53299	0.44282	0.81159	1.49051	1.8635
25	15	95.56849	2.728	21.78679	0.41888	0.76367	1.42021	1.75076
25	18	90.44968	2.91407	24.6307	0.39708	0.71941	1.35413	1.64918
26	1	121.06639	2.06972	1.87177	0.52015	0.98334	1.71658	2.28455
26	4	114.73212	2.2017	7.05268	0.49535	0.93009	1.64367	2.15543
26	7	108.48721	2.34941	11.61248	0.47151	0.87588	1.57256	2.02364
26	10	102.53129	2.51001	15.6084	0.44729	0.82481	1.50204	1.89973
26	13	96.97039	2.68112	19.10661	0.42405	0.77698	1.43377	1.78589
26	16	91.84684	2.86081	22.17293	0.40237	0.73266	1.36876	1.68266
27	2	115.29563	2.18928	3.53975	0.49672	0.93594	1.64696	2.17418
27	5	109.41984	2.3261	8.35047	0.47404	0.88545	1.57895	2.05227
27	8	103.68272	2.47727	12.59803	0.45154	0.8356	1.51188	1.93152
27	11	98.23281	2.64026	16.33672	0.42932	0.78835	1.44612	1.81819

Tabela A.10: Continuação.

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{11} \text{ (eV)}$	$E_{22} \text{ (eV)}$	$E_{33} \text{ (eV)}$	$E_{44} \text{ (eV)}$
27	14	93.14714	2.81297	19.62617	0.40748	0.74478	1.38207	1.71464
28	0	115.48561	2.18513	0	0.49654	0.93856	1.64742	2.18131
28	3	110.05748	2.31044	5.03308	0.47556	0.89217	1.58295	2.07278
28	6	104.61073	2.4515	9.51534	0.45413	0.84512	1.51874	1.95912
28	9	99.33112	2.60571	13.48611	0.43326	0.79885	1.45585	1.84801
28	12	94.3298	2.77082	16.99609	0.41189	0.75604	1.39355	1.745
28	15	89.66299	2.94494	20.0989	0.39194	0.71553	1.33395	1.64973
29	1	110.38123	2.30256	1.68154	0.47654	0.89535	1.58513	2.08322
29	4	105.29191	2.43292	6.37608	0.45588	0.85222	1.52343	1.98019
29	7	100.24213	2.57773	10.56588	0.43602	0.80804	1.46315	1.87419
29	10	95.3741	2.73464	14.29013	0.41625	0.76544	1.40377	1.77219
29	13	90.77148	2.90163	17.5957	0.39659	0.72561	1.34554	1.6773
30	2	105.70823	2.42171	3.19794	0.45707	0.85643	1.52634	1.99332
30	5	100.94532	2.55654	7.58909	0.43751	0.81576	1.46799	1.89574
30	8	96.26027	2.70467	11.51752	0.41871	0.77467	1.41097	1.79736
30	11	91.76247	2.86397	15.02121	0.40051	0.73483	1.35537	1.70296
31	0	105.8483	2.41796	0	0.45682	0.8585	1.52668	1.99845
31	3	101.424	2.54231	4.57055	0.4392	0.8203	1.47183	1.91005
31	6	96.97039	2.68112	8.68917	0.42106	0.78164	1.41695	1.81772
31	9	92.61905	2.8322	12.38314	0.40342	0.74325	1.36317	1.7263
32	1	101.66639	2.53517	1.5264	0.44014	0.82252	1.47385	1.91737
32	4	97.4893	2.66417	5.81753	0.42242	0.78711	1.42088	1.83343
32	7	93.32561	2.80652	9.69067	0.40552	0.75049	1.36911	1.74641
32	10	89.27887	2.96025	13.17355	0.38834	0.71521	1.31775	1.66199
33	2	97.80547	2.65395	2.91628	0.4238	0.78984	1.42375	1.84253
33	5	93.86853	2.7871	6.95432	0.4071	0.75606	1.37356	1.76228
33	8	89.97467	2.93263	10.60575	0.3911	0.72167	1.32452	1.68074
34	0	97.91168	2.65053	0	0.42324	0.79181	1.4237	1.84669
34	3	94.23689	2.77408	4.18574	0.40837	0.75963	1.3767	1.77305
34	6	90.52974	2.91096	7.99414	0.39278	0.72735	1.32929	1.69661
35	1	94.42304	2.76755	1.39746	0.40908	0.76136	1.37835	1.77848
35	4	90.93395	2.89539	5.34869	0.39406	0.7314	1.33277	1.7083
36	2	91.17965	2.886	2.68018	0.395	0.73371	1.33502	1.71538
37	0	91.26209	2.88286	0	0.39442	0.73538	1.33488	1.71866

Tabela A.11:  $E_{11}$  para nanotubos metálicos

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{ii} \text{ (eV)}$
6	0	0.47009	480.63287	0	1.63302
6	3	0.62165	367.20503	19.10661	2.68324
9	0	0.70475	325.72191	0	2.30826
9	3	0.84673	273.68741	13.89789	2.34685
9	6	1.02323	229.13406	23.41322	2.23452
12	0	0.93916	248.26643	0	2.14634
12	6	1.24154	191.55251	19.10661	1.92541
12	9	1.42658	168.70322	25.285	1.77674
15	0	1.17333	201.79315	0	1.91032
15	3	1.30616	182.83697	8.94828	1.80552
15	9	1.6409	148.68082	21.78679	1.5813
15	12	1.83004	134.90589	26.3295	1.46765
18	0	1.40724	170.81096	0	1.70206
18	3	1.53752	157.6422	7.58909	1.61152
18	6	1.69019	144.79371	13.89789	1.52035
18	9	1.85967	133.00168	19.10661	1.42795
18	12	2.04169	122.51703	23.41322	1.33752
18	15	2.23313	113.33448	26.99551	1.25194
21	0	1.6409	148.68082	0	1.52986
21	6	1.91754	129.45231	12.21635	1.37876
21	9	2.08141	120.47306	16.99609	1.30318
21	15	2.44285	104.92667	24.50363	1.15918
21	18	2.63568	98.37675	27.45708	1.09333
24	0	1.87431	132.08322	0	1.3882
24	3	2.00118	124.68574	5.81753	1.32523
24	9	2.30519	110.27295	15.29534	1.1995
24	12	2.47605	103.72626	19.10661	1.13814
24	18	2.84389	92.30161	25.285	1.02409
27	0	2.10746	119.17397	0	1.27045
27	3	2.23313	113.33448	5.20872	1.21796



Tabela A.12: Continuação.

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{ii} \text{ (eV)}$
27	6	2.37503	107.48298	9.82643	1.16484
27	9	2.5304	101.82914	13.89789	1.11174
27	12	2.69684	96.4949	17.48017	1.06047
27	15	2.87238	91.53885	20.633	1.01057
30	0	2.34037	108.84657	0	1.1717
30	6	2.60455	99.36849	8.94828	1.08168
30	9	2.75662	94.73625	12.73053	1.03702
33	0	2.57304	100.39688	0	1.0876
33	3	2.69684	96.4949	4.30662	1.04962
33	9	2.98357	88.70137	11.74153	0.97197
36	0	2.80545	93.35548	0	1.01525
36	3	2.92852	90.07944	3.96324	0.98248
3	3	0.40717	552.52729	30	2.86906
4	1	0.35913	624.37815	10.89339	0.46493
4	4	0.54272	418.37047	30	3.17655
5	2	0.48926	462.40089	16.10211	2.3392
5	5	0.67819	337.87637	30	2.96726
6	6	0.81357	284.21364	30	2.68949
7	1	0.59135	385.23223	6.58678	2.27813
7	4	0.75507	305.04332	21.05172	2.60207
7	7	0.94888	245.88312	30	2.4335
8	2	0.71766	320.13908	10.89339	2.41657
8	5	0.88901	261.40468	22.41091	2.42188
8	8	1.08409	217.13523	30	2.21668
9	9	1.21923	194.77576	30	2.03215
10	1	0.82478	280.56295	4.715	2.26641
10	4	0.97743	239.15045	16.10211	2.21208
10	7	1.15762	204.32242	24.18247	2.06189
10	10	1.35428	176.88819	30	1.87629
11	2	0.94888	245.88312	8.21321	2.1688

Tabela A.13: Continuação.

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{ii} \text{ (eV)}$
11	5	1.10915	212.57837	17.78365	2.06484
11	8	1.29208	184.66148	24.79128	1.90982
11	11	1.48925	162.2529	30	1.74236
12	3	1.07561	218.72605	10.89339	2.04804
12	12	1.62413	150.05682	30	1.62726
13	1	1.05844	222.02425	3.6705	2.03012
13	4	1.20412	197.02586	13.00391	1.92453
13	7	1.37438	174.52637	20.17357	1.79704
13	10	1.56109	155.49446	25.69338	1.65991
13	13	1.75893	139.73707	30	1.527
14	2	1.1811	200.56612	6.58678	1.91513
14	5	1.33387	179.35874	14.70466	1.80632
14	8	1.50753	160.47166	21.05172	1.68362
14	11	1.69558	144.38256	26.03677	1.55803
14	14	1.89364	130.89156	30	1.43888
15	6	1.46451	164.73363	16.10211	1.69728
15	15	2.02828	123.22546	30	1.36087
16	1	1.29208	184.66148	3.00449	1.80251
16	4	1.43298	168.01954	10.89339	1.70186
16	7	1.59579	152.4484	17.26947	1.59841
16	10	1.77441	138.65234	22.41091	1.49139
16	13	1.96445	126.72884	26.58202	1.38751
16	16	2.16283	116.51762	30	1.29134
17	2	1.41372	170.09872	5.49637	1.70266
17	5	1.56109	155.49446	12.51983	1.60664
17	8	1.72755	141.99568	18.25847	1.50873
17	11	1.90802	130.0215	22.94732	1.41027
17	14	2.09882	119.60161	26.80206	1.31615
17	17	2.29729	110.59893	30	1.22897
18	18	2.43168	105.33788	30	1.17267

Tabela A.14: Continuação.

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{ii} \text{ (eV)}$
19	1	1.52559	158.75392	2.54292	1.61215
19	4	1.66299	146.91033	9.367	1.52656
19	7	1.82005	135.56158	15.07914	1.44096
19	10	1.99206	125.1859	19.84167	1.35473
19	13	2.1754	115.93319	23.82161	1.2723
19	16	2.36737	107.78081	27.16691	1.19405
19	19	2.56598	100.63062	30	1.12161
20	2	1.64645	148.23147	4.715	1.52956
20	5	1.78975	137.59563	10.89339	1.44904
20	8	1.9505	127.52522	16.10211	1.36837
20	11	2.12466	118.33433	20.48466	1.28956
20	14	2.30912	110.11121	24.18247	1.21298
20	17	2.50156	102.82545	27.31982	1.14144
20	20	2.7002	96.39409	30	1.07508
21	3	1.76926	139.01074	6.58678	1.45418
21	12	2.25741	112.28111	21.05172	1.22945
21	21	2.83433	92.56104	30	1.03249
22	1	1.75893	139.73707	2.20423	1.45571
22	4	1.89364	130.89156	8.21321	1.38454
22	7	2.04614	122.28399	13.37283	1.31337
22	10	2.21269	114.23919	17.78365	1.24327
22	13	2.39027	106.8959	21.55546	1.17525
22	16	2.57656	100.28074	24.79128	1.11023
22	19	2.76973	94.36084	27.58097	1.04948
22	22	2.96838	89.07645	30	0.99319
23	2	1.87916	131.78183	4.12781	1.38814
23	5	2.01929	123.70566	9.6374	1.32011
23	8	2.1754	115.93319	14.3916	1.25413
23	11	2.34425	108.69205	18.48248	1.18837
23	14	2.52322	102.075	22.00586	1.12514

Tabela A.15: Continuação.

$n$	$m$	$d_t(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{ii} \text{ (eV)}$
23	17	2.71024	96.09393	25.05039	1.06531
23	20	2.90371	90.71756	27.69336	1.01225
24	6	2.14595	117.31303	10.89339	1.26172
24	15	2.65623	97.73489	22.41091	1.07925
25	1	1.99206	125.1859	1.94512	1.32764
25	4	2.12466	118.33433	7.31111	1.26748
25	7	2.27345	111.59754	12.0083	1.20817
25	10	2.43541	105.20018	16.10211	1.14889
25	13	2.60803	99.25652	19.66726	1.09234
25	16	2.78927	93.80764	22.7771	1.0378
25	19	2.97751	88.85071	25.49841	0.98607
26	2	2.11178	118.96213	3.6705	1.27032
26	5	2.24934	112.62843	8.63912	1.21425
26	8	2.40164	106.46293	13.00391	1.15793
26	11	2.56598	100.63062	16.82645	1.10239
26	14	2.74015	95.21319	20.17357	1.0492
26	17	2.92233	90.23744	23.10974	0.99888
28	1	2.22497	113.69336	1.7405	1.21924
28	4	2.35584	108.23306	6.58678	1.16887
28	7	2.50156	102.82545	10.89339	1.11847
28	10	2.65963	97.62937	14.70466	1.06902
28	13	2.82794	92.73547	18.07298	1.02096
29	2	2.34425	108.69205	3.30431	1.17215
29	5	2.47971	103.59585	7.82707	1.12404
29	8	2.62879	98.59408	11.85679	1.07623
29	11	2.78927	93.80764	15.43611	1.02954
29	14	2.95923	89.30429	18.61289	0.98419
30	3	2.46503	104.12098	4.715	1.12656
30	12	2.91924	90.31682	16.10211	0.99235
31	1	2.45766	104.38711	1.57483	1.12895

Tabela A.16: Continuação.

$n$	$m$	$d_i(nm)$	$\omega_{\text{RBM}} \text{ cm}^{-1}$	$\theta(\text{graus})$	$E_{ii} \text{ (eV)}$
31	4	2.58709	99.93515	5.99255	1.08596
31	7	2.73022	95.50354	9.96601	1.04283
31	10	2.88495	91.2071	13.52621	1.00007
32	2	2.57656	100.28074	3.00449	1.08739
32	5	2.71024	96.09393	7.15384	1.04681
32	8	2.85659	91.95977	10.89339	1.00556
33	6	2.83433	92.56104	8.21321	1.01006
34	1	2.69011	96.69765	1.43795	1.05118
34	4	2.81832	92.99936	5.49637	1.01348
34	7	2.95923	89.30429	9.18288	0.97663
35	2	2.80867	93.26599	2.75452	1.01537
35	5	2.94084	89.76645	6.58678	0.97971
37	1	2.92233	90.23744	1.32295	0.98336

# Bibliografia

- [1] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*(Imperial College Press, London, 1998).
- [2] S. Iijima, *Nature (London)* **354**, 56 (1991).
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [4] G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports* **409**, (2005).
- [5] A. Jorio, R. Saito, T. Hertel, R. B. Weisman, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *MRS Bull.* **29**, 276(2004).
- [6] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147406(2004).
- [7] S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **65**, 1555411(2000).
- [8] M. A. Pimenta, *Light Scattering by phonons*, UFMG (Notas de aula).
- [9] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezue, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, *Synt. Metals* **103**, 2555(1999).
- [10] H. Kuzmany, W. Plank, M. Hulman, C. Kramberger, A. Gruneis, *Eur. Phys. J. B* **22**, 307 (2001).
- [11] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, *science* **275**, 187 (1997).
- [12] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Gregoriam, E. Richer, P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett* **80**, 3779 (1998).
- [13] V. N. Popov, V. E. V. Doren, M. Balkanski, *Phys. Rev. B* **59**, 8355 (1999).

- [14] J. Kurti, G. Kresse, H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* **58**, 8869 (1998).
- [15] L. Alvarez, A. Righi, S. Rols, E. Anglaret, J. L. Sauvajol, *Phys. Rev. B* **63**, 153401 (2001).
- [16] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedicti, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 077402(2004).
- [17] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Science* **308**, 838(2005).
- [18] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **61**, 2981 (2000).
- [19] V. N. Popov, *New Journal of Physics* **6**,(2004).
- [20] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, N. Kobayashi, A. Grüneis, J. Jiang, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 5703(2004).
- [21] V. N. Popov, L. Henrad, *Phys. Rev. B* **70**, 115407(2004).
- [22] V. Pereibenos, E. J. Mele, *Phys. Rev. B.* **51**, 12947(1995).
- [23] M. P. López Sancho, M. C. Muñoz, L. Chico, *Phys. Rev. B* **63**, 165419 (2001).
- [24] M. Ichida, S. Mizuno, Y. Saito, H. Kataura, Y. Achiba, A. Nakamura, *Phys. Rev. B* **65**, 241407(R) (2002).
- [25] H. Zhao, S. Mazumdar, *Phys. Rev. Lett* **93**, 157402 (2004)
- [26] E. Chang, G. Bussi, A. Ruini, E. Molinari, *Phys. Rev. Lett* **92**, 196401 (2004).
- [27] V. Pereibenos, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 257402(2004).
- [28] M. Ishida, S. Mizuno, Y. Tani, Y. Saito, and A. Nakamura, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** 3131(1999).
- [29] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 1066(1997).
- [30] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noom, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, *Science* **297**, 593(2002).

- [31] C. L. Kane, E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 197402(2004).
- [32] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrel, R. E. Smalley, and R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361(2002).
- [33] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett* **86**, 1118 (2001).
- [34] R. A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett* **209**, 77-82 (1993).
- [35] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Gruneis, R. Saito, *Phys. Rev. B* **71**, 075401 (2005).
- [36] G. D. Maham, *Phys. Rev. B* **65**, 235402 (2001).
- [37] S. Maruyama, Y. Mihauchi, Y. Murakami, S. Chiasi, *New J. Phys.* **5**, 149(2003).
- [38] S. K. Doorn, D. A. Heller, P. W. Barone, M. L. Usrey, M. S. Strano, *Appl. Phys. A* **78**, 1147(2004).
- [39] C. T. White, J. W. Mintmire, *Nature* **394**, 29(1998).
- [40] M. Milnera, J. Kürti, M. Hulman, H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 061324(2000).
- [41] G. Dukovic, F. Wang, D. Song, M. Y. Sfeir, T. F. Heinz, L. E. Brus, *Nanoletters* **5**(11), 2314(2005).
- [42] Oswaldo Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infra Vermelho*, Editora UNESP (1995).
- [43] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133(1965).
- [44] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390(1986).
- [45] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev.* **43**, 1993(1991).
- [46] L. Kleinman, D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett* **48**, 1425(1982).
- [47] J. Lefebvre, Y. Homma, P. Finnie, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217401(2003).



- [48] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Henrich, and C. Thomsem , *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177401(2004).
- [49] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. A. Empedocles, M. G. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **58**, R16016(1998).
- [50] S. Tretiak and S. Mukamel, *Chem. Rev.* **102**, 3171 (2002).
- [51] S. Tretiak, A. Saxena, R. L. Martin, and A. R. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 97402 (2002).
- [52] A. Gambetta, C. Manzoni, E. Menna, M. Meneghetti, G. Cerullo, G. Lanzani, S. Tretiak, A. Piryatinski, A. Saxena, R. L. Martin, A. R. Bishop, *Nature Physics* **2**, 515 (2006).