

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
CAMPUS PARNAÍBA
LICENCIATURA EM FÍSICA

LUCAS DE SOUSA SANTOS

**NANOTUBOS DE CARBONO: PROPRIEDADES E
APLICAÇÕES**

PARNAÍBA
2017

LUCAS DE SOUSA SANTOS

NANOTUBOS DE CARBONO: PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)
apresentada como exigência parcial para obtenção
do diploma do curso de Licenciatura em Física do
Instituto Federal de Educação, Ciência e
Tecnologia do Piauí. Campus Parnaíba.

Orientador: Prof. Me. Jeová Calisto.

PARNAÍBA

2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

LUCAS DE SOUSA SANTOS

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)
apresentada como exigência parcial para obtenção do
diploma do curso de Licenciatura em Física do Instituto
Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí.
Campus Parnaíba.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Me. Jeová Calisto dos Santos (Orientador)
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Prof. Me. Marcos Antonio Matos Souza
Instituto Federal do Piauí (IFPI)

Me. Fabricio Moraes de Vasconcelos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, José e Teresa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos pela contribuição.

RESUMO

O estudo de materiais em escala nanométrica tem sido responsável pelo avanço tecnológico nas diversas áreas da ciência. As pesquisas têm crescido no sentido de encontrar novos materiais que tenham uma melhor eficiência e desempenho em futuras aplicações almejando benefícios para a sociedade. Neste cenário, uma das nanoestruturas que tem se destacado são os nanotubos de carbono, que possuem excelentes propriedades elétricas, térmicas e mecânicas. Um nanotubo de carbono nada mais é do que uma folha de grafeno enrolada na forma de cilindro. Este sistema apresenta uma relação entre seu comportamento (metálico ou semicondutor) com os índices (n,m) que os caracterizam. O grafeno e os nanotubos de carbono tem se mostrado potenciais em aplicações em nanoeletrônica: sensores bioquímicos, eletrodos nanométricos [26], na medicina, na construção civil, etc. Diante de fatos como estes, o presente trabalho apresenta uma introdução a respeito das propriedades estruturais e eletrônicas dos nanotubos de carbono, bem como as aplicações mais promissoras para o desenvolvimento da sociedade.

Palavras chave: nanotecnologia, grafeno, materiais.

ABSTRACT

The study of materials at the nanoscale has been responsible for the technological advance in the various areas of science. Research has grown to find new materials that have better efficiency and performance in future applications aiming to benefit society. In this scenario, one of the nanostructures that has stood out are carbon nanotubes, which have excellent electrical, thermal and mechanical properties. A carbon nanotube is nothing more than a sheet of graphene rolled up in the cylinder form. This system presents a relation between their behavior (metric or semiconductor) and the indices (n , m) that characterize them. Graphene and carbon nanotubes have been shown to be potential in nanoelectronic applications: biochemical sensors, nanometer electrodes [26], medicine, civil construction, etc. This paper presents an introduction about the structural and electronic properties of carbon nanotubes as well as the most promising applications for the development of society.

Keywords: nanotechnology, graphene, materials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Hibridizações para o átomo de carbono.....	25
Figura 2.2 - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono.....	26
Figura 2.3 - Ilustração do fulereno C_{60}	27
Figura 2.4 - Cúpula geodésica.....	27
Figura 2.5 - Estrutura hexagonal.....	28
Figura 2.6 - Nanotubos de carbono.....	30
Figura 2.7 - Construção do nanotubo de carbono.....	31
Figura 2.8 - Representação atomística dos nanotubos.....	32
Figura 2.9 - Zona de Brillouin.....	34
Figura 2.10 - Nanotubo de parede simples.....	36
Figura 2.11 - Nanotubo de parede múltipla.....	37
Figura 2.12 - Bandas de energia do grafeno em toda a zona de Brillouin.....	40
Figura 2.13 - Condição de obtenção para a banda metálica.....	42
Figura 2.14 - Relação de dispersão de energia para o nanotubo Armchair (9,9).....	43
Figura 2.15 - Relação de dispersão de energia para o nanotubo Armchair (7,7).....	44
Figura 2.16 - Relação de dispersão de energia para o nanotubo Zigzag (12,0).....	45
Figura 2.17 - Relação de dispersão de energia para o nanotubo Zigzag (11,0).....	46

SUMÁRIO

PRÓLOGO.....	10
CAPÍTULO 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
1.1 ELEMENTOS DE MECÂNICA QUÂNTICA.....	12
1.1.1 Introdução.....	12
1.1.2 Dualidade onda partícula.....	14
1.1.3 Equação de Schrödinger.....	16
1.1.4 Operadores e valores esperados.....	16
1.1.5 Equação de Schrödinger independente do tempo.....	16
1.1.6 Poço quadrado infinito.....	19
1.2 REDE DE BRAVAIS E REDE RECÍPROCA.....	21
CAPÍTULO 2 ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	24
2.1 O CARBONO.....	24
2.2 ESTRUTURA DO GRAFENO.....	27
2.3 NANOTUBOS DE CARBONO.....	29
2.3.1 Estrutura dos nanotubos de carbono.....	29
2.3.1.1 Vetor translacional T	32
2.3.1.2 Célula unitária de zona de Brillouin.....	33
2.3.1.3 Teorema de Bloch.....	35
2.3.2 Nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT).....	36
2.3.3 Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT).....	37
2.4 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	38

2.4.1 Método Thight Binding para o grafeno.....	38
2.4.2 Bandas π do grafeno.....	39
2.4.3 Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono.....	41
2.4.4 Relações de dispersão de nanotubos.....	42
2.4.4.1 Nanotubo armchair.....	42
2.4.4.2 Nanotubo zigzag.....	44
 CAPÍTULO 3 APLICAÇÕES.....	 47
INFORMÁTICA.....	47
MEDICINA.....	48
POLÍMEROS.....	48
NANO COSTURA.....	48
AGRICULTURA.....	49
CONSTRUÇÃO CIVIL.....	49
 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	 51
 REFERÊNCIAS.....	 52

PRÓLOGO

O estudo de materiais em escala nanométrica tem sido responsável pelo avanço tecnológico nas mais diversas áreas da ciência. As pesquisas têm crescido no sentido de encontrar estes novos materiais, e as nanoestruturas de carbono estão entre os candidatos mais promissores. Talvez os exemplos mais claros e ilustrativos desses fenômenos possam ser tomados da ciência do carbono após a descoberta dos fulerenos por Kroto, Smalley e Curl em 1985, e dos nanotubos de carbono, em 1991 por Iijima [6]. Este por último, tem sido uma das nanoestruturas com maior destaque, sendo sistemas modelo para a nanociência e a nanotecnologia. Essas novas estruturas de carbono são bastante versáteis para se integrarem a diferentes áreas do conhecimento e são capazes de promover uma inter/multidisciplinaridade muito forte. Hoje, as pesquisas em nanotubos de carbono cruzam as fronteiras da física, da química e das ciências dos materiais.

Possuem a incrível propriedade de ser ao mesmo tempo flexíveis e muito resistentes, além de serem excelentes condutores de calor e de eletricidade. Uma peça de nanotubo de carbono pode ser centenas de vezes mais forte que uma de aço, mesmo que seu peso seja seis vezes menor. Sua geometria o caracteriza como metálico ou semicondutor, colocando-o como forte candidato no uso de chips ultra-pequenos, com baixo consumo de energia. Com tantas propriedades desejáveis, tornaram-se o foco para possíveis aplicações na medicina e na construção de estruturas que necessitam de materiais ultra-resistentes. Entretanto, a tecnologia ainda não superou as dificuldades de fabricação e manipulação destas nanoestruturas [17].

Do ponto de vista de aplicações tecnológicas, os nanotubos estão sendo utilizados em nanoeletrônica, sendo possíveis candidatos à substituição do silício em transistores, e também na criação de nanodispositivos e nano contatos. Em fotônica (ciência da geração, emissão, transmissão, modulação, processamento, amplificação e detecção da luz), o grande interesse em estudar nanotubos vem do fato de que os Nanotubos de Carbono semicondutores possuem *gap* direto, e podem ser usados tanto para gerar quanto para detectar luz. De fato o nanotubo é

um material diferenciado, pois possui uma conjunção de propriedades interessantes. Não é nada surpreendente que hoje em dia, um grande número de pesquisas estejam sendo feitas para melhorar estas propriedades, apesar de ainda ser muito complicado a síntese e produção de nanotubos de carbono em larga escala.

A diversidade das aplicações, reais ou potenciais, dos Nanotubos de Carbono (NTC), assim como a necessidade de controlar as morfologias apropriadas para sua utilização, fazem da pesquisa nesta área do conhecimento um trabalho eminentemente diversificado, envolvendo fatores que definem o sucesso de suas aplicações, tais como rota de síntese, processamento em formas variadas e qualidade dos NTC.

Tomando como partida este fato, neste trabalho, trazemos uma introdução abordando aspectos estruturais e eletrônicos dos nanotubos de carbono, especificando suas principais características para um melhor entendimento dessa estrutura. No capítulo 1, faremos uma revisão acerca dos fundamentos da Mecânica Quântica, comentando sobre rede Bravais e rede Recíproca, em virtude de uma melhor compreensão das propriedades dos nanotubos de carbono. No capítulo 2, trataremos das propriedades estruturais e eletrônicas dos NTC, mostrando a partir de suas propriedades eletrônicas, que se pode prever a diferença de nanotubos metálicos e semi-condutores. No capítulo 3, trazemos em resumo, algumas aplicações mais promissoras dos NTC que poderão ser usadas em um futuro próximo. Por fim faremos algumas considerações sobre a importância das propriedades dos nanotubos de carbono.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 ELEMENTOS DE MECÂNICA QUÂNTICA

1.1.1 Introdução

Em 1924, um estudante francês, Louis de Broglie, propôs em sua tese de doutorado que o dualismo onda partícula, até então reconhecido apenas no caso das ondas eletromagnéticas, era também uma propriedade da matéria e, em especial, dos elétrons [21]. Louis de Broglie expressou sua hipótese matematicamente através das equações para a frequência ν e comprimento de onda λ das ondas de matéria, hoje conhecidas como relações de de Broglie:

$$\nu = E/h \quad 1.1$$

e

$$p = h/\lambda \quad 1.2$$

A hipótese de de Broglie era de que o comportamento dual, isto é, onda partícula, da radiação também se aplica à matéria. Assim como um fóton tem associada a ele uma onda luminosa que governa seu movimento, também uma partícula material (por exemplo, um elétron) tem associada a ela uma onda de matéria que governa seu movimento [3].

Estas equações, especificam não só a frequência e o comprimento de onda, mas também a energia E , e o momento linear p da partícula na qual a onda de matéria está associada, tendo como fator em comum nas equações a constante de Planck h .

Deve-se considerar comprimentos de onda de de Broglie relativamente grandes para obter indícios experimentais da natureza ondulatória da matéria. Tanto para grandes quanto para pequenos comprimentos de onda, a matéria e a radiação apresentam os dois aspectos, o ondulatório e o corpuscular. Os aspectos corpusculares são salientados quando se estudam a emissão e absorção, e os aspectos ondulatórios são salientados quando se estuda o movimento através de um sistema [21]. Mas os aspectos ondulatórios do movimento se tornam mais complicados de serem observados quando os comprimentos de onda ficam menores. Todas as partículas materiais teriam então um comprimento de onda menor do qualquer dimensão característica, e nunca poderíamos observar efeitos de difração. Para partículas macroscópicas usuais a massa é tão grande que o momento é sempre grande o suficiente para que o comprimento de onda de de Broglie seja muito pequeno, ficando além dos limites em que pode ser detectado experimentalmente, e a mecânica clássica predomina.

Uma partícula não é um ponto geométrico, e sim uma entidade que ocupa uma região no espaço. A densidade de probabilidade de encontrar uma partícula é descrita por uma função chamada **função de onda**, intimamente relacionada com a função de onda aplicada as ondas mecânicas. A função de onda para uma partícula livre com uma energia definida possui uma configuração ondulatória com valores bem definidos para a frequência e para o comprimento de onda. É necessário usar o modelo ondulatório juntamente como o modelo corpuscular para tornar possível uma descrição completa da natureza [22].

A hipótese apresentada por de Broglie foi o início de uma revolução para a caracterização da matéria. Abrindo caminho alguns anos após 1924, para uma teoria bem detalhada chamada de Mecânica Quântica (MQ), desenvolvida por Heisenberg, Schrödinger, Dirac, Born e outros.

1.1.2 Dualidade onda partícula

Na física clássica, a energia é transportada ou por ondas ou por partículas. Os físicos clássicos observaram ondas de água transportando energia sobre a superfície da água, ou balas transferindo energia do revólver para o alvo [3]. A partir desses experimentos, construiu-se um modelo ondulatório para certos fenômenos macroscópicos e um modelo corpuscular para outros.

Contudo, os físicos clássicos estavam despreparados para achar que para entender a radiação precisava recorrer a um modelo corpuscular em algumas situações e a um modelo ondulatório em outras. Sabe-se agora que são levados a usar ambos os modelos para o mesmo ente, entretanto é importante notar que os dois modelos não são usados sob as mesmas circunstâncias. Quando o ente é detectado por algum tipo de interação, ele atua como uma partícula no sentido que é localizado; quando está se movendo, age como uma onda, no sentido que se observam fenômenos de interferência, e, obviamente, numa onda tem extensão, e não é localizada.

1.1.3 Equação de Schrödinger

Nos anos seguintes a 1924, evidências experimentais mostraram de forma conclusiva que as partículas de sistemas microscópicos se movem de acordo com as leis de algum tipo de movimento ondulatório, e não de acordo com as leis de movimento de Newton, obedecidas pelas partículas de sistemas macroscópicos. Portanto, uma partícula microscópica age como se certos aspectos de seu comportamento fossem governados pelo comportamento de uma onda de de Broglie associada, ou função de onda. Certamente para tratar de casos mais complicados que ocorrem na natureza, precisa-se de um procedimento mais geral, que possa ser usado para tratar o comportamento de partículas de qualquer

sistema microscópico. A teoria de Schrödinger da mecânica quântica nos dá esse método [22].

De acordo com a Teoria Quântica, o estado de uma partícula não relativística na qual está submetida a um potencial unidimensional $V=V(x,t)$ é caracterizado por uma função de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi+V\Psi=i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \quad 1.3$$

no caso unidimensional

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2}+V\Psi(x,t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}. \quad 1.4$$

A equação $\Psi(x,t)$ não possui significado físico, devido ao fato de ser uma função complexa. No entanto em 1926, um físico alemão chamado Max Born, deu a equação de Schrödinger uma interpretação estatística, fornecendo uma relação probabilística

$$\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx, \quad 1.5$$

na qual fornece a probabilidade da partícula ser encontrada entre x e $x+dx$, em um certo instante t . Logo para todos os pontos do eixo x a probabilidade se torna

$$\int \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)dx=1. \quad 1.6$$

Ou seja, a probabilidade de encontrar a partícula em qualquer lugar do universo é 100%. Essa interpretação dada por Max Born para a função de onda é chamado de normalização da função de onda [5].

1.1.4 Operadores e valores esperados

O valor esperado da posição x , para uma partícula no estado Ψ é,

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t) \Psi(x,t) dx \quad , \quad 1.7$$

que é o valor médio (da posição que esperamos obter) de medições feitas em um conjunto de partículas que estão todas no estado Ψ . Onde x representa o operador posição. Se a partícula não tem uma posição determinada (anterior a medida), também não tem uma velocidade bem definida. Para o valor esperado do momento linear pode ser obtido pela equação:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t) \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x,t) dx \quad . \quad 1.8$$

Para calcular os valores esperados, ‘encaixamos’ o operador apropriado entre, Ψ^* e Ψ , e integramos tudo [5]. Para calcular o valor esperado de qualquer quantidade, $Q(x,p)$, simplesmente substituímos cada p por $\left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)$, inserindo o operador resultante entre Ψ^* e Ψ , integramos:

$$\langle Q(x,t) \rangle = \int \Psi^*(x,t) Q(x,t) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi(x,t) dx \quad . \quad 1.9$$

1.1.5 Equação de Schrödinger independente do tempo

Pode-se resolver a equação de Schrödinger, para o qual temos potenciais independentes do tempo, $V=V(x)$, pela técnica da separação de variáveis, na qual considera-se soluções do tipo:

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \varphi(t) \quad , \quad 1.10$$

sendo $\psi(x)$ e $\varphi(t)$ funções dependentes das variáveis x e t , respectivamente. Substituindo a solução considerada (eq. 1.10) na equação de Schrödinger no caso unidimensional (eq. 1.4), temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 [\psi(x)\varphi(t)]}{\partial x^2} + V(x) [\psi(x)\varphi(t)] = i\hbar \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} , \quad 1.11$$

dividindo toda a equação por $\psi(x)$ e $\varphi(t)$ e separando as variáveis em cada lado da equação, temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} . \quad 1.12$$

Na (eq. 1.12), o lado esquerdo depende somente de x enquanto que o lado direito depende apenas de t . Contudo, ao analisarmos a equação, observa-se que há uma igualdade entre os dois lados e isso só acontece quando eles forem iguais a uma constante E (energia), independente de x e t . Caso contrário, pela variação de t , poder-se-ia modificar o lado esquerdo sem tocar no direito e os dois lados não seriam iguais [5].

Logo tem-se duas equações variavelmente independentes igualadas a E :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) = E , \quad 1.13$$

e

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} = E , \quad 1.14$$

igualando o lado direito da (eq. 1.12) a E , temos

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = E , \quad 1.15$$

ou

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{d\varphi(t)}{dt} = E, \quad 1.16$$

como $\varphi(t)$ é função dependente apenas de t , a solução da (eq. 1.17) é facilmente determinada,

$$\varphi(t) = e^{(-i\frac{E}{\hbar}t)}. \quad 1.17$$

Como $\varphi(t)$ é uma função oscilante no tempo, de frequência $E/\hbar$ podemos associar a constante E à energia de estado da partícula cuja função de onda é solução da equação de Schrödinger.

Igualando o lado esquerdo da (eq. 1.12) com a energia E , obtemos a equação Schrödinger independente do tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) = E, \quad 1.18$$

multiplicando a (eq. 1.18) por $\psi(x)$, temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x)\psi(x) = E\psi(x), \quad 1.19$$

onde $\psi(x)$ são finitas, contínuas e unívocas.

1.1.6 Poço quadrado infinito

Para o caso de uma partícula confinada num poço quadrado unidimensional infinito, $\psi(x)=0$ para $x \geq a$ e para $x \leq 0$. Nas regiões entre as paredes temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) , \quad 1.20$$

onde E é um número positivo ou nulo. Podemos escrever como:

$$-\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} \frac{2m}{\hbar^2} = E\psi(x) , \quad 1.21$$

colocando

$$K^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E , \quad 1.22$$

temos

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = K^2\psi(x) , \quad 1.23$$

uma equação diferencial na qual sua solução é bem conhecida

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx , \quad 1.24$$

adicionando as condições de contorno

$$\psi(0) = \psi(a) = 0 . \quad 1.25$$

Para satisfazer $\psi(0)=0$, basta tomar $B = 0$, pois a função seno se anula automaticamente em $x = 0$.

Então, antes de usar a segunda condição de contorno, temos

$$\psi(x) = A \sin(kx) \quad , \quad 1.26$$

para a segunda condição de contorno

$$A \sin(ka) = 0 \quad , \quad 1.27$$

logo:

$$ka = n\pi \quad . \quad 1.28$$

Portanto a solução para a (eq. 1.20) é

$$\psi(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad , \quad 1.29$$

os valores de energia

$$E_n = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2} \quad . \quad 1.30$$

Logo diferentemente do que acontece na física clássica, a energia não varia continuamente.

Normalizando as funções de onda: a probabilidade de encontrar a partícula em qualquer região do espaço. Exigindo que

$$\int_0^a dx |\psi_n(x)|^2 = 1 \quad , \quad 1.31$$

ou

$$|A|^2 \int_0^a dx \sin^2 \frac{n\pi x}{a} = 1 \quad , \quad 1.32$$

usando a relação

$$\sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) = \frac{1}{2}\left[1 - \cos\left(\frac{2n\pi x}{a}\right)\right] , \quad 1.33$$

obtemos

$$\frac{A^2}{2} \int_0^a dx \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2n\pi x}{a}\right) = \frac{A^2}{2} a . \quad 1.34$$

Logo, $|A|^2 = \frac{2}{a}$, assim

$$\psi_n(x) = \sqrt{\left(\frac{2}{a}\right)} \sin \frac{n\pi x}{a} . \quad 1.35$$

A função de onda completa para esses estados estacionários é

$$\psi_n(x, t) = \sqrt{\left(\frac{2}{a}\right)} \sin \frac{n\pi x}{a} e^{\frac{-i}{\hbar} E_n t} , \quad 1.36$$

onde $E_n = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}$.

1.2 REDE DE BRAVAIS E REDE RECÍPROCA

O estudo dos sólidos cristalinos requer o entendimento do conceito de rede de Bravais: um conjunto infinito e discreto de pontos cuja disposição e orientação é exatamente a mesma a partir de qualquer ponto da rede [14]. Ela pode ser definida pelo conjunto de vetores $\vec{R}$ sendo:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 , \quad 1.37$$

onde $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ são dois vetores não coplanares e um perpendicular, n_1 , n_2 e n_3 compreendem valores inteiros. O conjunto de vetores $\vec{R}$ define a periodicidade da rede de Bravais, ou seja, para cada $\vec{R}$ há uma operação de simetria de translação sobre a rede que deixa invariante.

Consideremos uma onda plana $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$. Escolhendo um vetor de onda $\vec{k}$, a função de onda não terá a mesma periodicidade da rede de Bravais. Entretanto existe um conjunto discreto de vetores $\vec{k} = \vec{G}$ cujas funções de onda possuem a mesma periodicidade da rede de Bravais. Esses vetores de onda $\vec{G}$ são os que definem a rede recíproca. Logo, temos que a rede recíproca é o conjunto de todos os vetores de onda G tais que suas correspondentes ondas planas $e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$ tem a mesma periodicidade de uma rede de Bravais [14].

Logo, uma onda plana $e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}$ é invariante pelas mesmas operações de simetria de translação da rede de Bravais:

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} = e^{i\vec{G} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}, \quad 1.38$$

para todos os pontos da rede. Da (eq. 1.38) temos:

$$e^{i\vec{G} \cdot \vec{R}} = 1, \quad 1.39$$

resultando em:

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m \quad (\text{m sendo inteiro}). \quad 1.40$$

Logo vê-se que os vetores $\vec{G} = m_1 \vec{b}_1 + m_2 \vec{b}_2 + m_3 \vec{b}_3$ satisfaz a condição da (eq. 1.40) [14]. Em $\vec{G} \cdot \vec{R}$ devemos levar em consideração que $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}$.

Assim, para toda rede de Bravais (conjunto de vetores $\vec{k}$) existe uma rede recíproca (conjunto de vetores $\vec{G}$) correspondente. A rede recíproca corresponde a um conjunto de vetores de onda cuja dimensão é o inverso do comprimento, também definido como espaço recíproco ou espaço $\vec{k}$.

Considerando os seguintes vetores $\vec{b}_1$, $\vec{b}_2$ e $\vec{b}_3$ construídos a partir dos vetores primitivos $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ e $\vec{a}_3$ da rede de Bravais [14].

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} ; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)} ; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} , \quad 1.41$$

então:

$$\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) . \quad 1.42$$

Logo a rede recíproca é uma rede de Bravais gerada a partir dos vetores primitivos $\vec{b}_i$. Por ser uma rede de Bravais a rede recíproca possui sua própria rede recíproca. Portanto a rede recíproca da rede recíproca é uma rede Bravais original [14].

CAPÍTULO 2

ESTRUTURA E PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Este capítulo é dedicado ao estudo da síntese, estrutura e das propriedades dos nanotubos de carbono e do grafeno. Na primeira parte faremos uma breve discussão sobre o elemento básico que compõe esses materiais – o carbono. A segunda parte destina-se ao estudo da estrutura destes materiais: iniciaremos com o estudo do grafeno, e em seguida mostraremos o que se conhece sobre a estrutura dos nanotubos de carbono, apresentando os tipos de nanotubos e também as formas mais comuns deste material. Por último apresentaremos a estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono.

2.1 O CARBONO

Descoberto desde a antiguidade, o carbono é o quarto elemento químico mais abundante no Universo, sendo notável por várias razões. Quando átomos de carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser gerados como por exemplo o carvão, o grafite e o diamante. Compostos de carbono formam a base da vida orgânica em nosso planeta, apresentando uma grande afinidade para combinar-se quimicamente com outros átomos, incluindo átomos de carbono que podem formar largas cadeias [24].

Para exemplificar essa versatilidade do carbono, basta compará-lo com outros elementos. O carbono pode se combinar com até quatro átomos, enquanto que o Hidrogênio geralmente pode ligar-se com um elemento, o oxigênio, pode unir-se a apenas dois átomos. O fato de fazer várias ligações faz com que o carbono consiga formar uma grande variedade de moléculas complexas de diferentes tamanhos e formas.

A possibilidade de realizar ligações químicas distintas e de poder gerar estruturas complexas estão diretamente associadas com as diferentes formas de hibridização que o átomo de carbono pode assumir [25].

O carbono possui no total seis elétrons e está localizado na coluna IV da tabela periódica. Esses elétrons podem ocupar os orbitais 1s, 2s e 2p, sendo que dois deles são fortemente ligados ($1s^2$). Os demais são considerados elétrons de valência, responsáveis pelas ligações químicas.

Na figura a seguir podemos visualizar os diferentes tipos de hibridização que o carbono pode assumir:

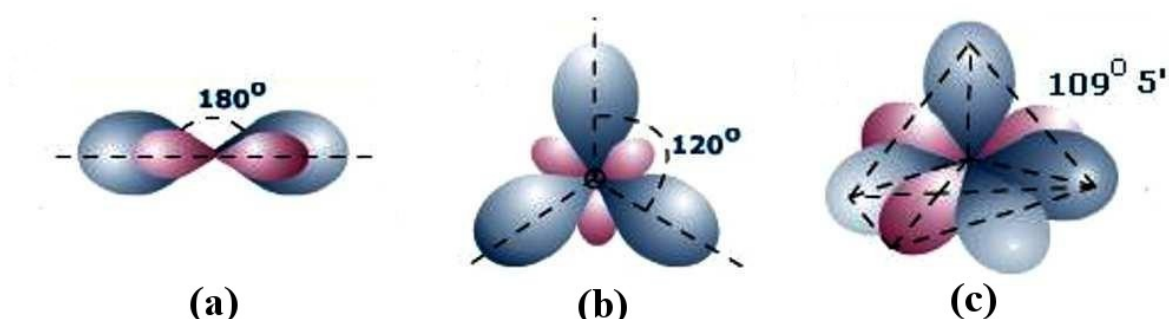


Figura 2.1: Hibridizações para o átomo de Carbono. Em (a) O primeiro tipo sp ; (b) O segundo é conhecido como sp^2 ; e o terceiro tipo sp^3 .

Quando o carbono se hibridiza na forma sp^2 , um orbital s se combina com outros dois p, formando três orbitais orientados de maneira trigonal, formando um ângulo de 120° . Os nanotubos e fulerenos possuem este tipo de orbitais. Outro tipo de hibridização feita pelo carbono chama-se sp^3 , no qual um orbital s se mistura com outros três orbitais p, formando quatro orbitais híbridos sp^3 . Estes orbitais estão orientados de forma tetragonal e com um ângulo de $109,5^\circ$ [1].

Podemos citar alguns exemplos de materiais baseados em carbono e com propriedades bem distintas uns dos outros: fulereno, nanotubos e nano fitas, grafeno, grafite e diamante. Na (Figura 2.2) é mostrado algumas estruturas formada por átomos de carbono:

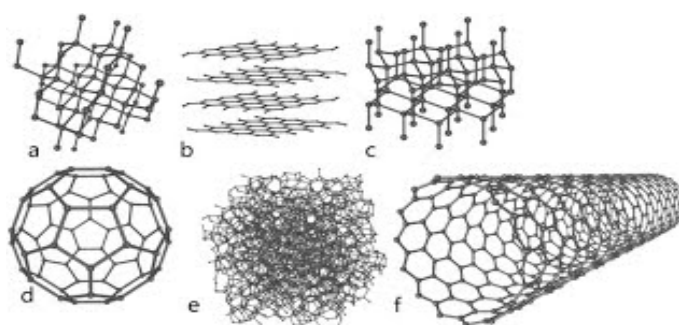


Figura 2.2: Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) Diamante; b) Grafite; c) Lonsdaleita; d) Buckminsterfullereno; e) Carbono amorfo; f) Nanotubo de carbono.

Fonte: <https://sites.google.com/a/uji.es/alotropos-del-carbono/-que-son-los-alotropos-del-carbono>

No século XIX e por ocasião da segunda guerra mundial, houve uma busca pelo desenvolvimento de novos materiais com propriedades especiais. Um deles, feito de carbono, é chamado de fibra de carbono, produzida pela primeira vez por Thomas A. Edison [16] com a finalidade de compor filamentos para lâmpadas incandescentes. Mas o desenvolvimento de filamentos de Tungstênio diminuiu o interesse nas fibras de carbono até os anos 50, quando o interesse retorna devido à pesquisa espacial e à busca das indústrias de aviação por materiais mais leves e resistentes.

Na década de 70, novos métodos levaram à produção de fibras de carbono menores, mais homogêneas e com propriedades mecânicas melhores. Mas, um grande salto na pesquisa de novos materiais feitos de carbono só ocorreu mais precisamente em 1985, quando Harry Kroto, da University of Sussex, Inglaterra, divulgou os resultados de suas pesquisas sobre a síntese de cadeias de carbono com condições análogas às que se encontram nas proximidades de estrelas. Com a ajuda de Richard Smalley, da Rice University (Houston-EUA), usando técnicas de vaporização a laser no grafite [7].

Na (Figura 2.3), essa nova estrutura, constituída apenas por átomos de carbono possui geometria análoga à de uma bola de futebol com 20 anéis hexagonais e 12 anéis pentagonais. Átomos de carbono também foram sintetizadas formando todas elas uma família dos chamados fulerenos em homenagem ao inventor da estrutura conhecida como cúpula geodésica (Figura 2.4), Richard Buckminster Fuller.



Figura 2.3: Ilustração do fulereno C_{60} .

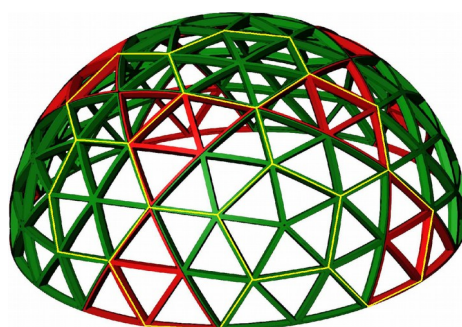


Figura 2.4: Cúpula geodésica

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%BApula_geod%C3%A9sica

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fulerenos, incentivou uma grande investida na busca de outras estruturas fechadas de carbono, de maneira, que em 1991, Sumio Iijima [8], apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono, a qual chamou de nanotubos de carbono, devido sua morfologia tubular com dimensões nanométricas. Os NTC são nanoestruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de micrômetros, levando a grandes razões comprimento/diâmetro.

2.2 ESTRUTURA DO GRAFENO

Para que se possa compreender mais detalhadamente a estrutura dos

nanotubos de carbono é preciso conhecer seu componente formador: o grafeno. O grafeno consiste em um plano de átomos de carbono, dispostos de forma hexagonal, numa rede tipo ‘favos de mel’. O grafeno é uma única camada do grafite, composta por átomos de carbono com ligações sp^2 em uma configuração hexagonal. A célula unitária do grafeno é descrita por apenas dois átomos que chama-se A e B. A (Figura 2.5) representa a rede e o espaço recíproco do grafeno [18].

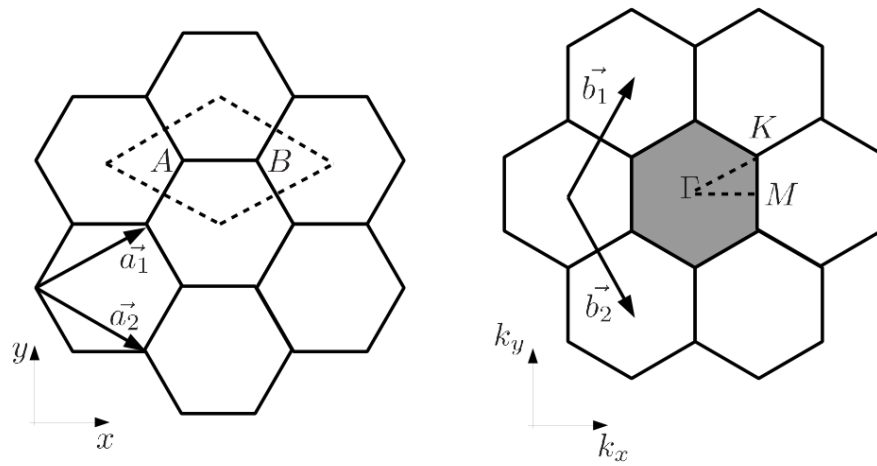


Figura 2.5: Rede de uma estrutura hexagonal (esquerda); O espaço recíproco da mesma rede (direita).

Os vetores que caracterizam a rede direta $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, podem ser expressos em função das coordenadas x, y como

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad 2.1$$

$$\vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad 2.2$$

em que $a = a_{cc} \sqrt{3} = 1.42 \sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$ é a constante de rede do grafeno e a_{cc} é o comprimento de ligação do carbono C - C. Já os vetores $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ da rede recíproca são obtidos mediante a relação $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$, aos quais temos

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) , \quad 2.3$$

$$\vec{b}_2 = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right) . \quad 2.4$$

Os pontos Γ , K, e M localizam o centro, o vértice e o centro da aresta do hexágono em cinza (Figura 2.5), conhecido como primeira zona de Brillouin.

2.3 NANOTUBOS DE CARBONO

2.3.1 Estrutura dos nanotubos de carbono

Existem controvérsias sobre quem de fato descobriu os nanotubos de carbono. Entretanto, não há dúvida que S. Iijima [16] popularizou o mesmo quando em 1991 apresentou um trabalho sobre tubos cilíndricos e concêntricos formados por átomos de carbono. Os primeiros nanotubos observados por Iijima foram os de parede múltipla (MWCNT), e estes tubos possuem um espaçamento entre as paredes de aproximadamente 0.34 nm, esta distância é a mesma encontrada entre os planos de grafeno em grafite. Os nanotubos de parede simples foram descobertos dois anos mais tarde simultaneamente por dois grupos, S. Iijima e Bethune. Os nanotubos de parede simples foram descobertos posteriormente devido ao fato de que eles precisam de um processo catalítico quando são sintetizados.

Mostramos na (Figura 2.6) os nanotubos observados por Iijima: as três primeiras imagens representam os nanotubos de paredes múltiplas de seu primeiro trabalho [18]. Logo abaixo observamos as suas respectivas paredes concêntricas. A última imagem (Figura 2.6-d) mostra o nanotubo de parede simples do segundo trabalho de Iijima [9].

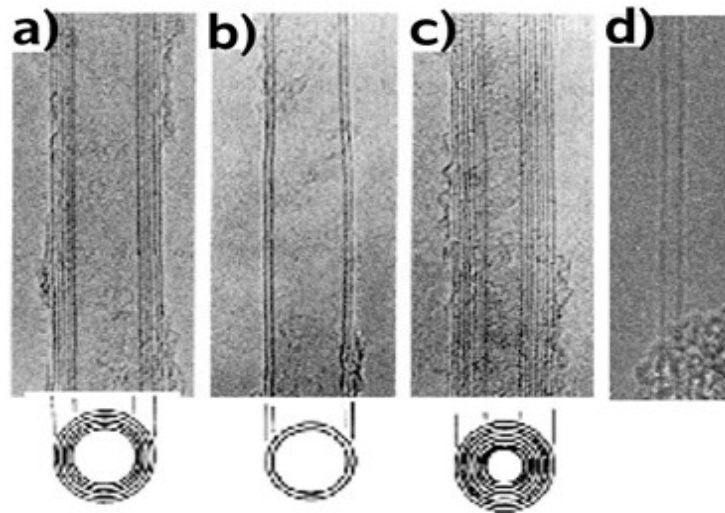


Figura 2.6: Imagens de TEM, reportadas por S. Iijima, de nanotubos de carbono. (a) Nanotubo de parede múltipla (MWCNT) com cinco paredes; (b) MWCNT com duas paredes; (c) MWCNT com sete paredes; (d) Nanotubo de parede simples [2].

Os NTC podem ser divididos em duas categorias: (i) nanotubos de parede única ou simples (SWNT, do inglês single-wall nanotubes), que são constituídos por apenas uma camada cilíndrica de grafite, e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (MWNT, do inglês multi-walls nanotubes), que são constituídos de vários cilindros concêntricos de grafite, espaçados de 0,34-0,36 nm um do outro [15]. Tal espaçamento é levemente superior à distância interplanar do grafite. Os cilindros de carbono podem ser encontrados com pontas fechadas ou abertas.

Teoricamente um nanotubo de carbono pode ser pensado como uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro perfeito. A obtenção para a formação de nanoestruturas fechadas de carbono tem sido atribuída à instabilidade do grafite em dimensões de poucos nanômetros, provocada pela alta energia das ligações erráticas (*dangling bonds*) em átomos periféricos [2]. Desta maneira, a eliminação de tais ligações seria alcançada com o fechamento da estrutura.

Um nanotubo de carbono pode ser gerado a partir de uma folha de grafeno. O vetor quiral é definido pelo vetor $\vec{OA}$, o qual será perpendicular ao eixo do nanotubo, direção de $\vec{OB}$. Ao enrolar a rede de modo que o ponto O coincida com A e o ponto B com B', temos um modelo de nanotubo de carbono. Os vetores $\vec{OA}$ e

$\vec{OB}$ definem respectivamente os vetores quiral $\vec{C}_h$ e translacional $\vec{T}$ de um nanotubo de carbono [18]. O vetor quiral $\vec{C}_h$ é definido na equação :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad 2.5$$

onde $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ são vetores unitários do retículo do grafeno (Figura 2.7) e n e m são números inteiros (direção x e y na camada de grafeno).

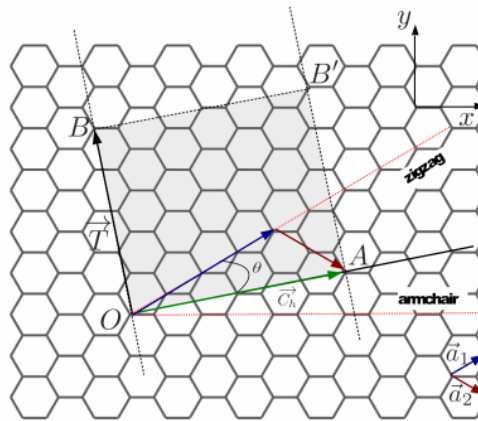


Figura 2.7: A construção do nanotubo se dá ao conectar os sítios O e A, e B e B'. O retângulo OAB'B define a célula unitária do nanotubo. O vetor $\vec{OA}$ define o vetor quiral $\vec{C}_h$ e $\vec{OB}$ o vetor translacional $\vec{T}$ [17].

O ângulo quiral θ é definido como o ângulo entre os vetores $\vec{C}_h$ e $\vec{a}_1$, e pode assumir os valores para os quais $0 \leq \theta \leq 30$.

Para tomar o nanotubo desejado basta enrolar o vetor quiral, o que significa conectar a origem do vetor com o final do mesmo definindo assim uma circunferência.

Existem basicamente dois tipos de nanotubos de carbono: os quirais e os aquirais. Os nanotubos quirais são definidos por dois números inteiros, diferentes entre si, e não nulos. No caso dos nanotubos aquirais, eles podem ser classificados em dois tipos: os armchair - quando os índices são iguais e não nulos ($m = n$), e os nanotubos zigzag, quando os nanotubos possuem o índice n qualquer e não nulo, e o índice m necessariamente nulo ($n, m = 0$). Os nanotubos armchair e zigzag

ganharam esses nomes devido às suas terminações: o primeiro tem a terminação no formato de uma poltrona, e o segundo, zigzag. O ângulo quiral θ é definido como o ângulo entre os vetores $\vec{C}_h$ e $\vec{a}_1$, e pode assumir os valores para os quais $0 \leq \theta \leq 30$. É obtido pelo produto interno de $\vec{C}_h$ e $\vec{a}_1$. O ângulo θ pode ser obtido através dos inteiros n e m . Para os casos particulares dos nanotubos zigzag e armchair, $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 30^\circ$, respectivamente.

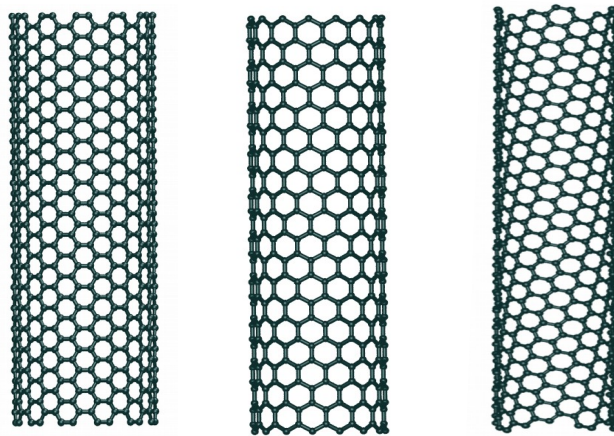


Figura 2.8: Representação atomística dos nanotubos. A esquerda um nanotubo aquiral armchair; No centro um nanotubo aquiral zigzag e a direita um nanotubo quiral.

2.3.1.1 Vetor translacional $\vec{T}$

O vetor translacional $\vec{T}$, que possui a mesma direção do eixo do nanotubo e portanto direção perpendicular ao vetor quiral, pode ser expresso em termos dos vetores $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ como:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 = (t_1, t_2) \quad , \quad t_1 \text{ e } t_2 \text{ inteiros.} \quad 2.6$$

Para obter o vetor translacional $\vec{T}$, deve se partir do ponto O , perpendicularmente ao vetor quiral até se encontrar o primeiro ponto da rede

hexagonal (vetor $\vec{OB}$). Pelo fato de $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$, temos que $t_1(m+2n) = -t_2(n+2m)$, e as expressões para t_1 e t_2 são:

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_r} , \quad 2.7$$

$$t_2 = -\frac{2n+m}{d_r} , \quad 2.8$$

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

Os vetores $\vec{C}_h$ e $\vec{T}$ definem a célula unitária do nanotubo de carbono, o retângulo OAB'B na (Figura 2.7). O número de hexágonos de uma célula unitária do nanotubo de carbono pode ser obtido por:

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

onde $|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|$ corresponde à área de um hexágono. Como cada hexágono corresponde a 2 carbonos, teremos $2N$ átomos de carbono na célula unitária [18].

2.3.1.2 Célula unitária de zona de Brillouin

A célula unitária de um nanotubo no espaço real é o retângulo OAB'B gerado pelo vetor quiral $\vec{C}_h$ e o vetor translacional $\vec{T}$ mostrado na (Figura 2.7).

Os vetores da rede recíproca são $\vec{K}_1$, na direção circunferencial e $\vec{K}_2$ na direção do eixo do nanotubo. Estes vetores podem ser obtidos da relação $\vec{R}_i \cdot \vec{K}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde $\vec{R}_i$ e $\vec{K}_j$ são os vetores no espaço real e recíproco, respectivamente.

Logo, obtemos:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi , \quad 2.10$$

$$\vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0 , \quad 2.11$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0 \quad , \quad 2.12$$

$$\vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi \quad . \quad 2.13$$

As expressões para $\vec{K}_1$ e $\vec{K}_2$ são portanto

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2) \quad , \quad 2.14$$

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2) \quad , \quad 2.15$$

onde $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ são os vetores da rede recíproca do grafeno.

Basicamente, pode-se construir uma célula unitária primitiva na rede recíproca seguindo o modelo de Wigner-Seitz. Neste modelo, um conjunto de planos bissetores e perpendiculares aos vetores da rede recíproca formam a célula unitária primitiva, que possui todas as propriedades de simetria da rede recíproca. Esta célula é denominada primeira zona de Brillouin que, por definição, é o menor volume inteiramente contido no interior dos planos bissetores perpendiculares aos vetores da rede recíproca desenhados a partir da origem. Um exemplo de construção da primeira zona de Brillouin é ilustrado na (Figura 2.9):

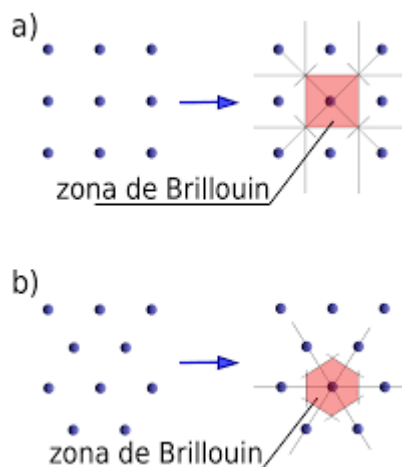


Figura 2.9: Primeira zona de Brillouin para a) uma rede quadrada e b) uma rede hexagonal. O volume definido pela primeira zona de Brillouin é determinado tomando as superfícies equidistante entre um elemento de rede e o seus vizinhos.

Fonte: https://es.wikipedia.org/wiki/Zona_de_Brillouin.

2.3.1.3 Teorema de Bloch

Considere a equação de Schrödinger que descreve o elétron na presença de um potencial periódico $V(\vec{r})$:

$$H\psi(\vec{r}) = \left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) . \quad 2.16$$

Felix Bloch provou um teorema de elevada importância que relaciona as soluções da equação de Schrödinger com a periodicidade do potencial de uma rede cristalina. O teorema afirma que as autofunções da equação de onda para um potencial periódico são o produto de uma onda plana $e^{ik \cdot r}$ multiplicada por uma função $u_k(\vec{r})$ que possua a periodicidade da rede cristalina, ou seja [19] :

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) , \quad 2.17$$

devido a periodicidade da rede, tem-se

$$u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r}) , \quad 2.18$$

logo, da (eq. 2.17) e (eq. 2.18), temos

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} + \vec{R})} u_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_k(\vec{r}) , \quad 2.19$$

obtendo assim o teorema de Bloch:

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_k(\vec{r}) . \quad 2.20$$

2.3.2 Nanotubos de carbono de paredes simples (SWCNT)

A maioria dos nanotubos de carbono são de paredes simples (SWCNT) e tem um diâmetro medindo cerca de 1 nm, com o comprimento do tubo que pode ser várias vezes maior. Observações experimentais indicam que os diâmetros destes NTC variam entre 0,7 nm e 1,3 nm e seus comprimentos podem atingir dezenas de micrômetros [14]. Para representar o SWCNT basta considerar uma única camada de grafeno constituída por átomos de carbono na forma de uma rede hexagonal enrolada na forma de um cilindro. A forma como a folha de grafeno fica envolvida é representada por um par de índice (n, m) . A maioria das propriedades dos nanotubos SWCNT mudam significativamente com os valores (n, m) . Em particular, a sua banda *gap* pode variar de zero a cerca de 2 eV e sua condutividade elétrica pode apresentar um comportamento metálico ou de um semicondutor [12].

Uma característica importante da estrutura SWCNT é a quiralidade da rede bidimensional do grafite em relação ao eixo do tubo. Devido a simetria hexagonal dos átomos de carbono na folha de grafeno, a curvatura da rede e a soldagem das bordas da folha para evitar ligações pendentes levam a diferentes maneiras de se orientar os anéis hexagonais do carbono sobre a superfície dos tubos.

Os SWCNT são os candidatos mais prováveis para a miniaturização de equipamentos eletrônicos.

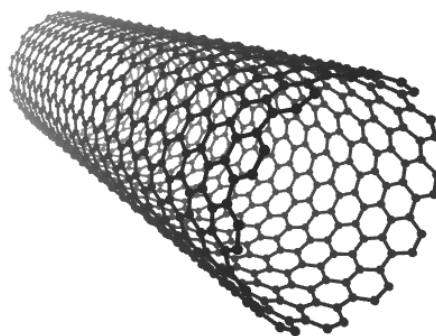


Figura 2.10: Representação esquemática de um nanotubo de parede simples.

2.3.3 Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT)

Os nanotubos de múltiplas paredes (MWCNT) estão compostos por vários nanotubos de paredes simples (SWCNT) dispostos em forma concêntrica (Figura 2.11), num arranjo que lembra as tradicionais *matrioshkas*, bonecas russas ocas que trazem dentro outras bonecas ocas idênticas [6].

A distância entre camadas em nanotubos de paredes múltiplas está perto da distância entre camadas de grafeno em grafite, aproximadamente 3,4 Å.



Figura 2.11: Representação esquemática de um nanotubo de carbono de paredes múltiplas.
Fonte: <http://biomedica-univap-uespi.blogspot.com.br/2016/01/francilio-decarvalho-oliveira.html>.

Suas folhas individuais podendo ser descritas como nanotubos (SWCNT), podem ser metálicos ou semicondutores. Paredes duplas de nanotubos de carbono (MWCNT) formam uma classe especial de nanotubos, por sua morfologia e propriedades são semelhantes com o SWCNT, mas sua resistência aos produtos químicos é significativamente melhorada. Isso é especialmente importante quando as funcionalidades da superfície são necessárias adicionando novas propriedades ao CNT. Neste caso dos SWCNT, funcionalidades covalentes quebram algumas ligações duplas C=C, deixando falhas na estrutura do nanotubo e assim, modificando suas propriedades mecânicas como elétricas. O comprimento do MWCNT varia desde décimos de nanômetros até micrômetros, e o diâmetro exterior varia desde um valor tão pequeno como 2 nm até mais de 100 nm. Na maioria dos casos, a relação comprimento - diâmetro atinge valores entre 100 e 1000, ou seja, podem ser considerados como sistemas unidimensionais [10].

2.4 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Uma maneira de se descrever a estrutura eletrônica do nanotubo de carbono é através de cálculos baseados no modelo *tight-binding* para os elétrons π dos átomos de carbono, e pode em primeira aproximação ser obtida a partir dos cálculos realizados para o grafeno [18].

2.4.1 Método *Tight Binding* para o grafeno

O modelo *tight-binding* considera que os elétrons mais próximos dos seus respectivos núcleos atômicos estão fortemente ligados a eles e os elementos que descrevem a interação, são em termos de parâmetros característicos do método. No grafeno, os átomos estão arranados numa estrutura bem definida, o que leva a uma superposição dos orbitais comuns dos elétrons que orbitam cada átomo. Esta superposição faz surgir um alargamento nos níveis de energia, praticamente contínuos, originando as bandas de energia do diagrama de dispersão [13].

Deve-se encontrar funções de onda que representam o sistema composto pela célula unitária. Dada uma função que satisfaça o teorema de Bloch:

$$\psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_k(\vec{r}) \quad . \quad 2.21$$

Para o grafeno a função de onda é uma combinação linear de duas funções de onda que representam os dois átomos da célula unitária:

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = C_A \Phi_A(\vec{k}, \vec{r}) + C_B \Phi_B(\vec{k}, \vec{r}) \quad , \quad 2.22$$

em que $\Phi_A(\vec{k}, \vec{r})$ e $\Phi_B(\vec{k}, \vec{r})$ são as funções de onda de todos os átomos do tipo A e B respectivamente (Figura 2.7), $\vec{k}$ é o vetor que localiza o ponto no espaço recíproco e $\vec{r}$ é o vetor que localiza o ponto no espaço real.

Conhecida a função de Bloch, que representa a célula unitária do grafeno, pode-se encontrar a equação de dispersão resolvendo a equação de Schrödinger [19]:

$$H\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = E(\vec{k})\Psi(\vec{k}, \vec{r}) \quad , \quad 2.23$$

o resultado, já conhecido, é a equação de dispersão para o grafeno:

$$E(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm t \omega(\vec{k})}{1 \pm s \omega(\vec{k})} \quad . \quad 2.24$$

2.4.2 Bandas π do grafeno

Na rede hexagonal do grafeno, cada átomo de carbono faz três ligações do tipo σ , em uma configuração sp^2 , e o orbital $2p_z$, perpendicular à folha do grafeno, faz ligações do tipo π . Os elétrons dos orbitais $2p_z$ são, por esta razão, denominados elétrons π e estão relacionados às propriedades eletrônicas próximo ao nível de Fermi e a propriedades de transporte eletrônico em baixas diferenças de potencial. As bandas de energia π fornecem informações importantes sobre as propriedades de estado sólido do grafeno [18].

A estrutura eletrônica do grafeno é obtida resolvendo-se a equação secular $\det(H - ES) = 0$, onde $H_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle$ são os elementos das matrizes da Hamiltoniana, e $S_{jj'}(\vec{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle$ e Φ_j e $\Phi_{j'}$ são os orbitais atômicos de Bloch na célula unitária. Os autovalores $E(\vec{k})$ são dados por [16]:

$$E(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm t \omega(\vec{k})}{1 \pm s \omega(\vec{k})} \quad , \quad 2.25$$

onde ε_{2p} é a energia do orbital $2p_z$, t e s são as integrais de transferência e overlap, e a função $\omega(\vec{k})$ é dada por:

$$\omega(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4 \cos \sqrt{3} k_x \frac{a}{2} \cos k_y \frac{a}{2} + 4 \cos^2 k_y \frac{a}{2}} . \quad 2.26$$

A (Figura 2.12) mostra as bandas de energia na zona de Brillouin do grafeno, usando os parâmetros $2p = 0$, $t = -3.033\text{eV}$, e $s = 0.129$ [16].

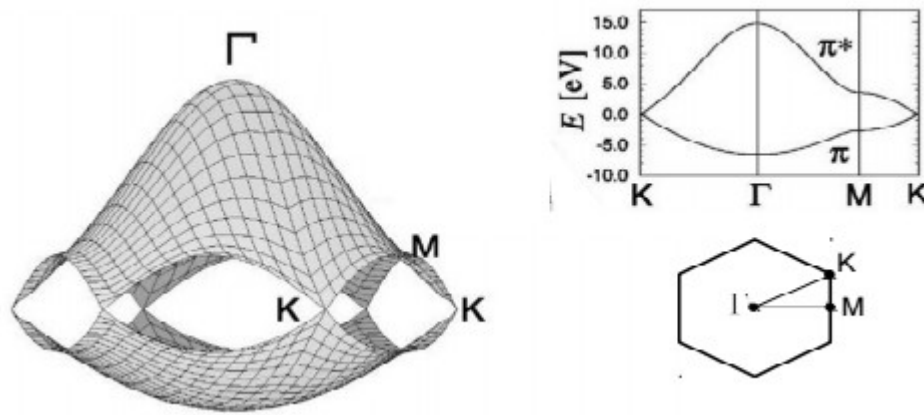


Figura 2.12: Bandas de energia do grafeno em toda região da zona de Brillouin. O quadro à direita mostra as bandas nas direções de alta simetria [17]

A curva superior descreve a banda π^* e a curva inferior a banda π . Essas duas bandas são degeneradas no nível de Fermi (ver pontos k da Figura 2.12). Os dois elétrons π da célula unitária ocupam a banda π inferior. Cálculos mostram que a densidade de estados no nível de Fermi é zero para o grafeno, o que caracteriza como um semicondutor de gap zero.

A relação de dispersão de energia é dada por:

$$E(\vec{k}_x, \vec{k}_y) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos(\sqrt{3} k_x \frac{a}{2}) \cos(k_y \frac{a}{2}) + 4 \cos^2(k_y \frac{a}{2})} . \quad 2.27$$

Para este caso particular, as energias podem assumir os valores $\pm 3t$ no ponto Γ , $\pm t$ no ponto M, e 0 no ponto K da zona de Brillouin.

2.4.3 Estrutura eletrônica dos nanotubos de carbono

Como relatado anteriormente, a célula unitária do nanotubo de carbono é originada pelos vetores $\vec{C}_h$ (direção circunferencial) e $\vec{T}$ (direção do eixo do nanotubo). Para um nanotubo de comprimento infinito, o vetor de onda associado ao vetor $\vec{C}_h$ assume valores discretos, pois o sistema tem comprimento finito nesta direção, enquanto que o vetor de onda associado ao vetor $\vec{T}$ assume valores contínuos.

Pode-se obter a relação de dispersão de energia para o nanotubo 1D por [16]:

$$E_{\mu}(k) = E_{g2D} \left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1 \right) , \quad 2.28$$

onde k assume os valores tais que $\left(-\frac{\pi}{|\vec{T}|} < k < \frac{\pi}{|\vec{T}|}\right)$ e μ assumindo valores inteiros $\mu \in \{0, \dots, N-1\}$.

A (eq. 2.28) fornece N pares de curvas. Estas são cortes feitos na superfície que representa a relação de dispersão de energia do grafeno (Figura 2.12). Para um nanotubo (n,m) , se as linhas de corte passam pelo ponto k da zona de Brillouin, ponto onde ocorre degenerescência das bandas π e π^* , as bandas de energia 1D possuem gap zero. Caso contrário, surge um gap de energia entre a banda de valência e de condução, e o nanotubo exibe comportamento semicondutor.

Para um nanotubo exibir bandas de energia metálicas, a razão $\frac{|\vec{YK}|}{|\vec{K}_1|}$ deve ser um inteiro. Desde que $\vec{YK} = \left[\frac{(2n+m)}{3}\right] \vec{K}_1$, nanotubos metálicos são obtidos se $(2n + m)$ ou $(n - m)$ forem um múltiplo de 3. Sendo assim, todos os nanotubos armchair são metálicos, e os nanotubos zigzag, apenas se n for múltiplo de 3 [18].

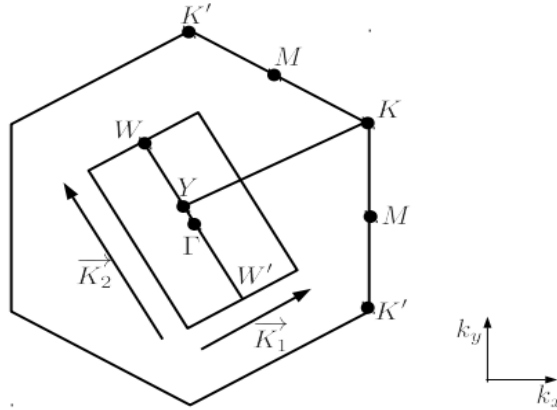


Figura 2.13: A condição para obtenção de bandas metálicas é que a razão entre o comprimento do vetor $\mathbf{YK}$ e o comprimento do vetor $\mathbf{K}_1$ seja um inteiro [17].

As propriedades eletrônicas do MWCNT perfeitos assemelham-se às propriedades dos SWCNT, por causa do fraco acoplamento entre os cilindros de carbono concêntricos. Além disso, por se tratarem de estruturas quase-unidimensionais, o transporte eletrônico nos NCT metálicos ocorre de forma balística, isto é, sem espalhamento, o que possibilita a condução de correntes através de grandes extensões do nanotubo sem aquecimento [6].

2.4.4 Relações de dispersão de nanotubos

2.4.4.1 Nanotubo *armchair*

O número de vetores de onda permitidos para obter os autovalores dos nanotubos *armchair* são:

$$k_{x,q} = \frac{2\pi}{na\sqrt{3}} q \quad (q = 1, \dots, 2n). \quad 2.29$$

As relações de dispersão para um nanotubo (n, n) são obtidas substituindo a (eq. 2.29) na (eq. 2.27):

$$E_q^a(k) = \pm t \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(k \frac{a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)}$$

$$(-\pi/a) < k < (\pi/a) \quad , \quad (q = 1, \dots, 2n).$$
2.30

A seguir é mostrado as dispersões para um nanotubo *armchair* (9,9) (Figura 2.14), e um nanotubo *armchair* (7,7) (Figura 2.15).

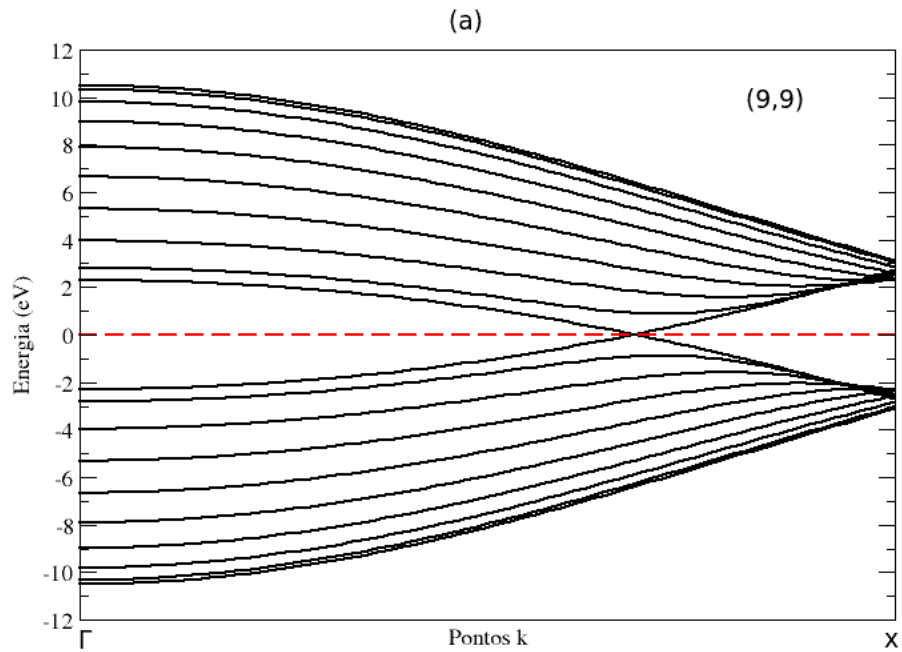


Figura 2.14: Relações de dispersão para um nanotubo *armchair* (9,9).

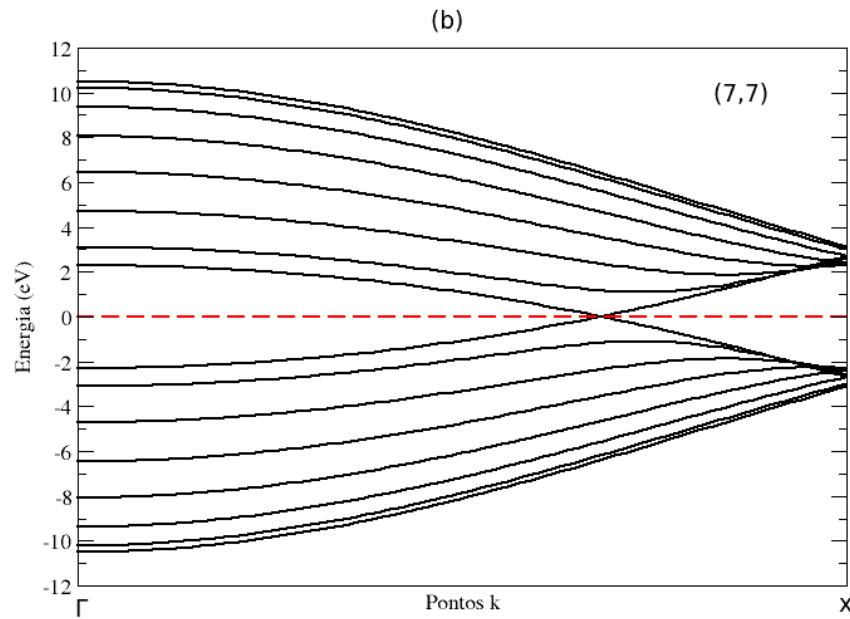


Figura 2.15: Relações de dispersão para um nanotubo armchair (7,7).

Todos os nanotubos armchair (n, n) apresentam degenerescência no limite da zona, em $k = \pi/a$ (ponto X), e de acordo com a equação 2.30, $E = \pm t$. Para os referidos nanotubos, uma banda de condução e uma banda de valência cruzam no nível de Fermi. Como apresentam gap zero eles caracterizam-se como condutores.

2.4.4.2 Nanotubo zigzag

Para o nanotubo zigzag, os valores permitidos de $k_{y,q}$:

$$k_{y,q} = \frac{2\pi}{na} q \quad (q = 1, \dots, 2n), \quad 2.31$$

e as relações de dispersão são obtidas por:

$$E_q^z(k) = \pm t \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\sqrt{3} \frac{ka}{2}\right) \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{q\pi}{n}\right)}$$

$$(-\pi/a) < k < (\pi/a) , \quad (q = 1, \dots, 2n).$$
2.32

Como meio de ilustração, na (Figura 2.16) é mostrada as dispersões para um nanotubo zigzag (12,0) e na (Figura 2.17) para um nanotubo zigzag (11,0).

O comportamento característico das bandas de valência e de condução para o nanotubo (12,0), se tocam em $k = 0$ e, portanto não apresenta gap de energia. Contudo para o nanotubo (11,0), um gap de energia é exibido no ponto $k = 0$. o que mostra o seu comportamento não metálico.

Em geral, para um nanotubo zigzag $(n, 0)$, o gap de energia em $k = 0$ é nulo quando n é múltiplo de 3. No caso de n não múltiplo de 3 o nanotubo terá gap diferente de zero [18].

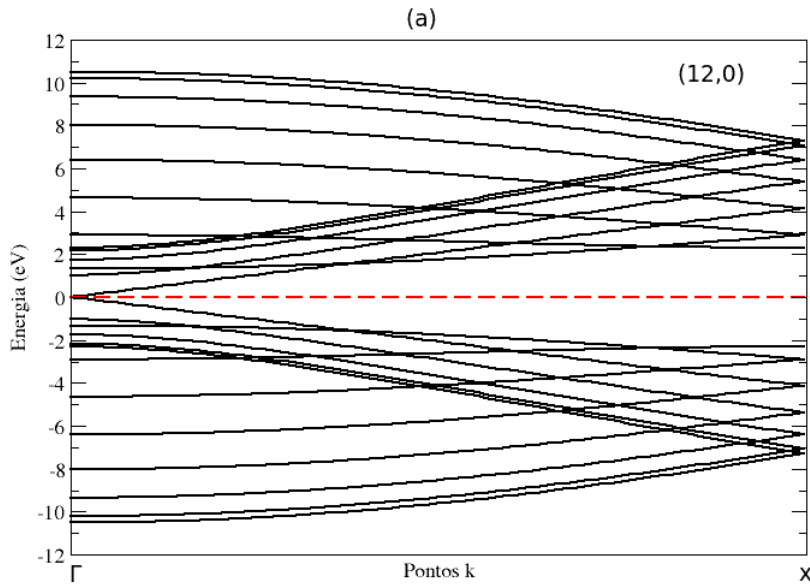


Figura 2.16: Relações de dispersão para um nanotubo zigzag (12,0), na qual mostra comportamento metálico (gap nulo em $E_F = 0$) visto que $(n = 12)$ é um múltiplo de 3.

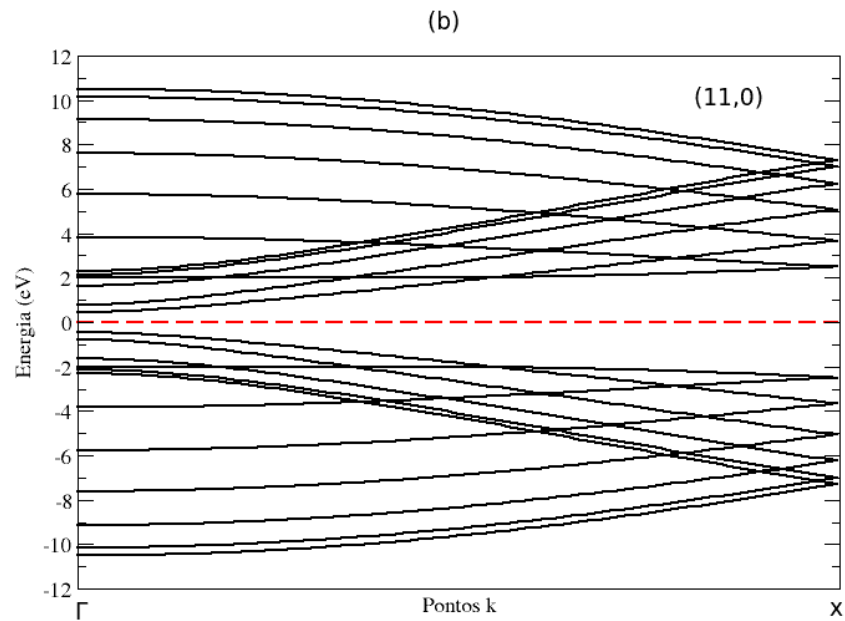


Figura 2.17: Relações de dispersão para um nanotubo zigzag (11,0). Exibe um gap diferente de zero ($n = 11$)

Os gráficos obtidos para a dispersão dos nanotubos *armchair* e zigzag foram contribuições feitas a este trabalho, através do programa TBFOR (*Tight Binding Fortran*), criado pelo professor Eduardo Costa Girão da Universidade Federal do Piauí, Campus Teresina.

CAPÍTULO 3

APLICAÇÕES

As propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e mecânicas fazem dos nanotubos de carbono nanoestruturas fascinantes e atrativas para muitas aplicações, principalmente no campo da nanotecnologia. Os NTC têm sido utilizados como fontes de elétrons para displays de tela plana, pontas para microscópio de sonda, suporte para catalisadores, na obtenção de membranas para filtração molecular, aditivos para polímeros, sensores, capacitores de alta potência, resistores quânticos, condutores balísticos, nano pinças, músculos artificiais e estão cotados para a próxima geração de dispositivos de eletrônica molecular [2].

Neste capítulo mostraremos algumas das aplicações mais promissoras com nanotubos de carbono.

a) Informática

Do ponto de vista das investigações teóricas, os SWCNT representam os sistemas mais adequados, em relação aos MWCNT, devido à maior facilidade na descrição computacional. Por outro lado, os MWCNT são produzidos com mais facilidade e com menor custo que os SWCNT [6].

Os nanotubos como material semicondutor tem uma importância na substituição do silício, atualmente empregado na fabricação de microprocessadores.

A grande vantagem de usar a nanotecnologia é a possibilidade de, num menor espaço, colocar um circuito integrado maior sem problemas de aquecimento, visto que os elétrons fluem melhor nos nanotubos e sem causar tanta fricção, ou seja, sem muito aquecimento [27].

b) Medicina

A nanotecnologia é um campo relativamente novo e mais ainda a sua aplicação em medicina. Particularmente, o nanotubo de carbono constitui uma nova classe de material para aplicação na área biomédica [20]. Um exemplo, seria na utilização como sensores para diagnósticos e tratamentos médicos. Por serem extremamente pequenos e leves, podem alcançar o interior de uma célula por meio da corrente sanguínea, assim podendo levar substâncias antitumorais acoplados a eles.

c) Polímeros

As propriedades excepcionais dos nanotubos de carbono têm levantado muitas pesquisas acerca das propriedades mecânicas de compósitos à base de nanotubos. Nesse sentido a dispersão uniforme ao longo da matriz polimérica e a otimização tanto da solubilidade nanotubo/matriz como da adesão são parâmetros críticos. Há relatos de que a adição de pequenas porcentagens de nanotubos de carbono a matrizes poliméricas, levam a um aumento de cerca de 40% na tensão elástica e a um acréscimo de aproximadamente 25% na resistência à tração [26]. Logo, a performance dos materiais compósitos de nanotubos de carbono é cerca de 10 vezes melhor que o observado para compósitos das fibras de carbono convencionais, para uma mesma carga.

d) Nano costura

Os materiais mais avançados hoje utilizados em aplicações aeroespaciais, na construção de carros de corrida e de alguns equipamentos esportivos, são composições, feitas com sucessivas camadas de fibras de carbono coladas entre si por um polímero [27]. Mesmo sendo extremamente resistentes, a grande limitação desses materiais está exatamente na cola, que pode apresentar trincas e rachaduras, fazendo com que as fibras de carbono se separem e o material perca

rigidez. Utilizando nanotubos de carbono - que são cerca de 1.000 vezes menores do que as fibras de carbono - para fazer uma espécie de costura que mantém as camadas de fibras unidas muito mais fortemente do que quando a cola polimérica é usada sozinha.

A nova técnica mantém o uso da cola, mas faz um reforço inserindo nela nanotubos de carbono dispostos perpendicularmente às camadas de fibras de carbono. Como são muito menores, os nanotubos colocados na perpendicular entram nos espaços vazios das fibras de carbono, fazendo uma verdadeira nano costura entre as camadas superpostas. O aumento na resistência das peças pode ser alcançado com uma quantidade de nanotubos de carbono equivalente a menos de 1% da massa total do compósito, o que deverá implicar no aumento do custo do material em apenas alguns poucos pontos percentuais.

e) Agricultura

Dentre as aplicações nanotecnológicas na agricultura destacamos aqui: os nanocatalisadores e nanosensores.

Os nanocatalisadores são utilizados para transformar o óleo vegetal em combustível ou em solventes biodegradáveis, permitindo que os desperdícios das atividades agrícolas sejam convertidos em materiais como, por exemplo, em biopolímeros.

Os nano-sensores são vistos como potenciais 'vigias' para as plantas, detectando os sinais precursores das doenças e dos predadores e fazendo também soar um alarme em caso de falta de água iminente [27].

f) Construção civil

A nanotecnologia tem proporcionado inovações significativas na ciência e na engenharia. Essa tecnologia parece possuir a chave que permite que os materiais de construção reproduzam as características dos sistemas naturais que foram melhoradas até a perfeição durante milhões de anos. Esta tese busca, inicialmente,

rever os correntes conceitos de nanotecnologia e as aplicações de nanomateriais usados na indústria da construção. E toda essa revolução é causada pela inserção de nanotubos de carbono.

A adição de nanotubo, por exemplo , ao cimento é como se microscópicos cabos de aço fossem acrescentados ao material, gerando uma protensão no concreto que pode chegar a 200 MPa (mega Pascal) [28].

Segundo o professor Carlos Alberto Achete, coordenador da Divisão de Metrologia de Materiais do Inmetro, um dos setores mais beneficiados pela nanotecnologia será a construção civil.

“Ela será fortemente afetada, pois vai agregar materiais inteligentes, como grafeno, nanotubos, dispositivos orgânicos emissores de luz, nanofluidos e revestimentos tribológicos, entre outros, permitindo o desenvolvimento de produtos finais com melhor performance, maior durabilidade e menor peso” [25].

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a descoberta dos nanotubos de carbono, a nanotecnologia superou expectativas em vários ramos científicos, trazendo perspectivas de um futuro promissor para o desenvolvimento científico e tecnológico para a humanidade, avançando da escala micrométrica para a nanométrica. Entretanto, ainda há um longo caminho para a exploração de todo o potencial dessas estruturas. Dessa forma, por ser ainda uma tecnologia recente, algumas aplicações ainda não saíram do estágio inicial, necessitando ainda de muitos estudos e pesquisas para ficarem não apenas no mundo imaginário e experimental, mas também a aplicação em escala comercial, proporcionando avanço tecnológico e melhores condições de vida para grande parte da sociedade.

De materiais compósitos, passando pela nanoeletrônica, à medicina, várias são as perspectivas de aplicação industrial dos nanotubos de carbono. A nanociência e a nanotecnologia crescem juntas em busca de novas técnicas, que levem a produção em grandes quantidades de nanotubos de carbono, com melhores qualidades e propriedades direcionadas.

Levar o conhecimento desta ciência à comunidade acadêmica e a futuros alunos, é apenas um pequeno passo para incentivar o desenvolvimento da mesma. Despertar o interesse de estudantes para a nanociência e nanotecnologia pode então ajudar na melhoria de investimentos em uma área tão promissora.

REFERÊNCIAS

- [1] AMORIN, R. G. **Estudo da Influência de Defeitos Estruturais nas Propriedades de Nanotubos de Carbono**. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica. São Paulo, 2009.
- [2] AJAYAN, PM. **Nanotubes from carbo**. Chem. Rev., v. 99, n.7, 1999.
- [3] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica**. Rio de Janeiro: Elsevier; 1979.
- [4] GIRÃO, Eduardo Costa. **Propriedades eletrônicas e de transporte de nanoestruturas de carbono**. 2011. 227 f. Tese (Doutorado em Física). UFC-Ceará, 2011.
- [5] GRIFFITHS, DAVID J. **Mecânica Quântica**. 2, ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2011.
- [6] HAWRYLAK M.; IAPONEIDE M. **Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma Área Multidisciplinar**. Departamento de Física dos Sólidos, Instituto de Física. Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro - RJ, 2004.
- [7] H. W. Kroto; J. R. Heath; S. C. O'Brien; R. F. Curl e R. E. Smalley, **Nature** 318, 162 (1985).
- [8] IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v.354, p.56-58, 1991.
- [9] IIJIMA S.; T. ICHIHASHI. **Nature** 363, 603, 1993.
- [10] LARRUDÉ, D. R. G. **Nanotubos de Carbono Decorados com Partículas de Cobalto**. Dissertação (Mestrado em Física). PUC-Rio de Janeiro, 2007.
- [11] MENESES, V. M. **Propriedades Eletrônicas e Estruturais de nanoestruturas de carbono funcionalizados para aplicação em sensores**. 2012. 159 f. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria - RS, 2012.
- [12] MINTMIRE, J. W.; Dunlap, BI; White, CT (3 February 1992). **Are Fullerene Tubules Metallic?**
- [13] NASCIMENTO, C. M. **Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno sob a influência de fatores externos, via primeiros princípios**. 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Ciências Exatas e Naturais - Universidade Federal do Pará. Belém, 2012.
- [14] Ashcroft N. W.; Mermin N. D.. **Solid state Physics**. Thomson Learning, Inc.

- [15] RAO, C.N.R; SATISHKUMAR, B.C.; GOVINDARAJ, A., NATH, M. Nanotubes. **Chemphyschem.**, v.2, 2001.
- [16] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. **Physical Properties of Carbon Nanotubes**. London: Imperial College Press.
- [17] R. Van Noorden. **“The trials of new carbon”**. Nature 469(7328), 14 (2011).
- [18] SANTOS, Jeová Calisto. 2014. 59f. **Transporte Eletrônico em Nanotubos de Carbono com Poros Poligonais**. Dissertação (Mestrado em Física). UFPI-Piauí, 2014.
- [19] SANTOS, J. C. **Estudo das propriedades eletrônicas nanoestruturas de carbono**. Relatório. IFPI-Piauí, 2016.
- [20] SILVA, Vania D. R. **“Expressão do receptor MARCO em macrófagos, células dendríticas e células tumorais após internalização de nanotubos de carbono”** Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC) e Instituto de Biologia (IB), Campinas - SP, 2011.
- [21] TIPLER, P. A.; LLEWELLYN, R. A. **Física Moderna**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- [22] YOUNG, HUGH D. Física IV: **Ótica e Física Moderna** / Young e Freedman; São Paulo: Addison Wesley, 2009.
- [23] Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T. -W.; **Composites Sci. Technol.** 2001, 61, 1899.
- [24] Disponível em : <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/carbono/>. Acesso em: abril. 2017.
- [25] Disponível em : <https://pt.wikipedia.org/wiki/Carbono>. Acesso em: abril. 2017.
- [26] Disponível em: <http://brasilecola.uol.com.br/quimica/nanotubos-carbono.htm>. Acesso em: abril. 2017.
- [27] Disponível em: <https://sites.google.com/site/ketlinsabine/nanotecnologia-e-os-nanotubos>. Acesso em: abril. 2017.
- [28] Disponível em : www.cimentoitambe.com.br/nanotecnologia-impulsiona-nova-revolucao-do-concreto/. Acesso em: abril. 2017.