



## TÓPICOS EM NANOCIÊNCIA E NANOTECNOLOGIA

**Professor Responsável:** Frank Nelson Crespilho

**Número de Créditos:** 12

**Avaliação:** Provas e seminários

**Carga Horária:**

Teórica (por semana)	Estudos (por semana)	Duração	Total
4	8	15 semanas	180 horas

Esta disciplina visa possibilitar aos alunos de pós-graduação em Química a compreensão e a aplicação dos procedimentos experimentais em síntese de nanoestruturas, assim como compreender os fenômenos físicos e químicos que ocorrem e nanoescala. São abordados os tópicos recentes e avançados em nanomanipulação, química supramolecular e síntese controlada em sistemas de baixa dimensionalidade. Ao cursar a disciplina, o aluno terá condições de compreender os fenômenos associados aos sistemas de baixa dimensionalidade, bem como optar por diferentes metodologias aplicadas a síntese de materiais nanoestruturados. Associado aos conceitos dos procedimentos sintéticos experimentais, os alunos serão introduzidos e reverão as principais técnicas avançadas de caracterização de nanomateriais, bem como o uso dessas técnicas no monitoramento *in situ* e *ex situ* durante a rota sintética.

### Ementa

- Sistemas de baixa dimensionalidade: confinamento quântico, ligações químicas, propriedades eletrônicas e estruturais. Síntese e fabricação de nanomateriais: de baixo para cima e de cima para baixo.
- Materiais avançados: fulerenos, nanotubos de carbono, auto-organização molecular e sistemas supramoleculares, fios quânticos e pontos quânticos, nanopartículas magnéticas, nanopartículas de ouro, nanofios orientados. Bionanomateriais. Nanocompósitos. Materiais poliméricos nanoestruturados. Filmes nanoestruturados: síntese, propriedades e aplicações.
- Processos químicos aplicados em síntese: precipitação, processos hidrotermal, processos sol-gel, método Pechini.
- Técnicas de caracterização: Difração e Absorção de Raio-X, Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM), Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- Propriedades de Transporte.
- Nanomateriais aplicados ao armazenamento, geração e conversão de energia.
- Sensores e biosensores nanoestruturados.
- Litografia e nanolitografia.
- Plasmônica e propriedades óticas em nanomateriais.
- Nanomedicina e Nanotoxicidade.



---

## Bibliografia

1. *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials* - G.A. Ozin, A.C. Arsenault and L. Cademartiri (RSC 2008)
2. *Concepts of Nanochemistry* - L. Cademartiri and G.A. Ozin, Jean-Marie Lehn (Foreword) (Wiley-UCM 2009).
3. *Introduction to Nanoscience* - Stuart Lindsay (Oxford 2009).
4. *Nanotechnology* - Gregory Timp (Springer 1998).
5. *Nanophysics and Nanotechnology* - Edward L. Wolf (Wiley-UCM 2006).
6. *Transport in Nanostructures* - David K. Ferry (Cambridge Press 1999).
7. *Quantum Nanoelectronics* - Edward L. Wolf (Wiley-UCM 2009).
8. *Quantum Electronics for Atomic Physics* - Warren Nagourney (Oxford 2010)
9. *X-ray diffraction: a practical approach* - Suryanarayana, C. and Norton, M.G. (New York: Plenum Press 1998)
10. *Nanoelectronics and Information Technology* - R. Waser (Wiley-UCM 2003).
11. *Nanotechnology* - M. Ratner and D. Ratner (Prentice Hall 2003).
12. *Introduction to Solid State Physics* - C. Kittel (John Willey 8a. Edição)
13. *Nanobioelectrochemistry* - F.N. Crespilho (Springer-Verlag 2012)
14. *Solid State Chemistry and its Applications* - West, A.R. (New York: Wiley, 1984)
15. *Absorption and scattering of light by small particles* - C. Bohren (New York: John Wiley, 1983)
16. *Physical Properties of Carbon Nanotubes* - M.S. Dresselhaus (Imperial College Press 1998).
17. *Nanoenergy: Nanotechnology Applied for Energy Production* - E.R. Leite and F.L. (Springer-Verlag, 2012)

### Lista de Exercícios

A lista de exercícios serve como um guia para os estudos. Você verificará que alguns termos foram mantidos em inglês. A sugestão é que os exercícios sejam resolvidos de forma mais completa possível, sempre com exemplos, esquemas em forma de desenhos e definições matemáticas se for o caso. Também, sugere-se que além da bibliografia recomendada, o aluno consulte a *web of science* e leia os artigos científicos que fazem alusão à cada tópico principal. Priorizem os artigos de revisão e àqueles cujo autores introduziram os novos conceitos. Nanociência é multidisciplinar, por isso, sugere-se que sejam revistos alguns princípios de mecânica quântica, física do estado sólido, cinética e termodinâmica química e síntese química.

1. Defina Nanociência e Nanotecnologia.
2. Comente sobre os sistemas de baixa dimensionalidade e confinamento quântico (3D->0D).
3. Defina os tipos de ligações químicas.
4. Mostre como varia a área de superfície de um grama de ouro em função do diâmetro das nanopartículas.
5. Escreva uma equação geral que mostre a variação da energia de superfície em função da área.
6. Defina poço quântico finito e poço quântico infinito.
7. Um feixe de elétrons com energia cinética de 3 eV se move ao longo do eixo x, na direção de x positivo, quando encontra um poço de potencial de largura 0.4 nm e profundidade  $V_0 = 1,5$  eV. (a) Determine o comprimento de onda dos elétrons no feixe incidente. (b) Determine o comprimento de onda dos elétrons no poço de potencial. (c) Qual fração do feixe incidente é transmitida além do poço? Qual fração é refletida? (d) Calcule a energia cinética mais baixa dos elétrons em que ocorre transmissão perfeita (efeito Ramsauer).
8. Quais os principais fatores que contribuem para a maioria das propriedades físicas apresentadas pelos nanomateriais? Explique detalhadamente cada um e dê exemplos.
9. Definir a quantidade de átomos de Au em uma nanopartícula com geometria aproximada esférica. Definir posteriormente, a quantidade de átomos na superfície para nanopartículas de 1nm, 5nm, 10nm, 100nm e 1000nm. Plotar um gráfico.
10. O que é um ponto quântico? Quais suas propriedades?
11. Calcular a área de uma nanopartícula esférica de Au com 1  $\mu\text{m}$  de raio. Se você dividir esta partícula em 1.000 partículas com a mesma massa e a mesma geometria, qual será o valor da área superficial? Calcular o novo raio.



12. Como varia a energia de superfície com a área superficial?
13. Demonstre a equação da Energia de Gibbs.
14. Porque um colóide é instável do ponto de vista termodinâmico?
15. Qual é a energia de um átomo na superfície de uma partícula sólida? Demonstre calcular essa energia.
16. Estime o tamanho de partícula necessário para fundir a prata na temperatura de 750°C.
17. Descrever analiticamente o princípio de Frank-Condon. Demonstrar por meio de expressões matemáticas a probabilidade de uma ligação química ser formada a partir de dois orbitais atômicos, e ainda, a probabilidade de transição eletrônica.
18. O que são regras de seleção? Onde estas se aplicam?
19. Deduzir a extinção (absorbância) para equações de Mie com ordem de excitação do multipolo esférico.
20. Descrever a dualidade do elétron (partícula-onda). Demonstre a equação de De Broglie.
21. Definir o conceito de números mágicos em nanociência.
22. Explicar a equação de Schrödinger. Calcular a densidade e probabilidade de uma partícula de massa  $M$  tunelar a uma distância  $X$ .
23. Definir piezoelectricidade e suas aplicações em microscopia.
24. O que são bionanomateriais?
25. Defina nanomedicina e nanotoxicidade.
26. Mostre, com exemplo, o conceito de *nano-building blocks*.
27. Quais os efeitos em nanoescala que resultam em propriedades específicas dos nanomateriais? O que difere um material do tipo *bulk* de um material nanoestruturado?
28. Na síntese de nanomateriais dois caminhos podem ser traçados, de cima para baixo e de baixo para cima. Explique cada um deles exemplificando com as técnicas de nanomanipulação adequadas.
29. O que significa auto-organização molecular e sistemas supramoleculares? Dê exemplos
30. A organização molecular pode ser utilizada para promover a transferência vetorial de elétrons, separação de cargas fotoinduzida e de energia, denominado efeito antena. Discuta sobre isso.
31. Em termos de química supramolecular, defina:
  - a) *Supramolecular assembly*

- b) *Supramolecular complex*
  - c) *Mechanically-interlocked molecular architecture*
  - d) *Host-guest chemistry*
  - e) *Host-guest complex*
  - f) *Intramolecular self-assembly*
  - g) *Foldamers*
  - h) *Dynamic covalent chemistry*
  - i)  *$\pi$ - $\pi$  charge-transfer interactions*
  - j) *Cyclodextrins*
  - k) *Template-directed supramolecular synthesis*
32. O Químico francês, Jean-Marrie Lehn, ganhou o prêmio Nobel de Química em 1987 por seus trabalhos evidenciando um novo ramo da química, a Química Supramolecular. Mais tarde, Lehn também reportou que os componentes químicos que interagem em nível supramolecular podem ser estudados através da Química Dinâmica Constitucional (QDC), uma vez que as interações intermoleculares são vulneráveis e, ademais, há certo grau de reversibilidade e orientação das ligações covalentes dentro da arquitetura molecular. Face à complexidade da estrutura química de arquiteturas híbridas, a QDC abre uma grande possibilidade de interpretação e entendimento das propriedades e reatividades de arranjos mais sofisticados proporcionando, conseqüentemente, um avanço da nanotecnologia molecular. Cite e dê exemplos de aplicação da QDC.
33. O que são fios quânticos e pontos quânticos?
34. Defina os seguintes processos químicos: precipitação, processos hidrotermal, processos sol-gel, método Pechini.
35. Explique conceitualmente o que são sistemas 0D, 1D, 2D e 3D. Dê exemplos e desenhe esquematicamente a distribuição de densidade de estados em função da energia.
36. Definir como ocorre o mecanismo de *Ostwald ripening*. Quais as suas implicações? Quando este mecanismo pode ser aplicado? Compare com o mecanismo aplicado à nanopartículas metálicas.
37. Comente sobre as propriedades de nanopartículas magnéticas. Quais os reagentes são os mais empregados para a preparação destes materiais?
38. Exemplifique duas diferentes rotas de síntese química de nanomateriais ferromagnéticos.
39. Na síntese de nanopartículas, a termodinâmica e a cinética regem o caminho da estruturação do material. Com base nisso, discuta os seguintes tópicos:
- a) Energia de Gibbs e o caminho de reação.
  - b) Relação entre o potencial químico e a formação de uma partícula metálica.
  - c) Reações de formação de nanomateriais com limitação difusional.



- d) Reações de superfície.
40. Como pode ocorrer a formação de uma partícula a partir de duas nanopartículas com raio  $r_1$  e  $r_2$ ? Descreva matematicamente.
41. Descreva o mecanismo de Ostwald *ripening*. Em que situação ele se aplica?
42. Descreva as principais diferenças na síntese de nanopartículas metálicas, semicondutoras e óxidos. Dê exemplos desses nanomateriais.
43. Descreva todos os parâmetros que afetam a formação de nanopartículas metálicas.
44. Defina, compare e desenhe esquematicamente o que acontece nas várias etapas de formação das nanopartículas.
45. O que é efeito Kirkendall? Quando ele ocorre?
46. Deduza a equação de Darken e mostre como calcular o coeficiente de interdifusão ( $\tilde{D}$ ) para o efeito Kirkendall.
47. O que são nanopartículas *hollow* e como elas podem ser produzidas?
48. Quais as aplicações das nanopartículas *hollow*?
49. Como você faria para sintetizar nanopartículas metálicas de metais nobres (em suspensão aquosa) com diâmetros abaixo de 5 nm? Justifique sua resposta mostrando quais os possíveis métodos e rotas com controle em nanoescala.
50. Compare brevemente, comentando suas peculiaridades e diferenças, as seguintes técnicas de caracterização: difração e absorção de Raio X, microscopia de varredura por tunelamento (STM), microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de transmissão.
51. Explique a interpretação de Born para uma função de onda.
52. Explique o efeito fotoelétrico.
53. Relacione o comprimento de onda de elétrons livres com a sua aceleração.
54. Explique o que é obtido quando se realiza a transformada de Fourier de uma imagem.
55. Explique o que é obtido quando se realiza a transformada de Fourier de uma imagem. Determine os fatores de estrutura (em função do fator de espalhamento atômico) da fase com estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) com parâmetro de rede 2,866Å, contendo dois átomos de Fe por célula unitária, nas posições 0,0,0 e  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ . Mostre todos os seus cálculos.
56. Desenhe a célula unitária com as posições atômicas devidamente representadas, e nela o plano (231). Para uma célula unitária da estrutura cristalina cúbica de face centrada do Au (ouro)

- desenhe esquematicamente com ângulos e proporções corretas as projeções [100], [110] e [111].
57. Explique o fenômeno de difração da luz.
58. Explique a formação de picos (máximos) em uma medida de difração de raios-X. Faça um paralelo comparando os fenômenos de difração de luz e de Raios-x.
59. Descreva detalhadamente o princípio físico das seguintes técnicas microscópicas de caracterização de nanomateriais:
- Microscopia de Força Atômica (AFM)
  - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)
  - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)
  - Microscopia Eletrônica de Tunelamento (STM)
60. Explique o funcionamento dos seguintes SPM: *Friction Force Microscope (FFM)*, *Lateral Force Microscopy (LFM)*, *Force Modulation Microscopy*, *Magnetic Force Microscopy (MFM)*, *Electric Force Microscopy (EFM)*, *Surface Potential Microscopy*, *Electrochemical STM & AFM (ECM)*, *Scanning Capacitance Microscopy (SCM)*, *Scanning Thermal Microscopy (SThM)*, *Near-field Scanning Optical Microscopy (NSOM or SNOM)*, *Photon Scanning Tunneling Microscopy (PSTM)*, *Ballistic Electron Emission Microscopy (BEEM)*.
61. Como funciona o scanner piezelétrico?
62. Faça um desenho de um AFM com os seus principais componentes e mostre o seu funcionamento detalhando a função de cada um.
63. Qual a diferença entre os modos contato, *tapping* e não-contato e quais as forças envolvidas? Onde são utilizados?
64. Quais os problemas que podem ocorrer durante a captura de uma imagem com o AFM?
65. O que é nanotribologia e como o AFM pode ser usado para esse fim?
66. Dê exemplos de aplicações tecnológicas para o AFM.
67. Como usar o STM para manipulação atômica e nanoconstrução?
68. Descreva detalhadamente os princípios físicos da técnica de Difração de Raios-x. Dê exemplos de materiais cristalinos e amorfos. Mostre como é possível, por meio da lei de Bragg, descrever as faces cristalinas de um nanomaterial.



69. Descreva o difratograma de uma amostra contendo platina metálica na forma *bulk* e compare com um difratograma do mesmo material na forma de nanopartículas esféricas com diâmetro médio de 2 a 3 nm. Quais as diferenças e por que elas surgem?
70. Técnicas de sonda e microscópicas podem ser utilizadas para caracterizar os nanomateriais. Dê 2 exemplos de cada uma destas técnicas, explicando detalhadamente o princípio de funcionamento das mesmas. Compare-as quanto aos princípios físicos e desenhe esquematicamente os equipamentos envolvidos.
71. Deduza a interação da radiação UV-VIS com uma molécula dinuclear. Defina os estados de transição eletrônica e aplique a aproximação de Born-Oppenheimer e o princípio de Franck Condon.
72. Mostre como ocorre as transições eletrônicas em moléculas orgânicas e inorgânicas. Quais os orbitais estão envolvidos?
73. Explique a Lei de Beer-Lambert e mostre porque não podemos utilizar essa Lei para nanopartículas metálicas. Que correções deverão ser feitas?
74. Deduzir as equações de Mie para nanopartículas esféricas.
75. Deduzir as 4 equações de Maxwell. A partir das equações de Maxwell, prever quais as mais importantes para a teoria de Mie.
76. O que são plásmons? O que ocorre quando a radiação visível interage com uma nanoestrutura metálica?
77. A interação entre a radiação eletromagnética na região do ultravioleta e do visível com materiais nanoestruturados metálicos depende de variáveis previstas nas equações de Maxwell, posteriormente modeladas empiricamente por Mie. Sabendo disso: a) Mostre como ocorre a absorção de fóton previsto por Mie. Defina a aproximação de Born-Oppenheimer, princípio de Franck-Condon e a Lei de Beer-Lambert, justificando a aplicação dos modelos às nanopartículas metálicas.
78. Mostre que tipo de nanoestrutura metálica pode ser formada durante uma rota sintética quando o espectro eletrônico da mesma apresenta duas bandas, uma em 550 nm e outra em 700 nm. O que ocorreu com a reação?
79. Você preparou uma suspensão de nanopartículas de ouro a partir de seus respectivos íons, por redução química, e agora quer caracterizar suas propriedades. Você quer mostrar que sua síntese foi bem sucedida, obtendo nanopartículas esféricas com diâmetro médio de 10 nm. Sabendo disso, quais as etapas de formação das nanopartículas metálicas? Sabendo que a

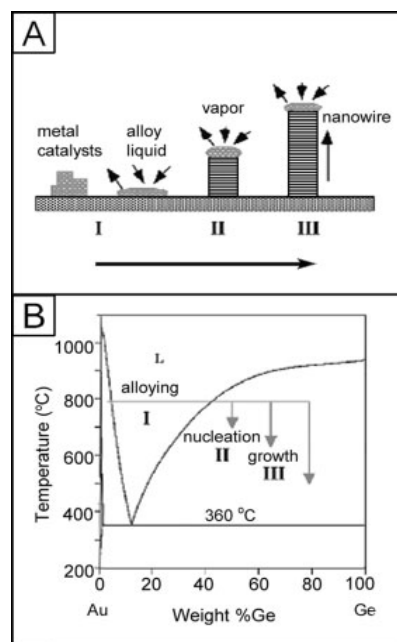


- reação é limitada por difusão, deduza como o raio da nanopartícula esférica varia no tempo. Qual deverá ser a largura do pico de difração do cristal na meia altura (111)?
80. Deduza as equações plasmônicas oriundas da Lei de Mie para nanopartículas esféricas e para nanobastonetes. Mostre como a constante dielétrica do meio altera o espectro eletrônico e prediga o comportamento de absorção de luz em função do tamanho da partícula.
81. Mostre, por meio de figuras, como ocorre a polarização eletrônica nos nanomateriais com diferentes formas geométricas.
82. Construa um gráfico (utilizando as leis de Mie para nanopartículas de ouro) absorvância de luz UV-VIS *versus* comprimento de onda para nanopartículas de ouro com diferentes raios. Faça o mesmo para prata.
83. Compare os espectros eletrônicos de nanopartículas de prata, ouro e platina. Explique as eventuais diferenças.
84. Nanopartículas metálicas podem ser sintetizadas a partir de seus respectivos íons, por redução química. A morfologia e o tamanho das nanopartículas dependerão de fatores termodinâmicos e cinéticos. Assumindo isso:
- Mostre como varia a energia livre de Gibbs durante a formação das nanopartículas e quais variáveis são influenciáveis no sistema.
  - Quais as etapas de formação de nanopartículas metálicas?
    - Para uma reação limitada por difusão, deduza como o raio da nanopartícula esférica varia no tempo.
85. Você preparou uma suspensão de nanopartículas de ouro e agora quer caracterizar suas propriedades. Você quer mostrar que sua síntese foi bem sucedida, obtendo nanopartículas esféricas com diâmetro médio de 3 nm. Sabendo disso, qual deverá ser a largura do pico de difração do cristal na meia altura (111)? Como você compararia esses resultados com outros obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)?
86. A interação entre a radiação eletromagnética na região do ultravioleta e do visível com materiais nanoestruturados dependem de variáveis previstas nas equações de Maxwell, posteriormente modeladas empiricamente por Mie. Mostre como ocorre a absorção de fóton previsto por Mie. Defina a aproximação de Born-Oppenheimer, princípio de Franck-Condon e a Lei de Beer-Lambert. Justifique o porquê a Lei de Beer-Lambert não se aplica à nanopartículas metálicas.

87. Diversos tipos de materiais nanoestruturados podem ser estudados mediante técnicas de deposição de filmes ultrafinos, principalmente as nanoarquiteturas híbridas. Dê exemplos de materiais e justifique suas aplicações.
88. Descreva a técnica de preparação de filme de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB).
89. Mostre como camadas moleculares podem ser preparadas em ambientes com elevado controle molecular.
90. Descreva a técnica de automontagem camada-por-camada (ou *Layer-by-Layer*, LbL). Esquematize e equacione as interações eletrostáticas de camadas moleculares com cargas opostas e quais os parâmetros que governam o equilíbrio de crescimento dos filmes.
91. Descreva detalhadamente as seguintes técnicas de preparação de filmes finos: CVD, *drop-coating*, *dip-coating* e *spin-coating*.
92. Por que diminuir as dimensões de um dispositivo? Dê exemplos e justifique.
93. Defina os tipos de semicondutores e como se calcula o número de portadores.
94. Deduzir a função de Fermi. Posteriormente responda:
  - a. O que ocorre com a temperatura 0 Kelvin?
  - b. Quando se tem 100% de chance de se encontrar um elétron próximo a  $E_F$ ?
  - c. Qual o valor de  $f$  (função de Fermi) para encontrar um elétron acima do nível de Fermi.
95. Deduzir a distribuição de Fermi-Dirac.
96. Mostre por meio de equações e gráficos que, para baixas temperaturas, a distribuição de Fermi é uma função de passo.
97. Sabe-se que a estatística de Fermi-Dirac é aplicada a férmions (partículas que obedecem ao princípio de exclusão de Pauli), a estatística de Bose-Einstein é aplicada a bósons. Mostre que tanto Fermi-Dirac e Bose-Einstein tornam-se a estatística de Maxwell-Boltzmann a altas temperaturas ou baixas concentrações.
98. Como é a distribuição de Boltzmann. Onde se aplica? Demonstre.
99. Defina os nanomateriais de acordo com a dimensionalidade e confinamento.
100. Como se calcula o número de elétrons de condução num sólido?
101. Utilizando estatística aplicada ao Nível de Fermi, deduza a função probabilidade  $P(E)$  da contagem de estado para  $T > 0K$ .
102. Como se calcula a densidade de carga em semicondutor uniformemente dopado?

103. Defina ordem magnética, superparamagnetismo e spintrônica.
104. Defina propriedades de transporte: transporte balístico, condutância quântica, bloqueio coulombiano
105. O que é uma heteroestrutura? E um poço quântico? Utilize o diagrama de bandas de energia para ajudar na explicação.
106. O que são dispositivos moleculares e para que eles servem?
107. Explique por que o efeito de confinamento quântico (*quantum size effect*) é mais pronunciado em nanopartículas semicondutoras. E quando esse efeito ocorre em nanopartículas metálicas?
108. Para o sistema GaAs/Al<sub>0.45</sub>Ga<sub>0.55</sub>As (com  $E_{\text{gap}}=0.56$  eV e  $m^* = 0.063m_0$  para o GaAs), qual seria a dimensão necessária do poço quântico para aparecer um nível quantizado?
109. Por que um *quantum dot* pode ser considerado um átomo artificial? Cite alguns exemplos de aplicações.
110. A partir do artigo “Quantização de Condutância: Um experimento Simples para o ensino de Física” – Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 21, no.2, 1999 – mostre como pode ser usado um experimento para demonstração do fenômeno de transporte balístico.
111. Por que magnetos atômicos individuais se alinham em alguns materiais e em outros não? O que é a temperatura de Curie?
112. O que são domínios magnéticos e quando temos um Domínio Magnético Único ou monodomínio?
113. Fale sobre superparamagnetismo. Fale sobre a equação de Langevin e da temperatura de bloqueio. Dê um exemplo, mostrando as condições para se afirmar que temos o fenômeno de superparamagnetismo.
114. O que é Magnetoresistência Colossal e qual a sua origem? Quais as maneiras de se conseguir um material com essa característica? Mostre desenhos dessas estruturas.
115. O que é Magneto-resistência Túnel?
116. Por meio do artigo “*Spintronics: A Challenge for Materials Science and Solid-State Chemistry*” - Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 668 – 699 e dos capítulos 5.8 e 8.5 do livro Nanophysics and Nanotechnology – Edward L. Wolf, mostre como se comporta a densidade de estados de spin-polarizados em função da energia para diferentes tipos de materiais, a comparação entre o esquema de preenchimento de banda para um metal normal e para um ferromagnético e deduza função de resistividade para um GMR do tipo CIP.
117. Esquematize um sistema de leitura/escrita de dados usando uma cabeça com GMR e TMR.

118. Quais as vantagens em se utilizar materiais nanométricos 1D?
119. Descreva as técnicas para se obter materiais 1D.
120. Por que, dentre os processos de crescimento de nanomateriais 1D por VS, a etapa que limita a taxa de crescimento é a adsorção/desorção das espécies na superfície de crescimento ou a própria superfície de crescimento?
121. O que é um processo de redução carbotérmica e como podemos utilizá-lo na síntese de óxidos 1D?
122. Explique o que ocorre na figura abaixo:



123. Discuta como usar a deposição eletroquímica em moldes nanoporosos para construir nanomateriais 1D de níquel, mostrando todas as etapas e reações envolvidas.
124. Quais os mecanismos que podem explicar o aumento da resistência mecânica apresentada por nanofios?
125. Em materiais metálicos policristalinos, quais os efeitos apresentados pela diminuição do tamanho de grão (na faixa de nanômetros) nas propriedades mecânicas.
126. Comente algumas aplicações tecnológicas de nanofios em fotônica, nanosensores e na geração de energia.
127. Nanotubos de carbonos do tipo *single wall* (SWNT) podem apresentar propriedades eletrônicas específicas em função da sua conformação estrutural. Considerando que o SWNT pode ser obtido por uma camada de grafeno enrolada, descreva essas propriedades utilizando o conceito de hibridização do carbono, ângulo e vetor quiral e densidades de estados.

128. Qual hibridação forma os nanotubos com parede únicas ou múltiplas. Como se formam estas ligações no espaço?
129. Mostre como se pode funcionalizar os nanotubos de carbono.
130. Como é o perfil do gráfico de DOS para os diferentes tipos de nanotubos de carbono?
131. Como se dá a soma de vetores aplicada ao cálculo do ângulo quiral em nanotubos de carbono?
132. Uma amiga que trabalha em uma empresa de bioeletrônica está com algumas dificuldades na preparação de nanotubos de carbono funcionalizados com DNA. Sabendo que você é um(a) pós-graduando(a), ela lhe manda um e-mail com os seguintes dizeres: “*Sei que o SWCN pode apresentar defeitos estruturais e, a partir desses defeitos, podemos funcionalizá-los. Sei também que o DNA possui carga negativa... gostaria de poder funcionalizá-lo e entender o porquê da ocorrência das etapas funcionalização*”. Responda esse e-mail propondo uma rota coerente de funcionalização e explicando, com seus conhecimentos teóricos adquiridos, o porquê de cada etapa.
133. Explique a técnica de Espectroscopia Raman
134. Compare um espectro de FTIR do benzeno com seu respectivo espectro de espalhamento Raman
135. Como se pode obter experimentalmente o diâmetro de um CNT por Espectroscopia Raman?
136. Demonstre matematicamente as relações de quiralidade em SWCNTs
137. Quais são as diferenças entre as seguintes técnicas de produção de nanotubos: *Laser Ablation, Synthesis with CO<sub>2</sub> laser e Electric-Arc Method*?
138. Nanotubos de carbono podem ser modelados e caracterizados a partir de uma folha de grafeno enrolada. Mostre como as propriedades quânticas de um nanotubo SW varia de acordo com o ângulo quiral. Explique as propriedades de ligação química nos nanotubos. Compare os nanotubos, em termos de estrutura, com outros compostos de carbono. Utilize o conceito de estados eletrônicos (DOS).
139. Compare a estrutura molecular e comente sobre as propriedades físicas e químicas dos fullerenos e nanotubos de carbono.
140. Quais as propriedades que diferenciam o grafeno de outros materiais?
141. Proponha 3 diferentes rotas para obtenção de grafeno.
142. Mostre como é possível diferenciar o grafeno de outras estruturas de carbono utilizando espectroscopia Raman.

143. Ao reduzir o tamanho de um material para escala nanométrica, os parâmetros quânticos e termodinâmicos do sistema começam influenciar fortemente as propriedades do material. Dê exemplos.
144. Uma estudante ouviu uma frase de um dos seus professores: “*There's Plenty of Room at the Bottom*”. Essa frase ficou marcada em uma das *Richard Feynman's talk*, em 1959. Sabendo que você é um(a) estudante de Química, essa mesma estudante ligou em sua casa após 50 anos para perguntar se a frase de Feynman era condizente com a nossa realidade. Mostre, por meio de exemplos, que a resposta a pergunta é “sim”.
145. Compare um ponto quântico metálico com um nanofio, mostrando as principais diferenças e o efeito em nanoescala.
146. Mostre a função de Fermi para uma nanopartícula e para um material *bulk*. Responda: quais as propriedades da partícula a temperatura 0 Kelvin? Quando se tem 100% de chance de se encontrar um elétron próximo a  $E_F$ ? Qual o valor de  $f$  (função de Fermi) para encontrar um elétron acima do nível de Fermi.
147. Qual é a energia de um átomo na superfície de uma partícula sólida? Demonstre qual é esta energia. Como varia a energia de superfície com a área superficial?
148. Descrever analiticamente o princípio de Frank-Condon. Demonstrar por meio de expressões matemáticas a probabilidade de uma ligação química ser formada a partir de dois orbitais atômicos, e ainda, a probabilidade de transição eletrônica. Como esses parâmetros variam com o diâmetro do material?
149. Mostre e compare como varia a estrutura eletrônica no: grafite,  $C_{60}$ , grafeno e nanotubo de carbono SW do tipo zigzag.
150. Utilizando o conceito de *Radial Breathing Mode* (RBM), mostre como é possível diferenciar CNTs com diferentes diâmetros.
151. Descrever a zona Brillouin e a primeira zona de Brillouin. Definir célula de Wigner-Seitz.
152. Descrever a primeira zona de Brillouin para o grafeno
153. Comparar as propriedades elétricas do SWCNT e grafeno.
154. Em termos de *Tightbinding Calculations*, descrever e comparar as propriedades de condução de duas folhas de grafeno com o mesmo número de átomos mas com orientação atômica diferentes (por exemplo *armchair* e *zig-zag*).
155. Como varia a DOS para grafeno com diferentes dopantes? Cite 3 exemplos.
156. Descreva 5 rotas diferentes para síntese de grafeno.
157. Quais propriedades mudam quando se compara óxido de grafeno (GO) e grafeno?
158. Por que o GO é importante do ponto de vista tecnológico?
159. Por que o grafeno tem sido considerado promissor para:

- a) Dispositivos eletrocromicos
- b) Circuitos integrados
- c) Eletrodos condutores transparentes
- d) Peneira molecular
- e) Células Solares
- f) Detecção de moléculas únicas (*Single-molecule detection*)
- g) Circuitos interconectados
- h) Pontos quânticos
- i) Transistores
- j) Modulador Ótico
- k) Aditivos da indústria e nanocompósitos
- l) Ultracapacitores
- m) Piezeletricidade
- n) Biodispositivos nanoestruturados

160. Mostre, com resultados baseados em experimentos científicos, as propriedades do grafeno de acordo com os seguintes tópicos:

- a) propriedades ótica
- b) propriedades excitônicas
- c) propriedades térmicas
- d) propriedades mecânicas
- e) mecanismo de transporte
- f) efeito Hall quântico

161. Mostre as diferenças entre o efeito Hall (material *bulk*), efeito Hall quântico e efeito Hall quântico anômalo previsto para o grafeno.

162. Sabe-se que recentemente os teóricos especularam a existência do siliceno, com propriedades comparáveis ao do grafeno. Em 2010, os experimentais observaram as estruturas de silício que eram sugestivas ao de siliceno. Utilizando microscopia por tunelamento, recentemente folhas de siliceno foram depositadas sobre um cristal de prata, Ag (110) e Ag (111), com resolução atômica. As imagens revelaram hexágonos numa estrutura alveolar semelhante ao do grafeno. Sabendo disso, quais as possíveis propriedades o siliceno deve ter e quais os impactos tecnológicos deste material?