

# Hexágonos, carbono

## e o Prémio Nobel da Física de 2010

N. M. R. Peres\*  
J. M. B. Lopes dos Santos\*\*

\* Departamento de Física e CFUM, Universidade do Minho, 4710-057 Braga

\*\* CFP e Departamento de Física e Astronomia, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 4169-007, Porto

**Edwin Abbot, no romance “Flatland: A Romance of Many Dimensions”, criou um mundo abstracto bidimensional habitado por polígonos; a novela é uma crítica à sociedade e cultura Vitorianas. Nesse mundo abstracto a duas dimensões, os hexágonos, embora pertencentes à nobreza, ocupam o nível mais baixo dessa classe social. Ora todos sabemos que não existem mundos bidimensionais povoados por hexágonos.**

E, contudo, a Real Academia Sueca das Ciências distinguiu com o Prémio Nobel da Física de 2010 um mundo bidimensional povoado apenas por hexágonos em cujos vértices residem átomos de carbono, elevando, deste modo, aquele polígono ao mais alto estrato da nobreza dentro das ciências físicas.

Os laureados com o Prémio Nobel da Física de 2010 são os Professores André Geim e Kostantin Novoselov (ver Figura 1), da Universidade de Manchester, no Reino Unido. A citação relativa à atribuição do prémio é:

*“For groundbreaking experiments regarding the two-dimensional material graphene”*



Fig. 1 - De cima para baixo: Kostantin Novoselov e Andre Geim no Laboratório de medidas de magneto-transporte a baixas temperaturas onde foi descoberto o efeito de Hall quantificado quiral, também dito semi-inteiro. (As fotografias são cortesia de Andre Geim e Kostantin Novoselov.)

O que é, então, o grafeno? Esta nova forma de carbono puro consiste numa rede de hexágonos cujos vértices são ocupados por átomos de carbono. Ou seja, o grafeno é uma folha de espessura atômica – da espessura de um único átomo, tornando real o mundo imaginado por Abbot. Na figura 2 representa-se a rede hexagonal do grafeno. A distribuição electrónica do carbono é  $[C]= 1s^2 2s^2 2p^2$ . As orbitais atômicas  $2s$ ,  $2p_x$  e  $2p_y$  hibridizam entre si formando três orbitais planares  $sp^2$ , as quais fazem ângulos de  $120^\circ$  entre elas; as ligações covalentes que se estabelecem entre essas orbitais determinam a estrutura hexagonal da rede. A hibridização entre as orbitais  $p_z$  dá origem às bandas de valência e condução do grafeno,  $\pi$  e  $\pi^*$ , onde pode ocorrer o transporte de carga.

Este sistema é o sólido mais fino que alguma vez a Natureza produzirá. Na verdade, antes de Geim e Novoselov terem, em 2004, isolado e medido um cristal de grafeno, os físicos não acreditavam que um cristal pudesse existir a duas dimensões: em *Flatland* a ordem cristalina deveria ser impossível. Felizmente, a Natureza não para de surpreender os seus mais sábios inquiridores.

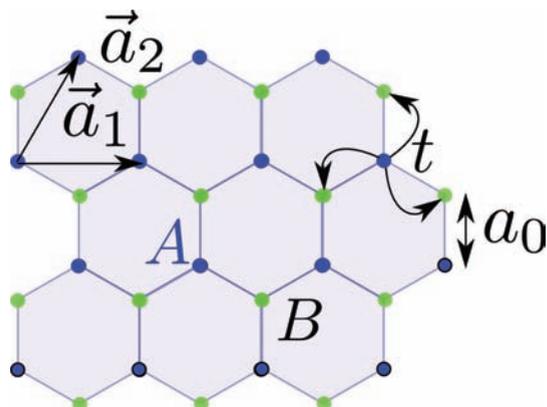


Fig. 2 - Rede hexagonal do grafeno. Em cada vértice de um hexágono existe um átomo de carbono. Do ponto de vista das translações que deixam a rede invariante, os átomos de carbono etiquetados com as letras *A* e *B* não são equivalentes. Os electrões podem mover-se entre carbonos dentro das orbitais  $\pi$ , que existem numa banda contínua de energia de largura  $6t$  em que  $t=2.7$  eV.

O método original de produção de grafeno é tão simples que chega a parecer ingénuo (na verdade é engenhoso). O carvão é um material que consiste no empilhamento de um número gigantesco destes planos de hexágonos, sendo produzido pela Natureza ao longo de milhões de anos, a partir de matéria orgânica, por processos fisico-químicos muito lentos. A grafite tem a mesma estrutura atômica que o carvão, diferindo do carvão apenas no modo como é produzida.

A equipa liderada por Andre Geim conseguiu remover de um cristal de grafite uma única camada hexagonal. Como? Simplesmente usando fita-cola

para esfoliar a superfície da grafite, um pouco como quem depila as pernas usando cera. Bocados de grafite ficam agarrados à fita-cola, tal como os pelos no caso da cera, quando se esfolia a superfície da grafite. Depois, pressionase a fita-cola numa placa de vidro, e (com muita paciência) procura-se entre os resíduos de grafite, a maior parte dos quais são de muitas camadas, um que corresponda a uma única camada. O grande avanço do grupo de Geim foi demonstrar que essa identificação era possível, visualmente, com um microscópio óptico. Com alguma persistência encontram-se mono-camadas de grafeno (ou seja, um único plano) tão grandes como a que se mostra na Figura 3. Em nanotecnologia, este tipo de procedimento, consistindo em partir da macro-escala para nano-escala, é conhecido na literatura como *top-down approach*.

As propriedades eléctricas, químicas e mecânicas do grafeno revelaram-se tão apetecíveis, que a procura de métodos de produção de larga escala evoluiu a uma velocidade espantosa. Recentemente, foi descoberto um novo e eficiente método químico de produzir folhas de espessura atômica com cerca de 50 cm de lado, a partir da decomposição de gases ricos em carbono. Essa decomposição ocorre na presença de cilindros de cobre aquecidos. Após a decomposição dos gases, os átomos de carbono reorganizam-se à superfície do cilindro de cobre formando uma folha de grafeno de tamanho macroscópico. Que tal soa termos nas nossas mãos uma folha de 50 cm de lado de um átomo de espessura? [1]

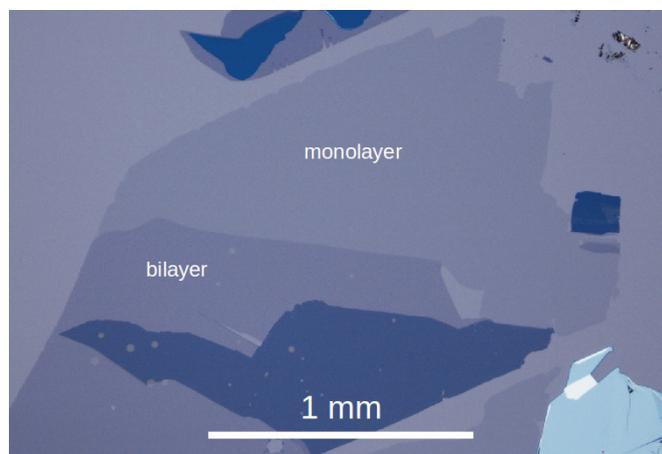


Fig. 3 - Um plano, ou monocamada, de grafeno, ao lado de dois planos, ou bicamada, do mesmo material. A zona mais escura corresponde muitos planos de grafeno empilhados. (A imagem é cortesia de Peter Blake da Universidade de Manchester.)

Vejam, agora, os motivos que levaram a Real Academia Sueca das Ciências a distinguir com o Prémio da Física de 2010 Andre Geim e Konstantin Novoselov pelas suas investigações em grafeno. No testamento de Alfred Nobel, disponível no portal da rede da Fundação Nobel, a física é a primeira a ser citada. Alfred Nobel tornou claro a quem se destinava a distinção do prémio:

*“The whole of my remaining realizable estate shall be dealt with in the following way (...) distributed in the form of prizes*

to those who, during the preceding year, shall have conferred the greatest benefit on mankind.”

A pergunta ocorre com naturalidade: quais os benefícios que o grafeno trouxe, ou trará ainda, à humanidade? Hoje em dia, o significado da palavra “benefícios” é abrangente, pois inclui quer aplicações práticas, quer avanços significativos no conhecimento, mesmo que estes não estejam directamente ligados a aplicações. Na verdade, este conceito mais lato está já presente no testamento de Alfred Nobel: “...important discovery or invention...”.

No caso do grafeno encontramos os dois mundos reunidos: o do avanço do conhecimento em áreas virgens da Natureza e o das aplicações úteis para a vida das pessoas, decorrentes das investigações fundamentais. Do ponto de vista da Física fundamental o aspecto mais extraordinário surpreenderia até Edwin Abbot; numa *flatland* de hexágonos, os electrões comportam-se como se tivessem perdido toda a sua massa em repouso, ou seja, estão no chamado regime ultra-relativista.

É conhecido dos estudantes da disciplina de Física do 12º ano das escolas secundárias que a energia da partícula livre, de acordo com a Teoria da Relatividade Restrita, é dada por  $E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$ , onde  $p$  e  $m$  são o momento e a massa da partícula, respectivamente, e  $c$  a velocidade da luz. Em física de partículas, o regime ultra-relativista corresponde à situação em que a energia total é muito superior à energia da massa em repouso, isto é  $pc \gg mc^2$ , tendo-se, portanto,  $E \approx pc$ . Ora, a energia da massa em repouso de um electrão é meio milhão de electrões-volt (0.5 MeV) e a energia cinética dos electrões no grafeno não passa de 1 eV. Contudo a energia dos electrões no grafeno tem a forma,  $E \approx p v_F$  ou seja, tem a forma da energia da partícula livre da teoria de Einstein se colocarmos a massa do electrão igual a zero,  $m=0$ , e trocarmos a velocidade da luz por uma velocidade trezentas vezes menor,  $v_F = c/300$ . É por este motivo que se diz que os electrões no grafeno têm massa nula. Que isto é realmente verdade foi comprovado nas inúmeras experiências levadas a cabo por Andre Geim e Konstantin Novoselov, e pelas de muitos outros investigadores.

Nunca antes havia ocorrido aos físicos que, num sistema de estado sólido, em cima de uma bancada, sem aceleradores tão caros que nenhum país do mundo os pode construir sozinho, os electrões perdessem magicamente a sua massa. Foi necessário calcular todo um conjunto de propriedades electrónicas e ópticas de um tal sistema electrónico, uma vez que não havia artigos ou livros que tivessem contemplado electrões com um comportamento tão singular.

As aplicações utilitárias do grafeno são também inúmeras, algumas já em processo de fabrico industrial. A atribuição do Prémio Nobel, em tempo muito curto – cerca de seis anos desde a descoberta do grafeno – a André Geim e Konstantin Novoselov, premeia quer o avanço do conhecimento em física fundamental quer, como Alfred Nobel deixou escrito, o facto do material prometer muitas e variadas aplicações que beneficiarão a humanidade. As aplicações

do grafeno resultam de uma combinação única de propriedades: (i) a geometria bi-dimensional, da espessura de um átomo; (ii) o carácter livre da estrutura, que não tem de estar confinada no interior de um dispositivo sólido, o que permite a manipulação mecânica e química do material, de modo a realizar certas funções; (iii) e propriedades electrónicas, ópticas, térmicas e mecânicas que mais nenhum material possui. Com esta combinação de propriedades a imaginação parece ser o limite. Há quem tenha sugerido novas facas, com lâminas de grafeno, para preparar sushi, a famosa iguaria japonesa à base de peixe cru. O leitor ajuizará do potencial desta proposta. Mas, numa nota mais realista, que exemplos poderemos dar de possíveis aplicações do grafeno?

- **Novos painéis tácteis** (*touch-screens*) para monitores de computadores e aparelhos de comunicação móvel. Um novo e recente método de produção de grafeno, como acima se notou, permite produzir folhas deste material de cerca de 50 cm de largura. Como o grafeno é transparente e metálico, torna-se claro que pode ser usado para produzir monitores que requerem eléctrodos transparentes. Como é flexível e não quebra com facilidade trará mais durabilidade aos monitores desses aparelhos. Como a sua produção é muito mais barata que os óxidos transparentes de índio e titânio usados hoje em dia, trará uma diminuição do preço das tecnologias associadas, aspecto que será muito apreciado, particularmente nos tempos de aperto financeiro que se anunciam.

- **Células solares.** As células solares necessitam de eléctrodos transparentes à luz, numa larga gama de frequências. A transparência, a flexibilidade, a resistência às deformações e o facto de ser metálico, tornam o grafeno um excelente material para os eléctrodos transparentes neste tipo de dispositivos.

- **Detectores de radiação,** quer para antenas de uso militar quer para sistemas de vigilância em aeroportos, e polarizadores de banda larga em fibras ópticas. Ambas estas aplicações são baseadas nas propriedades ópticas do grafeno e no facto deste material não ter um hiato de energia entre as bandas de valência e condução.

- **Sensores de pequenas quantidades de certos tipos de moléculas** em ambientes fechados, como sejam os casos de laboratórios químicos ou bioquímicos. A condutividade eléctrica do grafeno é muito sensível ao tipo de moléculas que se ligam à sua superfície, pelo que se poderão conceber detectores para espécies químicas específicas. Este tipo de nariz para gases tem o seu poder olfactivo muito aumentado quando a superfície do grafeno é funcionalizada com ADN.

- **Sensores de deformação.** A condutividade eléc-

trica do grafeno depende do estado de deformação do material. Este sustenta deformações até 20% sem quebrar e sem comportamento plástico. É concebível a incorporação em estruturas de sensores baseados em grafeno, para monitorizar os estados de deformação das mesmas [2].

- **Sequenciação das bases que constituem o ADN.** Produzindo pequenos orifícios numa membrana de grafeno e fazendo passar por esse orifício moléculas de ADN, mostrou-se, pelo menos em princípio, que a corrente eléctrica por tunelamento quântico através do orifício, ou corrente iónica associada às soluções separadas pela membrana de grafeno, dependendo do tipo de montagem experimental, poderá ser sensível ao tipo de base, das quatro que constituem o ADN [3].

- **Definição do padrão de resistência eléctrica,** a chamada constante de Klitzing ( $R_K = h/e^2$ ), recorrendo ao efeito de Hall quantificado semi-inteiro. Esta é, portanto, uma aplicação na área da metrologia [4].

Finalmente, quem são André Geim e Kostantin Novoselov? São físicos para os quais o gozo está na compreensão dos mistérios da Natureza. Não têm medo de investir tempo que projectos que podem muito bem falhar. Não ficam presos por toda a vida ao que em dado momento aprenderam a fazer, apenas acumulando publicações com a ferramenta que sabem usar. São pessoas extremamente exigentes consigo mesmos e com todos aqueles com quem colaboram. São pessoas muito generosas, de fino humor e com quem se passa um almoço em agradável companhia.

Kostantin Novoselov gosta de Porto *Vintage* e recebe o Prémio Nobel por trabalhos de investigação que realizou enquanto investigador de pós-doutoramento.

André Geim gosta de lagostins, do Manchester United, de Cristiano Ronaldo (pelo menos quando jogava no Manchester), de mergulho aquático e de escalar montanhas, sendo o primeiro físico a acumular os Prémios Ig-Nobel (2000), por fazer levitar sapos vivos num campo magnético, e Nobel (2010) pelas suas investigações no grafeno. O prémio Ig-Nobel é atribuído a trabalhos científicos que fazem as pessoas rir primeiro e pensar depois (*make people laugh first and think second*).

Como última nota, que esta descoberta estimule e motive os estudantes do Ensino Secundário a escolherem o estudo da Natureza, isto é a Física, como área de formação superior. Ao fim e ao cabo o Prémio Nobel está ao alcance de um bocado de carvão e de uma fita-cola!

1. Sukang Bae *et al.*, "Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes", *Nature Nanotechnology* 5, 574 (2010).
2. A este propósito, ver o artigo de André Geim e Konstantin Novoselov em <http://arxiv.org/abs/1010.1072>.
3. Hagan Bayley, "Holes with an edge", *Nature* 467, 164 (2010).
4. Alexander Tzalenchuk *et al.*, "Towards a quantum resistance standard based on epitaxial graphene", *Nature Nanotechnology* 5, 186 (2010).

#### Para saber mais:

K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* 666, 306 (2004).  
A. H. Castro Neto, F. Guinea e N. M. R. Peres, "Drawing conclusions from graphene", *Physics World* 11, 33 (2006).  
A. K. Geim e K. S. Novoselov, "The rise of graphene", *Nature Materials* 6, 183 (2007).  
A. K. Geim e A. H. MacDonald, "Graphene: Exploring carbon flatland", *Physics Today* 60, 35 (2007).  
A. K. Geim e Philip Kim, "Carbon wonderland", *Scientific American* 298, 68 (2008).  
A. K. Geim, "Graphene: Status and Prospects", *Science* 324, 1530 (2009).  
N. M. R. Peres, "Graphene, new physics in two dimensions", *Europhysics News* 40, 17 (2009).  
A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov e A. K. Geim, "The electronic properties of graphene", *Reviews of Modern Physics* 81, 109 (2009).  
N. M. R. Peres, "Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction", *Reviews of Modern Physics* 82, 2673 (2010).



#### Nuno M. R. Peres

é Professor Associado do Departamento de Física da Universidade do Minho. A sua área de investigação é em teoria das propriedades ópticas e electrónicas de sistemas de matéria condensada. Tem vindo a trabalhar na física do grafeno desde Janeiro de 2005.

#### João Lopes dos Santos

é Professor Associado de Física no Departamento de Física e Astronomia da Faculdade de Ciências, Universidade do Porto. Fez o seu curso na Universidade do Porto e doutorou-se em Física Teórica da Matéria Condensada no Imperial College da Universidade de Londres. É membro do Centro de Física do Porto e tem um enorme prazer e orgulho em ser Físico.

