

Acrísio Lins de Aguiar

**Nanotubos de Carbono de Parede Dupla
submetidos à condições extremas de Altas
Pressões e Altas Temperaturas**

Fortaleza - CE

Fevereiro / 2012

Acrísio Lins de Aguiar

**Nanotubos de Carbono de Parede Dupla
submetidos à condições extremas de Altas
Pressões e Altas Temperaturas**

Tese submetida à Coordenação do Curso de
Pós-Graduação em Física, da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial para
a obtenção do grau de Doutor em Física

Orientador:

Antônio Gomes de Souza Filho

Co-orientador:

Alfonso San-Miguel

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ - DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fortaleza - CE

Fevereiro / 2012

Acrísio Lins de Aguiar

Nanotubos de Carbono de Parede Dupla submetidos à condições extremas de Altas Pressões e Altas Temperaturas

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física

Aprovada em Fevereiro / 2012

BANCA EXAMINADORA

Dr. Antônio Gomes Souza Filho (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Dr. Alfonso Enrique San-Miguel (Co-orientador)
Université Claude Bernard Lyon 1

Dr. Denis Machon
Université Claude Bernard Lyon 1

Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará

Dr. Humberto Terrones Maldonado
Penn State University - USA

Dr. Ado Jorio de Vasconcelos
Universidade Federal de Minas Gerais

C'est le temps que tu
as perdu pour ta rose qui
fait ta rose si important...

Le Petit Prince, Chapitre XXI

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço ao que é Eterno e Imutável independente de nossas incertezas, dificuldades, desilusões e fraquezas. O caminho de volta é longo e doloroso, mas a certeza de que haverá um alcance de Glória impulsiona aquele que se deleita no Inverno.

Aos meus pais e minhas irmãs, que me deram todo o apoio, suporte emocional e condições necessárias para o crescimento intelectual e para conclusão de mais essa etapa final profissional. Durante o período que passei longe deles, pude perceber como são os verdadeiros alicerces da nossa vida. Seus conselhos são mais importantes do que a vã sabedoria humana que se amontoam nas bibliotecas.

Ao Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho, pela orientação, apoio e visão na construção desta Tese, por ter me introduzido na carreira científica em 2003 durante a Graduação, me conduzido perfeitamente na elaboração de um frutífero trabalho de Mestrado e por ter dado oportunidades de explorar novas habilidades profissionais durante o Doutorado.

Ao Prof. Dr. Alfonso San-Miguel, por ter me recebido calorosamente no seu grupo de pesquisa *Conditions Extrêmes et Métastabilité* do qual é líder. Agradeço por ter me ajudado bastante nas questões burocráticas durante minha estadia em Lyon no período de Outubro de 2009 a Março de 2011. Agradeço por ter me acompanhado durante a realização de diversos experimentos, por ter me ensinado muito sobre a Física de Altas Pressões e Espectroscopia Raman. Sua empolgante visão a respeito dos trabalhos propostos foram cruciais para o sucesso deste trabalho.

Aos meus amigos que conquistei no Departamento de Física da UFC. Desde quando entrei neste ambiente em 2002 até hoje tenho tido muitos momentos inesquecíveis. Uns seguiram em novos caminhos e o contato já não existe mais. Outros permanecem traçando caminhos paralelos e muitas vezes entrelaçados ao meu, compartilhando tristezas, aflições e, principalmente, alegrias. Todos vocês sabem que mesmo contribuindo de forma diferente e em proporções diferentes no desenvolvimento desta Tese, não são menos importantes que outros. Portanto, seria injusto de minha parte ordená-los aqui.

Aos companheiros de trabalho do LPMCN. Dr. Denis Machon pelas discussões e ajuda nos experimentos de Espectroscopia Raman. Sylvie le Floch pelas discussões e por ter me ajudado nos experimentos com a célula Paris-Edinburg. Dra. Juliette Tuallion pelas discussões e pela realização dos experimentos de XPS. Aos outros companheiros de grupo Regis, Vittoria, Stéphane, Franck e Mingguang. que apesar de não contribuírem diretamente no trabalho, participaram no desenvolvimento das minhas habilidades profissionais adquiridas em Lyon. Aos alunos e ex-alunos do grupo Jimmy Nicolle, Felix Balima, Jean Christophe, Christophe Caillier pelas discussões e por terem me ajudado diretamente com os diversos problemas que enfrentei no começo durante a utilização das

células de pressão e nos experimentos de espectroscopia Raman. Mais ainda, agradeço a todos vocês pelos grandes momentos, conversas e brincadeiras passados nas pausas para café e almoço. Agradeço também a algumas amizades que fiz em Lyon: José Flores, Dimitri, Lucas, Arnold, Simon. Em particular, por participarem da excelente exploração das noites frias mas agitadas de Lyon.

Ao Dr. François Baudelet responsável pela linha ODE do Síncrotron SOLEIL em Paris, pelo suporte durante os experimentos de XANES. Ao pesquisador Gilles Montagnac pelo suporte durante os experimentos de espectroscopia Raman no laboratório ENS-Lyon. Ao prof. Dr. Eduardo Bedê Barros e ao prof. Dr. Paulo de Tarso Calvacante Freire pela discussão e suporte durante os experimentos de altas pressões. Ao prof. Dr. Vincent Meunier pelo suporte na realização dos cálculos computacionais.

À Profa Dra. Solange Binotto Fagan, pelas discussões em Lyon sobre o desenvolvimento desta Tese e à Profa Dra Silvete Guerini pelas discussões na fase embrionária deste trabalho. Ao Prof. Dr. Humberto Terrones pelas discussões na fase final do trabalho.

A todos os professores e funcionários que fazem parte ou passaram pelo Departamento de Física da UFC e que contribuíram para minha formação ao longo desses 10 anos. Em especial aos Professores: José Evangelista de Carvalho Moreira (Dedé), Josué Mendes Filho, Alexandre Diehl, José Ramos Gonçalves, Newton Theophilo e Nilson Sena de Almeida pelas excelentes aulas de Física que ministraram.

Ao CNPq e ao projeto CAPES-COFECUB pelo auxílio financeiro.

Ao CENAPAD-SP pelo suporte computacional.

*“Dedicado...
Ao que achou, mas
está perdido.
Ao que se entregou,
mas foi traído.
Ao que reconhece o
que é Eterno.
Ao que se deleita no
Inverno”*

Resumo

Nesta tese apresentamos os resultados referentes aos estudos de nanotubos de carbono de parede dupla submetidos às condições de pressão hidrostática usando ferramentas experimentais e teóricas. A partir de cálculos teóricos de propriedades estruturais e de estrutura eletrônica usando primeiros princípios e potenciais clássicos, estudamos a evolução estrutural dos nanotubos de carbono e suas propriedades vibracionais em função da pressão hidrostática. Estudamos amostras de nanotubos de carbono em feixes (*bundles*) puros e modificados quimicamente através da dopagem (intercalação) de moléculas de bromo quando submetidos a condições extremas de altas pressões, utilizando principalmente técnicas de espectroscopia Raman. Medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), análise de composição química por XPS e absorção de raios-X foram utilizadas de forma complementar. Apresentamos a perspectiva de entender os efeitos químicos sob o comportamento estrutural dos nanotubos de carbono ao aplicarmos altas pressões. As propriedades vibracionais dos nanotubos foram estudadas até pressões de 30 GPa usando dois diferentes meios de transmissão de pressão: óleo de parafina e NaCl sólido. Estudamos o comportamento do nanotubo interno em relação à estabilidade do nanotubo externo quando submetido a pressão e suas implicações durante o colapso da estrutura. O efeito de incluir uma espécie no interior de um nanotubo também é discutido com respeito ao colapso. O comportamento eletrônico, vibracional e estrutural das moléculas de Bromo intercaladas nos canais intersticiais 1D dos feixes de nanotubos foi estudado e observamos que a formação de poliânions do tipo Br_n ($n=2,3,5$) é preferencial mesmo no regime de altas pressões. Além disso, o comportamento dos poliânions é profundamente modificado quando a estrutura atinge o colapso com o aumento da pressão aplicada. Apresentaremos também resultados de nanotubos de carbono de parede dupla sob condições de altas pressões e altas temperaturas. Estes estudos foram conduzidos com o objetivo de obter novas estruturas de carbono através do colapso da estrutura e/ou criação de ligações sp^3 entre os tubos, o qual é potencializado pelo aumento da temperatura em condições extremas de pressão. Diferentes experimentos foram realizados usando a célula Paris-Edinburg que é capaz de submeter um sistema à um ponto específico do diagrama de fase p-T (pressão x Temperatura) ao mesmo tempo. Nossos resultados foram discutidos em termos do conhecimento atual na área e contribui com pontos adicionais no diagrama de fase para nanotubos de carbono. Diversas estruturas como grafite desordenado, diamante, nanotubos estruturalmente modificados e possíveis formações polimerizadas de nanotubos foram discutidas em termos dos resultados obtidos neste trabalho. Essas idéias servem de base para a possibilidade de criação de estruturas híbridas com os nanotubos de paredes duplas. Neste caso, o tubo externo participaria ativamente através do ambiente químico externo a fim de obter ligações do tipo sp^3 e o tubo interno poderia servir de suporte para o sistema como um todo.

Abstract

In this thesis, we present a study of double wall carbon nanotubes (DWNTs) under extreme high temperature and high pressure conditions using experimental and theoretical techniques. By using theoretical calculations of structural, electronic and vibrational properties based on first principles methods and classic potentials, we have predicted the structural evolution of carbon nanotubes under pressure. High purity bundles of double-walled carbon nanotubes were studied under high-pressure conditions by using diamond anvil cells. Pristine and Br₂ doped samples were submitted to pressures up to 30 GPa using paraffin oil and solid NaCl as pressure transmitting medium, and they were analyzed mainly using Raman Spectroscopy technique. We also have used Transmission Electron Microscopy (TEM) images, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) chemical analysis and X-Ray Absorption spectroscopy (XAS) studies to support the overall interpretation of our results. The tangential (G band) and radial (RBM) modes of DWNT bundles were studied here up to a pressure limit not studied before. We have studied the inner tube behavior compared with the outer one concerning the higher stability found for DWNTs than SWNTs, which leads to higher critical pressure for the collapse than expected for individual SWNTs. The effect of including another chemical species inside the external tube (filling effect) is also discussed regarding the nanotube collapse. We have found that structural stability increases for argon-filled and tube-filled (DWNT) nanotubes (the critical pressure for the collapse increases) while for iodine-doped SWNTs and C₇₀@SWNTs (peapods) the structural stability decreases (critical pressure decreases). It means that inhomogeneous filling effect in the case of iodine and C₇₀ induces strong uniaxial stress components or a strong chemical interaction that decrease the structural stability of SWNTs. Similar effects were observed for Br₂-intercalated DWNTs regarding the structure collapse. However, we could follow the electronic, vibrational and structural behavior of Bromine molecules when intercalated on the 1D interstitials channels of DWNT bundles using low-frequency Raman spectra and X-Ray absorption analysis. We have observed that polyanions Br_n (n=2,3,5) are lively to be present in these 1D channels even under high pressure and this hypothesis was supported by *ab initio* calculations. Furthermore, the vibrational properties of the polyanions are dramatically affected when the DWNT bundles collapse suggesting some kind of enhancement of chemical interaction between bromine and collapsed structures. We also present results of high-pressure and high-temperature processing of DWNTs samples. This study was performed in order to synthesize new carbon nanostructured materials using DWNTs as starting point and searching the pressure-temperature conditions to play with DWNT collapse and sp³ bonding formation between outter walls of DWNTs, which could be potentialized with temperature increasing under extreme pressure conditions. Such experiments were realized using the Paris-Edinburg cell which is suitable to process the samples to a specific p-T phase-diagram points at the same time up extreme conditions (p=15 GPa, T=1800 K). New polymerized DWNTs-based structures were proposed based on Raman and XPS data and discussed by considering current knowledge using a nanotube p-T phase-diagram cons-

tructed with some recent results in this research field. The possibility of synthesizing several carbon structures as disordered graphite, diamond, modified nanotubes and polymerized nanotubes were discussed in terms of our results obtained by analysis of post-treated DWNT samples. Those ideas can be used as basis for designing hybrid nanostructures based on carbon nanotubes and improve their mechanical applications. In this case, the DWNTs are better candidates for engineering at nanostructured level than SWNTs through the specific individual inner/outer nanotube role: the external tube is coupled with the chemical environment (maybe with sp^3 bond formation) while the screened inner tube give the mechanical support for the whole structure.

Résumé

Dans cette thèse, nous présentons les résultats de l'étude de nanotubes de carbone double parois soumis à l'application de la pression hydrostatique à l'aide d'outils expérimentaux et théoriques. En utilisant des calculs théoriques *ab initio* et avec potentiel classique nous avons étudié l'évolution structurelle de nanotubes de carbone et ses propriétés électroniques et vibrationnelles vis à l'application de la pression hydrostatique sur la structure. En parallèle, nous avons étudié des échantillons de nanotubes de carbone en fagot (*bundles*) purs et chimiquement modifiés par le dopage (intercalation) avec des molécules de brome (Br_2) lorsqu'ils sont étés soumis à des conditions extrêmes de pression très élevée en utilisant principalement la spectroscopie Raman. Mesures de microscopie de transmission électronique (TEM), l'analyse de composition chimique par spectroscopie de photon-électron par rayons-X (XPS) et l'absorption des rayons X (XAS) ont également été utilisés pour donner une interprétation complémentaire. Ces résultats donnent une meilleure compréhension des effets chimiques sur le comportement de la structure des nanotubes de carbone en appliquant une pression très élevée.

Les propriétés vibrationnelles de l'échantillon ont été observées jusqu'à des pressions de 30 GPa en utilisant deux milieux de transmission de la pression: l'huile de paraffine et de NaCl solide. En utilisant le spectra Raman des modes tangentiels (*G band*) and des modes de respirations radiales (*RBM*), nous étudions le comportement du nanotube interne par rapport à la stabilité du nanotube externe lorsqu'il est soumis à la pression et ses implications pour le renforcement de la structure. L'effet de l'inclusion d'une espèce à l'intérieur d'un nanotube est également discuté par rapport à l'estabilité du tube. Les propriétés électroniques, vibrationnelles et structurales des molécules de brome intercalés dans les canaux interstitiels des nanotubes de faisceaux 1D ont été étudiés et on a observé que la formation de chaînes de polyanions Br_n ($n = 2,3,5$) est préférée même sous haute pression. Le comportement des polyanions est encore profondément modifié lorsque la structure atteint la pression critique de collapse.

Nous présentons ensuite les résultats de nanotubes de carbone double-parois soumis à des conditions de pressions et températures très élevées. Ces études ont été conduites avec l'objectif d'obtenir de nouvelles structures à base de carbone grâce à la formation de la structure pour le tube interne et aussi créer des liaisons sp^3 entre les tubes, qui peut être stimulé par l'augmentation de température dans des conditions extrêmes de pression. Différentes expériences ont été réalisées à l'aide de la cellule Paris-Edimbourg qui peut conduire le système à un point spécifique au même temps du diagramme de phase pT (pression x température). Nos résultats ont été discutés par rapport aux connaissances actuelles avec une compilation des études récentes pour les nanotubes de carbone soumis à des conditions extrêmes. Plusieurs structures ont été proposées avec les nanotubes double-parois avec la possible formation aussi de graphite désordonné, diamant, nanotubes structurellement modifiés ou des nanotubes polymérisés. Elles ont été discutées en termes de résultats obtenus dans ce travail après la caractérisation des échantillons traités.

dans la presse Paris-Edinburg. Ces idées sont le fondement de la possibilité de créer des nouvelles structures hybrides à base des nanotubes de carbone double-parois. Dans ce cas, le tube externe participe activement pour coupler l'environnement chimique externe peut être avec des liaisons sp^3 et le tube interne pourrait servir de support mécanique pour tout le système.

Sumário

Introdução	p. 14
1 Nanotubos de Carbono: Aspectos Estruturais, Eletrônicos e Vibracionais	p. 20
1.1 Propriedades Estruturais	p. 20
1.2 Propriedades Eletrônicas	p. 23
1.3 Métodos de Síntese	p. 28
1.4 Propriedades Vibracionais e a Espectroscopia Raman	p. 29
1.4.1 Modos de Respiração Radial	p. 30
1.4.2 Modos Tangenciais: Banda G	p. 36
1.4.3 Modos de 2ª Ordem: Banda D e Banda 2D (ou G')	p. 38
2 Metodologia	p. 40
2.1 Experimentos de Espectroscopia Raman Ressonante	p. 40
2.2 Preparação das Amostras	p. 41
2.3 Técnicas utilizadas no Estudo da Matéria em Condições Extremas	p. 42
2.3.1 Célula de Bigorna de Diamante	p. 42
2.3.2 Célula de Pressão Paris-Edinburgh	p. 47
2.4 Medidas de Absorção de Raios X e XPS	p. 49
2.5 Métodos Computacionais	p. 50
3 Nanotubos de Carbono sob condições Extremas de Pressão e Temperatura: Conhecimento Atual	p. 52

3.1	CNTs puros: Estudos Teóricos	p. 52
3.2	CNTs puros: Estudos Experimentais	p. 60
3.3	Estudos de Altas Pressões Nanotubos de Carbono com Modificação Química	p. 70
3.4	CNTs submetidos a condições HpHT: Síntese de Novas Estruturas . . .	p. 78
4	DWNTs submetidos a Pressão: Evolução Estrutural e Vibracional	p. 83
4.1	Introdução	p. 83
4.2	Caracterização das Amostras e Resultados Experimentais	p. 83
4.3	Modelando a Evolução Estrutural e Vibracional dos DWNTs	p. 102
4.4	Conclusões	p. 110
5	DWNTs intercalados com Br₂ submetidos a pressão: Influência Química na evolução estrutural	p. 112
5.1	Introdução	p. 112
5.2	Resultados	p. 113
5.2.1	Evolução da Banda G e o colapso do sistema Br ₂ -DWNT	p. 113
5.2.2	Modos RBM e a intercalação de Br ₂ em função da pressão	p. 118
5.3	Discussão e Modelos: Confinamento das Moléculas de Bromo nos bundles de DWNTs	p. 126
5.4	Conclusões	p. 136
6	Altas Temperaturas e Altas Pressões em Nanotubos de Carbono: Síntese de Novas Estruturas	p. 137
6.1	Introdução	p. 137
6.2	Detalhes Experimentais e Resultados	p. 137
6.2.1	Resultados Raman	p. 139
6.2.2	Análise por XPS e Discussão	p. 142
6.3	Conclusões	p. 144

Conclusões e Perspectivas	p. 146
Apêndice A – Estrutura Eletrônica do Carbono: Hibridização dos Orbitais	p. 149
Apêndice B – Grafeno: Modelo Tight-Binding para os elétrons π	p. 154
Apêndice C – Espectroscopia Raman	p. 157
C.1 Introdução	p. 157
C.2 Abordagens Clássica e Quântica do Espalhamento Raman	p. 157
C.3 Processos de Espalhamento Raman Ressonante para SWNTs	p. 161
Apêndice D – Detalhes dos Experimentos de Altas Pressões e Altas Temperaturas	p. 165
Apêndice E – Detalhes dos Cálculos de Fônons para SWNTs e DWNTs	p. 169
Apêndice F – Publicações	p. 174
F.1 Artigos Relacionados à Tese	p. 174
F.2 Artigos não relacionados à Tese	p. 175
Referências	p. 176

Introdução

A descoberta dos Fullerenos em 1985 por Kroto, Curl e Smalley, juntamente com as primeiras observações de síntese de Nanotubos de Carbono (CNTs¹) em 1991 por Iijima, foram eventos marcantes para o crescimento de uma área de pesquisa em materiais nanoestruturados baseados em carbono, a qual hoje em dia é vista dentro da comunidade científica como uma das mais promissoras no desenvolvimento de novos materiais [1, 2]. As medidas de transporte eletrônico em monocamadas de Grafite (ou seja, Grafeno) em 2004 por Novoselov e Geim impulsionou de forma avassaladora a junção de tais novos materiais nanoestruturados com a aplicação em dispositivos eletrônicos [3, 4, 5] rendendo a Geim e Novoselov o Prêmio Nobel de Física de 2010. Estes novos nanomateriais são potencialmente versáteis para integrar diferentes áreas do conhecimento e capazes de promover uma convergente interdisciplinaridade. A pesquisa em nanotubos de carbono, especificamente, cruza a fronteira da física, da química, das ciências dos materiais, da biologia e desenvolve-se rapidamente nas ciências biomédicas [6].

O carbono é o único elemento da tabela periódica capaz de formar alótropos com diferentes dimensionalidades: fullerenos (0D), CNTs (1D), grafeno (2D) e diamante (3D) e ainda formar estruturas amorfas. Adicionalmente, o carbono é o elemento base de toda vida terrestre. Esta versatilidade está diretamente ligada ao fato do carbono interagir com outros átomos de carbono através da hibridização dos seus orbitais que possuem uma combinação perfeita entre o número de elétrons e a separação energética entre os orbitais. O boro, por exemplo, possui grande separação energética entre os orbitais mas poucos elétrons. No caso do nitrogênio, temos uma separação energética pequena, mas muitos elétrons. A hibridização acontece quando dois ou mais orbitais se combinam (por estarem em níveis energéticos próximos) para formar novos orbitais. Para o caso do carbono, temos hibridização do tipo sp^ξ com ξ variando de 1 até 3. Quando *um* orbital *s* se junta a *um* orbital *p* (p_x, p_y ou p_z), temos a formação de outros dois orbitais híbridos *sp*. Quando *um* orbital *s* se liga a *dois* orbitais *p* (p_x e p_y , por exemplo) temos a formação

¹Todas as abreviações nesta Tese serão baseadas nos termos na língua inglesa. Assim, CNTs se referem a *Carbon Nanotubes*, conseqüentemente, temos que SWNTs, DWNTs e MWNTs se referem a *Single, Double e Multi Walled Carbon Nanotubes*, respectivamente. Tal conveniência foi adotada para uma melhor comparação com a literatura existente sobre o assunto.

de três orbitais híbridos sp^2 . No último caso, podemos obter quatro orbitais sp^3 com a união de *um* orbital s mais os *três* orbitais p (ver Apêndice A).

Ainda assim, a maioria dos compostos carbonosos são pouco reativos sob condições normais de temperatura e pressão. Isto é uma tendência normal do elemento que possui em seus dois principais alótropos uma estabilidade química e física bastante acentuada. O grafite, apesar de ser uma das substâncias mais maleáveis existentes, é extremamente estável assim como o diamante, que é a substância de maior dureza encontrada na natureza sob condições normais. Entretanto, o carbono possui uma incrível afinidade em formar ligações com todos os outros átomos através de ligações covalentes extremamente estáveis e ligações iônicas com metais.

Estruturalmente, um Nanotubo de Carbono de Parede Simples (SWNT²) é uma porção de camada de grafeno enrolada sobre si formando um cilindro com diâmetro da ordem de nanômetros (em geral entre 0,8 e 2,5nm)³. São considerados cristais unidimensionais pois apresentam uma razão comprimento/diâmetro da ordem de 10^4 . A forma como esta folha é enrolada dá origem à nanotubos de carbono de diversas quiralidades e diâmetros representadas por índices (n,m). Observa-se que as propriedades dos nanotubos de carbono dependem fortemente da estrutura atômica. Os nanotubos de carbono são classificados em três tipos: nanotubos *armchair* onde os índices n e m são iguais de tal forma que o ângulo entre a cadeia de anéis aromáticos e o eixo do tubo (ângulo quiral θ) é 30° , nanotubos *zigzag*, onde o ângulo quiral é 0° e representados pelos índices (n,0) e nanotubos *quirais*, onde o ângulo varia entre 0° e 30° [10]. SWNTs podem ser metálicos ou semicondutores dependendo unicamente da estrutura definida pelos índices (n,m). Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWNT⁴), onde vários SWNTs de diferentes diâmetros e quiralidades se agrupam coaxialmente para formar um tubo, foram os primeiros a serem estudados. Sabe-se que a distância entre as paredes de dois SWNTs dentro de um MWNT está em torno de 0,34nm que é aproximadamente a distância entre os planos no grafite 3D. Os CNTs tendem a formar feixes (*bundles*) através da interação de Van der Waals.

Os nanotubos quando puros são quimicamente estáveis apresentando reatividade muito baixa. A modificação química dos mesmos (funcionalização, dopagem) ou sua

²Do inglês, *Single Wall Carbon Nanotube*

³Existem trabalhos na literatura mostrando a existência de nanotubos de carbono de diâmetro extremamente reduzido, da ordem de 0,3-0,4nm. Em geral, são observados envoltos por outros nanotubos ou crescidos dentro de zeólitas [7, 8, 9]. Entretanto, a maior parte dos nanotubos obtidos em larga escala, via processos convencionais, possuem diâmetros maiores.

⁴Do inglês, *Multi Wall Carbon Nanotube*

modificação estrutural é fundamental para potencializar as aplicações desses materiais e melhorar o entendimento da físico-química desses sistemas [11, 12, 13]. As propriedades mecânicas dos CNTs são marcantes. São os materiais mais fortes e rígidos conhecidos, em termos de tensão aplicada e módulo elástico, respectivamente, sendo cinquenta vezes mais rígidos que o aço, por exemplo [14, 15, 16]. Isto possibilita aos CNTs serem mais indicados em revestimentos de estruturas mecânicas fortemente tensionadas como aviões, carros de corrida, prédios, estações espaciais, etc. Outra propriedade interessante é sua baixa densidade ($\sim 1,3 \text{ g/cm}^3$) que os tornam estruturas bastante leves quando comparadas com outros materiais. Podem, portanto, ser utilizados em roupas e materiais esportivos, coletes balísticos e até elevadores espaciais [17]. Os MWNTs têm a interessante propriedade de permitir o deslizamento entre os tubos concêntricos. Esta propriedade permite o deslocamento linear ou rotacional de um tubo interno em relação a um outro externo sem fricção, semelhante a um telescópio [18]. Uma consequência disso é que os MWNTs podem ser estruturas básicas para a formação de nanomotores, nanoreostatos, e nanosciladores como mostrado em um estudo teórico em que os autores sugerem que os tubos internos podem manter um movimento oscilatório dentro de outros tubos com diâmetro maiores com frequência da ordem de 1 GHz [19].

As propriedades vibracionais dos nanotubos de carbono têm sido exploradas fortemente ao longo dos anos através da Espectroscopia Raman Ressonante [20, 21, 22]. Essa técnica, baseada no espalhamento inelástico da luz pela amostra, tem se mostrado extremamente poderosa para caracterizar muitas das propriedades físicas dos nanotubos de carbono. A banda G (ou banda grafítica) localizada em torno de 1582 cm^{-1} é uma identidade de todas as estruturas sp^2 de carbono ⁵ e origina-se da vibração planar da ligação C-C [22]. Quando os ângulos e os comprimentos de ligação são modificados por estiramentos devido a interações com outros sistemas ou ainda devido à perturbações externas, devido a pressão por exemplo, a simetria hexagonal dos anéis aromáticos é quebrada. A banda G, portanto, é altamente sensível a efeitos de estiramento em ligações do tipo sp^2 e pode ser usada para verificar qualquer modificação na estrutura dos SWNTs causada por *strain*. Efeitos de curvatura são responsáveis pela observação de várias componentes na região espectral da banda G de um SWNT. Enquanto um único pico ($\omega_G \approx 1582 \text{ cm}^{-1}$) é observado para a folha de grafeno, até seis componentes podem ser ativas no espectro Raman de um nanotubo chiral [20]. As componentes da banda G têm ainda uma leve

⁵Em toda esta Tese utilizaremos o cm^{-1} como um sistema de unidades padrão para frequência Raman e/ou energia da vibração, pois a conversão do número de onda (cm^{-1}) para frequência convencional (Hz) é imediata através da utilização das seguintes relações: $E = \hbar c 2\pi/\lambda$ e $f = c/\lambda$. Assim, podemos calcular que $1\text{cm}^{-1} \approx 0,03 \text{ THz}$ ou $0,124 \text{ meV}$

dependência com o diâmetro e a condutividade do tubos, fazendo a banda G um fator de prova para identificação dos tubos [23]. Os modos de baixa frequência chamados modos de respiração radial (RBM-*Radial Breathing Modes*), são característicos dos nanotubos de carbono. Os modos RBM são importantes por dois pontos: (i) Para determinação do diâmetro de um nanotubo através da dependência da frequência ω_{RBM} em relação a d_t e (ii) para relacionar os ω_{RBM} com as energias de transição ótica de ressonância E_{ii} [24]. O espectro Raman também possui a banda dispersiva D (em torno de 1345 cm^{-1} para uma excitação de 2,41 eV) e a banda G' (em torno de 2600 cm^{-1}) as quais fornecem informações de sobre processo de espalhamento de segunda ordem e sobre defeitos estruturais.

Os Nanotubos de Carbono de Parede Dupla (DWNT⁶) são sistemas protótipos interessantes porque são uma estrutura intermediária entre os SWNT e os MWNT. Como possuem apenas dois tubos concêntricos, e o diâmetro dos tubos externos é da mesma ordem de nanotubos SWNTs, os DWNTs aparecem como candidatos excelentes para aplicação da engenharia de materiais compósitos baseados em nanotubos, com os dois tubos desempenhando diferentes funções: o nanotubo externo assegura o acoplamento químico com o ambiente exterior e o nanotubo interno atua como suporte mecânico para o sistema como um todo. Neste sentido, a espectroscopia Raman ressonante é uma importante técnica no estudo dos DWNTs, porque dependendo da energia do laser utilizada para excitar a amostra, é possível ter ambos os tubos interno e externo em ressonância com uma dada energia do laser. Combinando a distribuição de diâmetro da amostra com a energia de excitação, é possível separar quatro distintas configurações para tubos externo/interno dos DWNTs, i.e., S/M, M/S, S/S, M/M (S e M significa semicondutor e metálico, respectivamente). As energias das transições eletrônicas para os tubos internos e externos são bem separadas uma das outras de modo a facilitar a correlação entre os modos RBM e os índices estruturais (n,m).

Nanotubos de carbono exibem modificações estruturais interessantes quando submetidos a altas pressões pois eles podem facilmente ter a sua seção reta transversal deformada através de forças radiais. Modelos teóricos têm demonstrado que um SWNT tem sua seção reta inicial circular modificada para poligonal (quando em *bundles*), oval e após atingir uma pressão crítica p_c tende a colapsar numa estrutura semelhante a um amendoin (*peanut*) a medida que aumenta a pressão externa na sua superfície [25, 26, 27, 28]. Estas modificações morfológicas geram modificações na estrutura eletrônica e nas propriedades vibracionais dos CNTs. Experimentalmente, tem sido observado modificações estruturais

⁶Do inglês, *Double Wall Carbon Nanotube*

profundas através do deslocamento da banda G e modos RBM que têm sido identificadas como assinatura dessas transições de fase estruturais [29, 30, 31, 32]. Para DWNTs, por exemplo, sabe-se que o nanotubo externo é mecanicamente suportado através de sua interação com o nanotubo interno, de tal forma que o colapso deste nanotubo se dá de forma retardada em relação a um SWNT com o mesmo diâmetro [33, 34, 35]. Entretanto, muitas dessas assinaturas espectrais têm gerado ampla discussão na literatura e não foram bem relacionadas com a teoria de tal forma que a combinação de modelos teóricos e dados experimentais sobre a evolução estrutural dos CNTs com pressão ainda não está completamente estabelecida.

Estudos em estruturas defeituosas e mecanicamente deformadas são bastante intensos porque representam muito melhor a situação real do aparato experimental e/ou do ambiente em que os materiais estão inseridos. Entretanto, este tipo de metodologia é bastante limitada devido a falta de um controle maior dos defeitos e deformações estruturais. A principal propriedade que torna estas nanoestruturas de carbono como fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno com um nível de aplicação extremamente alto é a sensibilidade à presença de diversas moléculas, até mesmo aquelas consideradas quimicamente inativas, quando próximas de sua superfície. A interação dos nanotubos de carbono com as espécies dopantes pode ser não-covalente (sistemas que interagem fracamente com os nanotubos) e covalente (sistemas que interagem fortemente com os nanotubos de carbono gerando modificações drásticas nas suas propriedades) [36]. Basicamente, há três principais formas de dopagem: dopagens exoédricas (intercalação nos *bundles*), dopagens endoédricas (encapsulamento) e dopagens no plano (substitucionais), onde átomos de carbono são substituídos pela espécie dopante. É possível neste tipo de estrutura sp^2 modificar consideravelmente suas propriedades introduzindo diferentes espécies químicas mesmo em baixas concentrações [37, 38, 39]. Da mesma forma que acontece com os SWNTs, o nanotubo externo dos DWNTs pode ainda ser modificado de várias maneiras através de dopagem química e pressão externa. Entretanto, as propriedades do nanotubo interno podem ainda ser preservadas [40]. Nanotubos de carbono podem também ser preenchidos com fulerenos (C_{60} , C_{70}) formando interessantes estruturas híbridas similares às vagens de ervilhas (*peapods*) [41]. Tais sistemas permitiram a observação em tempo real de fenômenos de dimerização, difusão e coalescência em nível molecular [42].

É bem conhecido que o tratamento de estruturas de carbono em altas-pressões e altas temperaturas (HpHT)⁷ produzem novas fases do carbono que tem propriedades extremamente interessantes [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. Por exemplo, o tratamento

⁷Hp-High Pressure e HT-High Temperature.

HpHT do sólido de fulereno C_{60} produz uma variedade enorme de fases polimerizadas do fulereno conhecido como polímeros de fulereno [50, 52]. Tais estruturas consistem de ligações do tipo sp^2 e sp^3 para os átomos de carbono das moléculas de C_{60} . Estas novas estruturas são interessantes por apresentarem propriedades tais como alta dureza (igual ou superior ao diamante) [49] e ferromagnetismo (na estrutura romboédrica) [48] dentre outras que abrem possibilidades de aplicação que outras estruturas mais conhecidas como grafite e diamante não possuem. Este tipo de polimerização também foi proposto para nanotubos de carbono, principalmente, quando em *bundles*. Uma quantidade enorme trabalhos teóricos tem explorado estruturas polimerizadas de nanotubos de carbono e muitos trabalhos experimentais que exploram diversos ponto do digrama de fase (p-T) a fim de explorar e/ou sintetizar estas estruturas [44, 45, 46, 47, 53]. Através de medidas de espectroscopia Raman e difração de raios X sabe-se que pouca modificação estrutural ocorre em temperaturas moderadas e pressões menores que 20 GPa [54]. A aplicação de um tratamento HpHT em nanotubos também tem sido explorado para transformação em grafite e formação de nanocristais de diamante [45]. Neste sentido, os DWNTs se mostram mais interessantes porque podemos modificar a estrutura sp^2 do nanotubo externo sem perturbar a superfície do nanotubo interno, preservando suas propriedades mecânicas e eletrônicas. Por mais estas razões, o controle da funcionalização dos DWNTs se mostram bem mais promissores que os SWNTs.

Esta tese está dividida em 5 capítulos. No capítulo 1, descreveremos as propriedades fundamentais dos nanotubos de carbono a partir da estrutura do grafeno. No capítulo 2, mostraremos de forma geral todas as técnicas experimentais e métodos teóricos utilizados nesta Tese. No capítulo 3, será apresentado o estado da arte da pesquisa em nanotubos de carbono puros e quimicamente modificados em condições extremas de pressão e temperatura. No capítulo 4, mostraremos resultados experimentais para estudos de DWNT sobre efeito de pressões hidrostáticas utilizando dois meios compressores: óleo de parafina e NaCl. Cálculos teóricos ajudarão no entendimento do comportamento dos DWNTs quando submetidos a pressão. No capítulo 5, estudaremos o efeito da intercalação de átomos de bromo sobre a evolução estrutural dos DWNTs. Neste capítulo faremos um estudos da influência química de entidades dopantes nas propriedades estruturais dos nanotubos em geral. No capítulo 6, utilizaremos amostras de DWNTs para estudar transformações estruturais sobre efeito de altas pressões e altas temperaturas. Finalmente, apresentaremos na seção seguinte as conclusões e perspectivas deste trabalho.

1 Nanotubos de Carbono: Aspectos Estruturais, Eletrônicos e Vibracionais

Do ponto de vista conceitual, os nanotubos de carbono podem ser vistos como uma folha de grafeno (uma única camada de grafite) enrolada formando um tubo com diâmetro nanométrico e parede com espessura de um átomo. As propriedades físicas especiais dos nanotubos são basicamente determinadas a partir da estrutura do grafeno, que possui dispersão eletrônica linear com a peculiaridade de ser um semicondutor de *gap* zero ou seja, a banda de valência toca a banda de condução para os estados com vetor de onda na de borda da 1ª zona de Brillouin.

1.1 Propriedades Estruturais

Em nível acadêmico, o grafeno tem uma longa história porque o mesmo constitui a base para o estudo estrutural e eletrônico do grafite, dos fulerenos e dos nanotubos de carbono. Sua estrutura planar e hexagonal foi concebida como um *modelo ideal* para entender as propriedades físico-químicas das outras estruturas de carbono com hibridização sp^2 . O arranjo de átomos ligados por ligações σ provenientes de orbitais híbridos tipo sp^2 formam uma rede hexagonal com aspecto semelhante a um favo de mel.

Os nanotubos de carbono são descritos, em primeira aproximação, em termos da estrutura do grafeno. Os índices inteiros (n,m) determinam as propriedades estruturais de um nanotubo conforme mostra a Figura 1a. O vetor *quiral* \vec{C}_h caracteriza o tubo sendo escrito como $\vec{C}_h = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \equiv (n, m)$, onde \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores de base da rede hexagonal do grafeno, e têm módulo dado por $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a = \sqrt{3}a_{C-C}$; onde a_{C-C} é a distância entre dois átomos de carbono no grafeno. Uma outra forma de caracterizar estruturalmente os nanotubos de carbono é através de seu diâmetro (d_t) e sua quiralidade

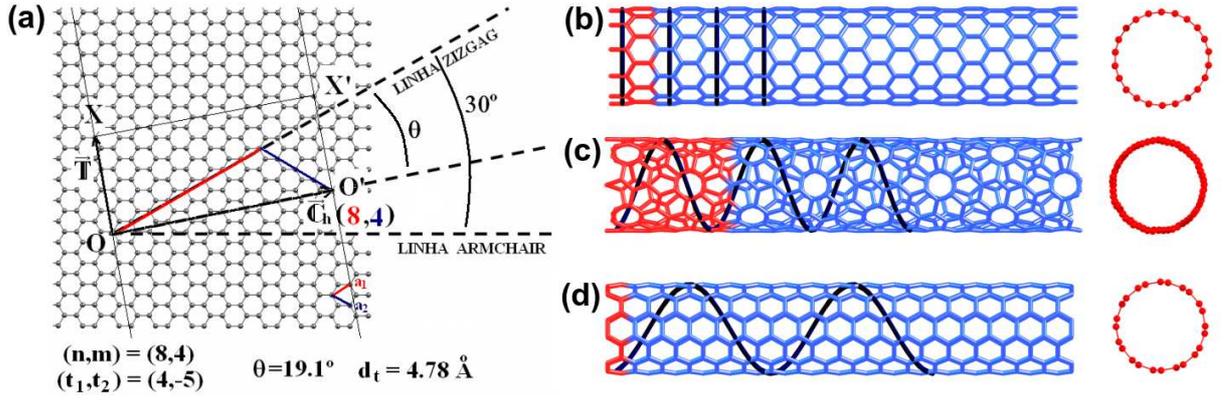


Figura 1: (a) Parâmetros estruturais que identificam um SWNT. Vetores quiral (\vec{C}_h) e translacional (\vec{T}), ângulo quiral (θ) e diâmetro (d_t) para o nanotubo (8,4). À direita, ilustração da estrutura atômica de um nanotubo de carbono. Os átomos pertencentes a célula unitária estão em vermelho. Espirais em preto ao redor do nanotubo ilustram a sequência de anéis aromáticos que definem a quiralidade dos nanotubo (11,0) *zigzag* (b), nanotubo (8,4) *quiral* (c), nanotubo (6,6) *armchair* (d).

(θ), os quais são facilmente encontrados através das relações:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + mn}}{\pi} \quad (1.1)$$

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1|} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}m}{(2n + m)} \right) \quad (1.2)$$

Nanotubos tipo *zigzag* possuem n arbitrário mas $m = 0$ ($n, 0$) e $\theta = 0^\circ$. Nanotubos tipo *armchair* possuem n e m iguais (n, n) e $\theta = 30^\circ$. Nanotubos *quirais* possuem n e m arbitrários (n, m) e θ arbitrário ($0^\circ < \theta < 30^\circ$) conforme ilustrado nas Figura1b-d. Os vetores que definem a rede unidimensional de um nanotubo de carbono são os vetores quiral \vec{C}_h e translacional \vec{T} , sendo $\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2$. Adicionando o vetor translacional \vec{T} ao vetor quiral \vec{C}_h podemos definir a célula unitária do nanotubo projetada no plano de grafeno. É necessário que $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ e que $|\vec{T}|$ seja o menor possível. Estas condições exigem que o vetor \vec{T} conecte dois átomos de carbono cristalograficamente equivalentes e ao mesmo tempo gere a célula mínima de repetição ao longo do eixo do tubo. Da primeira condição, temos que:

$$\frac{t_1}{t_2} = -\frac{(2m + n)}{(2n + m)}. \quad (1.3)$$

Se desejamos satisfazer a segunda condição, temos

$$t_1 = \frac{(2m + n)}{d_r} \quad e \quad t_2 = -\frac{(2n + m)}{d_r}, \quad (1.4)$$

onde $d_r = \text{mdc}(2m+n, 2n+m)^1$. A célula unitária de um nanotubo de carbono projetada sobre a folha de grafeno é um retângulo formado pelos vetores \vec{C}_h e \vec{T} conforme mostramos na Figura 1b, representado pelo retângulo $OO'X'X$. A célula unitária do nanotubo consiste da união do ponto O ao ponto O' e do ponto X ao ponto X' .

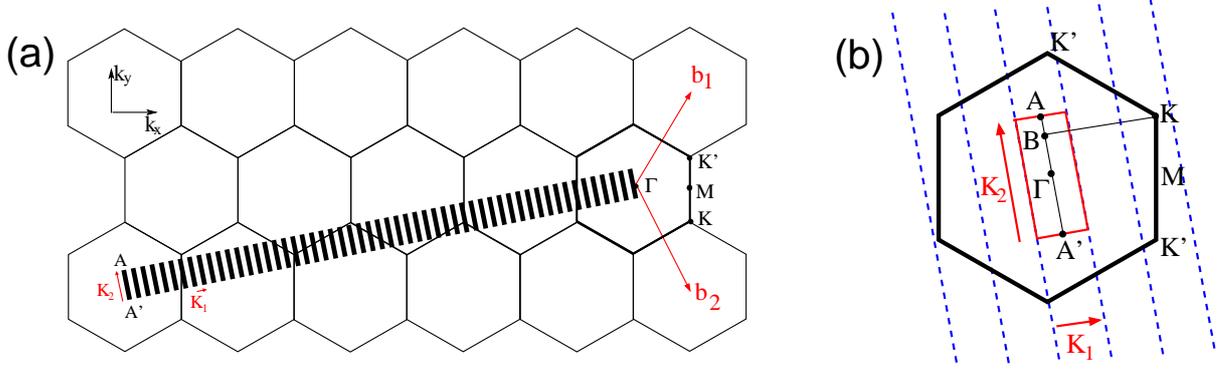


Figura 2: (a) A rede recíproca de um SWNT (8,4) projetada sobre a rede recíproca do grafeno corresponde a estes N segmentos de retas determinadas pelos vetores \vec{K}_2 e espessados por uma distância igual ao módulo do vetor \vec{K}_1 . (b) Detalhes das linhas formadas pela prolongação contínua do vetor \vec{K}_2 , as quais são chamadas linhas de corte (*cutting lines*). O módulo de \vec{K}_2 também determina a zona de Brillouin dos nanotubos de carbono, de tal forma que toda a zona de Brillouin do grafeno é “cortada” e tais cortes definirão os vetores de onda permitidos para os SWNTs.

Se cada célula primitiva da rede hexagonal do grafeno formada pelos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 contém dois átomos de carbono e um hexágono contém dois átomos de carbono, então o número de hexágonos N dentro de uma célula unitária de um nanotubo será dado pela razão entre a área definida pelos vetores \vec{T} e \vec{C}_h e a área de um hexágono, ou seja:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = 2 \frac{(n^2 + m^2 + mn)}{d_r}. \quad (1.5)$$

A rede recíproca de um nanotubo de carbono dentro deste esquema pode ser encontrada usando as relações de ortogonalidade:

$$\vec{K}_1 \cdot \vec{C}_h = \vec{K}_2 \cdot \vec{T} = 2\pi \quad (1.6)$$

$$\vec{K}_1 \cdot \vec{T} = \vec{K}_2 \cdot \vec{C}_h = 0 \quad (1.7)$$

Utilizando estas relações encontramos que

$$\vec{K}_1 = \frac{(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2)}{N} \quad e \quad \vec{K}_2 = \frac{(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2)}{N}, \quad (1.8)$$

¹ mdc é máximo divisor comum entre os dois argumentos da função.

onde \vec{b}_1 e \vec{b}_2 são os vetores que geram o espaço recíproco do grafeno (ver Anexo B) e que satisfazem a condição $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Os valores de t_1 e t_2 são inteiros, significando que $N\vec{K}_1 = -t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2$ é um vetor da rede recíproca do grafeno. Desde que t_1 e t_2 não têm divisor comum (exceto 1), nenhum dos $\mu\vec{K}_1$ ($\mu = 1, 2, \dots, N - 1$) são vetores da rede recíproca do grafeno. Eles formam um conjunto quantizado de N vetores (juntamente com $\vec{k} = 0$) associados com as condições de contorno periódicas para o vetor quiral \vec{C}_h . Associados ao vetor translacional \vec{T} temos infinitos vetores da rede recíproca (caso o tubo seja infinito). Assim para um valor de k contínuo devemos considerar o conjunto infinito dos vetores $k\vec{K}_2/|\vec{K}_2|$ como sendo os vetores de onda permitidos para os nanotubos.

1.2 Propriedades Eletrônicas

Uma das mais fascinantes propriedades dos SWNTs é a capacidade desses poderem ser metálicos ou semicondutores dependendo apenas dos parâmetros estruturais. A estrutura eletrônica 1D dos nanotubos de carbono pode ser obtida, em primeira aproximação, aplicando o método de dobramento de zona (*zone folding*) às bandas eletrônicas da estrutura 2D do grafeno. Então, para os CNTs devemos apenas aplicar as condições de contorno anteriormente encontradas para a rede recíproca de um CNT, ou seja,

$$E_{CNT}(k, \mu) = E_{graf2D}\left(k\frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu\vec{K}_1\right) \quad (\mu = 0, 1, 2, \dots, N - 1). \quad (1.9)$$

Podemos calcular analiticamente este vetor $(k_x, k_y) = k\vec{K}_2/|\vec{K}_2| + \mu\vec{K}_1$ para nanotubos do tipo *armchair* e *zigzag*. Pode-se facilmente mostrar que para os nanotubos do tipo $(n,0)$ e (n,n) os vetores \vec{K}_1 e \vec{K}_2 são dados, respectivamente, por $\vec{K}_1 = (2\vec{b}_1 + \vec{b}_2)/2n$, $\vec{K}_2 = -n\vec{b}_2/2$ e $\vec{K}_1 = (\vec{b}_1 + \vec{b}_2)/2n$, $\vec{K}_2 = (\vec{b}_1 - \vec{b}_2)/2$.

As relações de dispersão para nanotubos de carbono serão dados pelo vetores (k_x, k_y) permitidos na rede recíproca do grafeno. Sendo assim, os vetores $(k_x, k_y)^{zigzag}$ e $(k_x, k_y)^{armchair}$ serão dados por ²:

$$(k_x, k_y)^{zigzag} = -k\hat{i} + \frac{4\pi\mu}{2na}\hat{j} \quad e \quad (k_x, k_y)^{armchair} = k\hat{j} + \frac{4\pi\mu}{2\sqrt{3}na}\hat{i} \quad (1.10)$$

²Deve-se notar que para o caso dos nanotubos *armchair* utilizamos os vetores convencionais $\vec{b}_1 = (2\pi/\sqrt{3}a, 2\pi/a)$ e $\vec{b}_2 = (2\pi/\sqrt{3}a, -2\pi/a)$. No caso de nanotubos *zigzag*, fizemos uma adaptação dos vetores \vec{b}_1 e \vec{b}_2 em relação ao sistema de coordenadas xy para que sejam dados por: $\vec{b}_1 = (-2\pi/\sqrt{3}a, 2\pi/a)$ e $\vec{b}_2 = (4\pi/\sqrt{3}a, 0)$. Isto, não modifica a relação de dispersão dos nanotubos.

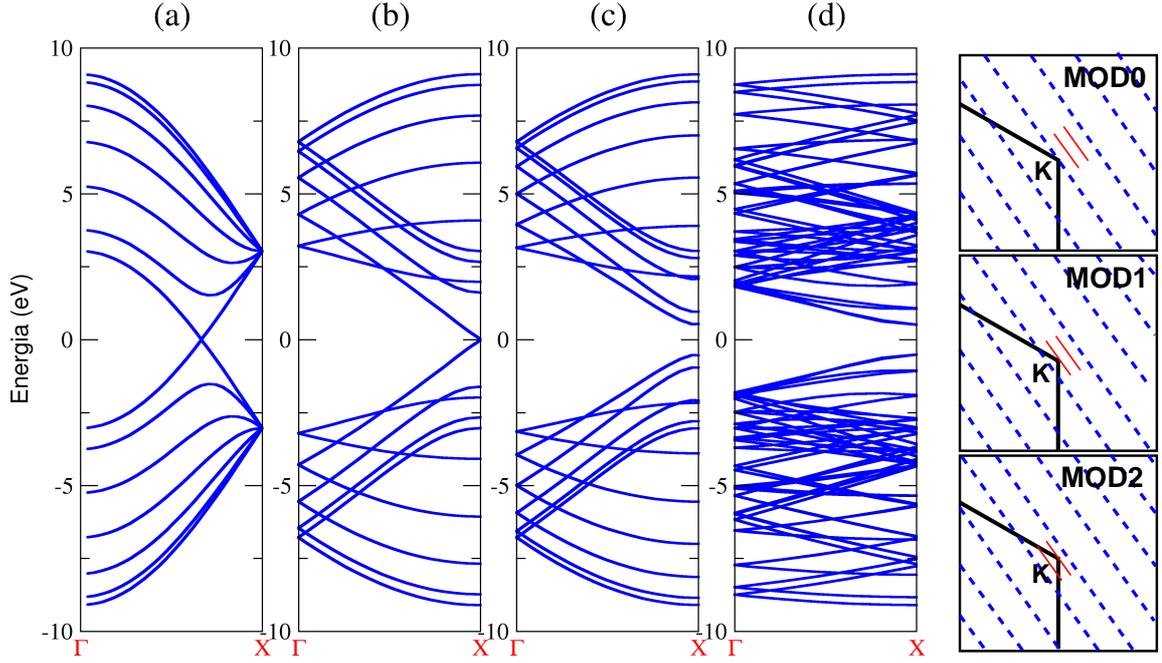


Figura 3: Relação de dispersão para as bandas eletrônicas π e π^* dos nanotubos (6,6) (a), (9,0) (b), (11,0) (c) e (8,4) (d). Os parâmetros utilizados para o cálculo de estrutura de bandas foram $\epsilon_\pi = 0$, $t = -3,033\text{eV}$ e $s = 0$. À direita, mostramos figuras esquemáticas que definem três classes de SWNTs: MOD0 - metálicos, onde uma linha de corte (pontilhada em azul) atravessa o ponto K; MOD1 e MOD2 - semicondutores, onde as linhas de corte não coincidem com o ponto K e este está localizado à distância de $1/3$ e $2/3$ (representado pelas linhas vermelhas) em relação às linhas de corte.

Estes valores de (k_x, k_y) valem para qualquer valor contínuo de k e $\mu=1,2,\dots,N-1$. Desta forma obtemos valores $n\sqrt{3}k_x a = 2\pi\mu$ para tubos *armchair* e $nk_y a = 2\pi\mu$ para tubos *zigzag*. Substituindo estes valores na Equação 1.9, podemos facilmente encontrar expressões analíticas para as relações unidimensionais de dispersão dos elétrons (estrutura de bandas) formadas para esses nanotubos de carbono aqui:

$$E_{CNT}^{armchair}(k, \mu) = \pm t \left\{ 1 + 4\cos\left(\frac{\mu\pi}{n}\right)\cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right\}^{1/2} \quad (1.11)$$

$$E_{CNT}^{zigzag}(k, \mu) = \pm t \left\{ 1 + 4\cos\left(\frac{\mu\pi}{n}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{\mu\pi}{n}\right) \right\}^{1/2} \quad (1.12)$$

Como exemplo, aplicamos este resultado para os nanotubos (6,6), (9,0), (11,0) e (8,4) na Figura 3. Podemos observar que usando este modelo somente o nanotubo (11,0) é semicondutor de *gap* não-nulo. O nanotubo (6,6), entretanto, mostra-se metálico pois há níveis cruzando o nível de Fermi ($E_F = 0$ eV na Figura 3), que corresponde a $\epsilon_\pi = 0$. Na verdade, para um nanotubo particular (n, m) , se a linha de corte passa através de um ponto K da zona de Brillouin 2D do grafeno, as bandas π e π^* são degeneradas e o nanotubo

apresentará *gap* nulo. Neste caso, como será mostrado adiante, a densidade de estados no nível de Fermi terá um valor finito, e portanto, tais nanotubos serão metálicos. Se as linhas de corte não passam através de um ponto K, o nanotubo de carbono será semicondutor, apresentando um *gap* finito. A condição para que o nanotubo seja metálico, como pode ser facilmente verificada na Figura 2, acontecerá quando a razão entre o comprimento \overline{BK} e o módulo do vetor \vec{K}_1 for um inteiro. Facilmente pode ser mostrado que³

$$\overline{BK} = \frac{2n + m}{3} K_1. \quad (1.13)$$

Assim, pode-se mostrar que tubos *armchair* ($n = m$) e nanotubos com $n - m$ (ou $2n + m$) múltiplo de 3 são sempre metálicos e nanotubos em que $n - m$ não é múltiplo de 3, são semicondutores. Essa regra é válida para nanotubos com diâmetros superiores a 0,8nm. Alguns nanotubos onde $n - m$ não é múltiplo de 3, mas possuindo pequeno diâmetro, são metálicos devido ao confinamento eletrônico e reibridização dos orbitais σ e π [10, 20].

De fato, SWNTs podem ser classificados em três categorias diferentes, dependendo se $\text{MOD}(2n+m,3)^4 = 0, 1$ ou 2 conforme pode ser visto na Figura 3. Neste caso, SWNTs do tipo MOD1 e MOD2 são dois tipos de nanotubos semicondutores, pois nenhum vetor k permitido atravessa o ponto K. Para os SWNTs do tipo MOD0, uma linha de corte atravessa o ponto K de tal forma que eles serão metálicos. Entretanto, devido aos efeitos de curvatura, somente nanotubos *armchair* ($n=m$) são verdadeiramente metálicos, enquanto outros SWNTs do tipo MOD0 com ($n \neq m$) são metálicos à temperatura ambiente, mas exibem um pequeno *gap* (da ordem de meV) dependendo da quiralidade.

Embora a estrutura eletrônica 1D de um nanotubo de carbono pareça complicada quando observamos a Fig. 3d, ela é extremamente simples quando analisamos a densidade de estados eletrônicos 1D (Fig. 4). O fato mais interessante é que a intensidade de absorção e emissão ótica nos nanotubos é relacionada fundamentalmente com os estados eletrônicos nas singularidades de van Hove (vHS⁵), portanto simplificando profundamente a análise dos experimentos óticos. As vHSs próximas ao nível de Fermi são provenientes das linhas de corte próximas ao ponto K na zona de Brillouin 2D do grafeno. A distância entre duas linhas de corte $|\vec{K}_1|$ pode ser facilmente mostrada que vale $2/d_t$, dando portanto uma dependência $1/d_t$ para a distância entre as vHSs. A direção das linhas de corte com relação aos eixos da zona de Brillouin 2D depende da direção do vetor quiral de enrolamento em relação aos vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede 2D do grafeno. Portanto, a direção

³Pela Figura 2, temos que $\Gamma B \hat{k}_2 + BK \hat{k}_1 = \overline{\Gamma K}$. Se escrevermos $BK \hat{k}_1 = \alpha \vec{K}_1$, podemos aplicar o produto escalar por \vec{K}_1 dos dois lados da equação anterior, obtemos que $\alpha = (\overline{\Gamma K} \cdot \vec{K}_1) / |\vec{K}_1|^2 = \frac{2n+m}{3}$

⁴A função $\text{MOD}(A,B)$ denota o resto da divisão de A por B.

⁵Do inglês, *van Hove Singularities*

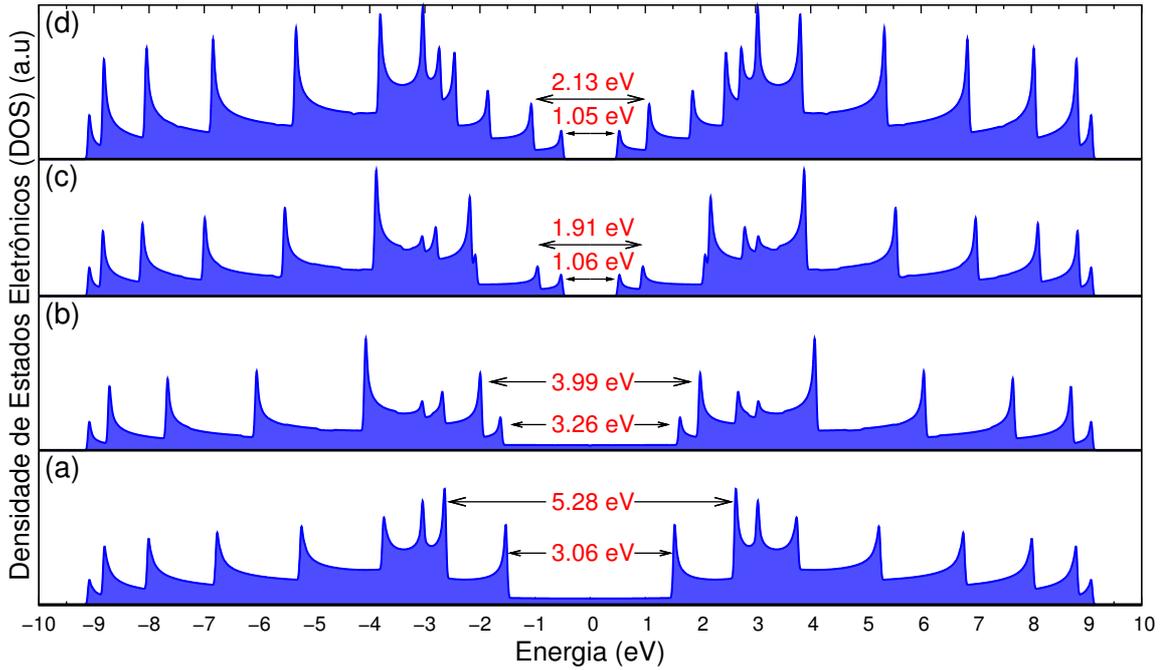


Figura 4: Densidade de Estados Eletrônicos para nanotubos metálicos (6,6) (a) e (9,0) (b) e nanotubos semicondutores (11,0) (c) e (8,4) (d). As transições óticas acontecem nos SWNTs entre primeiras vHSs da banda de condução e valência (v_1-c_1 , v_2-c_2 , etc.) conforme mostrado através das setas e são tradicionalmente chamadas de S_{11} , S_{22} , M_{11} , etc, para semicondutores e metálicos respectivamente, ou E_{11}^S , E_{22}^S , E_{11}^M , etc. Transições cruzadas entre as bandas c_1-v_2 , c_2-v_1 , etc. são proibidas por regras de seleção para polarização da luz paralela ao eixo do tubo, sendo, portanto, extremamente fracas. Essas transições são observadas usando luz polarizada perpendicular ao eixo do tubo.

das linhas de corte depende do ângulo quiral θ , ocasionando uma dependência das energias onde as vHSs ocorrem, com a quiralidade, pois os contornos de energia constante quando se afasta do ponto K não são círculos e sim triângulos arredondados (fenômeno conhecido com *trigonal warping effect*). Portanto, fica fácil imaginar que cada nanotubo (n,m) possui um conjunto distinto de vHSs na sua banda de valência e condução, e um conjunto diferente de energias de transição eletrônica para as transições óticas entre as vHSs como pode ser observado na Figura 4. Por esta razão, experimentos óticos podem ser usados para determinação estrutural dos índices (n,m) de um SWNT.

Se nós chamarmos de E_{ii} , a energia de transição eletrônica entre os estados de valência e condução com a mesma simetria, com os índices $i = 1,2,3,\dots$ nomeando os valores E_{ii} para um dado SWNT, um conjunto de valores E_{ii} serão específicos para cada nanotubo (n,m). A Figura 5 mostra os valores E_{ii} para todos os SWNT (n,m) possuindo diâmetro entre 5 e 25 Å, calculados via método de *tight-binding*. Este gráfico, chamado de *Kataura plot* [57, 58], tem sido amplamente usado para interpretar o espectro ótico dos nanotubos

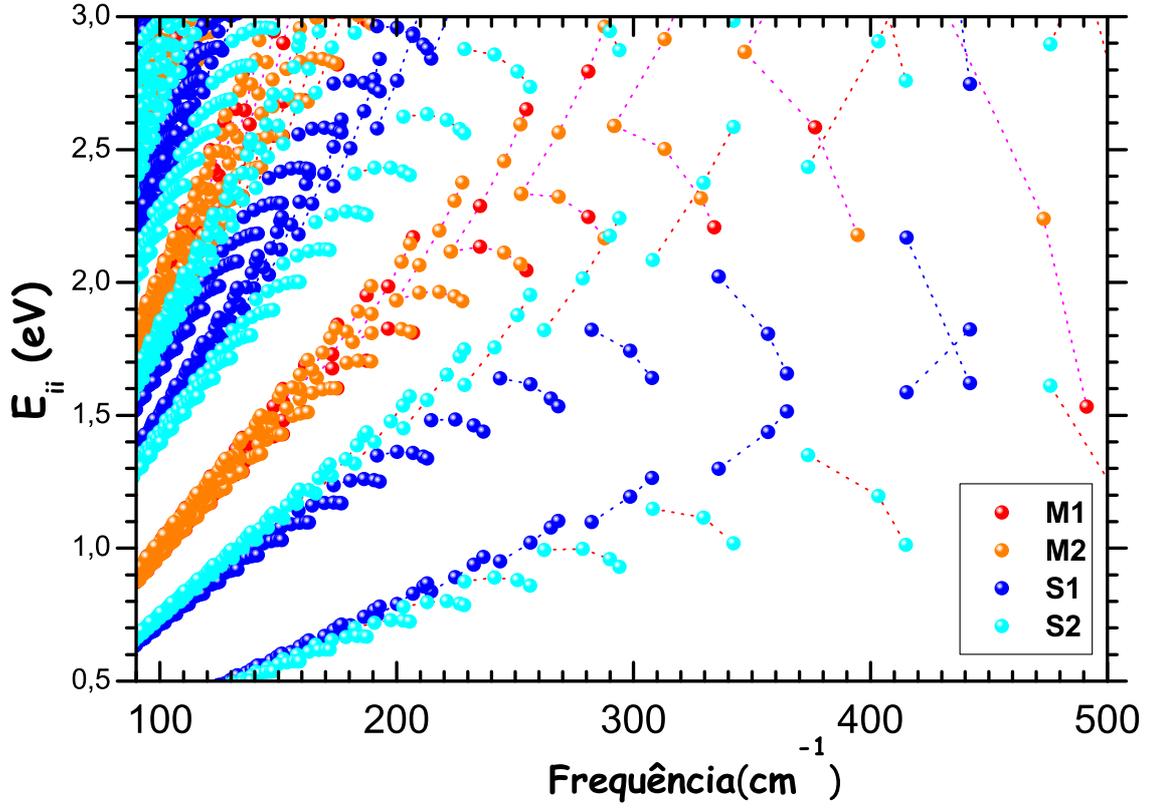


Figura 5: *Kataura plot*: Conjunto de todas as transições óticas permitidas para todos os SWNTs no intervalo de diâmetro ou frequência considerado. Os índices S e M são usados para identificar as energias de transição E_{ii}^M para nanotubos metálicos e E_{ii}^S para nanotubos semicondutores. As famílias de nanotubos com $2n+m$ constante estão agrupadas através das linhas pontilhadas. M1 e M2 valem para SWNTs metálicos, onde M1 estão agrupados SWNTs com n e m múltiplos de 3. Os grupo S1 e S2 valem para tubos semicondutores do tipo 1 e 2 respectivamente. Este *Kataura plot* foi construído em função das frequências ω_{RBM} dos SWNTs calculados com a equação desenvolvida por Jorio et al. [55] o qual relaciona ω_{RBM} vs. d_t (ver Eq. 1.14), com as energias E_{ii} calculadas usando o com modelo *tight-binding* extendido e com correções usando teoria de muitos corpos (efeitos excitônicos) parametrizado com resultados de fotoluminescência [56]. Observe que existe uma dependência $\sim 1/d_t$ das energias de transição, significando que a medida que o diâmetro do tubo aumenta as energias das transições diminuem.

de carbono. Neste sentido, é importante introduzir o conceito de densidade de estados conjunta (JDOS), que é relacionada com processos óticos. Enquanto a DOS, é a densidade de estados eletrônicos vs. energia acima e abaixo do nível de Fermi, a JDOS é a densidade de estados eletrônicos que pode absorver e emitir fótons em função da energia fornecida. Portanto, a JDOS começa da energia zero e possui vHSs em valores de energia equivalente a diferença entre duas vHSs na DOS, observando algumas regras de seleção. Então, a Figura 5 também representa a posição das vHSs na JDOS para vários SWNTs, neste caso

para luz polarizada ao longo do eixo do nanotubo.

1.3 Métodos de Síntese

Várias técnicas têm sido desenvolvidas e aprimoradas com a finalidade de produzir nanotubos de carbono em larga escala. Dentro as principais podemos citar o método de *Descarga por Arco Elétrico* que se baseia na sublimação de carbono contido em um eletrodo negativo devido às altas temperaturas causadas pela descarga. No processo de *Ablação* um pulso de laser vaporiza o grafite em um reator de altas temperaturas e um gás inerte é lançado na câmara. Os nanotubos desenvolvem-se aderidos às superfícies resfriadas do reator quando o carbono vaporizado condensa. Tal técnica foi desenvolvida por R. Smalley para observar modificações no grafite. Somente depois do aparecimento dos nanotubos Smalley verificou que a técnica poderia ser utilizada para tal fim [59]. É a técnica mais cara, mas consegue produzir SWNTs com um bom controle da distribuição de diâmetros. A técnica CVD [60] (*Chemical Vapor Deposition*) é mais antiga (desenvolvida em 1959) mas somente em 1993 foi usada para sintetizar nanotubos de carbono [61]. Ela é baseada no crescimento de nanotubos sobre um substrato contendo nanopartículas catalisadoras tais como Níquel, Cobalto, Ferro e suas ligas. Os nanotubos crescem com o diâmetro determinado pelo tamanho da nanopartícula catalisadora devido à presença de uma atmosfera gasosa contendo carbono.

Vários métodos de síntese de DWNTs têm sido relatados na literatura [62, 63, 64, 65]. O método de Descarga por Arco Elétrico também tem sido utilizado para sintetizar DWNTs [62]. Entretanto, ainda é difícil produzir DWNTs em larga escala usando este método. Um dos métodos mais inovadores para produção de DWNTs é a coalescência de moléculas de C_{60} encapsulados no interior de SWNTs [63]. Trata-se de um método onde $C_{60}@SWNT$ (*peapods*) são submetidos a temperaturas de $1200^{\circ}C$ para que as moléculas de C_{60} se unam e formem um segundo tubo dentro do SWNT original. Neste caso, os tubos internos dos DWNTs são de diâmetro fixo ($\sim 0,7nm$) e, em geral, não contínuos ao longo do comprimento do tubo externo. Este método tem sido aplicado recentemente com sucesso na produção de TWNTs a partir de *peapods* de DWNTs [66]. Muitos grupos têm utilizado o método de CVD para a síntese de DWNTs [64] usando diversos compostos como fontes de carbono, dentre eles metano, acetileno, ethanol, benzeno e n-hexano, sendo este último o que apresentou maior seletividade e rendimento [65]. Endo et al. [67] desenvolveram um método CVD usando um catalisador de condicionamento de molibdênio na extremidade do forno e um segundo catalisador de ferro na parte central, produzindo DWNTs com

alta pureza (mais de 95 %).

1.4 Propriedades Vibracionais e a Espectroscopia Raman

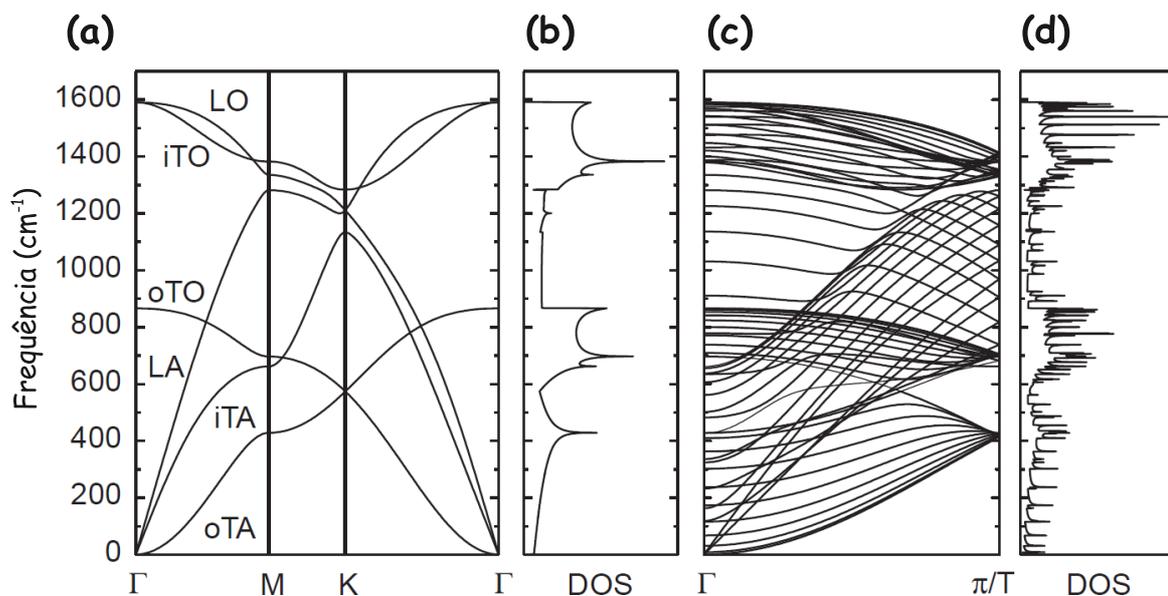


Figura 6: (a) Relação de dispersão de fônons para o grafeno 2D usando método de constante de força [10, 20], o qual está mostrado os ramos característicos oTA e iTA (transversal-acústico), LA (longitudinal-acústico), oTO e iTO (transversal-ótico), e LO (longitudinal-ótico). (b) Densidade de estados de fônons (DOS) para o grafeno. (c) Aplicando o método de *zone-folding* encontra-se relação de dispersão para o SWNT (10,10) e (d) sua respectiva densidade de estados (DOS). (Os índices ‘o’ e ‘i’ provêm dos termos *out-of-plane* e *in-plane*, os quais significam vibrações fora do plano e sobre o plano.) Adaptado da ref. [10].

Os modos normais de vibração quantizados (fônons) são capazes de afetar profundamente diversos processos físicos na matéria condensada, incluindo propriedades térmicas, mecânicas e de transporte eletrônico. Como os SWNTs podem ser considerados como uma folha de grafeno 2D enrolada, um procedimento similar de *zone folding* pode ser feito a partir da relação de fônons do grafeno, da mesma forma que foi realizada na seção anterior para a estrutura eletrônica. O grafeno tem dois átomos por célula unitária de tal forma que possui 6 ramos de fônons como mostrado na Figura 6a. Podemos encontrar a relação de dispersão e densidade de estados de fônons para SWNTs [10]. A dispersão de fônons obtida para o nanotubo SWNT (10,10) obtido pelo método de *zone folding*, está mostrada na Figura 6c e a DOS de fônons na Figura 6d. A enorme largura da DOS

em alguns intervalos de frequência para os SWNTs é devido a grande quantidade de ramos de fônons que aparece na relação dispersão. A estrutura 1D dos SWNTs projetada na rede 2D do grafeno dá origem as singularidades de van Hove, onde estão localizados estados vibracionais altamente confinados. O entendimento geral das propriedades vibracionais, mais precisamente dos fônons, são fundamentais para o estudo das propriedades de condução térmica, processos de espalhamento que envolvem relaxação da rede durante transporte eletrônico, condutividade eletrônica, fenômenos de magneto-transporte, velocidade do som no material, propriedades elásticas e ainda supercondutividade. Todos esses tópicos são de extrema importância para sistemas 1D, principalmente de SWNTs, devido ao aparecimento das vHSs as quais se assemelham a níveis discretos quasi-moleculares e ainda um comportamento contínuo ao longo do eixo do tubo.

No espectro Raman do grafite (e também do grafeno) juntamente com o dos SWNTs, há vários aspectos similares que são provenientes de um fônon específico da relação de dispersão destes materiais adicionados a um processo de espalhamento Raman específico que contribui para a ativação ou não de tais aspectos, os quais fornecem informações importantes sobre as propriedades destes materiais à base de carbono tais como: estrutura de fônons, estrutura eletrônica, informação sobre imperfeições (defeitos), bem como várias outras propriedades relacionadas aos fônons que podem ser inferidas através do espectro Raman. No Apêndice C, apresentamos uma descrição um pouco mais detalhada da espectroscopia Raman aplicada a SWNTs. A seguir, será mostrado apenas as principais características do espectro Raman dos SWNTs.

1.4.1 Modos de Respiração Radial

O modo RBM é uma característica peculiar dos SWNTs e sua observação no espectro Raman evidencia diretamente a existência de nanotubos de carbono nas amostras. O modo RBM é um estiramento das ligações fora do plano para o qual todos os átomos de carbono movem-se coerentemente na direção radial tendo frequência entre 100-500 cm^{-1} . A frequência do modo RBM é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo e é expresso com $\omega_{RBM} = C/d_t$ (cm^{-1}) ($C = 248 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{nm}$ para nanotubos isolados em um substrato de Si/SiO₂ [69]). Esta dependência vem do fato que a massa de todos os átomos de carbono ao longo da direção circunferencial é proporcional ao diâmetro do tubo. Entretanto, diversas fórmulas similares do tipo $\omega_{RBM} = A/d_t + B$ têm sido propostas e pequenas correções são desenvolvidas continuamente para englobar efeitos do substrato e das interações entre os tubos para o caso de SWNTs em *bundles*. O parâmetro A também

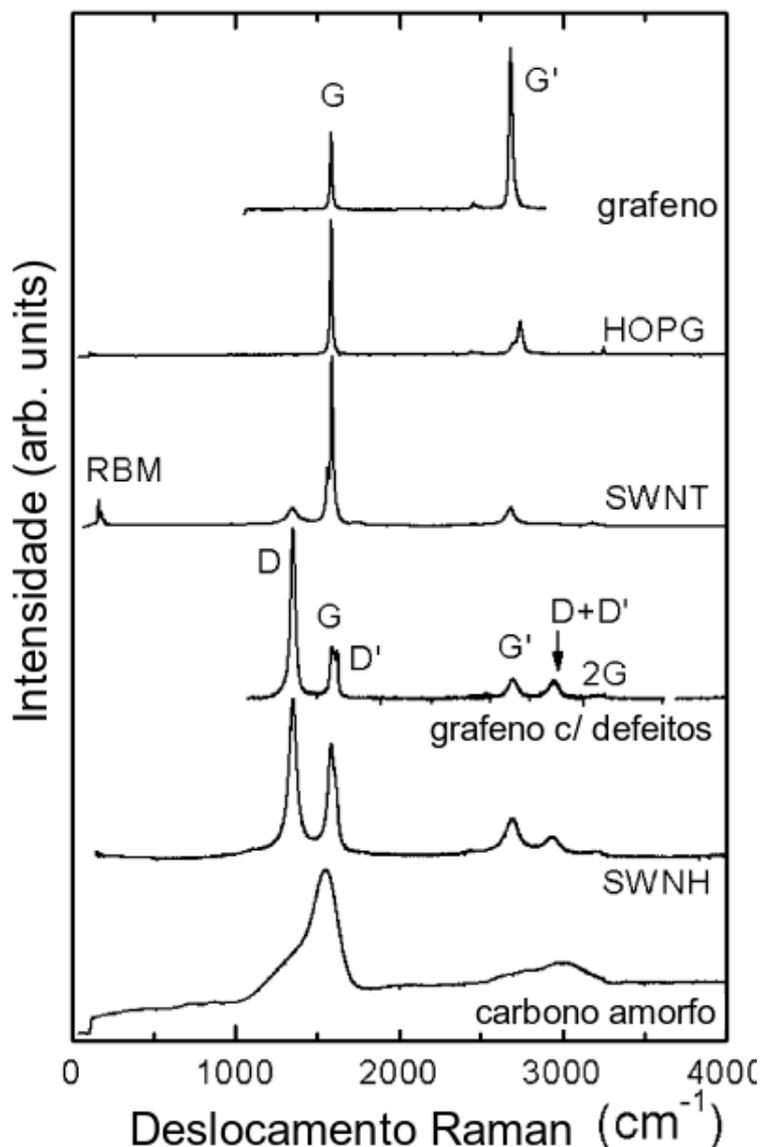


Figura 7: Espectros Raman de diversas formas de Materiais Carbonosos. Podemos comparar os espectros típicos Raman do Grafeno, Grafite (HOPG-*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), Nanotubos de Carbono, Grafeno defeituoso, *Nanohorn* (SWNH) e Carbono Amorfo. Adaptado da ref [22].

tem sido proposto ser $227 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$ mas com $B \neq 0$ e variável para determinado ambientes químicos a fim de satisfazer o limite da teoria elástica ($\omega_{RBM} = 227/d$) para um tubo infinito e contínuo de diâmetro d . [70] Para nanotubos de pequeno diâmetro, efeitos de curvatura e, conseqüentemente, uma acentuada redistribuição das ligações sp^2 , tornam-se fundamentais para modificar as relações tradicionais para ω_{RBM} vs. d_t , de tal forma que passa a existir uma leve dependência das frequências com o ângulo quiral para tubos de

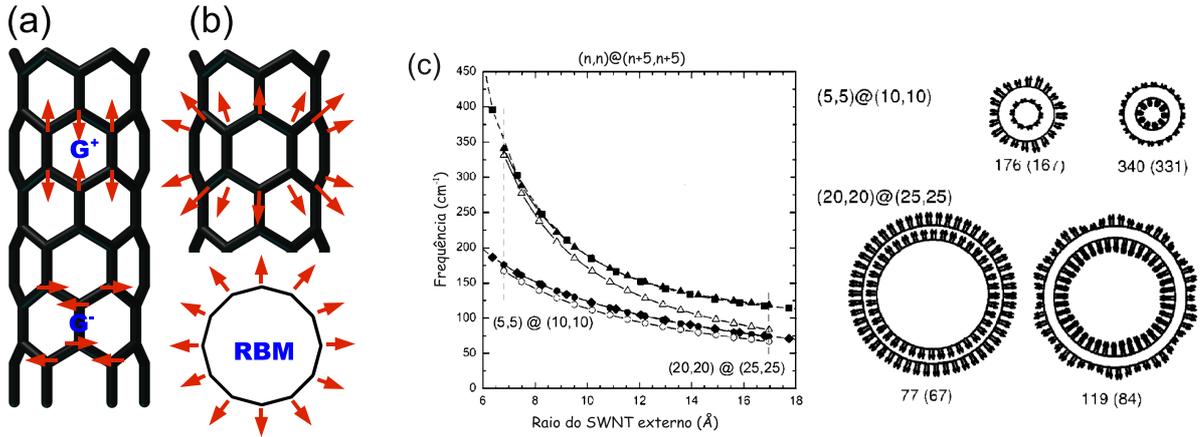


Figura 8: (a) As vibrações C-C geram duas componentes para a banda G dos SWNTs mais intensas no espectro Raman para nanotubos semicondutores, a componente G^+ (ao longo do eixo do tubo) cuja frequência não depende do diâmetro do tubo para SWNTs isolados e a componente G^- (ao longo da circunferência) cuja frequência depende fortemente do diâmetro dos SWNTs. (b) O modo de respiração radial (RBM) do SWNT no qual todos os átomos de carbono se deslocam radialmente e em fase, possui uma dependência forte com o inverso do diâmetro dos SWNTs. (c) Modos RBM para DWNTs, onde as frequências acopladas são encontradas com sendo maiores que as frequências RBM dos tubos individuais. Adaptado da ref. [68].

pequenos diâmetros. Jorio et al. [55] sugeriram a seguinte relação.

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B + \frac{C + D \cos(3\theta)^2}{d_t^2} \quad (1.14)$$

onde A, B, C e D são parâmetros ajustados a observações experimentais e dados por $227 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{nm}$ ($227 \text{ cm}^{-1} \text{nm}$), $11,8 \text{ cm}^{-1}$ ($7,3 \text{ cm}^{-1}$), $-2,7 \text{ cm}^{-1} \text{nm}^2$ ($-1,1 \text{ cm}^{-1} \text{nm}^2$) e $-2,7 \text{ cm}^{-1} \text{nm}^2$ ($-0,9 \text{ cm}^{-1} \text{nm}^2$) para nanotubos metálicos (semicondutores). Entretanto, a parametrização separada de nanotubos metálicos e semicondutores, usando 8 parâmetros, complica de certa forma a utilização prática desta equação, apesar de descrever razoavelmente bem a variação da quiralidade. Araujo et al. [56, 71] propôs uma equação geral

$$\omega_{RBM} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + C \cdot d_t^2} \quad (1.15)$$

na qual estabelece o limite fundamental para SWNTs isolados juntamente com a constante C_t que representaria o *upshift* ocasionado pelas mais diversas interações do tipo Van der Waals entre os SWNTs e o ambiente químico externo.

De uma forma geral, o problema de usar essas relações acima citadas para encontrar os índices quirais na prática é que muitos tubos diferem um pouco entre si em termos de

quiralidades e possuem diâmetros também muito próximos. A incerteza experimental das constantes gerais A e B para determinado ambiente químico é muito alta para identificar os índices quirais. Por exemplo, para uma distribuição de diâmetro centrada em 0,95 nm com $\sigma \approx 0,2$ nm, como tipicamente encontrada em amostras HiPCO, existem 40 índices quirais que satisfazem as relações acima. Em amostras provenientes de ablação a laser, a distribuição de diâmetros é ainda mais larga e, conseqüentemente, muito mais quiraridades concordam com o intervalo de tubo das amostras. Isto significa que somente medidas simultâneas dos modos radiais e medidas de espectroscopia Raman Ressonante das transições óticas (ou fotoluminescência) são capazes de fornecer informações suficientes para identificar os índices (n,m) de um nanotubo.

Os modos RBM também são importantes para o entendimento da interação tubo-tubo nos MWNTs, sendo os DWNTs o sistema protótipo para se estudar tais interações, pois os autovetores dos nanotubos internos e externos são combinados para formarem dois modos em fase e fora-de-fase para DWNTs, e seu acoplamento é bem descrito através da constante de força de duas camadas gráficas. Popov et al. [68] mostraram através de potenciais clássicos que as frequências dos modos acoplados sempre são maiores quando comparados com os modos dos SWNTs individualmente. Uma forma simplificada para ver estas vibrações acopladas pode ser obtidos considerando o tubo interno e externo como osciladores conectados por uma mola, de tal forma que as frequências fundamentais ω_i dos tubos internos e externos seriam dados pela equação $\omega_i = 227/d_i$. Resolvendo as equações de movimento para osciladores acoplados pode-se estimar que o valor da diferença entre os modos dos DWNTs e modos dos SWNTs é dado por

$$\Delta\omega_{RBM} \approx \frac{\kappa' d_{int}}{2cc_1} \approx 12cm^{-1} \quad \text{para } d_{int} \leq 7\text{\AA}$$

onde $\kappa' = 115937 \text{ u.cm}^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ é a constante de mola efetiva entre a parede externa e interna, d_{int} é o diâmetro do tubo interno, $c = 14,375 \text{ u.\AA}^{-1}$ é a densidade de massa linear de um nanotubo de carbono, e c_1 é dado por $227\text{cm}^{-1}\text{nm}$. A constante κ' é determinada no caso limite em que $d_{int} \rightarrow \infty$, onde o modo fora-de-fase se torna o modo entre as camadas do grafite. Para diâmetros típicos das amostras dos DWNTs, a expressão acima é útil pra estimar as frequências RBM dos DWNTs. Experimentalmente, os modos dos DWNTs não têm sido identificados de forma conclusiva, de tal forma que a maioria dos trabalhos experimentais envolvendo espectroscopia Raman desconsideram qualquer variação das relações encontradas para SWNTs (ou seja, consideram $\Delta\omega_{RBM} = 0$) para indentificar modos dos DWNTs e são igualmente (e incoerentemente) aplicadas para os mesmos. Desta forma, a interação entre os tubos externos e internos induz o desloca-

mento dos modos RBM de cada um dos tubos individualmente e possivelmente formando modos de acoplamento, tornando a indentificação dos (n,m) dos tubos internos e externos nos DWNTs muito mais complexa que nos SWNTs. Por exemplo, um estudo mostrou que amostras de DWNTs ricas em nanotubos internos (6,5) e (6,4) apresentavam várias componentes de modos RBM no espectro Raman devido a diferentes tipos de interação com os nanotubos externos de diferentes diâmetros, de tal forma que vários modos de largura estreita eram observados num intervalo de 30cm^{-1} correspondendo a um único SWNT interno [72].

Finalmente, através da mudança da energia de excitação, podemos estudar os nanotubos sob diversas condições de ressonância através da dependência dos índices (n,m) com as energias de transição ótica (E_{ii}). A Figura 9a também mostra um mapa 2D da região dos RBM amostras de SWNTs (*super-growth*) [56]. Estas amostras têm uma distribuição larga de diâmetro e portanto podem ser usadas para ter um maior entendimento nas transições óticas dos SWNTs. Quando colocamos no gráfico as energias E_{ii} obtidas experimentalmente em função dos modos ω_{RBM} , os valores observados percorrem as energias E_{11}^S até E_{66}^S incluindo E_{11}^M e E_{22}^M . Estes valores experimentais podem ser ajustados usando uma equação empírica dada por

$$E_{ii}(p, d_t) = \alpha_p \frac{p}{d_t} \left[1 + 0,467 \log \frac{0,812}{p/d_t} \right] + \beta_p \cos(3\theta)/d_t^2, \quad (1.16)$$

onde p é definido como 1,2,3,...,7 para $E_{11}^S, E_{22}^S, E_{11}^M, E_{33}^S, E_{44}^S, E_{22}^M, E_{55}^S, E_{66}^S$. Estes valores são fitados como $\alpha_p = 1,074$ para $p = 1, 2, 3$ e $\alpha_p = 1,133$ para $p \geq 4$. Os valores de β_p na equação acima para os ramos inferiores (superiores) de E_{ii} são -0,07 (0,09), -0,18 (0,14), -0,19 (0,29), -0,33 (0,49), -0,43 (0,59), -0,6 (0,57) e -0,6 (0,73) para $p = 1, 2, 3, \dots, 7$, respectivamente [56, 73]. A forma funcional da equação acima refere-se a uma dependência linear de E_{ii} em p/d_t , como esperado por cálculos de *tight-binding* e com confinamento quântico da estrutura eletrônica 2D do grafeno, um termo de correção logarítmica que vem da teoria de muitos corpos, e uma dependência em θ que inclui uma dependência de quiralidade e efeitos de curvatura (hibridização σ - π). Esta equação é utilizada para se construir o mapa de Kataura. Efeitos excitônicos têm se mostrado fundamentais para o melhor entendimento de espectros de fotoluminescência. Vários trabalhos sugerem que o comportamento eletrônico dos nanotubos vai além do modelo de *tight-binding* simples de hibridização σ - π , de tal forma que a correlação eletrônica desempenha um papel fundamental [74]. Inicialmente, os experimentos óticos foram interpretados no contexto de um modelo simples de elétrons não-interagentes. Entretanto, os experimentos e os modelos teóricos recentes apontam claramente que as interações elétron-elétron desempenham um

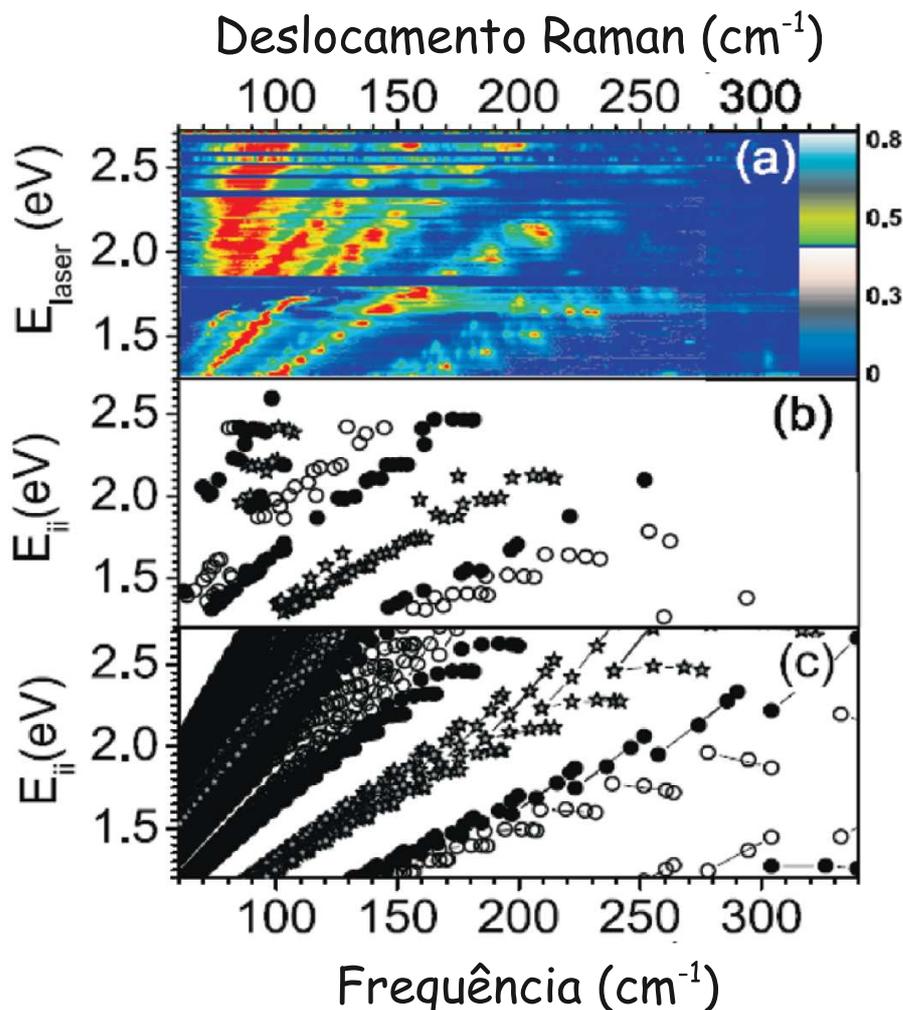


Figura 9: (a) Um mapa 2D mostrando a evolução espectral com função da energia de excitação do laser. A intensidade de cada espectro é normalizada em relação ao pico mais intenso. (b) *Plot* de todas as energias de transição (E_{ii}) obtidas experimentalmente com função de ω_{RBM} . (c) O *plot* de Kataura para os SWNTs. As energias foram calculadas usando a Equação $\omega_{RBM} = 227/d_t$, que é obtida ajustando as energias E_{ii} encontradas experimentalmente plotadas em função de ω_{RBM} . Em (b) e (c) as estrelas cinzas valem para tubos metálicos, os círculos pretos valem para semicondutores tipo I (MOD1-S1) e círculos abertos valem para semicondutores tipo II (MOD2-S2). Adaptado da ref. [56].

papel importante na determinação das energias das transições [75, 76]. O entendimento completo teórico dos valores de E_{ii} vs. (n,m) requer o desenvolvimento de um cálculo *tight-binding* estendido, incluindo ambos efeitos excitônicos, através da solução da equação de Bethe-Salpeter, e a blindagem dielétrica referente aos elétrons σ e de caroço, bem como o ambiente químico dos SWNTs [77, 78, 79]. Novos esforços têm sido feitos atualmente para determinar de forma precisa a dependência dos índices (n,m) com relação aos modos

	$A_{1(g)}$	$E_{1(g)}$	$E_{2(g)}$
(n,n) <i>armchair</i>	circunferencial	axial	circunferencial
$(n,0)$ <i>zigzag</i>	axial	circunferencial	axial
(n,m) <i>chiral</i>	misturado (2 modos)	misturado (2 modos)	misturado (2 modos)

Tabela 1: Os deslocamentos atômicos referentes aos modos tangenciais dependem do tipo de simetria dos tubos [83].

RBM e as energias de transição E_{ii} .

1.4.2 Modos Tangenciais: Banda G

A vibração da ligação C-C nos materiais grafiticos dão origem à banda G no espectro Raman, uma característica comum em todos os materiais carbonosos com hibridização sp^2 (ver Figura 7). Estes espectros são bem similares para nanotubos e grafeno, entretanto existem critérios para distinguir um do outro [22]. Os modos tangenciais podem ter seus deslocamentos na direção axial, na direção circunferencial ou em uma direção arbitrária, mas que seja pertencente, predominantemente, ao plano das ligações C-C [80, 81]. Estas vibrações, comparadas com os modos RBM são muito mais fortes, mais fortes até mesmo que as ligações sp^3 do diamante. As vibrações ativas no processo Raman estão localizadas logo abaixo de 1600 cm^{-1} (chamados também de HEM, *High Energy Modes*) e acima da banda D em torno de 1350 cm^{-1} [82, 83]. Entretanto, diferentemente do perfil da banda G do grafite, que pode ser ajustado somente com uma Lorentziana em torno de 1582 cm^{-1} , a banda G dos SWNTs possui várias outras componentes associadas a efeitos de curvatura e diâmetro do tubo [23, 84]. A banda G pode ser usada para caracterização do diâmetro, distinguir entre amostras metálicas ou semiconductoras através de diferenças marcantes de perfil que veremos adiante, permite ainda verificar processos de dopagem e estudar as regras de seleção de vários processos Raman e diversas geometrias [20, 85]. A banda G dos SWNTs consiste de duas componentes principais, um pico em torno de 1590 cm^{-1} (conhecido como G^+) e outro pico em torno de 1570 cm^{-1} (conhecido como G^-). A componente G^+ (em nanotubos semicondutores) é associada às vibrações dos átomos de carbono ao longo do eixo do tubo (fônons LO) e sua frequência ω_{G^+} é sensível à transferência de carga para espécies dopantes (deslocamento positivo para aceitadores ou deslocamento negativo para doadores, da mesma forma que acontece para os compostos intercalados de grafite (GICs - *Graphite Intercalated Compounds*) [86]. Entretanto, a componente G^- em nanotubos semicondutores é associada com a vibração dos átomos

ao longo da circunferência dos SWNTs (fônons TO). No caso de nanotubos metálicos as componentes G^+ e G^- são invertidas em relação aos tubos semicondutores [83]. O perfil da componente G^- é altamente sensível se o nanotubo é metálico (função BWF) ou semicondutor (função Lorentziana) [87, 88]. A intensidade da banda G, em geral, está relacionada com processo de transferência de carga [89]. Resultados experimentais mostram que a origem da banda G é um processo de espalhamento Raman de primeira ordem, com a frequência ω_{G^+} independente do diâmetro ou ângulo quiral θ , enquanto que a componente ω_{G^-} é dependente do diâmetro e se o nanotubo é metálico ou semicondutor, mas não depende do ângulo quiral. (ver Figura 10) Observando o espectro do grafite e SWNTs e os comparando podemos ver que as banda G se assemelham bastante, de tal forma que é de se esperar que um nanotubos de diâmetro tendendo a infinito possua apenas um único modo localizado em 1582 cm^{-1} , conforme observado no grafeno [22].

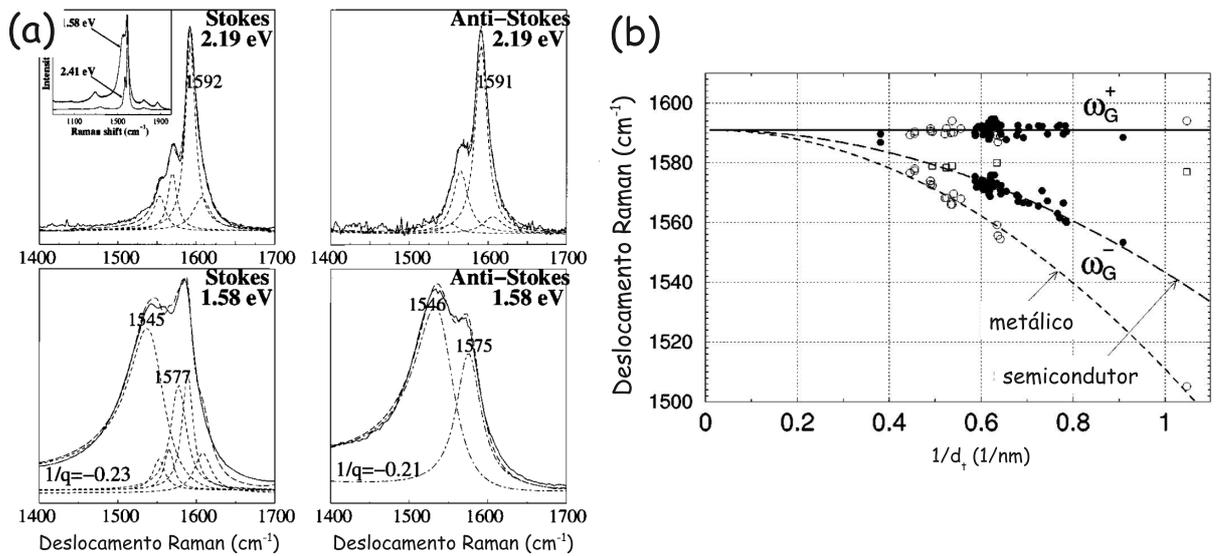


Figura 10: (a) Componente G^- para nanotubos metálicos (excitados em $1,58\text{eV}$) apresentam um perfil que é bem descrito pela função Breit-Wigner-Fano (BWF), que é facilmente identificada pela alta assimetria a partir de 1550 cm^{-1} em direção a menores valores de frequência [90]. (b) Variação das componentes ω_{G^+} e ω_{G^-} em função do diâmetro para SWNTs isolados metálicos (símbolos abertos) e semicondutores (símbolos fechados) medidos experimentalmente. Estes dados podem ser ajustados com a função $\omega_G = 1591 - A/d_t^2$, onde $A_{G^+} = 0$, A_{G^-} (metálicos) = $79,5\text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$ e A_{G^-} (semicondutores) = $47,7\text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$ que corresponde as linhas sólidas, pontilhadas e pontilhada-espaçada, respectivamente. Adaptado da ref [23].

A banda G do GIGs e a componente G^- no espectro Raman dos SWNTs metálicos não têm uma forma simétrica e podem ser ajustados com a função assimétrica chamada

de Breit-Wigner-Fano (BWF) [88, 90] dada por

$$I(\omega) = I_0 \frac{[1 + (\omega - \omega_{\text{BWF}})/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_{\text{BWF}})/\Gamma]^2} \quad (1.17)$$

na qual o termo $(1/q)$ representa a assimetria da função, enquanto ω_{BWF} , I_0 e Γ são parâmetros de ajustes para a frequência central, a intensidade e a largura do modo, respectivamente. O sinal proveniente dos modos BWF aparece somente quando a densidade de estados eletrônica no nível de Fermi tem um valor finito [20]. Desta forma, tal comportamento BWF aparece para SWNTs metálicos, GICs dopados com espécies doadoras ou aceitadoras, mas não aparece em SWNTs semicondutores e nem no grafite puro [88]. Tal fenômeno ocorre quando um nível energético discreto da banda de excitação interage fortemente com o contínuo dos estados excitados e, dependendo da intensidade desta interação, ambos as posições do pico e a largura de linha do modo são modificados e a assimetria vai depender de onde os estados contínuos são centrados abaixo ou acima do nível excitado discreto [87]. No caso do grafite e dos SWNTs, como as interações com os estados contínuos dependem das densidade de estados no nível de Fermi, considera-se que a origem do espectro contínuo seja a um plasmom de baixa energia [83].

1.4.3 Modos de 2ª Ordem: Banda D e Banda 2D (ou G')

Nos materiais à base de carbono, há também vários modos característicos, apesar de menos intensos, para os quais os valores de frequências mudam com a mudança da energia de excitação do laser; são chamados de modos *dispersivos* [91]. Um exemplo típico deste comportamento é a banda D localizada em 1350 cm^{-1} e seu sobretom, a banda G', localizada em torno de 2700 cm^{-1} para $E_{\text{laser}} = 2,41 \text{ eV}$. A frequência da banda D varia a taxa de $53 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ enquanto que a banda G' varia à taxa de $106 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ à medida que se muda a energia do laser [20] conforme pode ser observado na Figura 11. Tal comportamento é bem explicado usando o fenômeno de Dupla Ressonância na qual um fônon de fora do centro da zona de Brillouin ($q \neq 0$) e um processo de segunda ordem Raman atuam para originar este modos através de um espalhamento inter-vale nos ponto K e K' da zona de Brillouin (ver Apêndice C).

Sabe-se que modificações nas bandas D e G' podem ser usadas para monitorar diferenças estruturais nas paredes dos nanotubos que podem vir da introdução de defeitos ou a ligação de espécies químicas nas paredes. O primeiro efeito é controlado atualmente pela banda de desordem D enquanto que o último efeito de transferências de carga entre espécies doadoras/aceitadoras e os SWNT é controlado pela variação em frequência, não

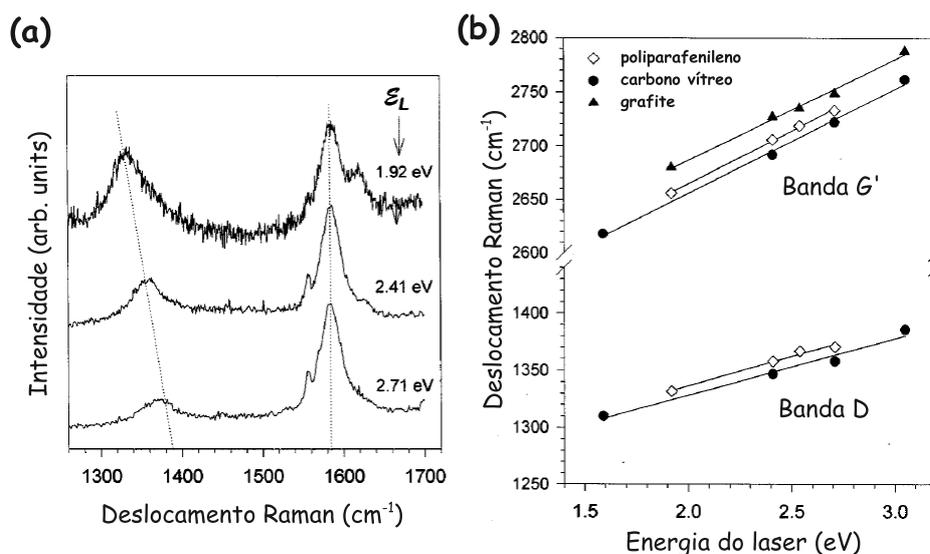


Figura 11: (a) Espectros Raman para o poliparafenileno mostrando o carácter dispersivo da banda D. (b) Variação das bandas dispersivas D e G' para o poliparafenileno, grafite e carbono vítreo. Adaptado da ref [91].

só da banda G^+ , mas também através da banda G' [92]. A impureza das amostras de carbono, tais como grafite, grafeno e nanotubos pode ser estimadas usando a razão entre as intensidades da banda D e da banda G (I_D/I_G)⁶ [93, 94]. Entretanto, um esforço maior é necessário para transformar este método de caracterização mais prático e talvez mais sensível a defeitos específicos na estrutura dos SWNTs. No futuro, talvez novos métodos de caracterização dos materiais permitirão explorar as propriedades das densidades de estados eletrônicos e vibracionais de tal forma que o acoplamento elétron-fônon e elétron-elétron possa ser facilmente entendido e diretamente associado a defeitos específicos.

⁶Originalmente aplicada para grafite, tal estimativa pode ser ampliada para nanotubos de carbono. Neste caso, usa-se a componente G^+ para aplicação de tal relação, pois a componente G^- em tubos metálicos depende ainda da intensidade do acoplamento elétron-fônon, não somente da quantidade de ligações sp^2 presentes nas amostras de nanotubos.

2 Metodologia

2.1 Experimentos de Espectroscopia Raman Ressonante

A espectroscopia Raman a qual se baseia no espalhamento inelástico da luz (ver Apêndice A) tem desempenhado historicamente um papel importante no estudo e caracterização de materiais carbonáceos, sendo largamente utilizado ao longo das últimas quatro décadas para caracterizar grafite pirolítico, fibras de carbono, carbono vítreo, espumas gráficas, nanofitas de grafite, fulerenos, nanotubos de carbono e grafenos [20, 22, 83]. Para materiais com hibridização do tipo sp^2 tais como grafenos e os nanotubos, medidas de espectroscopia Raman fornecem informações sobre o tamanho dos cristalitos, desordem de ligações sp^2 , mudança de hibridização sp^2 - sp^3 e a introdução de impurezas químicas, *gap* ótico, constantes elásticas, dopagem, defeitos, números de camadas de nanotubos e grafenos, diâmetro e quiralidade de nanotubos, comportamento semicondutor e metálico dos nanotubos e ainda efeitos excitônicos [77, 78, 79, 91, 92, 93, 94].

Os experimentos de Espectroscopia Raman *in situ* em condições de altas pressões foram realizados no *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures* (LPMCN) em Lyon. O espectrômetro Raman utilizado é um sistema ótico caseiro composto de filtros *notch* Kaiser e um espectrômetro Acton 300i equipado com um detector CCD. Os espectros foram excitados usando a linha de excitação 514,5 nm (2,41eV) de um laser de argônio. O feixe foi focalizado na amostra usando uma objetiva de ampliação 50x da Mitutoyo, com abertura numérica que focaliza o laser sobre a amostra com tamanho de spot de $2\mu\text{m}$. A luz retro-espalhada foi coletada usando a mesma lente. Também foram realizadas medidas de caracterização das amostras de DWNTs no Laboratório de Espectroscopia Vibracional da UFC utilizando um espectrômetro triplo, modelo T64000 da Jobin Yvon equipado com detector CCD resfriado com nitrogênio líquido, usando uma mesma configuração de retroespalhamento. As linhas de laser 514,5 nm (laser de argônio) e 532 nm (Verdi-V5). As medidas de caracterização Raman também foram realizadas

na *Ecole Normale Supérieure* em Lyon (ENS) no *Laboratoire de Sciences de la Terre* em colaboração com Gilles Montagnac, usando um espectrômetro Labram HR800 vis Jobin Yvon. Os espectros foram excitados usando a linha 647,1 nm de um laser de Ar^+/Kr^+ da Spectra Physics.

2.2 Preparação das Amostras

As amostras de DWNTs utilizadas nos estudos descritos nos Capítulos 4 e 5 foram sintetizados no grupo do Prof. Morinobu Endo na Universidade de Shinshu, no Japão [67]. Amostras de alta pureza e alta cristalinidade de DWNTs são fundamentais para estudar suas propriedades eletrônicas, vibracionais e mecânicas. Utilizamos amostras de DWNTs produzidos pelo método CCVD com um controle do material catalizador e, após dois processos de purificação, foram transformadas em folhas (chamadas de *buckypaper*). A amostra tem pequena dispersão na distribuição de diâmetro dos tubos internos e externos. Os DWNTs foram sintetizados usando um catalizador de Molibdênio $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (que é fundamental para um crescimento maior de DWNTs em relação a SWNTs) numa extremidade e um catalizador de Ferro (pó de Fe/MgO) na parte central do forno horizontal. Uma mistura de gás metano-argônio (CH_4+Ar , relação 1:1) foi inserida no reator por 10 min a 875°C . A fim de obter folhas de DWNT puros, a amostra sintetizada foi lavada usando ácido hidrocloreídico (a 100°C durante 10h) para remoção do catalizador de Ferro e o material de suporte. Em seguida, foi feita uma oxidação ao ar durante 30 min a 500°C com o objetivo de remover o carbono amorfo e os SWNTs quimicamente ativos. Após a filtragem, foi obtido um material escuro, semelhante a uma folha de papel, flexível e mecanicamente estável. Imagens de TEM mostraram uma pureza de fase de mais de 95% e organizado em bundles (Figura 12). A caracterização por espectroscopia Raman das amostras mostraram dois conjuntos de DWNT com relação de diâmetro interno/externo de 0,77:1,43 e 0,90:1,60 nm.

Essa amostra de DWNT com alta pureza foi utilizada também nos estudos de dopagem e são importantes para estabelecer diferenças fundamentais entre DWNTs e SWNTs através de variáveis externas como pressão e dopagem. O processo de intercalação de bromo nos DWNTs em *buckypaper* foi realizado através da reação do DWNT com vapor de Br_2 por 5 dias em temperatura ambiente. Desta forma, DWNTs com bromo adsorvido foram encontrados ser altamente estáveis em condições normais de temperatura e pressão e nenhuma modificação é encontrada quando a amostra é colocada em contato com a atmosfera por longos períodos, de tal forma que durante a elaboração de todo este tra-

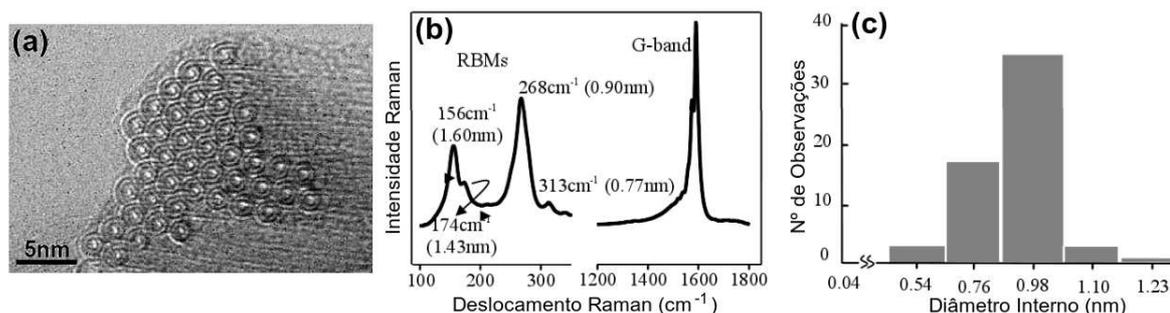


Figura 12: (a) Imagens TEM das amostras de DWNTs usadas nos experimentos descritos nos Capítulos 4 e 5. (b) Espectro Raman das amostras medidas com $E_{\text{laser}} = 2,33 \text{ eV}$. (c) Histograma dos diâmetros internos obtidos através das imagens de TEM. Adaptado da ref [67].

balho (4 anos) nenhuma modificação no espectro Raman foi encontrada nas amostras. A estequiometria das amostras de Br_2 -DWNTs usadas nos experimentos é C_{37}Br , que foi determinada pelo aumento de massa após o tratamento com Bromo. Nenhuma modificação no perfil da banda D no espectro Raman foi observada após a dopagem química.

Foram também estudadas outras amostras de DWNTs sintetizadas no grupo do Prof. Emmanuel Flahaut no *Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux* da Universidade Paul Sabatier em Toulouse, na França, através do método de CCVD [64]. As amostras foram sintetizadas usando uma solução sólida catalítica de $\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ contendo Óxido de Molibdênio (MoO). Estas soluções sólidas catalíticas podem ser facilmente removidas, obtendo assim no final grande quantidade de DWNT limpos, os quais 77% foram observados como sendo de DWNTs, conforme observado na Figura 13. Estas amostras foram utilizadas nos estudos de altas pressões e altas temperaturas descritos no Capítulo 6.

2.3 Técnicas utilizadas no Estudo da Matéria em Condições Extremas

2.3.1 Célula de Bigorna de Diamante

Até três décadas atrás, medir as propriedades da matéria sob condições extremas de pressão e temperatura era feito através de experimentos usando ondas de choque. Entretanto, esta técnica é extremamente complicada por ser dinâmica, onde as propriedades do material deveriam ser medidas de maneira sincronizada num curto espaço de tempo. A

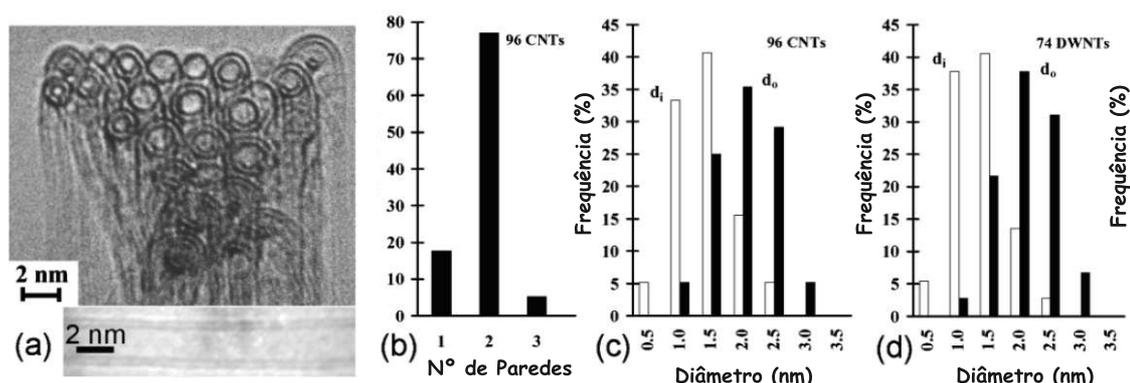


Figura 13: (a) Imagens de TEM das amostras de DWNTs usado nos experimentos descritos no Capítulo 6. Os gráficos (b), (c) e (d) mostram o histograma dos diâmetros internos e externos através das imagens de TEM. Adaptado da ref. [64].

célula de pressão de bigorna de diamante (DAC, *Diamond Anvil Cell*) mudou completamente este cenário tornando possível a realização de experimentos sob condições estáticas de pressão e temperatura com intervalo de operação ainda maior, possibilitando a determinação de uma equação de estado para o material estudado. Com a DAC, pode-se atingir pressões de até centenas de GPa ($1\text{GPa} = 10^5\text{ atm}$) e temperaturas de até milhares de graus Celsius, ou seja, submeter as amostras às condições próximas àsquelas encontradas no centro da Terra. Uma outra vantagem de se utilizar a DAC é a baixa quantidade de amostra necessária para realizar os experimentos reduzindo assim os riscos de contaminação do utilizador e proporcionar maior precisão nas medidas de volume da amostra.

O mecanismo de funcionamento da DAC consiste na aproximação de dois diamantes lapidados de forma cônica e com as extremidades (*culet*) cortadas formando faces planas com diâmetro em torno de $300\text{-}600\ \mu\text{m}$. Devido ao pequeno tamanho da região de compressão, pressões extremamente altas podem ser atingidas com aplicação de forças moderadas. O uso de diamantes é devido a sua alta dureza amplamente conhecida e por ser transparente aos raios X e a luz visível. A forma de compressão dos dois diamantes depende do tipo de DAC utilizada como pode ser observado na Figura 14. A Figura 14a mostra a DAC do tipo NBS onde os diamantes são aproximados através de uma alavanca que aplica um torque devido à rotação de um parafuso externo. Nas Figuras 14b e 14c mostramos dois tipos de DAC (panorâmica e fechada, respectivamente) onde os diamantes são deslocados através de um pistão móvel que é deslocado através de membranas pneumáticas que são infladas por uma entrada lateral de gás.



Figura 14: (a) Célula de pressão NBS que pode realizar estudos de altas pressões com limite de 10 GPa. Célula panorâmica (b) e célula fechada (c) projetada para realizar experimentos até 30-40 GPa.

Uma vez que os diamantes estão alinhados e paralelos, coloca-se uma pequena chapa de aço (gaxeta) de espessura em torno de $200\mu\text{m}$ entre eles. A gaxeta é então pré-comprimida (indentada) a fim de minimizar deformações plásticas durante os experimentos. Após a indentação, um furo é escavado na região comprimida de diâmetro em torno de $1/3$ do diâmetro do *culet* do diamante. Desta forma, cria-se uma câmara de compressão onde a amostra e o fluido compressor ou meio de transmissão de pressão (PTM¹) podem ser inseridos (Figura 15).

Para calibrar e controlar a pressão no interior da câmara, pequenos pedaços de rubi são adicionados no interior da mesma. O método de calibração do rubi (Al_2O_3 dopado com Cr^{3+}) é o método mais utilizado nos estudos de altas pressões. Várias calibrações tem sido desenvolvidas ao longo dos anos usando PTMs quasi-hidrostaticos [95, 96, 97, 98]. O método de calibração através da fluorescência do rubi foi originado de uma calibração através da difração de raios-X de um metal calibrante isto é, um metal (Cu, Mo, Pd e Ag) com uma equação de estado bem conhecida de tal forma que seu volume molar possa ser medido através da difração de raios-X [96] ou usando a equação de estado para o NaCl através do cálculo do parâmetro de rede [99, 100]. A vantagem do método do rubi é sua rapidez e facilidade o qual pode ser realizado em qualquer laboratório que possua uma fonte de luz monocromática e um espectrômetro. Pequenos pedaços de rubi bem menores podem ser distribuídos ao longo da câmara de tal forma que a uniformidade da pressão dentro da câmara pode ser inferida durante os experimentos [101].

¹PTM-Pressure Transmitting Medium

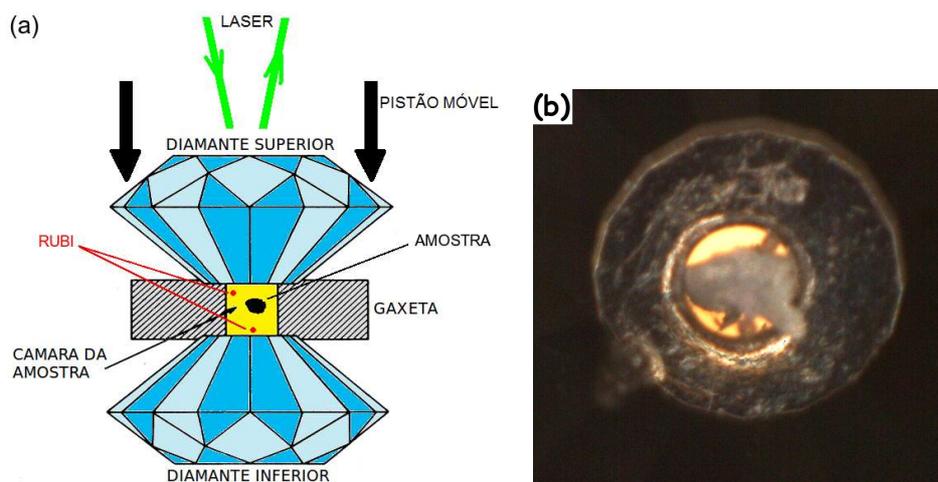


Figura 15: (a) Detalhes da região onde os dois diamantes de uma DAC se aproximam. Um furo feito na gaxeta cria uma região (em amarelo) que define a câmara de compressão. (b) Fotografia da região da gaxeta, da amostra e dos pedaços de rubi adicionados.

Sob a excitação de luz visível o rubi emite fluorescência em frequências características R_1 e R_2 como observado na Figura 16. O comportamento da linha R_1 à medida que a pressão aumenta é bem conhecido e calibrado sendo quase linear no intervalo de 0-10 GPa de tal forma que a pressão (em GPa) pode ser relacionada com a frequência medida da linha R_1 do rubi (medida em cm^{-1}). A linha R_1 , além de atuar como sensor de pressão, também indica quando a pressão se torna não-uniforme (ou não-hidroestática) dentro da câmara.

Para nossos estudos com pressão máxima de 30 GPa foi usado a calibração desenvolvida por Mao et al. [97] que é válida até 80 GPa sendo dada pela expressão,

$$p(\text{GPa}) = \frac{A}{B} \left[\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right], \quad (2.1)$$

onde as constantes A e B são dadas por 1904 e 7,665, respectivamente, e $\lambda_0 = 694,2\text{nm}$ é o comprimento de onda medido em $p = 1\text{bar}$ para a fluorescência R_1 do rubi, $\Delta\lambda$ é o deslocamento da linha do rubi em função da pressão. Esta equação no regime até 10 GPa, de forma mais prática, geralmente é aproximada para uma expressão linear onde a equação acima sofre uma aproximação para pequenos valores de $\Delta\lambda$ comparados com λ , de tal forma que a Equação 2.1 se torna²

$$p(\text{GPa}) = \frac{\Delta\omega(\text{cm}^{-1})}{7,565} \quad (2.2)$$

²Aqui uma expansão binomial é feita para $\Delta\lambda/\lambda_0 \rightarrow 0$ e usado que $\omega = \lambda^{-1}$ e que $\delta\lambda = (-1)\omega^{-2}\delta\omega$.

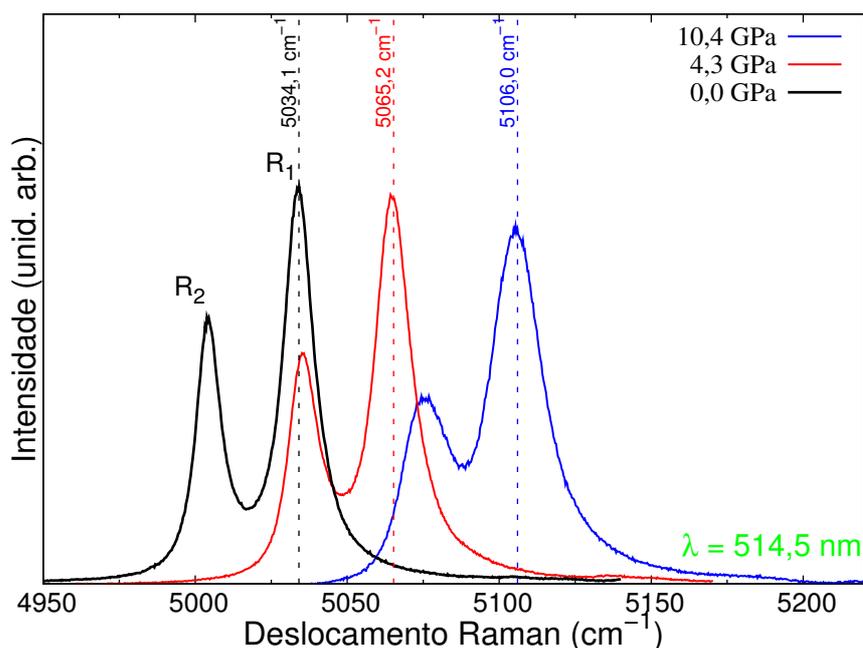


Figura 16: Deslocamento Raman das linhas de fluorescência R_1 e R_2 do rubi para energia de excitação igual a 2,41 eV (514,5nm).

onde $\Delta\omega$ é a diferença entre a frequência da linha R_1 medida no início do experimento e após a aplicação de pressão.

Sabe-se que toda a matéria, mesmo os gases menos densos como o hidrogênio, hélio, neônio, etc. quando comprimidos apresentam uma transição de fase para o estado sólido podendo gerar componentes de *stress* não uniforme dentro da câmara [102]. A utilização de um PTM (fluido) que permaneça hidrostático durante os experimentos é de suma importância. Uma mistura de 4:1 metanol-etanol geralmente é utilizada na maioria dos experimentos de altas pressões no regime de 0 até 10,4 GPa com excelente hidrostaticidade³. Um acréscimo de água na proporção (16:3:1 Met-Eta-H₂O) foi encontrada que aumenta um pouco o regime de hidrostaticidade até 14 GPa [99]. Nestes casos a perda de hidrostaticidade se dá na solidificação do líquido PTM usado [103]. Alguns sólidos com alta compressibilidade (sólidos “moles”) como AgCl, NaCl foram usados ao longo do tempo como meios transmissores de pressão. Entretanto, eles são conhecidos por, em

³A hidrostaticidade de um meio compressor (PTM) está relacionada com a sua capacidade de transmitir tensões de forma equivalente nas 3 direções espaciais. Isto significa que o tensor de *stress* é diagonal e múltiplo da matriz identidade, com termos cruzados xy , xz , yz nulos, sendo portanto igual a pressão aplicada. A perda de hidrostaticidade acontece quando o meio compressor passa a transmitir as tensões de forma não-equivalente, com preferência em uma determinada direção espacial, ocasionando assim componentes de *stress* adicionais sobre o material estudado. Isto significa que o tensor de *stress* pode não ser mais diagonal (termos cruzados não-nulos) ou não ser múltiplo da matriz identidade.

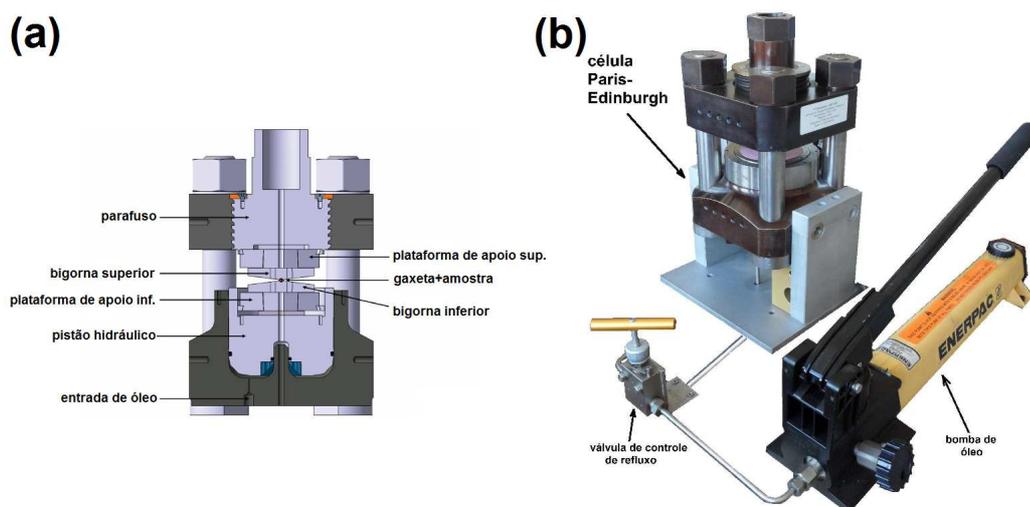


Figura 17: (a) Figura esquemática da célula de pressão-temperatura do tipo Paris-Edinburgh (PE). (b) Fotografia da célula PE utilizada no laboratório de Lyon.

alguns casos, possuem forte não-homogeneidade da pressão dentro da câmara e componentes adicionais de cisalhamento, reduzindo o limite de hidrostaticidade dos mesmos [99]. A perda de hidrostaticidade geralmente é associada à superposição das linhas R_1 e R_2 e também a um alargamento considerável das linhas [103]. Entretanto, nos nossos estudos não-utilizamos uma mistura de álcool devido a alta sensibilidade dos nanotubos de carbono às dopagens. Nicolle et al. [104] recentemente encontraram que o álcool pode mudar significativamente os coeficientes de pressão do modo tangencial do grafeno devido à dopagem eletrônica.

Os experimentos Raman sob altas pressões realizados nos Capítulos 4 e 5 foram realizados usando uma célula de pressão de diamante com membrana flexível, usando diamantes de baixa fluorescência com diâmetro do *cullet* de $325\ \mu\text{m}$. A amostra e alguns cristais de rubi foram inseridos no interior de um furo de $125\ \mu\text{m}$ perfurado numa gaxeta de aço inox. Utilizamos nos experimentos NaCl sólido e óleo de parafina como meios transmissores de pressão (PTM).

2.3.2 Célula de Pressão Paris-Edinburgh

A célula de pressão Paris-Edinburgh (PE) é o resultado de uma colaboração entre o *Laboratoire de Physique des Milieux Condensés* (Paris VI) e a Universidade de Edinburgh no laboratório *Rutherford-Appleton* na Inglaterra durante estudos com feixes de nêutrons na linha ISIS. Essa célula foi elaborada com o objetivo de tornar possível experimentos

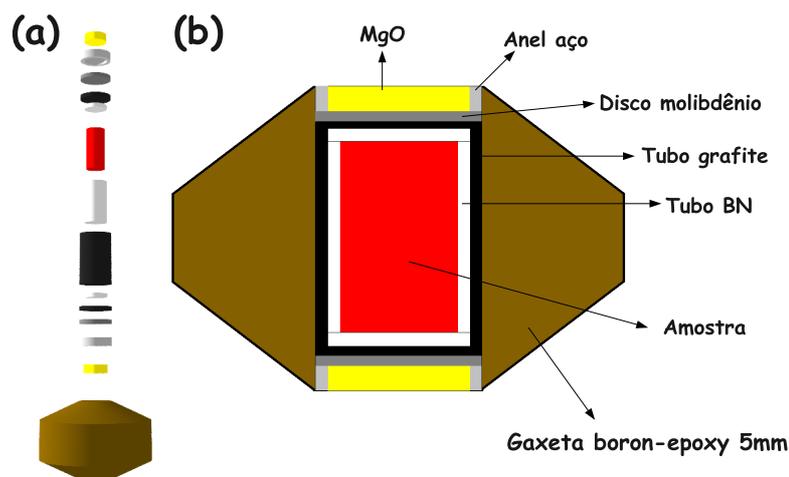


Figura 18: (a) Peças de montagem da gaxeta. (b) Esquema de montagem da gaxeta de boron-epoxy juntamente com a amostra utilizada nos experimentos Hp-HT com a célula Paris-Edinburgh.

em altas pressões e altas temperaturas simultaneamente usando grandes quantidades de amostras (em torno de mm^3 ao contrário de $\sim 10^6 \mu\text{m}^3$ com as DAC's convencionais). Essa célula PE é adequada para medidas de difração de nêutrons e raios-X. Desde seu desenvolvimento no começo dos anos 90, a célula PE tem sido aperfeiçoada de tal forma que pressões de até 25 GPa e temperaturas de até 2000K podem ser atingidas.

A célula consiste de um pistão hidráulico (com óleo) que exerce uma força contra um cilindro de aço contendo um grande parafuso. Nas faces do pistão e do parafuso colocam-se duas bigornas que podem ser feitas de diamante sinterizado (SD) ou de carbeto de tungstênio (WC) dependendo da aplicação (Figura 17a). Uma das vantagens da utilização de bigornas SD comparadas com as WC é devido a sua transparência para a radiação X. A amostra e a gaxeta são comprimidas entre as duas faces das bigornas. O cilindro é ligado ao pistão hidráulico por meio de quatro parafusos com grandes dimensões. Assim, todo o conjunto é compacto e, conseqüentemente, bastante pequeno, com massa de apenas algumas dezenas de quilogramas. O modelo PE-V4B presente no LPMCN em Lyon pode ser visto na Figura 17b.

Diversas montagens da gaxeta podem ser feitas dependendo do intervalo de pressão e temperatura desejado e do tipo de amostra a ser estudada. Em nosso trabalho usamos bigornas do tipo SD com gaxetas compostas de boron-epoxy ou pirofilita de 5 mm e 7 mm. A montagem tradicional (Figura 18) utiliza um tubo de nitreto de boro hexagonal (hBN) de diâmetro 1,1mm como meio transmissor de pressão e isolante elétrico; um tubo maior

de grafite com 1,5mm de diâmetro como forno. A fim de obter ainda contato elétrico para passagem de corrente pela amostra, um disco de molibdênio de 0,2 mm em espessura juntamente com um anel de aço de 0,4 mm de espessura preenchido com pó de MgO a fim de isolar termicamente as bigornas e ainda sim manter o contato elétrico. O tubo de grafite utilizado como forno deve deixar passar corrente elétrica para aquecer, por efeito Joule, de forma eficiente na amostra. Entretanto, devemos sempre evitar que as condições termodinâmicas se aproximem daquelas correspondentes à transição grafite-diamante. De fato, isto dificilmente ocorre, porque a excelente condutividade do grafite é reduzida bem antes da transição para o diamante, proporcionando um limite natural de segurança para a utilização dessa montagem. O processo de calibração da pressão e temperatura dentro da gaxeta relacionado com a pressão da bomba de óleo e com a corrente elétrica está explicada no Apêndice D.

2.4 Medidas de Absorção de Raios X e XPS

Experimentos de EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) foram conduzidos no Laboratório Nacional Francês de Luz Síncronon SOLEIL na linha ODE. A técnica de EXAFS é particularmente adequada para estudar processos de adsorção em grafite, grafeno, nanotubos de carbono e outras superfícies, pois permite determinar a estrutura atômica e a localização das espécies as quais estão adsorvidas [105]. Também é capaz de medir a ordem das ligações ao redor de um átomo em particular em sistemas periódico ou não-periódico, identificar o tipo de átomo ao redor das espécies, o estado eletrônico das espécies, e consegue diferenciar distâncias paralelas ou perpendiculares à superfície usando raios X polarizado. Entretanto, uma modelagem completa do sinal baseado na teoria de EXAFS não foi possível devido ao pequeno salto de absorção causado pela possível baixa concentração de bromo intercalado nas amostras. Neste caso, nós estudamos apenas qualitativamente o sinal da região de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*). Estudamos a região da borda K do Bromo e usamos o sinal de XANES para estimar a evolução da estrutura eletrônica do bromo intercalado nos DWNTs quando submetido a pressão. Os detalhes experimentais sobre a calibração em altas pressões bem como o carregamento das amostras nas células de pressão DAC, é semelhante aos experimentos *in situ* Raman, exceto que utilizamos uma célula DAC diferente e mais adaptada para estudos com absorção de raios X. Estes experimentos consistem em excitar um elétron, usando raios X, da região de caroço do Bromo (elétrons 1s) para níveis mais energéticos ou para o contínuo dos estados de tal forma que todos os elétrons

de todos os átomos de Bromo excitados interferem uns com os outros e produzem um espectro de absorção com oscilações (interferência construtiva e destrutiva) na região de EXAFS.

Medidas de XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) foram realizadas no laboratório IRCE e no laboratório LPMCEN na Université Claude Bernard Lyon 1 em colaboração com Dra. Juliette Tuillon-Combes. Essa técnica consiste na excitação dos elétrons de valência (mais externos) através de raios X objetivando estudar a ligação e composição química dos materiais. Tal técnica explora a superfície dos materiais de tal forma que regiões planas da amostra e condições de alto-vácuo são necessárias para realização das medidas. Foram utilizadas para estudo das amostras de Br₂-DWNT e amostras submetidas às altas pressões e temperaturas.

2.5 Métodos Computacionais

Os cálculos da densidade de fônons para SWNTs e DWNTs em feixes submetidos a pressão foram realizados usando um código de otimização de estrutura e dinâmica molecular baseado nos potenciais de Tersoff-Brenner. A ligação covalente carbono-carbono (termo elástico) nos CNTs é modelado por um potencial de ordem de ligação empírico reativo (REBO) proposto por Tersoff-Brenner [106, 107, 108, 109] no começo da década de 90 e testado com sucesso, para modelagem das propriedades mecânicas do grafite, diamante, nanotubos de carbono e cluster de carbono [108, 110, 111]. Adicionamos um termo de longo alcance baseado em potenciais de Lennard-Jones ($\epsilon/k_b = 44K, \sigma = 3,39\text{Å}$) para as interações não-covalentes do carbono as quais são descritas por forças de Van der Waals (vdW) presentes nas interações entre tubos adjacentes e interações entre tubos internos e externos de um DWNT. Nós estudamos os CNTs num arranjo hexagonal com células unitárias de repetição $2 \times 2 \times 5$ e o volume do feixe foi mantido ortogonal dado por $a_x \times a_y \times a_z$ onde a_x , a_y e a_z são as parâmetros de rede nas direções cartesianas. Tal quantidade razoavelmente grande de células unitárias utilizadas foi necessária para evitar que as interações de longo alcance de vdW não atuem sobre o mesmo átomo (imagem) que a produziu, ou seja, evitar a auto-interação. Nosso método consiste em uma redução controlada do volume do feixe para a fase estudada nos nanotubos (circular, poligonalizada, oval, *peanut*, etc.). Esta redução é da ordem de $\Delta V/V_0 = -0,05\%$, onde V_0 é o volume para pressão zero (seção transversal circular) para cada um dos sistemas estudados. Para cada volume V , procuramos valores de a_x , a_y e a_z que minimizam a energia interna (elástica) $U_V(a_x, a_y, a_z)$. As variações em a_i ($i=x,y,z$) estiveram em torno de $0,005 \text{Å}$ para cada

valor de volume. Para cada um dos pontos de mínimo de energia U_V^{min} , temos então uma relação unívoca entre energia interna e volume, de tal forma que podemos aplicar a relação termodinâmica $p = -dU/dV$ para encontrar a pressão aplicada ao variarmos o volume. Assim, precisamos calcular a entalpia do sistema $H = U + pV$ (nesse cálculo de minimização, a temperatura é zero tornando a função de Gibbs $G = U + pV - TS$ igual a entalpia para cada fase estudada a fim de determinar possíveis transições de fase. Os cálculos da densidade de estados vibracionais (vDOS- *Vibrational Density of States*) foram realizados partindo de uma determinada estrutura dos CNTs em equilíbrio e otimizada para o certo valor de pressão desejado. O método consiste em diagonalizar a matriz de constante de força para este sistema em equilíbrio com a finalidade de obter os autovalores e autovetores dos sistemas. Nossos cálculos não levam em consideração nenhuma função de Bloch, de tal forma que não se utiliza o espaço recíproco dos CNTs e todos os cálculos são válidos apenas para o ponto Γ . Entretanto, tal simplificação não retira a consistência dos cálculos pois estaremos utilizando uma grande quantidade de repetições de células unitárias ao longo do eixo dos tubos.

Inicialmente, utilizamos potenciais clássicos tipo *force field* (COMPASS implementado) no Materials Studio®. Tal abordagem clássica foi usada para estudarmos qualitativamente os arranjos de moléculas de Br_2 a medida que a distância de intercalação d foi reduzida. Para os cálculos *ab initio* de Bromo intercalado em bundles de DWNTs foi usado o código SIESTA. Nossos cálculos se baseiam na teoria do funcional da densidade (DFT), com aproximação GGA para o termo de troca-correlação, descrição de elétrons de caroço via pseudo-potenciais de Troullier-Martins e cálculo autoconsistente dos elétrons de valência com bases numéricas de orbitais atômicos (LCAO). Para os cálculos com Bromo intercalado em SWNTs armchair ((5,5), (6,6) e (7,7)) e DWNT (10,0)@(17,0) nós utilizamos uma energia de *cutoff* de 400 Ry, $E_{shift} = 0,05$ eV e convergência das forças até no máximo 0,05 eV/Å. A pressão foi aplicada diretamente através do tensor de stress diagonal. Para os cálculos com moléculas isoladas de Br_n foi usado uma energia de *cutoff* de 400 Ry, $E_{shift} = 0,01$ eV e convergência das forças até no máximo 0,01 eV/Å afim de obter valores de frequência dos modos de estiramentos com valores mais refinados. Uma descrição mais detalhada da metodologia utilizada pode ser encontrada na ref. [112]

3 Nanotubos de Carbono sob condições Extremas de Pressão e Temperatura: Conhecimento Atual

As propriedades mecânicas e a estrutura eletrônica dos CNTs podem ser sensivelmente modificadas por variáveis externas tais como: dopagem, tensão uniaxial e torsional, e pressão hidrostática [51, 113, 114, 115]. A maioria dos estudos de altas pressões em CNTs tem sido realizados em SWNTs e acoplados com espectroscopia Raman Ressonante [116]. Entretanto, tem ocorrido um aumento no interesse em estudar igualmente os DWNTs. Como os DWNTs tem somente dois tubos e os diâmetros são similares aos SWNTs, os efeitos quânticos nos DWNT são tão proeminentes quanto nos SWNTs. Neste Capítulo, faremos uma rápida revisão bibliográfica afim de compreender o estágio atual da pesquisa nesta área e como o nosso trabalho está inserido. O objetivo geral deste capítulo será descrever e discutir o comportamento dos DWNTs em condições de altas pressões e altas temperaturas, dopagem química tanto do ponto de vista experimental e teórico.

3.1 CNTs puros: Estudos Teóricos

Os primeiros estudos teóricos em *bundles* de SWNTs submetidos a compressão hidrostática foram realizados em 1999 com o objetivo de estender resultados experimentais de espectroscopia Raman Ressonante [117]. Usando métodos de dinâmica molecular e *tight-binding*, foi mostrado que as interações de van der Waals entres os tubos desempenham um papel fundamental durante a compressão. Baseado nas modificações observadas na evolução da banda G em função da pressão, uma transição de fase foi sugerida em torno de 1,5 GPa, mas nenhuma ligação foi possível ser feita entre o modelo teórico e o experimento. A natureza da transição permaneceu então desconhecida e sem descrição satisfatória. Outros trabalhos deram continuidade aos estudos teóricos em SWNTs usando

dinâmica molecular clássica a $T=0$ K [30, 115] e temperaturas finitas [118], cálculos *ab initio* [119, 120, 121, 122], aproximação de meio contínuo (teoria elástica) [123, 124] e combinações de vários modelos [25]. Apesar da grande disparidade entre os resultados obtidos, em parte devido ao emprego de diferentes técnicas, todos estes estudos concordam que SWNTs em *bundles* experimentam transições de fase estrutural quando submetidos a compressão. Estas transições correspondem à mudança da seção transversal, como ilustrado na Fig. 19, onde várias conformações foram propostas usando diferentes modelos.

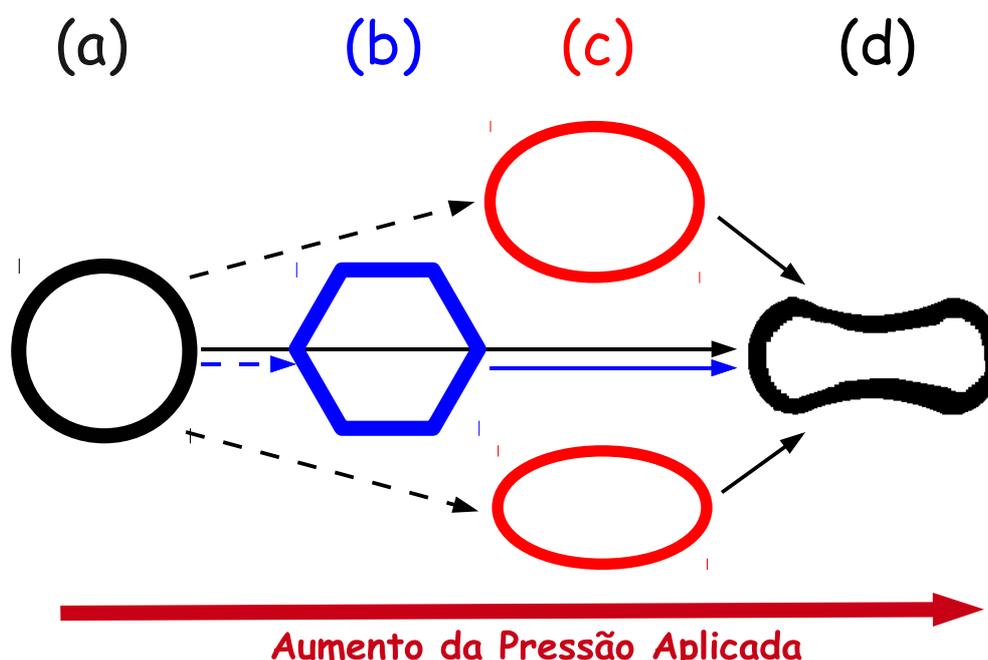


Figura 19: Estruturas propostas para evolução da seção transversal encontradas usando diversos estudos teóricos. (a) À pressão ambiente, a seção transversal dos nanotubos permanece circular. (b) Com o aumento da pressão aplicada, os nanotubos de grande diâmetro tendem a deformarem hexagonalmente a seção transversal quando arranjados em *bundles*. (c) Nanotubos de pequeno diâmetro tendem a sofrer uma transição circular-oval. (d) Finalmente, com o aumento considerável da pressão, os nanotubos tendem a colapsar numa estrutura do tipo *peanut*.

À pressão ambiente, os nanotubos podem ser encontrados na forma circular¹. Após a aplicação da pressão, a evolução da seção de um SWNT pode variar. Quando SWNTs de diâmetros maiores estão arranjados em *bundles*, eles tendem a deformar hexagonalmente sua seção transversal devido as forças de interação entre tubos do tipo van der Waals,

¹Tal afirmação não é totalmente verdade, pois alguns estudos mostraram que quando imersos em alguns meios, ou para nanotubos de grande diâmetro [125], nanotubos já foram encontrados colapsados ou com sua seção transversal hexagonal mesmo à pressão ambiente.

enquanto SWNTs de diâmetro menores tendem a ter um aspecto ovalizado (num valor de pressão crítica p_1) mesmo em *bundles*. À medida que a pressão é consideravelmente aumentada os SWNTs tendem a colapsar (num valor de pressão crítica p_2) em forma de amendoim (*peanut*), apresentando uma parte de sua estrutura com curvatura negativa em relação ao centro, devido ao favorecimento da atração tipo van der Waals entre as paredes opostas com o aumento da pressão externa [28, 126, 127, 128, 129, 130]. Entretanto, o intervalo de pressão de existência destas fases depende fortemente do método utilizado. Usando um modelo de meio contínuo, Sluiter et al. [124] propuseram um diagrama de fase dependendo essencialmente do diâmetro. Elliott et al. [30], realizaram um estudo, com dinâmica molecular clássica, mostrando que a transição entre a estrutura circular e colapsada (*peanut*) possui uma grande histerese e depende essencialmente do diâmetro e não da quiralidade (ver Fig. 20). Mesmo que exista uma grande dispersão nos resultados no que diz respeito aos valores de transição de fase (p_1 e p_2) nos modelos teóricos, há um consenso de que elas existem e que têm uma forte dependência com o inverso do cubo do diâmetro [25, 28, 131, 132, 133, 134]. Alguns autores mostraram que uma deformação radial para SWNT com diâmetro menores que 2,5 nm é reversível do estado colapsado enquanto a deformação de nanotubo de diâmetro maiores pode ser irreversível e o estado colapsado é metaestável e mesmo absolutamente estável sem aplicação de pressão [28, 124]. O estado colapsado foi encontrado ser energeticamente mais favorável para nanotubos de diâmetro maior que 5-7 nm usando teoria elástica e dinâmica molecular [134, 135].

Os CNTs quando submetidos a pressão formam um sistema muito interessante de ser estudado do ponto de vista teórico, mas por outro lado, muito delicado. É verdade que os cálculos teóricos permitem compreender melhor os dados experimentais mas existem fortes limitações que tornam a associação direta com os experimentos praticamente inviável. Diferentemente das condições experimentais, todos os estudos teóricos não consideram nenhuma distribuição de diâmetro dentro de um mesmo *bundle*, nem mesmo diferentes quiralidades, sendo considerado o feixe composto de CNTs com as mesmas propriedades de simetria. Desta forma, por exemplo, nanotubos que possuem simetria hexagonal, vão ser conduzidos a formar uma seção transversal hexagonal em um *bundle* quando submetido a pressão. Poucos trabalhos tem sido conduzidos usando cálculos *ab initio*, pois estes não permitem ainda explorar sistemas com grande quantidade de átomos que é o caso de nanotubos com diversos diâmetros e quiralidades limitando o estudo de nanotubos com mesmo diâmetro e mesma quiralidade quando arranjados em *bundle*. Essa metodologia ainda é limitada e trata apenas sistemas com poucas centenas de átomos. Neste caso, uma das aproximações mais usadas nestes estudos é a aproximação do meio contínuo. Mesmo

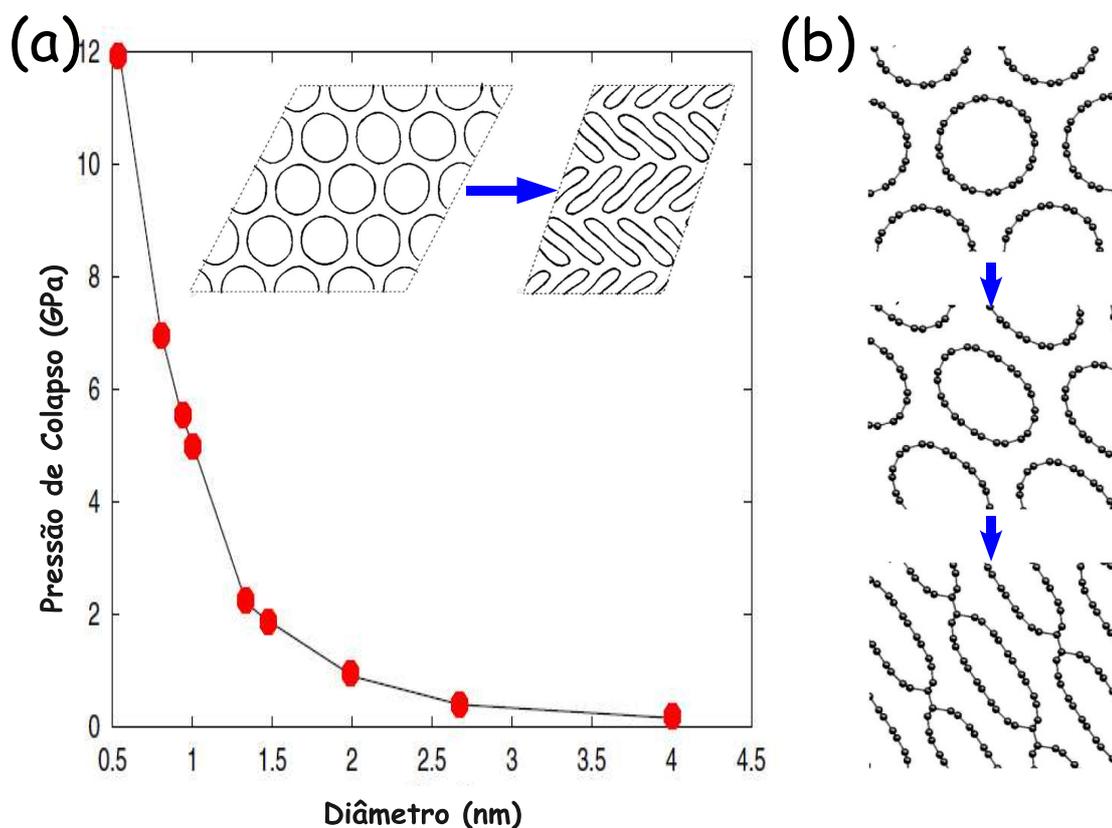


Figura 20: (a) Elliott et al. [30] encontraram que a pressão de colapso dos SWNTs é fortemente dependente do diâmetro variando com o inverso de d_t . Nanotubos de grande diâmetro tendem a colapsarem a mais baixas pressões enquanto valores mais altos de pressões são necessários para colapsar os nanotubos de pequeno diâmetro. (b) Alguns trabalhos mostraram que após o colapso ou ovalização dos nanotubos, eles tendem a criarem ligações covalentes entre si se a pressão é consideravelmente aumentada, formando assim uma fase polimerizada. Adaptado da ref. [121].

que esta aproximação, não seja adequada para um sistema de dimensões nanométricas, é possível inferir com certa validade propriedades estruturais dos nanotubos submetidos a pressão [123]. Entretanto, neste caso, as propriedades de simetria e as deformações de ligações e ângulos são completamente ignoradas, tornando esse tipo de aproximação bem limitada a condições especiais de estudo.

Poucos estudos teóricos têm levado em consideração um meio transmissor de pressão (PTM), o qual veremos adiante desempenhar um papel fundamental nos resultados experimentais. Sabe-se que o argônio, que é constantemente usado como meio de pressão pode, dentro de certas condições particulares, penetrar no interior dos tubos [136]. Apenas alguns estudos têm considerado a presença do meio transmissor ao redor [25] ou no interior

dos tubos [137]. Podemos imaginar que a presença do meio (moléculas ou átomos) no interior dos tubos pode impedir o colapso dos mesmos favorecendo a preservação da seção transversal circular. Cálculos realizados por Xia et al. [138] mostraram que moléculas de hidrogênio quando encapsuladas dentro dos tubos podem ser responsáveis por forças de pressão dentro do tubo. O estudo de Xia et al. mostra ainda que defeitos na estrutura dos nanotubos reduzem consideravelmente as propriedades estruturais frente a aplicação de tensões externas. Experimentalmente, CNTs após processos de purificação apresentam vários defeitos. Entretanto, quase todos os estudos teóricos consideram nanotubos perfeitos, sem a presença de nenhum defeito.

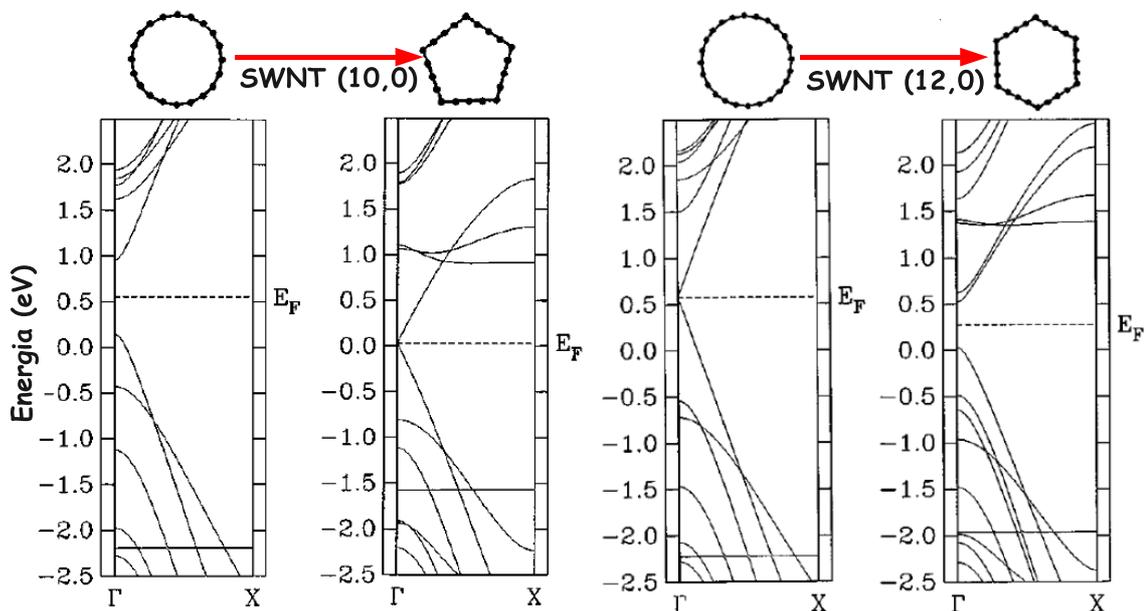


Figura 21: A modificação da seção transversal dos nanotubos modificam profundamente as suas propriedades eletrônicas. Um nanotubo semicondutor (10,0) se torna metálico quando sua seção transversal é modificada para um pentágono, enquanto o nanotubo metálico (12,0) se torna semicondutor após a poligonalização de sua seção transversal. Adaptado da ref. [139].

A maioria dos cálculos realizados até hoje tem focado a evolução das propriedades estruturais com a pressão mas poucos tem demonstrado interesse nas modificações das propriedades eletrônicas induzidas pelas diferentes transições de fase. Este ponto é de extrema importância pois a espectroscopia Raman Ressonante aplicada aos CNTs depende fortemente da sua estrutura eletrônica. Em 1996, Charlier et al. [139] estudaram a estrutura eletrônica de nanotubos com seção transversal poligonalizadas. Este estudo *ab initio* mostrou que uma transição metálico-semicondutor num nanotubo (12,0) e outra semicondutor-metálica num nanotubo (10,0) pode ser induzida através da deformação poligonal da seção transversal (ver Fig. 21). Um outro estudo realizado por Lammert

et al. [140] em nanotubos colapsados mostrou que este tipo de deformação pode induzir transição isolante-metal ou uma transição metal-isolante dependendo da quiralidade. Capaz et al. [25] mostraram que nanotubos submetidos a ovalização tem suas propriedades eletrônicas profundamente modificadas conforme observado na Fig. 22a. Os estudos conduzidos por Heyd et al. [141] e Charlier et al. [142] mostraram que dentro de certas condições o *gap* de nanotubos semicondutores pode ser reduzido com aplicação de *stress* uniaxial e produzir uma transição semicondutor-metal [143, 144] (Fig. 22b), enquanto tubos *armchair* parecem ser pouco afetados [114, 145]. Entretanto, um estudo *ab initio* com bundles de (10,10) SWNTs colapsados propôs a indução de um pseudogap após o colapso [146]. Outro estudo DFT mostrou que para o SWNT semicondutor (10,0) tanto o *gap*, como a distância entre as 2^a e 3^a vHSs têm uma grande redução com a aplicação da pressão [147]. Deve ser notado que vários estudos teóricos se utilizam de *stress* uniaxiais para estudar as propriedades eletrônicas [144]. Mesmo, se tais estudos não se aplicam diretamente para as condições de hidrostaticidade atingidas num experimento, eles fornecem indicativos de possíveis modificações que ocorrem num experimento e, assim mesmo, *stress* uniaxiais eventualmente aparecem durante a realização dos experimentos devido a não homogeneidade das amostras.

As propriedades vibracionais e magnéticas dos SWNTs quando submetido a compressão, também tem sido estudadas teoricamente [26]. W. Yang et al. [130, 148] encontraram que os modos RBM também experimentam uma transição abrupta para valores de mais altas frequência quando os nanotubos são modificados para forma oval ou *peanut*, sendo ainda ativos no espectro Raman [149], de tal forma que a pressão crítica para esta transição também é escalonada por d_t^{-3} . Foi ainda relatado que os modos E_{1g}, A_{1g} e E_{2g} do SWNT (10,0) apresentam comportamento anômalo durante o colapso do tubo com coeficiente de pressão positivo ($\partial\omega_{E_{1g}}/\partial p > 0$), quase nulo ($\partial\omega_{A_{1g}}/\partial p \sim 0$) e negativo ($\partial\omega_{E_{2g}}/\partial p < 0$), respectivamente. De forma semelhante, Wu et al. [150] mostraram através de cálculos *ab initio* que o SWNT (10,10), após o colapso, tem seu modo RBM (originalmente em torno de 205 cm^{-1}) deslocado para um modo semelhante ao RBM em torno de 509 cm^{-1} , basicamente devido a “respiração” das regiões altamente curvadas do tubo colapsado na forma de *peanut*. Longhurst et al. [151] sugeriram que para SWNTs, os modos RBM deslocam para maiores valores de frequência devido principalmente as interações tipo van der Waals com o fluido (redução do espaço intralamelar) do que devido ao aumento das forças de interação das ligações C-C. X. Yang et al. [146, 152, 153] encontraram que o efeito da orientação no *bundle* de SWNTs e DWNTs colapsados tem importantes e distintos efeitos nas propriedades eletrônicas e vibracionais de tal forma

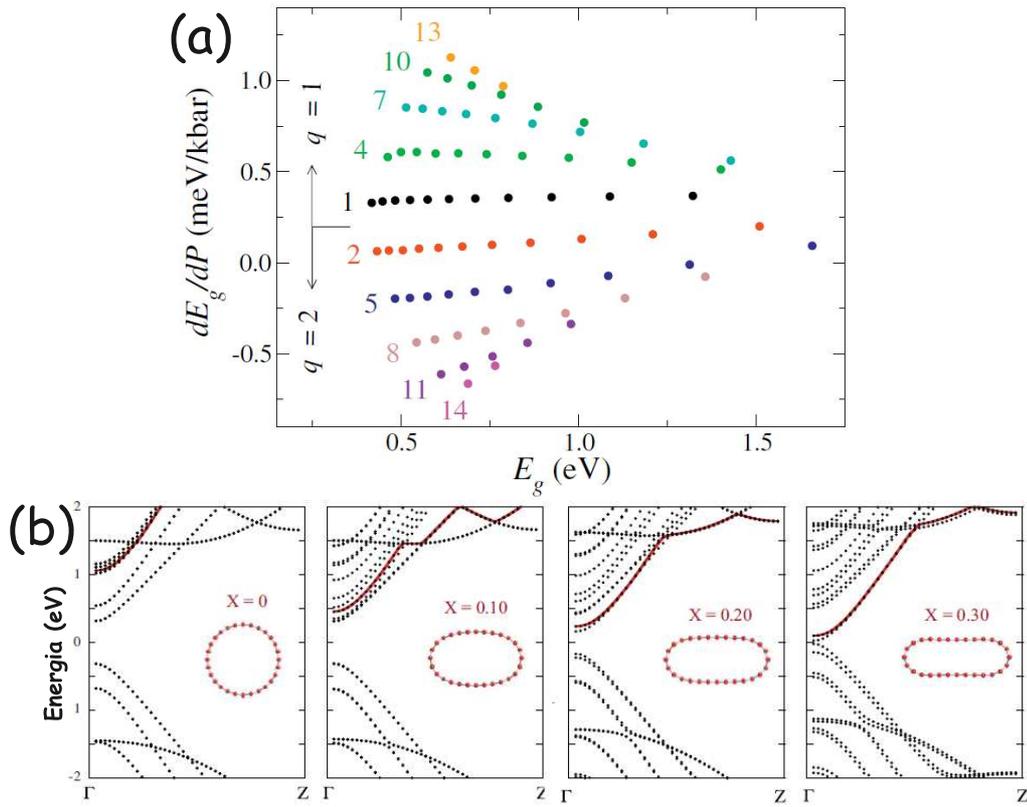


Figura 22: (a) Taxa de variação do *gap* nos nanotubos semicondutores dependem da quiralidade formando um conjunto de famílias tipo $n - m$. (b) Transição semicondutor-metalúico é observada após a aplicação de stress uniaxial. Adaptado das refs. [25, 143].

que poderiam ser identificadas no espectro Raman. Shtogun et al. [154] observaram que existe um forte acoplamento entre as propriedades mecânicas e magnéticas dos SWNTs quando sujeitos a deformações radiais e criação de defeitos, inclusive induzindo magnetismo combinando uma ação controlada de deformação radial e defeitos.

Diferentemente dos SWNTs, o comportamento dos DWNTs com pressão não tem sido muito estudado e, portanto, o entendimento completo da evolução da seção transversal ainda está em discussão devido a sua complexidade [34, 156, 157]. Alguns cálculos dos modos RBM e componentes tangenciais dos DWNTs modelados por teoria elástica submetidos a compressão têm sugerido que para baixos valores de pressão o nanotubo interno sofre um efeito de blindagem devido ao tubo externo, tendo o efeito da pressão sobre esse tubo extremamente reduzido [158, 159, 160]. Mais ainda, o efeito de incluir um nanotubo interno adicional na estabilidade dos DWNTs ainda está em aberto. Devido ao efeito de blindagem anteriormente citado, estudos mostraram que a eficiência da transmissão da pressão em DWNTs/TWNTs para os tubos mais internos dependem do tamanho e morfo-

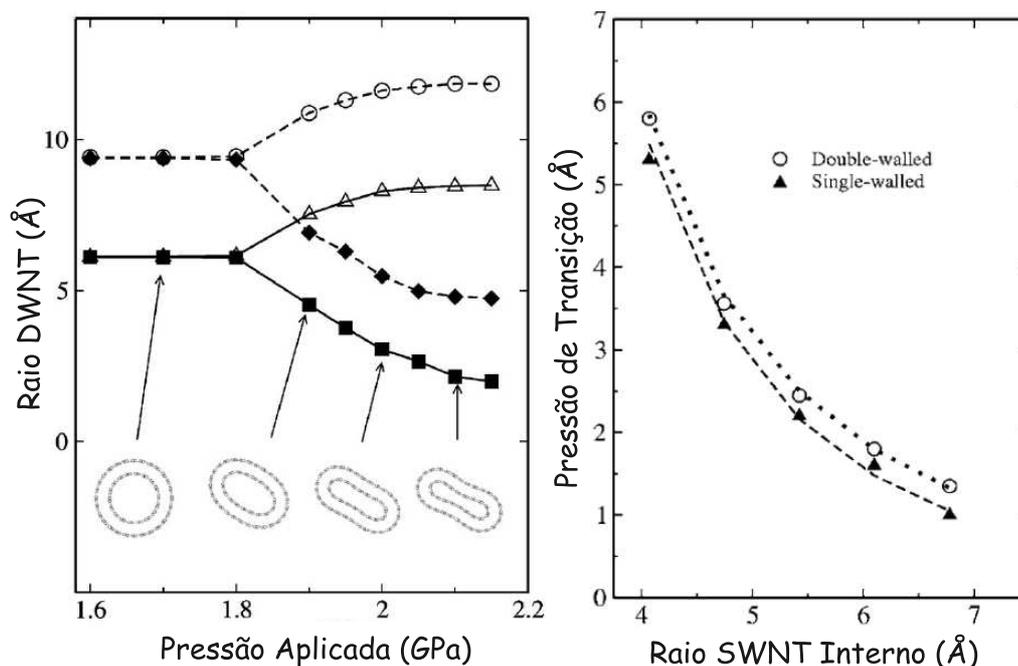


Figura 23: Estudo teórico no qual sugere que a pressão de colapso dos DWNTs é determinada pela estabilidade do nanotubo interno. Adaptado da ref. [155].

logia da combinação de tubos. Quanto maior for o diâmetro interno do DWNT/TWNT, maior será a eficiência na transmissão de tal modo que ainda para DWNTs ou TWNTs comensuráveis a eficiência é maior [161]. Alguns cálculos teóricos sugerem que os DWNTs pode suportar pressões maiores que os nanotubos SWNTs individuais antes de qualquer modificação significativa ou colapso [33, 34]. Ye et al. [155] sugeriram que a pressão crítica para o colapso dos DWNTs é essencialmente determinada pela estabilidade do nanotubo interno e, portanto, a pressão de colapso dos DWNTs é esperada acontecer para um valor próximo do valor esperado para o nanotubo interno quando isolado (Fig. 23). Outros autores sugerem que a pressão de colapso dos DWNTs é completamente diferente daquela esperada para o SWNT interno ou externo quando considerado separadamente e, o valor da pressão crítica pode ser encontrado como depende de $1/d^{*3}$ mas com uma escolha adequada do diâmetro efetivo d^* . X. Yang et al. [33] sugeriram que d^* poderia ser dado como simplesmente a média aritmética dos diâmetros dos nanotubos interno e externo. Além disso, foi sugerido que a pressão de colapso de um DWNT pode ser a soma das pressões críticas dos SWNT correspondentes (ver Fig. 24). Gadagkar et al. [34, 162], por sua vez, sugerem um diâmetro efetivo $1/d_*^3 = 1/d_{int}^3 + 1/d_{ext}^3$. Foi sugerido por X. Yang et al. [152] que podem acontecer duas transições de fase dependendo da simetria do nanotubo externo, que poderia favorecer a poligonalização do tubo externo antes do

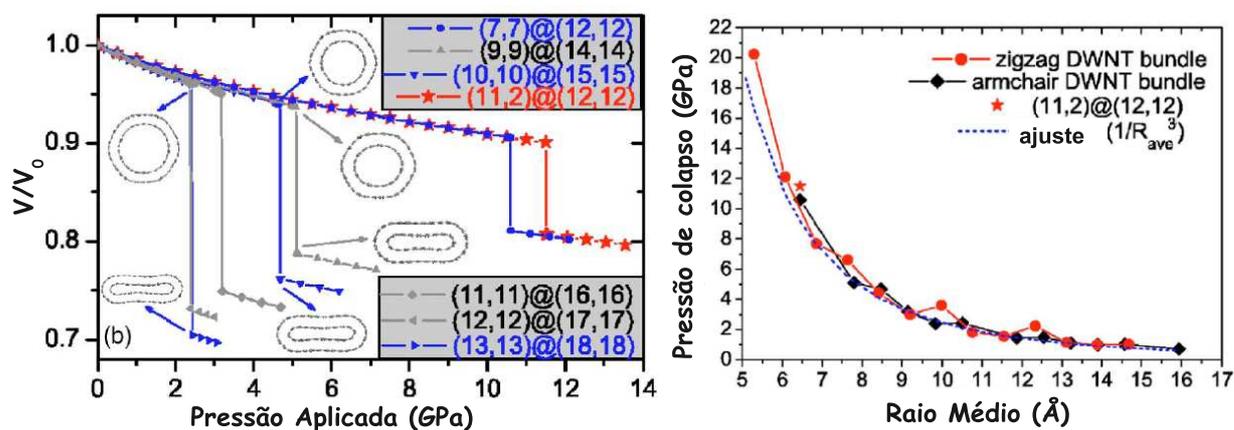


Figura 24: A pressão de colapso dos DWNTs é sugerida depender, assim como os SWNTs, com o inverso do cubo do diâmetro efetivo d_{eff} que corresponde a média aritmética dos tubos internos e externos. Adaptado da ref. [33].

colapso. Para MWNTs com grande quantidade de nanotubos concêntricos, foi sugerido, usando teoria elástica, que uma fase corrugada é estável para baixos valores de pressão (~ 1 GPa) [163]. Entretanto, ainda há uma grande disparidade dos fatores de escala destas formulações devido a utilização de diferentes métodos computacionais.

3.2 CNTs puros: Estudos Experimentais

Várias técnicas experimentais têm sido utilizadas para estudar os CNTs em condições de altas pressões. Nesses trabalhos, as características das amostras não são sempre bem definidas: método de síntese, distribuição de diâmetro, dimensão dos *bundles*, pureza, etc., detalhes estes que podem complicar uma interpretação coerente dos resultados. O primeiro estudo usando difração de raios-X foi realizado em 2000 por Tang et al. [164] e foi seguido de vários outros trabalhos. Dentro deste conjunto, e como iremos ver adiante, os resultados são bem contraditórios. Uma transição irreversível em torno de 4 GPa foi sugerida por Tang et al. devido ao desaparecimento do pico de difração (100) da rede triangular do *bundle* (ver Fig. 25a). Transição semelhante foi sugerida também, mas diferentemente do estudo anterior, em torno de 10 GPa por Sharma et al. [165] usando metanol-etanol como PTM e em torno de 5,7 GPa por Karamakar et al. [166] sem usar PTM. Rols et al. [167], num estudo com difração de nêutrons sem usar PTM, não observaram esta transição pelo menos até 5 GPa, verificando apenas uma poligonalização progressiva do *bundle*. Algum tempo depois, a utilização de feixe de altas energias de luz

síncroton por Kawasaki et al. [47, 168] permitiu obter espectros de difração mais limpos. Eles observaram uma diminuição progressiva da intensidade dos picos com o aumento da pressão. Entretanto, nenhuma modificação abrupta (desaparecimento ou aparecimento de picos) nos difratogramas foi observada de tal forma que não foi possível afirmar a existência de uma transição de fase estrutural (Fig. 25b). Entretanto, estes estudos mostraram a importância de condições de hidrostaticidade nos experimentos, pois o deslocamento dos picos depende fortemente da utilização ou não de um meio transmissor de pressão.

Propriedades de transporte eletrônico em nanotubos quando submetidos a pressão também foram investigadas em alguns estudos. Medidas de resistividade mostram dois regimes [169], onde a resistividade diminui bruscamente no começo da aplicação da pressão, que tem sido interpretada como um acoplamento maior dos contatos com os *bundles* e em seguida um leve aumento da resistividade associada a possíveis deformações na estrutura. Comportamento descrito por líquido de Luttinger [170] e um comportamento supercondutor [171] também foi sugerido nestes estudos de transporte eletrônico. Uma transição nos valores de magnetoresistência a 2K também foi observado em torno de 1,5 GPa para altos campos magnéticos [172]. Entretanto, em todos estes estudos, impurezas metálicas as quais são extremamente difíceis de serem completamente eliminadas, mesmo após os processos de purificação, prejudicam a interpretação correta dos resultados. Alguns estudos de absorção ótica [173, 174] mostraram que as transições óticas interbanda S_{11} , S_{22} , S_{33} e M_{11} diminuem com a aplicação da pressão e foi sugerido que tal comportamento devia-se ao fato de uma maior hibridização dos níveis eletrônicos e quebra de simetria. Uma transição de fase em torno de 2 GPa foi sugerida baseado na observação de pequenas descontinuidades nos valores das transições.

Sem sombra de dúvida, a técnica mais utilizada no estudo de nanotubos submetidos a pressão é a espectroscopia Raman ressonante. Associada à utilização da célula de diamante (DAC), ela permite caracterizar os CNTs submetidos a pressões extremamente elevadas e ainda com boas condições de hidrostaticidade. Desde o primeiro trabalho nessa área realizado por Venkateswaran et al. [117] em 1999, usando como PTM uma mistura metanol-etanol (4:1) e linha de excitação 514,5 nm (2,41 eV), uma variedade enorme de trabalhos foram publicados e frentes de pesquisa foram fundamentadas como iremos ver a seguir. Diversos meios compressores foram utilizados nos estudos: mistura de álcool, água, hélio, argônio, ou mesmo sem PTM. A maior parte dos estudos utilizaram uma única linha de excitação, geralmente 514,5nm. Os métodos de síntese dos nanotubos também têm sido os mais variados (arco elétrico, ablação a *laser*, nanotubos sem purificação) [116, 175]. Neste primeiro estudo realizado por Venkateswaran et al., eles

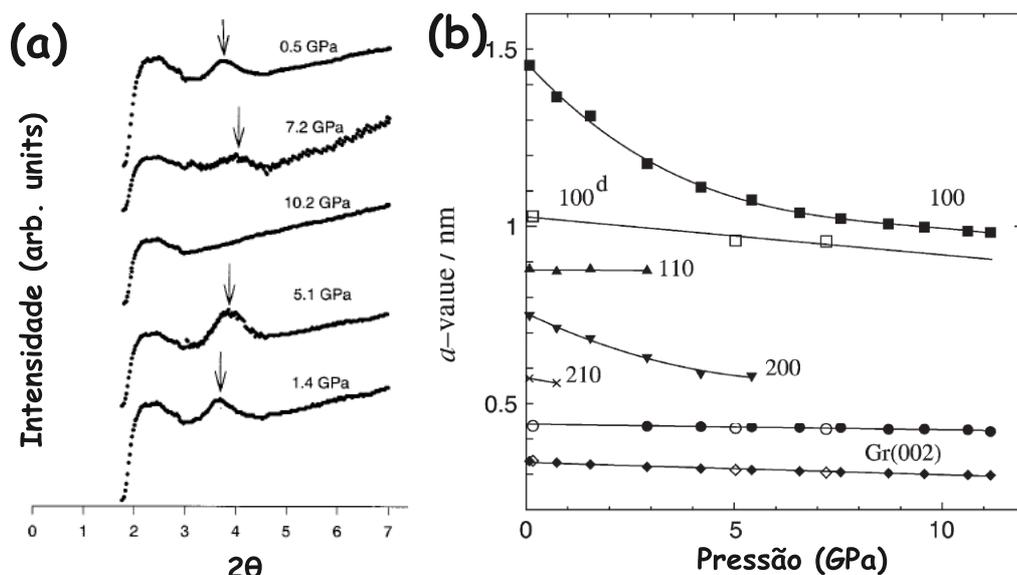


Figura 25: (a) Estudos de SWNTs usando difração de raios-X mostrando o desaparecimento do pico (100) da rede triangular de SWNTs em *bundles* conforme observado por Sharma et al. [165] (b) Variação progressiva do pico (100) conforme verificado por Kawasaki et al. [47, 168] Nenhuma transição de fase abrupta foi constatada até 13 GPa.

concluíram que a redução de intensidade observada poderia ser causada devido a uma perda das condições de ressonância para os SWNTs semicondutores (dada a distribuição de diâmetro da amostra usada, que eram ressonantes nessa linha de laser). Entretanto, diante de tão grande diversidade de condições experimentais empregadas por diferentes grupos de pesquisa, os resultados também apresentam enorme disparidade e, às vezes, são contraditórias as conclusões.

De uma forma geral, os modos RBM, banda G e modos de segunda ordem se deslocam para valores de mais alta frequência com o aumento da pressão aplicada. Tal comportamento tem se mostrado reversível mesmo após um ciclo de pressão até 30 GPa [166] ou seja, mesmo que o sinal Raman desapareça precocemente, o perfil geral do espectro Raman é recuperado. Entretanto, em quase todos os casos, um leve aumento da intensidade da banda D é observado, o qual foi relacionado a indução de defeitos pelo processo de deformação dos tubos.

Uma das interpretações considera que uma transição caracterizada pelo desaparecimento dos modos RBM (ou no mínimo uma grande redução na intensidade), seguida de uma modificação da inclinação da evolução com pressão de uma das componentes da banda G (em geral, a componente G^+) acontece em baixas pressões, entre 1 e 3 GPa con-

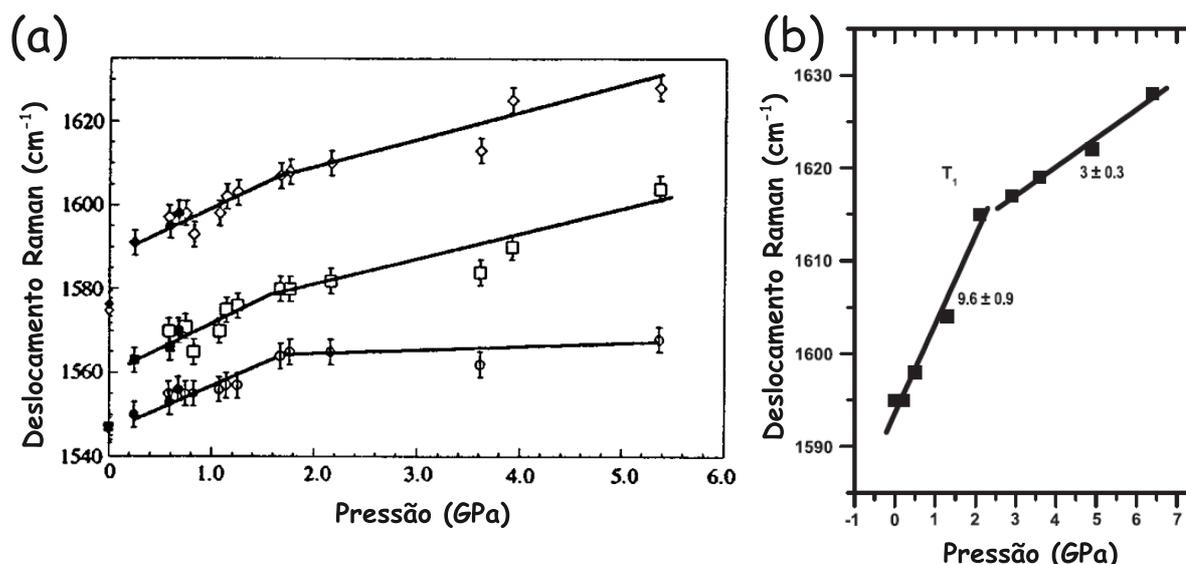


Figura 26: Experimentos Raman em SWNTs submetidos a pressão mostrando uma discontinuidade nos coeficientes de pressão das componentes tangenciais. Tal discontinuidade em baixos valores de pressão (1-2 GPa) foi associada a uma transição de fase estrutural na seção transversal dos SWNTs. Adaptado das ref. [29] (a) e [166](b).

forme pode ser visto na Fig. 26 [29, 30, 166, 176, 177, 178]. Tal comportamento também tem sido observado para a banda 2D nos SWNTs. [179] Esta transição, observada nos experimentos, foi relacionada à modificação da seção transversal como sugerido pelos cálculos teóricos, seja para o estado poligonalizado, oval ou colapsado. Alguns trabalhos experimentais são acompanhados de cálculos teóricos, entretanto pouca correlação é fortemente encontrada [30]. Christofilos et al. [180] relataram um estudo comparativo entre SWNTs isolado e em *bundles* e observou que a pressão atua de forma mais pronunciada em SWNTs em *bundles* de tal forma que foi verificado um crescimento abrupto da largura de linha G^+ em torno de 5,5 GPa e esse evento foi associado a uma transição de fase de colapso para tubos maiores nos *bundles*, influenciando diretamente no comportamento do nanotubos com diâmetros menores. Choi et al. [26] observaram que a componente G^- sofre mudanças de inclinação sem aparentemente as amostras sofrerem alguma transição de fase. Lebedkin et al. [181] relataram o desaparecimento dos modos RBM e banda G em torno de 10 GPa e 4 GPa para nanotubos com distribuição de diâmetro de 0,8-0,9nm e 1,2-1,3nm, respectivamente, correlacionando essa observação experimental a transição de fase estrutural prevista teoricamente e dependente do diâmetro dos tubos pela lei de potência $p_c \sim d_t^{-3}$.

Outra linha de interpretação dos resultados sugere que não haja transição de fase

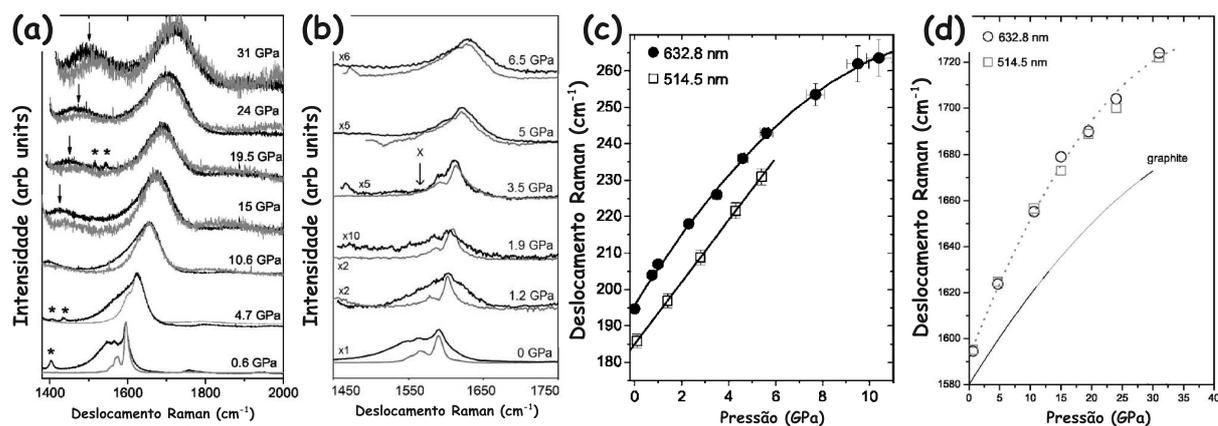


Figura 27: Merlem et al. [182, 183] (a) e Ghandour et al. [184] (b) sugerem que o aparente desaparecimento de algumas componentes da banda G dos SWNTs quando submetidos a pressão, não pode ser encarado como uma transição de fase, mas por uma perda de ressonância. (c) Duas linhas de excitação foram usadas e nenhuma modificação clara nos coeficientes de pressão dos modos tangenciais foi observado. (d) Uma não linearidade da evolução dos modos tangenciais foi sugerida.

para valores menores que 10 GPa [168, 182, 185, 186]. Mesmo que haja modificação da inclinação da banda G e/ou o desaparecimento dos modos RBM, isto não pode ser considerado um sinal definitivo de transição de fase, mas possivelmente perda de hidrostaticidade, mudança nas condições de ressonância ou influência da estrutura molecular do PTM usado. Kawasaki et al. [168] observaram que as intensidades dos modos RBM diminuía de forma marcante em torno de 2 GPa. O deslocamento dos modos tangenciais eram praticamente os mesmos independente dos tipo de SWNTs utilizados. Esses autores ainda sugeriram uma mudança na inclinação da banda G em torno de 2 GPa, mas não tiveram como afirmar claramente se correspondia a uma transição de fase, pois resultados de difração de raios-X não mostraram nenhuma modificação significativa. Merlem et al. [182] usando duas linhas de laser e argônio como PTM, não observaram nenhum indicativo claro de transição de fase até 40 GPa (Fig. 27). Seus resultados sugerem que o desaparecimento progressivo observado dos modos RBM não pode ser interpretado como uma transição de fase, pois tal desaparecimento não ocorre no mesmo valor de pressão para as duas linhas de laser. Eles ainda observaram uma evolução contínua dos modos tangenciais, de tal forma que em torno de 20 GPa, o perfil da banda G é idêntico para ambas as linhas de laser usadas. Esses resultados foram concluídos como sendo devido a uma perda de ressonância induzida pela pressão.

Venkateswaran et al. [117] observaram o desaparecimento dos modos RBM em torno

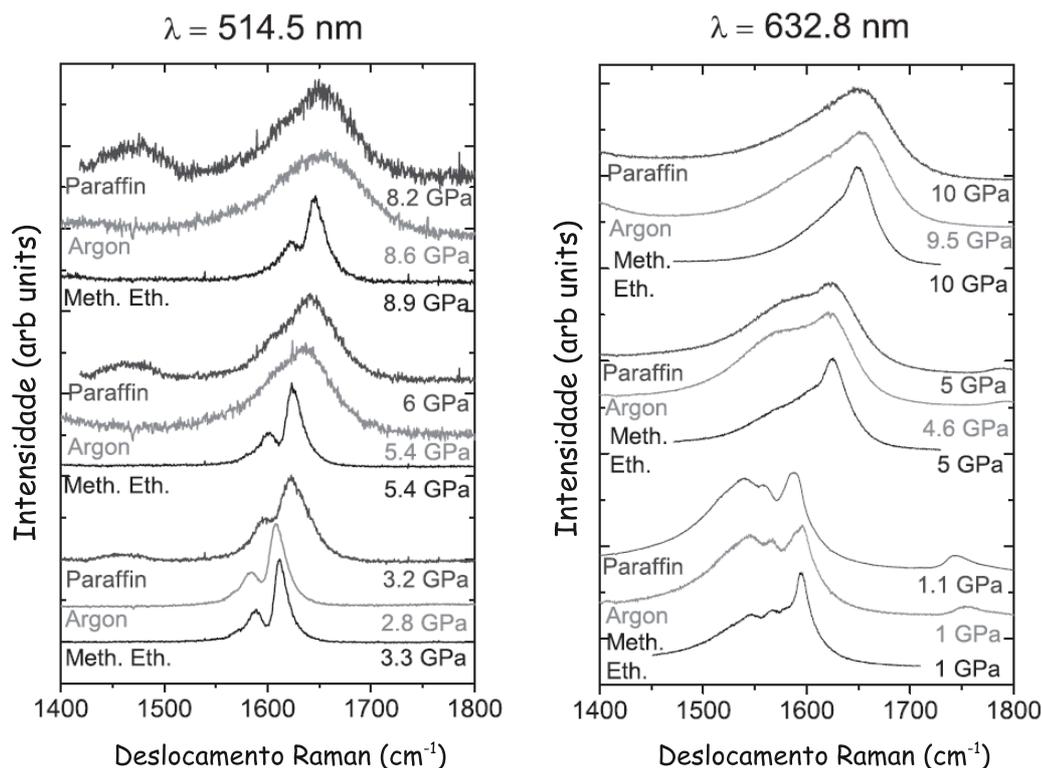


Figura 28: Forte dependência com o PTM utilizado do perfil da banda G dos SWNTs quando submetidos a altas pressões. Adaptado da ref. [183].

de 1,5 GPa e perda de ressonância (redução de intensidade) da banda G, de tal forma que foi sugerido que isto se devia a uma transição para a fase hexagonal dos SWNTs em *bundle*. Num segundo experimento, entretanto, foi observado que os modos RBM e componentes da banda G persistiam até 8-10 GPa. Entretanto, uma mudança abrupta em torno de 2 GPa na intensidade dos modos RBM foi observada sugerindo assim uma transição de fase [187]. Ghandour et al. [188] usando duas energias de excitação, relataram duas modificações na banda G em diferentes valores de pressão para a mesma amostra. Esses autores interpretaram tal resultado como sendo devido a diferentes nanotubos semicondutores com diâmetros ligeiramente diferentes que estão em condições de ressonância com a energia de excitação. Adicionalmente, observaram que o perfil Raman também é modificado sugerindo mudança nas condições de ressonância sob pressão, sugerindo um deslocamento negativo das energias de transição, de tal forma que vários tubos podem entrar e sair de ressonância durante a aplicação de pressão [189]. Observou também a redução do perfil do pico BWF da componente G^- em torno de 3,5 GPa, sugerindo que nanotubos metálicos saem de ressonância com a aplicação de pressão [184] (Fig. 27).

Muitos trabalhos, dedicaram boa parte dos experimentos em avaliar os coeficientes

de pressão $\partial\omega/\partial p$ para os modos RBM e banda G. Vários estudos encontram coeficientes lineares da banda G maiores para SWNTs ($5,7-8,3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) do que para MWNTs ($3,7-4,3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$) [117, 185, 186, 187]. Teredesai et al. [190] usando água e álcool como PTM observaram que os coeficientes de pressão dos modos RBM são independentes do meio usado. Entretanto, os valores de $\partial\omega_G/\partial p$ para modos tangenciais (banda G) foram levemente maiores para água comparado com o álcool. Outros estudos mostraram que a dependência dos modos radiais e tangenciais dos SWNT era fortemente influenciada pelo fluido utilizado como PTM [178, 189, 191, 192, 193, 194] e deram uma interpretação dos valores obtidos para $\partial\omega_G/\partial p$ baseados na composição química das espécies moleculares adsorvidas na superfície dos SWNTs. Gao et al. [193] encontraram que os coeficientes $\partial\omega_G/\partial p$ dos modos tangenciais dependiam linearmente com o peso molecular dos solventes orgânicos usados como PTM antes de uma transição caracterizada por um *plateau* observado na evolução dos modos tangenciais. Amer et al. [191] observaram a formação destes *plateaus* na evolução dos modos tangenciais, mas não foi associado a uma transição de fase estrutural. Entretanto Proctor et al. [178], usando diversos PTM, associaram mudanças na inclinação dos modos tangenciais como transição de fase entre 0,7-2,0 GPa. Venkateswaran et al. [195] usando duas linhas de excitação (632,8nm e 514nm) e após uma compilação de resultados anteriores sugeriram que os coeficientes de pressão normalizados ($\partial\ln\omega/\partial p$) dos modos RBM variavam quadraticamente ($\sim d_t^2$) com o diâmetro dos tubos. Um outro estudo [181] encontrou resultado semelhante e ainda enfatizou que os coeficientes para nanotubos metálicos seriam maiores que semicondutores. Schlecht et al. [196] observaram que a dependência dos coeficientes $\partial\omega_{RBM}/\partial p$ e $\partial\omega_G/\partial p$ é praticamente a mesma independente se os nanotubos estão arranjados em grandes *bundles* (~ 100 tubos) ou pequenos *bundles* ($\sim 3-7$ nanotubos), significando que as interações de Van der Waals, mesmo em pequenos *bundles*, ainda são extremamente fortes. Merlem et al. [183] usando vários PTM, não observaram nenhuma dependência significativa nos coeficientes dos modos RBM. Entretanto, esses autores encontraram que o perfil dos modos tangenciais sobre pressão é fortemente relacionado ao *stress* induzido pelo PTM na superfície dos SWNTs (ver Fig. 28). Esse *stress* pode ser induzido por baixa hidrostaticidade (foi usado óleo parafina) ou pela presença de átomos no interior dos tubos (argônio). Os experimentos também sugeriram que moléculas de álcool não penetram no interior dos nanotubos.

Em compensação, o comportamento entre 10-20 GPa não tem sido amplamente estudado. Sood et al. em 1999 observaram o desaparecimento dos modos RBM em torno de 2,6 GPa, mas não associou a uma transição de fase [197]. Observaram ainda três regimes

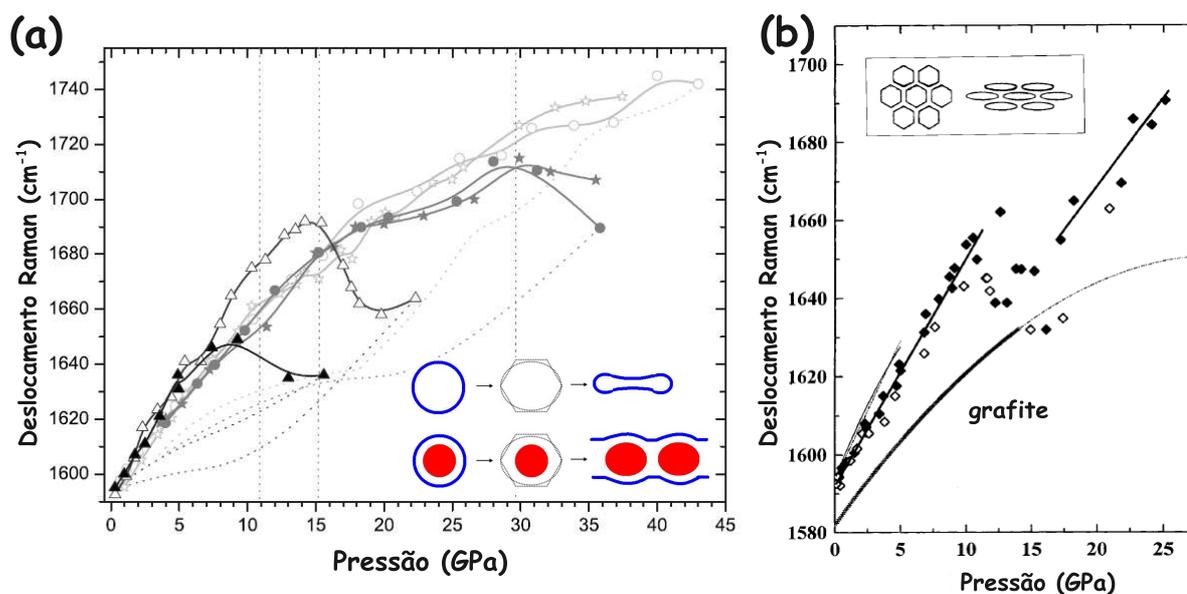


Figura 29: O colapso dos SWNTs foi encontrado ser caracterizado pelo decréscimo em frequência dos modos tangenciais com o aumento da pressão ($\partial \ln \omega / \partial p < 0$) [197, 198]. O desaparecimento dos modos dos fullerenos C_{70} no interior dos SWNT deu suporte para esta interpretação [31].

reversíveis de deslocamento da banda G. Um deslocamento positivo ($\partial \ln \omega / \partial p > 0$) até 10 GPa, seguido de um decaimento da frequência da banda G ($\partial \ln \omega / \partial p < 0$) entre 11 GPa e 16 GPa e, logo em seguida, continuando um deslocamento positivo [198]. Apesar de mostrar a possibilidade de poligonalização e colapso dos tubos, sugeriram que o deslocamento negativo poderia ser resultante do colapso da estrutura ou seja, da paralelização das paredes dos tubos adjacentes (ver Fig. 29b). Um entendimento maior sobre o colapso dos SWNTs se deu em 2008 quando Caillier et al. [31] e Yao et al. [32] associaram diretamente o decréscimo da banda G em frequência ($\partial \omega / \partial p < 0$) ou ao aparecimento de um *plateau* ($\partial \omega / \partial p \sim 0$) nos gráficos de ω_G vs. p ao colapso dos tubos. Cálculos *ab initio* dos modos tangenciais (Fig. 30) e observações experimentais (Fig. 29a) do desaparecimento dos modos de fullerenos em amostras de C_{70} @SWNTs deram suporte para tal interpretação. Tal comportamento também havia sido observado em 2006 por Merlen et al. [183] em torno de 10-17 GPa, mas não foi dada esta interpretação.

Alguns poucos trabalhos recentes têm se dedicado ao estudo de DWNTs usando espectroscopia Raman. O principal resultado observado em baixos valores de pressão tem sido os coeficientes de pressão dos tubos externos serem maiores que os coeficientes para nanotubos internos. Os coeficientes de pressão para tubos externos foram encontrados serem similares a SWNTs, enquanto que o coeficiente para nanotubos internos é encontrado ser 45% menor [158] conforme pode ser visto na Fig. 31a. Efeitos de blindagem

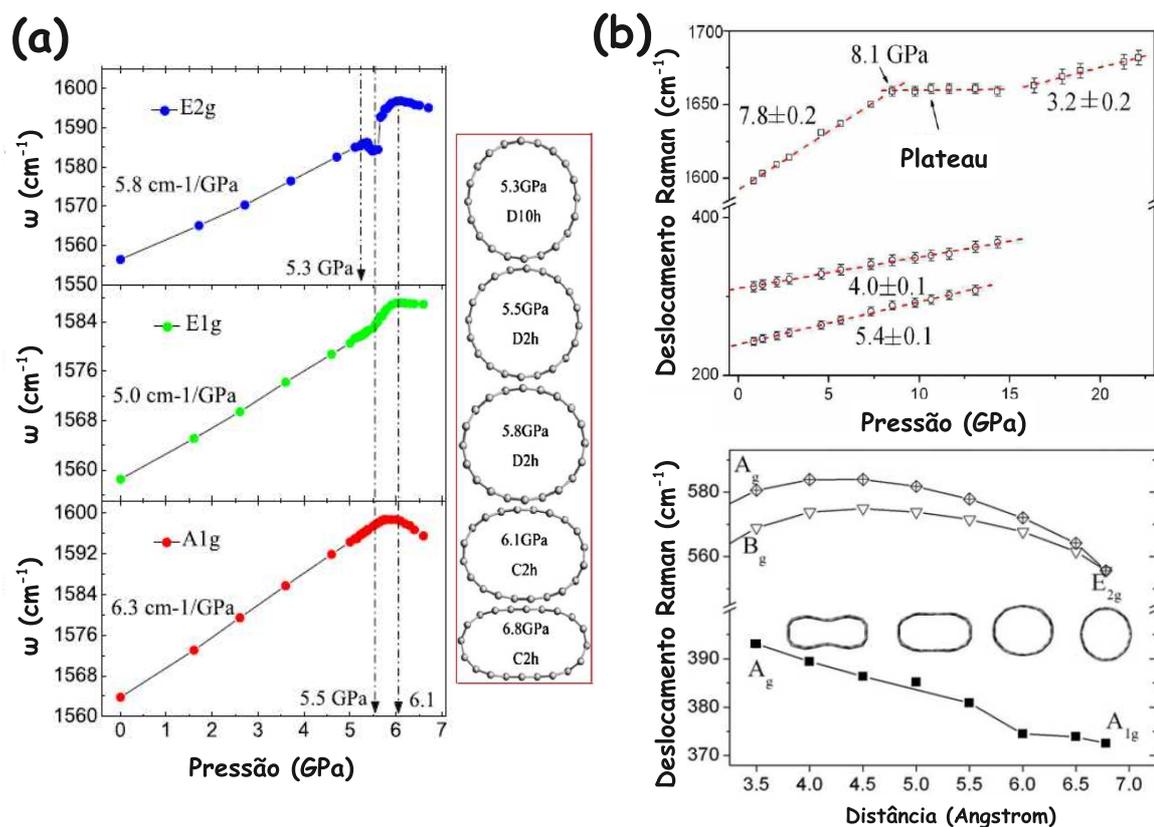


Figura 30: (a) Cálculos *ab initio* mostraram anomalias nos modos tangenciais quando atingem a pressão de colapso. (b) Colapso dos SWNTs é caracterizado através da observação de *plateaus* ($\partial\omega/\partial p \sim 0$) da evolução da banda G. Adaptado das ref. [148] e [32]

com o aumento de pressão, sobre os modos RBM e banda G e de segunda ordem G' , do tubo externo sobre o tubo interno tem sido usada para explicar a taxa de crescimento diferente para tubos externos e internos [158, 199, 200, 201, 202, 203, 204]. Entretanto, Gadagkar et al. [34] encontraram que os coeficientes G^+ dos nanotubos externos eram levemente menores que os coeficientes para nanotubos internos. Encontraram também que os coeficientes tangenciais de pressão para DWNTs depositados em numa matriz polimérica eram suficientemente maiores que para DWNTs puros. Kourouklis et al. [205] encontraram que os coeficientes de ambos nanotubos internos e externos nos DWNTs eram menores que os encontrados para os SWNTs correspondentes. Isto refletia, não somente no efeito de blindagem sobre o tubo interno, mas também no suporte do tubo interno sobre o externo o qual evitaria maiores deformações dos tubos externos. Sugeriram que o efeito de blindagem também era dependente da distância e, por sua vez, da interação entre os tubos.

Puech et al. encontraram que a razão entre os coeficientes $\partial\omega/\partial p$ externo e internos

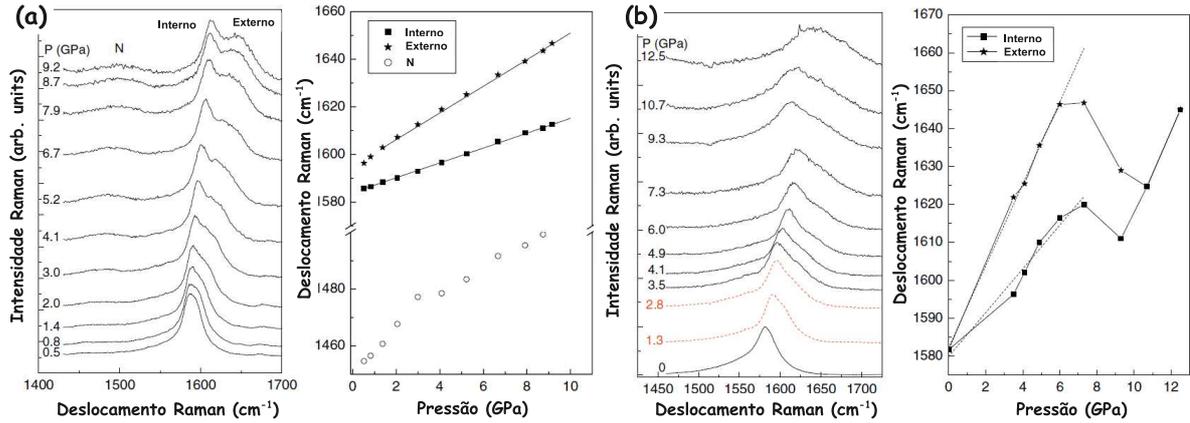


Figura 31: (a) Evolução da Banda G encontrada para DWNTs. Observa-se que os valores de $\partial\omega/\partial p$ para os nanotubos externos são maiores que os valores para os tubos internos. (b) Descontinuidade nos modos tangenciais observada nos estudos de DWNTs em torno de 6-9 GPa, a qual foi sugerida ocorrer devido a uma transição de fase. Adaptado das ref. [158, 201].

eram a mesma, independente do PTM usado, entretanto seus valores absolutos podiam variar [201]. Num estudo posterior, observou-se uma dependência clara dos coeficientes de pressão dos tubos externos com o PTM utilizado, devido a efeitos de superfície na escala nanométrica, assim como nos SWNTs. Também sugeriram que alguns PTM favorecem a formação de uma “coroa” em torno dos DWNTs, modificando a transmissão da pressão, ao reduzir os coeficientes de pressão [156]. Foi encontrado uma variação fortemente quadrática para os modos tangenciais dos DWNTs, enquanto que para SWNTs a variação é quase linear no regime até 10 GPa [206]. Uma diminuição em largura de linha do modo Raman BWF para tubos metálicos foi observado quando DWNTs e SWNTs foram submetidos a pressão, segundo Christofilos et al. [206]. Como a largura e a assimetria destes modos refletem o acoplamento entre o modo vibracional e o espectro eletrônico contínuo, tal evolução indica um processo de desacoplamento, possivelmente devido ao aumento da interação tubo-tubo e a deformação dos tubos.

Venkateswaran et al. [207] sugeriram que os coeficientes de pressão normalizados ($\partial\ln\omega/\partial p$) dos modos RBM externo dos DWNTs variavam quadraticamente ($\sim d_t^2$) com o diâmetro dos tubos, assim como encontrado antes para os SNWTs em *bundles*. Entretanto, valores de $\partial\ln\omega/\partial p$ para tubos internos se aproximavam dos valores teóricos para nanotubos isolados. Os coeficientes de pressão para os nanotubos internos foram encontrados em padrões formando famílias quasi-lineares e sugeriu que tal comportamento ocorria devido ao espaço entre os tubos variar levemente dentro das amostras examinadas [202].

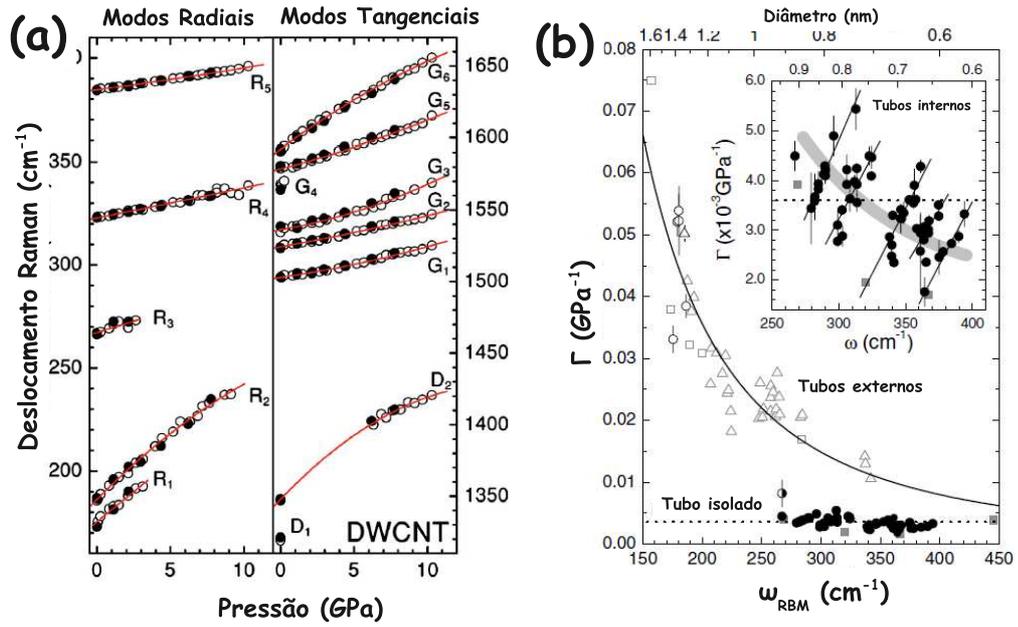


Figura 32: (a) Evolução dos modos RBM e tangenciais para DWNTs observados por Arvanitidis et al. [199]. (b) Coeficientes de pressão normalizados $\partial \ln \omega / \partial p$ em função dos valores de frequência para DWNTs mostrando uma correlação dos tubos externos com SWNTs e “famílias” para os tubos internos. Adaptado da ref. [202].

Usando argônio como PTM, Puech et al. [201] encontraram que os *bundles* de DWNTs experimentam uma transição em torno de 6 GPa, de tal forma que as componentes internas e externas tornam-se indistinguíveis. Esta transição também foi observada em torno de 9 GPa num estudo posterior [156] e foi sugerida como sendo devido ao colapso do DWNT como um todo ou apenas poligonalização do tubo externo dos DWNTs (ver Fig. 31b). Entretanto, esta transição, caracterizada pelo valor $\partial \omega / \partial p < 0$, não foi observada usando álcool como PTM. You et al. [208] observaram em torno de 4 GPa uma mudança no perfil geral dos RBM dos nanotubos internos, sugerindo uma mudança nas condições de ressonância. Esses autores sugeriram que o DWNTs também suportam maior *stress* não hidrostático que os SWNTs. Sugeriram também que devido ao desaparecimento dos modos RBM do tubo externo em torno de 12-14 GPa, uma forte perturbação na seção transversal do tubo externo estaria ocorrendo, enquanto que o desaparecimento dos modos RBM em torno de 19-25 GPa seria um indicativo do colapso dos DWNTs.

3.3 Estudos de Altas Pressões Nanotubos de Carbono com Modificação Química

As propriedades eletrônicas e mecânicas dos CNTs, em geral, podem ser modificadas, não somente através da aplicação de pressão conforme visto na seção anterior, mas também pela dopagem química. Assim como estudo de altas pressões tem sido utilizado para separar a contribuição de nanotubos internos e externos, controlar o nível de injeção de carga ou átomos nos CNTs tornou-se uma ferramenta poderosa para funcionalizar e/ou controlar a estrutura eletrônica dos DWNTs [37, 51, 113, 114, 209, 210, 211]. Basicamente ocorrem dopagens do tipo *endoédrica*, usando as propriedades de capilaridade dos nanotubos de carbono para encapsular moléculas ou átomos [212, 213, 214, 215]; *exoédricas* usando as forças atrativas de van der Waals na superfície, formação de canais 1D em *bundles* ou ainda os orbitais livres π para interagirem com moléculas ou átomos dopantes [36, 216, 217]. Uma outra categoria é a dopagem *substitucional* onde um ou mais átomos de carbono são removidos da estrutura do nanotubo e o átomo dopante é inserido no lugar [218, 219, 220].

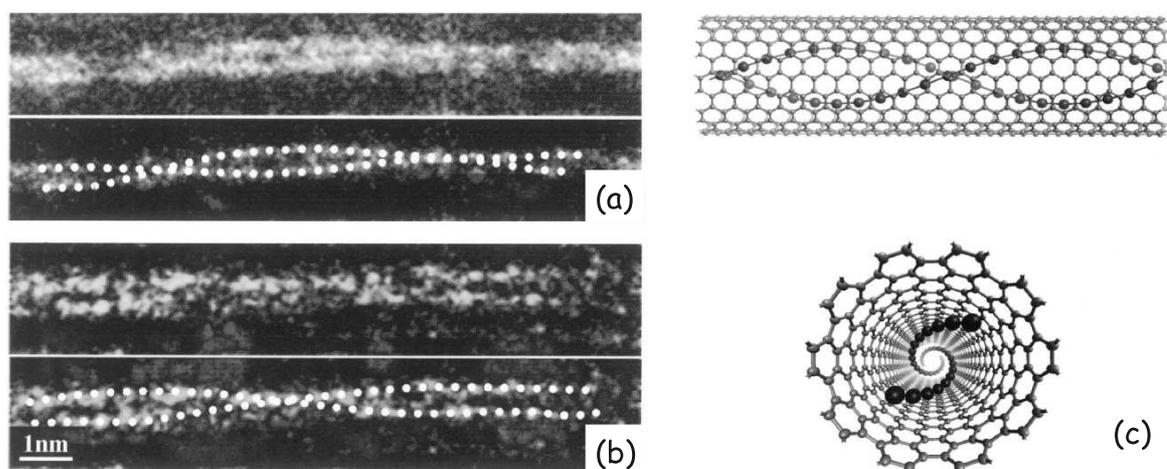


Figura 33: Imagens de contraste por número atômico Z mostrando iodo formando estruturas helicoidais no interior dos CNTs de período 12-13nm (a) e periodicidade maior (b). No painel (c), está mostrado um modelo para a formação de tais estruturas de iodo no interior do SWNT (10,10). Adaptado da ref. [221].

Foi sugerido que moléculas de iodo intercaladas em *bundles* de SWNTs induzem um efeito “zipper” nos *bundles*, separando os SWNTs à medida que o nível de dopagem aumenta [222]. Após a remoção do iodo os SWNTs voltam a agrupar-se devido as interações de van der Waals. Uma transição de fase do iodo em altas concentrações foi identificado

como a força-motriz desse efeito [222]. Também foi relatado que o iodo entra no interior dos SWNTs para formar cadeias lineares helicoidais demonstrado por imagens de contraste por número atômico Z (ver Fig. 33) induzindo transferência de carga [221]. O bromo, que possui a mesma valência do iodo e é quimicamente mais ativo, é esperado exibir comportamento similar. De fato, nanotubos de carbono dopados com bromo mostram mudanças profundas nas propriedades eletrônicas e vibracionais à medida que o nível de dopagem é modificado. A resistividade e os modos Raman ativos dos CNTs exibem alguns “saltos” ao remover ou adicionar moléculas de bromo [209, 210]. Rao et al. [210] observaram que após dopagem com elementos doadores como K e Rb, os modos tangenciais eram deslocados para mais baixas frequências, enquanto elementos doadores como Br_2 os modos tangenciais eram deslocados para mais altas frequências. Pouca modificação era observada após a dopagem com I_2 , sendo esse efeito relacionado com o fato do iodo não intercalar em grafite devido a pouca transferência de carga. Foi sugerido que o bromo possa existir numa fase ordenada em concentrações intermediárias, assim como observado nos compostos de grafite intercalado [86]. É sabido que o bromo tem várias fases ordenadas no grafite e possui uma transição de fase ordem-desordem no grafite à medida que a concentração de bromo ou a temperatura são modificadas [223]. Bromo quando intercalado em grafite tem sua frequência fundamental e distância interatômica modificada de $\sim 320 \text{ cm}^{-1}/2,28\text{\AA}$ (Br_2 gasoso) [224, 225] ou $299 \text{ cm}^{-1}/2,30\text{\AA}$ (Br_2 sólido) [224, 226] para $242 \text{ cm}^{-1}/2,34\text{\AA}$ [223, 227, 228, 229] devido à transferência de carga entre as camadas de grafite e as moléculas de Bromo. Neste sentido, o deslocamento da componente $\omega(E_{2g_2})$ da banda G no composto de grafite estágio-3, relacionada com a camada de grafite de fronteira com o Bromo, é mais acentuado quando comparado com o deslocamento da componente G da camada mais interna, significando que os modos das camadas de grafite em contato direto com as moléculas de bromo são mais sensíveis ao aumento de temperatura [223].

O estudo de espectroscopia Raman de CNTs interagindo com moléculas doadoras e receptoras é importante também para o entendimento das propriedades dos nanotubos [37, 38, 39]. Um estudo envolvendo nanotubos de carbono de paredes duplas (DWNT) interagindo com Br_2 mostrou que a dopagem modifica os valores das transições eletrônicas dos nanotubos, afetando os tubos internos e externos de forma diferente [38]. Esse estudo também revelou que os nanotubos metálicos são mais sensíveis à presença do Br_2 que os semicondutores, mesmo quando eles são nanotubos internos, de tal forma que o nanotubo semicondutor é blindado quando envolto por um nanotubo metálico [37]. Esse sistema é interessante porque é possível observar também o espectro das moléculas de Br_2

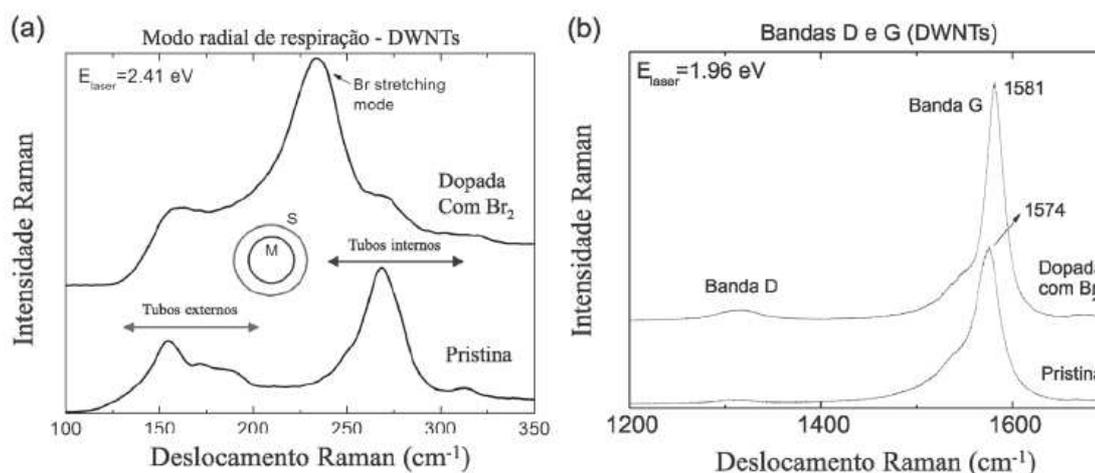


Figura 34: Espectros Raman de DWNT puros e intercalados com Br_2 na região do modo RBM (a) e na região da banda G (b). Adaptado da ref. [38]

e identificar os picos no espectro Raman relacionado com o dopante (Fig. 34). Nascimento et al. [39] encontraram que as frequências dos modos radiais de tubos metálicos e semicondutores dos DWNTs eram quase independentes se eram dopados ou não com Br_2 , e também independente do nível de dopagem, mas as intensidades eram fortemente dependentes principalmente para tubos metálicos. Encontraram ainda que a frequência fundamental de estiramento do Br_2 e I_2 é fortemente dependente da linha de excitação do laser [230]. Particularmente, o mínimo de frequência destes modos ocorre quando as espécies estão em ressonância com a energia do laser. Isto foi explicado pela forte interação entre as moléculas dopantes e os DWNTs quando atinge o máximo de ressonância com os nanotubos. Encontram que a dopagem também causa a perda do comportamento do tipo BWF para a banda G de tubos metálicos [231].

Alguns trabalhos teóricos ajudaram a entender o comportamento de SWNTs quando exposto a dopagem de bromo. Jhi et al. [234] mostraram que para altas concentrações de bromo a frequência de estiramento da molécula de Br_2 quando adsorvidas em grafeno é reduzida sendo que, a distância Br-Br aumenta devido a uma alta transferência de carga. Para SWNTs, encontram que a transferência de carga é maior para tubos metálicos. Park et al. [232] encontrou que quanto menor o diâmetro do SWNT, maior era a transferência de carga para a molécula de Br_2 quando confinada no interior dos tubos. Encontraram também que a moléculas de Br_2 se dissociava espontaneamente quando encapsuladas em um SWNT (9,0), sugerindo uma alta transferência de carga (ver Fig. 35a). A formação de Br_4 pela união de duas moléculas de Br_2 era da mesma forma espontânea independente do diâmetro do tubo. Sung et al. [233] encontraram que cadeias de Br_3 e Br_5 eram mais

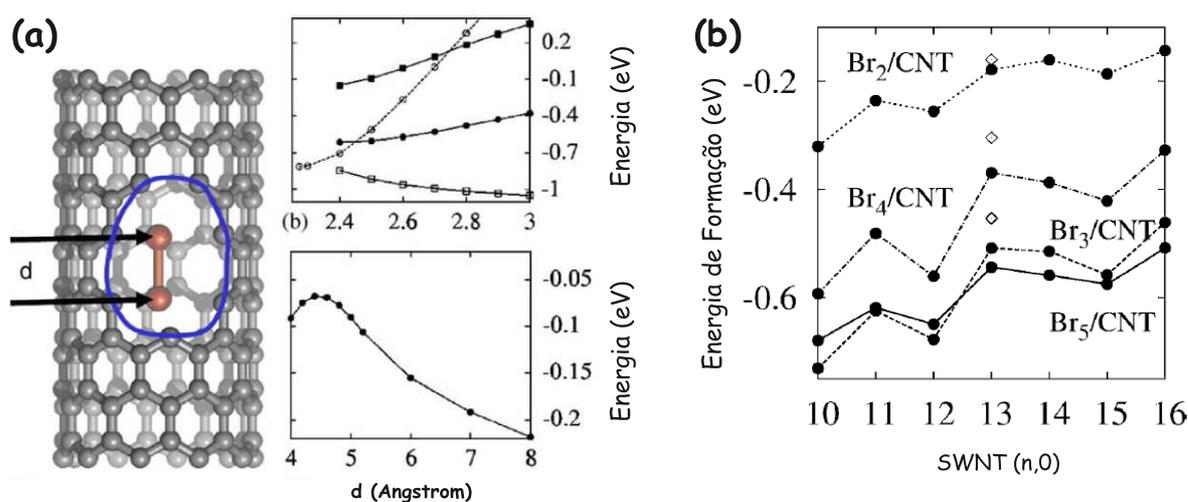


Figura 35: (a) Moléculas de Br_2 confinadas no interior de SWNTs com diâmetro pequeno tendem a ter maior transferência de carga. A molécula de Br_2 se dissocia sem barreira de energia quando dentro do SWNT (9,0). Adaptado da ref. [232]. (b) As moléculas de Br_3 e Br_5 são encontradas com maior estabilidade que as moléculas de Br_2 quando confinadas dentro dos nanotubos. Adaptado da ref. [233].

estáveis que moléculas de Br_2 quando confinadas dentro de SWNTs. A estabilidade de tais estruturas aumentava com a redução do diâmetro no intervalo de 0,7 a 1,2 nm e para tubos metálicos. Moléculas de Br_3 eram mais estáveis que Br_5 para tubos *zigzag* $(n,0)$ com $n = 10,11,12$ e que moléculas de Br_5 passavam a ser mais estáveis que Br_3 para tubos *zigzag* $(n,0)$ com $n = 13,14,15,16$. Tal comportamento pode ser observado na Fig. 35b. Os autores da ref. [233] encontraram ainda que a conversão de moléculas de Br_2 em Br_3 ou Br_5 é quase sem barreira de energia ($\sim 0,02$ eV), sendo possível mesmo em temperatura ambiente. O caráter aceitador dos Br_2 retirando carga dos CNTs (*hole doping*) e possivelmente formando poliânions Br_3^- e Br_5^- foi sugerido como responsável pelo aumento de condutividade observada em experimentos de transporte [209]. Tais estudos evidenciam a possibilidade de formação de poliânions do tipo Br_n^- em regiões de alto confinamento nos SWNTs.

Poucos trabalhos têm se dedicado em estudar a influência de alguma espécie química na evolução estrutural dos CNTs em função da pressão. Estudos utilizando espectroscopia Raman são importantes neste sentido porque torna possível investigar os deslocamentos de frequências dos modos vibracionais das espécies dopantes e separar os efeitos mecânicos do acoplamento elétron-fônon devido à transferência de carga entre as espécies e os CNTs [40, 235, 236, 237]. Puech et al. [40] observaram modificações profundas provenientes de efeitos de dopagem (*p-type doping*) quando ácido sulfúrico (H_2SO_4) é adsorvido em

DWNTs. Uma banda em torno de 1560 cm^{-1} foi atribuída a interação eletrônica entre o tubo interno e externo. Eles notaram pequenos coeficientes de pressão para ambas componentes G^+ da banda G (interno e externo) quando H_2SO_4 era usado como próprio PTM. Encontraram valores de 2,2 e $2,1\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ para tubos internos e externos, respectivamente, no intervalo de 0-10 GPa. Observou-se que nenhum efeito de blindagem do tubo externo sobre o interno aparece, de tal forma que eles explicaram tais fenômenos usando a formação de camadas de moléculas ordenadas de H_2SO_4 na superfície dos tubos. Essa camada teria o efeito de reduzir a pressão experimentada mesmo para o tubo externo.

Kawasaki et al. [235] investigaram as propriedades estruturais de DWNTs fluorados submetidos a altas pressões e eles encontraram ainda efeitos de blindagem do tubo externo sobre o interno. Entretanto, o coeficiente da banda G era controlado principalmente pelo tubo interno não-fluorado, de tal forma que os valores $\partial\omega_G/\partial p$ das componentes G^+ dos tubos externos e internos nas amostras fluoradas são próximos e se deslocam com taxas similares. Efeito similar foi observado por Gonzalez et al. [236] o qual publicaram estudo de altas pressões usando espectroscopia Raman em amostras de DWNT preenchidas com Ferro. Belandria et al. [240] observaram que os valores $\partial\omega_G/\partial p$ para as componentes G^+ dos tubos externos e internos nas amostras de DWNTs preenchidas com Telúrio 1D eram significativamente maiores que os valores para as amostras puras de DWNTs.

Liu et al. [238] estudaram SWNTs dopados com Br_2 quando submetidos a pressões de até 6 GPa. Usando espectroscopia Raman Ressonante eles observaram em pressões ambientes um pico em torno de 240 cm^{-1} e o atribuíram aos modos de estiramento do Br_2 sólido, formado na superfície do *bundle* ou nas regiões de *groove*. Encontrou que em pressão ambiente o Br_2 desloca a componente G^+ para mais altos valores de frequência. Observaram que dois picos em torno de 235 cm^{-1} e 172 cm^{-1} surgiram em torno de 1,65 GPa e tinham grande intensidade, persistindo observável até 6 GPa. Sugeriram que tais modos seriam relacionados à formação de cadeias lineares de bromo nas regiões intersticiais do *bundle*.

Venkateswaran et al. [239] estudaram I_2 -SWNTs submetidos a condições de altas pressões. Observaram três modos bem definidos em 110 cm^{-1} , 175 cm^{-1} e 350 cm^{-1} . Os dois primeiros modos (110 cm^{-1} e 175 cm^{-1}) foram assinalados a modos I_3^- e I_5^- respectivamente, de tal forma que obtiveram coeficientes de pressão $\sim 3,5\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ e $\sim 0\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, respectivamente. Estes diferentes coeficientes de pressão foram explicados através da localização diferente de ambos as cadeias de iodo, seja nas regiões intersticiais

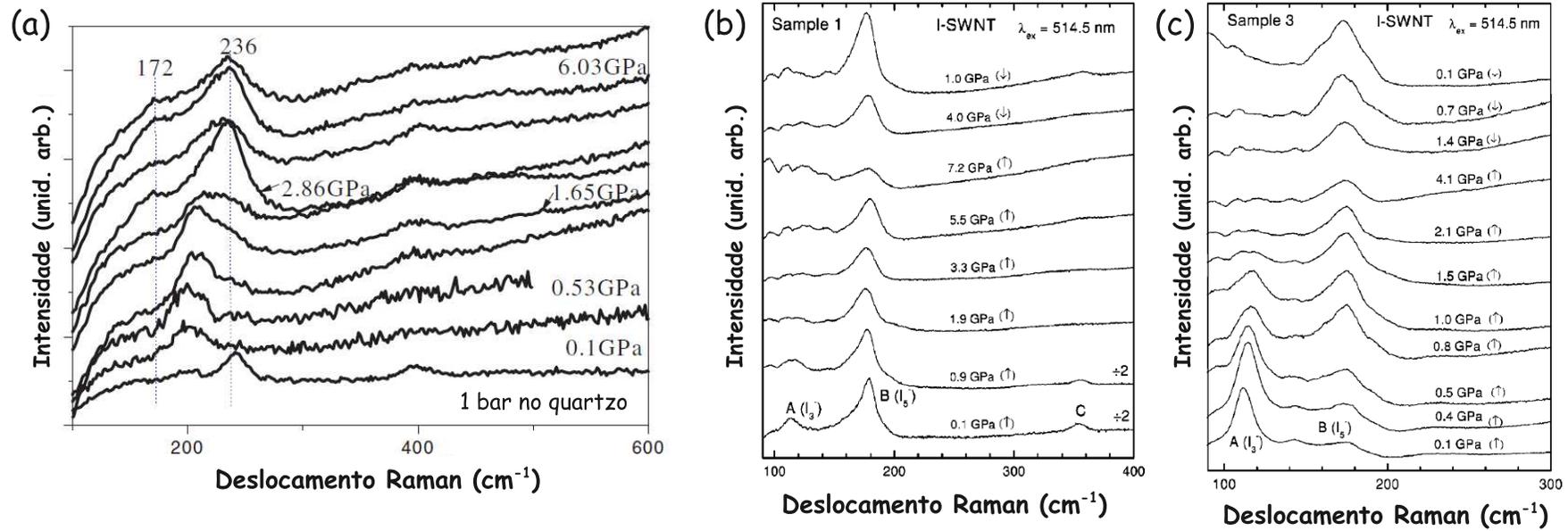


Figura 36: (a) Estudos de Espectroscopia Raman em amostras de Br₂-SWNT submetida a altas pressões. Pode-se observar que a partir de 1,65 GPa dois picos se tornam visível na região de baixas frequências. Adaptado da ref. [238]. Experimentos em diferentes amostras I₂-SWNT (b) e (c) foram realizados sob altas pressões e modos relacionados a I₃ e I₅ foi sugerido ser formado durante a aplicação de pressão. Adaptado da ref. [239].

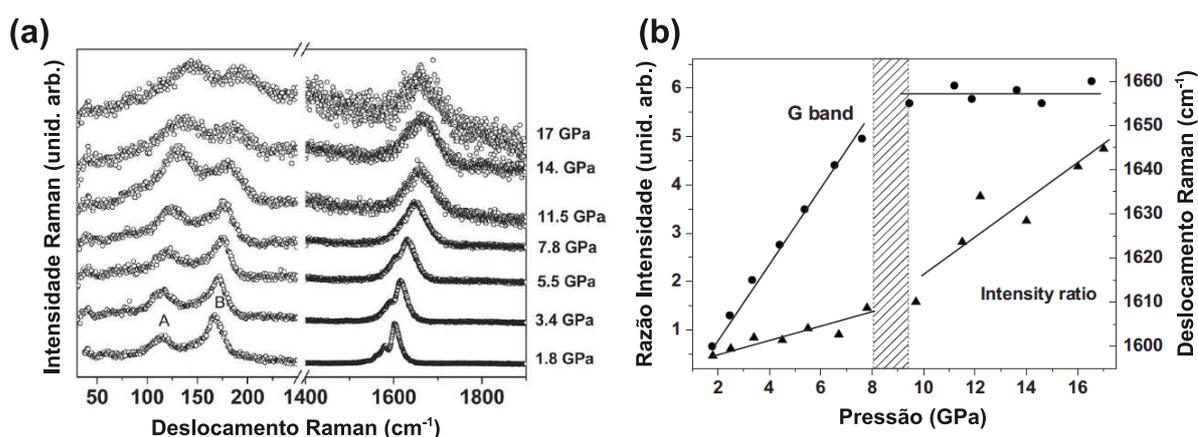


Figura 37: Alvarez et al. [237] estudaram SWNTs dopados com iodo e sugeriram uma conversão progressiva de I_5 em I_3 com o aumento da pressão sendo essa taxa ainda maior durante o colapso dos SWNTs.

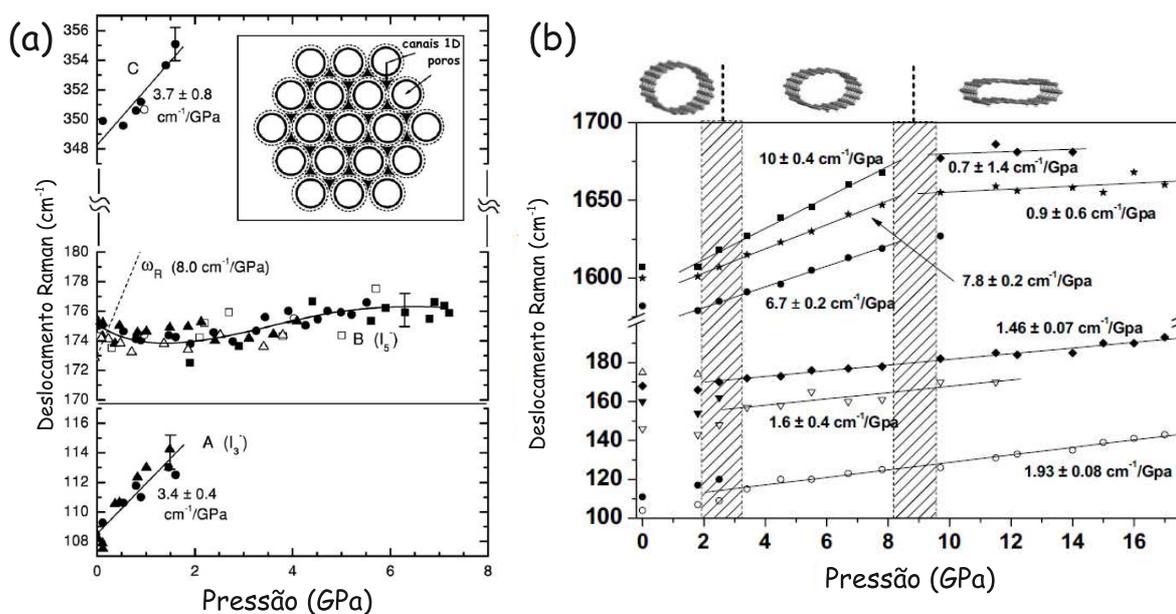


Figura 38: (a) Comportamentos diferentes dos poliânions de iodo quando confinado em diferentes sítios dos *bundles* de SWNTs foram observados por Venkateswaran et al. [239]. (c) Duas transições de fase foram sugeridas acontecer durante os experimentos de SWNTs dopados com iodo. Adaptado da ref. [237].

ou no interior dos SWNTs. Observaram ainda que o modo em 350 cm^{-1} não poderia ser associado ao segundo harmônico do modo em 175 cm^{-1} , pois seu coeficiente de pressão foi encontrado ser $\sim 3,5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, o que não seria uma dependência com pressão esperada para um modo de segundo harmônico. Uma variação de intensidade entre os modos I_3^-

e I_5^- com o aumento da pressão foi explicada através de uma conversão entre as espécies induzida por pressão. A intensidade dos modos em 110 cm^{-1} e 350 cm^{-1} foi observada ser extremamente reduzida em torno de 1,5 GPa, exatamente onde um plateau no deslocamento dos modos tangenciais foi observado e sugerido a distorções na seção transversal dos tubos. Alvarez et al. [237] também estudaram o comportamento de I_2 -SWNTs em condições de altas pressões no intervalo de 0-17 GPa. Encontraram modificações significativas entre 1,0 e 2,3 GPa e entre 7 e 9 GPa e assinalaram a ovalização e ao colapso dos tubos, respectivamente. Encontraram que a não-reversibilidade de vários modos de cadeias de iodo assinalados em pressão ambiente foi interpretada como uma linearização progressiva dos poliânions de iodo e redução da quantidade de espécies na redução da pressão. Modos relacionados a I_3 e I_5 também foram observados em torno de 115 cm^{-1} e 172 cm^{-1} e uma conversão progressiva de I_5 em I_3 com o aumento da pressão foi sugerido.

3.4 CNTs submetidos a condições HpHT: Síntese de Novas Estruturas

O tratamento de estruturas de carbono em condições extremas de temperatura e pressão conduz à síntese de novas estruturas com propriedades extremamente interessantes [43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. Desde a síntese de diamante industrial [241] através do grafite na década de 50, é bem conhecido que processo de altas pressões acoplado a altas temperaturas é extremamente importante para a síntese de estruturas de alta dureza formadas por ligações sp^3 . Sem a aplicação de temperatura, por exemplo, em temperatura ambiente, a conversão direta de grafite em diamante só pode ser alcançada em pressões maiores que 70 GPa [242]. O tratamento HpHT do sólido de fulereno C_{60} (*fullerites*) conduz a uma variedade enorme de fases polimerizadas do fulereno [43, 48, 49, 50, 52], de estruturas híbridas compostas de ligações do tipo sp^2 e sp^3 entre os átomos de carbono.

Estruturas cristalinas de SWNT onde os átomos estão arrançados em *bundle* e conectados por ligações sp^3 tem sido amplamente estudadas [53, 243, 245]. Cheng et al. [243] observaram formação de SWNT ligados covalentemente de forma espontânea para tubos zigzag de pequeno diâmetro, ou seja, sem nenhuma pressão aplicada (ver Fig. 39a). Estruturas semelhantes foram estudadas por Chernozatonskii et al. [53], onde observaram que tais cristais de SWNT (ver Fig. 39b) podem ser metálicos, semicondutores ou, como observado para o diamante e cristais covalentes de C_{60} , isolantes. Zhao et al. [244] propuseram através de simulações *ab initio* uma fase *superhard* do carbono que pode ser obtida através da compressão não-hidroestática de *bundles* de SWNT $(2n,2n)$ com dureza

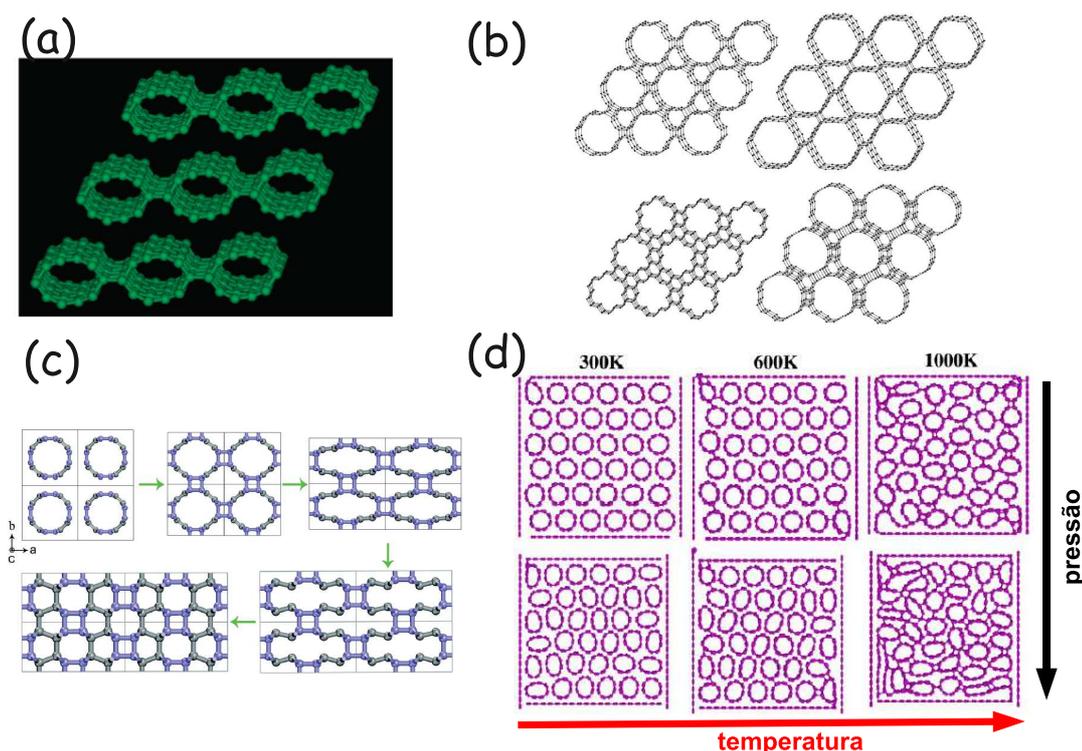


Figura 39: (a) SWNT zigzag (5,0) apresenta quando arranjados em *bundle* apresenta conexões através ligações sp^3 espontaneamente sem aplicação de pressão. (b) Cristais covalentes de SWNTs podem apresentar condutividade variável dependendo da simetria do SWNT original. (c) Um nova fase (*superhard*) pode ser encontrada a partir de compressão não-hidroestática do bundle de SWNT (4,4). (d) Braga et al. mostraram que com o aumento da temperatura e da pressão, SWNTs em bundles tendem a se organizar numa fase polimérica. Adaptado das refs. [53, 243, 244, 245].

de 94,1 GPa, que é da mesma ordem do diamante. A criação de ligações sp^3 em CNTs com o aumento de temperatura e pressão foram propostas por Braga et al. [245] conforme observado na Figura 39d.

CNTs também têm sido amplamente estudados através do tratamento HpHT [47, 246, 247, 248, 249, 250]. Partindo de MWNTs fluorados, Sato et al. [249] sugeriram a formação de MWNT ligados covalentemente (*cross-linking*) por ligações sp^3 a partir de um processo de defluoração do MWNT seguido por tratamento térmico e compressão moderada. Tais estruturas sintetizadas possuíam propriedades mecânicas três vezes maior que o grafite. Popov et al. [246, 247] estudaram SWNT submetidos a altas pressões de até 55 GPa em condições ambiente. Usando uma DAC com cisalhamento, esses autores observaram transições de fase nos SWNTs em 14, 19 e 24 GPa, de tal modo que uma tensão de cisalhamento foi aplicada em 24 GPa, obtendo assim SWNTs com profundas modificações no espectro Raman e com módulo de bulk maior que o diamante (ver Fig.

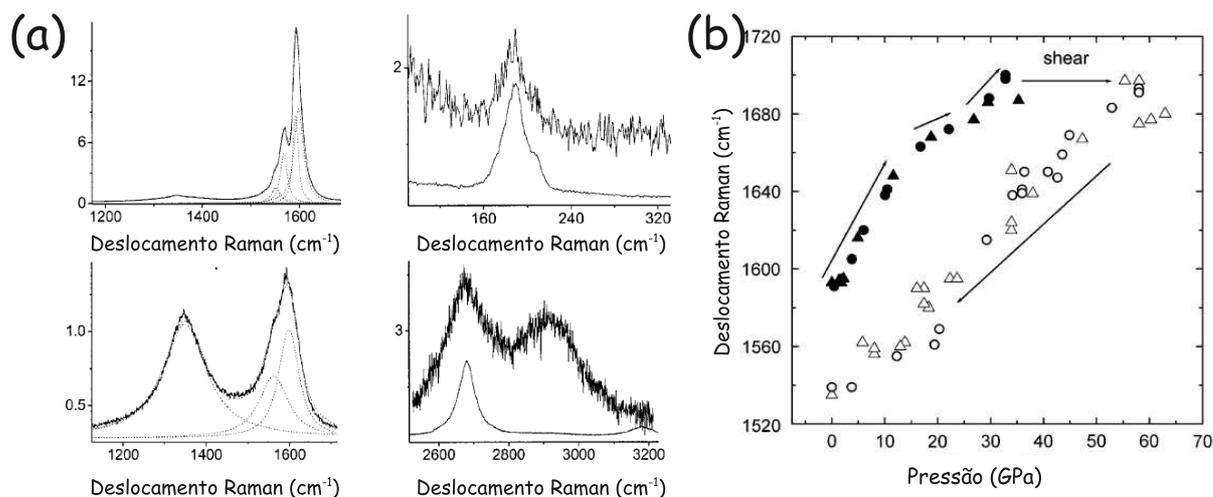


Figura 40: (a) Fase *superhard* encontrada para SWNTs por Popov et al. [246, 247]. (b) Aplicação de tensão de cisalhamento (*shear*) na DAC torna possível a síntese de fases de alta dureza a partir de SWNTs como observado por Blank et al. [248].

40a). Esta nova fase SP-SWNT (*Superhard Phase*) ainda preserva as características de SWNT como a observação do modo radial. Posteriormente, Blank et al. [248] estudaram esta nova fase e observaram que ocorria um aumento de intensidade Raman após a aplicação da tensão de cisalhamento (Fig. 40b), como resultado do deslocamento do gap óptico dentro da região do visível. Eles também observaram em imagens de TEM grande desordem nas estruturas sintetizadas. Wang et al. [251] também encontraram uma fase *superhard* do carbono através da compressão de CNTs em temperatura ambiente acima de 75 GPa. A análise entre as intensidades da banda D e G (I_D/I_G) é fundamental para determinar modificações na estrutura de SWNT após ciclos de pressão. Chen et al. [252] estudaram SWNT após serem submetidos a um ciclo de pressão até 40 GPa usando a DAC em diversos PTM. Encontraram que em condições quasi-hidroestáticas (Hélio), os SWNTs apresentavam modificações completamente reversíveis até 16 GPa, parcialmente reversíveis entre 16 e 35 GPa e, irreversíveis após 35 GPa se transformando em grafite altamente desordenado (ver Fig. 40a). De forma semelhante, Repalle et al. [44] estudaram MWNT alinhados no regime de 0-20 GPa e 25-500° C usando a DAC e observaram mudanças significativas na banda D quando os MWNT são submetidos a pressões de 2,5 GPa e 500° C. Tais modificações foram associadas a formação de *cross-linking* entre os MWNT, os quais seriam facilitados pelo alinhamento dos tubos. Kawasaki et al. [47] também encontraram profundas modificações na relação I_D/I_G quando SWNTs eram submetidos a 11,2 GPa e 530° C. Posteriormente [46], foi mostrado que em 13 GPa e 500° C,

SWNTs poderiam ser convertidos em grafite desordenado como observado na Fig. 41a.

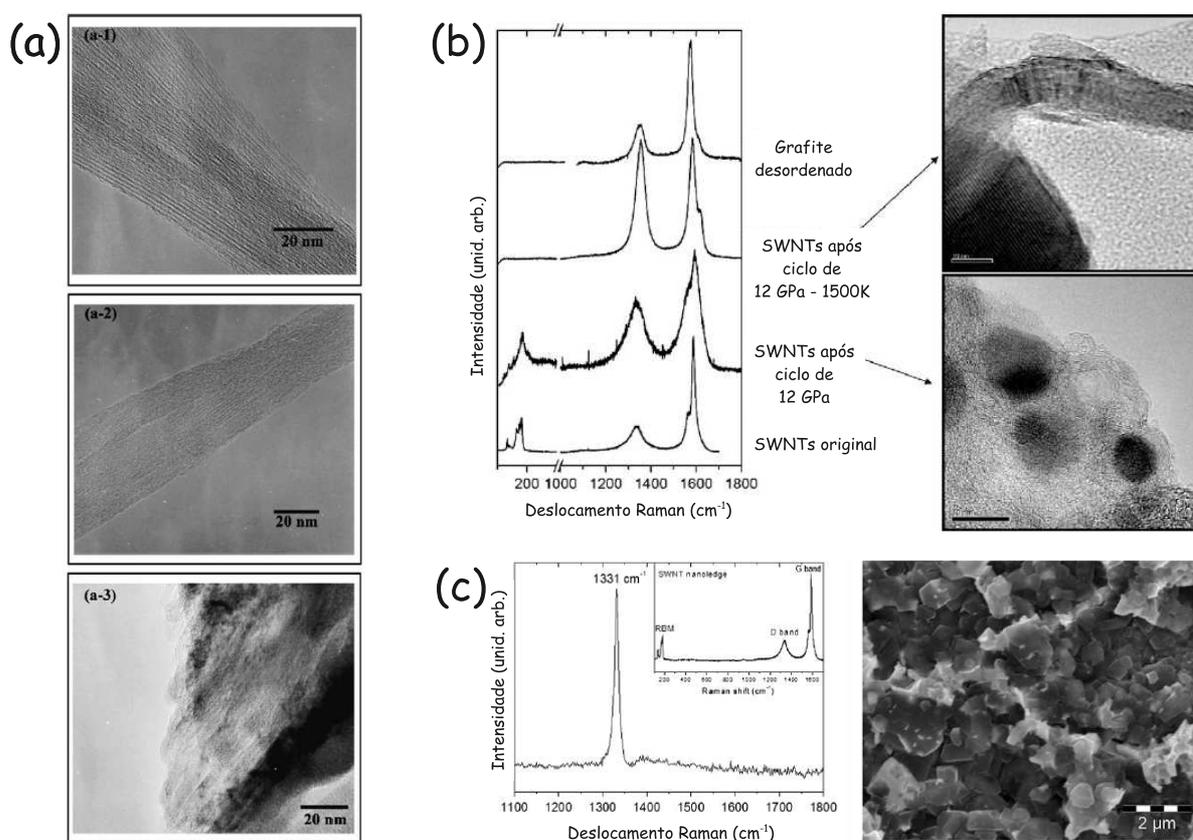


Figura 41: (a) Kawasaki et al. [46] mostraram a síntese de grafite desordenado a partir de SWNTs. Merlen et al. mostraram a síntese de grafite desordenado (b) e nanocristais de diamante (c) a partir de SWNTs puros e SWNTs dopados com iodo. Adaptado da ref. [45].

A conversão direta de CNTs em diamante tem sido estudada na literatura em alguns trabalhos. Khabasheku et al. [250] usando imagens de TEM, espectroscopia Raman e difração de raios-X das amostras tratadas em até 9,5 GPa e 1500°C, sugeriram também a possibilidade de polimerização dos SWNTs, formação de nanocristais de diamante e nanografite. Nano-policristais de diamante já foram observados quando MWNTs são submetidos a condições de pressão entre 15 e 18 GPa e temperaturas de 1600 °C [253] e 2200 °C [254]. Merlen et al. [45] estudaram SWNTs em condições de altas pressões e altas temperaturas e observaram que até pressões na DAC de 19 GPa e 24 GPa, usando argônio e óleo de parafina com PTM, respectivamente, não observaram mudanças significativas nos SWNTs. Entretanto, através da célula de pressão Paris-Edinburg observaram que em 12 GPa e temperatura ambiente, e não usando PTM, produziram SWNTs parcialmente grafitizados (Fig. 41b). Tal observação se deve principalmente a não-utilização do

PTM, que reduz os limites de hidrostaticidade nos experimentos conduzido na células PE. Quando a temperatura é então aumentada para 1200°C a grafitação total dos SWNTs é observada. Usando uma célula *Multianvil* sintetizaram nanocristais de diamante em pressões de 14,5 GPa e 1500° C. Nestas mesmas condições de pressão e temperatura sintetizaram diamante também a partir de SWNT dopados com Iodo (Fig. 41c). Entretanto, não foi encontrado evidências da incorporação de átomos de iodo na estrutura cristalina dos diamantes sintetizados.

Poucos estudos em DWNTs têm sido realizados no sentido de se observar modificações na estrutura após o ciclo de pressão e temperatura. You et al. [208] observaram que após um ciclo de pressão de 23 GPa em temperatura ambiente, os DWNTs apresentavam modificações não-significativas evidenciando alta estabilidade dos DWNTs comparados com SWNTs. Entretanto, após o ciclo de 35 GPa (Fig. 42a), eles observaram um aumento significativo da razão entre as intensidade da banda D e G (I_D/I_G) mas ainda com observação dos modos radiais, sugerindo assim pequenas modificações estruturais irreversíveis. Kawasaki et al. [54] estudaram DWNTs tratados no intervalo de 4,5-8,4 GPa e 27-600° C e nenhuma mudança significativa na estruturas do DWNTs foi observada evidenciando que os DWNTs apresentam alta estabilidade neste intervalo de pressão e temperatura estudados (ver Fig. 42b).

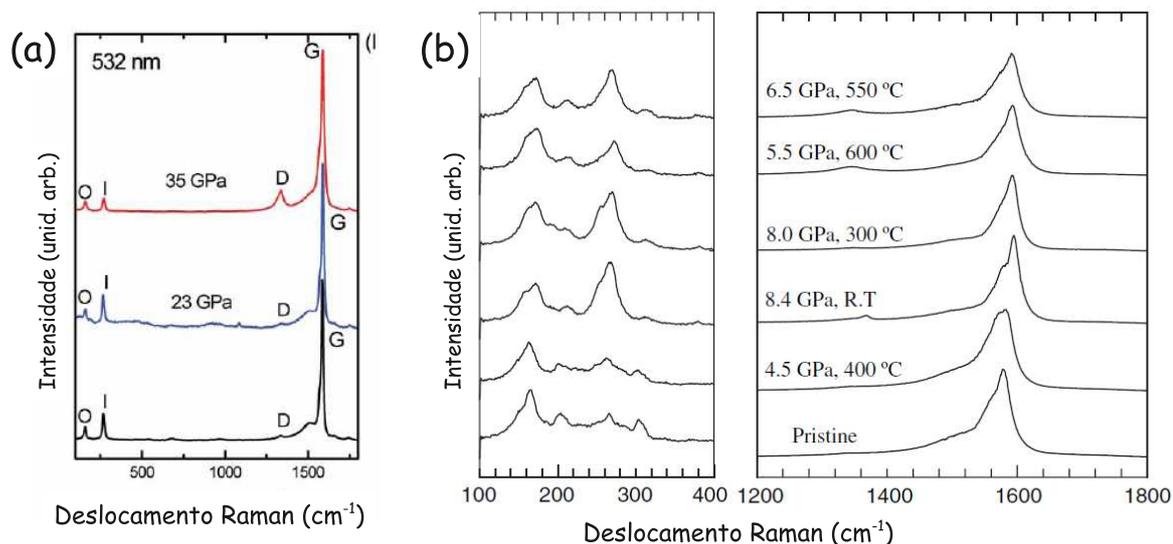


Figura 42: (a) Modificações irreversíveis foram observadas por You et al. [208] em amostras de DWNTs submetidas a pressões de 35 GPa. (b) Nenhuma modificação estrutural significativa foi observada em DWNT tratados até 8,4 GPa e 600° C.

4 DWNTs submetidos a Pressão: Evolução Estrutural e Vibracional

4.1 Introdução

Nanotubos de Carbono de Parale Dupla (DWNTs) aparecem como excelentes candidatos para o desenvolvimento de materiais baseados em CNTs devido as diferentes características do tubo interno e externo: o tubo externo interage com o ambiente químico do meio enquanto que o tubo interno assegura a estabilidade mecânica do sistema como um todo [40, 156, 199, 235]. Realizamos um estudo usando espectroscopia Raman em amostras de DWNTs com alto grau de pureza na forma de *bundles* submetidas à altas pressões. As propriedades vibracionais da amostra foram analisadas até pressões de 30 GPa usando dois diferentes meios de transmissão de pressão: óleo de parafina e NaCl sólido. Os resultados experimentais são discutidos usando modelos teóricos que suportam de forma satisfatória nossos resultados. O nanotubo externo é observado, como esperado, ser mecanicamente suportado devido às interações com o tubo interno para valores de pressão crítica maiores quando comparado com SWNT com mesmo diâmetro. O comportamento dos modos tangenciais Raman e resultados dos modelos teóricos sugerem que o colapso dos DWNTs estudados ocorre no intervalo de pressões de 21-25 GPa.

4.2 Caracterização das Amostras e Resultados Experimentais

Avanços recentes nos métodos de síntese têm permitido a produção de amostras de DWNTs com excelente qualidade de tal forma que a quantidade de impurezas e SWNTs são mínimas. As amostras de DWNTs aqui estudadas foram produzidas por um método adaptado do CVD padrão seguido de um processo de purificação por oxidação resultando em

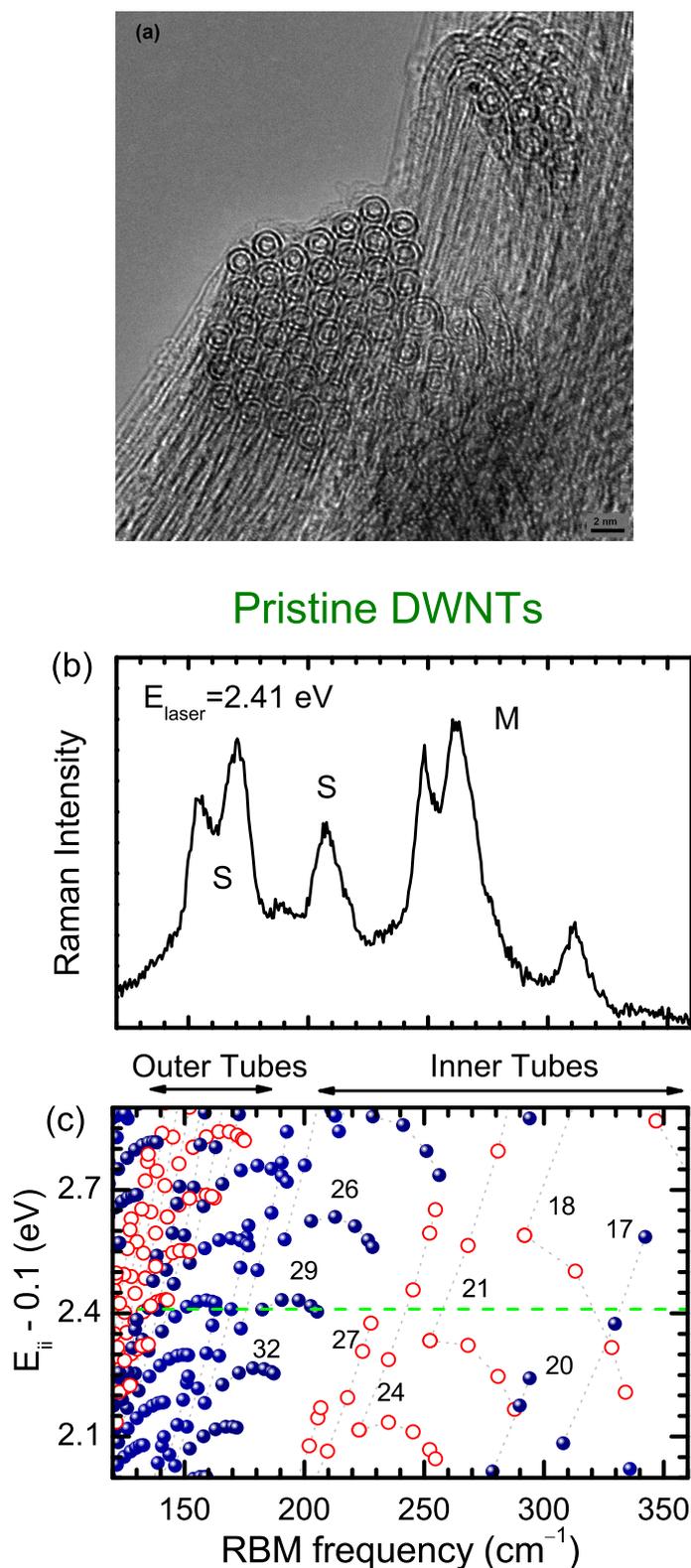


Figura 43: (a) Imagens de Microscopia de Transmissão Eletrônica (TEM) dos DWNT [38]. (b) Espectro Raman na região dos RBM para os nanotubos estudados. (c) Mapa de Kataura pode ser usado para relacionar tubos internos e externos às diferentes famílias $2n+m$ de nanotubos. Círculos vermelhos abertos e azuis sólidos denotam, respectivamente, nanotubos metálicos e semicondutores. A linha horizontal pontilhada mostra a energia de excitação utilizada nos experimentos.

um material compacto, flexível e autosuportado (*buckypaper*) como descrito no capítulo 2. Uma descrição detalhada do método de síntese é encontrado na literatura [67]. A Figura 43(a) mostra imagens de TEM de alta resolução das amostras de DWNTs puros usados nos estudos descritos nesse e no próximo capítulo. Pode-se ver claramente nas imagens de TEM que as amostras são de alta pureza (quantitativamente, foi estimada ser composta de 99% de DWNTs e 1% de SWNTs + partículas catalíticas). Estas imagens não mostram a presença de partículas metálicas ou carbono amorfo. Os feixes de DWNTs são bem ordenados e o modo Raman associado a desordem (banda D) não é observado no espectro [38]. A distribuição de diâmetros dos nanotubos internos ($d_t=0,86\pm 0,25\text{ nm}$) e externos ($d_t=1,56\pm 0,54\text{ nm}$) foram determinadas a partir das imagens de TEM. A diferença média entre os diâmetros dos tubos internos e externos correspondem aproximadamente ao dobro da distância interlamelar do grafite em condições normais de temperatura e pressão (0,334 nm).

Na Figura 43b mostramos o espectro Raman dos DWNTs puros (obtidos usando 2,41 eV de excitação) em condições ambiente. Podemos facilmente identificar a contribuição de tubos internos e externos e fazer a correspondência da frequência vibracional com as famílias de nanotubos como mostrado na Figura 43c. O mapa de Kataura mostrado na Figura 43c foi obtido usando a parametrização de Jorio et al. [55]. As bandas em 250 cm^{-1} , 262 cm^{-1} e 315 cm^{-1} são provenientes de tubos internos correspondendo a tubos metálicos, provavelmente, das famílias $2n + m = 24$, 21 e 18 , respectivamente. A banda em torno de 210 cm^{-1} pode vir da família $2n + m = 29$. Os tubos externos observados em torno de 160 cm^{-1} vem de ressonância com os fótons incidentes E_{laser} com as transições E_{44}^S de nanotubos semicondutores.

A Figura 44 mostra a evolução do espectro Raman na região dos modos RBM em função da pressão para os dois meios de transmissão de pressão. Um pico estreito centrado em torno 320 cm^{-1} proveniente do aparato experimental pode ser observado em todos os espectros. O primeiro efeito claramente observado é que a intensidade dos picos dos tubos internos e externos diminui com uma razão relativa quase constante. Somente o pico em torno de 315 cm^{-1} não segue esta tendência. Com esta exceção, o sinal RBM dos nanotubos praticamente desaparece entre 6 e 8 GPa para ambos meios transmissores. Conforme sugerido por Merlen et al. [182], para o caso de SWNTs, o desaparecimento dos modos RBM poderia ser dependente da energia de excitação e que a contínua e progressiva atenuação do sinal RBM não pode ser associada a uma transição de fase e sim, possivelmente, a uma perda de ressonância. A evolução detalhada dos picos RBM pode ser visualizada na Fig 45. Para SWNTs, a correspondência entre as frequências RBM e

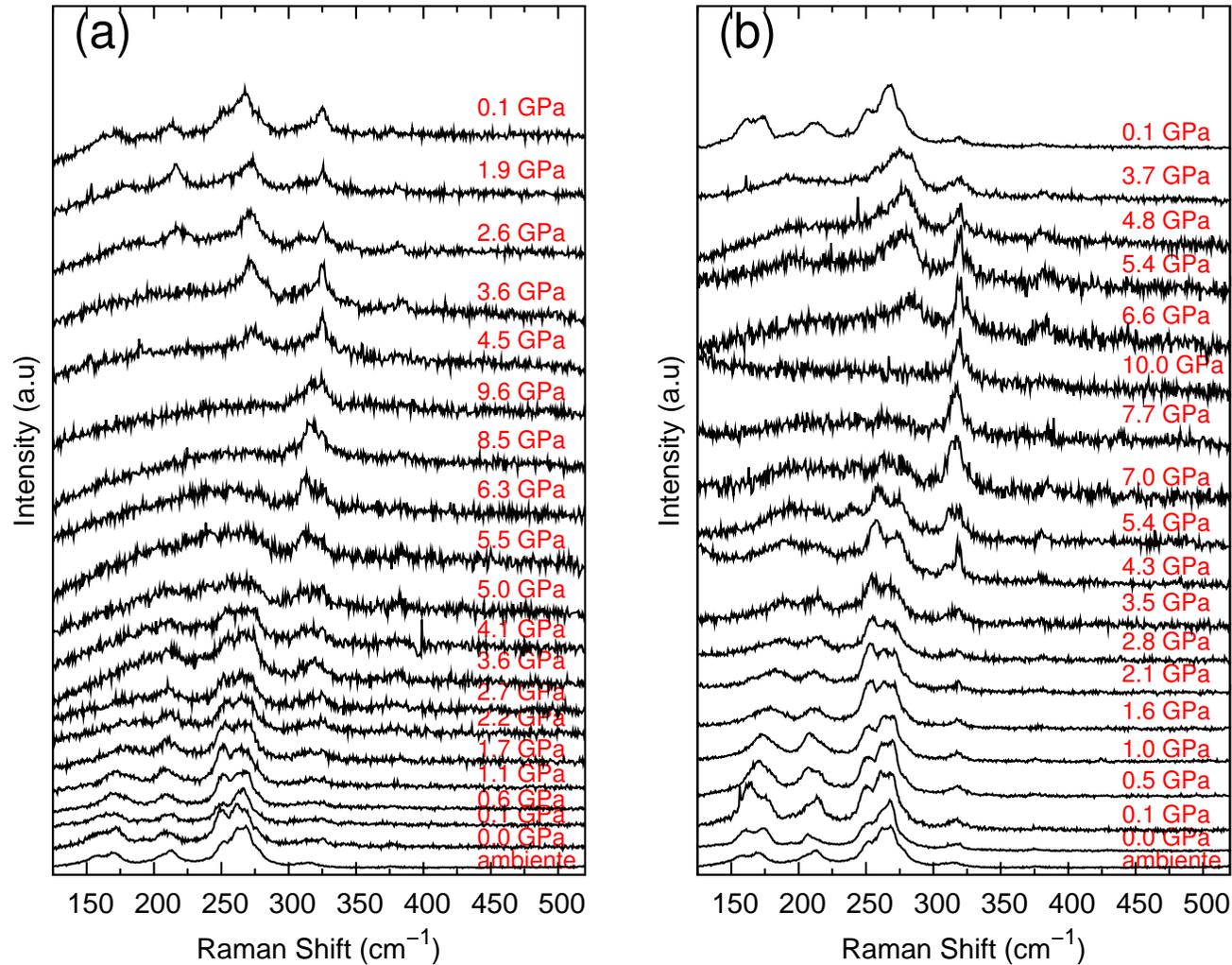


Figura 44: Espectros Raman na região dos modos RBM dos DWNTs medidos durante a compressão e descompressão usando (a) NaCl sólido e (b) óleo de Parafina como meios transmissores de pressão (energia de excitação $E_{\text{laser}}=2,41$ eV).

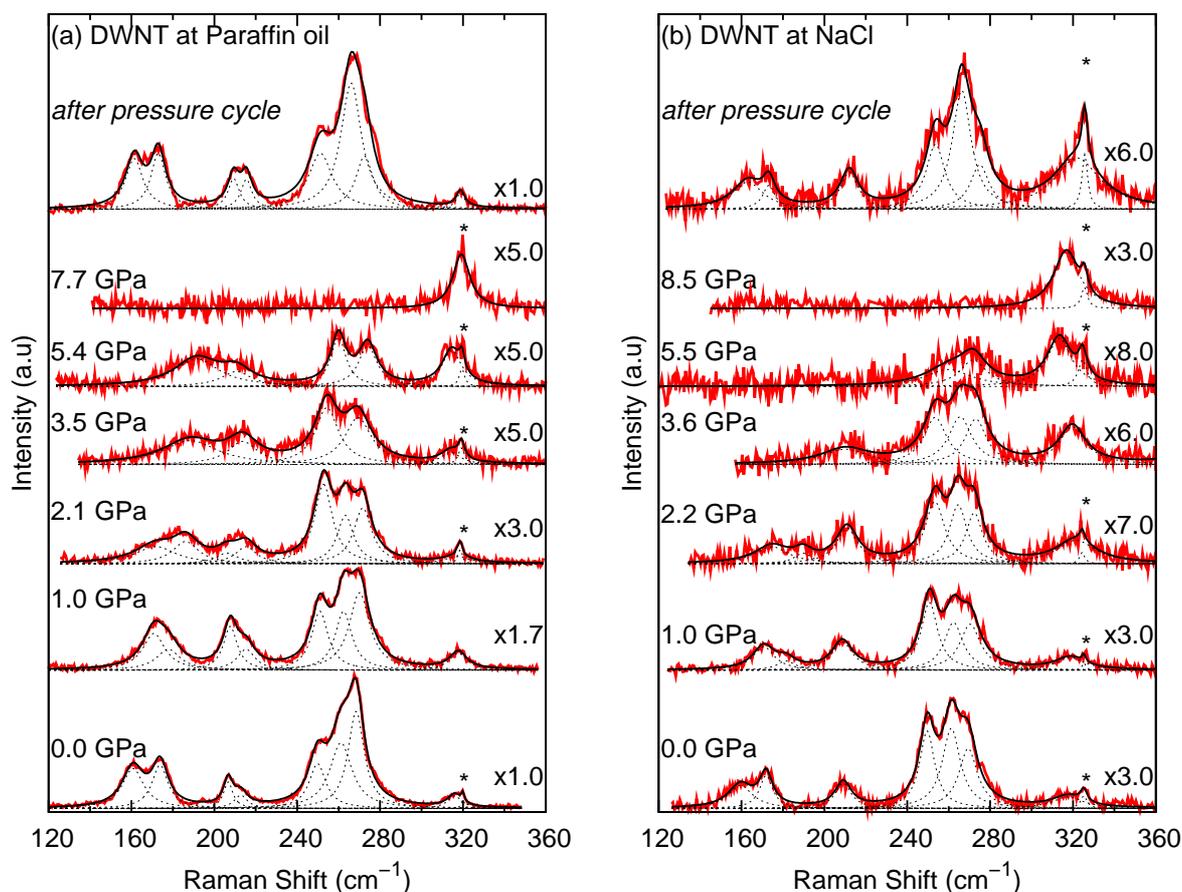


Figura 45: Evolução do Espectro Raman na região dos modos RBM dos DWNTs durante a compressão usando (a) óleo de Parafina e (b) NaCl como meios transmissores de pressão (energia de excitação $E_{\text{laser}}=2,41$ eV). O asterisco indica o centro do pico proveniente do aparato experimental misturados com um modo RBM de alta frequência R_8 em torno de 315 cm^{-1} .

o diâmetro fornece um suporte para a caracterização dos nanotubos através do caráter ressonante das transições óticas. No caso dos DWNTs, a identificação dos tubos externos e internos através das frequências RBM torna-se mais complexa devido ao acoplamento entre os tubos constituintes do DWNT. Isto afeta as condições de ressonância e os deslocamentos para alta ou baixa frequência dos modos individuais RBM pode ser observado [200, 255]. Conseqüentemente, o mesmo tubo interno pode aparecer com diferentes componentes RBM devido a interação com diferentes tubos externos [72]. Na verdade, tem sido publicado na literatura que o desmembramento do modos RBM pode ser na ordem de 5 cm^{-1} ou até mesmo de 30 cm^{-1} [199]. Dessa forma, é necessário usar duas ou três componentes para descrever o sinal proveniente de um tubo interno ou externo.

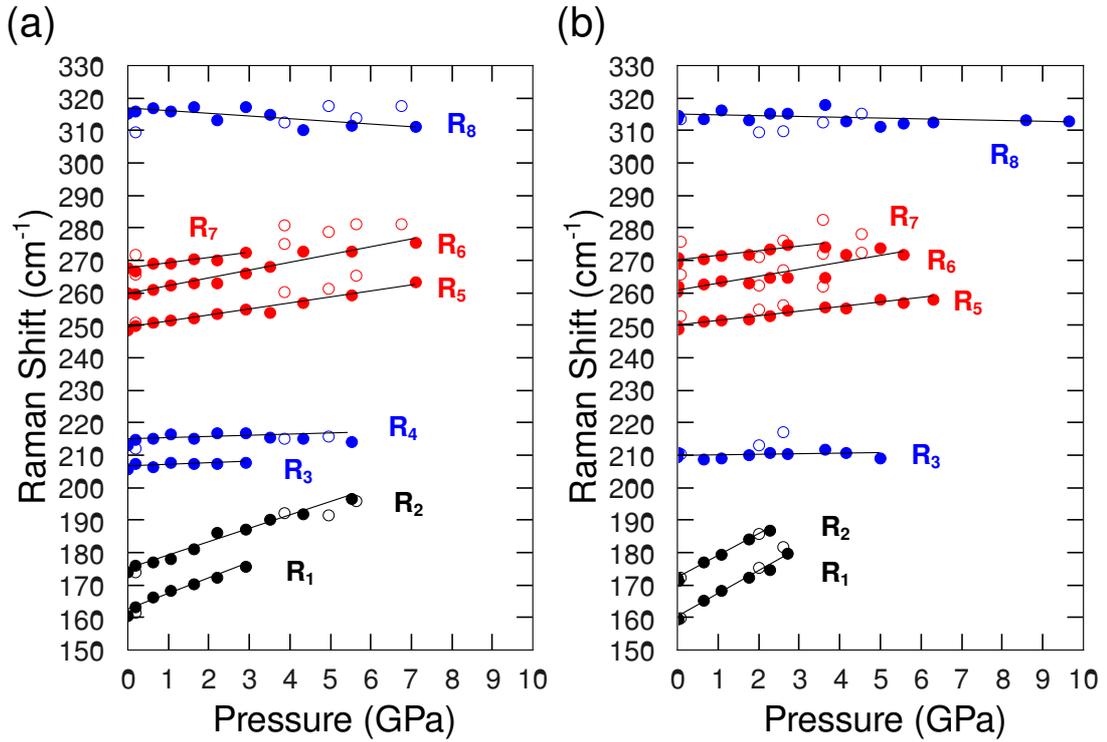


Figura 46: Frequência dos Modos de Respiração Radial vs. Pressão para DWNTs puros usando óleo de parafina (a) e pó de NaCl (b) utilizados como meios transmissores de pressão durante a compressão (círculos fechados) e descompressão (círculos abertos). As linhas sólidas são os ajustes para os dados experimentais usando uma função linear. Os maiores coeficientes são observados para os tubos externos.

A evolução dos RBM em função da pressão é linear (ver Figura 46) e está em concordância qualitativa com um estudo anterior [199] em amostras de DWNTs usando 4:1 metanol-etanol como meio transmissor até pressões de 10 GPa. Um estudo comparativo dos coeficientes de pressão $\partial\omega_{RBM}/\partial p$ obtidos no nosso estudo e do estudo anterior estão mostrados na Tabela 2. Independentemente do meio transmissor, os coeficientes relativos aos tubos internos (R_i , $i=3$ até 8) são menores que os coeficientes dos nanotubos externos (R_1 , R_2). Ainda assim, os coeficientes dos nanotubos externos, no caso do óleo de parafina, são ainda menores que os observados nos SWNTs para a mesma energia de excitação usada no nosso estudo [29, 183]. Esses efeitos podem ser explicados através da blindagem de pressão do nanotubo externo sobre o interno tornando a pressão efetiva sentida pelo nanotubo interno consideravelmente menor [158, 200], por um forte acoplamento entre o tubo interno e externo e pelo suporte mecânico do tubo externo pelo tubo interno [156]. Observando ainda a Tabela 2, podemos sugerir que existe uma dependência do coeficiente do tubo externo em relação ao meio transmissor de pressão utilizado enquanto os

Tabela 2: Valores das frequências dos modos RBM (ω_0) e coeficientes de pressão ($\partial\omega_{RBM}/\partial p$) usando NaCl sólido e óleo de Parafina como PTM. Os valores de ω_0 encontrados através do ajuste linear tem uma incerteza de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Modo	Ajuste Linear Óleo de Parafina		Ajuste Linear NaCl		Ajuste Linear 4:1 metanol-etanol[199]	
	ω_0 (cm^{-1})	$\partial\omega/\partial P$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	ω_0 (cm^{-1})	$\partial\omega/\partial P$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	ω_0 (cm^{-1})	$\partial\omega/\partial P$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)
R ₁	162,6	$4,8 \pm 0,4$	160,3	$7,0 \pm 0,3$	175	5,8
R ₂	175,1	$4,1 \pm 0,2$	172,4	$6,7 \pm 0,3$	186	5,8
R ₃	206,7	$0,5 \pm 0,2$	209,9	$0,2 \pm 0,2$	267	2,2
R ₄	215,0	$0,3 \pm 0,2$	-	-	-	-
R ₅	249,5	$1,8 \pm 0,1$	250,1	$1,4 \pm 0,1$	323	1,5
R ₆	259,8	$2,3 \pm 0,2$	260,8	$2,1 \pm 0,3$	384	1,1
R ₇	267,6	$1,6 \pm 0,2$	270,1	$1,4 \pm 0,2$	-	-
R ₈	316,7	$-0,8 \pm 0,3$	315,3	$-0,2 \pm 0,1$	-	-

coeficientes dos tubos internos são menos afetados do que observado para SWNTs [193].

Adicionalmente, observamos também que a dependência dos coeficientes dos tubos internos não cresce monotonicamente com o aumento do diâmetro (frequência). Na verdade, nós podemos ver 3 conjuntos de tubo internos: i) Uma banda em torno de 210 cm^{-1} (R₃ e R₄), a qual mostram coeficientes próximos de zero, ii) Os três modos entre 250 e 270 cm^{-1} (R₅, R₆ e R₇), com coeficientes entre $1,4$ e $2,3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ em concordância com o estudo anterior [199] e iii) o modo R₈ em torno de 315 cm^{-1} que exhibe um coeficiente de pressão negativo. Este último modo não apresenta nenhuma atenuação significativa, um ponto importante que nunca havia sido observado ou não quantificado em estudos anteriores [235]. Estes coeficientes de pressão próximo a zero para os picos R₃, R₄ and R₈, nos leva a considerar uma origem diferente destes modos; eles poderiam ser modos de acoplamento devido à interação entre os tubos ou modos localizados nas extremidades dos tubos. No estado atual, investigações mais detalhadas usando energias de excitação diferentes ou cálculos teóricos seriam necessários para dar um entendimento melhor na origem destes modos bem como este comportamento singular em função da pressão.

Nas Figuras 47 e 48 mostramos os espectros Raman na região da banda G durante a compressão (a) e descompressão (b) usando NaCl sólido e óleo de parafina como meio transmissor de pressão, respectivamente. O espectro detalhado para alguns valores de pressão durante a compressão também pode ser encontrado na Figura 49. O aspecto geral da banda G dos DWNTs é composta de uma sobreposição das componentes G⁺ e G⁻ dos tubos internos e externos e, em geral, sua decomposição é complicada [156, 199].

Nós ajustamos a banda G com quatro funções. Os dois picos de mais alta frequência correspondem às componentes G^+ dos tubos externos e internos. O processo de ajuste da banda G usando quatro funções lorentzianas é estável até 13GPa com intensidades e largura média bem definidas e com evolução contínua. Os picos da banda G com mais baixas frequências são relacionados com uma prolongação assimétrica (centrado em torno de 1530 cm^{-1}) que é identificado como a banda de Breit-Wigner-Fano (BWF) relacionado com as componentes G^- de tubos metálicos [38]. Estas componentes dos tubos internos e externos são bem menos intensas e o procedimento de ajuste com o aumento da pressão é bem complicado. Portanto, nossa análise e conclusões são baseadas na evolução das duas componentes G^+ dos tubos internos e externos.

Da mesma forma que acontece com os SWNTs sob pressão, nós observamos que a intensidade geral do espectro da banda G dos DWNTs diminui para ambos os meios transmissores investigados. Efeitos similares foram observados usando o H_2SO_4 e uma mistura de metanol-etanol como meio transmissor. A solidificação do meio foi sugerido como a causa da atenuação da intensidade da banda G [40, 199]. Claramente, observa-se na Figura 49 uma inversão na intensidade entre os picos G_{interno}^+ e G_{externo}^+ em torno de 2 GPa em concordância com a referência [199], mas em contradição com outros trabalhos, onde uma razão constante de intensidade tem sido sugerida [156]. Os detalhes da evolução do espectro Raman são melhores observados quando plotamos os valores de frequência em função da pressão, o que é mostrado na Figuras 50a e b para compressão (símbolos sólidos) e decompressão (símbolos abertos). Contrariamente a estudos anteriores, os quais foram limitados ao máximo de pressão de 10 GPa, nós não observamos um comportamento linear dos modos G^+ para o tubos externos e internos. Entretanto, para efeitos de comparação com estudos publicados anteriormente, obtivemos os coeficientes de pressão linear no regime de pressão menor que 10 GPa usando dois procedimentos de ajuste considerando os dados entre 0-3 GPa e de 0-10 GPa.

A Tabela 3 resume os valores encontrados para os ajustes lineares e parabólicos; este último foi aplicado em todo o intervalo de pressão medido. Na região de 0-3 GPa, encontramos coeficientes de pressão para a banda G de $8,4\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ e $5,5\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ para NaCl e $9,6\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ e $6,4\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ para óleo de parafina para o tubo externo e tubo interno, respectivamente. Encontramos coeficientes de pressão para a banda G de $8,0\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ e $4,6\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ usando NaCl e $8,3\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ e $5,1\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ usando óleo de parafina para o tubo externo e tubo interno, respectivamente, na região de 0-10 GPa. Isto pode ser um indicativo que para baixos valores de pressão, o efeito do meio compressor

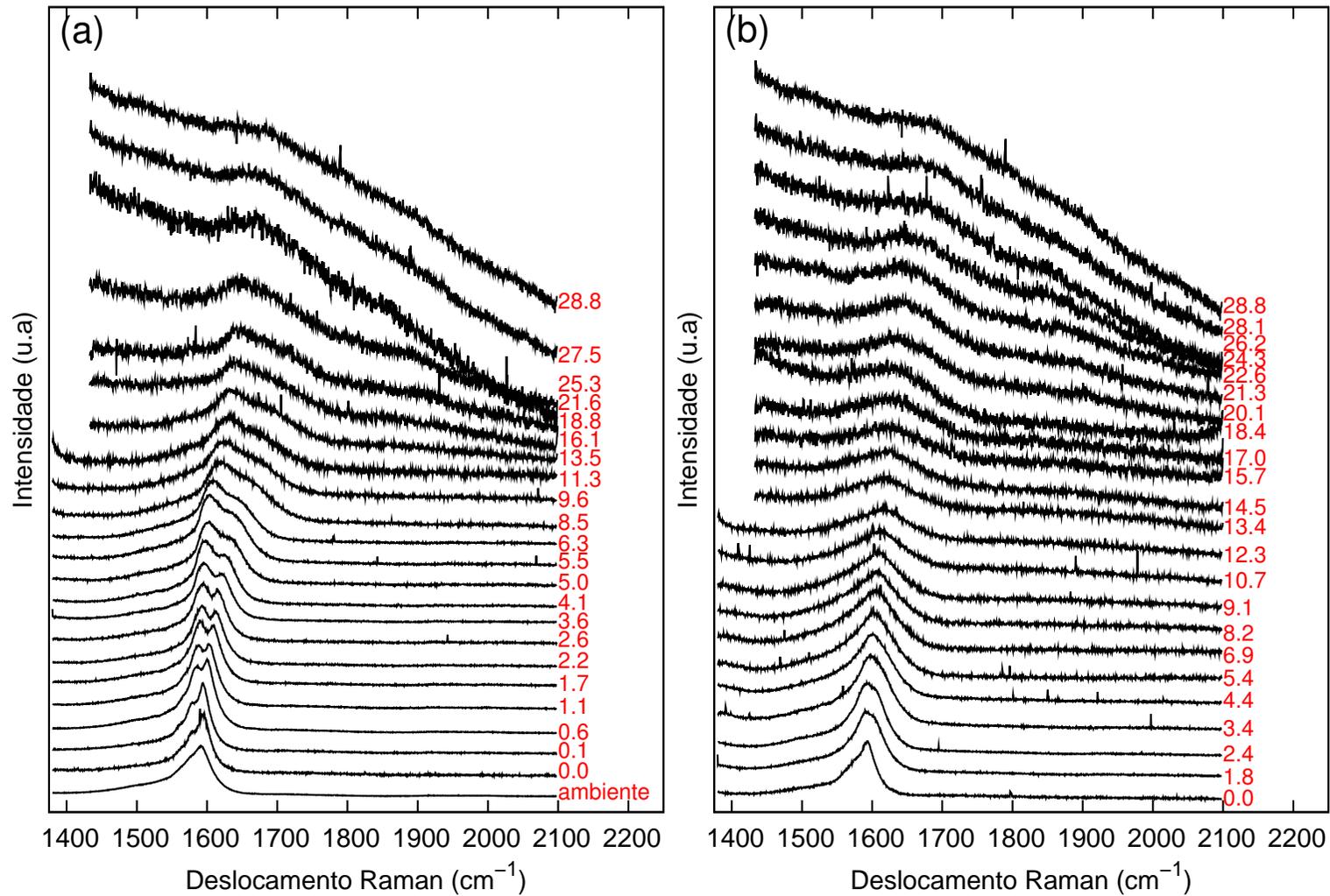


Figura 47: Espectro Raman na região dos modos tangenciais (banda G) dos DWNTs mensurados durante a compressão (a) e descompressão (b) usando NaCl sólido como meio transmissor de pressão (energia de excitação $E_{\text{laser}}=2,41$ eV). Os número em vermelho estão em GPa.

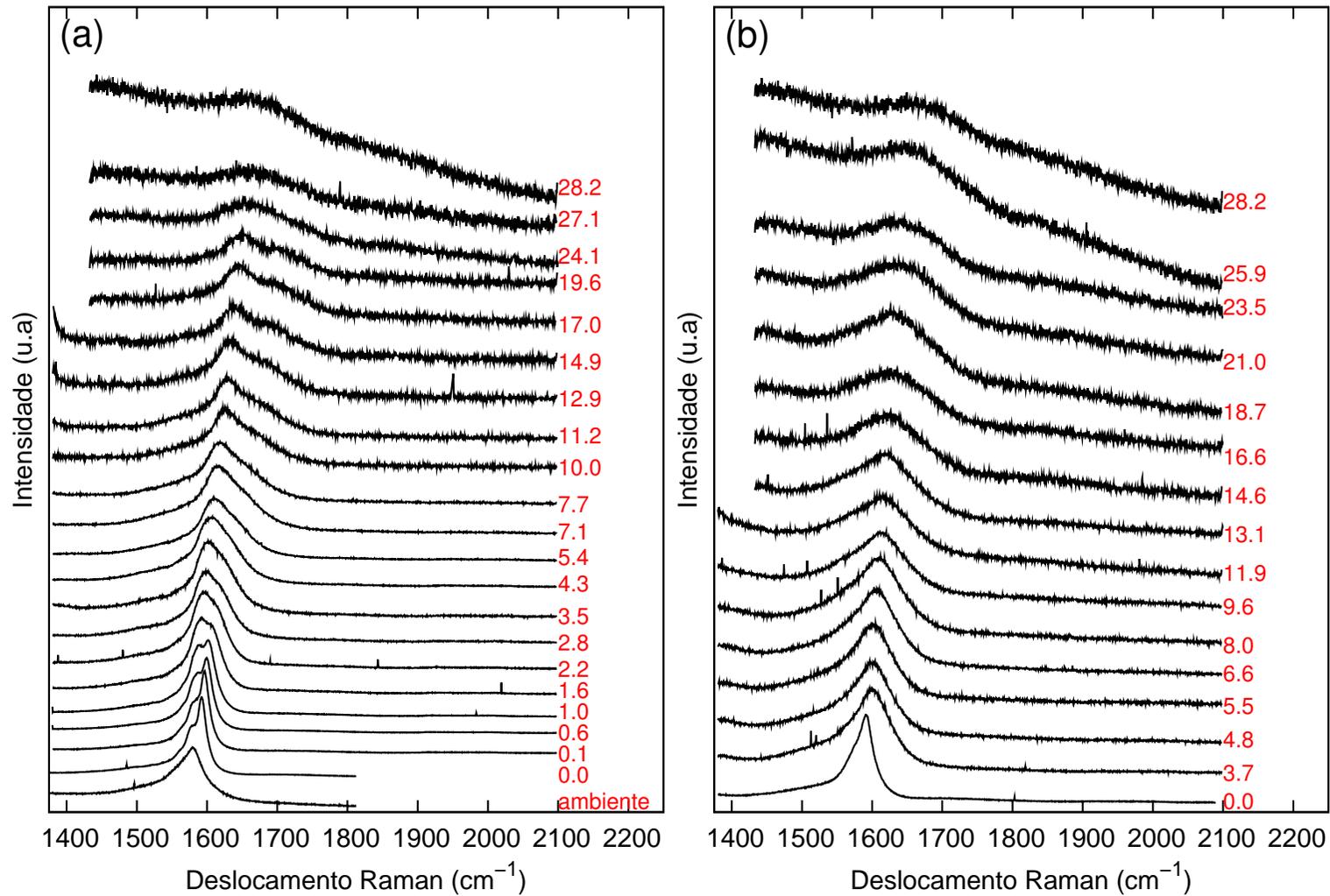


Figura 48: Espectro Raman na região dos modos tangenciais (banda G) dos DWNTs mensurados durante a compressão (a) e decompressão (b) usando óleo de parafina como meio transmissor de pressão (energia de excitação $E_{\text{laser}}=2,41$ eV). Os número em vermelho estão em GPa.

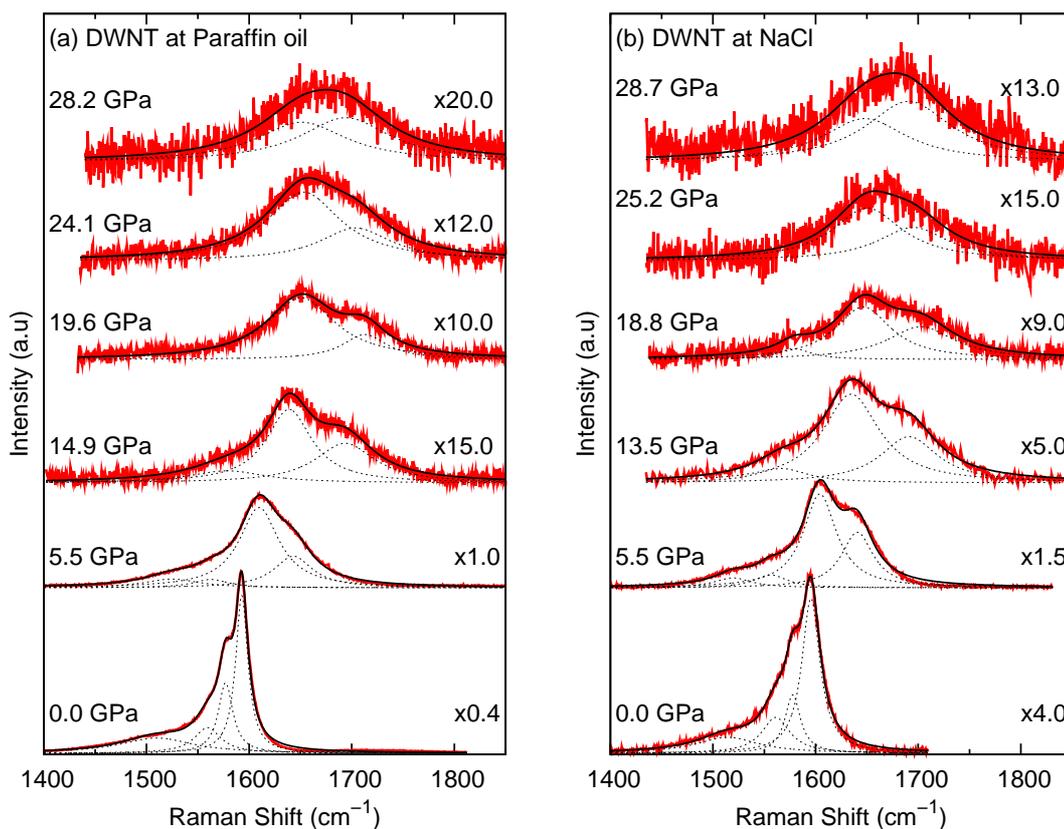


Figura 49: Espectro Raman na região dos modos tangenciais (banda G) dos DWNTs mensurados durante a compressão usando óleo de parafina (a) e NaCl sólido (b) como meio transmissor de pressão (energia de excitação $E_{\text{laser}}=2,41$ eV). Neste espectro está detalhado as componentes G^+ e G^- dos tubos externo e internos até os valores máximos de pressão atingido em cada experimento.

é mais proeminente nos valores dos coeficientes de pressão que as modificações estruturais. Estes valores também evidenciam, assim como na análise dos modos RBM, que os tubos internos são protegidos pelos tubos externos, fato revelado pelos menores valores nos coeficientes de pressão. Embora este efeito esteja de acordo com estudos anteriores [156, 199], os valores estão um pouco acima para ambos os tubos do que os observados quando o meio compressor é a mistura de metanol-etanol (cf. Table 3). Outros autores [34] encontraram coeficientes de pressão maiores para tubos internos do que para tubos externos para uma mistura de metanol-etanol hidratada. Estes resultados evidenciam a dificuldade no entendimento da dependência dos coeficientes $\partial\omega/\partial p$ em função do meio transmissor de pressão [193]. Um ordenamento molecular local do meio transmissor pode ser responsável pela forte dependência de $\partial\omega/\partial p$ com o PTM reduzindo a pressão efetiva sobre o tubo [156]. Finalmente, notamos que as componentes G^- (cf. Figura 50) mostram coeficientes de pressão negativos para ambos os PTM no intervalo de 0-3 GPa. Esse

efeito também foi observado para oxigênio [156] e para a mistura de metanol-etanol [206] como PTM. Entretanto, tal efeito ainda tem sido pouco explorado e entendido de forma satisfatória.

A análise das componentes da banda G até 10 GPa tem sido extensivamente estudada, e como discutimos nas seções anteriores, seu comportamento pode ser bem descrito por uma função linear. Entretanto, observamos que para pressões maiores que 10 GPa a taxa de crescimento das frequências começam a diminuir de tal modo que o modelo linear não pode mais ser usado para ajustar os dados experimentais. Assim, como pode ser claramente observado na Figura 50, as componentes G^+ começam a saturar em torno de 20 GPa e começam a se deslocar para baixas frequências. Na verdade, podemos claramente observar que o ruído do sinal é bastante acentuado para os espectros em pressões maiores que 20 GPa, dificultando a estabilidade do ajuste dos modos G^+ interno/externo. Entretanto, adotamos um procedimento baseado em três argumentos para encontrar um ajuste coerente: (i) Utilizamos a continuidade das posições dos modos G^+ interno/externo e deixamos livres a possibilidade de mudança de variação; (ii) o modelo de dois picos foi usado para ajustar a curva experimental até o maior valor de pressão, mesmo que o modelo de um pico apenas, também ajuste a curva experimental razoavelmente bem no intervalo de 25-28 GPa; (iii) utilizamos a continuidade dos valores de FWHM dos modos G^+ interno/externo.

Antes de 20 GPa, nenhuma condição específica foi adotada e todos os parâmetros das funções lorentzianas foram deixados livres. O alargamento das componentes da banda G com o aumento de pressão é evidente. Entretanto, diferentemente de um estudo anterior [199], não observamos em nossos resultados uma diferença significativa entre os valores de FWHM da G_{externo}^+ e G_{interno}^+ até 20 GPa, de tal forma que eles crescem de forma similar e atingem uma saturação com um valor constante de 65 cm^{-1} entre 10 GPa e 20 GPa (ver Figura 81). Entretanto, mesmo com a baixa qualidade do sinal, podemos observar no espectro que a largura da banda G começa a aumentar após 20 GPa. Isto significa que, continuando com o modelo de dois picos [argumento (ii)], os valores de FWHM dos modos G^+ interno/externo devem crescer também. Entretanto, se observarmos o argumento (iii), deixamos os valores de FWHM crescerem linearmente com a pressão. Assim, obtemos um ajuste para a curva experimental razoável, mesmo que estejamos considerando que qualquer modificação na estrutura dos nanotubos nesse regime não justifica uma mudança abrupta (descontínua) nos valores de FWHM ou mesmo nos modos G^+ . É evidente que este crescimento dos valores de FWHM em torno de 20 GPa ocorre devido a alguma mudança significativa estrutural que modifica simultaneamente a estrutura dos tubos

Tabela 3: Frequências das componentes da banda G para pressão zero (ω_0) e coeficientes de pressão ($\partial\omega_{RBM}/\partial p$) para os modos tangenciais dos DWNT puros usando óleo de parafina e NaCl como PTM. As frequências de pressão zero ω_0 que são provenientes do ajuste linear têm uma incerteza de $0,7 \text{ cm}^{-1}$. Os experimentos realizados com uma mistura de 4:1 metanol-etanol foram incluídos para efeito de comparação: (a) Ref. [199] no intervalo de pressão 0-10 GPa; (b) Ref. [34] no intervalo de 0-3 GPa usando proporção da mistura levemente hidratada 16:3:1 (Met-Eta- H_2O). (c) Ref. [40, 156] no intervalo de 0-10 GPa.

Modo/PTM	Ajuste Linear (0-3 GPa)		Ajuste Linear (0-10 GPa)		Ajuste Parabólico (0-30 GPa)		
	ω_0 (cm^{-1})	$\partial\omega/\partial p$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	ω_0 (cm^{-1})	$\partial\omega/\partial p$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	ω_0 (cm^{-1})	$\partial\omega/\partial p$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$\partial^2\omega/\partial p^2$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$)
G_{ext}^+ /óleo de parafina	1594,1	$9,6 \pm 0,3$	1595,8	$8,3 \pm 0,2$	1593,4	$10,3 \pm 0,1$	$-0,48 \pm 0,01$
G_{int}^+ /óleo de parafina	1578,6	$6,4 \pm 0,3$	1580,2	$5,1 \pm 0,2$	1579,8	$5,8 \pm 0,1$	$-0,23 \pm 0,01$
G_{ext}^+ /NaCl	1595,7	$8,4 \pm 0,2$	1596,0	$8,0 \pm 0,1$	1592,9	$10,4 \pm 0,2$	$-0,51 \pm 0,02$
G_{int}^+ /NaCl	1578,6	$5,5 \pm 0,4$	1579,2	$4,6 \pm 0,1$	1577,6	$5,8 \pm 0,1$	$-0,23 \pm 0,01$
G_{ext}^+ /Met-Et	-	$6,8^{(b)}$	$1592^{(a)}/1594^{(c)}$	$6,1^{(a)}/5,8^{(c)}$	$1592^{(a)}$	$7,50^{(a)}$	$-0,14^{(a)}$
G_{int}^+ /Met-Et	-	$8,5^{(b)}$	$1579^{(a)}/1582^{(c)}$	$3,3^{(a)}/3,3^{(c)}$	$1579^{(a)}$	$2,65^{(a)}$	$+0,07^{(a)}$

internos e externos e serão relacionados a seguir com a existência de uma força uniaxial predominante aparecendo, o qual será relacionado com o colapso de ambos os tubos.

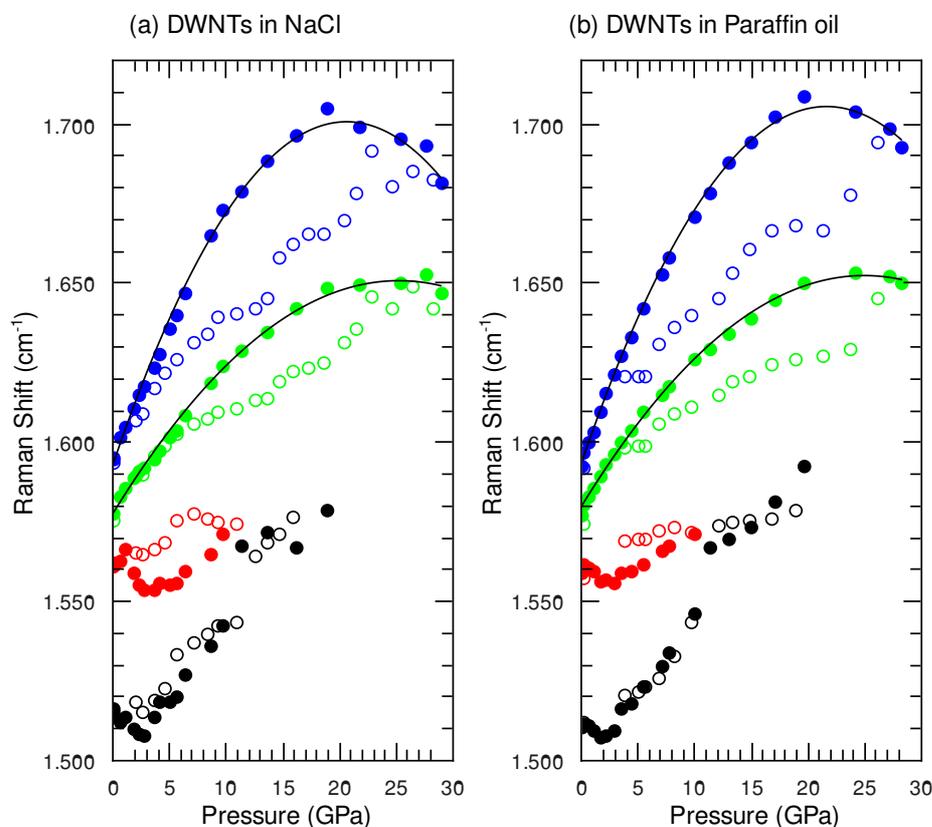


Figura 50: Gráficos da evolução das frequências em função da pressão para DWNTs puros usando (a) NaCl e (b) óleo de parafina como PTM durante a compressão (símbolos sólidos) e descompressão (símbolos abertos) As linhas sólidas pretas são ajustes para os dados experimentais usando função quadrática.

Assim, podemos ajustar a evolução geral dos modos G^+ dos tubos externos e internos através de uma função parabólica a fim de estimar o deslocamento máximo da banda G. Seguindo as duas componentes até 30 GPa, nós podemos ver que a variação geral das duas componentes é praticamente a mesma para os dois PTM usados nesse estudo. Entretanto, é notável que a pressão crítica onde o valor da componente G^+ atinge seu máximo ($\partial\omega/\partial p=0$) é diferente para cada uma das componentes. Durante a descompressão observamos uma grande curva de histerese e a banda G tende a retornar com seguidas discontinuidades. Entretanto, o espectro inicial é completamente recuperado mostrando que as transformações mecânicas ocorridas com o aumento da pressão são reversíveis, mesmo atingindo valores da ordem de 30 GPa. A observação de um máximo de frequência na banda G bem como essa longa curva de histerese durante a descompressão,

tem sido identificado em SWNTs como o colapso completo da seção transversal dos tubos [31, 32]. De acordo com esta interpretação, os tubos externos colapsam em torno de 21,4 (20,4) GPa para óleo de parafina (NaCl) enquanto os tubos experimentam o colapso em torno de 25,0 GPa para ambos os meios. É interessante notar que mesmo com as barras de erros, o colapso dos tubos internos e externos é praticamente independente dos PTM utilizado. É importante notar também que o colapso para os DWNTs se diferencia consideravelmente do qual pode ser esperado para os SWNT correspondentes.

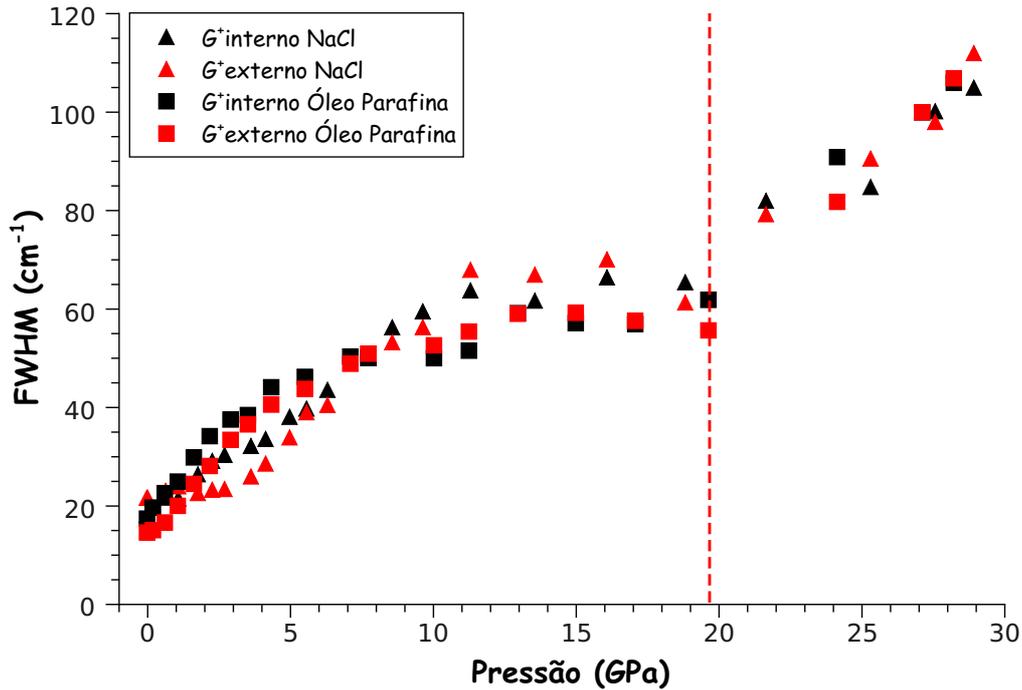


Figura 51: FWHM das componentes G^+ para tubos externos e internos dos DWNTs em função da pressão aplicada usando NaCl e óleo de parafina como PTM durante a compressão. A linha vertical pontilhada em torno de 20 GPa mostra o ponto onde a largura dos modos G^+ começam a crescer. Observamos que entre 10 e 20 GPa, os FWHM atingem uma saturação por volta de 60 cm^{-1} .

As transições encontradas em nossos experimentos e estimadas para os tubos internos e externos estão mostradas na Tabela 4. As pressões críticas observadas para o colapso do tubo externo maior (25,0 GPa) de diâmetro 1,56nm é significativamente maior que 14 GPa encontrado por Caillier et al. [31] para um tubo de diâmetro menor $1,35 \pm 0,1 \text{ nm}$ com o mesmo meio transmissor de pressão. Isto é oposto do que é esperado tendo como base a dependência d_t^{-3} da pressão de transição; mostrando que o tubo interno realmente atua como suporte mecânico para o tubo externo. Isto também está em concordância com os resultados de Arvanitidis et al.[203]. Se nós considerarmos os valores esperados

utilizando a lei de potência d_t^{-3} e tomando como referência o tubo isolado com diâmetro 1,35nm, a pressão crítica $p_c = 14$ GPa. Aplicando para os tubos externos (1,55nm) e internos (0,85nm), obtemos usando este modelo que as transições ocorreriam em 9 GPa e 54 GPa, respectivamente¹. Estes valores diferem consideravelmente dos valores observados experimentalmente para estes tubos à partir da análise da banda G (~ 21 and ~ 25 GPa). De fato, as transições dos DWNTs parecem ocorrer em um valor de pressão intermediário daqueles esperados para os SWNT separadamente. Entretanto, devemos considerar que estes valores de transição observados valem para DWNT em *bundles* onde uma matriz sólida funciona como meio de pressão (até mesmo a parafina é sólida para estes valores de pressão), assim sendo, a lei d_t^{-3} não pode ser seguramente aplicada e nem foi experimentalmente ainda verificada de forma sistemática.

Dos experimentos podemos também concluir que a pressão de colapso do nanotubo interno é atrasada em relação ao externo devido a interação intra-tubo. Por outro lado, a pressão de colapso do tubo interno é adiantada (em relação ao SWNTs) seguindo o colapso do tubo externo. A forte interação entre os tubos torna-se mais importante para o comportamento mecânico do que a interação com o PTM, diferentemente do caso dos SWNT, onde o PTM desempenha um papel mais importante. Com isso, é notável que para os SWNT a pressão de transição foi observada ser fortemente dependente da natureza do meio de pressão [31] enquanto no caso dos DWNTs, não observamos nenhuma preferência da transição em relação a natureza do PTM.

Iremos concentrar nossa discussão agora no efeito do preenchimento de um nanotubo SWNT e estudar sua estabilidade mecânica com respeito ao colapso em função do preenchimento. Como já anteriormente discutido, tem sido bem estabelecido nos cálculos teóricos a dependência d_t^{-3} para a pressão de colapso p_c para $d_t \geq 0,7$ nm. O efeito de incluir um tubo adicional no interior de um SWNT tem sido discutido em alguns estudos teóricos. Yang et al. [33] encontrou que a pressão de colapso para os DWNTs deveria ser proporcional a d_*^{-3} onde d_* é o valor do diâmetro médio dos tubos internos e externos. Neste trabalho, também foi sugerido que o colapso se dá num duplo processo de transição, dependendo da simetria do tubo externo. Por outro lado, Gadagkar et al. [34, 162] também encontrou que a pressão de colapso para os DWNTs era unicamente determinada pela soma das pressões de colapso considerando os SWNTs externo e interno individualmente. Como já discutido, o máximo de deslocamento da banda G foi associ-

¹Deve ser enfatizado aqui que quando definimos uma relação do tipo $p_c = C/d_t^{-3}$, encontramos baseados nos resultados de Caillier et al. [31] que $C \approx 34,4$ GPa.nm³ e tal constante será aplicada para SWNTs e DWNTs, para efeito de estimativa.

ado ao colapso através de experimentos e cálculos teóricos [31, 32]. Nossos experimentos claramente mostram que estes máximos são diferentes para os tubo externos e internos, tendo o nanotubo interno uma pressão de colapso 4 a 5 GPa maior que o tubo externo. Portanto, o colapso de um DWNT também é encontrado experimentalmente ser uma dupla transição, assim como encontrado por Yang et al. [33], baseando-se em argumentos de simetria. Deve-ser notar também que todos os cálculos teóricos parecem subestimar as pressões de colapso [32, 197, 198].

Comparando as pressões de colapso para DWNTs com os valores observado para os SWNTs, encontramos que os valores obtidos para o tubo de diâmetro 1,56nm (21 GPa) é significativamente alto comparado com valor encontrado por Caillier et al. (ver Tabela 4) para o nanotubo de diâmetro $1,35\text{nm} \pm 0,1\text{nm}$ usando o mesmo meio compressor [31]. Se consideramos a lei $p_c \sim d_t^{-3}$ válida para este último caso, podemos estimar que o colapso dos tubos externos (1,56nm) e internos (0,85nm) colapsariam em valores de 9 GPa e 54 GPa respectivamente. Esses valores são bastante diferentes comparados com os valores experimentais encontrados na análise do máximo da banda G (~ 21 and ~ 25 GPa). O tubo externo ganha um acréscimo de 12GPa em estabilidade, confirmando o suporte do tubo interno. Por outro lado o nanotubo interno, com um potencial de estabilidade mecânica até 54 GPa, é desestabilizado pelo nanotubo externo para um valor de 25 GPa. Estas observações colocam em evidência o mecanismo de um colapso (de duas transições), com um efeito tipo cascata. Nossos resultados mostram uma pressão de colapso de 63GPa no modelo de Gadagkar et al.[34, 162] ($p_*^{DWNT} = p_c^{ext} + p_c^{int}$), enquanto que se considerarmos a lei d_*^{-3} ($d_* = (d_{ext} + d_{int})/2$) proposta por Yang et al. [33], obtemos um valor de transição de 20 GPa. Portanto, a lei d_*^{-3} se ajusta melhor com as pressões observadas. Nos nossos resultados encontramos para o DWNTs a pressão de transição no intervalo de 21-25GPa.

Vamos comparar o efeito de introduzir diferentes espécies no interior de um SWNT objetivando estudar a estabilidade mecânica, o qual pode ser definida como $\Delta p_c = p_c^* - p_c^{SWNT}$, onde p_c^* significa a nova pressão de colapso do sistema híbrido. Na Tabela 4 mostramos a comparação de tais sistemas com respeito aos valores de Δp_c para as seguintes espécies no interior dos tubos: argônio, iodo e C_{70} , [31, 182, 237] para tubos tendo uma estreita distribuição de diâmetro centrado em 1,35nm, juntamente com nosso resultados em DWNTs, onde o nanotubo externo tem distribuição de diâmetro centrado em 1,56nm. Apesar do preenchimento no interior com argônio conduzir a uma enorme estabilidade para os SWNTs, tal efeito é completamente oposto no caso do C_{70} e iodo. Também podemos observar na Tabela 4 que em nossas amostras de DWNT, o tubo externo mesmo

Tabela 4: Pressão de colapso para SWNTs em função da natureza da espécie que preenche o interior dos tubos. Dois tubos são considerados para comparação (1,35nm e 1,56nm). Neste caso os DWNTs são considerado sistemas onde o SWNT é preenchido com outro SWNT. Para o tubo de 1,35nm, todos os valores são baseados em observações experimentais exceto para o DWNT estimado (1,35/0,66nm) onde fizemos uma extrapolação da lei d_*^{-3} obtida por Yang et al. [33]. Nossos valores experimentais são mostrados para o DWNT de tubo externo de diâmetro 1.56nm e comparado com um tubo não-preenchido de mesmo diâmetro, para o qual a pressão de colapso foi estimada usando o resultado para o tubo de diâmetro de 1,35nm e a lei d_t^{-3} para SWNT.

d_t (tubo ext.) (nm)	Espécie no interior	p_c (GPa)	$\Delta p_c = p_c^* - p_c^{SWNT}$ (GPa)
1,35	Nenhuma [31]	14	0
1,35	C_{70} [31]	10	-4
1,35	Iodo [237]	7-9	-6
1,35	SWNT $d_t=0,65$	34	+20
1,35	Argônio [182]	> 40	> +26
1,55	Nenhuma	9	0
1,55	SWNT $d_t=0,85$	21	+12

tendo um diâmetro de 1,56nm é estável até 21 GPa, obtendo assim um Δp_c igual a +12 GPa, o qual foi encontrado baseado na dependência por d_t^{-3} da pressão de colapso prevista nos cálculos teóricos juntamente com o valor de referência experimental de 14 GPa para o tubo de diâmetro igual a 1,35nm. Com o valor estimado para o colapso do DWNT com diâmetro externo 1,35nm, obtemos $\Delta p_c = +20$ GPa. Evidentemente, o preenchimento com argônio e um nanotubo, conduz a uma variação positiva de Δp_c indicando grande estabilidade do sistema híbrido, enquanto que o sistema híbrido com espécies de iodo e C_{70} conduz a valores pequenos mas negativos de Δp_c . A Figura 52 mostra a evolução da frequência G^+ com a pressão para SWNTs, usando óleo de parafina como meio compressor, tendo C_{70} como preenchimento (*peapods*) [31], tendo outro SWNT interno (nosso trabalho em DWNTs) e também quando não há preenchimento (somente SWNTs) [31].

A evolução da componente G^+ antes de colapso é quase que perfeitamente análoga para os três casos mesmo se o diâmetro para DWNTs (nanotubos externos) seja maior. Observamos claramente o efeito de uma instabilidade com respeito ao colapso quando os fullerenos C_{70} estão no interior dos SWNTs, enquanto que o caso de DWNTs produz um aumento na estabilidade de quase $\Delta p_c \sim 7$ GPa, mesmo que o nanotubo externo do DWNT tenha um diâmetro médio 0,2 nm menor. Notamos também que em todos os experimentos, depois do colapso, a componente G^+ tende a se aproximar da evolução extrapolada da frequência do grafite sobre pressão [256], sendo portanto um indicativo do

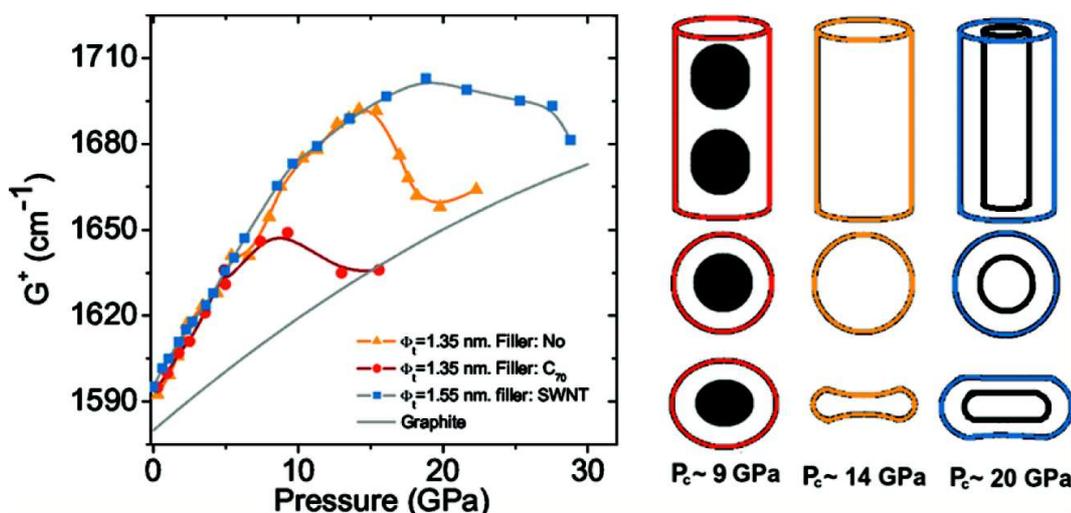


Figura 52: Efeito do preenchimento nos SWNTs com respeito à pressão de colapso. A evolução com a pressão da componente G^+ é mostrada para os SWNTs vazios, preenchidos com C_{70} (peapods) e preenchidos com outro SWNT (DWNT). Em todos os casos, óleo de parafina foi usado como meio transmissor de pressão. A pressão de colapso p_c é definida com o máximo da curva $G^+(p)$. A instabilidade causada pelo preenchimento com fulereno é evidente mesmo comparado com um nanotubo externo 0,2nm maior para o caso do DWNT. Após o colapso, todas as frequências tendem a se aproximar da curva extrapolada para o grafite [256].

colapso. Recentemente, foi publicado um estudo com SWNTs preenchidos com iodo [237] na qual efeito similar ao colapso do tubo foi observado em torno de 7-9 GPa, dependendo do nível de preenchimento. Para o caso dos peapods de C_{70} a distribuição interna induz a uma interação não-homogênea em nível molecular entre o tubo externo e as moléculas no interior, o qual pode gerar uma instabilidade mecânica mesmo a pressão ambiente [257]. Em geral, o *stress* não-uniforme são conhecidos por induzir modificações estruturais em baixas pressões de forma mais pronunciada do que condições hidrostáticas. No caso de SWNTs preenchidos com C_{70} ou iodo, mesmo em condições diferentes, o preenchimento não-homogêneo na escala molecular no interior dos SWNTs podem induzir instabilidade mecânica por *stress* adicional na superfície do tubo e antecipar o colapso, enquanto que para preenchimento com outro SWNTs (ou seja um DWNT) e para SWNTs preenchidos com argônio conduzem a um preenchimento bem mais homogêneo gerando mais estabilidade e, assim, retardando consideravelmente a pressão de colapso.

É notório que para o caso dos SWNTs preenchidos com C_{70} ou não, a transição de colapso foi encontrada ser fortemente dependente da natureza do meio transmissor de pressão [31]. No caso dos DWNTs, não observamos nenhuma dependência clara da

pressão de colapso com a natureza do meio transmissor. Este efeito é mais relevante quando consideramos que o nanotubo externo antes do colapso, apresentou modos tangenciais e RBM fortemente dependente do meio usado. Isto nos conduz a sugerir que esta sensibilidade química do nanotubo externo não afeta a estabilidade mecânica do sistema, pois tal estabilidade é assegurada pelo nanotubo interno, ou seja, além do nanotubo externo proporcionar uma proteção mecânica, ele também produz, de certo modo, uma proteção química para o tubo interno, enquanto este último atua unicamente como suporte mecânico do sistema como um todo.

4.3 Modelando a Evolução Estrutural e Vibracional dos DWNTs

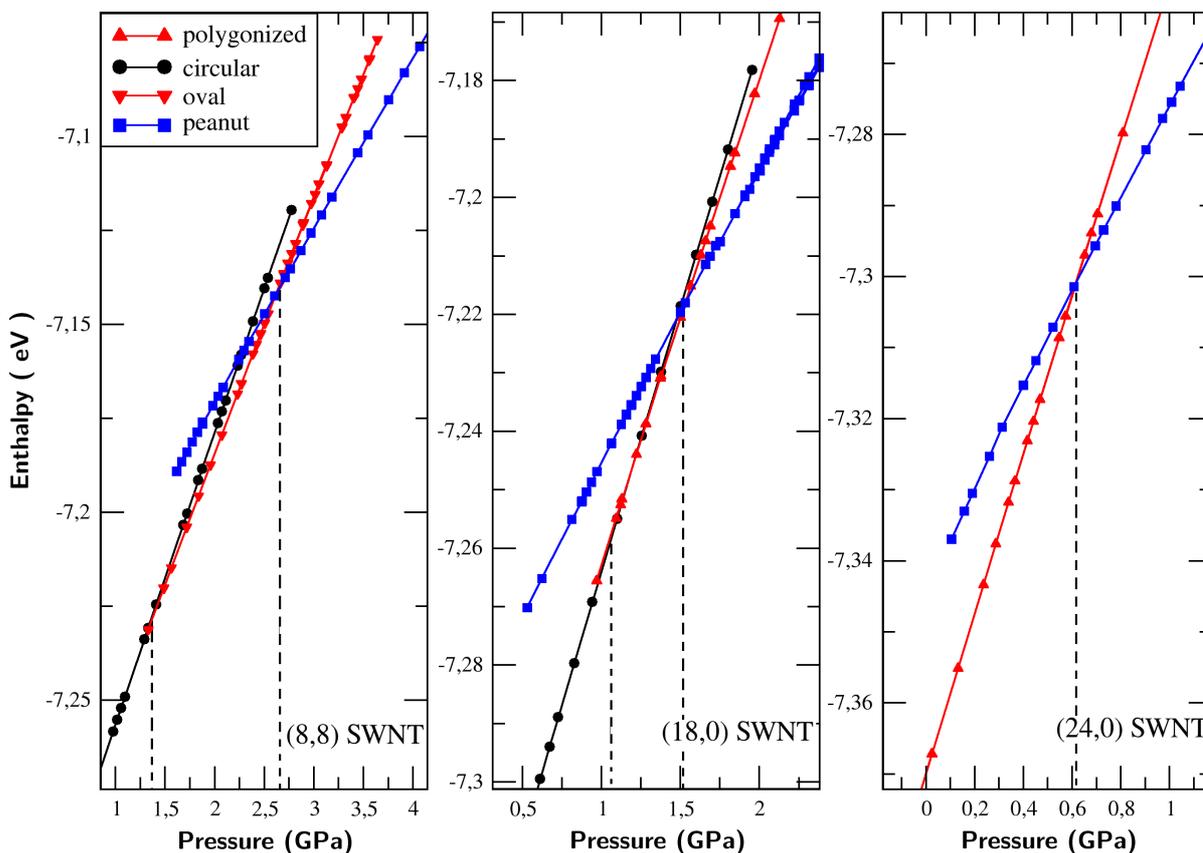


Figura 53: Análise de entalpia em função da pressão para os SWNT (8,8),(18,0) e (24,0). Neste gráfico podemos observar as transições de fase circular-oval em $p_1=1,5$ GPa e oval-peanut em $p_2=2,6$ GPa para o SWNT (8,8), transição circular-poligonal em $p'_1=1,2$ GPa e poligonal-peanut $p'_2=1,5$ GPa para o SWNT (18,0) e, finalmente, transição poligonal-peanut $p'_2=0,62$ GPa para o SWNT (24,0).

Nesta seção, realizamos um estudo a fim determinar as propriedades estruturais e

vibracionais de nanotubos de carbono em *bundles*, em especial nos DWNTs em condições de pressão hidrostática, baseando-se no entendimento dos SWNTs primeiramente. Iniciamos estudando o comportamento em baixa pressão dos *bundles* de SWNTs. Neste regime podemos distinguir três fases principais dos SWNTs. A primeira configuração estudada é a fase onde os nanotubos estão na sua forma circular, a segunda é caracterizada pela poligonalização (do tipo hexagonal) da sua seção transversal e a terceira é a ovalização da seção reta transversal. Esta fase poligonal, específica para nanotubos em *bundles*, é geralmente observada para tubos de diâmetro maior pois a energia de van der Waals tende a decrescer quando duas faces circulares se aproximam favorecendo a plano-paralelização das superfícies dos tubos de grande diâmetro onde a energia elástica superficial é extremamente reduzida [139, 258, 259]. A Figura 53 mostra o gráfico da função da entalpia em função da pressão calculada para as fases estudadas dos SWNTs (8,8), (18,0) e (24,0), os quais possuem diâmetro, respectivamente, iguais a 1,08 nm, 1,41 nm e 1,88 nm. Se nós tomamos a função derivada de cada destas curvas ($\partial H/\partial p$), podemos facilmente associar ao volume de bundle V . Então, uma descontinuidade nesta função significa que uma transição de fase ocorre em um ponto de contato das curvas de entalpia onde encontra-se um mesmo valor de entalpia, conseqüentemente, uma mudança no volume associado a uma transição entre as duas fases descritas pelas curvas. Os valores críticos de pressão são determinados quando observamos os valores da fase circular (círculos pretos) são levemente superior em entalpia que, por exemplo, a fase oval (triângulos vermelhos para baixo) ou poligonal (triângulos vermelho pra cima) o que significa que a fase circular se torna metaestável, e uma transição de fase é predita ocorrer naquele valor de pressão. Nesse sentido, para os SWNT (8,8) é observado ocorrer uma transição entre a fase circular-oval (chamada de p_1) em 1,5 GPa. A fase oval foi encontrada ser estável apenas nanotubos com diâmetros pequenos. Para um tubo de diâmetro maior como o (18,0) a fase oval não é estável como observado em outros estudos [28]. Entretanto, uma transição entre a fase circular-poligonal (chamada de p'_1) é predita para ocorrer em 1,2 GPa. Para o SWNT (24,0) a fase poligonal é observada mesmo para 0 GPa. É observado uma redução destes valores de transição com o aumento do diâmetro dos nanotubos. [126, 128] A evolução em função a pressão dos CNTs é fortemente caracterizada por uma transição de fase abrupta para um estado colapsado *peanut* em algum valor crítico de pressão (p_2) como discutido na seção anterior ². Na Figura 53 podemos observar esta mudança abrupta para os mes-

²Na seção anterior discutimos uma transição para um estado colapsado ser dada em um valor crítico p_c , a qual associamos ao valor de pressão prevista nos nossos cálculos teóricos chamando de p_2 . Em geral, nos trabalhos experimentais não é possível fazer clara distinção entre as possíveis transições de fase circular-oval (p_1), circular-poligonal (p_1), oval-peanut (p_2) ou poligonal-peanut (p'_2). De tal modo que uma transição de fase nos experimentos é sugerida acontecer em alguma pressão crítica p^* como uma

mos tubos. Para o SWNT (18,0) e (24,0) a transição para a fase colapsada vem da fase poligonal para ambos estes nanotubos e acontece em 1,5 GPa e 0,62 GPa respectivamente, equanto que para o SWNT (8,8) esta segunda transição acontece vindo da fase oval em torno de 2,6 GPa. Como esperado, nossos resultados mostram que tais transições (p_1 , p_2 e p'_2) são fortemente dependentes do diâmetro dos nanotubos (ver Apêndice E para mais exemplos)[28, 30, 126, 128, 131, 260]. De fato, como já mostrado no Capítulo 3, alguns autores sugeriram a proporcionalidade entre os valores críticos das transições p_1 e p_2 com o inverso do cubo diâmetro ($\sim d_t^{-3}$) [25, 28, 30]. Nossos resultados para *bundles* de SWNTs mostraram que a transição para o estado colapsado (p_2 e p'_2) seguem aproximadamente a mesma lei $p_2=C/d_t^3$ com $C=4,4\text{nm}^3\cdot\text{GPa}$. Esta lei de potência foi observada para todos os SWNT *zigzag* e *armchair* estudados (ver Apêndice E). Os valores de transição para o estado oval ou poligonal (p_1 e p'_1) mostraram uma leve dependência com o inverso do diâmetro mas, diferente de outros estudos teóricos, não seguem a lei $\sim d_t^{-3}$.

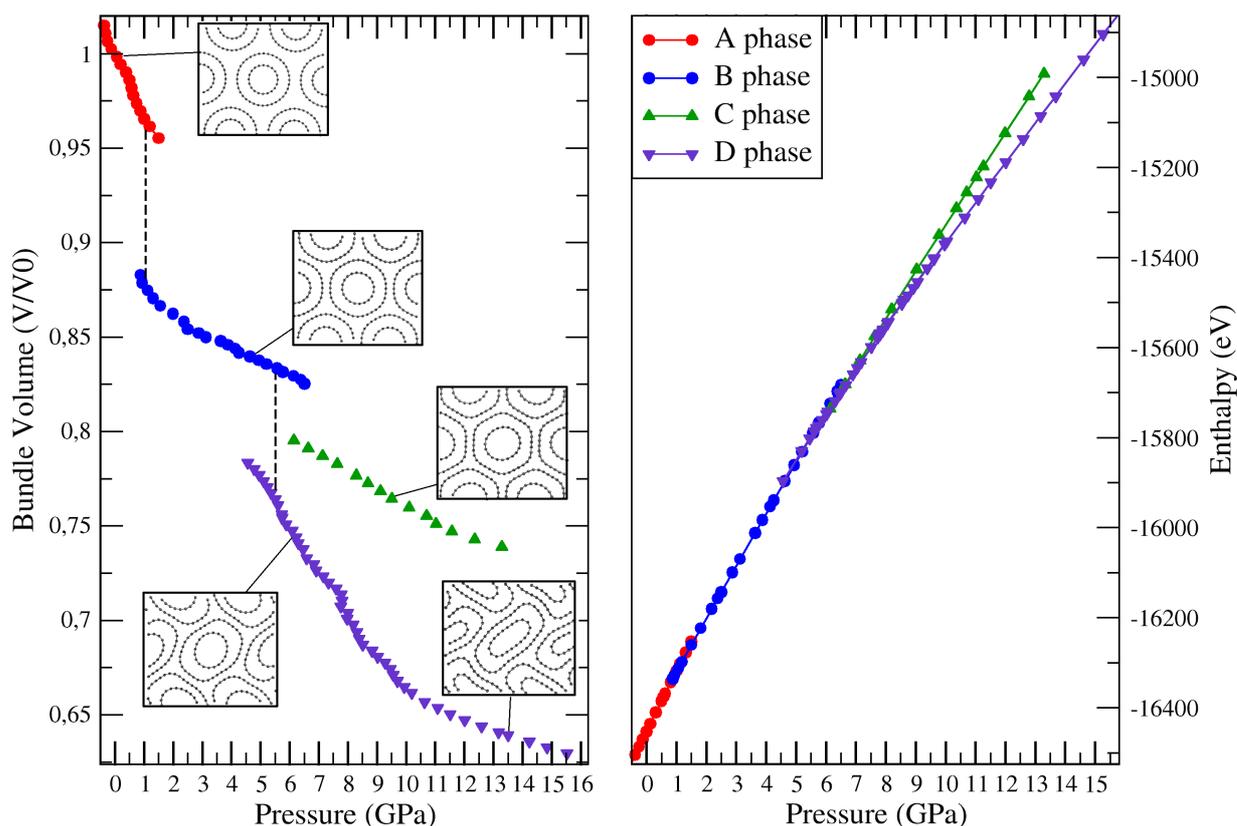


Figura 54: (a) Gráficos p-V para as diversas fases simuladas para o DWNT (10,0)@(18,0) correspondendo às transições observadas na análise de entalpia versus pressão em (b). Algumas imagens da estrutura para cada fase estudada pode ser acompanhada no gráfico.

transição para um estado oval, poligonal ou colapso.

Simulamos alguns *bundles* de DWNTs submetidos a pressão e escolhemos o DWNT (10,0)@(18,0) para comparar sua estabilidade estrutural com os seus SWNT constituintes. Nós encontramos comportamento similar para os outros DWNTs estudados. Na Figura 54 mostramos as curvas p-V e as curvas de entalpia para o DWNT (10,0)@(18,0). Durante a compressão da estrutura original circular do DWNT, encontramos quatro estruturas distintas como mostrado no gráfico. Chamamos de fase *A* a configuração onde ambos os tubos externo e interno estão numa forma perfeitamente circular. Fase *B* denota a configuração caracterizada pela poligonalização do tubo externo enquanto o tubo interno permanece numa forma circular, enquanto a fase *C* é relacionada a permanência do tubo externo na forma poligonal e o tubo interno apresenta certo grau de ovalização. Finalmente, a fase *D* corresponde ao caso onde o tubo externo colapsa juntamente com o tubo interno, onde os dois apresentam forma oval ou *peanut*. A poligonalização do tubo externo (transição *A – B*) é observada em 0,8 GPa, levemente inferior a mesma transição encontrada de 1,2 GPa para o SWNT (18,0). Este resultado sugere que a presença do tubo interno favorece a interação entre os tubos externos do *bundle* reduzindo a energia necessária para a transição poligonal. Aumentando ainda a pressão, encontramos que uma transformação *B – C* acontece em torno de 6,2 GPa, onde o tubo externo adquire um alto grau de poligonalização e o tubo interno começa a ovalizar. Fomos capazes de aumentar a pressão na fase *C* até 13 GPa sem nenhuma profunda deformação na estrutura. Entretanto, a partir da análise dos gráficos de entalpia, concluímos que esta fase *C* é metaestável e a fase *D* onde o nanotubo externo transita para um estado oval (ou *racetrack*) é estável em relação as fase *B* e *C* a partir de $5,7 \text{ GPa} \pm 0,2 \text{ GPa}$, ou seja, existe uma transição *B – D* neste valor de pressão.³ Em resumo, a sequência de transições encontradas para o DWNT (10,0)@(18,0) é *A – B* em 0,8 GPa e *B – D* em $5,7 \pm 0,2 \text{ GPa}$. Esta última transição é uma evidência clara do suporte estrutural fornecido pelo tubo interno, pois a pressão de colapso do SWNT (18,0) foi calculada em 1,4 GPa. Concluímos que a fase *C* (tubo externo poligonalizado e tubo interno oval) é metaestável quando comparado com a fase *D* após 5,7 GPa, sugerindo que a ovalização do tubo interno é a razão para o colapso do DWNT com um todo. Para DWNTs isolados, Ye et al. [155] sugeriram que a transição de colapso (p_c) dos DWNTs poderiam ser essencialmente determinada pela transição do tubo interno. Eles encontraram que o colapso dos DWNTs segue praticamente a mesma lei d_t^{-3} quando o tubo interno é usado como d_t , significando que p_c para os DWNTs é o mesmo que o esperado para os tubos internos SWNTs. Neste

³A margem de erro 0,2 GPa foi estimada porque as fases *B* e *D* possuem quase mesmo valor de entalpia entre 5,5 e 5,9 GPa, com diferenças em entalpia menores que 1 meV/átomo, o que nesta escala de entalpia trabalhada não é possível ter resolução.

sentido, nossos resultados concordam com o fato de que a ovalização tubo interno determina a pressão crítica de colapso dos DWNTs. Entretanto, observamos um efeito de blindagem do tubo externo sobre o interno, pois a pressão crítica para a ovalização (p_1) do tubo interno (10,0) quando em *bundles* de SWNTs foi encontrada em 1,5 GPa. Neste sentido a transição (p_1) foi aumentada até 5,7 GPa, evidenciando a blindagem estrutural. O colapso do tubo interno (transição oval-*peanut*) quando envolto do tubo externo é contínuo no caso do DWNT, diferentemente do SWNT (10,0), onde observamos uma descontinuidade de volume significativa (ver Apêndice E). Entretanto, podemos ainda ver uma clara assinatura desta transição p_2 para o nanotubo interno (10,0) na modificação da compressibilidade da fase *D* em torno de 10 GPa, a qual é proporcional a inclinação da curva p-V. Nós encontramos comportamento similar para o DWNT (12,0)@(20,0) em toda a discussão destas fases. Por exemplo, a transição *B* – *D* acontece em $5,5 \pm 0,1$ GPa e a mudança na compressibilidade da fase *D* acontece em 5,9 GPa bem próximo (mais mesmo assim, ainda maior) que a esperada para o SWNT (12,0) em torno de 5,4 GPa.

Objetivando estudar as propriedades vibracionais dos CNTs quando submetidos à compressão, realizamos cálculos da densidade de estados de fônons projetada (v-PDOS) para vários SWNTs e DWNTs. A Figura 55 mostra a v-PDOS calculada para o *bundle* de SWNT (18,0) em alguns valores de pressão. A v-PDOS foi projetada sobre autovetores representativos para o modo radial RBM de cada tubo e para um autovetor G_z representativo com deslocamentos na direção z (positiva e negativa dependendo da similaridade do átomo de carbono de base). Esta última v-PDOS pode ser associada a componente G^+ para tubos zigzag. A PDOS para os modos RBM e G_z estão mostrado na Figura 55a e b respectivamente. A partir do gráfico, podemos seguir a evolução destas funções à medida que a pressão é aumentada. As estruturas correspondentes a cada valor de pressão podem ser vistas na Figura 55c. Primeiramente, o modos RBM para o SWNT (18,0) na região de baixa frequência centrado em 150 cm^{-1} na fase circular ($-1,0 \text{ GPa}$)⁴, se move gradativamente para frequências mais altas à medida que a pressão é aumentada. O coeficiente de pressão deste modo pode ser estimado $7,0 \pm 2,5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, em boa concordância com os experimentos [181, 195, 196]. Após o colapso em 1,4 GPa, a contribuição do modo radial é espalhada em toda a região de baixa frequência, o que é equivalente dizer que o modo RBM não é um único modo bem definido e nenhuma contribuição radial pode ser seguida para valores de pressão maiores. Nós estudamos também o comportamento dos

⁴Calculamos o espectro vibracional para pressões negativas (expansão do *bundle*), pois em alguns casos (como discutidos no texto), um SWNT de diâmetro grande é encontrado na fase poligonal mesmo em 0,0 GPa. Assim, a idéia de se calcular para valores negativos de pressão seria um forma artificial de obter o espectro com a estrutura do SWNT circular.

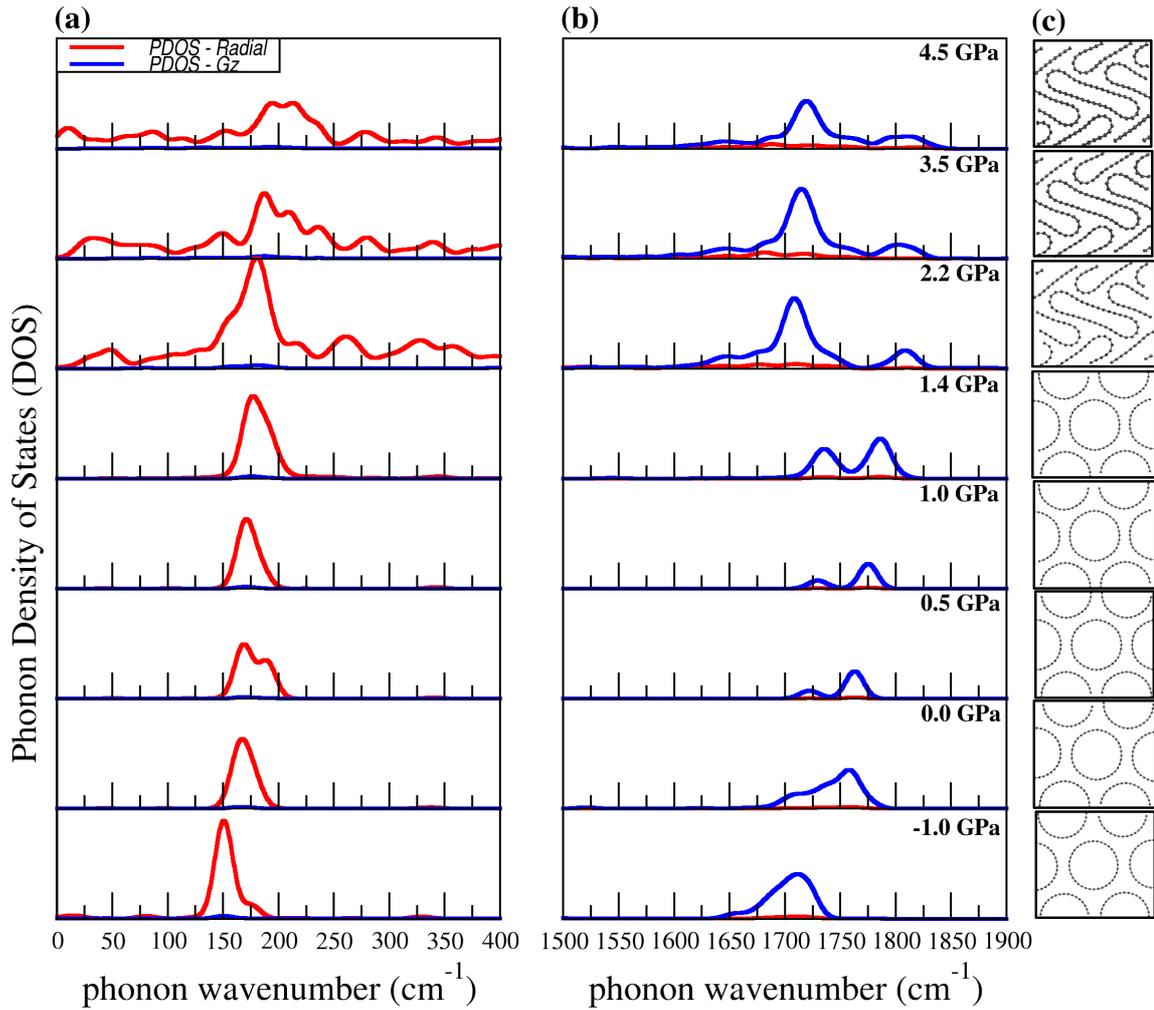


Figura 55: Densidade de Estados de fônons projetadas sobre o autovetores de prova para o RBM (a) e modo tangencial G_z (b) do SWNT (18,0). A estrutura do *bundle* para cada valor de pressão pode ser acompanhada em (c).

SWNTs (10,0) e (24,0) (ver Apêndice E), mas para o SWNT (10,0) o espalhamento da contribuição radial foi observada logo na transição circular-oval, ou seja, antes do colapso do tubo. O v-PDOS para modo G_z é mostrado na Figura 55b e claramente é observado uma separação deste modo em duas componentes quando o nanotubo segue para a forma poligonalizada. A análise dos deslocamentos dos fônons envolvidos mostram que a componente com mais alto valor de frequência é devido a modos com maior localização nas regiões de mais alta curvatura do nanotubo (vértice do hexágono), enquanto a componente de menor frequência está localizada nas regiões mais planas da forma poligonal (ver Apêndice E). Este comportamento foi confirmado também observando efeito similar no tubo (24,0) e não-observado obviamente no SWNT (10,0) (ver Apêndice E). Após o colapso, observamos claramente um deslocamento abrupto da componente de menor

frequência para menores valores de frequência, ou seja, $\Delta\omega_{G_z}/\Delta p < 0$. A componente de maior frequência continua a se deslocar para altos valores de frequência. Este deslocamento abrupto também é observado para o SWNT (24,0) (Apêndice E).

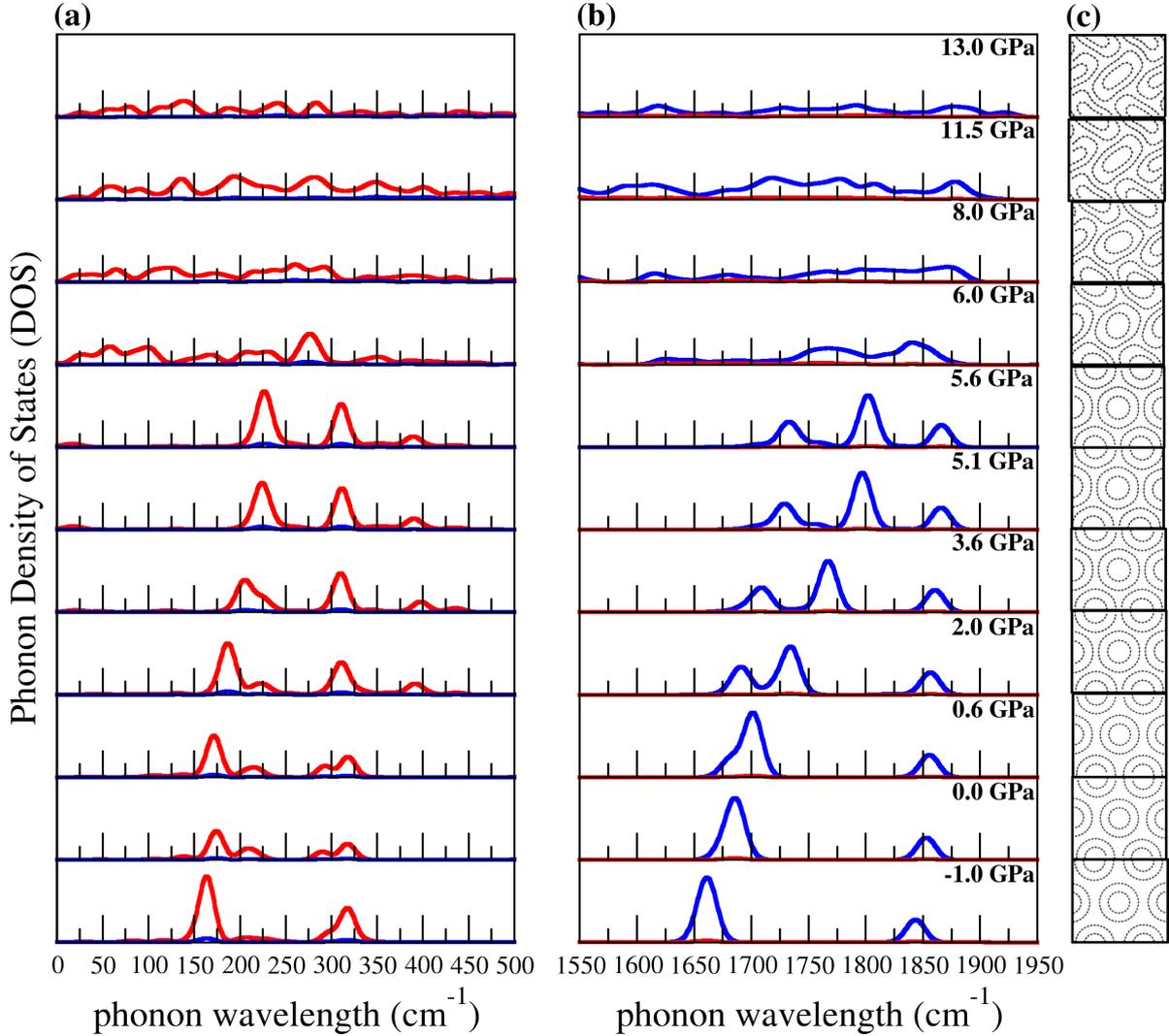


Figura 56: Densidade de Estados de fônons projetadas sobre os autovetores de prova para os modos RBM (a) e os modos tangenciais G_z (b) do DWNT (10,0)@(18,0). A estrutura do *bundle* para cada valor de pressão pode ser visualizada em (c).

A evolução dos fônons em função da pressão para o DWNT (10,0)@(18,0) pode ser observado na Figura 56. É bem claro na Figura 56a a presença de dois picos distintos em torno de 165 cm⁻¹ and 325 cm⁻¹ correspondendo aos modos RBM do nanotubo externo e interno, respectivamente. Os picos são levemente deslocados para mais altas frequências em relação aos modos RBM dos SWNT individualmente na forma circular, como esperado devido ao acoplamento entre os tubos [68]. É interessante notar que na evolução em função da pressão de ambos os picos antes do colapso, a frequência RBM do tubo externo

se desloca mais rapidamente que a frequência RBM do nanotubo interno. Esta é uma evidência clara da blindagem do nanotubo externo sobre o interno. Efeitos de blindagem com pressão nos modos Raman da banda G de DWNTs já foram observados experimentalmente [35, 158, 199, 200, 201] e concordam com resultados obtidos na seção anterior. Nossos cálculos mostram que este efeito de blindagem acontece antes da transição de fase para o colapso, sendo completamente indiferente à poligonalização do tubo externo. Na Figura 56b podemos acompanhar a evolução dos modos tangenciais G_z para o tubo externo e interno. Deve ser notado aqui que os modos tangenciais G_z do interno nanotubo (10,0) centrado em torno de 1850 cm^{-1} está superestimado comparado com os modos do nanotubo externo (18,0) centrado em 1650 cm^{-1} . Entretanto, uma análise qualitativa pode ser feita. É interessante notar que efeitos de blindagem com a pressão também são observados nestas componentes tangenciais como pode ser observado para as componentes G_z para o (18,0) se desloca mais rapidamente que o tubo (10,0). Assim, como no caso dos SWNTs, a transição do tubo externo para o estado poligonalizado (transição $A - B$) em 0,8 GPa é claramente observado na separação do modo G_z . Após o colapso, podemos observar na v-PDOS um grande espalhamento nas componentes radial e tangenciais no espectro, mas é possível ainda identificar que as componentes G_z de mais alto valor de frequência são deslocadas para baixos valores de frequência, como no caso dos SWNTs. Assim, observamos que o colapso de ambos SWNTs e DWNTs causa um deslocamento mais valores menores de frequência associado com as regiões planas das estruturas colapsadas. Na Figura 57a, plotamos quadrado dos deslocamentos $A(z)$ dos fônons para um único tubo central do SWNT (18,0) em função do raio da estrutura colapsada em 2,2 GPa. Na Figura 57b, nós observamos a v-PDOS correspondente. Comparando os dois gráficos, observamos claramente que a contribuição da componente de mais alta frequência (dada por fônons na região $1770\text{-}1850 \text{ cm}^{-1}$) são provenientes de modos que estão localizados nas regiões de alta curvatura da estrutura *peanut* ($r > 7 \text{ \AA}$) contribuição da componente de mais baixa frequência (dada por fônons na região $1600\text{-}1770 \text{ cm}^{-1}$) são provenientes de modos mais localizados nas regiões planas ($r < 7 \text{ \AA}$) da estrutura colapsada⁵.

Conforme já foi discutido em seções anteriores, a saturação ou o deslocamento para baixos valores de frequência da banda Raman G para SWNTs e DWNTs é associada ao colapso dos nanotubos [31, 32, 35, 197, 198]. Nossos cálculos confirmam esta hipótese e identificam a origem microscópica desse fenômeno. Portanto, o colapso dos tubos conduz a estrutura para conformação plano-paralelas com duas regiões de mais alta curvatura

⁵Pequenas anomalias são observadas para $r \sim 6 \text{ \AA}$, principalmente para a curva de amplitude $A(z)$ para modos entre $1600\text{-}1770 \text{ cm}^{-1}$ (vermelho), que são causadas pela proximidade dos átomos de regiões mais curvadas de outros SWNT do bundle colapsado (ver Apêndice E para maiores detalhes).

(*peanut*). Tal conformação plano-paralela reduz o *stress* das ligações tangenciais C-C, reduzindo os valores da frequência G_z . Entretanto, como observamos nos cálculos, uma pequena componente de mais alta frequência G_z resiste mesmo antes do colapso. Como as regiões planas dos tubos colapsados são maiores que as regiões de alta curvatura, esperamos que o deslocamento para baixos valores de frequência da banda Raman G seja dominante nos experimentos.

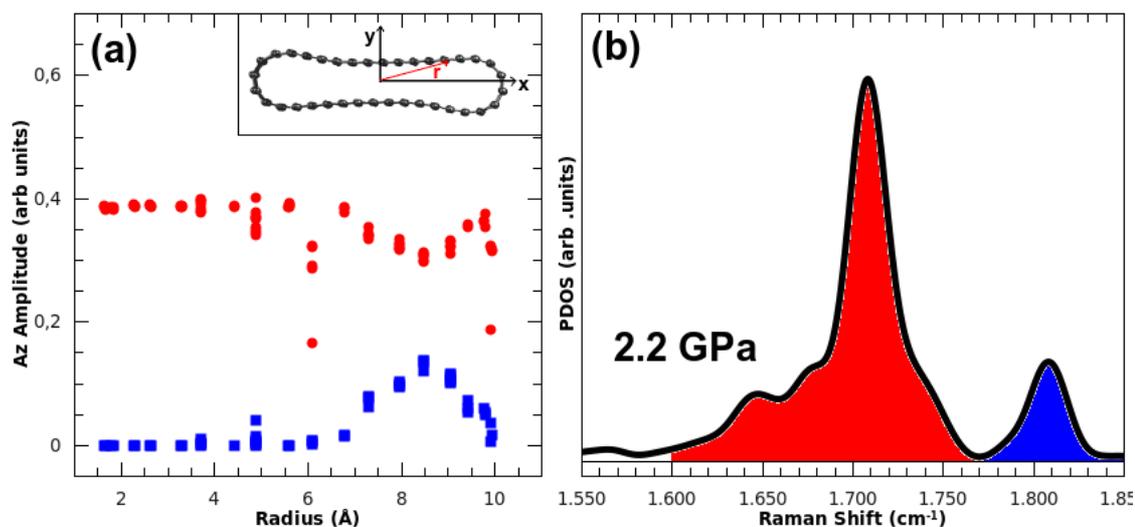


Figura 57: (a) Amplitude $A(z)$ dos autovetores do *bundle* de SWNT (18,0) após o colapso em 2,2 GPa. Símbolos azuis valem para os modos de mais alta frequência e símbolos vermelhos para os modos de mais baixa frequência. (b) v-PDOS da região dos modos tangenciais G_z para o *bundle* de SWNT (18,0) em 2,2 GPa.

4.4 Conclusões

Em resumo, as propriedades vibracionais e estruturais de CNTs de parede dupla (DWNTs) foram investigadas usando altas pressões e experimentos de espectroscopia Raman usando como meios transmissores de pressão óleo de parafina e NaCl sólido. Encontramos em todos os casos que o nanotubo externo é mecanicamente suportado pelo nanotubo interno através da interação intra-tubo, conduzindo a valores de pressão de colapso mais altos do que aqueles esperados para os SWNTs correspondentes com diâmetros similares. O colapso acontece em duas transições (primeiro o tubo externo logo em seguida pelo tubo interno) em concordância com nossos cálculos teóricos e escala com d_*^{-3} , onde d_* é o diâmetro médio dos DWNTs, como proposto por Yang et al. [33]. Do ponto de vista da elaboração de compósitos baseados em CNTs, é interessante notar que, contrariando

os SWNTs, observamos que o valor de transição de colapso não é afetado drasticamente pela variação do meio transmissor de pressão, ou seja o nanotubo interno é blindado quimicamente determinando o mecanicamente de colapso do DWNTs. Comparamos a estabilidade de um SWNT preenchido com uma espécie qualquer (outro SWNT, C_{70} , etc.) com respeito ao colapso dos tubos. Um aumento da estabilidade é encontrado quando um SWNT (como no caso dos DWNTs) e o argônio são tais espécies enquanto no caso C_{70} e o Iodo desestabiliza o SWNT de tal forma que o colapso é encontrado ser adiantado. A homogeneidade em nível molecular se mostra ser o fator chave para explicar tais diferenças.

Estudamos também as modificações nas propriedades vibracionais através do cálculo de fônons dos nanotubos com o aumento da pressão usando minimizações estruturais por entalpia. Muitos SWNTs de quiralidade diferentes e DWNTs em bundles foram estudados por uma pequena redução no volume e confirmamos que o mecanismo de transformação estrutural dos SWNTs e mesmo dos DWNTs é através de uma transição circular para um estado colapsado fortemente dependente do diâmetro dos tubos. Esta transição induz uma grande variação de volume especialmente para nanotubos de diâmetro grande, tendendo a continuidade para aqueles de diâmetro menor. Efeitos de blindagem mecânica foram observados nos DWNTs, especialmente no cálculo de fônons, onde observamos que o nanotubo interno é menos afetado pelos efeitos de pressão que o nanotubo externo. Entretanto a interação intra-tubo torna-se extremamente importante modificando as transições individuais de cada SWNT. Um resultado importante é que após o colapso dos nanotubos as componentes tangenciais das vibrações C-C deslocam-se abruptamente para baixas frequências após o colapso.

Finalizando, a interpretação geral dos nossos resultados estão em perfeito acordo com cálculos teóricos (apesar de fatores de escala). A razão para a diferença de valores observada para as transições de colapso serem bem diferentes dos experimentos pode residir no fato das amostras reais não estarem em arranjos de *bundle* perfeitos. A presença de nanotubos que não estão em *bundles* ou até mesmo a influência do ordenamento ou formação de camadas ao redor dos nanotubos, o que pode desempenhar um papel de blindagem da mesma forma que o tubo externo tem sobre o tubo interno. De fato, como já discutido, ambos meios de pressão usados nos experimentos são sólidos ao longo da transição e nenhum meio de pressão foi usado nos cálculos em *bundles* no qual os efeitos de pressão são exclusivamente devido as interação entre os tubos adjacentes.

5 DWNTs intercalados com Br₂ submetidos a pressão: Influência Química na evolução estrutural

5.1 Introdução

Neste capítulo, as propriedades vibracionais e eletrônicas dos DWNT intercalados com bromo em função da pressão foram investigadas através de espectroscopia Raman e absorção de raios-X. Cálculos teóricos foram usados como suporte para o entendimento dos resultados obtidos. As diferentes formas de arranjos das moléculas de bromo nas regiões intersticiais do *bundle* de DWNTs são discutidas e a evolução com a pressão do sistema é estudada. É bem conhecido que nos DWNTs, o tubo externo é mecanicamente suportado através de sua interação com o tubo interno, conduzindo a pressões de colapsos maiores que esperado para SWNTs com diâmetro similar. A resistência mecânica dos DWNT foi encontrada ser extremamente afetada quando moléculas de bromo estão intercaladas, levando o sistema a colapsar em pressão mais baixas que a esperada nos DWNTs puros. Uma contribuição maior de *stress* uniaxial nas regiões intersticiais do *bundle* de DWNT devido à presença dos mais diversos tipos de arranjos de moléculas de bromo, podem explicar melhor essa instabilidade mecânica do que puramente um efeito da dopagem através de transferência de carga. Baseado nos resultados de espectroscopia Raman e alguns cálculos teóricos, propomos a formação de cadeias lineares de ânions Br₃⁻ e Br₅⁻ nas regiões intersticiais dos *bundles* no regime de baixas pressões. Um deslocamento abrupto das frequências relacionadas ao bromo é observado em torno de 16 GPa devido ao colapso dos DWNTs, o qual sugere a possibilidade do bromo estar interagindo de forma diferente com as regiões de maior curvatura ou planares das estruturas colapsadas.

5.2 Resultados

A síntese dos DWNTs de alta pureza usadas aqui foi descrita no capítulo 2 e usadas também no capítulo 4, onde estudamos os efeitos da pressão nas amostras puras de DWNTs. Então, a distribuição de diâmetro das nossas amostras é ($d_t = 0,86 \pm 0,25$ nm) para os tubos internos e ($d_t = 1,56 \pm 0,54$ nm) para os tubos externos que foram determinados por imagens de TEM. O processo de dopagem com bromo foi descrito no capítulo 2 e também pode ser encontrado na literatura [38, 67]. Detalhes experimentais sobre o aparato Raman utilizado, o carregamento da amostra da célula de pressão (DAC) e a calibração da pressão são os mesmos descritos no capítulo 2. Neste capítulo, iremos estudar as amostras de DWNTs dopadas com Br_2 usando neste caso óleo de parafina como meio transmissor de pressão. Dois experimentos foram conduzidos variando a potência do laser (10 mW e 6 mW) incidindo na amostra a fim de observar eventuais efeitos da temperatura local induzidos pelo laser ($E_{\text{laser}} = 2,41\text{eV}$).

5.2.1 Evolução da Banda G e o colapso do sistema Br_2 -DWNT

Nas Fig. 58 e 59 mostramos a evolução da banda G para os dois experimentos realizados para as amostras de Br_2 -DWNTs submetidos até a pressão máxima de 21 GPa e durante a descompressão. Encontramos que o perfil geral da banda G é completamente reversível para os dois experimentos realizados após o ciclo de pressão. Podemos claramente notar que a banda G se desloca para valores de mais altas frequências como esperado. Para as amostras excitadas com potência de laser mais alta (10mW) em pressão zero observamos um deslocamento geral de todas as componentes da banda G em torno de $3\text{-}4\text{cm}^{-1}$ devido a efeitos de temperatura local (ver Fig. 60a). Tal deslocamento para baixas frequências tem sido constantemente observado para CNTs quando excitados com alta potência de laser ou submetidos a altas temperaturas. Podemos estimar a diferença de temperatura local entre os dois experimentos como sendo em torno de $+300^\circ\text{C}$ para o experimento com potência 10mW em relação ao experimento realizado com 6mW [261]. Pode-se observar claramente nas Fig. 58, 59 e 60 entre 13 GPa e 17 GPa que ocorre um deslocamento abrupto da banda G para baixos valores de frequências. Tal deslocamento é mais acentuado para o experimento com 6mW comparado com o experimento de 10mW. Este comportamento pode ser claramente observado na Fig. 61a onde as frequências das componentes G^+ dos tubos internos e externos (após realizar a decomposição da banda G com funções lorentzianas) foram mostradas durante o ciclo de pressão.

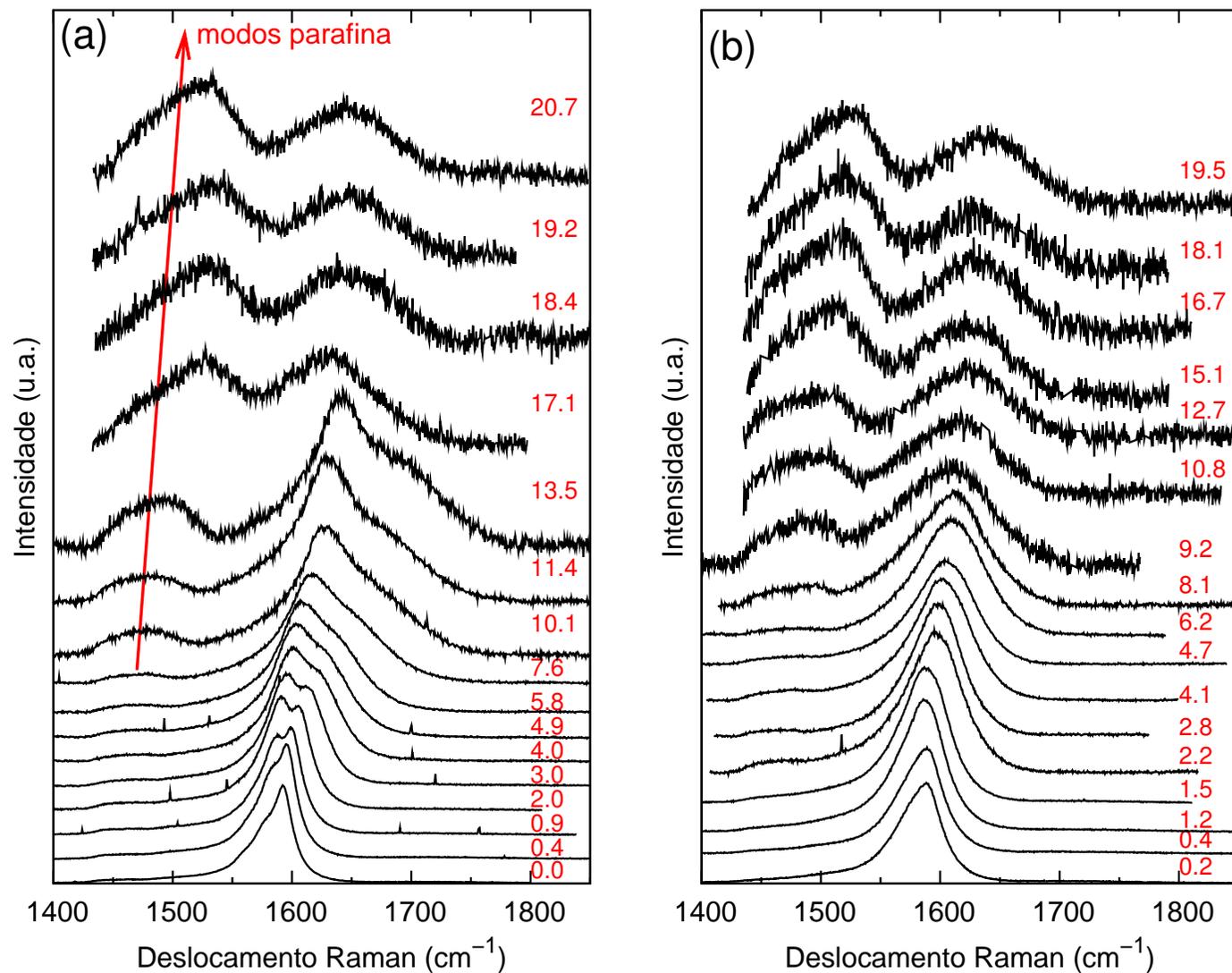


Figura 58: Espectro Raman na região dos modos tangenciais (banda G) dos DWNTs dopados com bromo tomado durante a compressão (a) e descompressão (b) usando óleo de parafina como meio transmissor de pressão (energia de excitação $E_{\text{laser}}=2,41$ eV, $P_{\text{laser}} = 6$ mW). Os valores em vermelho representam a pressão em GPa.

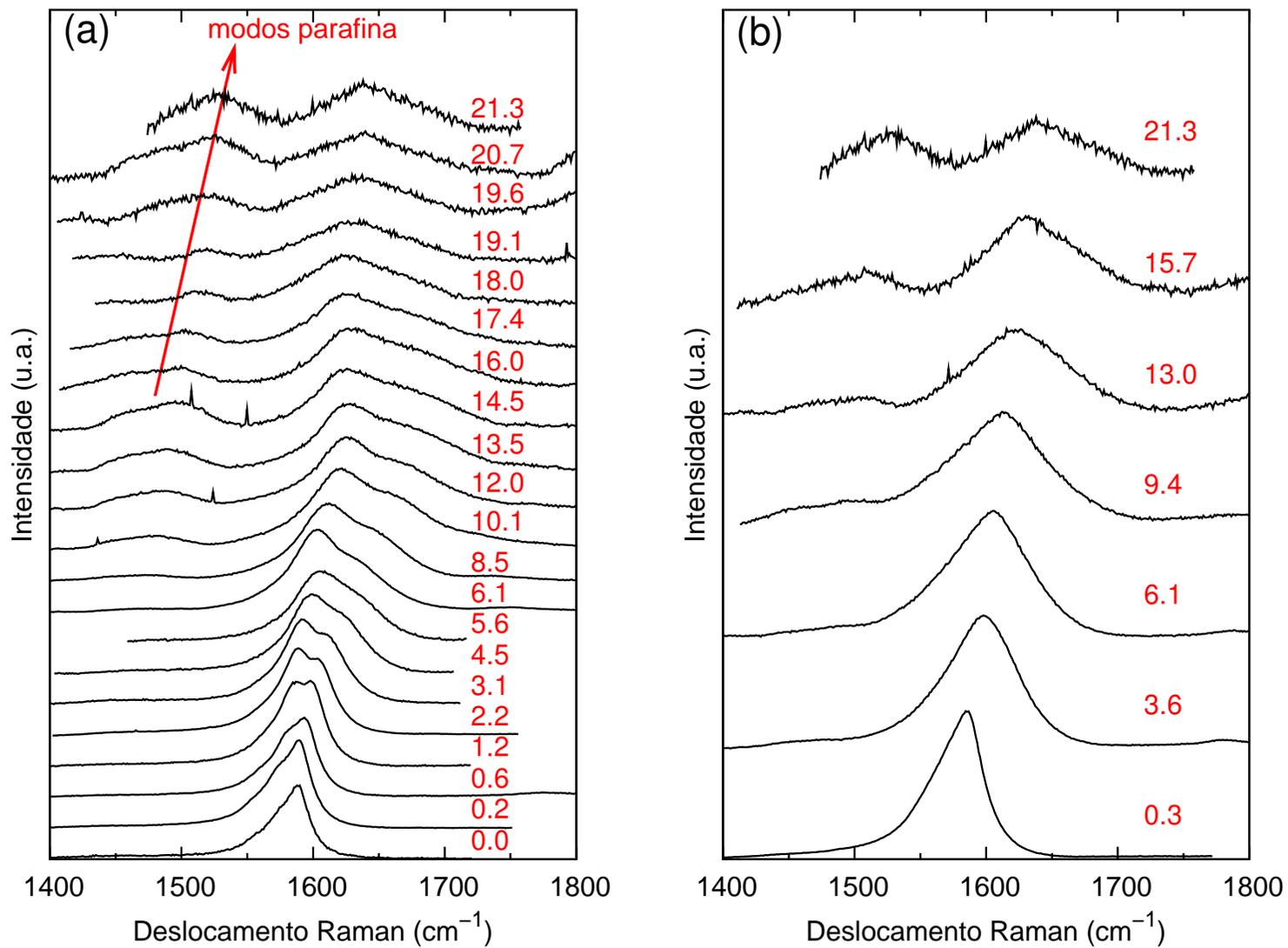


Figura 59: Espectro Raman na região dos modos tangenciais (banda G) dos DWNTs dopados com bromo tomado durante a compressão (a) e decompressão (b) usando óleo de parafina como meio transmissor de pressão (energia de excitação $E_{\text{laser}}=2,41$ eV, $P_{\text{laser}} = 10$ mW). Os valores em vermelho representam a pressão em GPa.

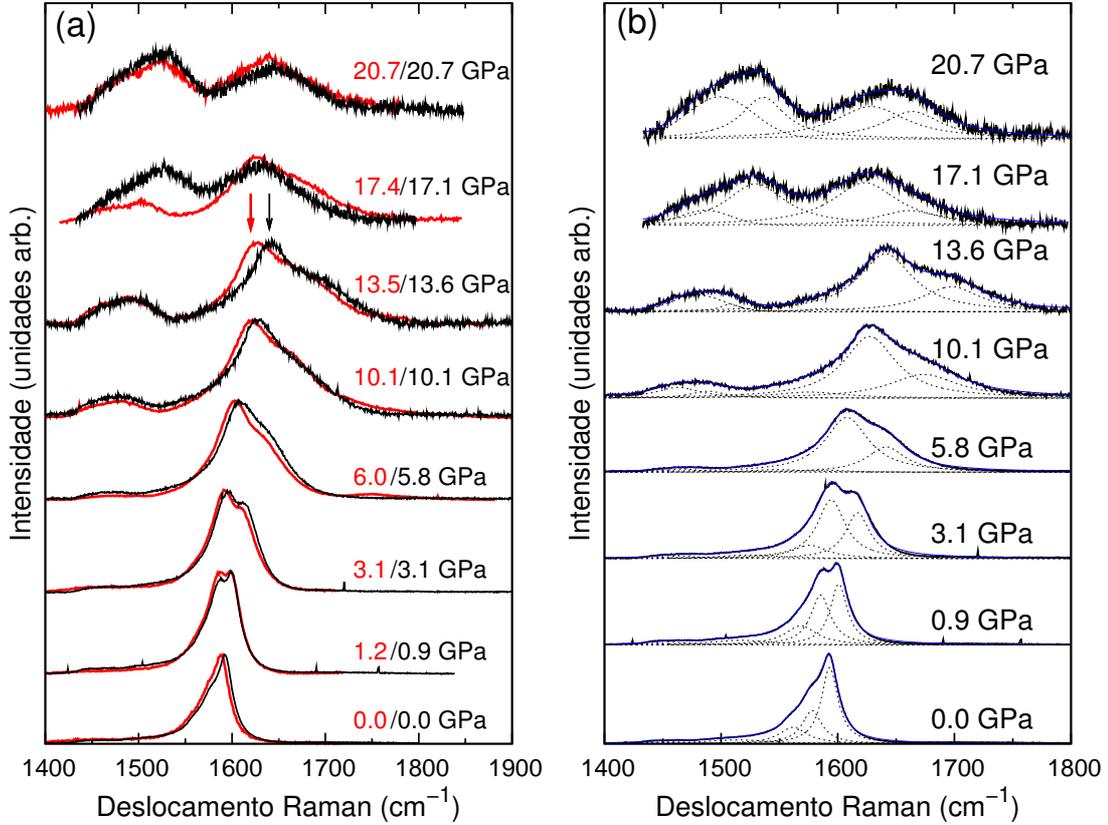


Figura 60: (a) Comparação dos experimentos realizados em amostras de Br-DWNTs durante a compressão usando diferentes potências de laser: $P_{\text{laser}}=6$ mW (preto) e $P_{\text{laser}}=10$ mW (vermelho). As setas na vertical indicam a disparidade entre o perfil da banda G para os dois experimentos em torno de 13,5 GPa. (b) Evolução das componentes individuais (funções lorentzianas pontilhadas) da banda G em função da pressão para o experimento realizado com $P_{\text{laser}}=6$ mW. O deslocamento abrupto entre 13,5 GPa e 17 GPa é claramente observado.

Primeiramente, vamos analisar o comportamento da banda G antes de 10 GPa. Podemos observar que as componentes principais da banda G (G_{ext}^+ e G_{int}^+) seguem um comportamento quasi-linear no regime até 10 GPa, similar ao que foi observado nos experimentos em amostras puras de DWNTs discutidas no capítulo anterior. Fazendo um ajuste linear até 10 GPa para estas componentes, encontramos coeficientes de pressão $\partial\omega_G/\partial p$ iguais a 4,9 e 8,1 cm⁻¹/GPa (experimento 6mW) e 4,3 e 7,2 cm⁻¹/GPa (experimentos 10 mW) para as componentes G_{int}^+ e G_{ext}^+ bem próximos dos valores encontrados para nossas amostras de DWNTs puros e estudos anteriores [35, 40, 156, 199]. Tais resultados podem ser comparados na Tabela 5.

Entretanto, pode ser observado claramente que para valores mais altos de pressão ($p > 10$ GPa) o comportamento quasi-linear da banda G não é preservado. Como relatado

Tabela 5: Frequências das componentes principais G^+ (G_{ext}^+ e G_{int}^+ valem para tubos externos e internos, respectivamente) e seus coeficientes de pressão para os experimentos nas amostras de Br-DWNTs. Para efeitos de comparação, experimentos realizados em amostras puras foram adicionados.

Modo/Experimento	Ajuste Linear (0-10 GPa)		Ajuste Parabólico (0-13 GPa)		
	ω_0 (cm^{-1})	$\partial\omega/\partial p$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	ω_0 (cm^{-1})	$\partial\omega/\partial p$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	$\partial^2\omega/\partial p^2$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}^2$)
G_{ext}^+ /Puros	1595,8	$8,3 \pm 0,2$	1593,4	$10,3 \pm 0,1$	$-0,48 \pm 0,01$
G_{int}^+ /Puros	1580,2	$5,1 \pm 0,2$	1579,8	$5,8 \pm 0,1$	$-0,23 \pm 0,01$
G_{ext}^+ /Br ₂ @DWNT (6 mW)	1592,8	$8,1 \pm 0,1$	1592,8	$8,3 \pm 0,2$	$-0,04 \pm 0,01$
G_{int}^+ /Br ₂ @DWNT (6 mW)	1580,0	$4,9 \pm 0,1$	1579,5	$5,4 \pm 0,2$	$-0,12 \pm 0,01$
G_{ext}^+ /Br ₂ @DWNT (10 mW)	1590,6	$7,2 \pm 0,2$	1588,9	$8,7 \pm 0,4$	$-0,32 \pm 0,03$
G_{int}^+ /Br ₂ @DWNT (10 mW)	1576,9	$4,3 \pm 0,2$	1575,7	$5,5 \pm 0,3$	$-0,26 \pm 0,02$

anteriormente, entre 13 e 17 GPa há um deslocamento abrupto para valores de mais baixa frequência no experimento de 6 mW e uma saturação no experimento de 10mW. O comportamento encontrado para as amostras puras de DWNTs foi bem ajustado com uma função quadrática até aproximadamente 25 GPa e o valor máximo da função (máximo deslocamento Raman da banda G) foi identificado com o valor crítico para o colapso dos DWNTs [31, 32]. É interessante notar que para o sistema Br₂-DWNT o máximo da banda G, para os dois experimentos, acontece em valores de pressão menores que as amostras puras de DWNT. Isso pode sugerir algum tipo de instabilidade mecânica dos *bundles* de DWNTs devido as espécies intercalantes, pois os diferentes arranjos das moléculas de bromo pode induzir stress uniaxial da direção radial do nanotubo levando o sistema a um colapso antecipado e, conseqüentemente, a um “amolecimento” das vibrações C-C (redução das frequências) para os tubos internos e externos. Poderíamos supor que efeitos de transferência de carga poderiam induzir essa instabilidade mecânica. Entretanto, observamos pouca influência de transferência de carga nos coeficientes de pressão dos modos G^+ para tubos externo e internos, diferentemente do que foi encontrado num estudo recente em grafeno submetido a pressão, onde o coeficientes da banda G se mostrou extremamente sensível a quantidade de dopagem [104]. É estabelecido na literatura que existe uma grande transferência de carga entre as moléculas de Br₂ e os CNTs [38, 39], mas nossos resultados indicam que a transferência de carga inicial não é determinante para modificação dos coeficientes de pressão $\partial\omega_G/\partial p$ pois estes (para os nanotubos intercalados com bromo) são bem similares aos encontrados para DWNTs puros. Além disso, comparando os dois experimentos, observamos um *plateau* para o deslocamento da banda G no

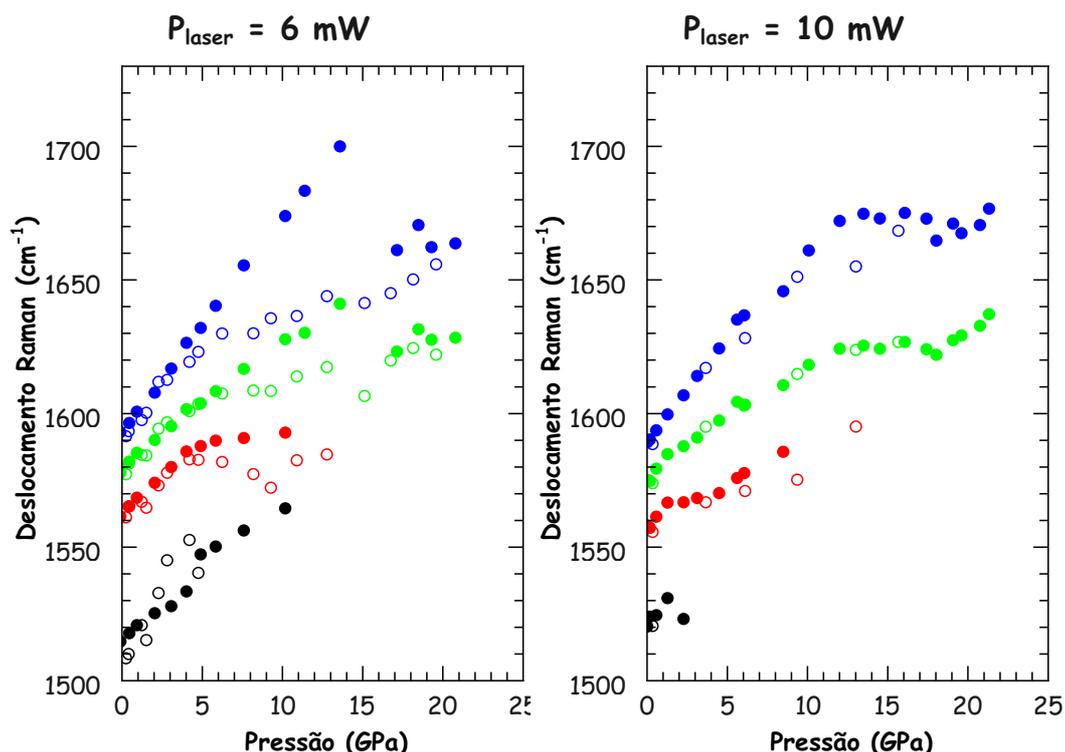


Figura 61: Evolução das componentes da banda G para o sistema Br_2 -DWNT para os experimentos realizados com potência de 6 mW (a) e 10 mW (b). Os círculos sólidos e abertos descrevem os dados para a compressão e descompressão, respectivamente. Podemos acompanhar a evolução das componentes G^+ para os nanotubos externos (em azul) e internos (em verde) e observar claramente o comportamento anômalo em torno de 14 GPa para os dois experimentos. As componentes G^- de baixa intensidade mesmo em pressão ambiente apresentam comportamento semelhante para ao caso de DWNTs puros, com perda de intensidade à medida que a pressão aumenta, desaparecendo antes de 10 GPa.

experimento a 10 mW, bem diferente da mudança abrupta encontrada no experimento a 6 mW (ver Fig. 62b). Este último resultado sugere que existe uma evidente dependência do colapso da estrutura com a temperatura local das amostras. O colapso da estrutura com temperatura mais elevada tende a ser mais “suave” em relação a outro experimento com temperatura menor, reduzindo ainda a histerese após o colapso (ver Fig. 61).

5.2.2 Modos RBM e a intercalação de Br_2 em função da pressão

Na Fig. 63 podemos observar a evolução dos modos de mais baixa frequência para os dois experimentos realizados com as amostras de Br_2 -DWNTs. Várias componentes dos modos radiais (RBM) podem ser identificadas em pressão ambiente (0,0 GPa) e podem ser relacionadas com os tubos internos e externos. É interessante notar que a aplicação

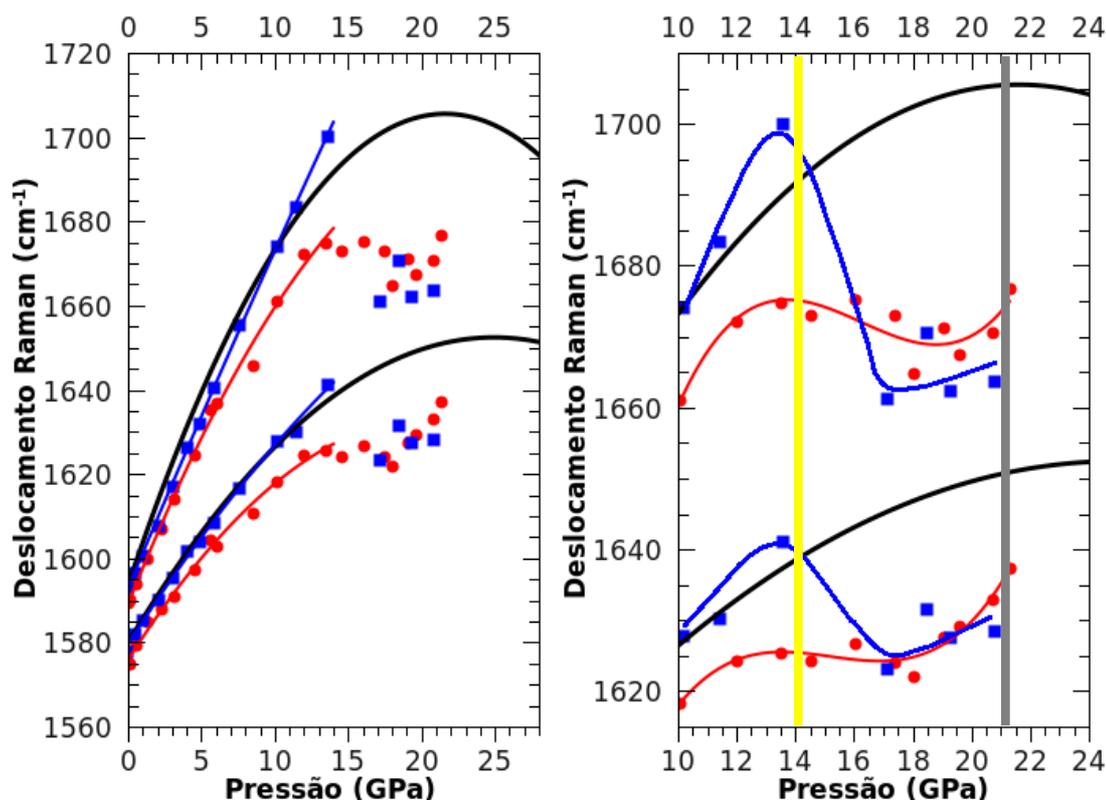


Figura 62: (a) As componentes principais da banda G (G_{ext}^+ e G_{int}^+) estão mostradas e sua evolução com a pressão para as amostras Br_2 -DWNT podem ser comparadas com o ajuste quadrático (curva sólida preta) encontrado no experimento em amostras puras de DWNTs. Um ajuste quadrático foi feito até 13 GPa para as componentes G_{ext}^+ e G_{int}^+ para os experimentos a 6 mW (azul) e 10 mW (vermelho) para efeitos de comparação. (b) Visão detalhada do intervalo de pressão e frequência onde acontece o colapso dos Br_2 -DWNTs. Um *spline de aproximação* foi feito para os experimentos em 6mW (azul) e 10mW (vermelho) mostrando que o colapso para o experimento em temperatura local mais elevada é mais suave. As linhas verticais em cinza e amarelo mostram os valores de pressão crítica onde acontece o colapso dos DWNTs puros e Br_2 -DWNTs, respectivamente.

de pressão é uma ferramenta poderosa para separar a contribuição de tubos externos e internos na região dos modos RBM devido ao seus coeficientes de pressão distintos [180, 200, 202]. Comparando o espectro Raman em pressão ambiente para estes experimentos de Br_2 -DWNTs com o espectro Raman dos DWNT puros do capítulo 4 podemos identificar em 0,0 GPa, as seguintes componentes RBM: $159,4 \text{ cm}^{-1}$, $172,8 \text{ cm}^{-1}$, $209,1 \text{ cm}^{-1}$, $249,0 \text{ cm}^{-1}$, $263,9 \text{ cm}^{-1}$ e $308,7 \text{ cm}^{-1}$ relacionadas com as componentes R_1 , R_2 , R_3 , R_5 , R_6 e R_8 dos DWNTs puros, respectivamente. Os modos R_1 e R_2 , são associados a tubos externos e os modos R_5 e R_6 a nanotubos internos, conforme os estudos em DWNTs puros. Os modos R_3 ($209,1 \text{ cm}^{-1}$) e R_8 ($308,7 \text{ cm}^{-1}$) podem ser associados a tubos externos e internos respectivamente, mas seu comportamento em condições de altas pressões permanecem

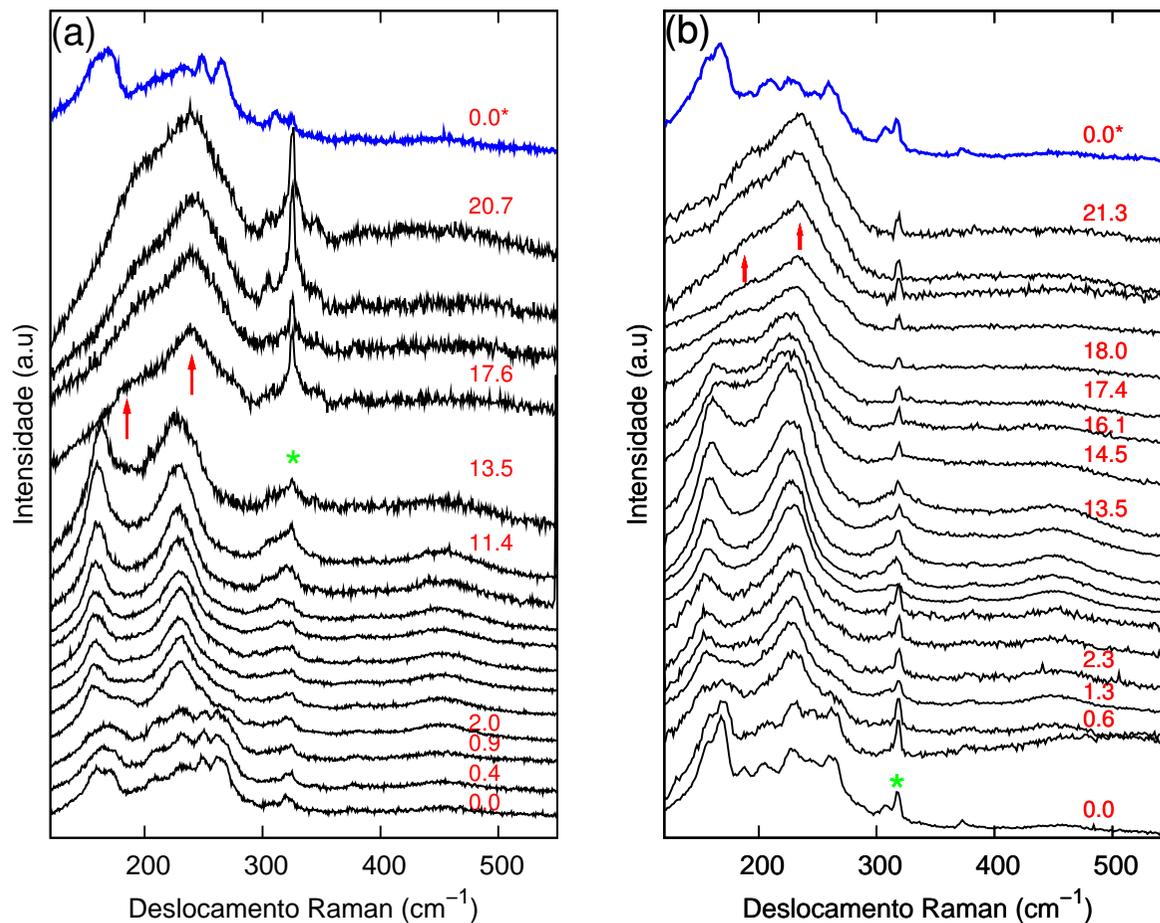


Figura 63: Espectros Raman na região dos modos radiais (RBM) dos DWNTs dopados com bromo medidos durante a compressão usando óleo de parafina como meio transmissor de pressão (energia de excitação $E_{\text{laser}}=2,41$ eV), para os experimentos realizados com $P_{\text{laser}} = 6$ mW (a) e $P_{\text{laser}} = 10$ mW (b). Os valores de pressão (em vermelho) estão em GPa. As setas em vermelho indicam os modos relacionados ao bromo, os quais são abruptamente deslocados no intervalo de 13-17 GPa (colapso dos $\text{Br}_2\text{-DWNT}$). Um pico proveniente do espectrômetro é marcado com um asterisco em verde e foi observado nos dois experimentos. O espectro em azul ($0,0^*$ GPa) descreve o perfil Raman das amostras após a descompressão.

anômalos, conforme visto no Capítulo 4. Entretanto, observa-se que todos esses modos têm sua intensidade extremamente reduzida após 2 GPa, de tal forma que sua evolução com pressão torna-se difícil de ser acompanhada. Mesmo assim, observamos que os coeficientes de pressão $\partial\omega/\partial p$ dos modos observados, mesmo com as barras de erro, estão de acordo com os valores encontrados no Capítulo 4. Os coeficientes de pressão dos modos R_1 e R_2 (tubos externos) são maiores que os coeficientes dos modos R_5 e R_6 (tubos internos). Isto significa que a intercalação com o bromo não afeta drasticamente a frequência dos modos RBM.

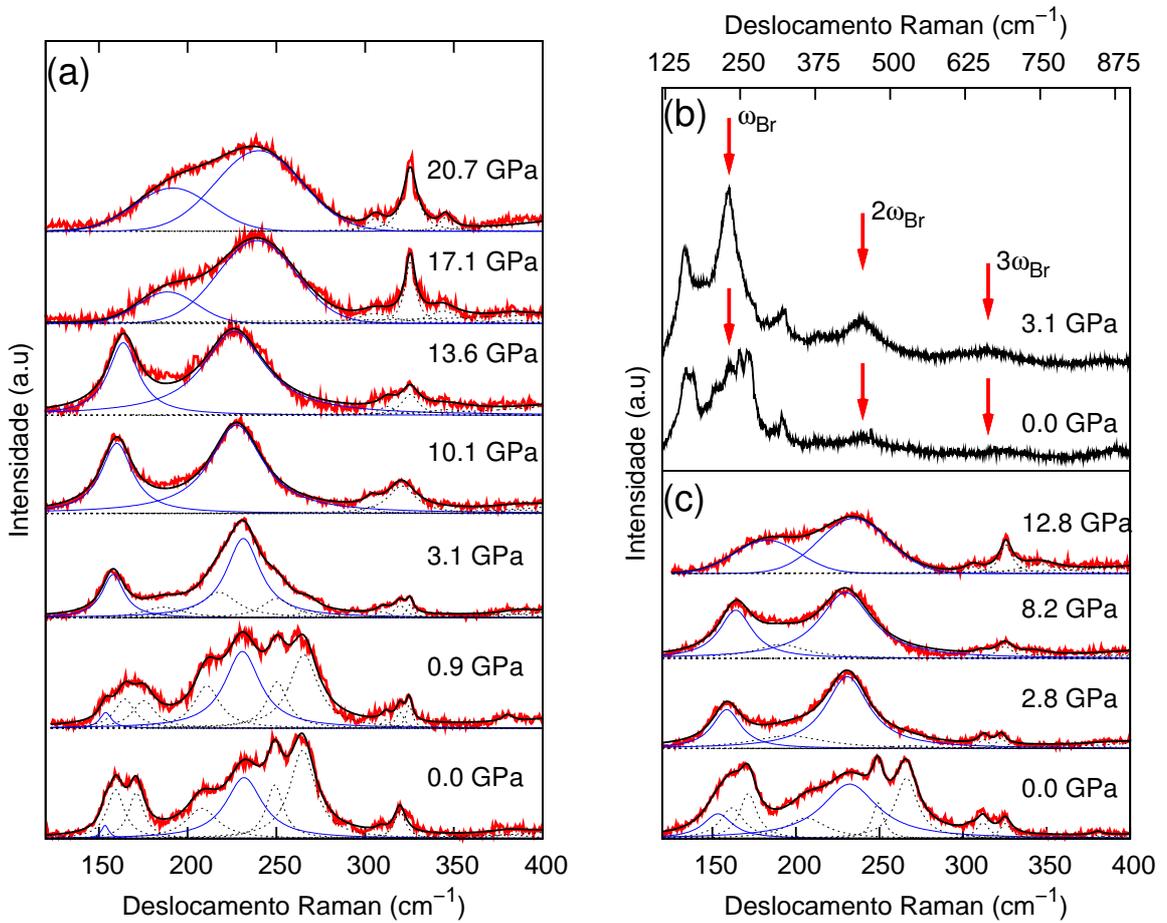


Figura 64: Espectros Raman na região dos modos radiais (RBM) e suas componentes através da decomposição em funções lorentzianas dos DWNTs dopados com bromo medidos durante a compressão (a) e descompressão (c) usando óleo de parafina como meio transmissor de pressão (energia de excitação $E_{laser}=2,41$ eV), para os experimentos realizados com $P_{laser} = 6$ mW. Funções contínuas em azul são identificadas como provenientes dos modos relacionados ao bromo. Podemos observar os modos harmônicos (setas vermelhas) do modo ω_1 relacionado ao estiramento Br-Br os quais são extremamente intensificados após 2 GPa.

A dopagem dos CNTs com bromo é uma situação interessante porque podemos obser-

var o espectro Raman das espécies intercalantes ao mesmo tempo que os CNTs para $E_{\text{laser}} = 2,41$ eV e retirar informações importantes de sua interação com os nanotubos. O modo de estiramento Br-Br (ω_1) foi identificado no espectro Raman em pressão ambiente (Fig. 63, em 0,0 GPa) em torno de $233,5 \text{ cm}^{-1}$ em excelente concordância com estudos anteriores [38, 39]. Deve ser notado aqui que este modo é extremamente sensível ao ambiente externo na qual ele está submetido e também a processos de transferência de carga. Por exemplo, para o caso do Br_2 em forma de vapor, o modo ω_1 é encontrado em torno de 323 cm^{-1} [226]. Na Fig. 63, após 2 GPa, claramente observamos que duas bandas largas na região espectral dos RBM se tornam extremamente evidentes. A segunda banda localizada em torno de $155,0 \text{ cm}^{-1}$ (a qual chamaremos de ω_2), aparentemente, não é associada a nenhum modo RBM dos nanotubos externo do DWNTs e sua associação a outro modo do bromo é inevitável devido a seu comportamento semelhante a outra banda ω_1 . Esta interpretação é fundamentada pela Fig. 65a onde os valores de frequência de ω_1 e ω_2 versus pressão podem ser seguidos (símbolos quadrados azuis) e tais modos (155 cm^{-1} and $233,5 \text{ cm}^{-1}$) indicados por setas nas Fig. 63(a) e (b), e por funções lorentzianas em azul na Fig. 64(a) e (c) não possuem coeficientes de pressão esperados para nanotubos e ainda são visíveis para pressões maiores que 10 GPa, o que ainda não foi observado para DWNTs [35, 40, 156, 199]. Além disso, conseguimos identificar os segundos ($2\omega_{\text{Br}}$) e terceiro ($3\omega_{\text{Br}}$) modos harmônicos de ω_1 conforme pode ser verificado na Fig. 64b (setas vermelhas). O segundo harmônico do modo ω_2 (155 cm^{-1}) é esperado aparecer em torno de 310 cm^{-1} , entretanto sua identificação torna-se difícil pela convolução de um modo RBM (R8) centrado em $308,7 \text{ cm}^{-1}$ e um pico proveniente do espectrômetro em torno de 320 cm^{-1} . Observa-se que as intensidades dos modos $2\omega_{\text{Br}}$ e $3\omega_{\text{Br}}$ é significativamente aumentada após 2,0 GPa, indicando que estes modos entram em forte ressonância para estes valores de pressão.

Observamos um aumento gradual na intensidade dos modos Br à medida que a pressão é aumentada sugerindo que a pressão está modificando os níveis eletrônicos das moléculas de bromo e os colocando em ressonância com os fótons incidentes. Em pressão ambiente, a molécula de Br_2 é fortemente ressonante com a energia de laser 2,33 eV [38] a qual é próxima da utilizada em nossos experimentos (2,41 eV). O grande aumento em intensidade e largura de linha dos modos do bromo ω_1 e ω_2 dificulta a separação das componentes dos modos RBM, de modo que as componentes dos modos internos e externos não puderam ser bem resolvidas acima de 4,0 GPa, onde suas intensidades são extremamente reduzidas. Entretanto, o resultado principal deste estudo na região de baixa frequência reside na observação do comportamento dos modos relacionados ao bromo com o aumento da

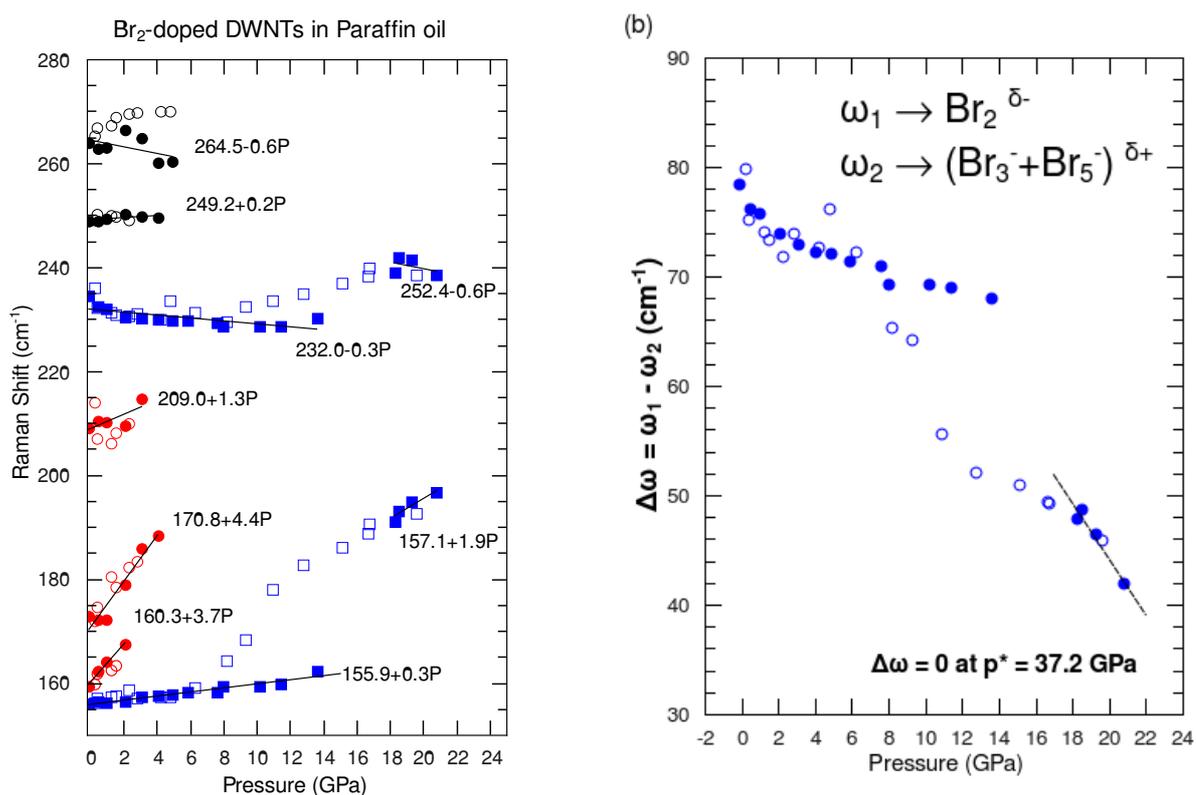


Figura 65: (a) Modos de baixa frequência versus pressão para tubos internos (símbolos pretos), externos (símbolos vermelhos) e modos associados ao bromo ω_1 and ω_2 (símbolos azuis) durante a compressão (símbolos sólidos) e descompressão (símbolos abertos). As linhas sólidas são ajustes experimentais usando uma função linear. (b) Diferença $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$, mostrando a conversão sugerida ao longo do texto entre moléculas de Br_2 e poliânions Br_n . Extrapolação do decréscimo linear de $\Delta\omega$ após o colapso dos DWNTs conduz a uma pressão limite de 37,2 GPa.

pressão. Como podemos observar nas Fig. 64(a) e 65(a) os modos ω_1 e ω_2 seguem um comportamento anômalo durante a compressão, de tal forma que entre 13,0 e 17,0 GPa são abruptamente deslocados para valores de mais alta frequência no mesmo regime de pressão onde as anomalias para a banda G foi observada. Tal comportamento nessa região de baixa frequência é similar para os dois experimentos realizados (6 mW e 10 mW) como foi observado na Fig. 63, de tal modo que discutiremos nossos resultados do ponto de vista do experimento com $P_{laser} = 6$ mW.

É interessante notar que antes desta transição anômala em 13 GPa, o modo ω_2 tem um coeficiente de pressão levemente positivo de $+0,3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ enquanto o modo ω_1 tem um valor de $-0,3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. De uma forma geral, sabe-se que a pressão atua reduzindo as distâncias intermoleculares e interatômicas na matéria. Entretanto, estudos de altas pressões em bromo sólido mostrou que a distância intramolecular das moléculas de Br_2 (relacionada ao modo $\omega_1 = 233,5 \text{ cm}^{-1}$) aumenta com o aumento da pressão [262]. Isto é

consistente com as nossas observações para o modo ω_1 porque um aumento da distância da ligação Br-Br é esperado reduzir os valores da frequência da vibração. Transferência de carga também pode desempenhar um papel importante neste processo de aumentar e reduzir a frequência de vibração. Observamos que o modo ω_2 tem um coeficiente de pressão positivo e igual em módulo ao coeficiente de ω_1 , o qual sugere um possível contrabalanceamento de carga entre os modos do bromo a medida que a pressão aumenta. Um estudo recente com moléculas de iodo encapsulados no interior dos SWNTs mostrou a evolução com compressão de poliânions como I_3^- e I_5^- [237] e a formação de cadeias lineares de bromo (como os poliânions Br_3^- and Br_5^-) também pode ser esperada para nossos estudos em DWNTs. Estas condições de formação de poliânions serão discutidas na seção posterior com suporte de cálculos teóricos. É interessante observar que após a transição em 13 GPa, o primeiro modo ω_1 é levemente deslocado para 240 cm^{-1} e o segundo modo ω_2 é abruptamente deslocado para 190 cm^{-1} . Vale ressaltar que o salto da frequência ω_2 , relacionado com o modo original em 155 cm^{-1} , é muito grande, da ordem de 28 cm^{-1} entre os intervalos de 13,6 e 17,5 GPa. Após a transição, os modos continuam a se deslocar (com coeficientes de pressão opostos) conforme antes da transição. Isto sugere algum de tipo de convergência possa estar ocorrendo entre os modos ω_1 e ω_2 , provavelmente relacionados com a conversão entres os diversos poliânions Br_n^- induzida pela pressão. Na Fig. 65b, observamos a variação da diferença entre as frequências ω_1 e ω_2 ($\Delta\omega_{12}$) com o aumento da pressão. Observamos que esta diferença é abruptamente reduzida após a transição de tal forma que uma extrapolação nos leva a convergência das frequências em 37,2 GPa. A largura de linha destes modos são significativamente aumentada após a transição. A Fig. 65(a) e (b) também mostra a posição dos modos em função da pressão durante a descompressão (símbolos abertos). É notório que estes dois modos apresentam uma grande histerese, sendo recuperados em torno de 8 GPa. Da mesma forma, todos os modos RBM dos nanotubos são recuperados após o processo de descompressão de tal forma que o espectro Raman é similar antes e depois do ciclo de pressão. Portanto, esta reversibilidade das modificações durante a descompressão sugere que a pressão não induz deformações estruturais drásticas nos DWNTs e que o processo de dopagem é fundamentalmente por adsorção não-covalente, onde durante a compressão não ocorreu formação de ligações covalentes C-Br ou preenchimento dos nanotubos com moléculas de bromo.

Objetivando estudar a evolução da estrutura eletrônica das espécies de bromo em função da pressão aplicada, realizamos medidas de absorção de raios-X em altas pressões. Como descrito no capítulo 2, estes experimentos consistem na excitação de um elétron do

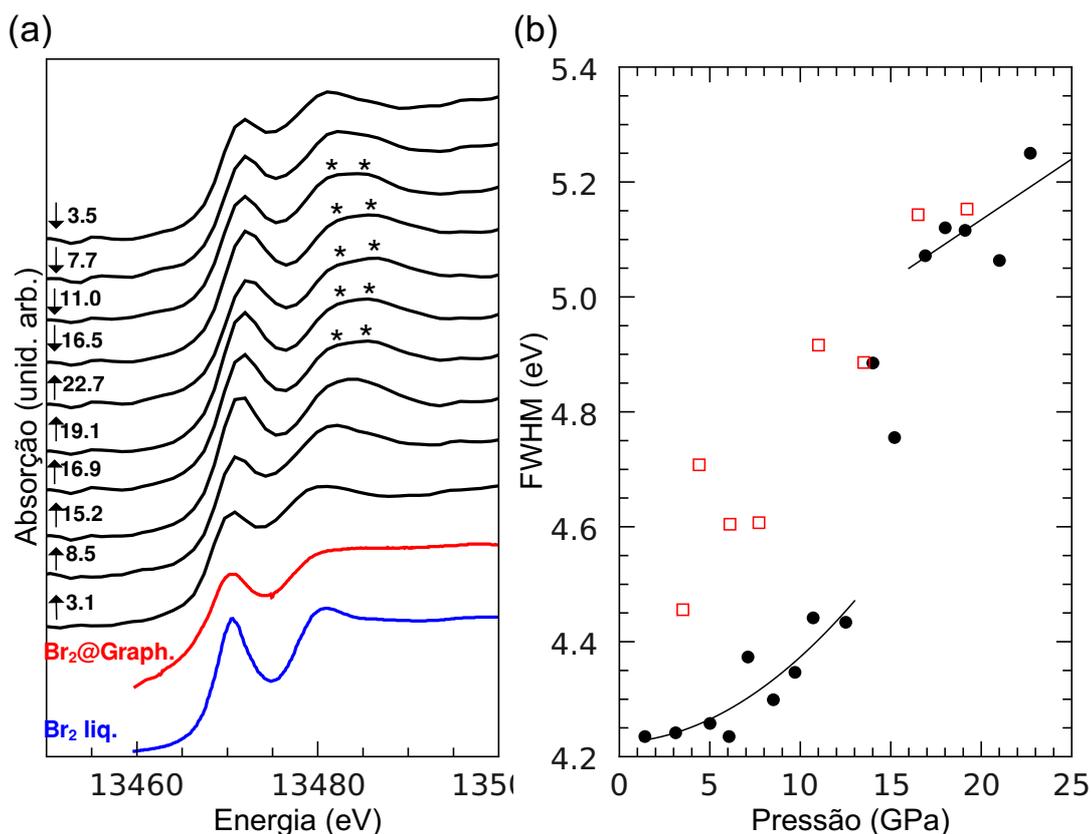


Figura 66: (a) Medidas de XANES na borda K do bromo. Mostramos o espectro de absorção medido durante a compressão e descompressão. Medidas de XANES para o Br₂ intercalado em grafite [227] e Br₂ líquido [262] foram adicionadas para efeito de comparação. (b) A evolução dos valores de largura (FWHM) do pré-pico ajustado com um modelo de uma lorentziana após a subtração da linha de base.

caroço do átomo de bromo (elétrons 1s) para níveis mais altos ou para o contínuo dos estados usando raios X. Os elétrons de todos os átomos de bromo excitados interferem uns com os outros e produzem um espectro de absorção com oscilações (interferência construtiva e destrutiva) na região após o salto de absorção. A energia necessária para excitar o elétron no bromo é da ordem de 13,475 keV. Na Fig. 66a mostramos os espectros de absorção de raios X normalizados durante a compressão (setas para cima) e descompressão (setas para baixo). Espectros de XANES para Br₂ intercalado em grafite e Br₂ líquido são mostrados como referência [227, 262]. É interessante notar que o perfil de XANES das nossas amostras em pressão 0,0 GPa é bem mais próximo do perfil do Br₂ intercalado em grafite que em Br₂ na forma líquida ou gasosa [225]. Também podemos observar a presença de uma elevação em torno de 13,47 keV na região antes do salto de absorção. Esta elevação (ou pré-pico) tem sido associado, para o Br₂ gasoso, com a excitação do elétron do caroço 1s para um estado anti-ligante 4s* cerca de 7 eV antes do contínuo de estados [105, 227].

Uma oscilação em torno de 13,48 keV é claramente observada após o salto de absorção e é proveniente das condições de interferência do elétron espalhado com o meio externo (CNTs) ou com outros elétrons do bromo. Uma análise completa padrão de EXAFS não foi possível de ser realizada devido ao pequeno salto de absorção. Entretanto, utilizamos como ajuste uma função lorentziana para o pré-pico e duas funções gaussianas para as oscilações de interferência do elétron espalhado após a subtração da linha de base do salto de absorção, que foi feita usando uma função arco-tangente. Procedendo dessa maneira, conseguimos observar uma leve modificação no perfil de intensidade das oscilações de interferência entre 15,2 e 16,9 GPa. Podemos quantificar esta modificação através de uma inversão na intensidade dos picos ajustados com funções gaussianas (marcados com asteriscos na Fig. 66a). Durante a descompressão, a mesma modificação é observada entre 7,7 e 11,0 GPa sugerindo um tipo de histerese nesse ciclo de pressão, de forma similar ao que foi observado no comportamento dos modos Raman do bromo. Um aumento abrupto da largura de linha (FWHM) do pré-pico 1s-4s*, após o ajuste com função lorentziana, pode ser observado em torno de 15 GPa (ver Fig. 66b). O aumento na largura de linha do pré-pico é um indicativo de que a largura da banda de energia associada ao estado de valência 4s* está aumentando. Tal descontinuidade pode ser relacionada com uma mudança descontínua na estrutura eletrônica do bromo através de uma maior rehibridização dos orbitais do bromo com um átomo de carbono ou outros átomos de bromo [262, 263]. Portanto, sugerimos que o colapso dos DWNTs que acontece em torno de 15 GPa modifica o ambiente externo dos átomos de bromo refletindo em mudanças nas condições de interferência e na estrutura eletrônica, corroborando com os resultados dos experimentos Raman. Uma discussão mais detalhada destes resultados, bem como uma modelização dos arranjos das moléculas de bromo nos *bundles*, será dada na próxima seção.

5.3 Discussão e Modelos: Confinamento das Moléculas de Bromo nos bundles de DWNTs

Temos que mencionar que os coeficientes de pressão $\partial\omega/\partial p$ dos modos R_5 e R_6 para os nanotubos internos, -0,6 e +0,2 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, assim como o valor de $\partial\omega/\partial p$ do modo intermediário R_3 , + 1,2 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, não estão de acordo com nosso estudo anterior para DWNTs puros (capítulo 4). Entretanto, pode ser claramente visto que tais modos não puderam ser bem acompanhados à medida que a pressão aumentava devido ao grande *overlapping* e intensidade das duas bandas ω_1 e ω_2 associadas ao bromo bem como a rápida atenuação desses modos RBM, conduzindo a grandes incertezas nestes coeficientes

de pressão. Estudos anteriores em DWNTs mostraram que nanotubos internos metálicos são mais afetados pela adsorção de moléculas de Br_2 [37]. Foi mostrado que quase toda a carga transferida dos DWNTs para as moléculas de Br_2 são provenientes dos nanotubos metálicos quando os tubos externos são semicondutores. Poderíamos supor que o efeito de dopagem (*hole doping*) nos nanotubos internos metálicos poderia reduzir os coeficientes de pressão, mas parece mais razoável imaginar que nossa dificuldade de obter boa resolução destes modos RBM justifica esses valores incomuns. Então, estaremos interessados na evolução dos dois modos mais intensos (ω_1 e ω_2) em função da pressão, sua modificação abrupta em torno de 15 GPa, e os possíveis arranjos das moléculas de bromo antes e depois do colapso dos DWNTs.

Objetivando entender parte de nossos resultados experimentais, propomos primeiramente um modelo atomístico para a intercalação usando potenciais clássicos e usando moléculas de Br_2 nas regiões intersticiais de um *bundle* de DWNT (11,0)@(20,0) (um feixe com 7 DWNTs paralelos) como mostrado na Fig. 67a. Este DWNT foi escolhido por possuir diâmetro próximo ao diâmetro médio das amostras de DWNTs usados nos experimentos e, assim, a região de intercalação pode ser modelada apropriadamente. Neste estudo, potencial do tipo *force field* COMPASS presente no pacote do Materials Studio[®] foi usado nos nossos cálculos [264]. Esse *force field* tem sido usado com sucesso para estudar as propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono [265, 266, 267, 268, 269]. Além disso, a distância Br-Br otimizada para a molécula de Br_2 foi encontrada ser 2,28 Å, um valor bem próximo dos valores encontrados para os Br_2 em vapor nos experimentos. Usamos aproximadamente 600 moléculas de Br_2 e um DWNT (11,0)@(20,0) com 7 células unitárias afim de evitar efeitos de borda e de capilaridade dos CNTs. Ligações abertas de carbono nas extremidades foram saturadas com átomos de hidrogênio. Primeiramente, otimizamos a estrutura de um DWNT isolado e então os 7 DWNTs foram arranjadados em *bundle* hexagonalmente de forma homogênea. A minimização de energia foi realizada usando técnicas padrões de gradiente conjugado [270]. Após esse procedimento, moléculas de Br_2 foram adicionadas aleatoriamente nas regiões intersticiais dos DWNTs. As coordenadas dos nanotubos foram fixadas enquanto as coordenadas dos átomos de bromo ficaram livres, a fim de observar os diversos arranjos dos átomos de bromo em função da redução da distância d entre os DWNTs. A redução do parâmetro d é uma forma artificial de simular a aplicação de compressão no *bundle* de DWNT. Deve ser notado aqui que este modelo é muito simples pois avalia apenas os arranjos de moléculas de Br_2 , sem qualquer consideração sobre as possíveis deformações dos DWNTs à medida que a distância d é reduzida. Mais ainda, as limitações dos potenciais usados não permitem a formação de

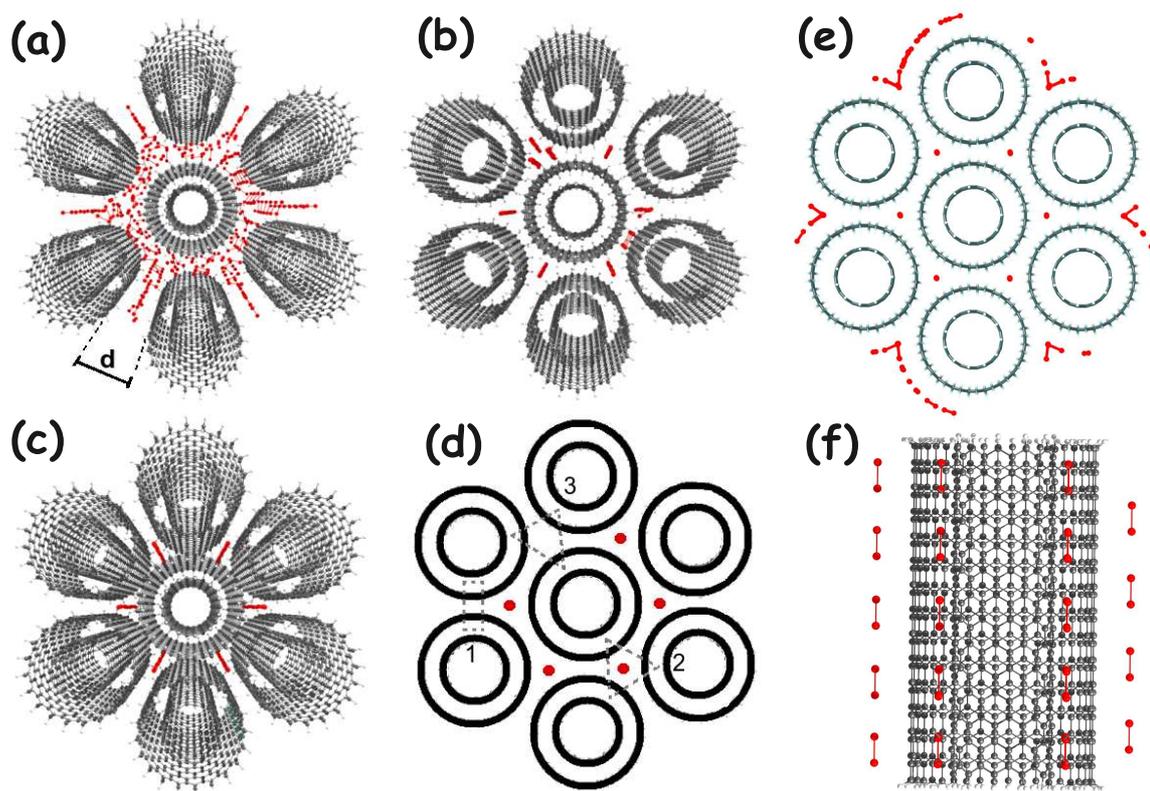


Figura 67: Estruturas otimizadas para a intercalação de bromo Br_2 no *bundle* de DWNT. (a) Quando a distância entre os tubos d é 0,72 nm, o volume de intercalação é grande o suficiente para acomodar arranjos quasi-2D de bromo (átomo vermelhos) assim como na intercalação de bromo em grafite. Neste caso, a possibilidade de formação de clusters de bromo não pode ser excluída. (b) A distância d é reduzida para 0,40 nm e então, canais 1D são formados nas regiões intersticiais do *bundle*. Cadeias lineares de Br_2 começam a aparecer, cadeias triplas 1D e arranjos perpendiculares ao eixo do tubo são observados. (c) A distância d é reduzida para 0,32nm e, neste caso, canais 1D puros são formados em todas as seis intersticiais. Neste processo, as moléculas excedentes de Br_2 são repelidas e otimizam na região da superfície externa dos *bundles* (*groove sites* como observado em (e)). As moléculas restantes permanecem nos interstícios em cadeias lineares (f). Quando a distância d é significativamente reduzida, três importantes regiões podem existir no *bundle* de DWNT (linhas pontilhadas): A região (1) de dois tubos adjacentes onde a interação C-C é dominante, a região de intercalação do bromo (2) onde a interação C-Br é dominante e regiões de interstícios vazias (3). Esta inhomogeneidade dos *bundles* em altas pressões podem reduzir a pressão de colapso.

cadeias lineares de possíveis moléculas Br_n ($n=3,4,5\dots$), ou seja, não permitem quebra ou formação de ligação química. O modelo é simples também por não considerar variações nos diâmetros do DWNTs, como acontece nos experimentos onde os *bundles* de DWNTs não são homogêneos.

A Fig. 67a mostra a conformação estrutural das moléculas de Br_2 quando a estrutura é otimizada para d igual a 0,72 nm. Neste caso, as moléculas de bromo podem preencher todo o espaço disponível para a intercalação. Tal comportamento é semelhante ao que

acontece no processo de intercalação no grafite, exceto que neste caso os átomos de bromo experimentam efeitos de curvatura e canais 1D altamente confinados. O volume de intercalação pode ser definido neste arranjo do *bundle* dependendo da distância d . Nossos resultados mostram, para este caso, que as moléculas de Br_2 estão confinadas de forma aleatória assim como observado na fase líquida ou gasosa. Quando a distância d é reduzida para 0,6-0,5 nm (não mostrado), pequenos arranjos quasi-2D cobrindo a superfície do nanotubo externo e entre as paredes de dois DWNTs adjacentes é observado, o que é muito semelhante aos compostos de intercalação do grafite [223, 227, 228, 229]. Quando o parâmetro d é reduzido para 0,40 nm e podemos observar que a formação de cadeias lineares 1D de bromo passam a ser predominantes nas regiões intersticiais (Fig. 67b). Entretanto, ainda é possível observar moléculas de Br_2 orientadas perpendicularmente ao eixo de tubo bem como cadeias lineares 1D em forma triangular. Deve ser ressaltados aqui que as moléculas de bromo são “expulsas” das regiões intersticiais à medida que a distância d é reduzida. Tal fenômeno ocorre pela forte repulsão entre as moléculas de Br_2 e as paredes dos CNTs e ocorre principalmente através das extremidades dos DWNTs e também entre as parede de dois tubos adjacentes. É interessante notar que elas se acomodam ainda nas regiões de “sulcos” (*groove sites*) do *bundle* de DWNTs, conforme observado na Fig. 67e. A Fig. 67c mostra os arranjos das moléculas de Br_2 quando a distância d é 0,32nm. Neste caso, todos os canais intersticiais dos DWNTs são totalmente preenchidos por cadeias de Br_2 (ver Fig. 67f). Nota-se então a importância do parâmetro d , como um fator determinante para os mais diversos arranjos das moléculas de bromo. Portanto sua evolução à medida que a pressão aumenta desempenha um papel importante antes do colapso dos tubos. Neste caso, a distância intermolecular é reduzida e a hibridização dos orbitais π dos nanotubos juntamente com os orbitais do bromo ocorre, devido à transferência de carga do nanotubo para o bromo, como sugerido pelos resultados de XANES.

Do ponto de vista experimental, também podemos supor que estas estruturas 1D podem ser formadas quando a distância intertubo d é reduzida nos *bundles* de DWNTs. De fato, Br_n foram previstas teoricamente e observadas experimentalmente para o iodo e bromo quando grandes transferência de carga dos CNTs para estes halogênios acontecem [221, 222, 233, 237, 271]. As estruturas mais estáveis energeticamente para bromo são Br_3 e Br_5 quando confinadas dentro de CNTs de pequeno diâmetro [232, 233]. Baseado em estudos anteriores nestas mesmas amostras [38] e usando nossos resultados Raman obtidos anteriormente para as regiões de baixa frequência, que mostra um modo de estiramento do Br_2 centrado em torno de $233,5 \text{ cm}^{-1}$, nós podemos sugerir que a estrutura

dos Br₂-DWNTs em baixas pressões é semelhante àquela mostrada na Fig. 67c, onde as moléculas de bromo estão intercaladas nas pequenas regiões intersticiais. Isto é fundamentado também pela alta estabilidade das amostras dopadas com bromo em função do tempo de exposição mesmo em condições ambientes. Souza Filho et al. [38] mostraram que o processo de remoção do bromo só pode ser atingido após tratamento térmico acima de 600°C. Portanto, o esquema proposto na Fig. 67a com um grande volume de intercalação não pode ser aplicado neste caso. Devido as condições acima citadas, propomos que as estruturas em cadeia 1D são mais favoráveis para ser formadas nas regiões intersticiais dos DWNTs. No espectro em 0,0 GPa, a intensidade do modo ω_2 centrado em 155,0 cm⁻¹ é bem pequena (ou mesmo zero) comparada com o modo ω_1 centrado em 233,5 cm⁻¹ e os modos RBM dos tubos internos e externos. Entretanto, após 2,0 GPa é claramente observado que o perfil Raman é completamente modificado e os modos ω_1 e ω_2 tem suas intensidades aumentadas bem como seus modos harmônicos. Person et al. [272] sugeriram dois modos de estiramento fundamentais para os ânions de Br₃⁻ poderiam ser observados no espectro Raman em torno de 160 cm⁻¹ (simétrico) and 190 cm⁻¹ (antisimétrico). Um terceiro modo foi observado em torno de 250 cm⁻¹ e assinalado como devido a formação de Br₅⁻ (Br₃⁻.Br₂), um íon complexo presente em várias soluções de bromo. Evans et al. [273] também observou modos Raman em soluções de bromo em torno de 163-170 cm⁻¹ e 205-210 cm⁻¹ os quais foram assinalados aos ânions de Br₃⁻. Eles também observaram outras banda em torno de 250-257 cm⁻¹ relacionadas com estiramento simétrico de ânions de Br₃⁻. Portanto, moléculas isoladas de Br₂ não explicam o aparecimento do pico em 155 cm⁻¹ e seu aumento de intensidade à medida que a pressão é aplicada. Então temos que levar em conta nos nossos experimentos a possibilidade de formação de cadeias lineares 1D de bromo. Podemos também sugerir que a pressão está controlando a conversão de moléculas de Br₂ em ânions de Br₃⁻ ou complexos de Br₅⁻ o qual é acelerada após o colapso dos DWNTs conforme observado na Fig. 65b. Conforme já discutido anteriormente, o colapso dos DWNTs é observado num regime de pressão anterior ao observado para nanotubos puros. Podemos imaginar que a presença de átomos de bromo nas regiões intersticiais ou a não-homogeneidade da distribuição dessas moléculas pode induzir algum tipo de componente adicional de stress localizada na superfície do tubo externo, como assinalado nas regiões 1,2 e 3 do esquema da Fig. 67d. Portanto, algum tipo de instabilidade mecânica começa a ser dominante conduzindo a valores de colapso menores que os DWNTs puros. Esta interpretação foi também sugerida para o colapso de peapods (C₇₀@SWNTs) em estudos recentes [31].

A fim de compreender os nossos resultados experimentais, realizamos uma série de

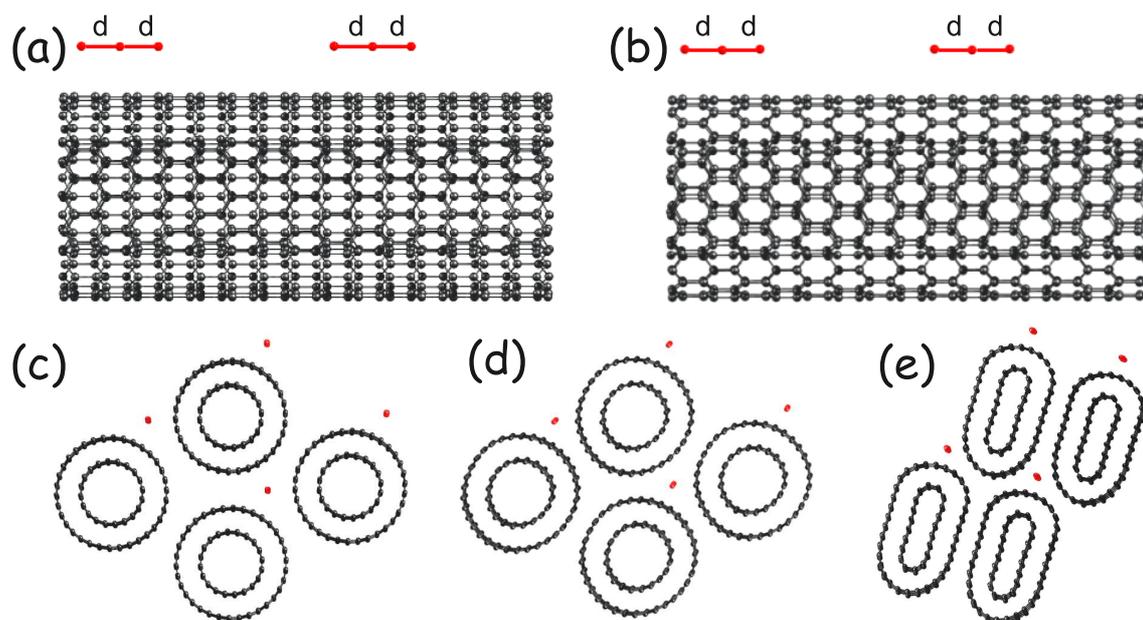


Figura 68: DWNT (10,0)@(17,0) intercalado com Br_2 e Br_3 de forma não-homogênea foram simulados com cálculos *ab initio* submetido à pressão hidrostática. Mostramos estruturas otimizadas para Br_3 -DWNT em 0,0 GPa (a) e em 5,0 GPa (b). Br_2 DWNTs estão foram otimizadas em 0,0 GPa (c), 5,0 GPa (d) e 25,0 GPa (e).

cálculos *ab initio* usando DFT, implementada no código SIESTA. Primeiramente, utilizamos o bundle DWNT (10,0)@(17,0) intercalados com moléculas de Br_n ($n=2,3,4,5,6$) e realizamos cálculos para alguns valores de pressão. Primeiramente, observamos que moléculas de Br_4 e Br_6 não são energeticamente favoráveis mesmo quando confinadas nos canais 1D do bundle, de tal forma que após a convergência do sistema elas são dissociadas em duas moléculas de Br_2 e Br_3 .¹ Para todos os sistemas simulados com bromo, foi observado uma transferência de carga dos CNTs para o bromo, de tal forma que a molécula de bromo fica carregada negativamente conforme observado nos experimentos. A Fig. 68a e b mostra respectivamente estruturas otimizadas para Br_3 intercalado nos DWNTs para valores de pressão 0,0 e 5,0 GPa. Observamos que o Br_3 quando confinado no interstício do *bundle* é encontrado na forma linear e simétrica com distância interatômica igual a 2,62 Å. Quando a pressão é aumentada para 5,0 GPa a seção transversal dos DWNT sofre pequenas modificações quase imperceptíveis. Entretanto, a molécula de Br_3 tem sua distância interatômica reduzida para 2,58 Å. Da mesma forma, obtemos uma carga

¹Um estudo teórico em cadeias de bromo tipo Br_n dentro de SWNT, usando ondas planas e LDA como funcional de troca-correlação, mostrou que a molécula de Br_4 era estável [233]. Nossos resultados divergem um pouco em relação a estabilidade desta molécula e ainda mais na superestimação das distâncias Br-Br interatômicas. Tal comportamento é conhecido do funcional GGA [274].

inicialmente de $0,22 e^-/\text{átomo}^2$ modificada para $0,20 e^-/\text{átomo}$. As Fig. 68c e d mostram a estrutura otimizada do sistema $\text{Br}_2@DWNT$ para valores de pressão 0,0 e 5,0 GPa respectivamente. Da mesma forma que os resultados anteriores, a estrutura do DWNT é levemente modificada quando o sistema é convergido com pressão de 5,0 GPa, entretanto a molécula de Br_2 experimenta uma dissociação intramolecular de tal forma que a distância Br-Br é aumentada de 2,55 Å para 4,20 Å e a carga salta de $0,17 e^-/\text{átomo}$ modificada para $0,37 e^-/\text{átomo}$. Este sistema foi submetido a uma pressão de 25 GPa (Fig. 68e) e podemos observar o colapso dos DWNTs e a molécula de Br_2 permanece dissociada com distância intramolecular de 3,56 Å. A molécula de Br_5 também foi otimizada na região intersticial do bundle e verificamos uma carga de $0,17 e^-/\text{átomo}$ sobre a molécula. Estes últimos resultados foram obtidos com um preenchimento não-homogêneo (*NH*) dos interstícios de tal forma que apenas um interstício preenchido com uma molécula de bromo e o outro permanece vazio. Realizamos alguns cálculos com preenchimento homogêneo (*H*) de moléculas de Br_2 intercaladas nos DWNTs. Diferentemente do primeiro caso (*NH*), a molécula de Br_2 não sofre dissociação quando a pressão é aumentada para 5,0 GPa. A distância Br-Br é aumentada de 2,51 Å para 2,58 Å e a transferência de carga modificada de $0,14 e^-/\text{átomo}$ para $0,19 e^-/\text{átomo}$. É interessante observar que para todos os sistemas estudados o *bundle* do sistema intercalado Br_n -DWNT sofre pequena contração ($\Delta A < 0$)³ em relação ao *bundle* sem moléculas de bromo para pressão 0,0 GPa. O comportamento inverso das moléculas de Br_2 e Br_3 entre 0,0 e 5,0 GPa quando intercaladas nos *bundles* de DWNTs podem explicar os coeficientes de pressão $\partial\omega_1/\partial p$ e $\partial\omega_2/\partial p$ opostos encontrados nos experimentos de espectroscopia Raman. A Tabela 6 resume os resultados encontrados.

Foi realizado também cálculos *ab initio* em *bundles* de SWNTs *armchair* de pequeno diâmetro, a fim de estudar possíveis efeitos de curvatura na intercalação de moléculas de bromo. Utilizamos os *bundles* SWNT (5,5), (6,6) e (7,7) com moléculas de Br_2 preenchendo todos os interstícios dos *bundles*, otimizando as estruturas para 0,0 GPa e comparando com o sistema otimizado não intercalado. A Fig. 69 mostra estruturas otimizadas dos sistemas Br_2 -SWNT(5,5) e Br_2 -SWNT(7,7) onde podemos observar que o arranjo triangular do *bundle* com SWNTs de pequeno diâmetro não é afetado profundamente pela intercalação de moléculas de bromo. É interessante notar que encontramos, para os 3 sistemas estudados, uma expansão ($\Delta A > 0$) da área compreendida pela célula unitária do *bundle* (região em amarelo na Fig. 69a e b) como pode ser verificado na Tabela 6. Tal

²Neste caso, “ $e^-/\text{átomo}$ ” representa a carga negativa por átomo de bromo na molécula.

³ ΔA é a diferença entre as áreas compreendida pelos vetores não-ortogonais de rede a_1 e a_2 , ou seja $A = \|a_1 \times a_2\|$ do *bundle* simulado.

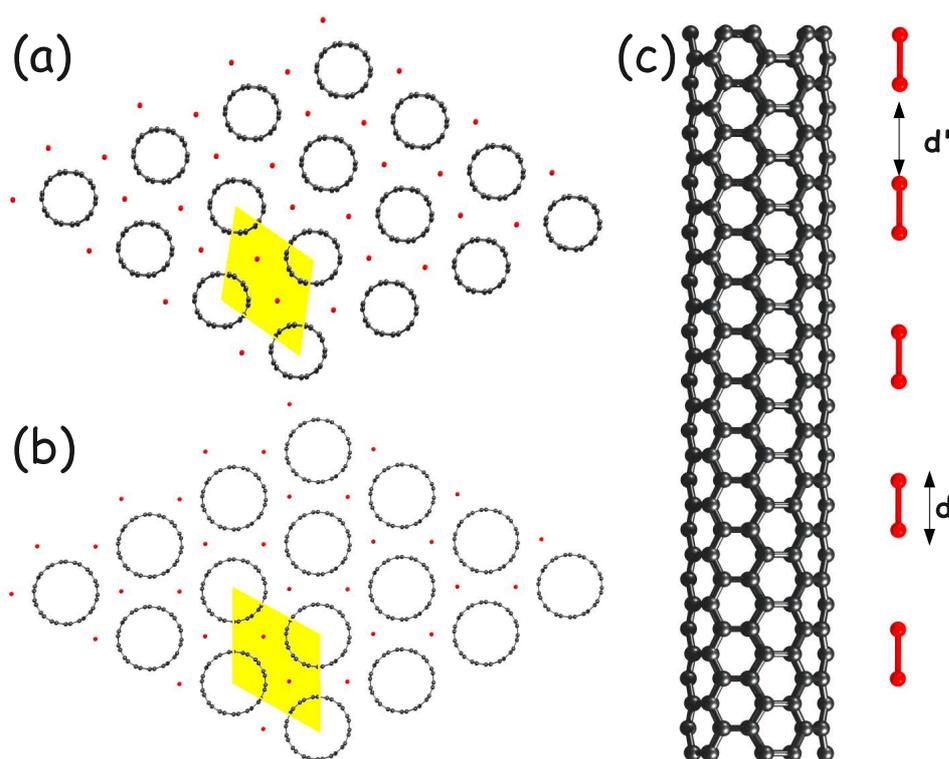


Figura 69: SWNTs *armchair* foram simulados usando cálculos *ab initio* em condições de pressão 0,0 GPa, antes e após a intercalação com moléculas de Br_2 . Mostramos estruturas otimizadas para Br_2 -SWNT (5,5) (a) e Br_2 -SWNT (7,7) (b). A região da célula unitária está mostrada da Fig. (região amarela) e foi usada para calcular a expansão dos sistema após a intercalação. (c) Vista lateral do sistema Br_2 -SWNT (5,5), onde as distâncias intermoleculares d' e intramoleculares d Br-Br podem ser observadas.

expansão aparentemente é reduzida a medida que o diâmetro do SWNT aumenta. De forma interessante, a distância Br-Br e a quantidade de carga transferida para a molécula de Br_2 aumentam com o aumento do diâmetro do SWNT estudado. Isto sugere fortemente que o aumento do confinamento (redução do volume de intercalação) das moléculas de Br_2 induz ao aumento da ligação Br-Br, devido a maior transferência de carga e, conseqüentemente, a redução da frequência fundamental de estiramento $\omega_{\text{Br-Br}}$, conforme observado nos experimentos. Nos experimentos de espectroscopia Raman encontramos que, após o colapso dos DWNTs, os dois modos relacionados ao bromo ω_1 e ω_2 são significativamente deslocados para valores mais altos de frequência e tiveram suas larguras de linha aumentadas, sugerindo que tais estruturas 1D passam a interagir fortemente com regiões altamente curvadas dos DWNTs ou com regiões planas das estruturas colapsadas mais fortemente que as estruturas não-colapsadas. Neste sentido, nossos cálculos *ab initio* mostram que a interação de moléculas de bromo com o SWNT de menor diâmetro (5,5),

Tabela 6: Cálculos *ab initio* das distâncias de ligação (d), da transferência de carga Δ_q , e da área de expansão $\Delta A=(A-A_0)/A_0$, onde A_0 é área do sistema não-intercalado, em relação ao *bundle* puro, quando moléculas de Br_n estão intercaladas em *bundles* de SWNT *armchair* de pequeno diâmetro e DWNT (10,0)@(17,0). A nomenclatura *NH* e *H* significam respectivamente preenchimento não-homogêneo e homogêneo dos interstícios.

Sistemas em $p=0,0$ GPa	d (Å)	Δ_q (e^-/atom)	ΔA
Br_2 -SWNT (5,5) ($d_t=0,68\text{nm}$)	2,476	-0,112	+0,434
Br_2 -SWNT (6,6) ($d_t=0,81\text{nm}$)	2,482	-0,120	+0,284
Br_2 -SWNT (7,7) ($d_t=0,95\text{nm}$)	2,496	-0,128	+0,232
Sistemas DWNT (10,0)@(17,0) ($d_t(\text{ext})=1,33\text{nm}$)	d (Å)	Δ_q (e^-/atom)	ΔA
Br_2 em 0,0 GPa (<i>NH</i>)	2,55	-0,17	-0,091
Br_2 em 5,0 GPa (<i>NH</i>)	4,20 (diss.)	-0,37	-0,211
Br_2 em 25,0 GPa (<i>NH</i>)	3,56 (diss.)	-0,02	-0,363
Br_2 em 0,0 GPa (<i>H</i>)	2,51	-0,14	-0,099
Br_2 em 5,0 GPa (<i>H</i>)	2,58	-0,19	-0,189
Br_3 em 0,0 GPa (<i>NH</i>)	2,62/2,62	-0,22	-0,090
Br_3 em 5,0 GPa (<i>NH</i>)	2,58/2,58	-0,20	-0,201
Br_5 em 0,0 GPa (<i>NH</i>)	2,49/2,75/2,75/2,49	-0,15	-0,090

que possui maior grau de curvatura conduz a uma menor transferência de carga, e consequentemente, uma redução da distância Br-Br e aumento da frequência $\omega_{\text{Br-Br}}$. Assim, extrapolando o limite onde $d_t \rightarrow \infty$ teríamos uma distância otimizada Br-Br máxima e frequência de vibração ω_{Br} mínima. Entretanto, este resultado está em contraste com o encontrado para a interação de moléculas de Br_2 paralela à superfície do grafeno [275], onde Yaya et al. encontraram que a carga sobre o Br_2 na superfície do grafeno seria de apenas $0,04 e^-/\text{átomo}$, distância reduzida para $2,31 \text{ \AA}$ e frequência fundamental de 270 cm^{-1} . Isto evidencia o comportamento diferenciados de moléculas de Br_2 nas regiões de interstícios de *bundles* de CNTs em comparação com grafeno ou grafite. Além do mais, baseado nos nossos cálculos *ab initio* sugerimos portanto que o deslocamento abrupto das frequências ω_1 e ω_2 para maiores valores é devido à interação das moléculas de bromo com regiões altamente curvadas das estruturas de DWNTs colapsadas em relação às regiões planas (ver Fig. 68e).

Finalmente, um estudo *ab initio* em moléculas isoladas de bromo foi realizado objetivando calcular as frequências fundamentais de estiramento para moléculas de Br_2 , Br_3 e Br_5 em seu estado neutro e quando carregadas negativamente. Um resumo dos resultados pode ser encontrado na Tabela 7. É interessante notar a forte sensibilidade das frequências e distâncias Br-Br nas moléculas com o acréscimo de carga adicional. Para a molécula

Tabela 7: Cálculos *ab initio* das distâncias de ligação (d), das frequências de estiramento (ω_S) e das energias total relativa (ΔE) de poliânions do tipo $\text{Br}_n^{+\delta}$ ($n=2,3,5$) onde δ representa carga adicional do sistema. ^(a) Ref [273] e ^(b) Ref [276] são resultado experimentais baseados em espectroscopia Raman enquanto ^(c) Ref [271] são resultados teóricos *ab initio* usando diversas bases e funcionais. Os índices AS e S valem para modos anti-simétricos e simétricos respectivamente.

$\text{Br}_n^{+\delta}$	d (Å)	ω_S (cm^{-1})	ΔE (eV/atom)
$(\text{Br}_2)^0$	2,34	306,6	0,000
$(\text{Br}_2)^{-0.35}$	2,50	256,3	-0,687
$(\text{Br}_2)^{-1.0}$	2,99	121,7	-1,178
$(\text{Br}_3)^0$	2,52/2,52	168,5 (S) / 203,4 (AS)	+0,120
$(\text{Br}_3)^{-0.69}$	2,59/2,59	153,2 (S) / 192,8 (AS)	-1,043
$(\text{Br}_3)^{-1.0}$	2,64/2,64	141,7 (S) / 188,9 (AS)	-1,278
$(\text{Br}_5)^0$	2,42/2,71/2,71/2,42	76,7 (S) / 113,4 222,5 / 247,9 (S)	+0,024
$(\text{Br}_5)^{-1.0}$	2,50/2,76/2,76/2,50	69,0 (S) / 145,4 188,5 / 216,3 (S)	-0,913
$(\text{Br}_3)^{-\delta}$ (Aq. Sol.) ^(a)	-	170 (S) / 210 (AS)	-
$(\text{Br}_3)^{-\delta}$ (CH_3CN) ^(a)	-	163 (S) / 210 (AS)	-
$(\text{Br}_3)^{-\delta}$ (1-propanol) ^(a)	-	160 (S) / 201 (AS)	-
$(\text{Br}_5)^{-\delta}$ (Aq. Sol.) ^(a)	-	250	-
$(\text{Br}_5)^{-\delta}$ (CH_3CN) ^(a)	-	257	-
$(\text{Br}_3)^{-\delta}$ ^(b)	-	160 (S) / 200 (AS)	-
$(\text{Br}_3)^{-1.0}$ ^(c)	-	158 (S) / 216 (AS)	-
$(\text{Br}_5)^{-1.0}$ ^(c)	-	71,6 (S) / 130,7 196,1 / 226,1 (S)	-

de Br_2 isolada neutra encontramos um valor para o modo de estiramento $\omega_{\text{Br}-\text{Br}}$ de 306,6 cm^{-1} , que é comparável com os valores observados experimentalmente para Br gasoso [224, 225]. Se acrescentarmos uma quantidade de $\delta = -0,35 e^-$ (quantidade de carga obtida nos cálculos *ab initio* do sistema Br_2 -DWNTs) na molécula observamos que este modo é reduzido para a frequência de 256,6 cm^{-1} que se torna comparável com a frequência $\omega_{\text{Br}-\text{Br}}$ nos experimentos de bromo intercalado em CNTs e em grafite. Desta forma, a associação da frequência $\omega_{\text{Br}-\text{Br}}$ obtida com este acréscimo de carga com a frequência Raman observada (ω_1) é direta. Cálculos similares foram realizados com moléculas de Br_3 adicionando uma quantidade de carga de $\delta = -0,69 e^-$, a qual foi verificada nos cálculos *ab initio* com o sistema Br_3 -DWNT, obtemos uma redução da frequência do modo simétrico $\omega_{\text{Br}_3}(S)$ de 168,5 para 153,2 cm^{-1} e a associação com o modo ω_2 centrado em 155,0 cm^{-1} é direta. Utilizamos o procedimento similar para o Br_5 , de tal forma que a frequência

$\omega_{\text{Br}_5}(S) = 247,9 \text{ cm}^{-1}$ é reduzida para $216,3 \text{ cm}^{-1}$ com o acréscimo de $\delta = -1,00 e^-$ nas moléculas de Br_5 . Entretanto, devido à grande intensidade da banda $\omega_1 = 233,5 \text{ cm}^{-1}$ e a presença dos modos RBM na região de $210\text{-}265 \text{ cm}^{-1}$ (R_3, R_4, R_5), a observação deste modo de estiramento assimétrico do Br_5 não foi possível. Todas as frequências calculadas foram comparadas com resultados experimentais obtidos anteriormente e outros cálculos mais sofisticados, e observamos uma boa concordância, mesmo que o funcional GGA seja conhecido por subestimar energias de ligação e superestimar distâncias interatômicas.

5.4 Conclusões

Mostramos neste capítulo um estudo de espectroscopia Raman ressonante em altas pressões de amostras de bundles de DWNTs intercalados com bromo. Observamos dois modos extremamente intensos (ω_1 e ω_2) na região de baixa frequência dos modos RBM dos nanotubos, os quais foram assinalados e interpretados como pequenas cadeias lineares de bromo em estruturas unidimensionais de poliânions de Br_n formadas nas regiões intersticiais dos *bundles* de DWNTs. Tais estruturas são energeticamente favoráveis quando ocorre forte transferência de carga entre as moléculas de bromo e os nanotubos de carbono, conforme foi mostrado nos cálculos teóricos. Nos experimentos de absorção de raios-X é observado em torno de 15 GPa pequenas modificações na estrutura eletrônica do bromo que foi corroborado com a observação do deslocamento abrupto dos modos ω_1 e ω_2 para mais altas frequências. Tal comportamento é completamente reversível apesar de apresentar grande histerese. Essas modificações são relacionadas ao colapso dos DWNTs que modifica profundamente o ambiente exterior do bromo conduzindo a uma diferente forma de interação dos DWNTs colapsados com as moléculas de bromo. Este trabalho contribui profundamente no entendimento dos efeitos de intercalação nos DWNTs e no seu comportamento mecânico quando submetidos a condições extremas de pressão, bem como no entendimento na evolução de estruturas intercaladas. Combinando espectroscopia Raman e absorção de raios-X, propomos, baseado em resultados de modelos atomísticos, alguns arranjos estruturais das moléculas de bromo nas regiões intersticiais dos DWNTs o qual podem ser interessante para a criação de novas famílias de nanomateriais. Mais ainda, através de cálculos *ab initio* evidenciamos o comportamento fundamental das moléculas de Br_5 , Br_3 e Br_2 nas regiões de intercalação. A intercalação oferece um novo caminho para o estudo das propriedades de novos sistemas de baixa dimensionalidade bem como novas fases estruturais para as moléculas de bromo dependendo da natureza da matriz hospedeira. Esperamos que os resultados experimentais e os modelos teóricos possam dar

suporte para modelos teóricos mais elaborados que darão avanço no entendimento dos efeitos de altas pressões em nanoestruturas híbridas.

6 Altas Temperaturas e Altas Pressões em Nanotubos de Carbono: Síntese de Novas Estruturas

6.1 Introdução

O tratamento de CNTs sob condições de altas temperaturas e altas pressões (HpHT) tem levado à síntese de diversas estruturas carbonáceas como grafite, diamante, etc. Nanotubos de carbono de parede dupla (DWNTs) foram submetidos a condições extremas de altas temperaturas e altas pressões. O objetivo principal é obter DWNT interligados através da formação de ligações com hibridização tipo sp^3 , entre átomos de carbono de tubos adjacentes (polimerização) induzidos pelas condições de pressão e/ou temperatura. Utilizando da célula Paris-Edinburg (PE), investigamos as transformações de fase dos DWNTs em condições termodinâmicas próximas daquelas propostas para a conversão de CNTs em grafite ou de polimerização. Usando experimentos de espectroscopia Raman e análise de XPS sugerimos que nossas amostras foram profundamente modificadas após o tratamento HpHT. A análise dos espectro Raman das amostras processadas mostraram que alguns modos RBM desapareceram e que houve um aumento da razão entre as intensidades da banda D e da banda G (I_D/I_G). Além do mais, quando submetidos a determinadas condições um aumento significativo no número das ligações do tipo sp^3 foi observado através da análise de medidas de XPS.

6.2 Detalhes Experimentais e Resultados

Utilizamos diferentes condições de temperatura e pressão com a célula PE que permite a utilização de grandes volumes de amostra. A pressão e a temperatura foram calibradas conforme descrito no apêndice D. Realizamos quatro experimentos com as amostras de

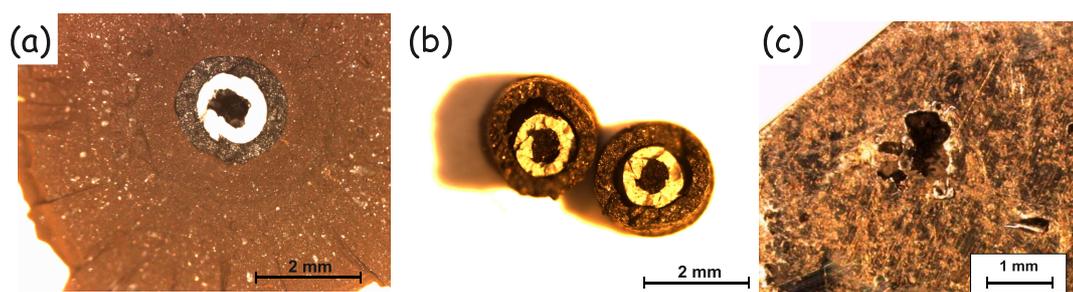


Figura 70: Imagens das amostras após o tratamento com altas pressões e altas temperaturas (Experimento *Exp1*). (a) Gaxeta de boron-epoxy juntamente com a amostra. (b) Após remoção da gaxeta, o cilindro de grafite, de BN e a amostra (no centro) podem ser observadas. (c) Preparação da amostra (região em preto) sobre uma superfície de Indium para experimentos de XPS.

DWNTs usando quatro condições termodinâmicas conforme lista a Tabela 8. No primeiro experimento (*Exp1*) fizemos um carregamento da amostra numa gaxeta de 5mm e aumentamos a pressão entre as bigornas até 10 GPa (velocidade de aumento típica: 0,2 GPa/min). Quando atingimos o *plateau* de pressão, a amostra foi aquecida até 650°C, aumentando a potência fornecida até 315 W, e deixamos no equilíbrio termodinâmico durante 1 hora. No segundo experimento (*Exp2*) foi realizado para atingir pressão de 13 GPa e temperatura de 450°C durante 1 hora, enquanto que o terceiro experimento (*Exp3*) a amostra foi processada até a pressão de 10 GPa e temperatura de 430°C. Nos experimentos *Exp2* e *Exp3* também foi usado a gaxeta de boron-epoxy de 5 mm. No quarto experimento (*Exp4*), carregamos a amostra numa gaxeta de pirofilita de 7mm a fim de atingir temperaturas mais altas, no caso, 1100°C e pressão de 5 GPa. Para todos os experimentos, a temperatura e logo depois a pressão foi lentamente reduzida para evitar desgaste ou danos nas bigornas da célula. Após este processo recuperamos completamente as amostras processadas (ver Figura 70) para análise posterior *ex situ* Ramam e de XPS.

Tabela 8: Experimentos utilizados na célula Paris-Edinbourg. Os índices SD e WC caracterizam o tipo de bigorna usado e valem para *Sintered Diamond* e *Tungsten Carbide* respectivamente. Os índices BE e PF caracterizam o tipo de gaxeta utilizado e valem para Boron-Epoxy e Pirofilita respectivamente. Todos os experimentos foram submetidos a condições de temperatura e pressão durante 1h.

Nome	bigornas (gaxeta)	$P_{\text{óleo}}$ (bar)	P (GPa)	Pot (W)	U (V)	I (A)	T (°C)
Exp1	SD (BE-5mm)	250	10	314	7,4	42	650
Exp2	SD (BE-5mm)	350	13	188	5,7	33	450
Exp3	SD (BE-5mm)	250	10	150	7,0	25	430
Exp4	WC (PF-7mm)	350	5	223	2,6	84	1100

6.2.1 Resultados Raman

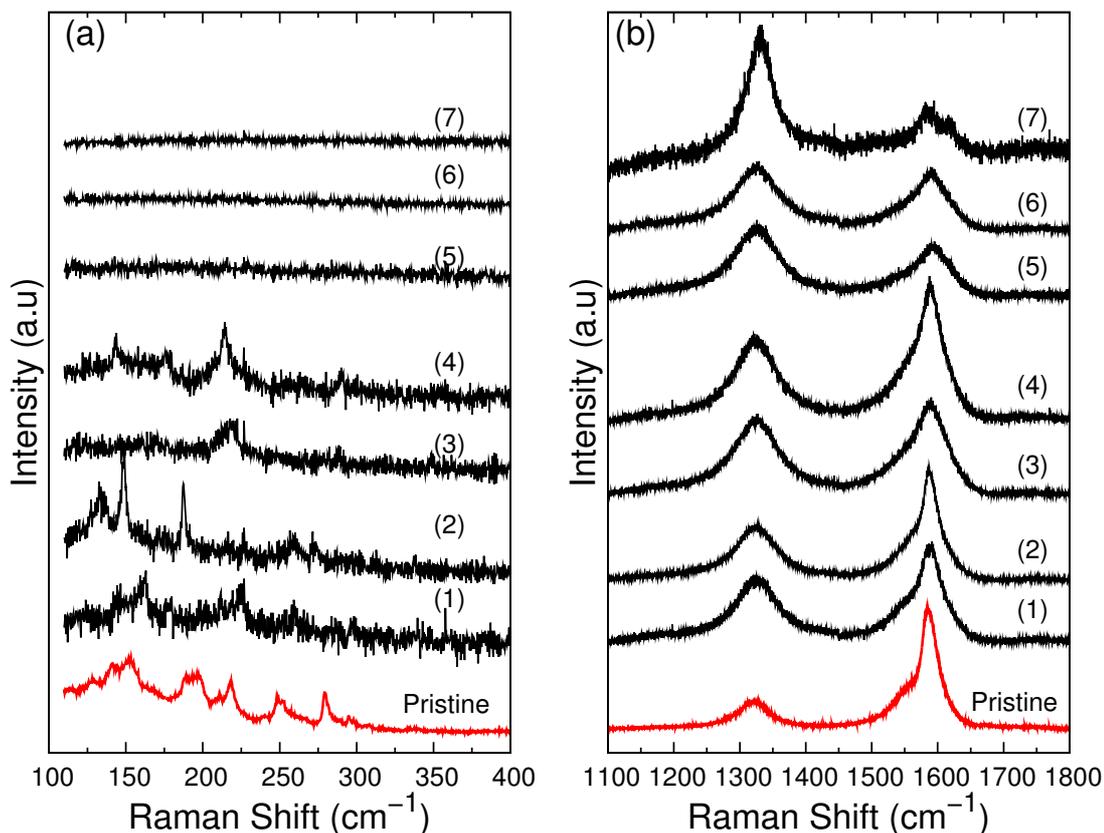


Figura 71: Espectro Raman na região dos modos RBM (a) e bandas D e G (b) das amostras processadas no experimento *Exp1* e com energias de excitação do laser igual a 1,91 eV. Os espectros (1) a (7) representam diversas regiões da amostra processada, evidenciando a não-homogeneidade de tais amostras.

Na Figura 71 podemos observar o espectro Raman usando excitação de laser de 1,91 eV das amostras de DWNTs processadas no experimento *Exp1*. Vários espectros Raman foram medidos em diversos pontos das amostras de DWNTs puras e observamos que o perfil geral do espectro Raman é bem homogêneo para as amostras iniciais, de forma que mostramos apenas um único espectro. Vários modos RBM são observados (Figura 71a) para as amostras de DWNTs puras e eles são relacionados com os tubos internos e externos. Para as amostras processadas no experimento *Exp1*, coletamos o espectro em sete pontos da amostra, pois encontramos que a amostra processada não é bem homogênea e o espectro Raman coletado varia ao longo da amostra. Pode-se observar claramente que dos espectros (1) ao (4) ainda observamos alguns modos RBM nas amostras, mas

Tabela 9: Resumos dos resultados encontrados na caracterização das amostras processadas no experimento *Exp1*. Os valores de ω e $\Delta\omega$ estão em 'cm⁻¹'. A energia de excitação do laser utilizada foi 1,91 eV. Para efeito de comparação medimos o espectro Raman do forno de grafite usado na célula PE (Grafite PE).

Amostra	ω_D	$\Delta\omega_D$	ω_{G^+}	$\Delta\omega_G$	I_D/I_G	RBM ?
DWNT puros	1319,1	57,9	1587,8	29,5	0,23	Sim
Exp1 (1)	1324,2	66,0	1589,6	36,0	0,57	Sim
Exp1 (5)	1325,0	73,7	1592,4	53,0	1,16	Não
Exp1 (6)	1325,3	76,0	1591,1	45,0	0,96	Não
Exp1 (7)	1329,5	52,2	1589,6	48,9	2,84	Não
Grafite (PE)	1329,1	48,2	1581,8	35,0	0,98	Não

outros modos desapareceram. Na Figura 71b, mostramos a banda D e a banda G das nossas amostras processadas. Quando comparamos com as amostras iniciais de DWNTs, observamos um significativo aumento da razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) para todos os espectros medidos para diversos pontos da amostra. É interessante notar que para os espectros (1) a (4) a razão I_D/I_G é levemente aumentada, mas o perfil geral do espectro D e G é preservado. Entretanto, para os espectros (5) a (7) a forma da banda G é profundamente modificada, aparecendo a componente D' em torno de 1608 cm⁻¹ (mais evidente no espectro (7)) e com razão I_D/I_G maior ou igual a 1. Portanto, há uma clara correlação entre a preservação de alguns modos RBM e o perfil geral da banda G como acontece nos espectros de (1) a (4), de tal forma que podemos sugerir que estes pontos coletados da amostra são relacionados a DWNTs profundamente modificados enquanto que os pontos (5) a (7) não podem ser relacionados a DWNTs, pois nenhum modo RBM foi observado.

Na Figura 72, mostramos a caracterização das nossas amostras processadas através do espectro Raman usando uma energia de excitação 2,33 eV. Podemos observar que para as amostras de DWNTs puras aparecem dois grupos de modos RBM centrados em 180 cm⁻¹ e 260 cm⁻¹ e podem ser relacionados a nanotubos externos e internos respectivamente. Para cada uma das quatro amostras processadas na célula PE, coletamos dois espectros Raman representativos de diferentes regiões da amostra a fim de observar possível não-homogeneidade das mesmas. Pode ser claramente observado que as amostras coletadas no experimento *Exp1*, assim como observado usando a linha de laser 1,91 eV, têm diferentes assinaturas Raman. Na primeira, (*Exp1* (1)), ainda podem ser observados modos RBM relacionados aos tubos internos enquanto que os modos RBM relacionados com tubos externos tiveram suas intensidades extremamente reduzidas. Mais ainda, o perfil geral da

banda D e G são preservados apesar de um leve aumento da razão I_D/I_G . No segundo, (*Exp1* (2)), não observamos nenhum modo RBM e o perfil das banda D e G foi profundamente modificado, com um aumento significativo da razão I_D/I_G . Resultados similares são observados nos espectros Raman para as amostras processadas nos experimentos *Exp3*. Para as amostras recuperadas do experimento *Exp2*, o espectro Raman mostra que tais amostras foram levemente modificadas com o desaparecimento de alguns modos RBM, mas com os perfis da banda D e G preservados. Pode-se observar que para o ponto (1) coletados da amostra *Exp2*, o modo RBM do tubo externo está presente enquanto que para o ponto (2) coletado da mesma amostra o modo RBM relacionado com tubo interno está presente. Para as amostras recuperadas do experimento *Exp4*, não observamos nenhum modo RBM para vários pontos coletados da amostra (não somente (1) e (2)) e o perfil D/G é profundamente modificado. É interessante notar que a banda G, nesse caso é bem definida através de um pico estreito centrado em 1583 cm^{-1} e outro de menor intensidade centrado em 1610 cm^{-1} .

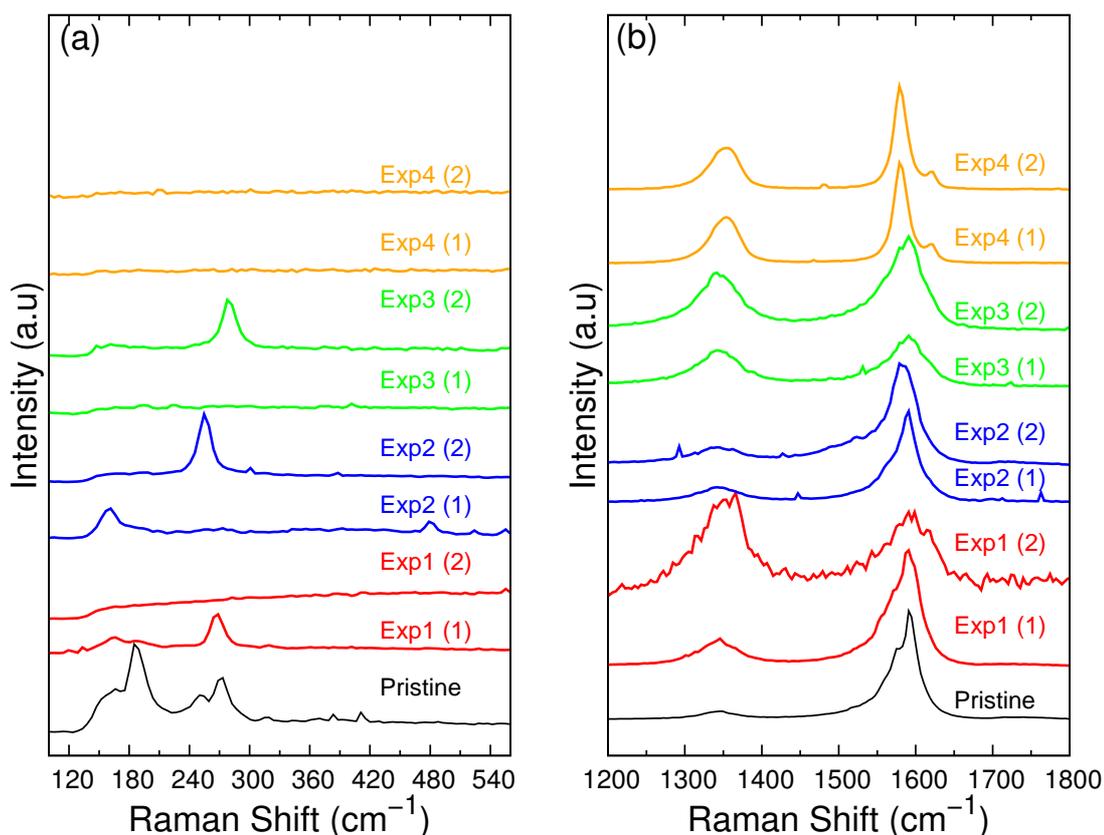


Figura 72: Espectro Raman na região dos modos RBM (a) e bandas D e G (b) das amostras processadas no experimentos *Exp1*, *Exp2*, *Exp3*, *Exp4* e com energias de excitação do laser igual a 2,33 eV

6.2.2 Análise por XPS e Discussão

Utilizamos medidas de XPS com a finalidade de investigar as propriedades das ligações químicas das nossas amostras processadas na célula PE no Experimento *Exp1*. Na Figura 73 mostramos o espectro XPS após a subtração do *background* na região das energias de ligação C-C do carbono (orbital 1s). Para comparação também medimos o espectro XPS das amostras não-processadas de DWNTs. Como pode ser visto na Figura 73a, as amostras de DWNTs são essencialmente compostas de carbono sp^2 que é identificada por um pico de energia em torno de 284,4 eV. Uma pequena assimetria para mais altas energias nesse espectro pode ser relacionado com uma pequena quantidade de carbono sp^3 , o qual é esperado para nossas amostras iniciais de DWNTs (conforme observado a banda D no espectro Raman) e que pode ser representado por um pico centrado em torno de 285,7 eV. Esta diferença entre sp^2 e sp^3 foi estimada pela área das curvas no ajuste como 90 e 10%, respectivamente. Após o tratamento HpHT, é bem claro que o perfil XPS das ligações de carbono na amostra é profundamente modificado, conforme verificado na Figura 73b, sugerindo um grande aumento da proporção sp^3/sp^2 e o aparecimento de um pico centrado em torno de 289,6 eV relacionado com ligações do tipo C-O. Deste espectro podemos estimar uma quantidade de mais de 70 % de carbono sp^3 nas nossas amostras após o tratamento HpHT.

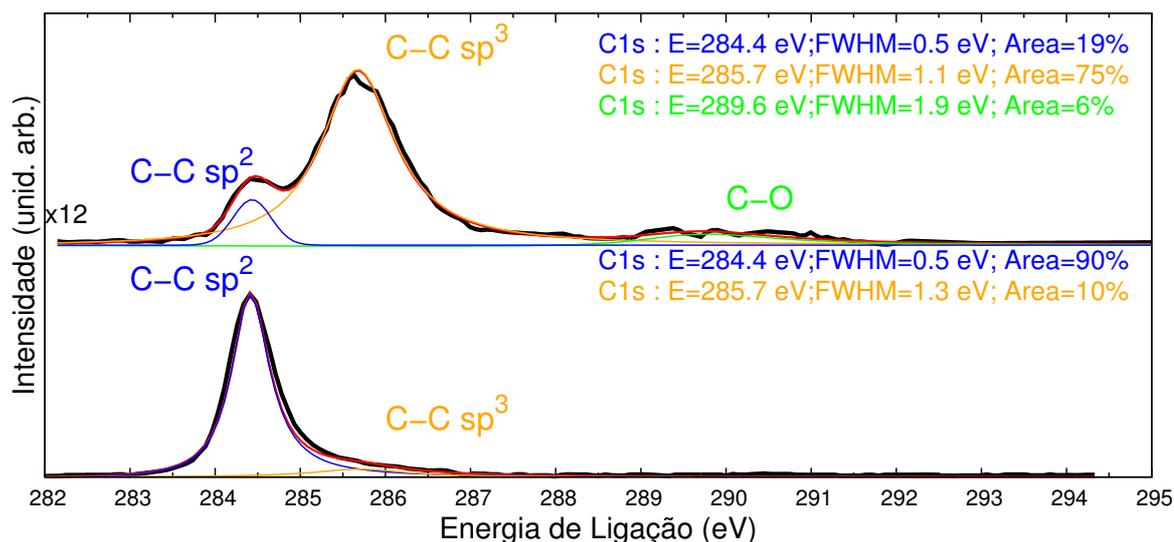


Figura 73: Espectro XPS das amostras iniciais de DWNTs e as amostras processadas no experimento *Exp1*.

As análises de XPS e espectroscopia Raman das amostras processadas sugerem que os experimentos *Exp1* e *Exp3* conduziram os DWNTs a um estado bem desordenado, de tal forma que é possível obter sinal na mesma amostra de DWNTs extremamente modificados

(modos Raman RBMs com intensidade reduzida) e grafite desordenado (não-observação de modos RBM e presença do modo D'). No experimento *Exp2* não obtemos o sinal Raman de grafite, mas de DWNTs extremamente modificados, pois semelhantemente ao caso anterior, alguns modos RBM não puderam ser observados. É interessante notar que em alguns casos, apenas modos RBM de nanotubos externos são observados enquanto que em outros espectros apenas modos provenientes de tubos internos são observados. Tais resultados e um aumento considerável da razão I_D/I_G sugerem que nestes experimentos sintetizamos estruturas de DWNTs polimerizadas. Para mostrar a estabilidade de tais estruturas realizamos cálculos de otimizações de estrutura para DWNTs com o tubo externo conectado com ligações sp^3 usando potenciais de Tersoff-Brenner. Na Figura 75 pode ser observado a otimização de DWNTs (9,0)@(18,0), (11,0)@(20,0), (12,0)@(21,0) e (15,0)@(24,0). Como podemos observar, os tubos externos são conectados de forma diferente dependendo da simetria. Estes simples cálculos de otimização, mostram que os DWNT podem ser polimerizados apenas com a superfície externa, preservando a estrutura circular do nanotubo interno. Nossos resultados estão em concordância aos observados para SWNTs e MWNTs onde alguns autores sugeriram a formação de estruturas polimerizadas em intervalos de pressão próximos aos usados em nossos experimentos. (ver Figura 74).

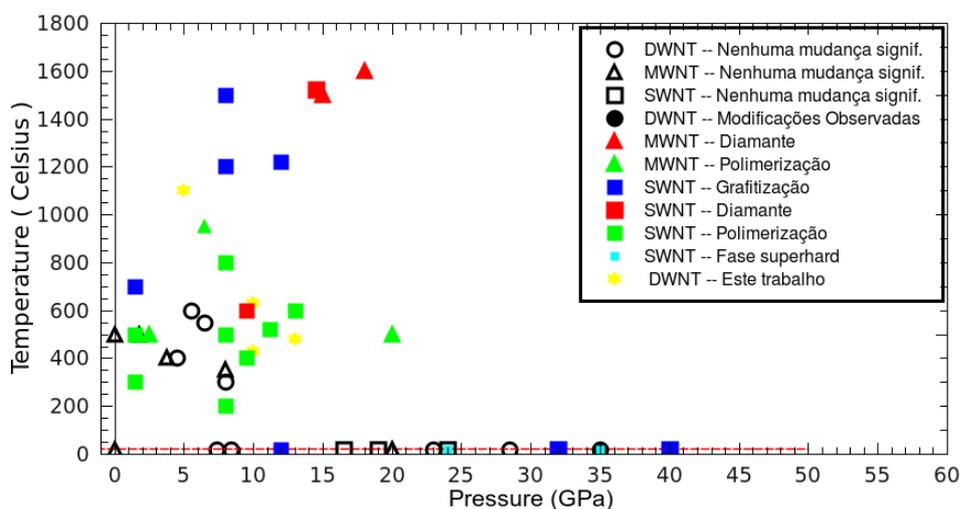


Figura 74: Diagrama de fase construído após a compilação de resultados da literatura juntamente com resultados obtidos nesse trabalho [35, 44, 45, 46, 47, 208, 246, 247, 248, 249, 250, 252, 253, 254].

No experimento *Exp4*, realizado com pressão de 5 GPa e temperatura de 1100°C, observamos que o espectro Raman das amostras processadas é homogêneo. Entretanto, sugerimos que as amostras de DWNTs sofreram modificação profundas. Não observamos

nenhum modo RBM dos DWNTs e o perfil da banda G é profundamente alterado de tal forma que é possível observar uma componente em torno de 1610cm^{-1} (D'). Este espectro é semelhante ao espectro obtido em amostras de grafite desordenado. Então, podemos concluir que, mesmo nessas condições de pressão e temperatura, os DWNT foram convertidos na sua totalidade em grafite. Este resultados em concordância com os resultados observados para SWNTs, onde autores relatam conversão de CNTs em grafite para valores de temperaturas entre $1200\text{-}1500^\circ\text{C}$ (ver Figura 74).

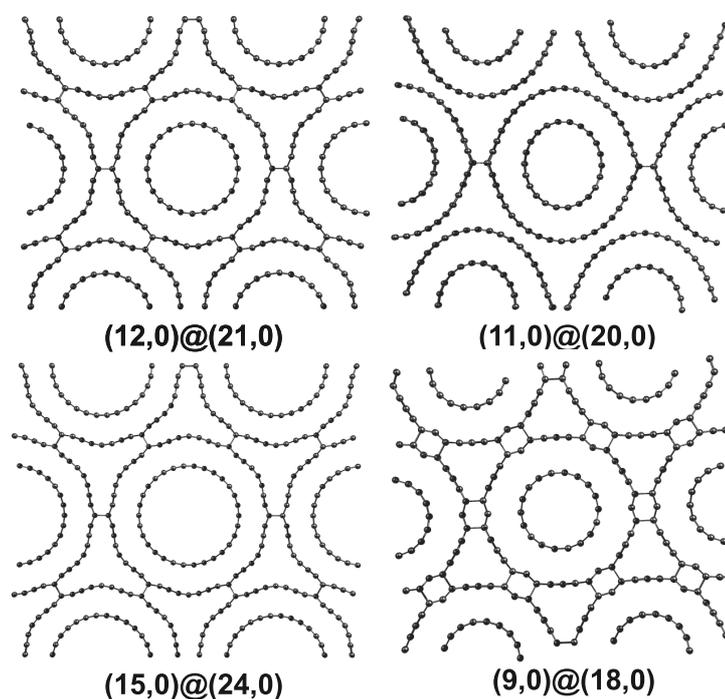


Figura 75: Estruturas de DWNT polimerizadas através do nanotubo externo podem ser obtidas para diferentes quiralidades.

6.3 Conclusões

Apresentamos neste capítulo os resultados de nanotubos de carbono de parede dupla (DWNTs) processados sob condições extremas de altas pressões e altas temperaturas. Estes estudos foram conduzidos com o objetivo de obter novas estruturas de carbono através do colapso da estrutura e/ou criação de ligações sp^3 entre os tubos, o qual é potencializado pelo aumento da temperatura em condições extremas de pressão. Quatro experimentos foram realizados usando a célula Paris-Edinburg a qual é capaz de submeter um sistema em um ponto específico do diagrama de fase p-T (pressão x temperatura) ao

mesmo tempo. Estudamos os DWNTs nas seguintes condições de pressão e temperatura: (10 GPa, 650°C), (13 GPa, 450°C), (10 GPa, 430°C) e (5 GPa, 1100°C). Nossos resultados foram discutidos em medidas de espectroscopia Raman e medidas de XPS nas amostras processadas. Encontramos que para o experimentos *Exp1* (10 GPa, 650°C) e *Exp3* (10 GPa, 430°C) as amostras foram parcialmente convertidas em grafite desordenado e DWNTs profundamente modificados, baseado no desaparecimento de modos RBM. O Experimento *Exp2* (13 GPa, 450°C) mostrou que as amostras processadas passaram por severas modificações estruturais, apresentando modos RBM que desapareceram. Nesses três experimentos a razão entre as banda D e G (I_D/I_G) foi significativamente aumentada evidenciando profundas modificações estruturais nos DWNTs. O experimento *Exp4* (5 GPa, 1100°C) conduziu a DWNTs convertidos na totalidade em grafite desordenado. Medidas de XPS nas amostras provenientes do experimento *Exp1*, mostraram que uma grande quantidade de carbono sp^3 está presente na amostra, indicando a possibilidade de polimerização das paredes externas dos DWNTs. Diversas estruturas como grafite desordenado, diamante, nanotubos estruturalmente modificados e possíveis formações polimerizadas de nanotubos foram discutidas em termos dos resultados obtidos neste trabalho. Essas idéias servem de base para a possibilidade de criação de estruturas híbridas com os nanotubos de paredes duplas. Neste caso, o tubo externo participaria ativamente através do ambiente químico externo a fim de obter ligações do tipo sp^3 e o tubo interno poderia servir de suporte para o sistema como um todo.

Conclusões e Perspectivas

As propriedades vibracionais e estruturais de CNTs de parede dupla (DWNTs) foram investigadas usando altas pressões e experimentos de espectroscopia Raman usando como meios transmissores de pressão o óleo de parafina e o NaCl sólido. O nanotubo externo é mecanicamente suportado pelo nanotubo interno através da interação intra-tubo, conduzindo a valores de pressão de colapso mais altos do que aqueles esperados para os SWNTs correspondentes com diâmetros similares. O colapso acontece em duas transições (primeiro o tubo externo, logo em seguida pelo tubo interno) em concordância com nossos cálculos teóricos. A pressão de colapso segue uma lei de escala d_*^{-3} , onde d_* é o diâmetro médio dos DWNTs, como proposto por Yang et al. [33]. Cálculos de fônons em *bundles* de SWNT e DWNTs foram realizados e deram suporte aos resultados experimentais obtidos. Efeitos de blindagem mecânica foram observados nos DWNTs, especialmente no cálculo de fônons, onde observamos que o nanotubo interno é menos afetado pelos efeitos de pressão que o nanotubo externo. Entretanto, a interação intra-tubo torna-se extremamente importante modificando as transições individuais de cada SWNT. Um resultado importante é que após o colapso dos nanotubos as componentes tangenciais das vibrações C-C deslocam-se abruptamente para baixas frequências. Contrariando as observações realizadas nos SWNTs, observamos que o valor de transição de colapso nos DWNT não é afetado drasticamente pela variação do meio transmissor de pressão, ou seja, o nanotubo interno é blindado quimicamente, determinando mecanicamente o colapso dos DWNTs. Comparamos a estabilidade de um SWNT preenchido com uma espécie qualquer (outro SWNT, C₇₀, etc.) com respeito ao colapso dos tubos. Um aumento da estabilidade é encontrado quando um SWNT (caso dos DWNTs) e o argônio são usados para preencher o espaço interno dos tubos enquanto que, no caso do preenchimento com C₇₀ e iodo, desestabiliza o tubo externo de tal forma que o colapso é encontrado em pressões mais baixas. A homogeneidade do preenchimento em nível molecular se mostra ser o fator chave para explicar tais diferenças.

Amostras de *bundles* de DWNTs intercalados com bromo foram estudadas com o aumento da pressão. Observamos dois modos extremamente intensos (ω_1 e ω_2) na região de baixa frequência dos modos RBM dos nanotubos, os quais foram assinalados e interpreta-

dos como pequenas cadeias lineares de bromo em estruturas unidimensionais de poliânions de Br_n , formadas, após transferência de carga dos nanotubos, nas regiões intersticiais dos *bundles* de DWNTs. Através de cálculos *ab initio* e usando potenciais clássicos evidenciamos o comportamento fundamental das moléculas de Br_5 , Br_3 e Br_2 nas regiões de intercalação e alguns arranjos estruturais das moléculas de bromo foram sugeridos nas regiões intersticiais dos feixes de DWNTs. Nos experimentos Raman foi observado, em torno de 15 GPa, fortes modificações nos modos de estiramento das moléculas de bromo. Nesta mesma pressão, observam-se pequenas modificações na estrutura eletrônica do bromo nas medidas de absorção de raios-X corroborado com a observação do deslocamento abrupto dos modos ω_1 e ω_2 para mais altas frequências devido ao colapso dos DWNTs.

Nanotubos de carbono de parede dupla (DWNTs) foram processados sob condições extremas de altas pressões e altas temperaturas usando a célula Paris-Edinburg. Estes estudos foram conduzidos com o objetivo de obter novas estruturas de carbono através do colapso da estrutura e/ou criação de ligações sp^3 entre os tubos, o qual é potencializado pelo aumento da temperatura em condições extremas de pressão. Nossos resultados foram discutidos tendo como base as medidas de espectroscopia Raman e medidas de XPS nas amostras processadas. Encontramos que para o experimentos *Exp1* (10 GPa, 650° C) e *Exp3* (10 GPa, 450° C) que as amostras foram parcialmente convertidas em grafite desordenado e DWNTs profundamente modificados, tendo como base o desaparecimento de modos RBM. Medidas de XPS nas amostras provenientes do experimento *Exp1* mostraram que uma grande quantidade de carbono sp^3 está presente na amostra, indicando a possibilidade de polimerização das paredes externas dos DWNTs. O Experimento *Exp2* (13 GPa, 400° C) mostrou que as amostras processadas passaram por severas modificações estruturais, apresentando modos RBM que desapareceram. Neste três experimentos a razão entre intensidade das bandas D e G (I_D/I_G) foi significativamente aumentada evidenciando profundas modificações estruturais nos DWNTs. O experimento *Exp4* (5 GPa, 1100° C) conduziu a DWNTs convertidos na totalidade em grafite. Diversas estruturas como grafite desordenado, diamante, nanotubos estruturalmente modificados e possíveis formações polimerizadas de nanotubos foram discutidas em termos dos resultados obtidos neste trabalho. A possibilidade de criação de estruturas híbridas com DWNTs foi discutida, onde o tubo externo participaria ativamente através do ambiente químico externo a fim de obter ligações do tipo sp^3 e o tubo interno poderia servir de suporte para o sistema mecânico como um todo.

Como perspectiva para a continuidade deste trabalho, pode-se realizar cálculos de fônons em CNTs isolados quando submetidos a pressão devido a um meio compressor

gasoso (argônio). Podemos estudar a transmissão da blindagem nas propriedades vibracionais em DWNTs e TWNTs e relacionar com MWNTs. Podemos ainda, investigar o comportamento anômalo dos modos RBM dos DWNTs encontrados (coeficientes positivos e/ou negativos) através da simulação de *bundles* de CNTs com distribuição de diâmetro não-homogênea ou mesmo com outras linhas de excitação de laser. Do ponto de vista experimental, podemos estudar este sistema de DWNTs usando como meio compressor álcool (metanol-etanol) e observar se há uma indução de dopagem com o aumento da pressão. Podemos ainda estudar o comportamento de outras espécies aceitadoras como iodo, H_2SO_4 ou doadoras com potássio, lítio intercalados nas regiões de confinamento dos DWNTs com o aumento da pressão. Podemos estudar, através de cálculos *ab initio*, as moléculas de Br_2 interagindo com nanotubos colapsados e verificar a influência de regiões de alta curvatura nos modos de estiramento dos Br_2 . Como perspectiva do trabalho HpHT em DWNTs, podemos explorar mais ainda o diagrama de fase dos CNTs através de outros pontos pressão-temperatura a fim de adicionar mais informações para a construção de fronteiras no diagrama de fase. Podemos ainda utilizar amostras de DWNTs com maior grau de pureza, objetivando reduzir as inhomogeneidades observadas nos nossos resultados. Mais ainda, cálculos teóricos usando pressão e temperaturas com os potenciais clássicos de Tersoff-Brenner podem ser utilizados para estudar as propriedades de fônons dos DWNTs quando polimerizados.

APÊNDICE A – Estrutura Eletrônica do Carbono: Hibridização dos Orbitais

O átomo de carbono em seu estado fundamental possui seis elétrons cuja distribuição eletrônica é dada por $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$. Os dois elétrons dos orbitais $1s$ estão fortemente ligados ao núcleo e quase não participam das ligações químicas. São chamados de elétrons de caroço. Os quatro elétrons dos orbitais $2s$ e $2p$ são chamados de elétrons de valência e efetivamente são estes que participam das ligações químicas porque não estão fortemente ligados ao núcleo, sendo influenciados pelo ambiente químico no qual o carbono se encontra. Em princípio, o carbono somente poderia compartilhar os 2 elétrons que estão nos orbitais $2p_x$ e $2p_y$. Entretanto, observamos compostos estáveis como metano CH_4 onde o carbono faz 4 ligações covalentes, compartilhando 4 de seus elétrons e este fato é explicado pelo modelo de *hibridização dos orbitais*.

A hibridização acontece quando dois ou mais orbitais se combinam (por estarem em níveis energéticos próximos) para formar novos orbitais híbridos. Em primeira aproximação (desprezando as interações entre os elétrons), os orbitais eletrônicos, para um átomo qualquer α , podem ser dados pela resolução da equação de Schrödinger para um núcleo iônico de carga $+Z_\alpha e$ localizado em \vec{R}_α e um elétron com carga $-e$ localizado em \vec{r} . O Hamiltoniano desse sistema é conhecido, com a forma

$$\left(-\frac{\hbar^2 \nabla_r^2}{2\mu} - \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{R}_\alpha|} \right) \Psi = E\Psi$$

que possui como soluções as funções

$$\Psi \implies |nlm\rangle = R_{n,l}(\rho)Y_{l,m}(\theta, \varphi) = C_{n,l}\rho^l \exp^{-\rho/2} L_{n-l-1}^{2l+1}(\rho)Y_{l,m}(\theta, \varphi).$$

onde $C_{n,l}$ é uma constante de normalização.

Em geral, considera-se que a interação eletrônica não afeta a parte angular dos orbitais,

de tal modo que a forma dos harmônicos esféricos $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ é preservada. Assim, a parte angular dos orbitais $2s$ e $2p$ é escrita como:

$$2s \Rightarrow G(\rho)Y_{0,0} = G(\rho)\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$2p \Rightarrow \begin{cases} G(\rho)Y_{1,-1} \rightarrow G(\rho)p_x & = G(\rho)\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\text{sen}(\theta)\exp^{-i\varphi} \Rightarrow G(\rho)\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\text{sen}(\theta)\text{sen}\varphi \\ G(\rho)Y_{1,0} \rightarrow G(\rho)p_z & = G(\rho)\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\text{cos}(\theta) \\ G(\rho)Y_{1,1} \rightarrow G(\rho)p_y & = -G(\rho)\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\text{sen}(\theta)\exp^{i\varphi} \Rightarrow G(\rho)\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\text{sen}(\theta)\text{cos}\varphi \end{cases}$$

onde $G(\rho)$ é a parte dos orbitais que seria afetada pelas correlações eletrônicas e é calculada por métodos tais como a teoria do funcional da densidade (DFT). Entretanto, como os harmônicos esféricos $Y_{1,-1}$ e $Y_{1,1}$ são funções complexas, afim de visualização, obtém-se novos orbitais reais através de combinações lineares dos anteriores. Na verdade, a palavra *orbital* refere-se à densidade de probabilidade (módulo quadrado) de cada função de onda $2s$ e $2p$. Na Figura 76a podemos observar a parte angular dos orbitais $2s$ e $2p$. O orbital $2s$ é esférico enquanto os orbitais $2p$ são simétricos em relação aos eixos cartesianos e tem a forma de duas esferas achatadas em torno da origem do sistema.

A hibridização sp acontece quando se forma novos estados ortonormalizados através de combinações lineares dos orbitais $|2s\rangle$ e $|2p_x\rangle$ por exemplo.

$$|sp_a\rangle = C_1|2s\rangle + C_2|2p_x\rangle$$

$$|sp_b\rangle = C_3|2s\rangle + C_4|2p_x\rangle$$

Observando as condições de ortonormalização ($\langle sp_a|sp_a\rangle = 1$ e $\langle sp_a|sp_b\rangle = 0$) obtemos que $C_3 = C_4 = C_1 = -C_2 = 1/\sqrt{2}$. A forma dos orbitais híbridos sp é mais alongada (Figura 76b) numa determinada direção do eixo (eixo x , no nosso exemplo). É interessante notar que o ângulo entre os orbitais sp é 180° e o carbono tende a ligar-se a outros átomos formando cadeias lineares como mostrado na Figura 76b. Dois átomos de carbono se unem esquematicamente através de ligações triplas sendo que uma delas é chamada de σ e é a mais forte, pois engloba uma superposição frontal de orbitais híbridos sp dos dois átomos de carbono, e as outras duas ligações são chamadas de ligações π e estas são mais fracas, pois os orbitais residuais p_y e p_z dos dois átomos se unem lateralmente havendo pouco compartilhamento de carga. Um composto formado por este tipo de ligação é o acetileno, $HC \equiv CH$ (Figura 76b), onde mostramos apenas a formação de uma ligação σ .

Orbitais híbridos sp^2 surgem quando geramos um novo conjunto de funções através

de combinações lineares dos orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$:

$$|sp_a^2\rangle = C_1|2s\rangle + C_2|2p_y\rangle + C_3|2p_x\rangle$$

$$|sp_b^2\rangle = C_4|2s\rangle + C_5|2p_y\rangle + C_6|2p_x\rangle$$

$$|sp_c^2\rangle = C_7|2s\rangle + C_8|2p_y\rangle + C_9|2p_x\rangle$$

e utilizando as mesmas condições de ortonormalização, podemos obter, embora arbitrariamente, que a matriz representante dos coeficientes é dada por

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 0 & -\sqrt{2}/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{3} & \sqrt{2}/2 & 1/\sqrt{6} \\ -1/\sqrt{3} & -\sqrt{2}/2 & 1/\sqrt{6} \end{bmatrix}.$$

Os três orbitais híbridos sp^2 se arranjam no plano (x e y , no nosso exemplo) de tal forma que o ângulo entre eles seja 120° (Figura 76c). Esta hibridização possibilita ao carbono fazer três ligações covalentes planares com outros átomos. Numa folha de grafeno perfeita, todas as ligações covalentes entre os átomos de carbono são superposição de orbitais híbridos sp^2 e, devido ao ângulo entre esse orbitais híbridos, o arranjo é hexagonal, restando em cada átomo um orbital p_z perpendicular ao plano do grafeno. Assim, os átomos se alternam entre ligações duplas e simples; entre as ligações duplas, uma ligação σ tem grande superposição dos orbitais híbridos sp^2 e conseqüentemente é mais forte, a outra ligação, a qual é sobreposição lateral dos orbitais p_z , é do tipo π e é mais fraca. Podemos ver a na Figura 76c que a estrutura do poliacetileno $(C_2H_2)_n$ é regida por esta hibridização.

Da mesma forma, os quatro orbitais sp^3 são gerados pela mistura dos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Analiticamente, temos

$$|sp_a^3\rangle = C_1|2s\rangle + C_2|2p_x\rangle + C_3|2p_y\rangle + C_4|2p_z\rangle,$$

$$|sp_b^3\rangle = C_5|2s\rangle + C_6|2p_x\rangle + C_7|2p_y\rangle + C_8|2p_z\rangle,$$

$$|sp_c^3\rangle = C_9|2s\rangle + C_{10}|2p_x\rangle + C_{11}|2p_y\rangle + C_{12}|2p_z\rangle,$$

$$|sp_d^3\rangle = C_{13}|2s\rangle + C_{14}|2p_x\rangle + C_{15}|2p_y\rangle + C_{16}|2p_z\rangle.$$

Ortonormalizando estes orbitais híbridos podemos ter a seguinte matriz de coeficientes

$$\frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}.$$

Os orbitais sp^3 formam uma estrutura tetraédrica com ângulo de $109,5^\circ$ entre si com o átomo de carbono no centro do tetraedro. Este tipo de hibridização permite o carbono fazer quatro ligações covalentes e explica a estabilidade da molécula de metano CH_4 bem como a estrutura cristalina do diamante. No diamante os primeiros vizinhos de um átomo de carbono são ligados por orbitais híbridos sp^3 e fazem portanto 4 ligações covalentes σ como podemos observar na Figura 76d.

É interessante notar que alguns alótropos do carbono como os fulerenos e os nanotubos têm átomos de carbono com hibridização intermediária entre sp^2 e sp^3 , ou seja, os átomos não estão arranjados num plano como no grafeno (sp^2) e nem arranjados tetraedricamente como no diamante (sp^3). Por causa disso, se diz que os átomos sofrem hibridização tipo $sp^{2+\xi}$ com $0 < \xi < 1$ nestas estruturas devido à curvatura [10].

O grafite e diamante são os alótropos mais antigos e conhecidos do carbono de tal forma que suas estruturas moleculares e suas propriedades físico-químicas já são bem entendidas e descritas. O grafite tem uma coloração preta e é bastante maleável. São várias aplicações indo deste a fabricação de lápis, passando por eletrodos indo até os lubrificantes sólidos. É a forma mais estável e abundante do carbono e sua estrutura cristalina é dada pelo empilhamento de camadas de carbono chamadas de *grafeno* as quais são estruturalmente formadas de anéis hexagonais de carbono formando uma rede tipo “favo de mel” (*honeycomb lattice*). Os planos de grafeno podem se sobrepor de forma paralela para formar o grafite em dois arranjos, o hexagonal e o romboédrico. Ambos têm as mesmas propriedades físicas diferindo apenas na estrutura cristalina. Enquanto na fase hexagonal o cristal do grafite preserva a seqüência de planos ABAB, a fase romboédrica mantém a seqüência ABCABC de planos (Figura 76e). Estes planos de carbono são fracamente ligados entre si devido à presença de ligações tipo π que são energeticamente fracas e permitem um deslocamento das camadas entre si, o que explica o fato do grafite ser um excelente lubrificante bem como a sua capacidade de marcar uma superfície. O diamante é incolor e é a substância de maior dureza encontrada na superfície terrestre. Seu brilho intenso torna-o atraente e bastante utilizado em jóias e peças decorativas. Diamantes

também são utilizados na indústria de ferramenta de corte, polimento e lapidação de outros objetos, sendo bastante utilizado em bisturis cirúrgicos. Sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada (FCC) mas com uma base de dois átomos como mostrado na Figura 76e. Enquanto o grafite é excelente lubrificante o diamante é um excelente abrasivo. Outra característica importante é que o diamante é isolante elétrico enquanto o grafite pode facilmente conduzir eletricidade.

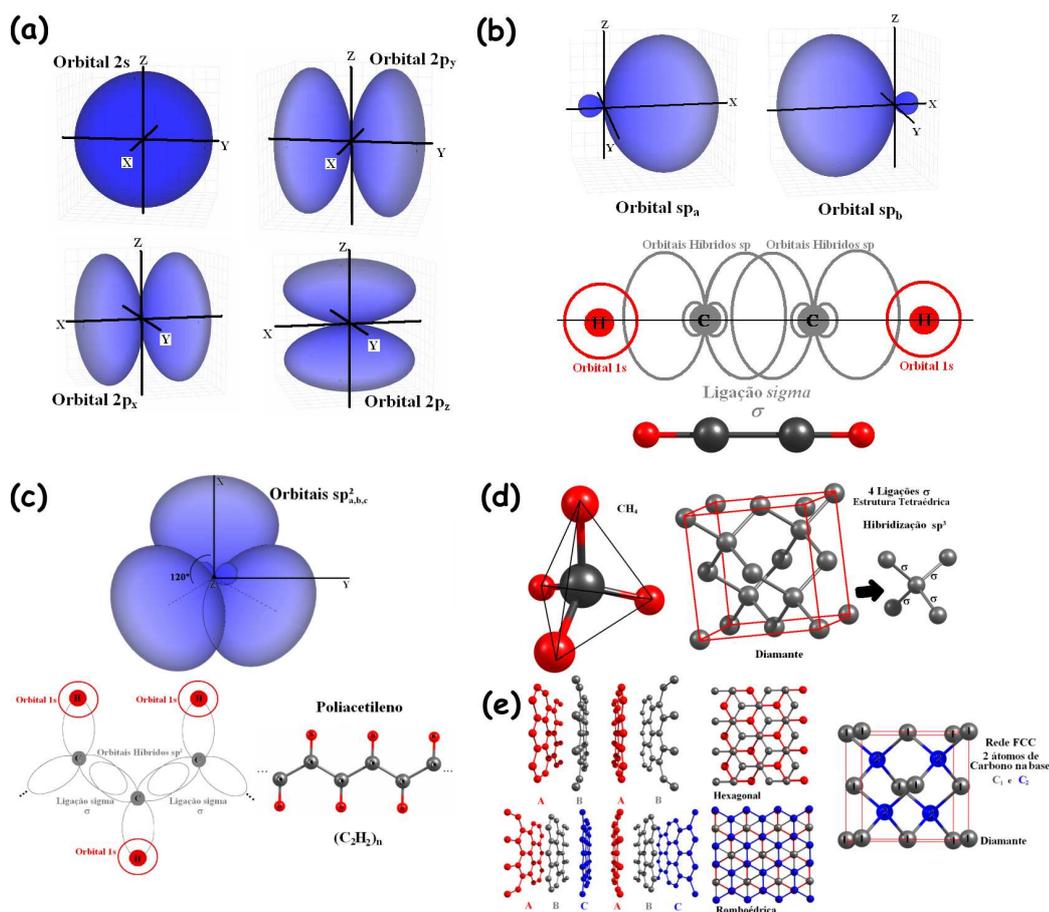


Figura 76: (a) Parte angular dos orbitais atômicos $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. (b) Orbitais Híbridos sp formando ligação σ no etino ou acetileno. (c) Os orbitais híbridos sp^2 formam um ângulo de 120° entre si explicando a forma do poliacetileno. (d) Estrutura tetraédrica do metano CH_4 e ligações sp^3 na estrutura cristalina do diamante. (e) Dois tipos de estrutura cristalina encontrada para o grafite e a estrutura cristalina do diamante.

APÊNDICE B – Grafeno: Modelo Tight-Binding para os elétrons π

A estrutura eletrônica do grafeno pode ser calculada através de um modelo bem simples de *tight-binding* considerando que os elétrons podem ser representados por orbitais atômicos bem localizados [277]. A estrutura de bandas para os elétrons π (orbitais $2p_z$) do grafeno pode ser calculada através deste modelo que considera os elétrons π descritos por funções de onda fortemente localizadas através dos orbitais atômicos $2p_z$. Aplicando o teorema de Bloch para este sistema cristalino, onde os vetores de rede do espaço real e recíproco do grafeno podem ser visualizados na Figura 77, e considerando apenas as interações com os três primeiros vizinhos dos átomos A e B (ver Figura 77c) podemos escrever a função de onda como

$$\Psi = \sum_{\vec{R}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) \left\{ \sum_n a_n \varphi_n^A(\vec{r} - \vec{R}) + \sum_m b_m \varphi_m^B(\vec{r} - \vec{R} - \vec{d}) \right\}. \quad (\text{B.1})$$

Ao aplicarmos a equação de Schrödinger $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ devemos fazer as considerações de que $a_n = b_m = 0$ para todo n e m diferente de π . Resolvendo o problema da matriz secular correspondente aos coeficientes a_π e b_π , temos:

$$\begin{pmatrix} \epsilon_\pi & f(\vec{k})t \\ f^*(\vec{k})t & \epsilon_\pi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\pi \\ b_\pi \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} 1 & f(\vec{k})s \\ f^*(\vec{k})s & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\pi \\ b_\pi \end{pmatrix},$$

onde ϵ_π é igual a energia do orbital atômico $2p_z$ dada por $\langle \varphi_\pi^A(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_\pi^A(\vec{r}) \rangle$, o termo t vale $\langle \varphi_\pi^A(\vec{r}) | \hat{H} | \varphi_\pi^B(\vec{r} - \vec{d}) \rangle$ e corresponde ao efeito da interação entre os orbitais do átomo A sobre um dos seus três primeiros vizinhos simétricos B através do Hamiltoniano \hat{H} . O valor de s é $\langle \varphi_\pi^A(\vec{r}) | \varphi_\pi^B(\vec{r} - \vec{d}) \rangle$ e representa o termo de *overlap* entre os orbitais $2p_z$ dos átomos A e B.

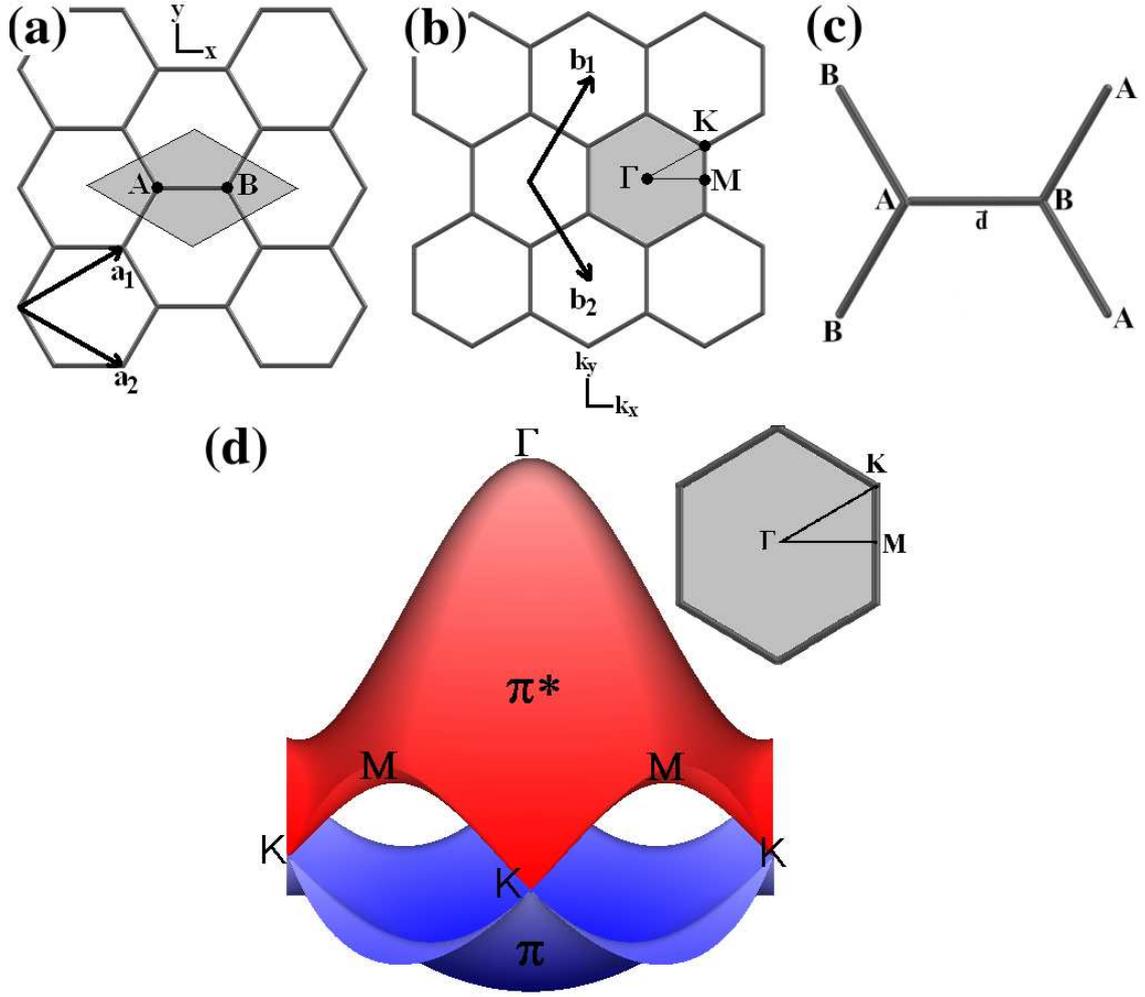


Figura 77: Espaço real (a) e recíproco (b) para o grafeno. (c) Três primeiros vizinhos dos átomos A e B. (a) Relação de dispersão para as bandas eletrônicas ligantes π (valência) e anti-ligantes π^* (condução) do grafeno. Os parâmetros utilizados foram $\epsilon_\pi = 0$, $t = -3,033$ eV e $s = 0,128$.

O valor de $f(\vec{k})$ é dado por uma soma de exponenciais sobre os vetores da rede do grafeno $\vec{R} = k\vec{a}_1 + l\vec{a}_2$ para o qual consideramos a interação entre os átomos. Isto conduz a

$$f(\vec{k}) = 1 + 2e^{-i\sqrt{3}k_x a/2} \cos(k_y a/2) \quad (\text{B.2})$$

Resolvendo o problema da matriz secular, encontramos

$$E^\pm(\vec{k}) = \frac{\epsilon_\pi \mp t\sqrt{|f(\vec{k})|^2}}{1 \mp s\sqrt{|f(\vec{k})|^2}} \quad (\text{B.3})$$

O gráfico destas duas bandas $E^+(k)$ e $E^-(k)$ (Eq. B.3) na primeira zona de Brillouin do grafeno está mostrado na Figura 77d. A folha de grafeno é um semicondutor de *gap* nulo

(semimetal) pois a estrutura eletrônica próxima à energia de Fermi é dada por uma banda preenchida π e uma banda vazia π^* que depende do vetor de onda de forma linear e que tocam uma na outra em seis pontos (K e K') na zona de Brillouin (Figura 77d). Sobre a superfície planar do grafeno há um “mar” de orbitais π vazios em cada átomo de carbono. Este modelo pode ser melhorado para melhor descrever resultados experimentais levando em consideração a interação dos orbitais sp^2 com o orbitais π , produzindo as bandas eletrônicas σ e σ^* .

Do ponto de vista teórico, os cientistas estavam quase convictos que uma folha de grafeno jamais poderia ser isolada experimentalmente devido sua alta instabilidade mecânica, ou seja, a tendência em perder a sua forma planar e gerar *clusters* de carbono amorfo ou até mesmo enrolar-se devido à presença das ligações terminais que são abertas. De outra maneira era necessário, a fim de garantir a estabilidade, a presença de mais grafenos alinhados paralelamente para formar o grafite. Os pesquisadores haviam conseguido isolar em solução finas camadas de grafite mas nunca constituída de apenas uma simples camada com a “espessura” de um átomo de carbono. Entretanto, um grande avanço nessa área foi realizado em 2004 quando um grupo de cientistas, liderado por K. S. Novoselov e A. K. Geim [3] da Universidade de Manchester isolaram e estudaram uma única folha de grafeno sobre uma superfície de SiO_2 . O isolamento de uma camada de grafeno foi realizado usando exfoliação mecânica de grafite. Os elétrons no grafeno podem se mover com velocidade da ordem de 100.000 km/s ($c/300$) com massa efetiva quase nula (dispersão linear). O grafeno se mostra ser um sistema com propriedades eletrônicas mais controláveis que os nanotubos de carbono, e já se projeta que uma eletrônica baseada no carbono poderá ser implementada usando o grafeno. Estruturas de grafeno podem ser fabricadas litograficamente usando tecnologias compatíveis com a indústria do silício. No grafeno, a velocidade dos elétrons é independente da energia, ou seja, os elétrons movem-se como fótons atuando como se fossem partículas praticamente sem massa, podendo ser assim descritos como férmions sem massa usando a teoria relativística de Dirac. Experimentos de Efeito Hall quântico e determinação de massa efetiva ciclotron confirmaram estas propriedades [4, 5].

APÊNDICE C – Espectroscopia Raman

C.1 Introdução

Espalhamento Raman é o espalhamento inelástico da luz. Na sua concepção mais simples, durante o evento de espalhamento ocorrem os seguintes processos: (1) um elétron é excitado da banda de valência para um estado de energia qualquer virtual (que não necessariamente é um estado eletrônico do sistema) através da absorção de um fóton; (2) o elétron excitado é espalhado através de fônons que podem emitir ou absorver energia; (3) o elétron é então relaxado de volta para a banda original de valência se recombinando com o buraco emitindo um fóton. Observamos geralmente o espectro Raman coletando o fóton espalhado (luz) que possui energia menor (ou maior) que a energia do fóton incidente, por uma diferença igual a energia dos fônons envolvidos no processo. Se o estado virtual corresponde a um verdadeiro estado eletrônico na banda de condução do sistema, então o processo de espalhamento Raman se torna Ressonante. O espalhamento Raman pode ocorrer com a emissão ou absorção de um fônon, e estes dois processos são chamados de Stokes e anti-Stokes, respectivamente. O espalhamento Raman, de uma forma geral, se refere ao espalhamento inelástico da luz, não somente por fônons, mas continua válido para qualquer excitação elementar (mágnons, plásmons, etc.) que satisfaça, no processo de espalhamento, a conservação de energia e momentum.

C.2 Abordagens Clássica e Quântica do Espalhamento Raman

Descreveremos aqui um modelo simples no qual ambos a radiação eletromagnética e o sistema material em questão¹ serão tratados classicamente [278, 279]. Embora uma

¹Por motivos de simplificação, consideraremos o efeito Raman e Rayleigh numa molécula, de tal forma que todas as grandezas físicas serão vistas do ponto de vista molecular (níveis de energias). Tal abordagem também é válida para cristais desde que toda a análise se concentre no ponto Γ .

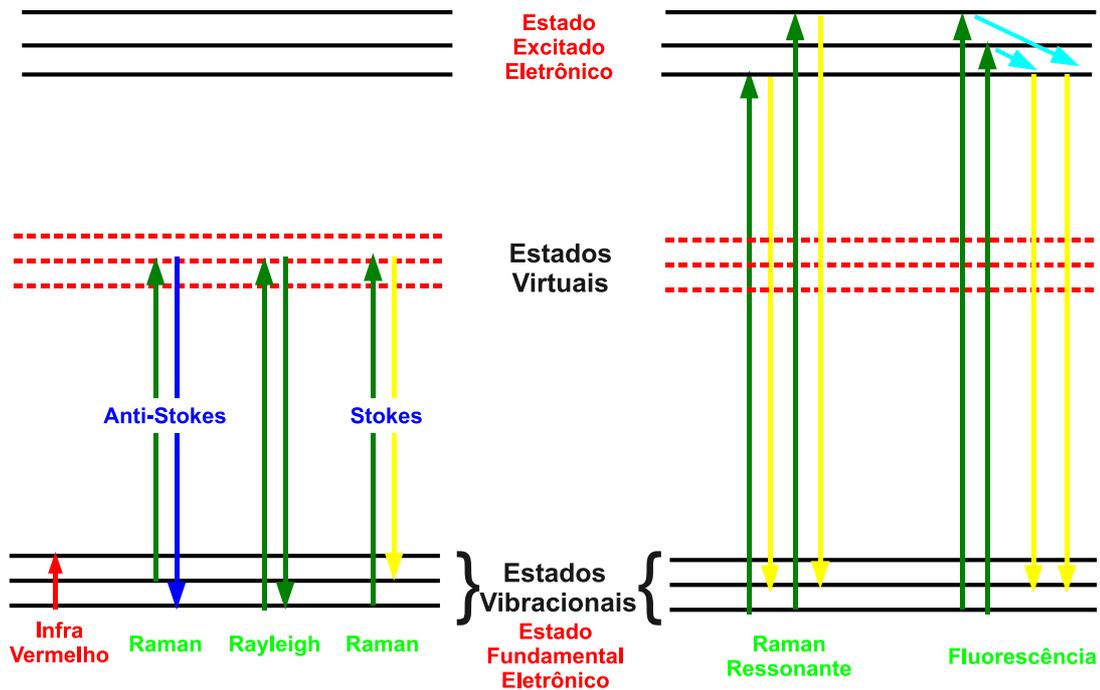


Figura 78: Diversos processos de espalhamento da luz. O espalhamento elástico da luz é o espelhamento Rayleigh enquanto o inelástico é chamado de espalhamento Raman. Quando o estado intermediário no espalhamento Raman deixa de ser um estado virtual e passa a ser um verdadeiro estado excitado do sistema, obtemos um processo chamado de Raman Ressonante.

teoria clássica não possa lidar com todos os aspectos do espalhamento Rayleigh e Raman, ela fornece idéias consistentes com tais espalhamentos, particularmente, a dependência com a frequência, e também alguns aspectos das regras de seleção. O efeito Raman está diretamente ligado ao momento de dipolo *induzido* na molécula através da presença do campo elétrico da luz incidente.

Então, nosso objetivo é calcular o vetor dipolo elétrico induzido, que esperamos ser dependente da frequência incidente. Assim de uma forma geral a interação do momento de dipolo com a luz conduz a

$$\mathbf{p} = \alpha \cdot \mathbf{E} + \beta \cdot \mathbf{E}\mathbf{E} + \gamma \cdot \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E}\dots \quad (\text{C.1})$$

onde \mathbf{E} é o campo elétrico da luz incidente, considerada um onda plana, monocromática, de frequência ω_1 , e α é o tensor polarizabilidade (o qual fornece informação sobre a resposta linear do sistema à perturbação da luz). Os termos de ordem maior são costumeiramente desconsiderados e apenas a resposta linear do sistema é estudada em primeira

aproximação. O tensor polarizabilidade, em geral, é função das coordenadas atômicas e portanto das frequências das vibrações moleculares. Considerando uma molécula no espaço livre, com todas as posições atômicas fixas e em posições de equilíbrio conformacional, podemos escrever a polarizabilidade como função das coordenadas normais de vibração, em uma expansão em série de Taylor (com respeito a posição de equilíbrio)

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l \dots \quad (\text{C.2})$$

onde $(\alpha_{ij})_0$ é o valor de α_{ij} na configuração de equilíbrio, Q_k e Q_l são coordenadas normais das vibrações associadas com as frequências ω_k e ω_l somadas sobre todas as coordenadas. Se desprezamos os termos de ordem mais alta ou seja considerando apenas a primeira contribuição da equação anterior, estaremos trabalhando dentro da chamada *aproximação harmônica eletrônica*, onde a variação da polarizabilidade é linear com as coordenadas normais. Assim reescrevemos a polarizabilidade como:

$$(\alpha_{ij})_k = (\alpha_{ij})_0 + (\alpha'_{ij})_k Q_k \quad (\text{C.3})$$

onde

$$(\alpha'_{ij})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0, \quad (\text{C.4})$$

ou na forma tensorial

$$\boldsymbol{\alpha}_k = \boldsymbol{\alpha}_0 + \boldsymbol{\alpha}'_k Q_k. \quad (\text{C.5})$$

Assumindo um movimento harmônico do sistema, as coordenadas normais de vibração Q_k são escritas como funções harmônicas com frequência ω_k . O campo elétrico da luz também é oscilante com frequência ω_1 . Temos

$$Q_k = \frac{1}{2} Q_k^0 [\exp(-i(\omega_k t + \delta_k)) + \exp(i(\omega_k t + \delta_k))] \quad (\text{C.6})$$

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} \mathbf{E}_0 [\exp(-i\omega_1 t) + \exp(i\omega_1 t)] \quad (\text{C.7})$$

Assim, podemos reescrever então o vetor momento de dipolo induzido como

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= (\boldsymbol{\alpha}_0 + \boldsymbol{\alpha}'_k Q_k) \cdot \left(\frac{1}{2} \mathbf{E}_0 [\exp(-i\omega_1 t) + \exp(i\omega_1 t)] \right) \\ \mathbf{p} &= \left(\boldsymbol{\alpha}_0 + \boldsymbol{\alpha}'_k \frac{1}{2} Q_k^0 [\exp(-i(\omega_k t + \delta_k)) + \exp(i(\omega_k t + \delta_k))] \right) \cdot \left(\frac{1}{2} \mathbf{E}_0 [\exp(-i\omega_1 t) + \exp(i\omega_1 t)] \right) \\ \mathbf{p} &= \mathbf{p}(\omega_1) + \mathbf{p}(\omega_1 - \omega_k) + \mathbf{p}(\omega_1 + \omega_k) \end{aligned}$$

onde facilmente (após algumas manipulações com as funções exponenciais) podemos obter:

$$\mathbf{p}(\omega_1) = \frac{1}{2} \mathbf{p}_0^{Ray} [\exp(-i\omega_1 t) + \exp(i\omega_1 t)]$$

$$\mathbf{p}(\omega_1 \pm \omega_k) = \frac{1}{2} \mathbf{p}_0^{Ram} [\exp -i((\omega_1 \pm \omega_k)t + \delta_k) + \exp i((\omega_1 \pm \omega_k)t + \delta_k)]$$

onde $\mathbf{p}_0^{Ray} = \alpha_0 \mathbf{E}_0$, $\mathbf{p}_0^{Ram} = 1/2 \alpha' \mathbf{E}_0$. Podemos ver claramente que o termo $\mathbf{p}(\omega_1)$ vale para a emissão de radiação espalhada com frequência ω_1 , ou seja, o Espalhamento Rayleigh, assim como os termos $\mathbf{p}(\omega_1 + \omega_k)$ e $\mathbf{p}(\omega_1 - \omega_k)$, os quais valem para a emissão de radiação com frequências $\omega_1 + \omega_k$ e $\omega_1 - \omega_k$, descrevem o Espalhamento Raman anti-Stokes e Stokes, respectivamente.

Do ponto de vista quântico a abordagem do espalhamento Raman pode ser entendida simplesmente através de uma teoria da perturbação de primeira ordem de tal forma que a transição de um estado inicial $|i\rangle$ para um estado final $|f\rangle$ é dado pela probabilidade de transição induzida pelo operador do momento de dipolo \hat{p} , de tal forma que o momento de dipolo em primeira aproximação (primeira-ordem) será dado por [279]

$$(p^{(1)})_{ij} = \langle \psi_f^{(1)} | \hat{p} | \psi_i^{(0)} \rangle + \langle \psi_f^{(0)} | \hat{p} | \psi_i^{(1)} \rangle \quad (C.8)$$

onde $\psi_i^{(0)}$ e $\psi_f^{(0)}$ são as funções de onda não-perturbadas dos estados inicial e final, respectivamente. $\psi_i^{(1)}$ e $\psi_f^{(1)}$ são as funções de onda correspondente à perturbação de primeira ordem. Então, o desenvolvimento consiste em obter relações para as funções de onda perturbadas em termos das funções de onda não-perturbadas e do conjunto de autofunções $\psi_r^{(1)}$ do sistema. Tais relações são derivadas seguindo algumas condições: a perturbação é de primeira ordem, o hamiltoniano da interação para a perturbação é inteiramente da natureza do momento dipolar e a perturbação é produzida por um campo elétrico dependente do tempo associado a uma onda plana eletromagnética monocromática de frequência ω_1 . Estas condições permitem obter $\psi_i^{(1)}$ e $\psi_f^{(1)}$. Consequentemente, os termos resultantes são associados de acordo com suas dependência na frequência e os termos correspondentes ao espalhamento Rayleigh e Raman são identificados. Pode-se mostrar que neste caso, as componentes μ e ν da polarizabilidade da transição entre os estado i e f será dado por [278]

$$(\alpha_{\mu\nu})_{fi} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f | \hat{p}_\mu | r \rangle \langle r | \hat{p}_\nu | i \rangle}{\omega_{ri} - \omega_1 - i\Gamma_r} + \frac{\langle f | \hat{p}_\nu | r \rangle \langle r | \hat{p}_\mu | i \rangle}{\omega_{rf} + \omega_1 - i\Gamma_r} \right\} \quad (C.9)$$

onde $|r\rangle$, $|i\rangle$ e $|f\rangle$ correspondem às funções $\psi_r^{(0)}$, $\psi_i^{(0)}$ e $\psi_f^{(0)}$, respectivamente. Os valores de ω_{ir} correspondem às diferenças de energia entre os estados r e i e Γ_r à largura de nível do estado r . A equação acima descreve ao mesmo tempo os processos de Raman Stokes com o termo $(\omega_{ri} - \omega_1)$ e anti-Stokes $(\omega_{rf} + \omega_1)$. Mais ainda, podemos ver que quando $\omega_1 \rightarrow \omega_{ri}$ ou $\omega_1 \rightarrow \omega_{fr}$ obtemos singularidades nas polarizabilidade, o que significa condições para

a ativação do processo Raman ressonante.

Em geral, as intensidades Stokes e anti-Stokes não são as mesmas no espectro Raman, porque a condição para que haja espalhamento anti-Stokes é que o sistema esteja já em um estado vibracional excitado, conforme visto na Figura 78. Do ponto de vista estatístico, a população de estados excitados segue a distribuição de Boltzmann, de tal forma que a relação entre as intensidades é dada por [280]

$$\frac{I_A}{I_S} = \left(\frac{\omega_1 + \omega_k}{\omega_1 - \omega_k} \right)^4 \exp\left(-\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}\right) \quad (\text{C.10})$$

Assim, para pequenas frequências, as intensidades Stokes e anti-Stokes são comparáveis, mas para modos vibracionais de maior frequência, torna-se muito difícil observar as bandas anti-Stokes. Em baixas temperaturas o espectro anti-Stokes possui sinal extremamente reduzido conforma mostra a Eq. C.10.

C.3 Processos de Espalhamento Raman Ressonante para SWNTs

O número de fônons emitidos antes da relaxação da rede cristalina pode ser um, dois ou mais, o que é chamado, respectivamente de processos Raman de 1-fônon, 2-fônon ou multi-fônons. A ordem do espalhamento é definida como o número de eventos na sequência total do espalhamento, incluindo o espalhamento elástico por uma imperfeição (uma borda ou um defeito) da rede cristalina. Na Fig. 79, temos uma visão geral de alguns espalhamentos ressonantes possíveis para a primeira e segunda ordem no grafeno. Um espalhamento com apenas um evento elástico, isto é, a mudança na direção do fóton, mas sem deslocamento de frequência corresponde ao espalhamento Rayleigh da luz. Nos outros casos, a fim de satisfazer as recombinações do par elétron-buraco, os estados espalhadores $\vec{k} + \vec{q}$ não podem ser diferentes em relação a \vec{k} , por mais que duas vezes o vetor de onda do fóton. Devido a esta conservação do momentum e devido ao valor de vetor de onda do fóton ser pequeno observamos, em geral no espectro Raman, apenas espalhamentos do centro da zona de Brillouin (ponto Γ) onde $q \approx 0$.

No grafeno, a banda G localizada em torno de 1582 cm^{-1} é o único pico Raman ativo proveniente de um processo de primeira ordem. Um outro modo com $\omega \neq 0$, o modo oTO, não é ativo no Raman, apenas no infravermelho. Nos SWNTs, o espectro da banda G, que devido a efeitos de curvatura, perde a degenerescência, separando em algumas componentes em torno de 1590 cm^{-1} juntamente com os modos RBM, são os principais

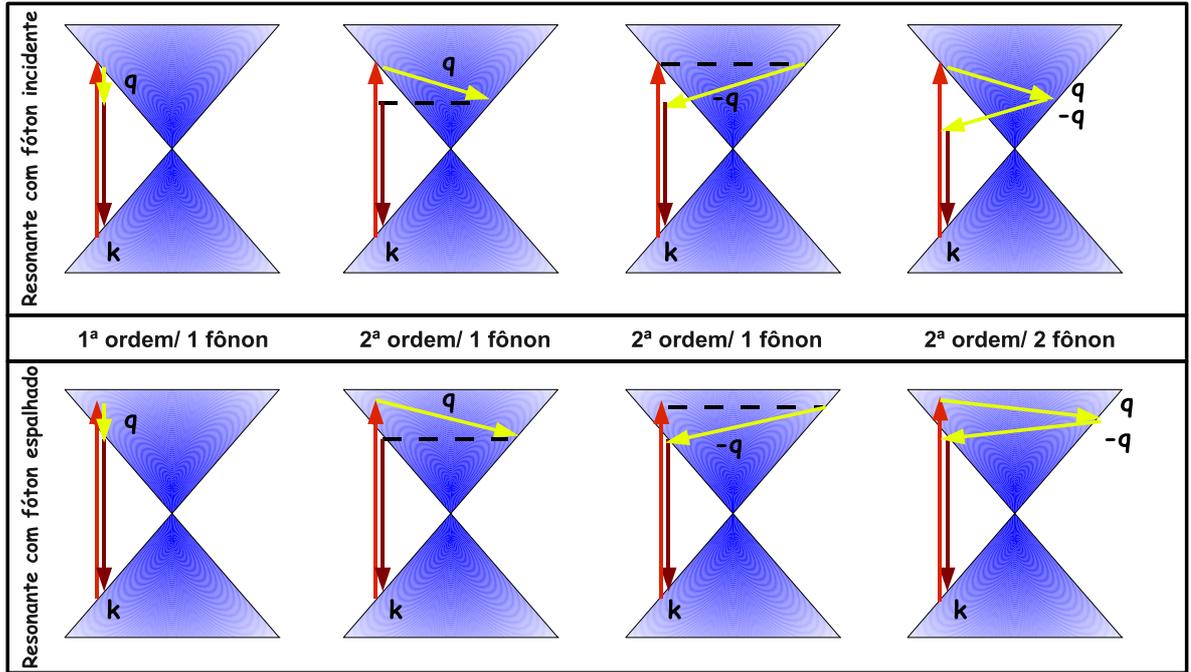


Figura 79: Processos de espalhamento Raman ressonante de primeira e segunda ordem envolvendo um ou dois fônons no grafeno. As figuras de cima mostram a ressonância com o fóton incidente enquanto as de baixo com o fóton espalhado. As linhas tracejadas mostram um espalhamento elástico acontecendo para haver recombinação do par elétron-buraco para o caso da emissão de segunda-ordem mas com emissão de apenas um fônon.

modos ativos no espectro Raman provenientes de processos de espalhamento de primeira ordem.

De um modo geral na maiorias dos materiais, quando uma absorção (ou emissão) ótica é para (ou a partir de) um estado eletrônico real do sistema, os denominadores das Eq. C.9 se tornam máximos. Isto é um fenômeno geral de ressonância que ocorre na presença de um campo elétrico oscilante. Então, há duas condições de ressonância para as transições óticas: (1) ser ressonante com a energia do fóton incidente ou (2) ser ressonante com a energia do fóton espalhado. Quando a ressonância ocorre com fóton incidente, a energia incidente do laser (E_{laser}) tem a mesma separação entre os níveis eletrônicos (ΔE), enquanto que uma ressonância com o fóton espalhado, a energia do laser é inferior (anti-Stokes) ou superior (Stokes) a ΔE pela energia do fônon ($\hbar\omega_q$).

$$E_{laser} = \Delta E \quad (\text{Ressonância com o fóton incidente}) \quad (\text{C.11})$$

$$E_{laser} = \Delta E \pm \hbar\omega \quad (\text{Ressonância com o fóton espalhado}) \quad (\text{C.12})$$

O sinal + (-) se refere aos processos Stokes (anti-Stokes).

Para o caso dos SWNTs, as energias de fônons da banda G ($\sim 0,2$ eV) são suficientemente maiores que as energias de fônons do modo RBM ($\sim 0,02$ eV) quando comparadas com a variação das energias de ressonância (10 meV), de tal forma que somente pode ser observado no espectro modos RBM e banda G ao mesmo tempo para a condição de espalhamento em ressonância com o fóton incidente e não para o fóton espalhado. Obviamente, se a energia do laser não coincide com as energias de ressonância, as transições óticas podem ser entendidas como um processo de espalhamento Raman com um estado intermediário virtual. O sinal correspondente dá origem ao chamado espectro Raman não-ressonante o qual é muito mais fraco em intensidade que o espectro Raman ressonante por um fator, em geral, de 10^3 . No caso dos SWNTs, não somente a intensificação pelas condições de ressonância, mas também as singularidades nas JDOS contribuem para a intensidade Raman. Quando a energia do laser do fóton incidente ou do fóton espalhado tem a mesma energia que uma dada vHS na JDOS, a intensidade Raman se intensifica de forma marcante para qualquer SWNT que satisfaça as condições de ressonância. Esta é a razão de porque consegue-se um sinal razoável para um único isolado SWNT na presença de muito outros SWNTs não-ressonantes. Especificando as energias de ressonância e as energias de fônons para um dado SWNT, podemos identificar o sinal de um SWNT com seu conjunto (n,m) específico e seu fônons.

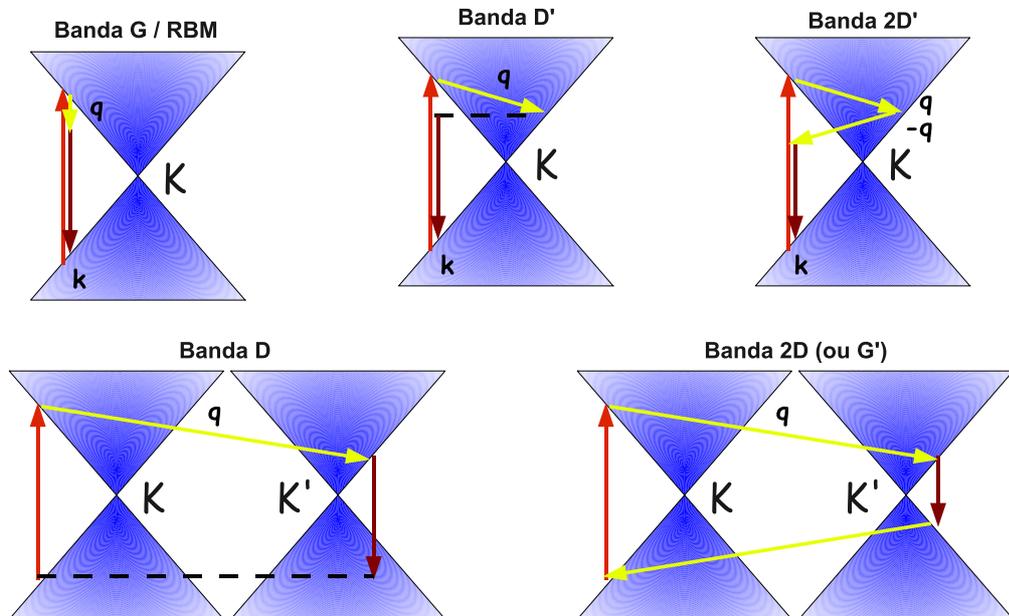


Figura 80: Origem dos modos observados no espectro Raman dos SWNTs.

Nos processos de espalhamento Raman de segunda ordem, vetores \vec{q} e $-\vec{q}$ estão envol-

vidos de forma que o elétron pode retornar sua posição original \vec{k} após o espalhamento. Consiste de (1) dois eventos de espalhamento por fônons ou (2) um espalhamento por fônons e outro espalhamento elástico. No caso de espalhamento por dois fônons, pode estar envolvido os mesmos fônons (modo de sobretom) ou fônons diferentes (modos de combinação). No processo de dupla ressonância para materiais carbonosos, o elétron (1) absorve um fóton no estado \vec{k} , (2) é espalhado para o estado $\vec{k} + \vec{q}$, (3) espalha de volta para o estado \vec{k} e (4) emite um fóton por recombinação do par elétron-buraco no estado k . Sabe-se que a estrutura eletrônica do grafeno próximo do nível de Fermi é linear em relação ao vetor da rede recíproca \vec{k} , de tal forma que há um cruzamento em torno do ponto K da zona de Brillouin (ver Fig. 79). Quando a energia do laser aumenta, o vetor de ressonância \vec{k} para o elétron se move para longe do ponto K. No processo de dupla ressonância, o vetor correspondente do fônon \vec{q} deve aumentar com o aumento de k , medido a partir do ponto K. Então, mudando a energia de excitação do laser, observamos a energia do fônon $\hbar\omega_q$ modificar. Este efeito é observado experimentalmente como uma dispersão da energia do fônon como função da energia de excitação. Um laser com energia variável pode inferir com precisão a variação de todos os modos Raman que possuem eventualmente comportamento dispersivo, assim como é o caso da banda D e banda G' para SWNTs (ver Fig. 80). Mais ainda num processo de dupla ressonância duas condições de ressonância para os três estados intermediários devem ser satisfeitas, de modo que o estado $\vec{k} + \vec{q}$ é sempre um estado real e o estado inicial ou final também é um estado de ressonância². Desde que a energia do fônon é muito menor que a energia do elétron foton-excitado, nós podemos considerar como primeira aproximação que um elétron espalhado de um ponto \vec{k} para um outro ponto \vec{k} na mesma linhas de energia constante. No caso do grafite, há duas linha de energia constante não-equivalentes localizadas nos pontos K e K'. Assim, espera-se que um espalhamento por fônons na vizinhança de K ou um espalhamento que leva o elétron de um ponto K para outro ponto K', os quais são chamados de espalhamento intra-vale e inter-vale, respectivamente. Nota-se que no espalhamento Raman de primeira ordem, $q \sim 0$, de tal forma que somente os processos intra-vale são permitidos.

²De fato, para esquemas de espalhamento das Fig. 79 e 80, a equação C.9 é insuficiente para a completa descrição do processo Raman envolvido. Neste caso, torna-se necessário uma extensão da teoria Raman onde as interações elétron-luz, elétron-fônon e o espalhamento elétron-elétron induzido por defeito, devem ser descritos por uma generalização de 3ª e 4ª ordem usando matrizes de espalhamento de 1ª ordem $M_{\rho\sigma}$ entre os diversos estados virtuais intermediários [281].

APÊNDICE D – Detalhes dos Experimentos de Altas Pressões e Altas Temperaturas

Neste apêndice descreveremos alguns detalhes dos experimentos conduzidos nesta Tese. A Figura 81 mostra a evolução da largura de linha do pico R_1 de luminescência do rubi para os experimentos realizados nos Capitulo 4 e 5. Observa-se que para os experimentos realizados com óleo de parafina, a largura de linha começa a aumentar logo a partir de 5 GPa. Esse comportamento é relacionado com a perda de hidrostaticidade do meio compressor. Para o experimento realizado com NaCl sólido, a largura de linha se mantém constante até 12 GPa onde começa a aumentar, mas de forma mais lenta que para o óleo de parafina.

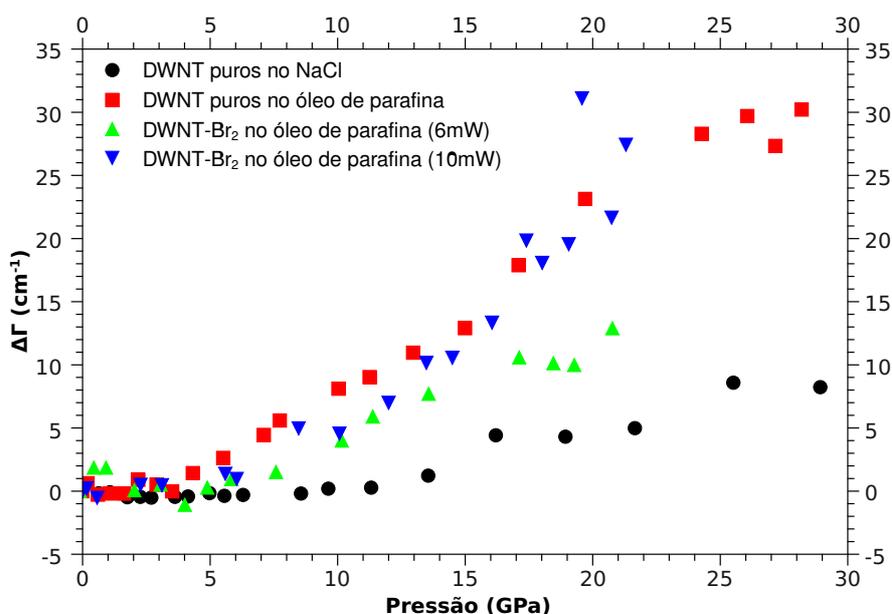


Figura 81: Evolução das larguras de linha relativa ao valor inicial para 0,0 GPa para os quatro experimentos realizado usando a DAC.

A temperatura nos experimentos *Exp1*, *Exp2* e *Exp3* do Capítulo 6 foi calibrada usando a potência perdida por efeito Joule no forno resistivo (cilindro) de carbono através da passagem de corrente após aplicação de tensão, como mostra a Figura 82. A gaxeta de boron-epoxy de 5mm foi utilizada nesses experimentos.

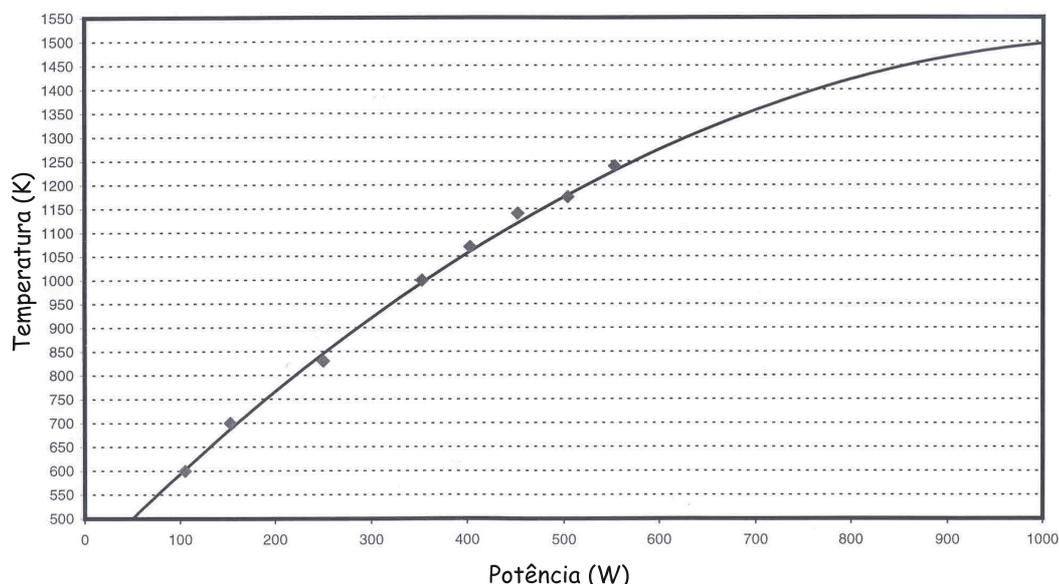


Figura 82: Curva de calibração para os experimentos realizados usando a gaxeta de boron-epoxy 5mm e o cilindro de carbono com calibração da resistência elétrica, medindo a corrente I e a voltagem V aplicada. Assim a Potência (em Watts) é correlacionada com a temperatura (em Kelvin) no cilindro de carbono.

De forma semelhante e usando as equações de estado conhecidas para materiais como MgO e NaCl a pressão de óleo da bomba do compressor (em bars) pode ser relacionada com a pressão *in situ* (em GPa) a qual é aplicada na gaxeta de boron-epoxy de 5mm (ver Figura 83) e transmitida através do cilindro de BN.

Da mesma forma, usando equações de estado conhecidas de materiais NaCl e ponto fixos de transição de fase do Bismuto (Bi) e do Tálho (Tl) (ver Figura 84), a pressão de óleo da bomba do compressor (em bars) pode ser relacionada com a pressão *in situ* (em GPa) a qual é aplicada na gaxeta de pirofilita de 7mm e transmitida através do cilindro de BN.

A temperatura no experimento *Exp4* do Capítulo 6 foi calibrada usando a potência fornecida no forno resistivo (cilindro) de carbono através da passagem de corrente com resistência gerando temperatura necessária por efeito Joule. Nestes experimentos foram utilizado a gaxeta de pirofilita de 7mm (ver Figura 85).

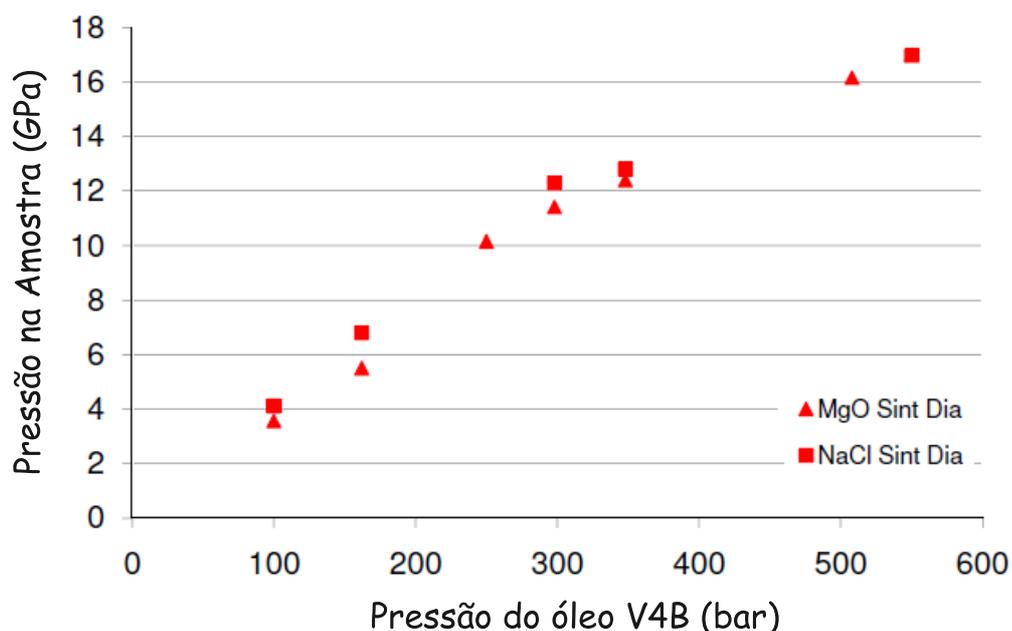


Figura 83: Curva de calibração para o experimento realizado na gaxeta de boron-epoxy 5mm, usando equações de estado do MgO e do NaCl. Assim a Pressão de óleo (em bars) é correlacionada com a pressão (em GPa) na gaxeta de boron-epoxy.

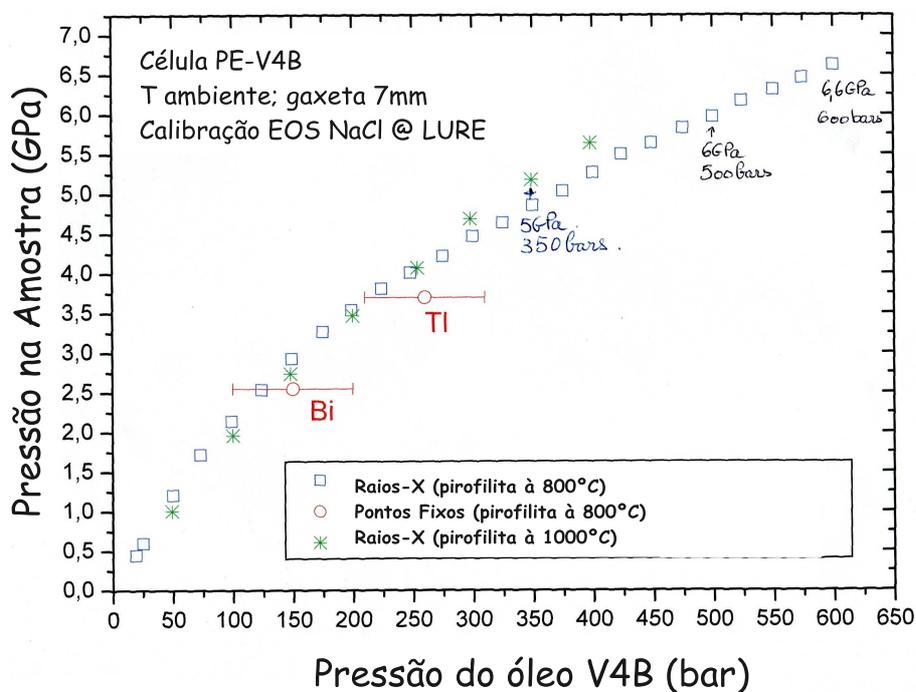


Figura 84: Curva de calibração para o experimento realizado na gaxeta de pirofilita 7mm, usando equações de estado do NaCl e pontos fixos Bi/Tl. Assim a pressão de óleo (em bars) é correlacionada com a pressão (em GPa) na gaxeta de pirofilita.)

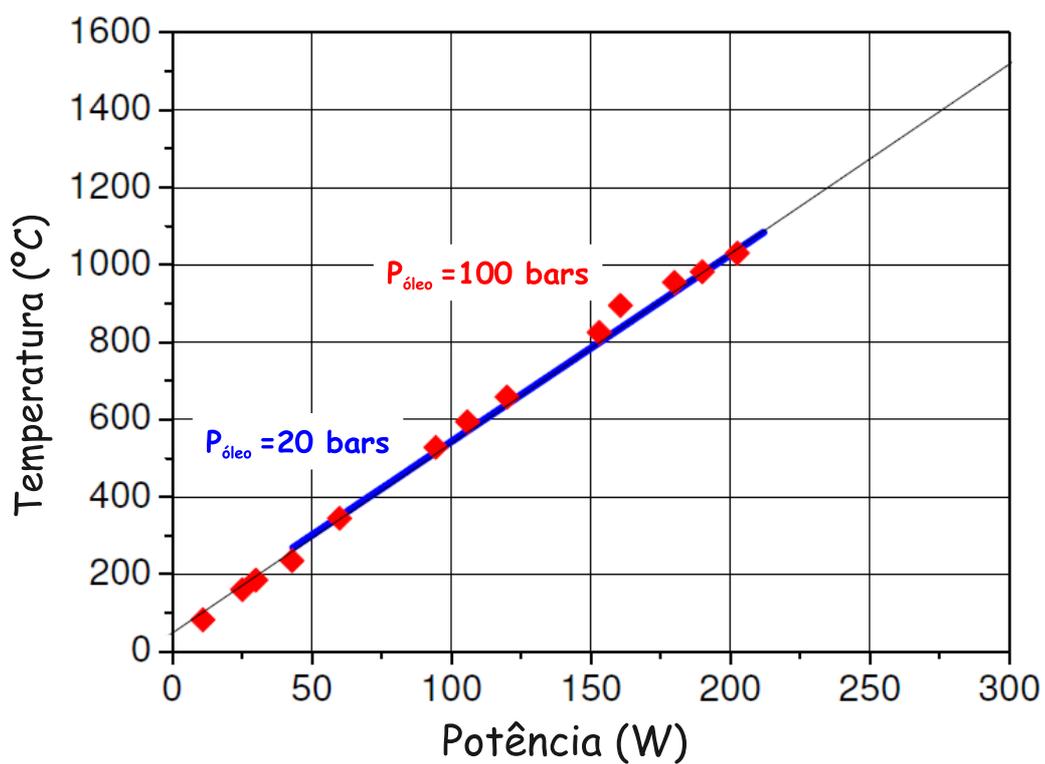


Figura 85: Curva de calibração para o experimento realizado na gaxeta de pirofilita de 7mm, usando o cilindro de carbono com calibração da resistência elétrica, medindo a corrente I e a voltagem V aplicada. A potência (em Watts) é correlacionada com a temperatura (em Celsius) no cilindro de carbono, para diferentes curvas com pressão de óleo constante (20 bars e 100 bars).

APÊNDICE E – Detalhes dos Cálculos de Fônons para SWNTs e DWNTs

Serão descritos neste apêndice informações complementares sobre a metodologia usada no cálculo de fônons descritos no Capítulo 4 para estudar as propriedades vibracionais de SWNTs e DWNTs quando submetidos a compressão hidrostática. Na Figura 86 mostramos os gráficos pressão x volume para mostrar que quando há uma transição de fase determinada pela mudança de inclinação da curva de entalpia, ocorre uma descontinuidade de volume do *bundle*. Nesta Figura mostramos transições de fase ocorrendo nos valores 1,5 e 2,5 GPa para o SWNT (8,8) para circular-oval e oval-*peanut*, respectivamente. Da mesma forma o SWNT (18,0) experimenta uma transição de fase circular-hexagonal em 1,2 GPa e outra hexagonal-*peanut* em 1,5 GPa. O SWNT (24,0) apresenta a fase poligonal em 0,0 GPa de uma transição de fase poligonal-*peanut* em 0,6 GPa. Estes resultados também nos dizem que a transição oval-*peanut* tende a ser contínua para nanotubos de diâmetro pequeno. A Figura 87 mostra várias transições de fase através da construção de variação de entalpia para outros SWNTs estudados.

Nossos resultados também sugerem que os valores p_2 e p'_2 respectivamente para as transição oval-*peanut* e hexagonal-*peanut* obedecem a função C/d_t^3 da mesma forma que foi proposto em estudos teóricos anteriores [30, 28]. Este ajuste ($C=4,63\text{nm}^3.\text{GPa}$) foi feito para todos os nanotubos *zigzag* e *armchair* estudados. Entretanto, observamos que os valores para os tubos *armchair* diferenciam levemente dos valores para tubos *zigzag* sugerindo uma leve dependência com a quiralidade especialmente para nanotubos de diâmetro menores. As transições p_1 e p'_1 apesar de serem inversamente proporcionais com o aumento diâmetro, não puderam ser escalonadas com a lei d_t^{-3} (ver Figura 88).

Os resultados dos estudos dos modos tangenciais durante a poligonalização da seção transversal dos SWNT (18,0) em torno de 1,4 GPa estão mostrados na Figura 89 e 90. É possível observar que os modos relacionados à contribuição da PDOS para menores

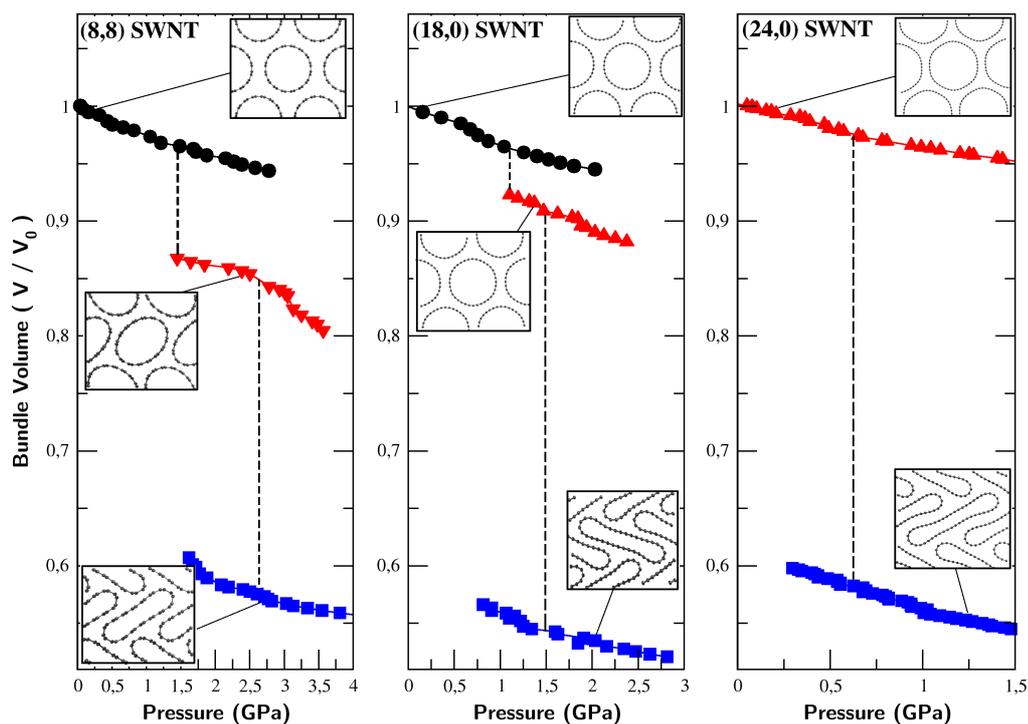


Figura 86: Gráficos de pressão e volume para SWNT (8,8), (18,0) e (24,0). As linhas verticais horizontais denotam a pressão de transição.

freqüências ($1725\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$) tem sua amplitude máxima localizada em ângulos 0° , 60° , 120° , 180° , 240° , enquanto que os modos relacionados a contribuição à PDOS para maiores freqüências ($1775\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) tem sua amplitude máxima localizada em ângulos 30° , 90° , 150° , 210° , 270° . Isto significa que o *splitting* da PDOS relacionada aos modos G observados em 1,4 GPa é devido a modos que estão localizados nas arestas do hexágono (seção transversal do SWNT (18,0) em 1,4 GPa).

Nas Figuras 91 e 92 podemos observar a evolução das propriedades vibracionais dos SWNT (10,0) e SWNT (24,0) com o aumento da pressão. É possível observar que o *splitting* observados para SWNT (18,0) e (24,0) não aparece para SWNTs (10,0).

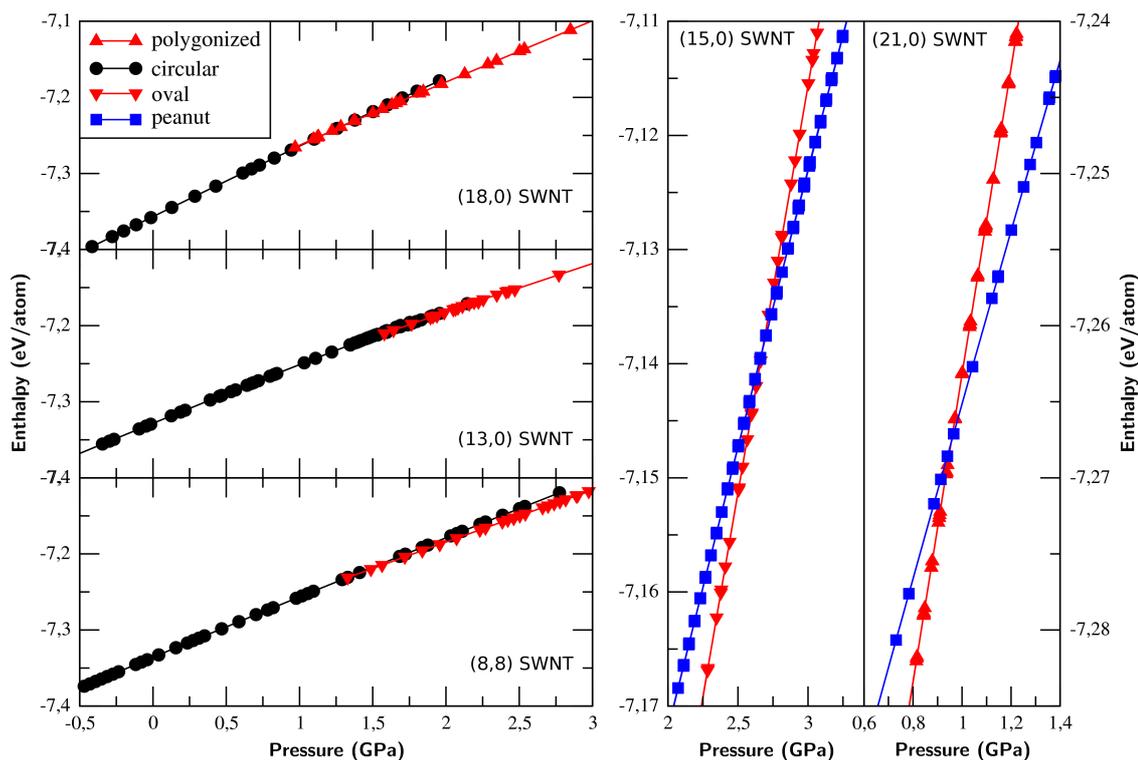


Figura 87: Gráfico de entalpia x pressão para vários SWNTs estudados.

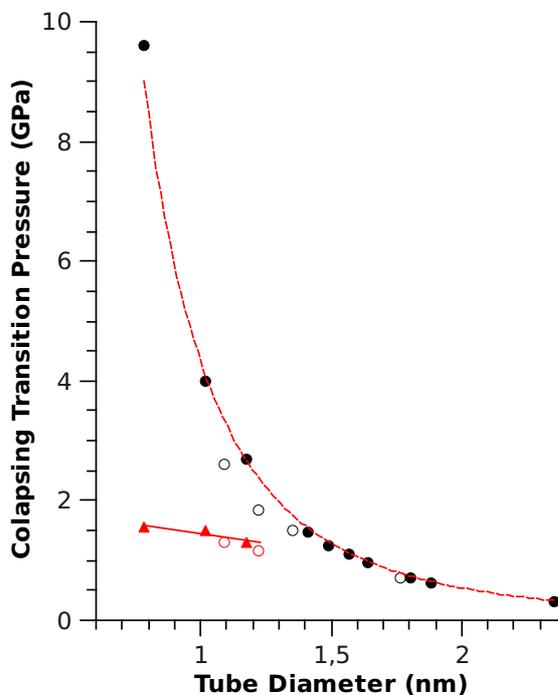


Figura 88: Valores de pressão de transição em função do diâmetro dos SWNTs. Círculos abertos valem para SWNT *armchair* enquanto símbolos fechados valem para SWNTs *zigzag*. Em vermelho, transições p_1 e em preto transições p_2 e p'_2 .

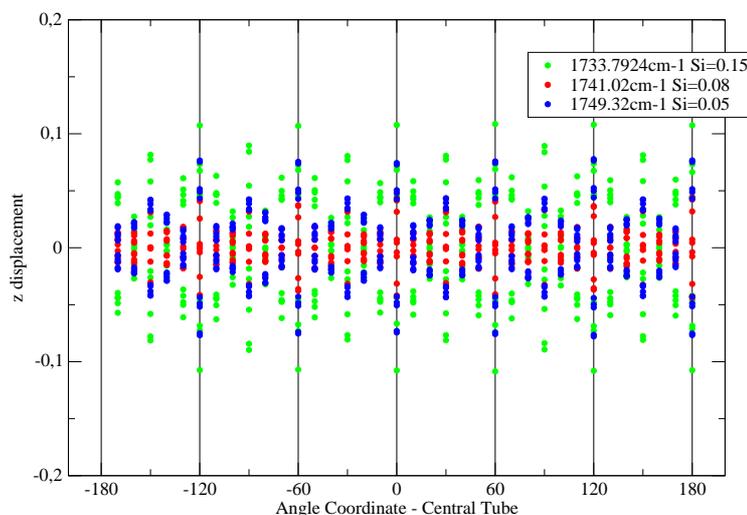


Figura 89: Amplitudes dos deslocamentos tangenciais para modos na região de $1725\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ para os SWNT (18,0) em 1,4 GPa. Os valores S_i denotam o valor do produto escalar entre o autovetor de prova G e o modo estudado correspondente, o que corresponde aos modos que mais contribuem para a v -PDOS.

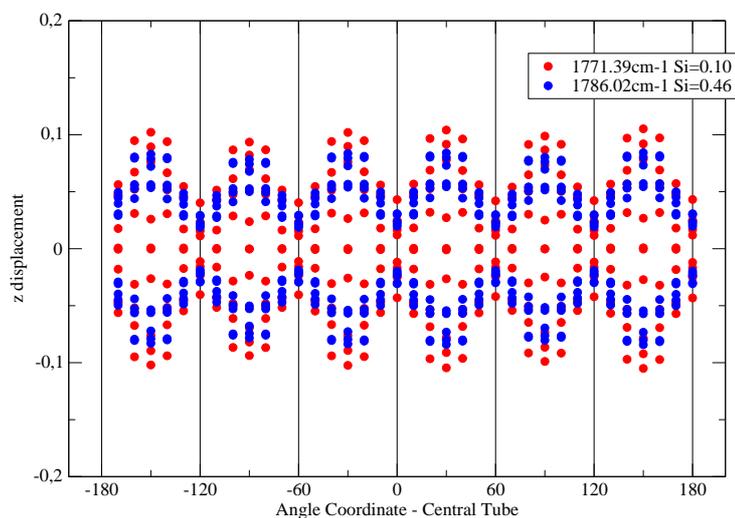


Figura 90: Amplitudes dos deslocamentos tangenciais para modos na região de $1775\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ para os SWNT (18,0) em 1,4 GPa. Os valores S_i denotam o valor do produto escalar entre o autovetor de prova G e o modo estudado correspondente, o que corresponde aos modos que mais contribuem para a v -PDOS

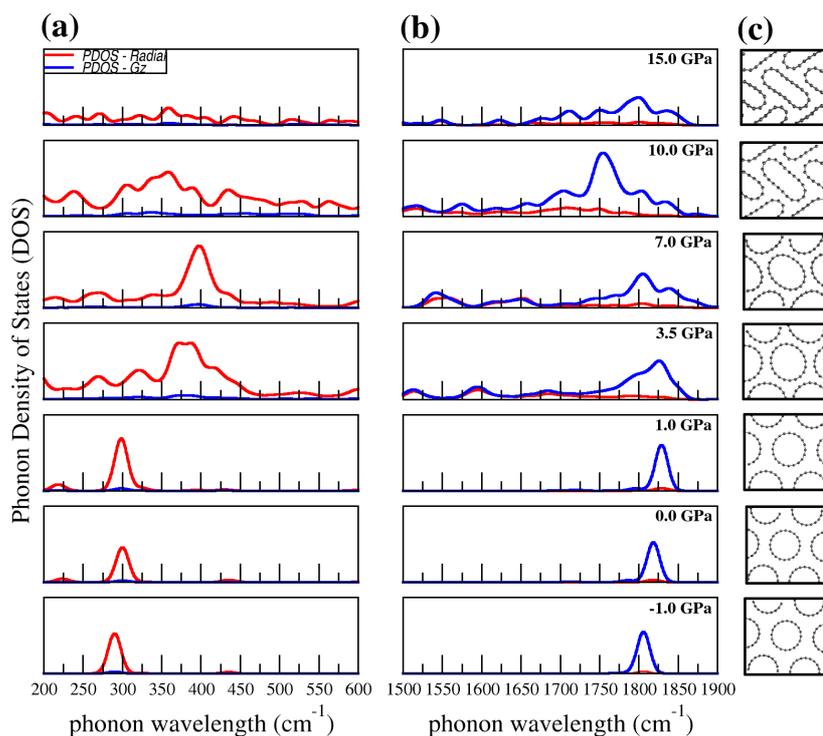


Figura 91: v-PDOS para SWNT (10,0) em diversos pontos de pressão.

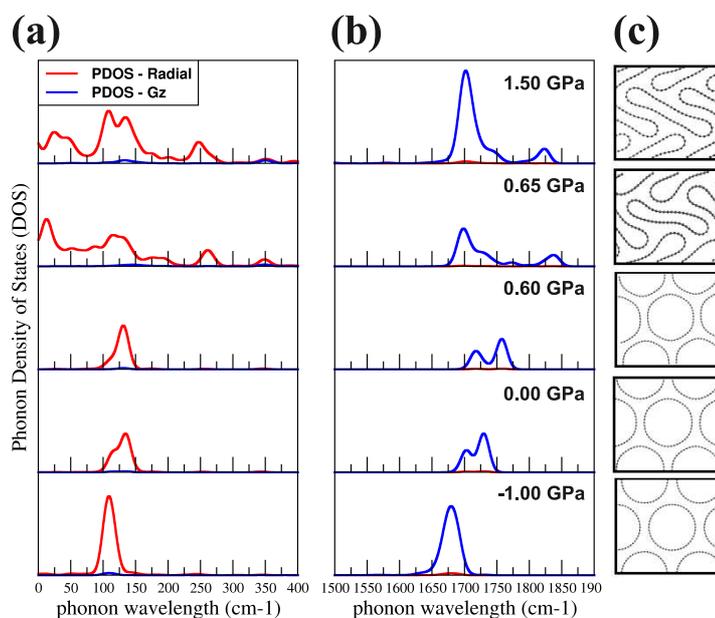


Figura 92: v-PDOS para SWNT (24,0) em diversos pontos de pressão.

APÊNDICE F – Publicações

F.1 Artigos Relacionados à Tese

1. A. L. Aguiar, E. B. Barros, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, D. Machon, Ch. Caillier, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, and A. San-Miguel. “Pressure-Induced Collapse in Double-Walled Carbon Nanotubes: Chemical and Mechanical Screening Effects” *The Journal of Physical Chemistry C* 2011 **115** (13), 5378-5384
2. A. L. Aguiar, A. G. Souza Filho, E. B. Barros, D. Machon, Ch. Caillier, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, F. Baudalet and A. San-Miguel. “Tuning the Intercalation of Bromine Anions in Double Wall Carbon Nanotubes bundles by High Pressure” *submitted* 2012
3. A. L. Aguiar, R. B. Capaz, A. San-Miguel and A. G. Souza Filho. “Phonon properties of single and double-walled carbon nanotubes under pressure: Exploring collapsed structures and intertube pressure screen effects” *in preparation* 2012
4. A. L. Aguiar, S. le Floch, J. Tuillon-Combes, E. Flahaut, A. G. Souza Filho, and A. San-Miguel “High-Pressure and High-Temperature studies on Double Wall Carbon Nanotubes” *in preparation* 2012
5. Alfonso San-Miguel, Christophe Cailler, Denis Machon, Eduardo B. Barros, Acrisio L. Aguiar, and Antonio G. Souza Filho. “Carbon Nanotubes Under High Pressure Probed by Resonance Raman Scattering” *High-Pressure Crystallography, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, Springer Netherlands, 435-446, 2010.

F.2 Artigos não relacionados à Tese

1. A. L. Aguiar, S. B. Fagan, L. B. da Silva, J. Mendes Filho, A. G. Souza Filho, “Benzonitrile Adsorption on Fe-Doped Carbon Nanostructures” *The Journal of Physical Chemistry C* 2010 **114** (24), 10790-10795
2. Odair P. Ferreira, L. Otubo; A. L. Aguiar, J. J. Alves Junior, J. Mendes Filho, A. G. Souza Filho, S. B. Fagan, O. L. Alves, “Non-covalent interaction of benzonitrile with single-walled carbon nanotubes” *Journal of Nanoparticle Research* 2009 **11** (8), 2163-2170
3. A. Saraiva-Souza, J. S. de Sousa, A. L. Aguiar, J. Mendes Filho, A. G. Souza Filho, F. M. Souza, J. Del Nero, “Electronic and transport properties of merocyanine: the role of multiple frontier orbitals”, submitted. (2012)

Referências

- [1] S. C. O'Brien R. F. Curl H. W. Kroto, J. R. Heath and R. E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, 1985.
- [2] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56, 1991.
- [3] S. V. Morozov D. Jiang Y. Zhang S. V. Dubonos I. V. Grigorieva K. S. Novoselov, A. K. Geim and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:666–669, 2004.
- [4] S. V. Morozov D. Jiang M. I. Katsnelson I. V. Grigorieva S. V. Dubonos K. S. Novoselov, A. K. Geim and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature (London)*, 438:197–200, 2005.
- [5] H. L. Stormer Y. Zhang, Y. W. Tan and P. Kim. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature (London)*, 438:201–204, 2005.
- [6] J. Justin Gooding S. P. Ringer W. Yang, P. Thordarson and F. Braet. Carbon nanotubes for biological and biomedical applications. *Nanotechnology*, 18(41):412001, 2007.
- [7] Lu-Chang Qin, Xinluo Zhao, Kaori Hirahara, Yoshiyuki Miyamoto, Yoshinori Ando, and Sumio Iijima. Materials science: The smallest carbon nanotube. *Nature*, 408:50, 2000.
- [8] N. Wang, Z. K. Tang, G. D. Li, and J. S. Chen. Materials science: Single-walled 4 a carbon nanotube arrays. *Nature*, 408:50–51, 2000.
- [9] X. Zhao, Y. Liu, S. Inoue, T. Suzuki, R. O. Jones, and Y. Ando. Smallest carbon nanotube is 3 a in diameter. *Phys. Rev. Lett.*, 92:125502, Mar 2004.
- [10] G. Dresselhaus R. Saito and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties fo Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998.
- [11] S. Belluci. *Phys. Stat. Solid (c)*, 2:34–47, 2005.
- [12] A. Hirsch. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41:1853, 2002.
- [13] A. G. Souza Filho and S. B. Fagan. *Quim. Nova*, 30:1695–1703, 2007.
- [14] D. C. Lorents R. S. Ruoff. *Carbon*, 33:925–930, 1995.
- [15] B.G Demczyk, Y.M Wang, J Cumings, M Hetman, W Han, A Zettl, and R.O Ritchie. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 334(1-2):173 – 178, 2002.

- [16] Min-Feng Yu, Oleg Lourie, Mark J. Dyer, Katerina Moloni, Thomas F. Kelly, and Rodney S. Ruoff. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 287(5453):637–640, 2000.
- [17] Munoz Edgar Razal Joselito M. Ebron Von Howard Ferraris John P. Coleman Jonathan N. Kim Bog G. Baughman Ray H. Dalton Alan B., Collins Steve. *Nature*, 423:703, 2003.
- [18] J. Cumings A. Zettl. *Science*, 289(5479):602–604, 2000.
- [19] H. Gao Q. Zheng W. Zhong W. Guo, Y. Guo. *Phys. Rev. Lett.*, 91:125501, 200.
- [20] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409(2):47 – 99, 2005.
- [21] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, and R. Saito. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40:2043–2061, 2002.
- [22] Mildred S. Dresselhaus, Ado Jorio, Mario Hofmann, Gene Dresselhaus, and Riichiro Saito. Perspectives on carbon nanotubes and graphene raman spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3):751–758, 2010. PMID: 20085345.
- [23] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, and R. Saito. *g*-band raman spectra of isolated single wall carbon nanotubes: diameter and chirality dependence. *Phys. Rev. B*, 65:155412, 2002.
- [24] A. G. Souza Filho, A. Jorio, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic transition energy e_{ii} for an isolated (n, m) single-wall carbon nanotube obtained by anti-stokes/stokes resonant raman intensity ratio. *Phys. Rev. B*, 63:241404R, 2001.
- [25] R. B. Capaz, C. D. Sparatu, P. Tangney, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Hydrostatic pressure effects on the structural and electronic properties of carbon nanotubes. *phys. stat. sol.(b)*, 241:3352–3359, 2004.
- [26] I H Choi, P Y Yu, P Tagney, and S G Louie. Vibrational properties of single walled carbon nanotubes under pressure from raman scattering experiments and molecular dynamics simulations. *Physica Status Solidi*, 244(1):121–126, 2007.
- [27] S. Reich, C. Thomsen, and P. Ordejón. Elastic properties of carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 65:153407, 2002.
- [28] P. Tangney, R. B. Capaz, C. D. Sparatu, M. L. Cohen, and S. G. Louie. *Nano Letters*, 5(11), 2005.
- [29] M. J. Peters, L. E. McNeil, J. Ping Lu, and D. Kahn. Structural phase transition in carbon nanotube bundles under pressure. *Phys. Rev. B*, 61:5939–5944, 2000.
- [30] James A. Elliott, Jan K. Sandler, Alan H. Windle, Robert J. Young, and Milo S. Shaffer. *Phys. Rev. Lett.*, 92, 2004.

- [31] Ch. Caillier, D. Machon, A. San-Miguel, R. Arenal, G. Montagnac, H. Cardon, M. Kalbac, M. Zukalova, and L. Kavan. Probing high-pressure properties of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation. *Physical Review B*, 77(12):125418, 2008.
- [32] Mingguang Yao, Zhigang Wang, Bingbing Liu, Yonggang Zou, Shidan Yu, Wang Lin, Yuanyuan Hou, Shoufu Pan, Mingxing Jin, Bo Zou, Tian Cui, Guangtian Zou, and B. Sundqvist. Raman signature to identify the structural transition of single-wall carbon nanotubes under high pressure. *Phys. Rev. B*, 78(20):205411, Nov 2008.
- [33] X Yang, G Wu, and J Dong. Structural transformations of double-wall carbon nanotubes bundle under hydrostatic pressure. *Applied Physics Letters*, 89(113101):113101–113103, 2006.
- [34] Vikram Gadagkar, Surajit Saha, D. V. S. Muthu, Prabal K. Maiti, Yves Lansac, A. Jagota, Alexander Moravsky, R. O. Loutfy, and A. K. Sood. Double-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure: Raman experiments and simulations. *J. Nanosc. Nanotech.*, 7(6, Sp. Iss. SI):1753–1759, 2007.
- [35] A. L. Aguiar, E. B. Barros, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, D. Machon, Ch. Caillier, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, and A. San-Miguel. Pressure-induced collapse in double-walled carbon nanotubes: Chemical and mechanical screening effects. *Journal of Physical Chemistry C*, 115:5378–5384, 2011.
- [36] A. M. Rao M. Terrones, A. G. Souza Filho. *Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications*. In *Carbon Nanotubes: New Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Edited by A. Jorio, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Springer Series in Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [37] Antonio G. Souza Filho, Vincent Meunier, Mauricio Terrones, Bobby G. Sumpter, Eduardo B. Barros, Federico Villalpando-Paez, Josue Mendes Filho, Yoong Ahm Kim, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, and Mildred S. Dresselhaus. Selective tuning of the electronic properties of coaxial nanocables through exohedral doping. *Nano Lett.*, 7(8):2383–2388, AUG 2007.
- [38] A. G. Souza Filho, M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, E. B. Barros, N. Akuzawa, Ge. G. Samsonidze, R. Saito, and M. S. Dresselhaus. Resonant Raman scattering in Br₂-adsorbed double wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 73:235413, 2006.
- [39] G. M. do Nascimento, T. Hou, Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, N. Akuzawa, and M. Dresselhaus. Double-wall carbon nanotube doped with different br₂ doping levels: A resonance raman study. *Nano Lett.*, 8(12):4168–4172, 2008.
- [40] P Puech, A Chandour, A Sapelkin, C Tinguely, E Flahaut, D J Dunstan, and W Basca. Raman g band in double-wall carbon nanotubes combining p doping and high pressure. *Phys. Rev. B*, 78:045413, 2008.

- [41] Brian W. Smith and David E. Luzzi. Formation mechanism of fullerene peapods and coaxial tubes: a path to large scale synthesis. *Chemical Physics Letters*, 321(1–2):169 – 174, 2000.
- [42] David E. Luzzi and Brian W. Smith. Carbon cage structures in single wall carbon nanotubes: a new class of materials. *Carbon*, 38(11–12):1751 – 1756, 2000. [jce:title;Fullerenes '99;/ce:title;](#)
- [43] V. Ivanovskaya and A. Ivanovskii. Simulation of novel superhard carbon materials based on fullerenes and nanotubes. *Journal of Superhard Materials*, 32:67–87, 2010. 10.3103/S1063457610020012.
- [44] Srinija Repalle, Jiuhua Chen, Vadym Drozd, and Wonbong Choi. The raman spectroscopic studies of aligned mwcnts treated under high pressure and high temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(8):1150 – 1153, 2010. [jce:title;SMEC 2009;/ce:title;](#)
- [45] A. Merlen, P. Toulemonde, S. Le Floch, G. Montagnac, T. Hammouda, O. Marty, and A. San Miguel. High pressure-high temperature synthesis of diamond from single-wall pristine and iodine doped carbon nanotube bundles. *Carbon*, 47:1643–1651, 2009. in press.
- [46] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, T. Yokomae, Y. Nojima, F. Okino, H. Touhara, and H. Kataura. Xrd and tem study of high pressure treated single-walled carbon nanotubes and c60-peapods. *Carbon*, 43(1):37 – 45, 2005.
- [47] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, A. Yao, F. Okino, H. Touhara, and K. Suito. High pressure behavior of single-walled carbon nanotubes and polymerized fullerenes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(2-3):327–331, 2004.
- [48] Roland Hohne Pablo Esquinazi Yakov Kopelevich Peter Scharff Valerii A. Davydov Ludmila S. Kashevarova Tatiana L. Makarova, Bertil Sundqvist and Aleksandra V. Rakhmanina. Magnetic carbon. *Nature*, 413:716, 2001.
- [49] V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, K. Gogolinsky, and V. Reshetov. Ultrahard and superhard phases of fullerite c60: Comparison with diamond on hardness and wear. *Diamond and Related Materials*, 7(2-5):427 – 431, 1998.
- [50] Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R. C. Haddon, L. J. Rothberg, K. B. Lyons, H. L. Carter, A. F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J. J. Krajewski, G. A. Thomas, and T. Yagi. New phases of c60 synthesized at high pressure. *Science*, 264(5165):1570–1572, 1994.
- [51] Alfonso San-Miguel. Nanomaterials under high-pressure. *Chem. Soc. Rev.*, 35(10):876–889, 2006.
- [52] M. Núñez Regueiro, L. Marques, J L. Hodeau, O. Béthoux, and M. Perroux. Polymerized fullerite structures. *Phys. Rev. Lett.*, 74:278–281, Jan 1995.
- [53] Leonid Chernozatonskii, Ernst Richter, and Madhu Menon. Crystals of covalently bonded carbon nanotubes: energetics and electronic structures. *Phys. Rev. B*, 65:241404, Jun 2002.

- [54] S. Kawasaki, T. Hara, Y. Iwai, Y. Kanamori, and A. Iwata. Structural analyses of high-pressure and high-temperature treated double-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(6):3994–3997, 2010.
- [55] Ado Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, J. Jiang, N. Kobayashi, and A. Grüneis. Resonance raman spectroscopy (n,m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71:075401, 2005.
- [56] P. T. Araujo and A. Jorio. The role of environmental effects on the optical transition energies and radial breathing mode frequency of single wall carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 245(10):2201–2204, 2008.
- [57] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synth. Met.*, 103:2555, 1999.
- [58] H. Kataura, Y. Kumazawa, N. Kojima, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Kazama, X. Zhao, Y. Ando, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, and Y. Achiba. In *Proceedings of the Int. Winter school on electronic Properties of novel materials (IWEPM'99)*, page 328, Woodbury, 1999. American Institute of Physics.
- [59] A. G. Rinzler D. Tomanek D. T. Colbert T. Guo, P. Nikolaev and R. E. Smalley. *J. Phys. Chem.*, 99:10694, 1995.
- [60] J. F. Rakszawski P. L. Walker Jr and G. R. Imperial. *J. Phys. Chem.*, 63:133, 1959.
- [61] L. Rendon M. Jose-Yacamán, M. Miki-Yoshida and J. G. Santiesteban. *Appl. Phys. Lett.*, 62:657, 1993.
- [62] J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, E.P. Krinichnaya, A.V. Krestinin, R.O. Loutfy, A.P. Morawsky, V.E. Muradyan, E.D. Obraztsova, J. Sloan, S.V. Terekhov, and D.N. Zakharov. Double-walled carbon nanotubes fabricated by a hydrogen arc discharge method. *Carbon*, 39(5):761 – 770, 2001.
- [63] S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, and S. Iijima. Raman scattering study of double-wall carbon nanotubes derived from the chains of fullerenes in single-wall carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 337(1–3):48 – 54, 2001.
- [64] Emmanuel Flahaut, Revathi Bacsá, Alain Peigney, and Christophe Laurent. Gram-scale cvd synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chem. Commun.*, pages 1442–1443, 2003.
- [65] Seung Chul Lyu, Bao Chun Liu, Su Hwan Lee, Chong Yun Park, Hee Kwang Kang, Cheol-Woong Yang, and Cheol Jin Lee. Large-scale synthesis of high-quality double-walled carbon nanotubes by catalytic decomposition of n-hexane. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(7):2192–2194, 2004.
- [66] Hiroyuki Muramatsu, Daisuke Shimamoto, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Mauricio Terrones, Morinobu Endo, and Mildred S. Dresselhaus. Bulk synthesis of narrow diameter and highly crystalline triple-walled carbon nanotubes by coalescing fullerene peapods. *Advanced Materials*, 23(15):1761–1764, 2011.

- [67] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus. Buckypaper from coaxial nanotubes. *Nature*, 433:476, 2005.
- [68] V. N. Popov and Luc Henrard. Breathinglike phonon modes of multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65:235415, May 2002.
- [69] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Structural (n, m) determination of isolated single wall carbon nanotubes by resonant raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 86:1118–1121, 2001.
- [70] G. D. Mahan. Oscillations of a thin hollow cylinder: carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65:235402, May 2002.
- [71] P. T. Araujo, I. O. Maciel, P. B. C. Pesce, M. A. Pimenta, S. K. Doorn, H. Qian, A. Hartschuh, M. Steiner, L. Grigorian, K. Hata, and A. Jorio. Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 77:241403, Jun 2008.
- [72] R. Pfeiffer, F. Simon, H. Kuzmany, and V. N. Popov. Fine structure of the radial breathing mode of double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 72:161404, Oct 2005.
- [73] Stephen K. Doorn, Paulo T. Araujo, Kenji Hata, and Ado Jorio. Excitons and exciton-phonon coupling in metallic single-walled carbon nanotubes: Resonance raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 78:165408, Oct 2008.
- [74] Thomas G. and Pedersen. Exciton effects in carbon nanotubes. *Carbon*, 42(5–6):1007 – 1010, 2004. `journal:European Materials Research Society 2003, Symposium B: Advanced Multifunctional Nanocarbon Materials and Nanosystems`.
- [75] Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, Rodrigo B. Capaz, and Steven G. Louie. Theory and *Ab Initio* calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95:247402, Dec 2005.
- [76] S. Reich, C. Thomsen, and J. Robertson. Exciton resonances quench the photoluminescence of zigzag carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95:077402, 2005.
- [77] Tsuneya Ando. Environment effects on excitons in semiconducting carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 79(2):024706, 2010.
- [78] V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris. *Phys. Rev. Lett.*, 92:257402, 2004.
- [79] V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris. *Phys. Rev. Lett.*, 94:027402, 2005.
- [80] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, New York, 1996.
- [81] M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund. Phonons in carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 40:705–894, 2000.

- [82] C. Thomsen, S. Reich, P. M. Rafailov, and H. Jantoljak. Symmetry of the high-energy modes in carbon nanotubes. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 214:R15, 1999.
- [83] Christian Thomsen and Stephanie Reich. Raman scattering in carbon nanotubes. In Manuel Cardona and Roberto Merlin, editors, *Light Scattering in Solid IX*, volume 108 of *Topics in Applied Physics*, pages 115–234. Springer Berlin / Heidelberg, 2007. 10.1007/978-3-540-34436-03.
- [84] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta. Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 88:027401, 2002.
- [85] Eduardo B. Barros, Ado Jorio, Georgii G. Samsonidze, Rodrigo B. Capaz, Antônio G. Souza Filho, Josué Mendes Filho, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 431(6):261 – 302, 2006.
- [86] M. S Dresselhaus and G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Phys.*, 30:139, 1981.
- [87] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thes, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Diameter-selective raman scattering from vibrational modes in carbon. *Science*, 275:187, 1997.
- [88] M. A. Pimenta, A. Marucci, S. Empedocles, M. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Raman modes of metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 58:R16016–R16019, 1998.
- [89] P. Corio, P.S. Santos, V.W. Brar, Ge.G. Samsonidze, S.G. Chou, and M.S. Dresselhaus. Potential dependent surface raman spectroscopy of single wall carbon nanotube films on platinum electrodes. *Chemical Physics Letters*, 370(5–6):675 – 682, 2003.
- [90] S. D. M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and K. Kneipp. Origin of the breit–wigner–fano lineshape of the tangential g–band feature of metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 63:155024, 2001.
- [91] M. J. Matthews, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. Endo. Origin of dispersive effects of the raman d-band in disordered carbon materials. *Phys. Rev. B*, 59:R6585, 1999.
- [92] A. G. Souza Filho, A. Jorio, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, R. Saito, and M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy for probing chemically/physically induced phenomena in carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 14:1130–1139, 2003.
- [93] A. G. Souza Filho, A. Jorio, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. Goldberg, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Second-order g'-band spectra of one isolated single wall carbon nanotube. *Phys. Rev. B*, 65:085417, 2002.

- [94] R. P. Vidano, D. B. Fishbach, L. J. Willis, and T. M. Loehr. Observation of raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Commun.*, 39:341, 1981.
- [95] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, and R. A. Forman. Calibration of the pressure dependence of the r₁ ruby fluorescence line to 195 kbar. *Journal of Applied Physics*, 46(6):2774–2780, 1975.
- [96] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, and D. J. Steinberg. Specific volume measurements of cu, mo, pd, and ag and calibration of the ruby r₁ fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 mbar. *Journal of Applied Physics*, 49(6):3276–3283, 1978.
- [97] H K Mao, J Xu, and P M Bell. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research*, 91(B5):4673–4676, 1986.
- [98] Akobuije D. Chijioke, W. J. Nellis, A. Soldatov, and Isaac F. Silvera. The ruby pressure standard to 150 gpa. *Journal of Applied Physics*, 98(11):114905, 2005.
- [99] G. J. Piermarini, S. Block, and J.D. Barnett. Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. *Journal of Applied Physics*, 44(12):5377–5382, 1973.
- [100] D. L. Decker. High-pressure equation of state for nacl, kcl, and cscl. *Journal of Applied Physics*, 42(8):3239–3244, 1971.
- [101] S Klotz, J-C Chervin, P Munsch, and G Le Marchand. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(7):075413, 2009.
- [102] A. Jayaraman. Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations. *Rev. Mod. Phys.*, 55:65–108, Jan 1983.
- [103] Kenichi Takemura. Pressure scales and hydrostaticity. *High Pressure Research*, 27(4):465–472, 2007.
- [104] Jimmy Nicolle, Denis Machon, Philippe Poncharal, Olivier Pierre-Louis, and Alfonso San-Miguel. Pressure-mediated doping in graphene. *Nano Letters*, 11(9):3564–3568, 2011.
- [105] E. A. Stern, D. E. Sayers, J. G. Dash, H. Shechter, and B. Bunker. Adsorbate and substrate characterization using extended x-ray absorption fine structure. *Phys. Rev. Lett.*, 38:767–770, Apr 1977.
- [106] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2879–2882, Dec 1988.
- [107] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B*, 39:5566–5568, Mar 1989.
- [108] Donald W Brenner, Olga A Shenderova, Judith A Harrison, Steven J Stuart, Boris Ni, and Susan B Sinnott. A second-generation reactive empirical bond order (rebo) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(4):783, 2002.

- [109] D. W. Brenner. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition in diamond films. *Phys. Rev. B*, 42(15), 1990.
- [110] Clifford W. Padgett and Donald W. Brenner. Influence of chemisorption on the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes. *Nano Letters*, 4(6):1051–1053, 2004.
- [111] D.H.Robertson, D.W.Brenner, and J.W.Mintmire. Energetics of nanoscale graphitic tubules. *Phys. Rev. B*, 45(21), 1992.
- [112] Acrisio Lins de Aguiar. *Estudo da interação da benzonitrila com nanoestruturas de carbono (Nanotubos, Grafeno e Fulereno)*. Dissertação de Mestrado - Dep. Física /UFC, 2008.
- [113] CW Zhou, J Kong, E Yenilmez, and HJ Dai. Modulated chemical doping of individual carbon nanotubes. *Science*, 290(5496):1552–1555, 2000.
- [114] A. G. Souza Filho, N. Kobayasi, J. Jiang, A. Grüneis, R. Saito, J. Mendes Filho, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Strain-induced quantum interference effects on the resonant Raman cross section of individual carbon nanotubes. *Phys. Rev. Letters*, 95:217403, 2005.
- [115] Ji Zang, Andrejs Treibergs, Y. Han, and Feng Liu. Geometric constant defining shape transitions of carbon nanotubes under pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 92(10):105501, 2004.
- [116] Alfonso San-Miguel, Christophe Cailler, Denis Machon, Eduardo B. Barros, Acrisio L. Aguiar, and Antonio G. Souza Filho. Carbon nanotubes under high pressure probed by resonance raman scattering. In Elena Boldyreva and Przemyslaw Dera, editors, *High-Pressure Crystallography*, volume 0 of *NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics*, pages 435–446. Springer Netherlands, 2010. 10.1007/978-90-481-9258-835.
- [117] U. D. Venkatesvaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. E. Smalley, and P. C. Eklund. *Phys. Rev. B*, 59:10928, 1999.
- [118] S E Baltazar, A H Romero, J L Rodríguez-López, and R Martoňák. Finite single wall capped carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18(39):9119, 2006.
- [119] T. Yildirim, O. Gulseren, C. Kilic, and S. Ciraci. Pressure-induced interlinking of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 62:12648–12651, Nov 2000.
- [120] Marcel H. F. Sluiter, Vijay Kumar, and Yoshiyuki Kawazoe. Symmetry-driven phase transformations in single-wall carbon-nanotube bundles under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 65:161402, Apr 2002.
- [121] S. Reich, C. Thomsen, and P. Ordejon. Elastic properties and pressure-induced phase transitions of single-walled carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 235(2):354–359, 2003.

- [122] Siu-Pang Chan, Wai-Leung Yim, X. G. Gong, and Zhi-Feng Liu. Carbon nanotube bundles under high pressure: transformation to low-symmetry structures. *Phys. Rev. B*, 68:075404, Aug 2003.
- [123] C. Q. Ru. Elastic buckling of single-walled carbon nanotube ropes under high pressure. *Phys. Rev. B*, 62:10405–10408, Oct 2000.
- [124] Marcel H. F. Sluiter and Yoshiyuki Kawazoe. Phase diagram of single-wall carbon nanotube crystals under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 69(22):224111, Jun 2004.
- [125] Nasreen G. Chopra, Lorin X. Benedict, Vincent H. Crespi, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie, and A. Zettl. *Nature*, 377:135–138, 1995.
- [126] Ali Nasir Imtani and V. K. Jindal. Structure of armchair single-wall carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 76(19):195447, Nov 2007.
- [127] V. K. Jindal and Ali Nasir Imtani. Bond lengths of armchair single-walled carbon nanotubes and their pressure dependence. *Computational Materials Science*, 44:156–162, 2008.
- [128] Ali Nasir Imtani and V. K. Jindal. Structure of chiral single-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Computational Materials Science*, 46:297–302, 2009.
- [129] Ali Nasir Imtani and V. K. Jindal. Pressure effects on bond lengths and shape of zigzag single-walled carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, 46:1142–1149, 2009.
- [130] W. Yang, R Z Wang, X M Song, B Wang, and H Yan. Pressure-induced raman-active radial breathing mode transition in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 75:045425, 2007.
- [131] D. Y. Sun, D. J. Shu, M. Ji Feng Liu, M. Wang, and X. G. Gong. *Phys. Rev. B*, 70, 2004.
- [132] Jian Wu, Ji Zang, Brian Larade, Hong Guo, X. G. Gong, and Feng Liu. Computational design of carbon nanotube electromechanical pressure sensors. *Phys. Rev. B*, 69:153406, Apr 2004.
- [133] X. H. Zhang, D. Y. Sun, Z. F. Liu, and X. G. Gong. Structure and phase transitions of single-wall carbon nanotube bundles under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 70:035422, Jul 2004.
- [134] Masayuki Hasegawa and Kazume Nishidate. Radial deformation and stability of single-wall carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 74:115401, Sep 2006.
- [135] Tian Tang, Anand Jagota, Chung-Yuen Hui, and Nicholas J. Glassmaker. Collapse of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 97(7):074310, 2005.
- [136] S. Rols, M. R. Johnson, P. Zeppenfeld, M. Bienfait, O. E. Vilches, and J. Schneble. Argon adsorption in open-ended single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71:155411, Apr 2005.

- [137] K. V. Shanavas and Surinder M. Sharma. Molecular dynamics simulations of phase transitions in argon-filled single-walled carbon nanotube bundles under high pressure. *Phys. Rev. B*, 79:155425, Apr 2009.
- [138] Yueyuan Xia, Mingwen Zhao, Yuchen Ma, Minju Ying, Xiangdong Liu, Pijun Liu, and Liangmo Mei. Tensile strength of single-walled carbon nanotubes with defects under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 65:155415, Apr 2002.
- [139] J. C. Charlier, Ph. Lambin, and T. W. Ebbesen. Electronic properties of carbon nanotubes with polygonized cross sections. *Phys. Rev. B*, 54(12):R8377–R8380, Sep 1996.
- [140] Paul E. Lammert, Peihong Zhang, and Vincent H. Crespi. Gapping by squashing: Metal-insulator and insulator-metal transitions in collapsed carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84:2453–2456, Mar 2000.
- [141] R. Heyd, A. Charlier, and E. McRae. Uniaxial-stress effects on the electronic properties of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 55:6820–6824, Mar 1997.
- [142] A. Charlier, E. McRae, R. Heyd, and M.-F. Charlier. Metal–semiconductor transitions under uniaxial stress for single- and double-walled carbon nanotubes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(3):439, 2001.
- [143] K Nishidate and M Hasegawa. Universal band gap modulation by radial deformation in semiconductor single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 78:195403, 2008.
- [144] Dong Chen, Taizo Sasaki, Jie Tang, and Lu-Chang Qin. Effects of deformation on the electronic structure of a single-walled carbon nanotube bundle. *Phys. Rev. B*, 77:125412, Mar 2008.
- [145] D. G. Vercosa, E. B. Barros, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, Ge. G. Samsonidze, R. Saito, and M. S. Dresselhaus. Torsional instability of chiral carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 81:165430, Apr 2010.
- [146] Xiaoping Yang, Gang Wu, Jian Zhou, and Jinming Dong. Single-walled carbon nanotube bundle under hydrostatic pressure studied by first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 73:235403, Jun 2006.
- [147] A. V. Osadchy and E. D. Obraztsova. Computer modeling of electronic structure of single-wall carbon nanotubes affected by pressure. *physica status solidi (b)*, 244(11):4248–4251, 2007.
- [148] Wei Yang, Ru-Zhi Wang, Yu-Fang Wang, Xue-Mei Song, Bo Wang, and Hui Yan. Anomalous pressure behavior of tangential modes in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 76:033402, Jul 2007.
- [149] Wei Yang, Ru-Zhi Wang, Yu-Fang Wang, and Hui Yan. Are deformed modes still raman active for single-wall carbon nanotubes? *Physica B: Condensed Matter*, 403(18):3009–3012, 2008.
- [150] Gang Wu, Xiaoping Yang, and Jinming Dong. Radial breathinglike mode of the collapsed single-walled carbon nanotube bundle under hydrostatic pressure. *Applied Physics Letters*, 88(22):223114, 2006.

- [151] M. J. Longhurst and N. Quirke. Pressure dependence of the radial breathing mode of carbon nanotubes: The effect of fluid adsorption. *Phys. Rev. Lett.*, 98:145503, Apr 2007.
- [152] X. Yang and G. Wu. The study of structural, electronic and optical properties of double-walled carbon nanotube bundles under hydrostatic pressure. *EPL (Europhysics Letters)*, 81(4):47003, 2008.
- [153] Xiao-ping Yang, Gang Wu, and Jin-ming Dong. Structural and vibrational properties of deformed carbon nanotubes. *Frontiers of Physics in China*, 4:280–296, 2009. 10.1007/s11467-009-0053-3.
- [154] Yaroslav V. Shtogun and Lilia M. Woods. Electronic and magnetic properties of deformed and defective single wall carbon nanotubes. *Carbon*, 47(14):3252–3262, 2009.
- [155] X. Ye, D. Y. Sun, and X. G. Gong. Pressure-induced structural transition of double-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 72:035454, Jul 2005.
- [156] P Puech, E Flahaut, A Sapelkin, H Hubel, DJ Dunstan, G Landa, and WS Bacsa. Nanoscale pressure effects in individual double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 73(23):233408, 2006.
- [157] A.R. Ranjbartoreh, A. Ghorbanpour, and B. Soltani. *Physica E*, 39:230–239, 2007.
- [158] P. Puech, H. Hubel, D. J. Dunstan, R. R. Bacsa, C. Laurent, and W. S. Bacsa. Discontinuous tangential stress in double wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 93(9):095506, 2004.
- [159] C. Y. Wang, C. Q. Ru, and A. Mioduchowski. Pressure effect on radial breathing modes of multiwall carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 97(2):024310, 2005.
- [160] Xiao-Wen Lei, Toshiaki Natsuki, Jin-Xing Shi, and Qing-Qing Ni. Radial breathing vibration of double-walled carbon nanotubes subjected to pressure. *Physics Letters A*, 375(24):2416 – 2421, 2011.
- [161] X. Ye, D. Y. Sun, and X. G. Gong. Molecular dynamics study of radial pressure transmission in multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 75:073406, Feb 2007.
- [162] Vikram Gadagkar, Prabal K. Maiti, Yves Lansac, A. Jagota, and A. K. Sood. Collapse of double-walled carbon nanotube bundles under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 73(8):085402, Feb 2006.
- [163] Hiroyuki Shima and Motohiro Sato. Pressure-induced structural transitions in multi-walled carbon nanotubes. *physica status solidi (a)*, 206(10):2228–2233, 2009.
- [164] Jie Tang, Lu-Chang Qin, Taizo Sasaki, Masako Yudasaka, Akiyuki Matsushita, and Sumio Iijima. Compressibility and polygonization of single-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1887–1889, Aug 2000.

- [165] Surinder M. Sharma, S. Karmakar, S. K. Sikka, Pallavi V. Teredesai, A. K. Sood, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao. Pressure-induced phase transformation and structural resilience of single-wall carbon nanotube bundles. *Phys. Rev. B*, 63:205417, May 2001.
- [166] Sukanta Karmakar, Surinder M Sharma, P V Teredesai, D V S Muthu, A Govindaraj, S K Sikka, and A K Sood. Structural changes in single-walled carbon nanotubes under non-hydrostatic pressures: x-ray and raman studies. *New Journal of Physics*, 5(1):143, 2003.
- [167] S. Rols, I. N. Goncharenko, R. Almairac, J. L. Sauvajol, and I. Mirebeau. Polygonization of single-wall carbon nanotube bundles under high pressure. *Phys. Rev. B*, 64:153401, Sep 2001.
- [168] S. Kawasaki, Y. Matsuoka, T. Yokomae, Y. Nojima, F. Okino, H. Touhara, and H. Kataura. Effect of a liquid pressure-transmitting medium on the high pressure behavior of open- and closed-end single-walled carbon nanotubes and of c60-peapods. *physica status solidi (b)*, 241(15):3512–3516, 2004.
- [169] A.D. Bozhko, D.E. Sklovsky, V.A. Nalimova, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, and J.E. Fischer. Resistance vs. pressure of single-wall carbon nanotubes. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 67:75–77, 1998. 10.1007/s003390050740.
- [170] M. Monteverde and M. Núñez Regueiro. Pressure control of conducting channels in single-wall carbon nanotube networks. *Phys. Rev. Lett.*, 94:235501, Jun 2005.
- [171] R. Falconi, J.A. Azamar, and R. Escudero. Electronic behavior in mats of single-walled carbon nanotubes under pressure. *Solid State Communications*, 129(9):569 – 572, 2004.
- [172] J. Z. Cai, L. Lu, W. J. Kong, H. W. Zhu, C. Zhang, B. Q. Wei, D. H. Wu, and Feng Liu. Pressure-induced transition in magnetoresistance of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 97:026402, Jul 2006.
- [173] C. A. Kuntscher, K. Thirunavukkuarasu, Á. Pekker, K. Kamarás, F. Hennrich, M. Kappes, and Y. Iwasa. Pressure-induced phenomena in single-walled carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 244(11):3982–3985, 2007.
- [174] K. Thirunavukkuarasu, F. Hennrich, K. Kamarás, and C. A. Kuntscher. Infrared spectroscopic studies on unoriented single-walled carbon nanotube films under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 81:045424, Jan 2010.
- [175] I. Loa. Raman spectroscopy on carbon nanotubes at high pressure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 34(7-8):611–627, 2003.
- [176] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, M. P. Halsall, M. A. Montes-Morán, C. A. Cooper, and R. J. Young. Variations in the raman peak shift as a function of hydrostatic pressure for various carbon nanostructures: A simple geometric effect. *Phys. Rev. B*, 67:035417, Jan 2003.

- [177] P. T. C. Freire, V. Lemos, J. A. Lima, G. D. Saraiva, P. S. Pizani, R. O. Nascimento, N. M. P. S. Ricardo, J. Mendes Filho, and A. G. Souza Filho. Pressure effects on surfactant solubilized single-wall carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 244(1):105–109, 2007.
- [178] John E. Proctor, Matthew P. Halsall, Ahmad Ghandour, and David J. Dunstan. High pressure raman spectroscopy of single-walled carbon nanotubes: Effect of chemical environment on individual nanotubes and the nanotube bundle. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67(12):2468–2472, 2006.
- [179] Jonathan R. Wood, Mark D. Frogley, Erwin R. Meurs, Andrew D. Prins, Ton Peijs, David J. Dunstan, and H. Daniel Wagner. Mechanical response of carbon nanotubes under molecular and macroscopic pressures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(47):10388–10392, 1999.
- [180] D. Christofilos, J. Arvanitidis, K. S. Andrikopoulos, G. A. Kourouklis, S. Ves, T. Takenobu, and Y. Iwasa. Comparative high pressure raman study of individual and bundled single-wall carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 244(1):100–104, 2007.
- [181] Sergei Lebedkin, Katharina Arnold, Oliver Kiowski, Frank Hennrich, and Manfred M. Kappes. Raman study of individually dispersed single-walled carbon nanotubes under pressure. *Phys. Rev. B*, 73:094109, Mar 2006.
- [182] A. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde, A. Aouizerat, A. San Miguel, J. L. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, and P. Petit. Resonant raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes under pressure. *Phys. Rev. B*, 72(3):035409, 2005.
- [183] A. Merlen, P. Toulemonde, N. Bendiab, , A. Aouizerat, J. L. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, P. Petit, and A. San Miguel. Raman spectroscopy of open-ended single wall carbon nanotubes under pressure: effect of the pressure transmitting medium. *Phys. Stat. Sol.*, 243(3):690–699, 2006.
- [184] Ahmad J. Ghandour, D. J. Dunstan, and Andrei Sapelkin. G-mode behaviour of closed ended single wall carbon nanotubes under pressure. *physica status solidi (b)*, 246(3):491–495, 2009.
- [185] C. Thomsen, S. Reich, H. Jantoljak, I. Loa, K. Syassen, M. Burghard, G.S. Duesberg, and S. Roth. Raman spectroscopy on single- and multi-walled nanotubes under high pressure. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 69:309–312, 1999. 10.1007/s003390051006.
- [186] S. Reich, H. Jantoljak, and C. Thomsen. Shear strain in carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Phys. Rev. B*, 61:R13389, 2000.
- [187] U.D. Venkateswaran, E.A. Brandsen, U. Schlecht, A.M. Rao, E. Richter, I. Loa, K. Syassen, and P.C. Eklund. High pressure studies of the raman-active phonons in carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 223(1):225–236, 2001.
- [188] Ahmad J. Ghandour, David J. Dunstan, Andrei Sapelkin, John E. Proctor, and Matthew P. Halsall. High-pressure raman response of single-walled carbon nanotubes: Effect of the excitation laser energy. *Phys. Rev. B*, 78:125420, Sep 2008.

- [189] Ahmad J. Ghandour, David J. Dunstan, and Andrei Sapelkin. Raman g-mode of single-wall carbon nanotube bundles under pressure. *Journal of Raman Spectroscopy*, 42(8):1611–1613, 2011.
- [190] P.V. Teredesai, A.K. Sood, S.M. Sharma, S. Karmakar, S.K. Sikka, A. Govindaraj, and C.N.R. Rao. Pressure effects on single wall carbon nanotube bundles. *physica status solidi (b)*, 223(2):479–487, 2001.
- [191] Maher S. Amer, Mostafa M. El-Ashry, and John F. Maguire. Study of the hydrostatic pressure dependence of the raman spectrum of single-walled carbon nanotubes and nanospheres. *The Journal of Chemical Physics*, 121(6):2752–2757, 2004.
- [192] J E Proctor, M P Halsall, A Ghandour, and D J Dunstan. Raman spectroscopy of single-walled carbon nanotubes at high-pressures: Effect of interaction between the nanotubes and pressure transmitting media. *Phys. Stat. Sol.*, 244(1):147–150, 2007.
- [193] K. Gao, R. C. Dai, Z. Zhao, Z. M. Zhang, and Z. J. Ding. Effects of pressure transmitting media on raman features of single-walled carbon nanotubes. *Solid State Communications*, 147:65–68, 2008.
- [194] A. Abouelsayed, K Thirunavukkuarasu, F Hennrich, and C A Kuntscher. Role of the pressure transmitting medium for the pressure effects in single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry C*, 114:4424–4428, 2010.
- [195] U. D. Venkateswaran, D. L. Masica, G. U. Sumanasekera, C. A. Furtado, U. J. Kim, and P. C. Eklund. Diameter dependent wall deformations during the compression of a carbon nanotube bundle. *Phys. Rev. B*, 68:241406, Dec 2003.
- [196] U. Schlecht, U.D. Venkateswaran, E. Richter, J. Chen, R.C. Haddon, P.C. Eklund, and A.M. Rao. High-pressure raman study of debundled single-walled carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3(1-2):139–143, 2003.
- [197] A. K. Sood, Pallavi V. Teredesai, D. V. S. Muthu, Rahul Sen, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao. Pressure behaviour of single wall carbon nanotube bundles and fullerenes: A raman study. *physica status solidi (b)*, 215(1):393–401, 1999.
- [198] Pallavi V Teredesai, A.K Sood, D.V.S Muthu, R Sen, A Govindaraj, and C.N.R Rao. Pressure-induced reversible transformation in single-wall carbon nanotube bundles studied by raman spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 319(3-4):296 – 302, 2000.
- [199] J. Arvanitidis, D. Christofilos, K. Papagelis, K. S. Andrikopoulos, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura, S. Ves, and G. A. Kourouklis. Pressure screening in the interior of primary shells in double-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71(12):125404, 2005.
- [200] D Christofilos, J. Arvanitidis, G. A. Kourouklis, S. Ves, T. Takenobu, Y Iwasa, and H. Kataura. Identification of inner and outer shells of double-wall carbon nanotubes using high pressure raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 76, 2007.

- [201] P Puech, H Hubel, D J Dunstan, A Bassil, R Bacsa, A Peigney, E Flahaut, C Laurent, and W S Basca. Light scattering of double wall carbon nanotubes under hydrostatic pressure: pressure effects on the internal and external tubes. *phys. stat. sol.(b)*, 241:3360–3366, 2004.
- [202] J. Arvanitidis and D. Christofilos. High pressure studies of the radial breathing modes in double-wall carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 244(1):127–135, 2007.
- [203] J. Arvanitidis, D. Christofilos, G. A. Kourouklis, S. Ves, T. Takenobu, Y. Iwasa, and H. Kataura. *High Pressure Research*, 28:591, 2008.
- [204] K. Papagelis, J. Arvanitidis, D. Christofilos, K. S. Andrikopoulos, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura, S. Ves, and G. A. Kourouklis. Second-order raman study of double-wall carbon nanotubes under high pressure. *Physica Status Solidi B - Basic Solid State Physics*, 244(1):116–120, 2007.
- [205] D. Christofilos G. A. Kourouklis, J. Arvanitidis and S. Ves. High pressure raman spectroscopy in carbon nanotubes. *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 116:13–18, 2009.
- [206] D Christofilos, J Arvanitidis, C Tzampazis, K Papagelis, T Takenobu, Y Iwasa, H Kataura, C Lioutas, S Ves, and G A Kourouklis. Raman study of metallic carbon nanotubes at elevated pressure. *Diamond and Related Materials*, 15:1075–1079, 2006.
- [207] Uma D. venkateswaran. Squeezing carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 241(14):3345–3351, 2004.
- [208] Shujie You, Mattias Mases, Ilya Dobryden, Alexander A. Green, Mark C. Hersam, and Alexander V. Soldatov. Probing structural stability of double-walled carbon nanotubes at high non-hydrostatic pressure by raman spectroscopy. *High Pressure Research*, 31(1):186–190, 2011.
- [209] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, and R. E. Smalley. Conductivity enhancement in single walled carbon nanotube bundles doped with k and br. *Nature*, 388:255–257, 1997.
- [210] A. M. Rao, P. C. Eklund, S. Bandow, A. Thess, and R. E. Smalley. Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from raman scattering. *Nature*, 388:257–259, 1997.
- [211] Alain Pénicaud, Pierre Petit, and John E. Fischer. *Doped Carbon Nanotubes: (X:CNTs)*, pages 41–111. John Wiley and Sons, Ltd, 2011.
- [212] Mark R. Pederson and Jeremy Q. Broughton. Nanocapillarity in fullerene tubules. *Phys. Rev. Lett.*, 69:2689–2692, Nov 1992.
- [213] P. M. Ajayan and Sumio Iijima. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature(London)*, 361:333–334, 1993.
- [214] M. Nath C. N. R. Rao A. Govindaraj, B. C. Satishkumar. *Chem. Mater.*, 12:205, 2000.

- [215] H. G. Woo S. R. Bailey G. Brown A. P. E. York K. S. Coleman J. L. Hutchison M. L. H. Green J. Sloan, D. M. Wright. *Chem. Commun.*, 700:699, 1999.
- [216] A L Aguiar, S B Fagan, L B da Silva, J Mendes Filho, and A G Souza Filho. Benzonitrile adsorption on fe-doped carbon nanostructures. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010.
- [217] S. B. Fagan, A. J. R. da Silva, R. Mota, R. J. Baierle, and A. Fazzio. Functionalization of carbon nanotubes through the chemical binding of atoms and molecules. *Phys. Rev. B*, 67(03):033405, 2003.
- [218] S. B. Fagan, A. G. Souza Filho, J. O. G. Lima, J. Mendes Filho, O. P. Ferreira, I. O. Mazali, O. L. Alves, and M. S. Dresselhaus. *Nano Lett.*, 4:1285, 2004.
- [219] A. M. Nemilentsau, M. V. Shuba, G. Ya. Slepyan, P. P. Kuzhir, S. A. Maksimenko, P. N. D'yachkov, and A. Lakhtakia. Substitutional doping of carbon nanotubes to control their electromagnetic characteristics. *Phys. Rev. B*, 82:235424, Dec 2010.
- [220] P. Ayala, J. Reppert, M. Grobosch, M. Knupfer, T. Pichler, and A. M. Rao. Evidence for substitutional boron in doped single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 96(18):183110, 2010.
- [221] X. Fan, E. C. Dickey, P. C. Eklund, K. A. Williams, L. Grigorian, R. Buczko, S. T. Pantelides, and S. J. Pennycook. Atomic arrangement of iodine atoms inside single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84:4621–4624, May 2000.
- [222] L. Grigorian, K. A. Williams, S. Fang, G. U. Sumanasekera, A. L. Loper, E. C. Dickey, S. J. Pennycook, and P. C. Eklund. Reversible intercalation of charged iodine chains into carbon nanotubes ropes. *Phys. Rev. Lett.*, 80:5560, 1998.
- [223] A. Erbil, G. Dresselhaus, and M. S Dresselhaus. Raman scattering as a probe of structural phase transitions in the intercalated graphite-bromine system. *Phys. Rev. B*, 25:5451–5460, 1982.
- [224] A. Filipponi, L. Ottaviano, M. Passacantando, P. Picozzi, and S. Santucci. Structural investigation of gaseous, liquid, and solid br₂ by x-ray absorption. *Phys. Rev. E*, 48:4575–4583, Dec 1993.
- [225] Adriano Filipponi and Paola D'Angelo. Accurate determination of molecular structures by x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 109(13):5356, 1998.
- [226] J. E. Cahill and G. E. Leroi. *J. Chem. Phys.*, 51:4514, 1969.
- [227] S. M. Heald and E. A. Stern. Extend-x-ray-absorption-fine-structure study of br₂ graphite system. *Phys. Rev. B*, 17:4069, 1978.
- [228] S. M. Heald and E. A. Stern. Exafs study of br₂-graphite intercalation compounds. *Synthetic Metals*, 1:249–255, 1979.
- [229] P. C. Eklund, N. Kambe, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. In-plane intercalate lattice modes in graphite-bromine using raman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 18:7069–7079, 1978.

- [230] Gustavo M. do Nascimento, Taige Hou, Yoong Ahm Kim, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Noboru Akuzawa, and Mildred S. Dresselhaus. Comparison of the resonance raman behavior of double-walled carbon nanotubes doped with bromine or iodine vapors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(10):3934–3938, 2009.
- [231] Gustavo M. do Nascimento, Taige Hou, Yoong Ahm Kim, Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, Noboru Akuzawa, and Mildred S. Dresselhaus. Behavior of the high frequency raman modes of double-wall carbon nanotubes after doping with bromine or iodine vapors. *Carbon*, 49(11):3585 – 3596, 2011.
- [232] N. Park, D. Sung, S. Hong, D. Kang, and W. Park. Metallization of the semiconducting carbon nanotube by encapsulated bromine molecules. *Physica E*, 29:693–697, 2005.
- [233] D. Sung, N. Park, W. Park, and S. Hong. Formation of polybromine anions and concurrent heavy hole doping in carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 90:093502, 2007.
- [234] Seung-Hoon Jhi, Steven G Louie, and Marvin L Cohen. Electronic properties of bromine-doped carbon nanotubes. *Solid State Communications*, 123(11):495 – 499, 2002.
- [235] S. Kawasaki, Y. Kanamori, Y. Iwai, F. Okino, H. Touhara, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, and M. Endo. Structural properties of pristine and fluorinated double-walled carbon nanotubes under high pressure. *J. Phys. Chem. Solids*, 69(5-6):1203–1205, MAY-JUN 2008. 14th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC 14), Seoul, SOUTH KOREA, JUN 12-15, 2007.
- [236] J. Gonzalez, C. Power, E. Belandria, J. Jorge, F. Gonzalez-Jimenez, M. Millot, S. Nanot, J. M. Broto, and E. Flahaut. Pressure dependence of raman modes in double wall carbon nanotubes filled with -fe. *High Pressure Research*, 28(4):577–582, 2008.
- [237] L Alvarez, J. L. Bantignies, R Leparç, R Aznar, J L Sauvajol, A Merlen, D Machon, and A. San Miguel. High-pressure behaviour of polyiodides confined into single-walled carbon nanotubes: A raman study. *Phys. Rev. B*, 82:1–8, 2010.
- [238] Bingbing Liu, Qiliang Cui, Miao Yu, Guangtian Zou, Jan Carlsten, Thomas Wågberg, and Bertil Sundqvist. Raman study of bromine-doped single-walled carbon nanotubes under high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(44):11255, 2002.
- [239] U. D. Venkateswaran, E. A. Brandsen, M. E. Katakowski, A. Harutyunyan, G. Chen, A. L. Loper, and P. C. Eklund. Pressure dependence of the raman modes in iodine-doped single-walled carbon nanotube bundles. *Phys. Rev. B*, 65:054102, Jan 2002.
- [240] Edgar Belandria, Marius Millot, Jean-Marc Broto, Emmanuel Flahaut, Fernando Rodriguez, Rafael Valiente, and Jesus Gonzalez. Pressure dependence of raman modes in double wall carbon nanotubes filled with 1d tellurium. *Carbon*, 48(9):2566 – 2572, 2010.

- [241] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf. Man-made diamonds. *Nature*, 176:51–55, 1955.
- [242] F.P. Bundy, W.A. Bassett, M.S. Weathers, R.J. Hemley, H.U. Mao, and A.F. Goncharov. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, 34(2):141 – 153, 1996.
- [243] Hansong Cheng, Guido P. Pez, and Alan C. Cooper. Spontaneous cross linking of small-diameter single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 3(5):585–587, 2003.
- [244] Zhisheng Zhao, Bo Xu, Xiang-Feng Zhou, Li-Min Wang, Bin Wen, Julong He, Zhongyuan Liu, Hui-Tian Wang, and Yongjun Tian. Novel superhard carbon: C-centered orthorhombic c_8 . *Phys. Rev. Lett.*, 107:215502, Nov 2011.
- [245] S.F. Braga and D.S. Galvão. Single wall carbon nanotubes polymerization under compression: An atomistic molecular dynamics study. *Chemical Physics Letters*, 419(4–6):394 – 399, 2006.
- [246] M. Popov, M. Kyotani, R. J. Nemanich, and Y. Koga. Superhard phase composed of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65:033408, Jan 2002.
- [247] M. Popov, M. Kyotani, and Y. Koga. Superhard phase of single-wall carbon nanotube. *Physica B: Condensed Matter*, 323(1–4):262 – 264, 2002. `¶ce:title¶Proceedings of the Tsukuba Symposium on Carbon Nanotube in Commemoration of the 10th Anniversary of its Discovery¶/ce:title¶`.
- [248] V.D. Blank, V.N. Denisov, A.N. Kirichenko, N.A. Lvova, S.Y. Martyushov, B.N. Mavrin, D.M. Popova, M.Yu. Popov, E.V. Tat’yanin, and A.A. Zakhidov. Nanostructured superhard carbon phase obtained under high pressure with shear deformation from single-wall nanotubes hipco. *Physica B: Condensed Matter*, 382(1–2):58 – 64, 2006.
- [249] Yoshinori Sato, Makoto Ootsubo, Go Yamamoto, Gregory Van Lier, Mauricio Terrones, Shinji Hashiguchi, Hisamichi Kimura, Akira Okubo, Kenichi Motomiya, Balachandran Jeyadevan, Toshiyuki Hashida, and Kazuyuki Tohji. Super-robust, lightweight, conducting carbon nanotube blocks cross-linked by de-fluorination. *ACS Nano*, 2(2):348–356, 2008.
- [250] Valery N. Khabashesku, Zhenning Gu, Bruce Brinson, John L. Zimmerman, John L. Margrave, Valery A. Davydov, Lyudmila S. Kashevarova, and Alexandra V. Rakhmanina. Polymerization of single-wall carbon nanotubes under high pressures and high temperatures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(43):11155–11162, 2002.
- [251] Zhongwu Wang, Yusheng Zhao, Kimberly Tait, Xiaozhou Liao, David Schiferl, Changsheng Zha, Robert T. Downs, Jiang Qian, Yuntian Zhu, and Tongde Shen. A quenchable superhard carbon phase synthesized by cold compression of carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(38):13699–13702, 2004.

- [252] Jing-Yin Chen, Minseob Kim, and Choong-Shik Yoo. High structural stability of single wall carbon nanotube under quasi-hydrostatic high pressures. *Chemical Physics Letters*, 479(1–3):91 – 94, 2009.
- [253] H. Sumiya, H. Yusa, T. Inoue, H. Ofuji, and T. Irifune. Conditions and mechanism of formation of nano-polycrystalline diamonds on direct transformation from graphite and non-graphitic carbon at high pressure and temperature. *High Pressure Research*, 26(2):63–69, 2006.
- [254] H and Yusa. Nanocrystalline diamond directly transformed from carbon nanotubes under high pressure. *Diamond and Related Materials*, 11(1):87 – 91, 2002.
- [255] Minggang Xia, Shengli Zhang, Xianjun Zuo, Erhu Zhang, Shumin Zhao, Jian Li, Lei Zhang, Yachao Liu, and Run Liang. Assignment of the chiralities of double-walled carbon nanotubes using two radial breathing modes. *Phys. Rev. B*, 70:205428, Nov 2004.
- [256] M. Hanfland, H. Beister, and K. Syassen. Graphite under pressure: Equation of state and first-order raman modes. *Phys. Rev. B*, 39:12598–12603, Jun 1989.
- [257] Mina Yoon, Savas Berber, and David Tománek. Energetics and packing of fullerenes in nanotube peapods. *Phys. Rev. B*, 71(15):155406, Apr 2005.
- [258] J.Z. Liu, Q.-S. Zheng, L.-F. Wang, and Q. Jiang. Mechanical properties of single-walled carbon nanotube bundles as bulk materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53(1):123 – 142, 2005.
- [259] C. Q. Ru. Effective bending stiffness of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 62(15):9973–9976, Oct 2000.
- [260] Lorin X. Benedict, Nasreen G. Chopra, Marvin L. Cohen, A. Zettl, Steven G. Louie, and Vincent H. Crespi. Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite. *Chemical Physics Letters*, 286:490–496, 1998.
- [261] Mariana Sendova, Emmanuel Flahaut, and Thomas Hartsfield. Temperature dependence of raman scattering in filled double-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 108(4):044309, 2010.
- [262] A. San-Miguel, H. Libotte, M. Gauthier, G. Aquilanti, S. Pascarelli, and J.-P. Gaspard. New phase transition of solid bromine under high pressure. *Physical Review Letters*, 99(1):015501, 2007.
- [263] A. San Miguel, H. Libotte, J.P. Gaspard, M. Gauthier, J. P. Itié, and A. Polian. Bromine metallization studied by x-ray absorption spectroscopy. *Euro. Phys. J. B*, 17:227–233, 2000.
- [264] H. Sun. Compass: *an abinitio* force-field optimized for condensed-phase applications-overview with details on alkane and benzene compounds. *Journal of Physical Chemistry B*, 102:7338–7364, 1998.
- [265] D. D. T. K. Kulathunga, K. K. Ang, and J. N. Reddy. Molecular dynamics analysis on buckling of defective carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22:345301, 2010.

- [266] D. D. T. K. Kulathunga, K. K. Ang, and J. N. Reddy. Accurate modeling of buckling of single and double walled carbon nanotube based on shell theories. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 22:345301, 2010.
- [267] Q. Wang, K.M. Liew, and W.H. Duan. Modeling of the mechanical instability of carbon nanotubes. *Carbon*, 46(2):285 – 290, 2008.
- [268] Q. Wang, W. H. Duan, N. L. Richards, and K. M. Liew. Modeling of fracture of carbon nanotubes with vacancy defect. *Phys. Rev. B*, 75(20):201405, May 2007.
- [269] Xi Chen and Guoxin Cao. A structural mechanics study of single-walled carbon nanotubes generalized from atomistic simulation. *Nanotechnology*, 17(4):1004, 2006.
- [270] R. Fletcher and C. M. Reeves. Function minimization by conjugate gradients. *The Computer Journal*, 7(2):149–154, 1964.
- [271] P. Schuster, H. Mikosch, and G. Bauer. All electron density functional study of neutral and ionic polybromine clusters. *J. Chem. Phys.*, 109:1833, 1998.
- [272] Willis B. Person, George R. Anderson, James N. Fordemwalt, H. Stammreich, and Roberto Forneris. Infrared and raman spectra, force constants, and the structures of some polyhalide ions: $\text{Icl}_2?$, $\text{icl}_4?$, $\text{brcl}_2?$, and $\text{br}_3?$ 35(3):908–914, 1961.
- [273] John Cyril Evans and Grace Y. S. Lo. Vibrational spectra of bro- , bro_2- , br_3- , and br_5- . *Inorganic Chemistry*, 6(8):1483–1486, 1967.
- [274] P. Giannozzi, R. Car, and G. Scoles. Oxygen adsorption on graphite and nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 118(3):1003–1006, 2003.
- [275] A. Yaya, C. P. Ewels, I. Suarez-Martinez, Ph. Wagner, S. Lefrant, A. Okotrub, L. Bulusheva, and P. R. Briddon. Bromination of graphene and graphite. *Phys. Rev. B*, 83:045411, Jan 2011.
- [276] A. Schnittke, H. Stegemann, H. Füllbier, and J. Gabrusenoks. Raman spectroscopic investigation of polybromide-containing functional polymers. *Journal of Raman Spectroscopy*, 22(11):627–631, 1991.
- [277] N. D. Mermin N. W. Ashcroft. *Solid State Physics*. Saunders, 1976.
- [278] Derek A. Long. *Classical Theory of Rayleigh and Raman Scattering*, pages 31–48. John Wiley and Sons, Ltd, 2002.
- [279] Derek A. Long. *Quantum Mechanical Theory of Rayleigh and Raman Scattering*, pages 49–84. John Wiley and Sons, Ltd, 2002.
- [280] Oswaldo Sala. pages 36–37. Editora da Universidade Estadual Paulista, 1996.
- [281] Pedro Venezuela, Michele Lazzeri, and Francesco Mauri. Theory of double-resonant raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Phys. Rev. B*, 84:035433, Jul 2011.