

Rafael Silva Alencar

# Propriedades Vibracionais de Nanotubos de Carbono de Parede Tripla

Fortaleza

28 de fevereiro de 2012

Rafael Silva Alencar

# Propriedades Vibracionais de Nanotubos de Carbono de Parede Tripla

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

Orientador:

Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ - DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Fortaleza

28 de fevereiro de 2012

Rafael Silva Alencar

# Propriedades Vibracionais de Nanotubos de Carbono de Parede Tripla

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

Aprovada em 28 de fevereiro de 2012

## BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire  
Universidade Federal do Ceará

---

Prof. Dr. Angel Alberto Hidalgo  
Universidade Federal do Piauí

*Dedico esta  
dissertação a minha  
família, a namorada  
e aos amigos.*

# Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida.

À minha família, que está sempre ao meu lado na superação das dificuldades e nas conquistas das vitórias.

Ao meu orientador Professor Gomes pela inteligente condução na orientação dos trabalhos, paciência, ensinamentos e oportunidades.

Ao professor Paulo de Tarso pela ajuda nos experimentos.

Ao professor Humberto Terrones pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Acrísio Pela ajuda e discussões neste trabalho.

Ao renomado professor Josué Mendes Filho pela brilhante condução e dedicação na administração do Departamento de Física desta Universidade, pelos ensinamentos e oportunidades.

Aos professores responsáveis pela minha formação acadêmica.

Ao Daniel Gomes pela amizade, pelos inúmeros conselhos e aprendizado.

Aos amigos Davi Soares, Diego Rabelo, Diego Ximenes, Diego Lucena, Hygor Piaget, Leandro Jader, Levi Leite, Saulo Dantas, Vagner Loiola, pela amizade e ajuda durante toda a minha formação acadêmica.

Aos companheiros de sala, Bruno Abagaro, Eduardo Girão e Abraão Cefas, pelas excelentes discussões em assuntos da Física.

A Nádia Ferreira pelo aprendizado e pela ajuda no laboratório.

A minha namorada Paula Vitória pela dedicação, apoio e incentivo.

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

# Resumo

O estudo das propriedades eletrônicas, mecânicas e vibracionais dos nanotubos de carbono com poucas camadas é importante para desenvolver e aprimorar os modelos que descrevem o comportamento dos nanotubos de parede múltipla, que é o tipo de nanotubo mais usado em aplicações tecnológicas. Diversos estudos teóricos e experimentais tem sido realizados visando o entendimento do comportamento dos nanotubos de carbono de paredes simples e dupla (SWNT e DWNT, respectivamente) submetidos a altas pressões hidrostáticas. Entretanto, o comportamento de nanotubos de carbono de parede tripla (TWNTs) sob tais condições é ainda desconhecido. Neste trabalho, apresentamos um estudo de espectroscopia Raman ressonante em TWNTs em função da pressão hidrostática. Utilizamos óleo de parafina (Nujol) e uma mistura de metanol:etanol na proporção de 4:1 como meios transmissores de pressão (PTM) e uma célula de pressão de bigorna de diamante (DAC-Diamond Anvil Cell) para a aplicação da pressão. A evolução dos modos radiais (RBM) e tangenciais (Banda G) em função da pressão foi analisada de forma detalhada e comparada com os resultados existentes para os nanotubos de parede simples e dupla. Os dados de espectroscopia Raman mostram que os efeitos de blindagem dos tubos internos dos TWNTs são mais acentuados que nos DWNTs. Observamos modificações nas intensidades dos modos Raman em função da pressão, e essas foram interpretadas como sendo associadas às mudanças nas condições de ressonância dos nanotubos.

# Abstract

The study of the electronic, mechanical and vibrational properties of the carbon nanotubes with few layers is important for developing and improving models that could describe the behavior of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs), which is the kind of nanotube most used in technological applications. Several theoretical and experimental studies have been conducted for understanding the behavior of single and double walled carbon nanotubes (SWNT and DWNT, respectively) under high hydrostatic pressures. However, the behavior of triple walled carbon nanotubes (TWNTs) under such conditions is still unknown. Here, we present a study of resonance Raman spectroscopy in TWNTs as function of hydrostatic pressure. We used paraffin oil and a mixture of methanol:ethanol in 4:1 ratio as pressure transmitting media (PTM) and a diamond anvil cell (DAC) for applying pressure. The evolution of the radial breathing modes (RBM) and the tangential modes (G band) as a function of pressure was analyzed in detail and compared with existing results for SWNTs and DWNTs. The Raman spectroscopy data show that the shielding effects of inner tubes in TWNTs are more pronounced than in DWNTs. The changes in the intensities of Raman modes were interpreted as being associated with pressure induced changes in the resonance conditions.

# Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

<b>Introdução</b>	p. 13
<b>1 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS</b>	p. 17
1.1 Fundamentos do Espalhamento Raman . . . . .	p. 17
1.2 Célula de Pressão . . . . .	p. 21
<b>2 NANOTUBOS DE CARBONO</b>	p. 24
2.1 Estrutura Geométrica . . . . .	p. 24
2.1.1 Classificação dos Nanotubos de Carbono . . . . .	p. 24
2.1.2 Vetor Quiral $\vec{C}_h$ . . . . .	p. 24
2.1.3 Cálculo do Ângulo Quiral $\theta$ . . . . .	p. 26
2.1.4 Vetor de Translação . . . . .	p. 27
2.1.5 Rede Recíproca do Nanotubo de Carbono . . . . .	p. 29
2.2 Estrutura Eletrônica . . . . .	p. 31
2.2.1 Aproximação Tight Binding e o Método Zone-Folding . . . . .	p. 31
2.2.2 Gráfico Kataura ( <i>Kataura Plot</i> ) . . . . .	p. 34
2.3 Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono . . . . .	p. 35
2.3.1 Modo de Respiração Radial (RBM) . . . . .	p. 35
2.3.2 Modos Tangenciais (Banda G) . . . . .	p. 36



2.3.3	Comportamento dos Nanotubos de Carbono Submetidos a Altas Pressões . . . . .	p. 37
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b>	p. 39
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	p. 52
	<b>Referências</b>	p. 54

# Lista de Figuras

- 1 Comparação de uma molécula de fulereno ( $C_{60}$ ) com uma bola de futebol. Ambos têm a mesma simetria e a mesma topologia, mas diferenciam de tamanho por um fator de  $10^9$  vezes. . . . . p. 14
- 2 As figuras representam as primeiras evidências de nanotubos de carbono de parede simples. A figura (a) mostra uma imagem de TEM de um feixe de (SWNTs) [3] e a figura (b) mostra uma imagem de TEM de um SWNT isolado [4]. . . . . p. 15
- 3 A figura mostra quatro diferentes tipos de nanotubos de carbono. Em (a) MWNT, (b) TWNT, (c) DWNT e (d) SWNT. . . . . p. 16
- 4 Espectro Raman mostrando a simetria na posição das bandas Stokes e anti-Stokes em relação à linha Rayleigh e a assimetria na intensidade entre essas bandas [41]. . . . . p. 18
- 5 Diagrama esquemático dos mecanismos de espalhamento elástico e Raman. p. 19
- 6 Princípio de funcionamento de uma bigorna de diamante. . . . . p. 20
- 7 Célula de pressão do tipo NBS desenvolvido por Piermarini e Block (1975). Adaptado da ref. [43]. A figura da direita representa a parte da DAC onde estão os diamantes. . . . . p. 21
- 8 A figura (a) representa a linearidade da emissão do rubi em função da pressão no intervalo de 0 a 9 GPa. Em (b) está mostrado o número de onda relativo das linhas R do rubi com a pressão para a excitação em 532 nm. . . . . p. 22
- 9 Diferentes tipos de nanotubos de carbono. a) Tubo de parede simples (SWNT), b) tubo de parede tripla (TWNT), e c) tubo de parede dupla (DWNT). . . . . p. 25
- 10 Diferentes tipos de nanotubos. a) *Armchair*, b) *Zigzag*, e c) *Quiral*. . . p. 26

11	Célula unitária de um nanotubo desenrolada e projetada sobre uma folha de grafeno. Na figura estão definidos os vetores quiral $\vec{C}_h$ , de translação $\vec{T}$ e o ângulo quiral $\theta$ . Os vetores da rede hexagonal $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ também estão definidos na figura. . . . .	p. 27
12	Linhas de corte de um SWNT (4,2) projetadas sobre a rede recíproca de uma camada de grafeno [45]. . . . .	p. 30
13	(a) Estrutura de bandas do grafeno, (b) estrutura de bandas para um SWNT (4,2) obtida pelo método <i>zone-folding</i> , (c) densidade de estados eletrônicos da estrutura de bandas mostrada em (b) [45]. . . . .	p. 31
14	Duas diferentes configurações das linhas de corte na vizinhança do ponto K. Em (a) o tubo correspondente é metálico, em (b) o tubo é semicondutor [45]. . . . .	p. 32
15	DOS para um SWNT (a) armchair (10,10), (b) chiral (11,9) e um (c) zigzag (22,0). As energias de transição $E_{ii}$ são mostradas para esses diferentes tubos. Em (d) o gráfico Kataura para as energias de transição de SWNTs com diâmetros entre 0,4 e 3 nm usando uma versão de <i>tight-binding</i> sem considerar a otimização de geometria [46]. . . . .	p. 33
16	Deslocamentos atômicos para os modos (a) RBM e (b) banda G [46]. . . . .	p. 35
17	Comportamento das frequências $\omega_G^+$ e $\omega_G^-$ para tubos metálicos (círculos abertos) e semicondutores (círculos fechados) [48]. . . . .	p. 36
18	Evolução da estrutura dos nanotubos de carbono em feixes com a pressão. (a) Em condições ambientes a seção do tubo é circular, (b) Os tubos de grandes diâmetros tendem a deformarem hexagonalmente, (c) Os tubos de pequenos diâmetros tendem a deformarem ovalmente e (d) para pressões muito elevadas o nanotubo colapsa em forma de amendoim ( <i>peanut shape</i> ). . . . .	p. 38
19	Imagens de TEM de alta resolução de TWNTs da amostra estudada. . . . .	p. 40
20	Distribuição de diâmetros de DWNTs e TWNTs em função da temperatura. A amostra estudada neste trabalho foi sintetizada a 2000°C. Adaptado da ref. [39]. . . . .	p. 41

21	Espectro Raman da amostra de TWNT em condições ambientes. Os modos RBM (b) e a banda G (a) foram ajustados usando funções Lorentzianas. Em (a) a banda G foi ajustada com três componentes $G^+$ e duas $G^-$ . Em (b) o espectro foi ajustado com 18 componentes. . . . .	p. 43
22	Espectro Raman da amostra estudada na região de baixas frequências (RBM) para os dois meios compressores de pressão, (a) óleo de parafina (nujol) e (b) metanol-etanol. . . . .	p. 44
23	Frequências dos modos de respiração radial versus pressão para os dois meios transmissores de pressão (PTMs) utilizados nesse trabalho. Círculos azuis e vermelhos representam os dois PTMs, nujol e metanol-etanol, respectivamente. . . . .	p. 45
24	Evolução do espectro Raman para a região da banda G da amostra estudada usando nujol (a) e metanol-etanol (b) como meios transmissores de pressão. . . . .	p. 48
25	Frequências das componentes $G^+$ versus pressão. Círculos azuis (abertos representam a descompressão e círculos fechados representam a compressão) representam o PTM óleo de parafina e quadrados vermelhos (abertos representam a descompressão e fechados representam a compressão) representam o PTM metanol-etanol. . . . .	p. 49
26	Gráfico de Kataura evidenciando as duas linhas de laser (tracejadas em verde) em 532 nm (2,33 eV) e em 514,5 nm (2,41 eV). . . . .	p. 49
27	Espectro Raman para as duas linhas de laser utilizadas. O perfil de intensidade do espectro para a linha de laser 532 nm (2,33 eV) em 5,1 GPa para a região de frequência 200-500 $cm^{-1}$ é semelhante ao espectro obtido em condições ambientes para a linha de laser 514,5 nm (2,41 eV). . . . .	p. 50

# Lista de Tabelas

- 1 Coeficientes de pressão para os modos RBM para os dois meios transmissores de pressão estudados. Os coeficientes da amostra estudada por *Aguiar et al.* [34] também são mostrados na tabela. Os coeficientes  $R_{13} - R_{19}$  estão relacionados aos tubos mais internos, já os  $R_6$ ,  $R_8$  e  $R_{11}$  estão relacionados aos tubos intermediários. Os coeficientes  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_7$ ,  $R_9$  e  $R_{10}$  relacionam-se aos tubos internos dos DWNTs e os coeficientes  $R_1$ ,  $R_5$  e  $R_{12}$  aos tubos que não podemos inferir em relação a sua origem. . . . . p. 42
- 2 Coeficientes lineares de pressão para os TWNTs estudados e para os DWNTs estudados por *Arvanitidis et al.* [32] e *Aguiar et al.* [34]. . . . p. 46

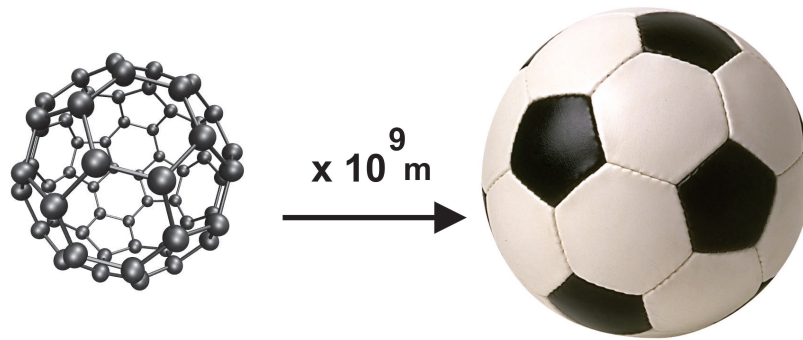
# Introdução

Dependendo das condições termodinâmicas de formação, os materiais carbonáceos podem ser encontrados na natureza em várias formas alotrópicas. As duas mais conhecidas são o grafite (um material barato e abundante) e o diamante (um material raro e cobiçado). Até a década de 80 eram relatadas apenas quatro formas de alótropos de carbono: o diamante, grafite, carbono amorfo e cerafite (ou grafite branco). Com a evolução da pesquisa e o surgimento de sofisticadas técnicas experimentais de síntese e caracterização, novas formas alotrópicas de carbono foram sendo sintetizadas, redescobertas e engenheiradas.

Em 1985, *Kroto, Heath, O'Brien, Curl e Smalley* descobriram os fulerenos [1]. Essa nova forma alotrópica do carbono rendeu a *Kroto, Smalley e Curl* o prêmio Nobel de Química no ano de 1996. O membro mais conhecido da família dos fulerenos é o  $C_{60}$ , mostrado na Figura 1. Essa estrutura contém 60 átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  dispostos nos vértices de 20 hexágonos e 12 pentágonos, formando um icosaedro no formato de uma bola de futebol [1].

Pouco tempo após a descoberta dos fulerenos, em 1991, *S. Iijima* publicou um trabalho pioneiro propondo a estrutura dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNTs). Os tubos relatados eram formados por folhas de grafite enroladas de forma concêntrica formando cabos coaxiais [2]. Dois anos após a descoberta dos MWNTs, *Iijima et al.* [3] e *Bethune et al.* [4] publicaram independentemente as primeiras evidências experimentais de nanotubos de carbono de parede simples (Single Wall Carbon Nanotubes - SWNTs), Figura 2. Os nanotubos de carbono (Carbon Nanotubes - CNTs) surgiram como materiais promissores para diversas aplicações devido as suas propriedades especiais, tais como: excelentes condutividade térmica e elétrica, propriedades eletrônicas e óticas peculiares, alta resistência mecânica à tração e estabilidade química e física.

Mais recentemente, em 2004, um grupo de cientistas liderados por *Novoselov e Geim* [5] conseguiram isolar através de esfoliação mecânica uma única camada de grafite, o grafeno. Com esse trabalho, *Novoselov e Geim* ganharam o prêmio Nobel de Física no ano 2010. Apesar de ter sido isolada e estudada há pouco tempo, esta estrutura já é bem



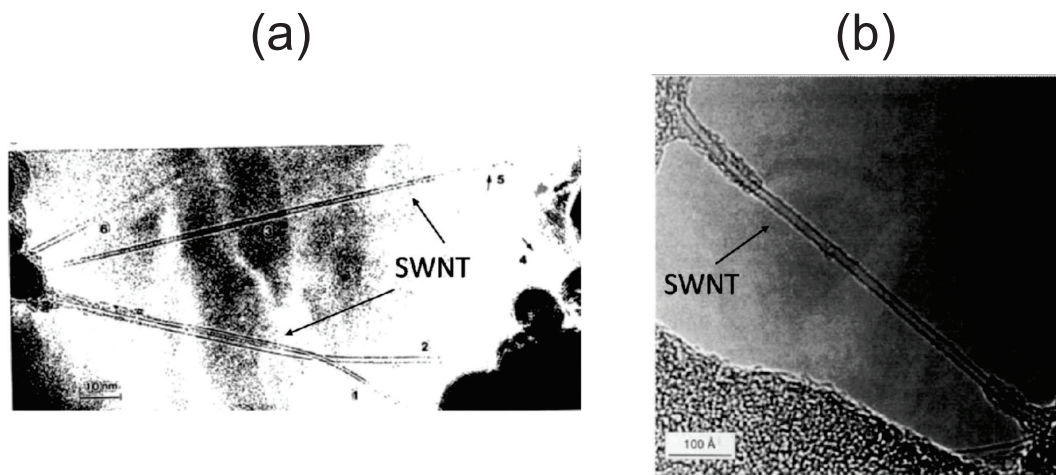
**Figura 1:** Comparação de uma molécula de fulereno ( $C_{60}$ ) com uma bola de futebol. Ambos têm a mesma simetria e a mesma topologia, mas diferenciam de tamanho por um fator de  $10^9$  vezes.

conhecida pela comunidade científica, visto que a mesma é a base para o entendimento das propriedades de muitos materiais baseados em carbono, incluindo grafite, fulerenos, nanotubos de carbono, entre outros [5].

Devido às propriedades físicas extraordinárias dos CNTs, existe um grande interesse da comunidade científica por este material, que busca observar novos fenômenos e implementar novas aplicações em diversas áreas, desde a medicina, atuando como carregadores seletivos de medicamentos direcionando-os diretamente até o ponto onde devem agir, até a microeletrônica, no qual os nanotubos podem atuar como transistores de efeito de campo e portas lógicas em chips [6]. Um nanotubo de carbono de parede simples pode ser idealizado como uma porção da folha de grafeno enrolada na forma de cilindro formando tubos com átomos de carbono (com hibridização  $sp^2$ ) de diâmetros da ordem de 1 nm [7]. Devido o comprimento do tubo ser muito maior que seu diâmetro nanométrico, este material é considerado um excelente modelo de sistema unidimensional (1D).

Dependendo da quantidade de camadas de grafeno que forma os nanotubos de carbono, eles são classificados como sendo de parede simples (Single Wall Carbon Nanotubes - SWNTs) e múltipla (Multi Wall Carbon Nanotubes - MWNTs). Entre os nanotubos do tipo MWNTs são sintetizados com controle no número de paredes os nanotubos de parede dupla (Double Wall Carbon Nanotubes - DWNTs) e tripla (Triple Wall Carbon Nanotubes - TWNTs), Figura 3.

Muitas técnicas de síntese de nanotubos de carbono têm sido desenvolvidas e aprimoradas. As principais técnicas são a deposição química a partir da fase vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD), a descarga por arco elétrico, e a ablação a laser. Cada uma dessas técnicas apresenta vantagens e desvantagens e o material produzido possui características diferenciadas [8].



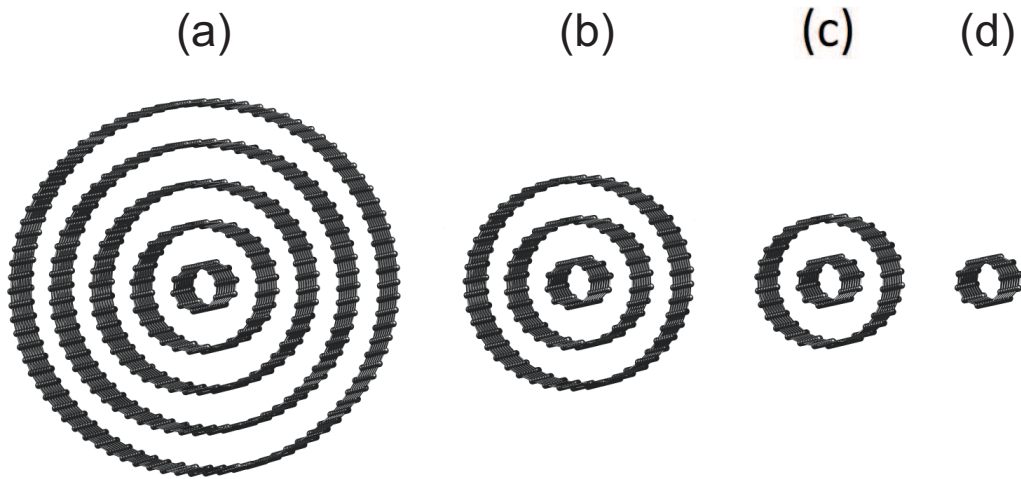
**Figura 2:** As figuras representam as primeiras evidências de nanotubos de carbono de parede simples. A figura (a) mostra uma imagem de TEM de um feixe de (SWNTs) [3] e a figura (b) mostra uma imagem de TEM de um SWNT isolado [4].

É de fundamental importância o entendimento das propriedades físico-químicas dos nanotubos de carbono para viabilizar as potenciais aplicações já citadas anteriormente. Várias técnicas experimentais têm sido usadas para caracterizar as propriedades físicas dos nanotubos de carbono. Destacam-se os vários tipos de microscopias (eletrônica, força atômica e tunelamento) e espectroscopias óticas (Luminescência, Raman, absorção, XPS...) e difração de raios-X.

A espectroscopia Raman ressonante tem desempenhado um papel muito importante na caracterização desse material, tendo sido usada para avaliar o processo de síntese e purificação dos nanotubos, e para acessar as propriedades eletrônicas, vibracionais e estruturais com precisão e sensibilidade [9]. Esta técnica pode ser usada para diferenciar de forma simples e precisa nanotubos de paredes simples de outros com um maior número de paredes, tubos metálicos de semicondutores, presença de defeitos, diferenciar bordas *zig-zag* e *armchair*, etc. [10]. A espectroscopia Raman em SWNTs permite determinar com grande precisão o diâmetro  $d_t$  e o ângulo quiral  $\theta$  [11].

Outra aplicação importante da espectroscopia Raman é o estudo dos nanotubos de carbono submetidos a altas pressões hidrostáticas. O entendimento do comportamento desse material através de espectroscopia Raman sob tais condições tem sido importante para a caracterização das propriedades físicas (estruturais, vibracionais e mecânicas) dos tubos em condições de pressão extrema. Muitos resultados experimentais e teóricos revelam o comportamento dos modos de respiração radial (RBM) e dos modos tangenciais (Banda G) para SWNT e DWNT submetidos à pressão hidrostática [12, 13, 20, 37, 35, 32, 34]. No entanto, o comportamento de TWNT sob essas condições ainda é desconhecido da





**Figura 3:** A figura mostra quatro diferentes tipos de nanotubos de carbono. Em (a) MWNT, (b) TWNT, (c) DWNT e (d) SWNT.

comunidade científica.

As possíveis configurações dos nanotubos considerando os arranjos das cascas cilíndricas (semicondutor-metálico) permitem que os TWNTs venham exibir propriedades físicas que certamente não podem ser observadas em SWNTs e DWNTs. O estudo dos nanotubos de carbono de parede tripla é importante pelo fato de que esse material é uma ponte para o entendimento das propriedades entre nanotubos de carbono de poucas camadas (SWNTs e DWNTs) e nanotubos de carbono de muitas camadas (MWNTs).

Neste trabalho estudamos o comportamento dos modos de respiração radial (RBM) e tangencial (banda G) de TWNTs sob pressão hidrostática comparando com os resultados conhecidos para SWNTs e DWNTs. Usamos uma amostra de TWNTs sintetizada através da coalescência de DWNT-*Peapod* (fulerenos encapsulados no interior de DWNTs)[39].

Esta dissertação está dividida em quatro capítulos. O primeiro capítulo será dedicado a descrição dos fundamentos das técnicas experimentais usadas neste trabalho. No segundo capítulo, faremos uma revisão dos nanotubos de carbono, onde serão dissertadas as propriedades estruturais e eletrônicas de SWNTs, as peculiaridades do espectro Raman dos SWNTs, bem como o comportamento dos SWNTs e DWNTs em condições de altas pressões hidrostáticas. No terceiro capítulo, nossos resultados de espectroscopia Raman de TWNTs submetidos a altas pressões hidrostáticas serão apresentados e discutidos. No quarto capítulo, faremos uma conclusão dos resultados e mostraremos futuras perspectivas para este trabalho.

# 1 Técnicas Experimentais

Neste capítulo faremos uma breve discussão dos princípios fundamentais das técnicas experimentais usadas neste trabalho. Iniciaremos com os fundamentos do espalhamento Raman e no tópico seguinte comentaremos o princípio de funcionamento da célula de pressão.

## 1.1 Fundamentos do Espalhamento Raman

O efeito Raman se caracteriza pelo espalhamento inelástico da luz ao interagir com uma amostra. Quando há esta interação, um momento de dipolo elétrico pode ser induzido devido ao deslocamento relativo dos elétrons [40]. O vetor momento de dipolo induzido pode ser escrito como,

$$\vec{P} = \overset{\leftrightarrow}{\alpha} \vec{E}, \quad (1.1)$$

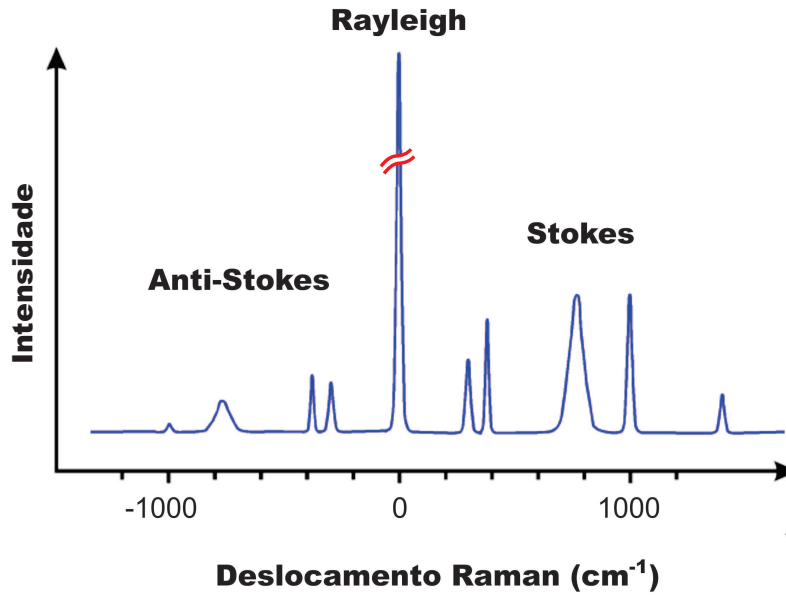
onde  $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$  é o tensor polarizabilidade e  $\vec{E}$  é o campo elétrico da luz incidente. Na forma matricial a equação (1.1) torna-se,

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}. \quad (1.2)$$

Como a polarizabilidade é função da coordenada normal de vibração  $q$  do sistema, podemos expandir  $\alpha$  em série de Taylor na coordenada  $q$ , ou seja,

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2\alpha}{dq^2} \right)_0 q^2 + \dots \quad (1.3)$$

onde o subscrito '0' significa que a derivada da polarizabilidade é calculada na posição de equilíbrio. Escrevendo a coordenada normal e o campo elétrico na forma abaixo:



**Figura 4:** Espectro Raman mostrando a simetria na posição das bandas Stokes e anti-Stokes em relação à linha Rayleigh e a assimetria na intensidade entre essas bandas [41].

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \quad (1.4)$$

e

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t), \quad (1.5)$$

substituindo a equação (1.3) e desprezando termos de ordem superior a um, temos:

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\nu_v t). \quad (1.6)$$

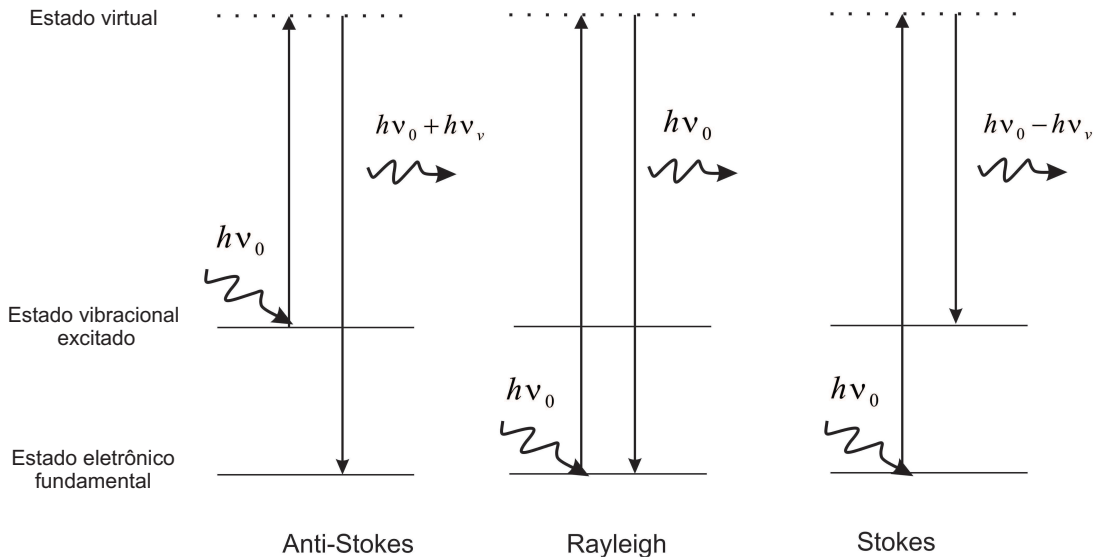
Substituindo as equações (1.5) e (1.6) na equação (1.1), o dipolo induzido pode ser escrito como,

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left( \frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \cos(2\pi\nu_v t). \quad (1.7)$$

Usando trigonometria elementar podemos transformar o produto dos cossenos em soma. Lembrando que,

$$\cos x \cos y = \frac{1}{2} \cos(x + y) + \frac{1}{2} \cos(x - y), \quad (1.8)$$

a equação (1.7) pode ser escrita como,



**Figura 5:** Diagrama esquemático dos mecanismos de espalhamento elástico e Raman.

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q_0 \vec{E}_0 \frac{1}{2} \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_v)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_v)t] \}. \quad (1.9)$$

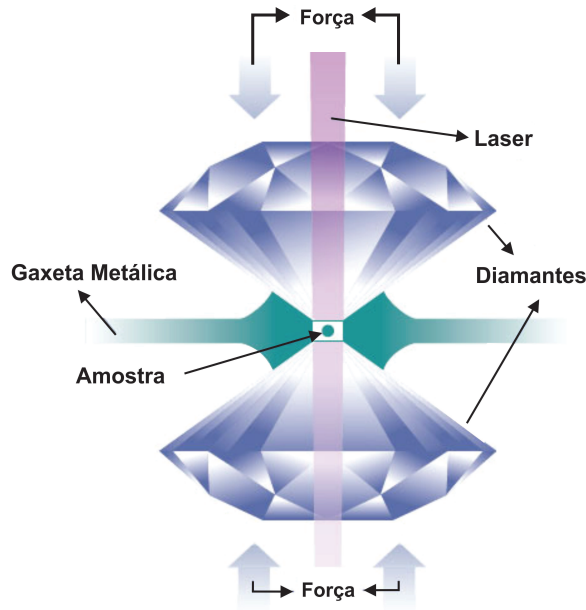
onde  $\nu_v$  e  $\nu_0$  são as frequências vibracionais e da radiação incidente, respectivamente. Pela teoria eletromagnética clássica, um dipolo oscilante emite radiação com a frequência de oscilação. Dessa forma, o primeiro termo da equação (1.9) corresponde ao espalhamento *Rayleigh*, já que contém somente a frequência da radiação incidente, ou seja, o dipolo emite radiação com a frequência da radiação incidente. Os termos com frequências  $(\nu_0 + \nu_v)$  e  $(\nu_0 - \nu_v)$  correspondem ao espalhamento Raman anti-Stokes e Stokes, respectivamente. Percebemos da equação (1.9) que para a existência do espalhamento Raman (Stokes e anti-Stokes) é preciso que exista variação da polarizabilidade com relação a coordenada normal  $q$  em torno da posição de equilíbrio  $q_0 = 0$ , ou seja, o termo  $\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0$  deve ser diferente de zero.

A razão entre as intensidades das bandas anti-Stokes e Stokes é função da temperatura e das frequências de vibração, sendo dada por,

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left[ \frac{\nu_0 + \nu_v}{\nu_0 - \nu_v} \right]^4 \exp\left(-\frac{h\nu_v}{k_B T}\right). \quad (1.10)$$

Um espectro Raman ilustrando a simetria na posição das bandas Stokes e anti-Stokes com relação à linha *Rayleigh* e a assimetria nas intensidades entre essas duas radiações é mostrado na Figura 4 [41].

Escrevendo as componentes da polarizabilidade em termos das funções de onda de



**Figura 6:** Princípio de funcionamento de uma bigorna de diamante.

dois estados vibracionais diferentes, teremos:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \alpha_{ij} \Psi_n d\tau \quad (1.11)$$

Reescrevendo a equação (1.3) para as componentes da polarizabilidade e substituindo na equação (1.11) temos:

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \Psi_m \left( (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 q \right) \Psi_n d\tau \quad (1.12)$$

Logo,

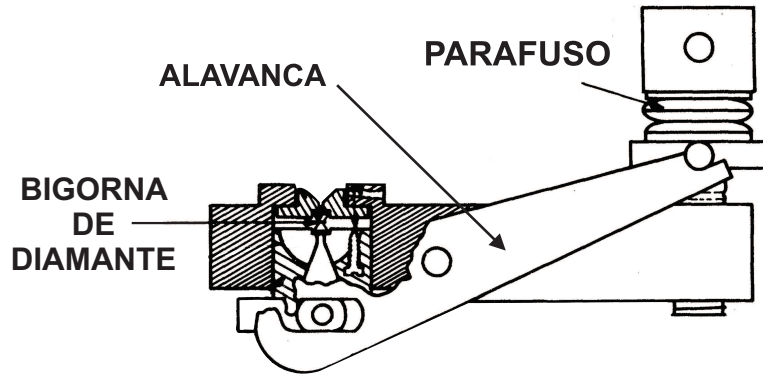
$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \Psi_m \Psi_n d\tau + \left( \frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau \quad (1.13)$$

Pela ortogonalidade das funções de onda  $\Psi_m$  e  $\Psi_n$ , o primeiro termo da equação (1.13) é nulo, portanto

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \left( \frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0 \int \Psi_m q \Psi_n d\tau. \quad (1.14)$$

Para que tenha atividade Raman é preciso que  $\left( \frac{d\alpha_{ij}}{dq} \right)_0$  seja diferente de zero (pelo menos uma das componentes da polarizabilidade varie com o deslocamento da coordenada normal em torno da posição de equilíbrio) e as funções de onda tenham diferentes paridades.

A Figura 5 mostra uma representação esquemática dos espalhamentos Raman e Rayleigh. No espalhamento Raman Stokes um fóton de energia  $h\nu_0$  entra em contato com a amostra e posteriormente é espalhado com energia  $h(\nu_0 - \nu_v)$  menor que a incidente. A amostra por sua vez interage com o fóton passando por um estado intermediário (virtual) e de-



**Figura 7:** Célula de pressão do tipo NBS desenvolvido por Piermarini e Block (1975). Adaptado da ref. [43]. A figura da direita representa a parte da DAC onde estão os diamantes.

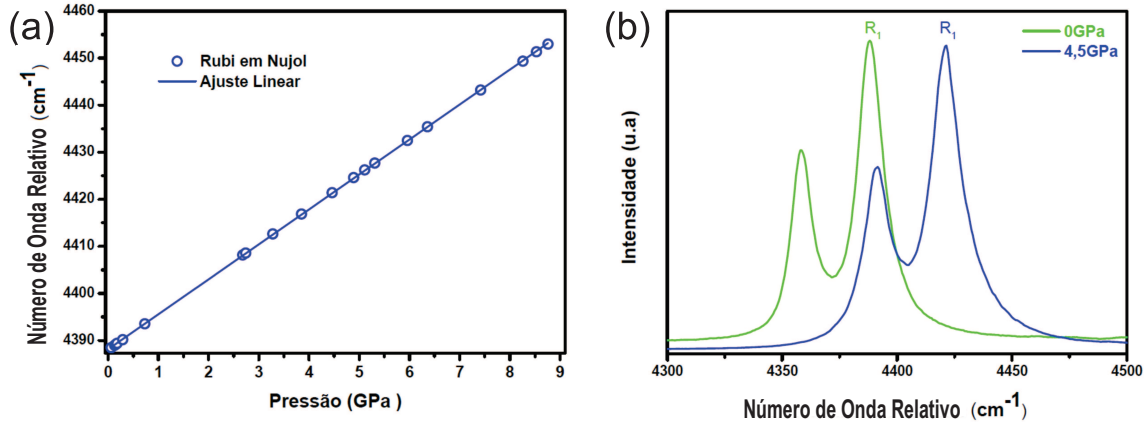
caindo para um estado excitado de energia igual à diferença de energia do fóton incidente e espalhado,  $h\nu_v$ . Já no espalhamento Rayleigh o fóton interage com a amostra e posteriormente é espalhado com a mesma energia. A amostra ao interagir com o fóton vai para um estado intermediário (virtual) e volta para o mesmo estado inicial. No espalhamento Raman anti-Stokes o fóton com energia  $h\nu_0$  interage com a mostra que se encontra em um estado excitado e posteriormente é espalhado com uma energia  $h(\nu_0 + \nu_v)$  maior que a incidente. A amostra, que já se encontra em um estado excitado, interage com o fóton passando por um estado intermediário (virtual) e decai para o estado fundamental.

Quando a radiação incidente tem uma energia suficiente para levar a amostra para um estado eletrônico intermediário (real) antes do decaimento, o espalhamento Raman é dito ressonante. Como consequência, o espectro Raman sofrerá uma intensificação na intensidade, podendo atingir um fator da ordem de  $10^3$  em relação ao espectro Raman não ressonante [42].

O estudo dos nanotubos de carbono através de espectroscopia Raman é feito em condição de ressonância. Isto acontece principalmente devido às peculiaridades da estrutura unidimensional do tubo, o qual elétrons e fônons são confinados na direção da circunferência, gerando singularidades de van Hove (VHS) na densidade de estados eletrônicos (DOS), aumentando consideravelmente a intensidade do espectro Raman, sendo possível medir o espectro de apenas um tubo [7].

## 1.2 Célula de Pressão

Uma célula de bigorna de diamante (DAC-Diamond Anvil Cell) é uma ferramenta muito poderosa no estudo de materiais submetidos a condições extremas de pressão. O



**Figura 8:** A figura (a) representa a linearidade da emissão do rubi em função da pressão no intervalo de 0 a 9 GPa. Em (b) está mostrado o número de onda relativo das linhas R do rubi com a pressão para a excitação em 532 nm.

princípio de funcionamento de uma DAC é pressionar a amostra colocada entre extremos de dois diamantes, os quais são empurrados um contra o outro, como ilustra a Figura 6 [43]. Devido à pequena área de contato da câmara de pressão com os diamantes, pressões elevadíssimas são atingidas sem a necessidade de aplicação de forças de grandes intensidades.

Entre os dois diamantes encontra-se a gaxeta, a qual é feita de um material metálico muito resistente e tem a finalidade de limitar o volume da amostra através de uma cavidade (compartimento da amostra) com diâmetro da ordem de  $200 \mu\text{m}$ . Dentro do compartimento da amostra é inserida juntamente com a amostra fragmentos de rubi ( $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$ ), que servem como sensor de pressão no interior da cavidade. Um meio transmissor de pressão (PTM- Pressure Transmitting Medium) deve preencher completamente a câmara para garantir a uniformidade da pressão dentro da cavidade.

Vários tipos de células de pressão utilizam o princípio de funcionamento de uma DAC, diferenciando-se apenas na forma como o mecanismo de força é projetado [43]. Dentre os vários modelos de DACs podemos citar o tipo NBS (National Bureau Standards) [43] (ilustrado na Figura 7) que foi usada em nossos experimentos. O princípio de funcionamento de uma NBS consiste em rotacionarmos um parafuso, que por sua vez produz um torque em uma alavanca que empurra o diamante inferior contra o superior, pressionando a gaxeta.

Os valores da pressão são calculados através da emissão  $R_1$  da luminescência do rubi, cujo comportamento é aproximadamente linear com a variação da pressão no intervalo de

0 a 10 GPa [44] (Figura 8). A pressão (em GPa) está relacionada com o deslocamento da linha  $R_1$  (em  $cm^{-1}$ ) através da equação (1.15) [44],

$$P(GPa) = \frac{\nu(cm^{-1}) - \nu_0(cm^{-1})}{7,565} \quad (1.15)$$

onde  $\nu_0$  é a frequência da linha  $R_1$  do rubi em pressão ambiente,  $\nu$  é a frequência da emissão  $R_1$  no ponto de pressão que se deseja medir.



## 2 Nanotubos de Carbono

### 2.1 Estrutura Geométrica

Um nanotubo de carbono pode ser idealizado como uma fita de grafeno enrolada na forma de cilindro [7], de modo que seu diâmetro seja muito menor que seu comprimento. Essa alta razão de aspecto e o diâmetro nanométrico torna o nanotubo um sistema aproximadamente unidimensional. Descreveremos nesta seção alguns princípios básicos da estrutura geométrica dos nanotubos de carbono de parede simples (SWNT).

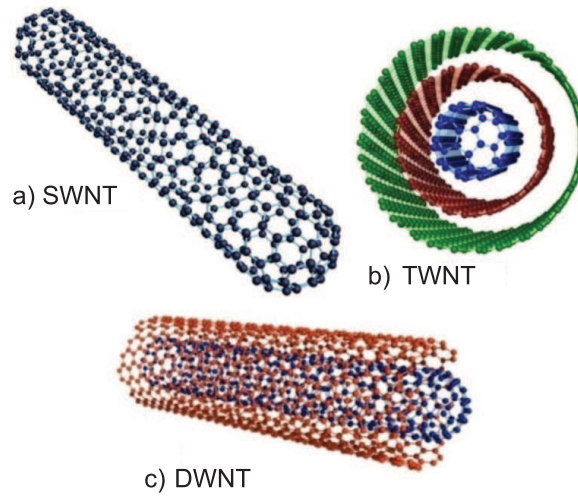
#### 2.1.1 Classificação dos Nanotubos de Carbono

Quanto ao número de camadas, os nanotubos são classificados como tubos de paredes simples (SWNTs) ou múltiplas (MWNTs), respectivamente, como mostrado na Figura 9. Os nanotubos de parede dupla (DWNTs) e de parede tripla (TWNTs) são formas específicas de MWNTs e que têm sido sintetizados com bom nível de controle.

Dependendo da maneira que o tubo é enrolado, ele pode assumir diferentes quiralidades, podendo ser classificados como quiral e aquiral. Um tubo é dito aquiral, quando posto em frente a um espelho sua imagem pode ser sobreposta à original, caso contrário é dito que o tubo é quiral. Os nanotubos aquirais são divididos em *armchair* e *zigzag*, dependendo da seção transversal mostrada na Figura 10 (a) e (b), respectivamente.

#### 2.1.2 Vetor Quiral $\vec{C}_h$

O nanotubo de carbono é definido unicamente pelo vetor  $\mathbf{OA}$ , o qual é perpendicular ao vetor  $\mathbf{OB}$  (ambos definidos na Figura 11), orientado na direção axial do tubo. Ao enrolarmos a fita de grafeno na direção do vetor  $\mathbf{OA}$  de tal forma que os pontos O coincida com A e B com B' (pontos cristalograficamente equivalentes) teremos um modelo de um nanotubo de carbono de parede simples, no qual o módulo do vetor  $\mathbf{OA}$  é o



**Figura 9:** Diferentes tipos de nanotubos de carbono. a) Tubo de parede simples (SWNT), b) tubo de parede tripla (TWNT), e c) tubo de parede dupla (DWNT).

comprimento da circunferência perpendicular ao eixo do tubo (vetor  $\mathbf{OB}$ ). Os vetores  $\mathbf{AO}$  e  $\mathbf{OB}$  são denominados vetor quiral  $\vec{C}_h$  e vetor de translação  $\vec{T}$ , respectivamente. A seção do nanotubo definida pelos vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  formam a sua célula unitária do nanotubo.

O vetor quiral  $\vec{C}_h$  é definido em função dos vetores primitivos da rede hexagonal  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ , representados na Figura 11, e matematicamente, expresso por:

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

onde  $n$  e  $m$  são inteiros, com  $0 \leq |m| \leq n$ . O vetor quiral pode ser representado através da notação simplificada  $\vec{C}_h \equiv (n, m)$ , o qual é também usado para caracterizar a geometria dos tubos.

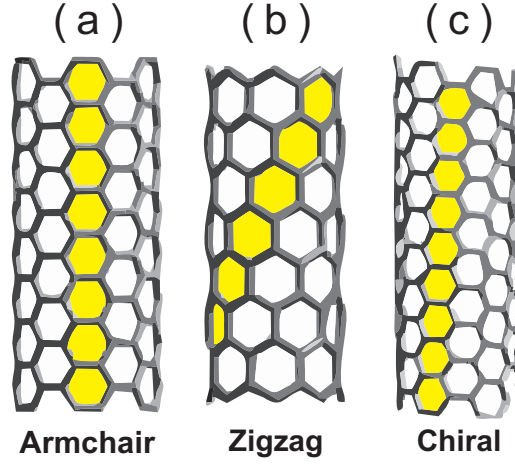
O comprimento  $L$  de uma circunferência é dado por  $L = 2\pi r = \pi d$ , onde  $d$  é o diâmetro da circunferência. Sendo  $d_t$  o diâmetro do tubo e  $|\vec{C}_h|$  o comprimento da circunferência, temos:

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} \quad (2.2)$$

Fazendo o produto escalar entre os vetores primitivos da rede teremos:

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = |\vec{a}_1| |\vec{a}_2| \cos 60^\circ = \frac{a^2}{2} \quad (2.3)$$

$$\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 = \frac{a^2}{2} \quad (2.4)$$



**Figura 10:** Diferentes tipos de nanotubos. a) *Armchair*, b) *Zigzag*, e c) *Quiral*.

então, o módulo do vetor quiral será:

$$\vec{C}_h \cdot \vec{C}_h = \left| \vec{C}_h \right|^2 = (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) = n^2\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_1 + m^2\vec{a}_2 \cdot \vec{a}_2 + 2m n\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \quad (2.5)$$

$$\left| \vec{C}_h \right|^2 = a^2 (n^2 + m^2 + mn) \quad (2.6)$$

logo,

$$\left| \vec{C}_h \right| = a\sqrt{n^2 + m^2 + mn} \quad (2.7)$$

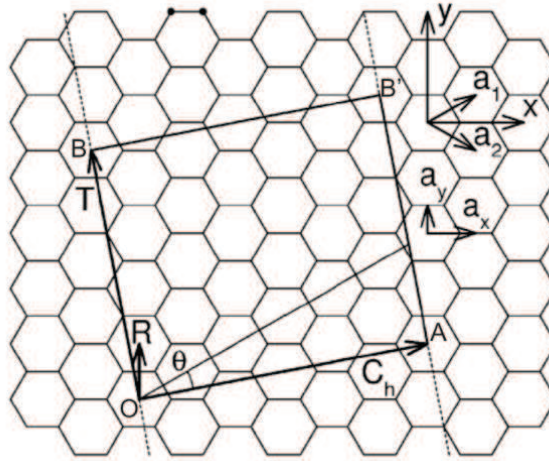
Assim, o diâmetro do tubo em função de  $(n, m)$  é dado por:

$$d_t = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + mn} \quad (2.8)$$

### 2.1.3 Cálculo do Ângulo Quiral $\theta$

O ângulo quiral  $\theta$  define a orientação do vetor quiral na folha de grafeno em relação ao vetor da rede hexagonal  $\vec{a}_1$ . Ele é definido (Figura 11), como o ângulo entre  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ . Desta definição podemos obter uma equação para  $\theta$  em função de  $n$  e  $m$ :

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = \left| \vec{C}_h \right| \left| \vec{a}_1 \right| \cos \theta \quad (2.9)$$



**Figura 11:** Célula unitária de um nanotubo desenrolada e projetada sobre uma folha de grafeno. Na figura estão definidos os vetores quiral  $\vec{C}_h$ , de translação  $\vec{T}$  e o ângulo quiral  $\theta$ . Os vetores da rede hexagonal  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  também estão definidos na figura.

porém,

$$\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1 = (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \cdot \vec{a}_1 = (2n + m) \frac{a^2}{2} \quad (2.10)$$

Substituindo (2.7) e (2.10) em (2.9) teremos:

$$(2n + m) \frac{a^2}{2} = a\sqrt{n^2 + m^2 + mn} a \cos \theta \quad (2.11)$$

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}} \quad (2.12)$$

assim, o ângulo quiral em função de  $\theta$  é dado por:

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + mn}} \right) \quad (2.13)$$

#### 2.1.4 Vetor de Translação

O vetor de translação  $\vec{T}$  é um vetor direcionado ao longo do eixo do tubo, perpendicular ao vetor quiral  $\vec{C}_h$  (ver Figura 11). Sendo assim definido o vetor  $\vec{T}$ , podemos representá-lo em função dos vetores primitivos  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  :

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad (2.14)$$

O próximo passo é expressar  $t_1$  e  $t_2$  em função do par  $(n, m)$ . Como o vetor  $\vec{T}$  é

perpendicular a  $\vec{C}_h$  e são coplanares (quando são projetados na folha de grafeno), então se rotacionarmos o vetor quiral de  $\frac{\pi}{2}$  teremos um vetor na direção de  $\vec{T}$ , logo,

$$\hat{z} \times \vec{C}_h = \hat{z} \times (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) \quad (2.15)$$

porém,

$$\vec{a}_1 = a \cos 30^\circ \hat{i} + a \sin 30^\circ \hat{j} = \frac{a}{2} \sqrt{3} \hat{i} + \frac{a}{2} \hat{j} \quad (2.16)$$

$$\vec{a}_2 = a \cos 30^\circ \hat{i} - a \sin 30^\circ \hat{j} = \frac{a}{2} \sqrt{3} \hat{i} - \frac{a}{2} \hat{j} \quad (2.17)$$

Substituindo os valores de  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  na equação vetorial acima teremos:

$$\hat{z} \times \vec{C}_h = \hat{z} \times \left[ \frac{a}{2} \sqrt{3} (n+m) \hat{i} + \frac{a}{2} (n-m) \hat{j} \right] \quad (2.18)$$

logo,

$$\hat{z} \times \vec{C}_h = \frac{a}{2} (m-n) \hat{i} + \frac{a}{2} \sqrt{3} (n+m) \hat{j} \quad (2.19)$$

Expressando  $\hat{i}$  e  $\hat{j}$  em termos de  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ :

$$\hat{i} = \frac{1}{a\sqrt{3}} (\vec{a}_1 + \vec{a}_2) \quad (2.20)$$

e

$$\hat{j} = \frac{1}{a} (\vec{a}_1 - \vec{a}_2) \quad (2.21)$$

substituindo  $\hat{i}$  e  $\hat{j}$  em (2.19):

$$\hat{z} \times \vec{C}_h = \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} (n+m) - \frac{1}{2\sqrt{3}} (n-m) \right] \vec{a}_1 - \left[ \frac{\sqrt{3}}{2} (n+m) + \frac{1}{2\sqrt{3}} (n-m) \right] \vec{a}_2 \quad (2.22)$$

O vetor  $\vec{T}$  é um múltiplo escalar do vetor  $\vec{T}' = \hat{z} \times \vec{C}_h$ , ou seja,  $\vec{T} = \lambda \vec{T}'$ , onde  $\lambda$  é tal que o vetor  $\vec{T}$  leve a valores inteiros de hexágonos. Então,  $\lambda$  deve ser igual a  $\sqrt{3}$ , assim,

$$\vec{T} = \sqrt{3} \hat{z} \times \vec{C}_h = (2m+n) \vec{a}_1 - (2m-n) \vec{a}_2 \quad (2.23)$$

Entretanto,  $\vec{T}$  deve ser uma translação entre duas células unitárias adjacentes. Para que isso ocorra, devemos dividir  $\vec{T}$  pelo maior divisor comum entre  $(2m + n)$  e  $(2m - n)$ . Sendo  $d_R$  o  $mdc[(2m + n), (2m - n)]$ , temos:

$$\vec{T} = \frac{(2m + n)}{d_R} \vec{a}_1 - \frac{(2n + m)}{d_R} \vec{a}_2 \quad (2.24)$$

comparando (2.24) com (2.14) encontramos os valores de  $t_1$  e  $t_2$ :

$$t_1 = \frac{(2m + n)}{d_R} \quad e \quad t_2 = -\frac{(2n + m)}{d_R} \quad (2.25)$$

O número de hexágonos contido na célula unitária do nanotubo pode ser obtido dividindo a área da célula unitária do tubo pela área da célula unitária do grafeno, sendo assim teremos:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} \quad (2.26)$$

onde  $N$  é o número de hexágonos dentro da célula unitária de um SWNT. Como cada célula unitária do grafeno contém dois átomos de carbono equivalentes, então na célula unitária do nanotubo existirão  $2N$  átomos de carbono.

### 2.1.5 Rede Recíproca do Nanotubo de Carbono

O espaço recíproco do grafeno pode ser facilmente obtido através da relação padrão

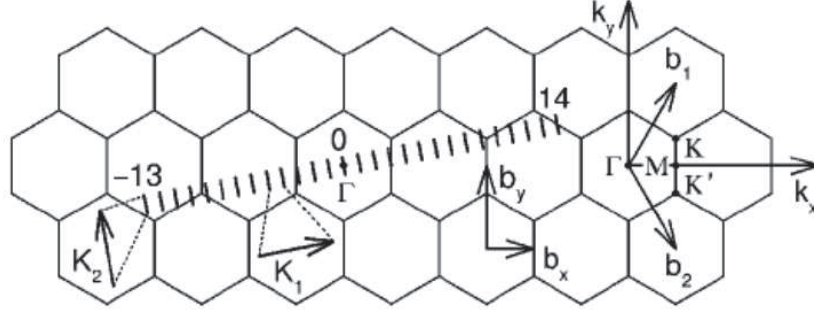
$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2.27)$$

Usando as equações (2.16) e (2.17) juntamente com a equação (2.27), o espaço recíproco para o grafeno é definido por,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \hat{k}_x + \frac{2\pi}{a} \hat{k}_y \quad (2.28)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a\sqrt{3}} \hat{k}_x - \frac{2\pi}{a} \hat{k}_y \quad (2.29)$$

onde  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  são os vetores da rede recíproca,  $a$  é a constante da rede do grafeno,  $\hat{k}_x$  e  $\hat{k}_y$  são os vetores unitários do espaço recíproco. A rede recíproca do grafeno obtida a partir dos vetores  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  está ilustrada na Figura 12.



**Figura 12:** Linhas de corte de um SWNT (4,2) projetadas sobre a rede recíproca de uma camada de grafeno [45].

De modo semelhante, o espaço recíproco de um SWNT pode ser gerado através das relações,

$$\vec{K}_1 \cdot \vec{C}_h = \vec{K}_2 \cdot \vec{T} = 2\pi \quad (2.30)$$

e

$$\vec{K}_2 \cdot \vec{C}_h = \vec{K}_1 \cdot \vec{T} = 0 \quad (2.31)$$

Das equações (2.25) à (2.31), os vetores  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  serão dados por,

$$\vec{K}_1 = \frac{-(t_2 \vec{b}_1 - t_1 \vec{b}_2)}{N} \quad (2.32)$$

e

$$\vec{K}_2 = \frac{(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2)}{N} \quad (2.33)$$

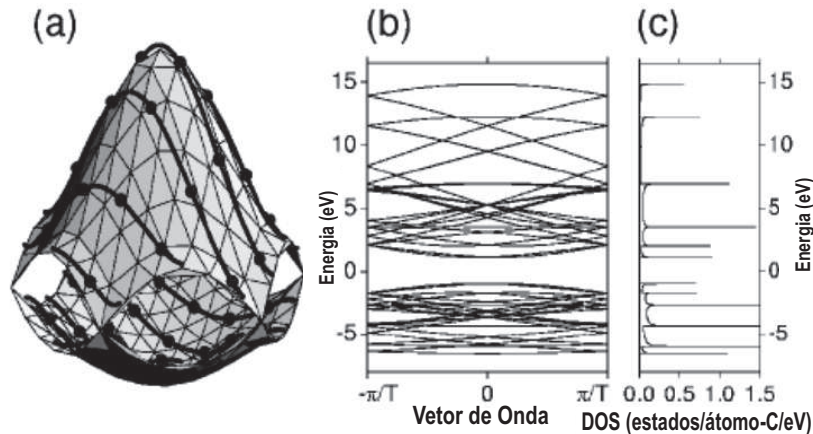
onde  $\vec{K}_1$  e  $\vec{K}_2$  são os vetores da rede recíproca do nanotubo de carbono. O módulo desses vetores é dado por,

$$|\vec{K}_1| = \frac{2}{d_t} \quad (2.34)$$

e

$$|\vec{K}_2| = \frac{2\pi}{|\vec{T}|}. \quad (2.35)$$

Como  $t_1$  e  $t_2$  são inteiros, o vetor  $N\vec{K}_1 = -(t_2 \vec{b}_1 - t_1 \vec{b}_2)$  é um vetor da rede recíproca do grafeno. Entretanto, já que  $t_1$  e  $t_2$  não tem divisores comuns entre si, exceto a unidade, os vetores  $\mu\vec{K}_1$  ( $\mu = 0, 1, 2, 3, \dots, N-1$ ) não são vetores da rede recíproca do grafeno,



**Figura 13:** (a) Estrutura de bandas do grafeno, (b) estrutura de bandas para um SWNT (4,2) obtida pelo método *zone-folding*, (c) densidade de estados eletrônicos da estrutura de bandas mostrada em (b) [45].

formando um conjunto de  $N$  vetores quantizados no espaço recíproco do nanotubo na direção de  $\vec{K}_1$ . Na direção  $\vec{K}_2$  o tubo é infinito e os valores de  $k$  são contínuos nessa direção. A rede recíproca de um SWNT é composta por linhas equidistantes de comprimento igual a  $|\vec{K}_2|$ , direcionadas ao longo de  $\vec{K}_2$  e separadas pelo módulo do vetor  $|\vec{K}_1|$ . Estes  $N$  segmentos de linhas são denominados linhas de corte. O espaço recíproco (linhas discretas) de um SWNT é mostrado na Figura 12 [45].

## 2.2 Estrutura Eletrônica

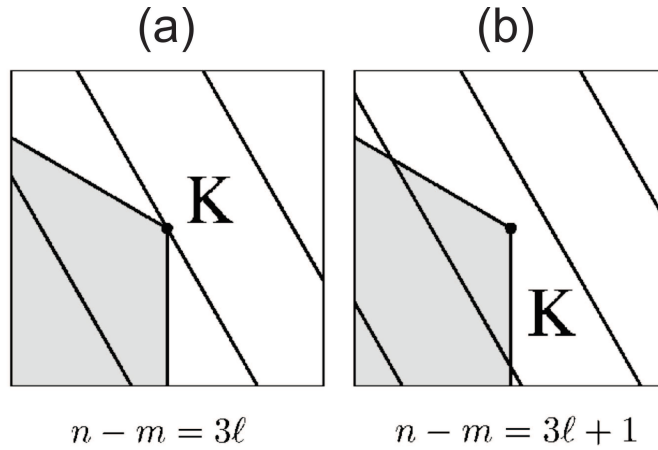
O entendimento das propriedades eletrônicas e ópticas dos nanotubos de carbono é obtido conhecendo a sua estrutura de bandas eletrônicas. Esta pode ser obtida através da aproximação *tight binding* para o grafeno e em seguida usando o método de *zone-folding*. Mostraremos nesta seção a estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS) de um SWNT, juntamente com o gráfico Kataura.

### 2.2.1 Aproximação Tight Binding e o Método Zone-Folding

Os átomos de carbono no grafeno hibridizam-se em uma configuração  $sp^2$  formando as ligações  $\sigma$ , que resultam das hibridizações no plano do grafeno pelos orbitais  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  e as ligações  $\pi$ , que resultam do emparelhamento dos orbitais  $p_z$ .

O modelo *tight binding* é um método aproximado e um dos mais simples para o cálculo da estrutura de bandas eletrônica dos sólidos. Neste modelo as funções de Bloch  $\phi$  são





**Figura 14:** Duas diferentes configurações das linhas de corte na vizinhança do ponto K. Em (a) o tubo correspondente é metálico, em (b) o tubo é semicondutor [45].

escritas como uma combinação linear das funções de onda dos átomos da rede,

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_j} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \varphi(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (2.36)$$

onde  $\vec{R}_j$  é o vetor que localiza o j-ésimo átomo na rede,  $N$  é o número de células unitárias no sólido e a soma estende-se por todos os átomos da rede.

Para o cálculo da estrutura de bandas, as auto-funções são representadas como uma combinação linear das funções de Bloch,

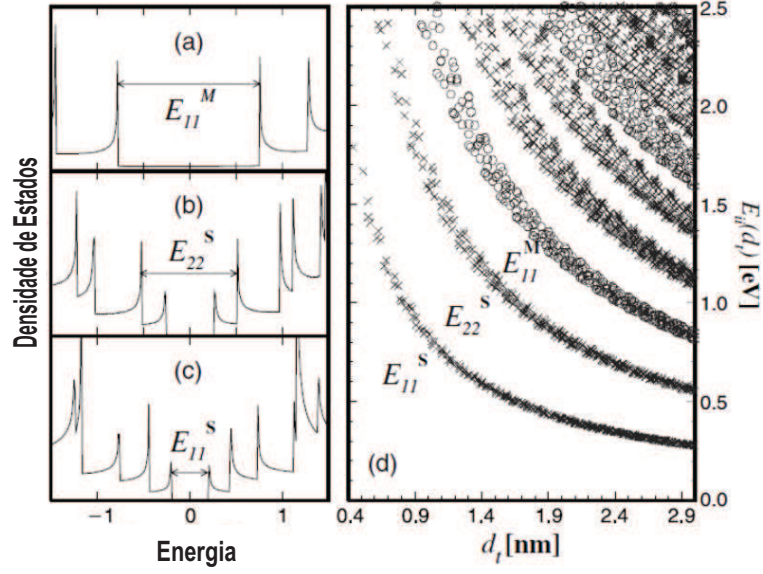
$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_i C_i(\vec{k}) \phi_i(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.37)$$

onde  $\Psi(\vec{k}, \vec{r})$  são as auto-funções no sólido,  $\phi_i(\vec{k}, \vec{r})$  são as funções de Bloch da equação (2.36) e  $C_i(\vec{k})$  são os coeficientes a serem determinados.

A célula unitária do grafeno possui dois átomos de carbono distintos (eles ambos não constituem uma rede de Bravais) A e B, então as funções de Bloch podem ser escritas em duas subredes, uma composta pelos átomos de carbono A e a outra composta pelos átomos de carbono B. Sendo assim, a equação de Schrödinger torna-se:

$$\begin{aligned} \hat{H} \left[ C_A |\phi_A(\vec{k}, \vec{r})\rangle + C_B |\phi_B(\vec{k}, \vec{r})\rangle \right] = \\ E(\vec{k}) \left[ C_A |\phi_A(\vec{k}, \vec{r})\rangle + C_B |\phi_B(\vec{k}, \vec{r})\rangle \right] \end{aligned} \quad (2.38)$$

Resolvendo a equação de Schrödinger e considerando a interação entre os átomos de



**Figura 15:** DOS para um SWNT (a) armchair (10,10), (b) chiral (11,9) e um (c) zigzag (22,0). As energias de transição  $E_{ii}$  são mostradas para esses diferentes tubos. Em (d) o gráfico Kataura para as energias de transição de SWNTs com diâmetros entre 0,4 e 3 nm usando uma versão de *tight-binding* sem considerar a otimização de geometria [46].

carbono mais próximos, isto é, o átomo de carbono A(B) interage apenas com os três átomos de carbono B(A) mais próximos e com ele mesmo, temos:

$$E(\vec{k}) = \frac{\epsilon_{2p_z} \pm \gamma \omega(\vec{k})}{1 \pm s \omega(\vec{k})} \quad (2.39)$$

onde  $\omega(\vec{k})$  é dado por,

$$\omega(\vec{k}) = \left[ 1 + 4 \cos\left(a \frac{\sqrt{3}}{2} k_x\right) \cos\left(\frac{a}{2} k_y\right) + 4 \cos\left(\frac{a}{2} k_y\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.40)$$

e  $\epsilon_{2p_z}$ ,  $\gamma$  e  $s$  são dados por,

$$\epsilon_{2p_z} = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) \rangle, \quad (2.41)$$

$$\gamma = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle, \quad (2.42)$$

$$s = \langle \varphi_A(\vec{r} - \vec{R}_A) | \varphi_B(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle \quad (2.43)$$

$\gamma$  e  $s$  são as integrais de transferência e de *overlap*, respectivamente, e  $\epsilon_{2p_z}$  é a energia do orbital  $2p_z$  do átomo de carbono A ( $\epsilon_{2p_z}$  não é exatamente a energia do orbital  $2p_z$ ,

visto que o Hamiltoniano contém o potencial periódico da rede). A estrutura de bandas do grafeno obtida pela aproximação *tight binding* é mostrada na Figura 13 e as curvas sólidas são as linhas de corte para um SWNT (4,2) obtidas usando a condição  $\mu\vec{K}_1 + \frac{\mu\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|}$  [45].

A estrutura de bandas de um SWNT é dada pela estrutura de bandas do grafeno ao longo das linhas de corte. Esse método para obter a estrutura de banda dos nanotubos de carbono através da estrutura de bandas do grafeno é denominado de *zone-folding*. Então, a estrutura de bandas para um SWNT será dada por,

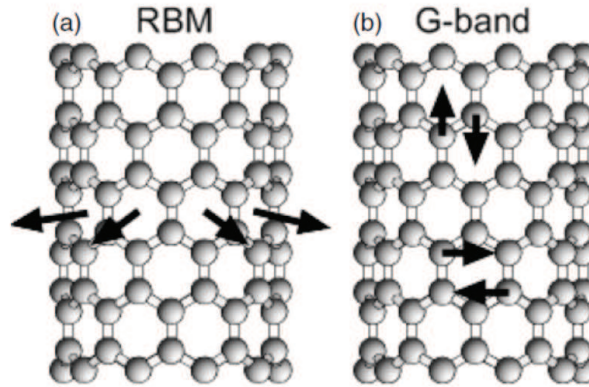
$$E_{SWNT}(k, \mu) = E_{Grafeno} \left( \mu\vec{K}_1 + \frac{\mu\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} \right) \quad (\mu = 0, 1, 2, 3, \dots, N - 1) \quad (2.44)$$

A estrutura de bandas de um SWNT (4,2) obtida através do método *zone-folding* é mostrada na Figura 13 juntamente com a densidade de estados eletrônicos.

Pode ser mostrado que um nanotubo de carbono que apresenta linha de corte passando em um ponto K da zona de Brillouin é considerado metálico. Se nenhuma linha de corte cruza o ponto K, então o tubo exibirá um *gap* e será considerado semicondutor. De um modo geral, o tubo pode ser considerado metálico se  $(2n + m)$  (ou equivalentemente  $(n - m)$ ) é divisível por três, caso contrário o tubo será semicondutor, como ilustra Figura 14 [45].

### 2.2.2 Gráfico Kataura (*Kataura Plot*)

O gráfico Kataura (*Kataura plot*) mostra a relação entre as energias das transições eletrônicas dos nanotubos de carbono e seu diâmetro. No caso da espectroscopia Raman é apropriado fazer o gráfico de Kataura em função da frequência do modo de respiração radial (RBM). As energias das transições são rotuladas por  $E_{ii}$ , onde os  $i$ 's correspondem a bandas de valência e condução de mesma simetria, como mostra a Figura 15(a),(b) e (c). Um gráfico Kataura é mostrado na Figura 15(b). Neste gráfico, cada ponto representa uma transição óptica permitida para um dado nanotubo usando luz polarizada paralela ao eixo do tubo [46]. Os círculos representam tubos metálicos e as cruzes representam tubos semicondutores. O gráfico de Kataura é uma ferramenta muito útil no estudo de nanotubos de carbono através de espectroscopia Raman e fotoluminescência. Como ele representa uma relação entre energia e diâmetro, então pode ser previsto quais tubos serão



**Figura 16:** Deslocamentos atômicos para os modos (a) RBM e (b) banda G [46].

excitados com uma determinada energia do laser para uma determinada amostra [46].

## 2.3 Espectroscopia Raman em Nanotubos de Carbono

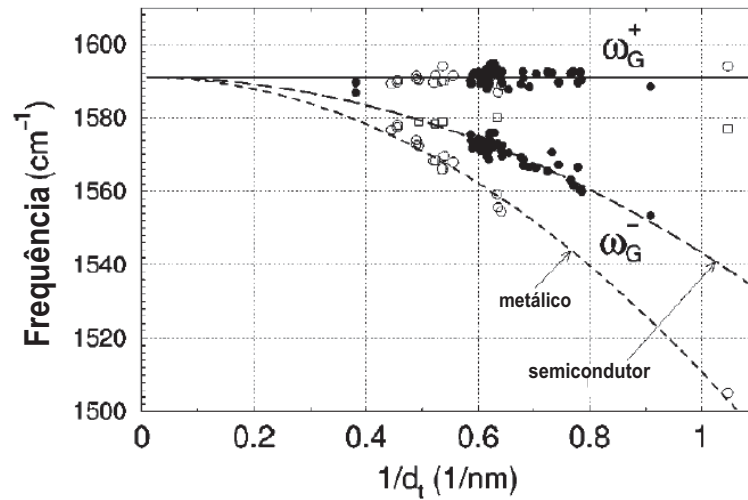
A espectroscopia Raman ressonante é uma ferramenta muito poderosa no estudo das propriedades eletrônicas, óticas, vibracionais e estruturais dos nanotubos de carbono. Devido ao confinamento dos estados eletrônicos na direção do vetor quiral ou da circunferência do tubo, a espectroscopia ótica permite observar uma variedade de propriedades físicas nesse material. Esta seção será dedicada a fazer uma breve revisão das propriedades do espectro Raman ressonante nos nanotubos de carbono.

### 2.3.1 Modo de Respiração Radial (RBM)

O modo RBM corresponde a vibrações dos átomos de carbono na direção radial, como se o tubo estivesse respirando, Figura 16(a) [46]. No espectro Raman, a frequência desse modo é encontrada no intervalo de 100 a 500  $cm^{-1}$ . O modo RBM é muito útil para o estudo do diâmetro do nanotubo. Para SWNTs, essa frequência está relacionada com o diâmetro através da equação,

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (2.45)$$

Na equação (2.45), A e B são parâmetros determinados experimentalmente e dependem do ambiente que os nanotubos estão inseridos. Para feixes de nanotubos de carbono de parede simples, tem sido encontrado para diâmetros no intervalo de 1 – 2  $nm$  que os



**Figura 17:** Comportamento das frequências  $\omega_G^+$  e  $\omega_G^-$  para tubos metálicos (círculos abertos) e semicondutores (círculos fechados) [48].

parâmetros A e B são dados por  $234 \text{ cm}^{-1}$  e  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Para SWNTs isolados o valor de A é  $248 \text{ cm}^{-1}$  e B é igual a zero [46]. Para tubos com diâmetros menores que  $1,0 \text{ nm}$ , a frequência  $\omega_{RBM}$  passa a ter uma dependência da quiralidade e a equação (2.45) precisa de correções [47].

### 2.3.2 Modos Tangenciais (Banda G)

Os modos tangenciais correspondem a vibrações dos átomos de carbono no plano da camada de grafeno, Figura 16(b) [46]. Estes modos estão presentes em materiais a base de carbono que se hibridizam na forma  $sp^2$  e suas frequências de vibração no espectro Raman estão localizadas em torno de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ .

Diferentemente do grafite, o perfil da banda G dos nanotubos de carbono apresentam vários picos, os quais estão associados a efeitos de confinamento do vetor de onda dos fônons na direção quiral e à quebra de simetria devido à curvatura do tubo [48]. Entretanto, dois picos são bem mais pronunciados no espectro Raman, os denominados  $G^+$ , os quais se originam das vibrações dos átomos de carbono ao longo do eixo do tubo (para nanotubos semicondutores) e o pico  $G^-$  que tem origem nas vibrações dos átomos de carbono ao longo da direção do vetor quiral. Para os nanotubos metálicos os deslocamentos são invertidos.

Um estudo detalhado da banda G nos permite caracterizar o diâmetro do tubo. A componente  $G^-$  está relacionada com a frequência  $\omega_G^-$  através da equação,

$$\omega_G^- = \omega_G^+ - \frac{C}{d_t^2} \quad (2.46)$$

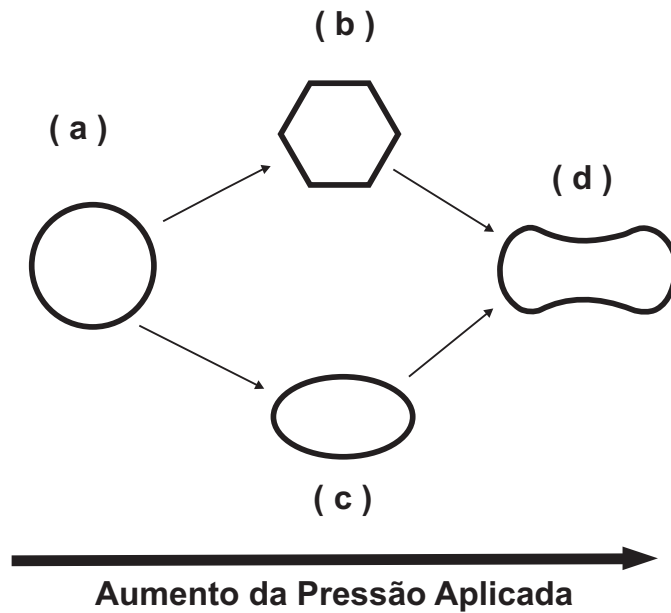
onde  $C = 47,7 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$  para tubos semicondutores e  $C = 79,5 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$  para tubos metálicos. Já a componente  $G^+$  não é dependente do diâmetro do tubo (Figura 17) [48]. O caráter metálico e semicondutor também pode ser diferenciado através da largura de linha da componente  $G^-$ . Para SWNTs metálicos a componente  $G^-$  é mais larga que em notubos semicondutores [46].

### 2.3.3 Comportamento dos Nanotubos de Carbono Submetidos a Altas Pressões

Desde os primeiros estudos em nanotubos de carbono submetidos a altas pressões, diversos trabalhos teóricos e experimentais têm sido desenvolvidos buscando o entendimento do comportamento desse material em tais condições. Teorias baseadas em modelos de dinâmica molecular, *tight binding* e *ab initio* mostram que feixes de SWNTs quando submetidos à compressão radial, sofrem transição de fase estrutural [12, 13, 14, 15, 16], sendo ela dependente do inverso do diâmetro do tubo ao cubo [17, 18, 19, 20, 21, 22]. Essas deformações são diferentes para tubos com diâmetros maiores, que tendem a forma hexagonal e para menores diâmetros que tendem a forma ovalizada. Quando submetidos a pressões muito elevadas o feixe tende a colapsar em forma de amendoim (*peanut shape*) [18, 23, 24, 25, 26, 27], como mostra a Figura 18. Para DWNTs, estudos teóricos têm mostrado que o tubo interno é menos afetado com o efeito da pressão que o tubo externo e que a pressão de colapso para os DWNTs é maior que para SWNT [28, 29, 30, 34].

A estrutura eletrônica de SWNTs deformados sofre modificações. *Charlier et al.* [36] mostraram que efeitos de hibridização juntamente com a quebra de simetria dos tubos com a estrutura poligonizada tem as propriedades eletrônicas afetadas. *Lammert et al.* [37] mostraram que tubos  $(n, n)$  na fase colapsada podem sofrer transição metal-semicondutor e tubos semicondutores de pequenos *gaps* tornam-se metálicos.

Trabalhos experimentais mostram que o comportamento da banda G e do RBM de nanotubos submetidos à pressão hidrostática deslocam-se para uma região de mais alta frequência, mostrando-se reversível até pressões da ordem de  $30 \text{ GPa}$ , mesmo que o sinal Raman desapareça em pressões mais baixas [38]. *Venkateswaran et al.* [12] relataram o desaparecimento do RBM e uma diminuição significativa na intensidade da banda G para pressões abaixo de  $2 \text{ GPa}$  para tubos de diâmetros de  $1,35 \text{ nm}$ , aproximadamente. Estes efeitos têm sido sugeridos como devido à deformação da estrutura do tubo. *Ghandour et*



**Figura 18:** Evolução da estrutura dos nanotubos de carbono em feixes com a pressão. (a) Em condições ambientes a seção do tubo é circular, (b) Os tubos de grandes diâmetros tendem a deformarem hexagonalmente, (c) Os tubos de pequenos diâmetros tendem a deformarem ovalmente e (d) para pressões muito elevadas o nanotubo colapsa em forma de amendoim (*peanut shape*).

*al* [35] estudando uma amostra mista de SWNTs semicondutores e metálicos com duas linhas de laser, encontraram que em  $3,5 \text{ GPa}$  apenas os tubos semicondutores estavam em ressonância. Eles sugeriram que essa mudança de ressonância está relacionada a uma mudança nas primeiras energias de transição  $E_{ii}$  devido à pressão.

O comportamento de DWNTs sob pressão hidrostática também tem sido estudado. *Arvanitidis et al.* [32] encontraram que o tubo externo serve de blindagem para o tubo interno em relação ao efeito da pressão aplicada. O tubo interno atua como suporte contra deformação estrutural do tubo externo, diminuindo os coeficientes de pressão tanto para tubos internos quanto para externos. O colapso em DWNTs foi estudado experimentalmente pela primeira vez por *Aguiar et al.* [34]. Esses autores mostraram que o preenchimento de um tubo com outro serve de sustentação para o retardamento do colapso, ao contrário de peapods (SWNTs preenchidos com fulerenos). Além disso, foi mostrado que a pressão de colapso é independente do meio compressor.

Estudos de TWNTs submetidos à pressão hidrostática através de espectroscopia Raman ainda não foram relatados na literatura e nos motivou esse estudo. Resultados e discussões do comportamento dessa configuração de nanotubos de carbono serão mostrados no capítulo seguinte.

### 3 Resultados

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos nos estudos de espectroscopia Raman em nanotubos de carbono de parede tripla (Triple wall carbon nanotubes - TWNTs) submetidos a altas pressões hidrostáticas. A amostra usada neste trabalho foi sintetizada por *Muramatsu et al.* a uma temperatura de 2000°C em atmosfera de argônio através da coalescência de fulerenos encapsulados no interior de DWNTs (DWNTs-*Peapods*) [39]. Os detalhes do método de síntese da amostra encontram-se descritos na referência [39].

Para obter os espectros Raman dos TWNTs, foi usado o sistema alpha 300 da Witec com resolução espectral de aproximadamente  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Usamos um laser operando no comprimento de onda 532 nm (2,33eV) e uma potência média de 1,4 mW; medida na entrada da célula de pressão. Usamos uma objetiva de 20X para focalizar o laser na amostra e uma célula de pressão de diamante (DAC-Diamond Anvil Cell) do tipo NBS [43]. Os meios transmissores de pressão (PTMs) usados foram o olho de parafina (Nujol) e uma mistura de metanol-etanol na proporção 4:1.

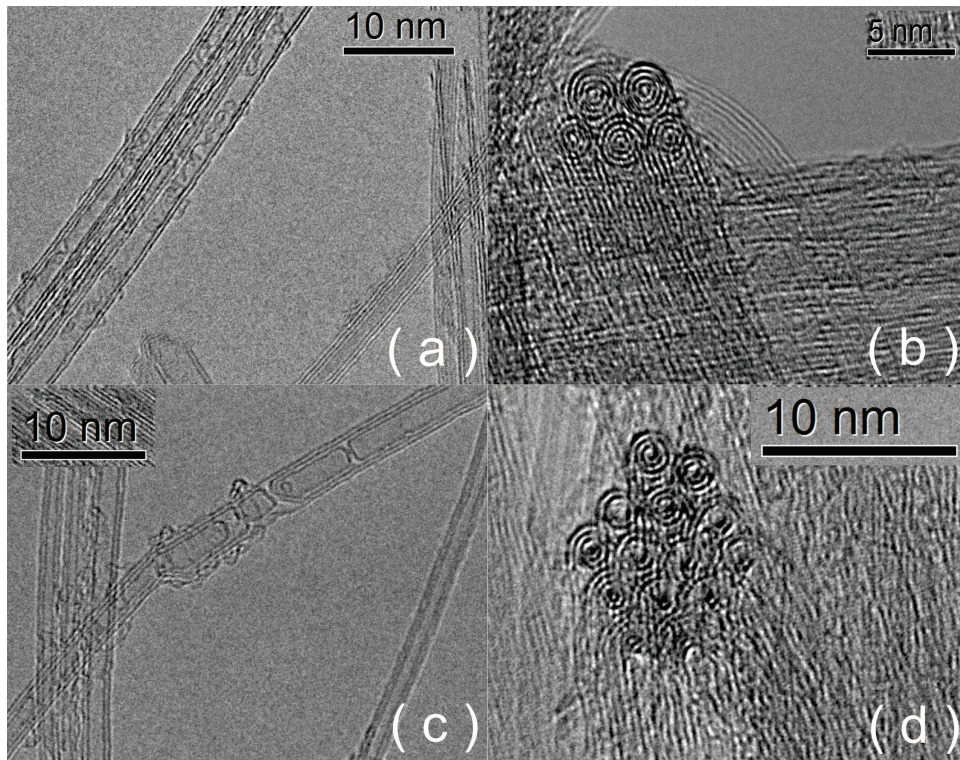
A pressão no interior da célula foi calculada usando as bandas R da luminescência do rubi [44], que é colocado juntamente com a amostra na câmara de pressão conforme descrição feita no capítulo 2. Para estimar o diâmetro dos tubos internos, intermediários e externos dos TWNTs, usamos a relação

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

proposta por *Jorio et al.* para estimar o diâmetro de SWNTs [46] e por *Arvanitidis et al.* em *bundles* de DWNTs [32]. Na equação acima,  $\nu_{RBM}$  é a frequência do modo RBM do tubo,  $d_t$  é o diâmetro,  $A$  e  $B$  são constantes, dadas por  $234 \text{ cm}^{-1}$  e  $10 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Na Figura 19 mostramos imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Transmission electron microscopy - TEM) de alta resolução dos TWNTs estudados. Podemos observar nestas imagens que a amostra não é homogênea. A quantidade dos TWNTs em

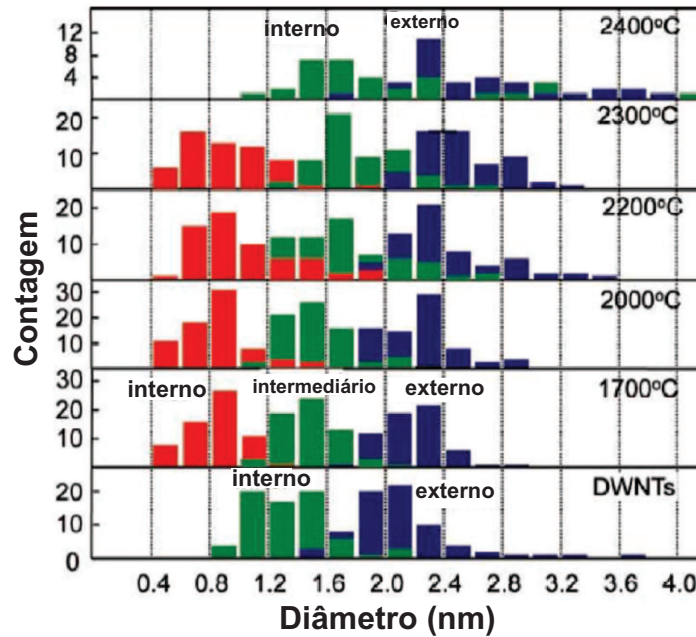




**Figura 19:** Imagens de TEM de alta resolução de TWNTs da amostra estudada.

relação aos SWNTs e DWNTs é de cerca de 45%. Entretanto, os TWNTs sintetizados são altamente cristalinos e uniformes [39]. A distribuição de diâmetros (obtida a partir das imagens de TEM) é mostrada no histograma da Figura 20 para a temperatura de 2000 °C, temperatura de síntese da amostra estudada. Como podemos ver do histograma; os tubos mais internos possuem diâmetros no intervalo de 0,4-1,6 nm, os intermediários no intervalo de 1,0-2,2 nm e os externos no intervalo de 1,8-3,0 nm. O espectro Raman dos TWNTs em condições ambientes é mostrado na Figura 21. Usando a equação (3.1) e levando em conta a distribuição de diâmetros da Figura 20, é fácil verificar que os modos de respiração radial dos tubos externos não aparecem no espectro Raman. O conjunto de picos situados na região de frequência  $151\text{-}275\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuído aos tubos intermediários (como a amostra não é homogênea, os picos também podem estar associados à DWNTs); já os picos situados no intervalo de frequência  $323\text{-}389\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos aos tubos mais internos.

A evolução do sinal Raman da amostra com a pressão na região de baixas frequências para os dois meios transmissores de pressão utilizados nesse trabalho é mostrada na Figura 22. Podemos observar que para os dois PTMs os cinco picos de frequências  $151\text{ cm}^{-1}$ ,  $165\text{ cm}^{-1}$ ,  $175\text{ cm}^{-1}$ ,  $187\text{ cm}^{-1}$  e  $198\text{ cm}^{-1}$  ( $R_1, R_2, R_3, R_4$  e  $R_5$ ) perdem intensidade e alargam-se rapidamente com o aumento da pressão, sendo muito difícil diferenciá-los para valores

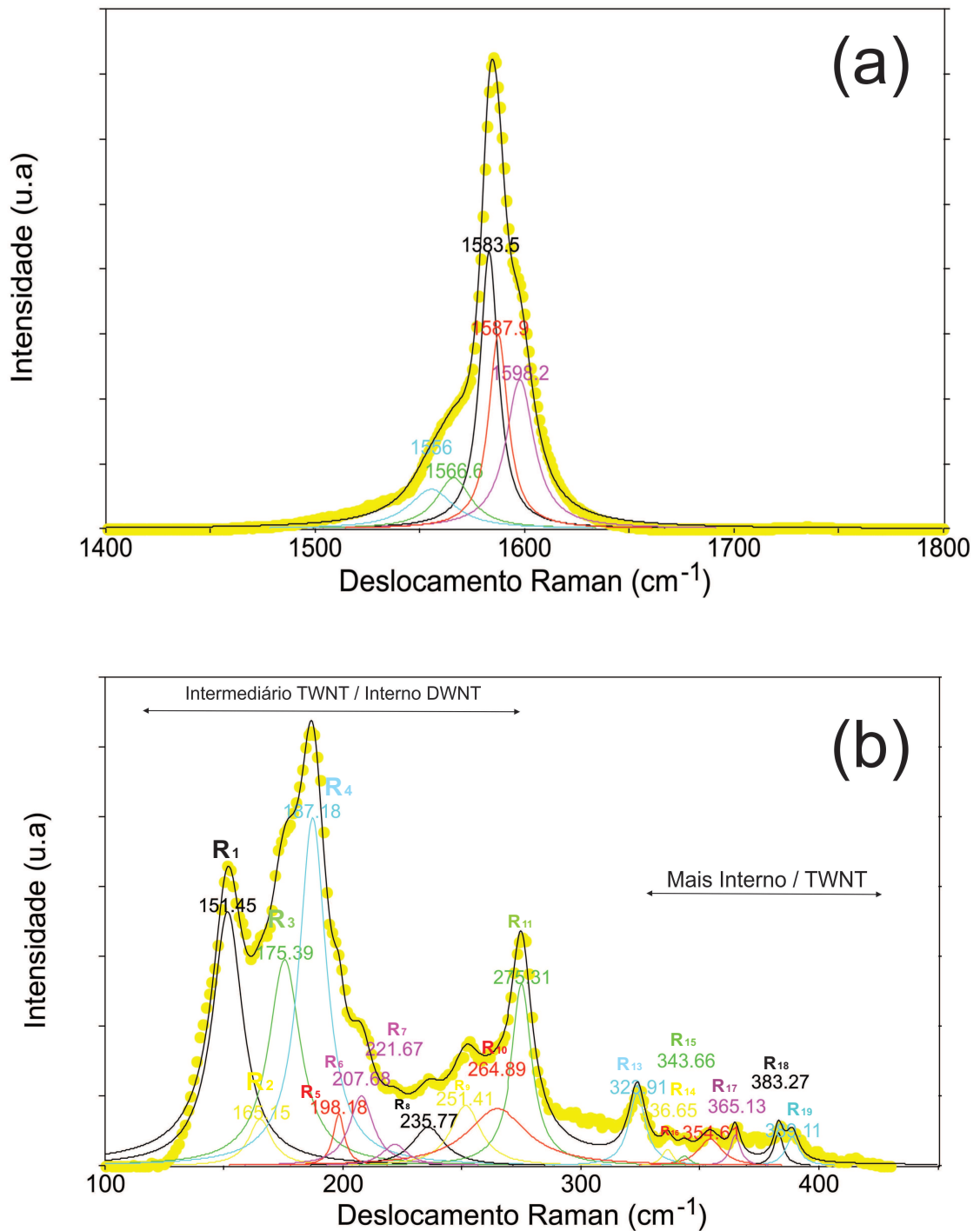


**Figura 20:** Distribuição de diâmetros de DWNTs e TWNTs em função da temperatura. A amostra estudada neste trabalho foi sintetizada a 2000°C. Adaptado da ref. [39].

de pressão acima de 4,0 GPa. O modo com frequência em  $207\text{ cm}^{-1}$  ( $R_6$ ), ao contrário dos citados anteriormente, tem um aumento de intensidade (discutido posteriormente) até 3,85 GPa, quando começa a perder intensidade e se alargar, sendo possível visualizá-lo até a pressão de 7,42 GPa. O pico centrado em  $221\text{ cm}^{-1}$  ( $R_7$ ) tem o comportamento semelhante aos cinco já citados, sendo possível visualizá-lo até 3,85 GPa. O pico de frequência  $235\text{ cm}^{-1}$  ( $R_8$ ) tem um aumento de intensidade até 2,68 GPa, quando começa a perder intensidade e se alargar, sendo possível visualizá-lo até 4,89 GPa. Os picos com frequências  $251\text{ cm}^{-1}$  e  $264\text{ cm}^{-1}$  ( $R_9$  e  $R_{10}$ ), assim como o  $R_6$  têm um aumento considerável na intensidade com o aumento da pressão e a partir de 5,31 GPa começam a perder intensidade e alargam-se, sendo indistinguíveis em 6,36 GPa. Acima dessa pressão eles não são mais visualizados no espectro. O pico de frequência  $275\text{ cm}^{-1}$   $R_{11}$  tem um comportamento similar ao  $R_7$ , sendo visível no espectro até uma pressão de 5,31 GPa. Os picos centrados em  $324\text{ cm}^{-1}$ ,  $336\text{ cm}^{-1}$ ,  $343\text{ cm}^{-1}$ ,  $354\text{ cm}^{-1}$  e  $365\text{ cm}^{-1}$  ( $R_{13}$ ,  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ ) comportam-se como os modos  $R_1 - R_5$ , entretanto, são visíveis no espectro até uma pressão de 6,36 GPa. Os picos de maiores frequências,  $383\text{ cm}^{-1}$  e  $389\text{ cm}^{-1}$  ( $R_{18}$  e  $R_{19}$ ) tem um comportamento semelhante aos picos  $R_6$ ,  $R_9$  e  $R_{10}$ , entretanto, eles são os picos mais intensos em pressões mais elevadas, sendo os únicos restantes até o último ponto de pressão medido, que foi 8,76 GPa. O pico centrado em  $308\text{ cm}^{-1}$  ( $R_{12}$ ) aparece no espectro Raman acima de 6,0 GPa, permanecendo visível até o último ponto de pressão.

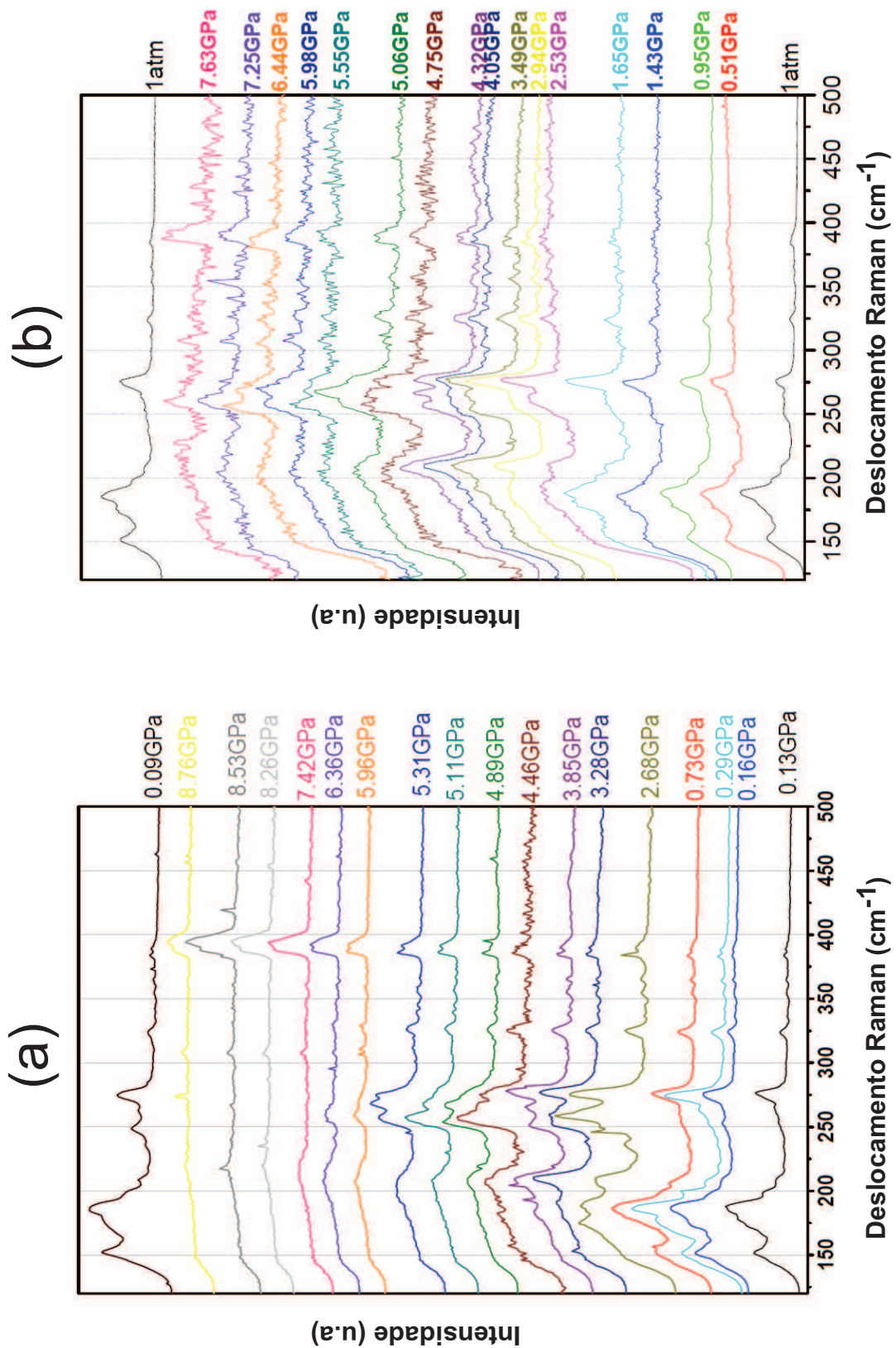
**Tabela 1:** Coeficientes de pressão para os modos RBM para os dois meios transmissores de pressão estudados. Os coeficientes da amostra estudada por *Aguiar et al.* [34] também são mostrados na tabela. Os coeficientes  $R_{13} - R_{19}$  estão relacionados aos tubos mais internos, já os  $R_6, R_8$  e  $R_{11}$  estão relacionados aos tubos intermediários. Os coeficientes  $R_2, R_3, R_4, R_7, R_9$  e  $R_{10}$  relacionam-se aos tubos internos dos DWNTs e os coeficientes  $R_1, R_5$  e  $R_{12}$  aos tubos que não podemos inferir em relação a sua origem.

Fit Linear - Óleo Mineral (Nujol) TWNTs		Fit Linear - Metanol-Etanol TWNTs		Fit Linear - Óleo Mineral DWNTs	
Modo	$\partial\omega_0/\partial P(cm^{-1}/GPa)$	Modo	$\partial\omega_0/\partial P(cm^{-1}/GPa)$	Modo	$\partial\omega_0/\partial P(cm^{-1}/GPa)$
$R_1$	$0,43 \pm 0,41$	$R_1$	$0,69 \pm 1,07$	-	-
$R_2$	$3,43 \pm 2,27$	$R_2$	-	$R_1$	$4,8 \pm 0,4$
$R_3$	$0,85 \pm 0,23$	$R_3$	-	$R_2$	$4,1 \pm 0,2$
$R_4$	$1,35 \pm 0,15$	$R_4$	$0,73 \pm 0,25$	-	-
$R_5$	$2,96 \pm 1,52$	$R_5$	-	-	-
$R_6$	$0,03 \pm 0,15$	$R_6$	$0,18 \pm 0,11$	$R_3$	$0,5 \pm 0,2$
$R_7$	$0,78 \pm 0,19$	-	-	$R_4$	$0,3 \pm 0,2$
$R_8$	$0,59 \pm 0,13$	$R_8$	-	-	-
$R_9$	$1,15 \pm 0,20$	$R_9$	$1,54 \pm 0,13$	$R_5$	$1,8 \pm 0,1$
$R_{10}$	$0,95 \pm 0,15$	$R_{10}$	$1,64 \pm 0,19$	$R_6$	$2,3 \pm 0,2$
$R_{11}$	$0,34 \pm 0,09$	$R_{11}$	$0,87 \pm 0,17$	$R_7$	$1,6 \pm 0,2$
$R_{12}$	$-0,35 \pm 0,26$	$R_{12}$	$0,92 \pm 0,64$	$R_8$	$-0,8 \pm 0,3$
$R_{13}$	$0,61 \pm 0,07$	$R_{13}$	$0,80 \pm 0,10$	-	-
$R_{14}$	$0,29 \pm 0,10$	$R_{14}$	-	-	-
$R_{15}$	$0,52 \pm 0,07$	$R_{15}$	-	-	-
$R_{16}$	$0,68 \pm 0,08$	$R_{16}$	$0,22 \pm 0,11$	-	-
$R_{17}$	$0,40 \pm 0,06$	$R_{17}$	$0,28 \pm 0,11$	-	-
$R_{18}$	$0,61 \pm 0,03$	$R_{18}$	$0,39 \pm 0,11$	-	-
$R_{19}$	$0,70 \pm 0,04$	$R_{19}$	$0,20 \pm 0,17$	-	-



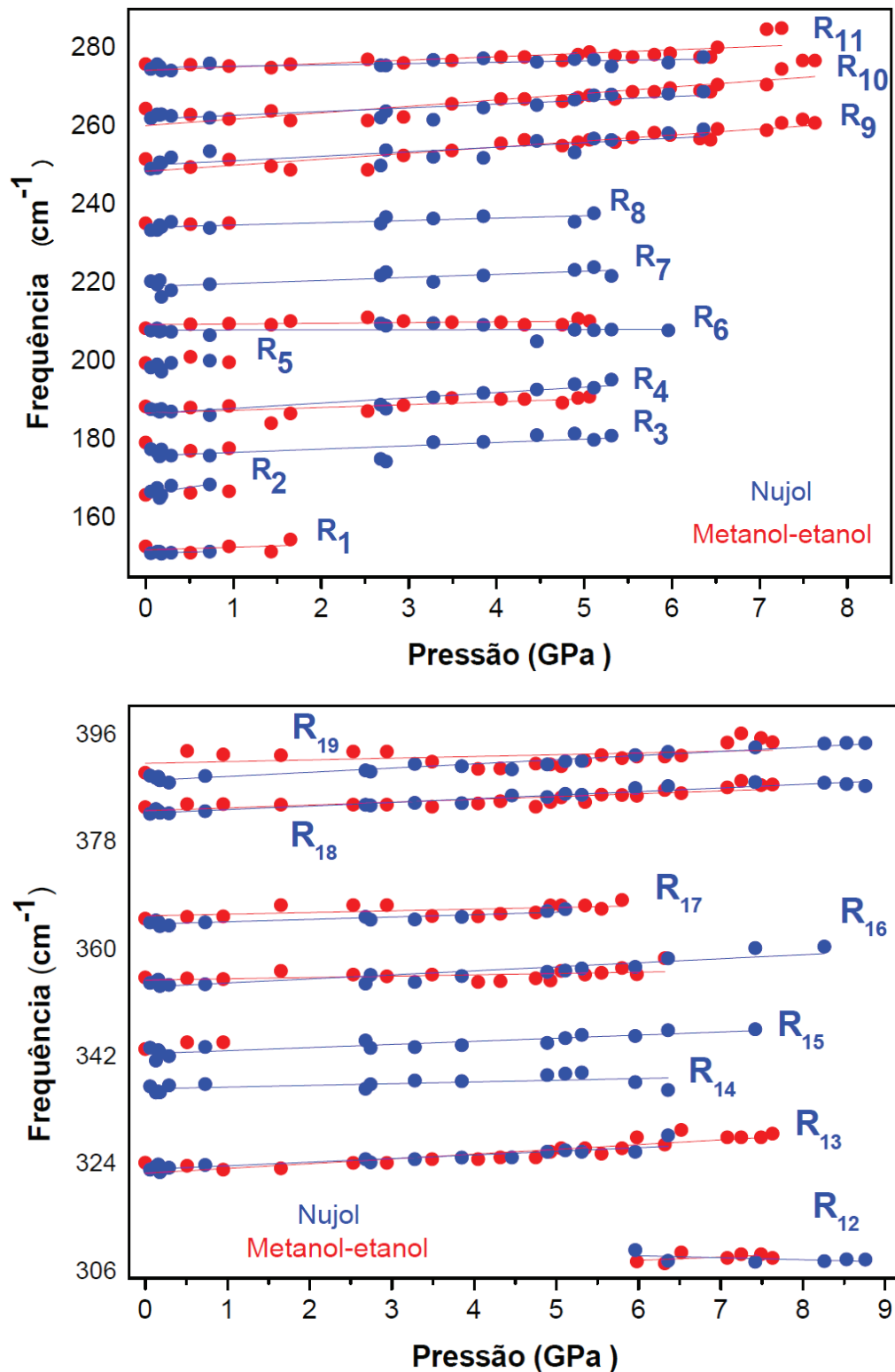
**Figura 21:** Espectro Raman da amostra de TWNT em condições ambientes. Os modos RBM (b) e a banda G (a) foram ajustados usando funções Lorentzianas. Em (a) a banda G foi ajustada com três componentes  $G^+$  e duas  $G^-$ . Em (b) o espectro foi ajustado com 18 componentes.

O gráfico das frequências RBM em função da pressão é mostrado na Figura 23. Podemos observar nesta figura que a evolução com a pressão é linear, em concordância com os resultados obtidos por *Arvanitidis et al.* [32] e *Aguiar et al.* [34] para os DWNTs. Os valores dos coeficientes de pressão ( $\partial\nu_{RBM}/\partial P$ ) são mostrados na Tabela 1. Com-



**Figura 22:** Espectro Raman da amostra estudada na região de baixas frequências (RBM) para os dois meios compressores de pressão, (a) óleo de parafina (nujol) e (b) metanol-etanol.

parando os coeficientes de pressão dos picos RBM da amostra estudada neste trabalho com aqueles obtidos por *Arvanitidis et al.* [32] e *Aguiar et al.* [34] para DWNTs e



**Figura 23:** Frequências dos modos de respiração radial versus pressão para os dois meios transmissores de pressão (PTMs) utilizados nesse trabalho. Círculos azuis e vermelhos representam os dois PTMs, nujol e metanol-etanol, respectivamente.

analisando o histograma da Figura 20, somos levados a sugerir que os picos  $R_6$ ,  $R_8$  e  $R_{11}$  estão relacionados aos tubos intermediários dos TWNTs, visto que o efeito de blindagem

**Tabela 2:** Coeficientes lineares de pressão para os TWNTs estudados e para os DWNTs estudados por *Arvanitidis et al.* [32] e *Aguiar et al.* [34].

<b>Óleo Mineral (Nujol) TWNTs</b>		
<b>Modo</b>	$\partial\omega_0/\partial P(cm^{-1}/GPa)$	$\partial^2\omega_0/\partial P^2(cm^{-1}/GPa^2)$
$G_{mi}^+$	$2,8 \pm 0,3$	-
$G_i^+$	$4,3 \pm 0,2$	-
$G_e^+$	$9,73 \pm 0,4$	$-0,4 \pm 0,0$
<b>Metanol-etanol TWNTs</b>		
$G_{mi}^+$	$1,8 \pm 0,2$	-
$G_i^+$	$5,2 \pm 0,2$	-
$G_e^+$	$12,3 \pm 0,7$	$-0,5 \pm 0,0$
<b>Óleo Mineral DWNTs</b>		
$G_i^+$	$5,8 \pm 0,1$	-
-	-	-
$G_e^+$	$10,3 \pm 0,1$	$-0,5 \pm 0,0$
<b>Metanol-Etanol DWNTs</b>		
$G_i^+$	$3,30$	-
-	-	-
$G_e^+$	$7,50$	$-0,14$

e o suporte mecânico contra a deformação do tubo mais interno faz com que os coeficientes de pressão dos tubos intermediários sejam menores que o coeficiente de pressão do tubo interno do DWNT. Devido os tubos mais internos experimentarem um efeito de blindagem dupla, seus coeficientes de pressão também são menores que os coeficientes dos tubos internos dos DWNTs. Sendo assim, somos levados a sugerir que os picos ( $R_{13}$  à  $R_{19}$ ) estão relacionados aos tubos mais internos dos TWNTs. Baseado no argumento utilizado acima, analisando o histograma e comparando com os valores dos coeficientes de pressão publicados nas referências [32] e [34], somos levados a sugerir que os picos  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_7$ ,  $R_9$  e  $R_{10}$  estão relacionados com os tubos internos dos DWNTs. O pico  $R_{12}$ , centrado em  $310\text{ cm}^{-1}$ , tem um coeficiente negativo quando o óleo de parafina (Nujol) foi usado como meio transmissor de pressão e positivo quando o meio é a mistura de metanol-etanol. Esse resultado também foi encontrado em DWNTs por *Aguiar et al.* [34]. Nesse caso foram observados coeficientes negativos para os dois meios transmissores de pressão. Este pico tem um comportamento anômalo comparado com os outros picos e a sua origem pode ser atribuída a tubos que estão entrando em ressonância (esta mudança de ressonância será discutida mais adiante) depois de aplicada uma determinada pressão.

Os resultados discutidos no parágrafo acima mostram que a espectroscopia Raman tem um papel fundamental na identificação dos tubos internos e intermediários dos TWNTs

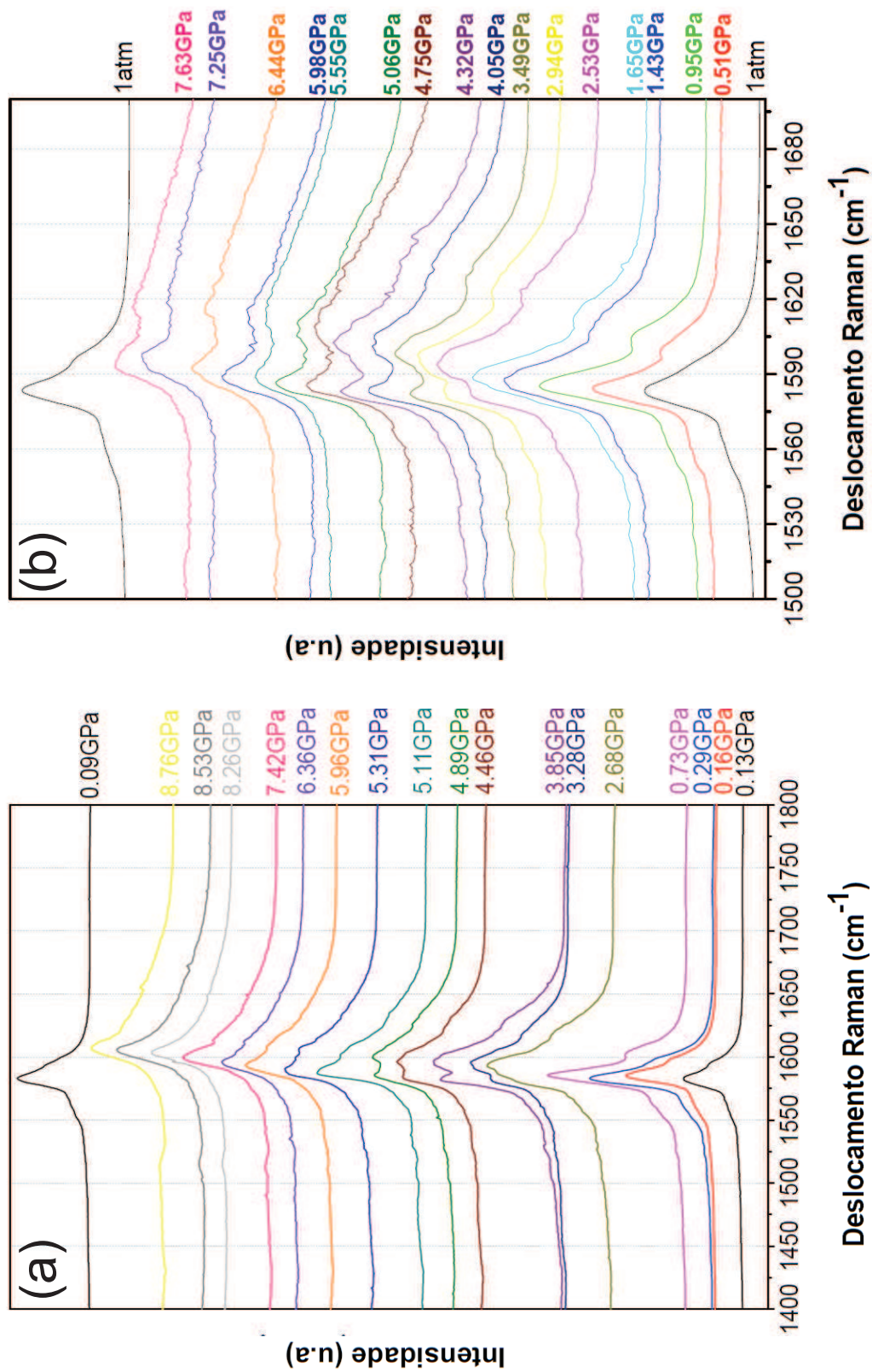
em relação aos tubos internos e externos dos DWNTs. O efeito de blindagem e o suporte estrutural das combinações dos tubos internos, intermediários e externos fazem com que os coeficientes de pressão para os TWNTs sejam menores que para os DWNTs. Esse resultado nos possibilita diferenciar os modos de respiração radial dos tubos intermediários dos TWNTs dos internos dos DWNTs.

A Figura 21 (a) mostra o espectro Raman da amostra na região de altas frequências em condições ambientes. O espectro da banda G pode ser bem ajustado com cinco componentes, sendo os dois picos de mais baixa frequência relacionados à banda  $G^-$  e os três de mais altas frequências relacionados à banda  $G^+$  dos TWNTs. As três componentes  $G^+$  estão relacionadas, em ordem crescente de frequência, aos tubos mais internos, intermediários e externos da amostra de TWNT. Devido à intensidade da banda  $G^-$  ser muito baixa, analisaremos apenas o comportamento da banda  $G^+$  com a pressão.

A evolução da banda G em função da pressão está ilustrada na Figura 24 para os dois meios compressores utilizados nesse trabalho. Podemos observar que a intensidade da banda G diminui à medida que a pressão aumenta para os PTMs, um resultado que se assemelha aos obtidos por *Arvanitidis et al.* [32] e *Aguiar et al.* [34] para DWNTs. Uma inversão na intensidade das componentes dos tubos internos e externos em DWNTs entre 2-3 GPa foi observada [32, 34]. Em nossa amostra essa inversão de intensidade também pode ser observada para as bandas mais internas e intermediárias, ocorrendo em pressões mais altas (acima de 5,0 GPa), reforçando o argumento da blindagem dos tubos citado anteriormente.

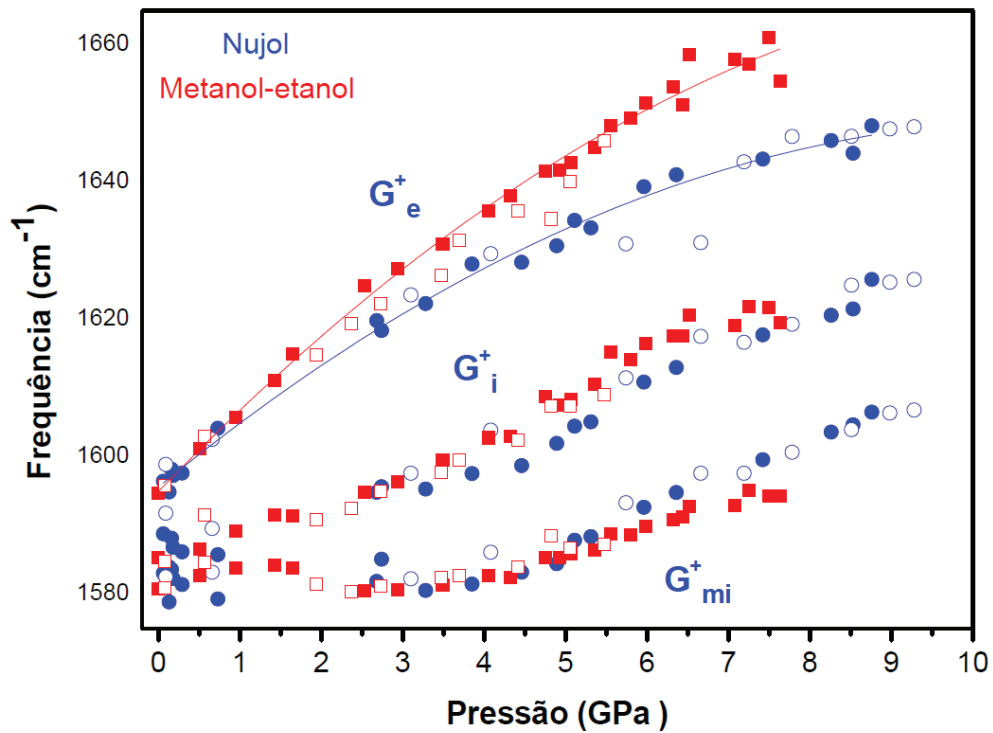
O gráfico das frequências das componentes da banda G é mostrado na Figura 25. Os círculos (fechados para a compressão e abertos para descompressão) azuis correspondem aos dados obtidos usando óleo de parafina e os quadrados (fechados para a compressão e abertos para descompressão) correspondem aos dados obtidos usando a mistura de metanol-etanol. Devido as flutuações entre 0,5-1,5 GPa (que podem estar relacionadas a mudança de ressonância dos tubos com o aumento da pressão) nas componentes  $G_{mi}^+$  e  $G_i^+$  (componentes da banda  $G^+$  dos tubos mais internos e intermediários respectivamente), não foi possível fazer um ajuste (linear ou quadrático) preciso no comportamento dessas componentes. Entretanto, se fizermos um ajuste linear, o coeficiente de pressão dessas componentes é bem mais baixo que o coeficiente da componente mais externa  $G_e^+$ . O comportamento da componente  $G_e^+$  (componentes da banda  $G^+$  dos tubos externos) é parabólico, concordando com os resultados obtidos por *Arvanitidis et al.* [32] e *Aguiar et al.* [34]. Os coeficientes lineares de pressão das componentes  $G_{mi}^+$ ,  $G_i^+$  e  $G_e^+$  são mostra-



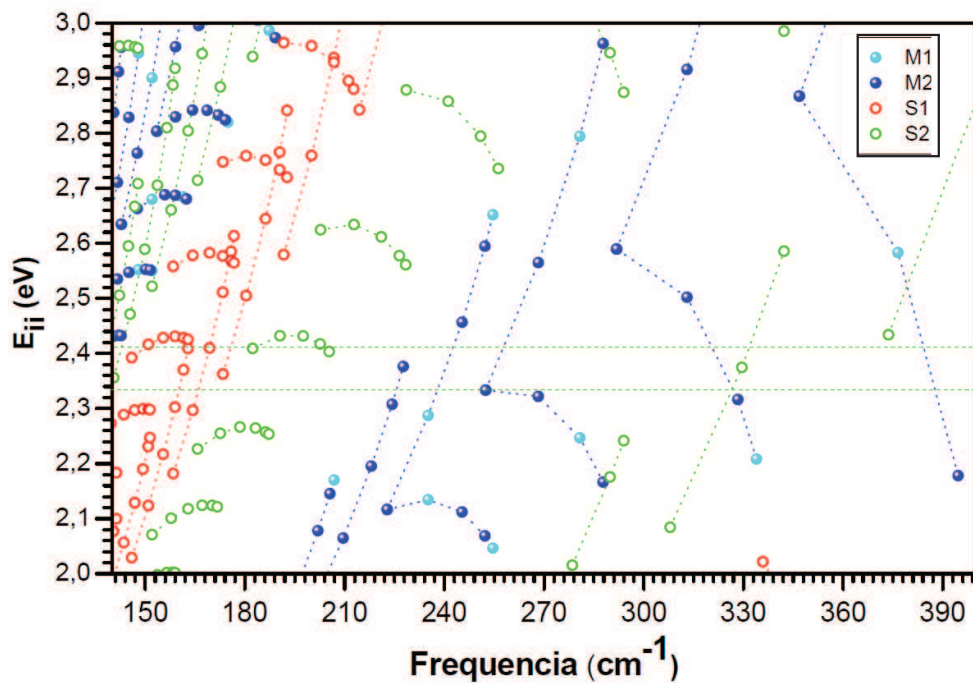


**Figura 24:** Evolução do espectro Raman para a região da banda G da amostra estudada usando nujol (a) e metanol-etanol (b) como meios transmissores de pressão.

dos na tabela 2, juntamente com os coeficientes obtidos por *Arvanitidis et al.* [32] e *Aguiar et al.* [34]. Analisando a Tabela 2, podemos ver claramente que os coeficientes

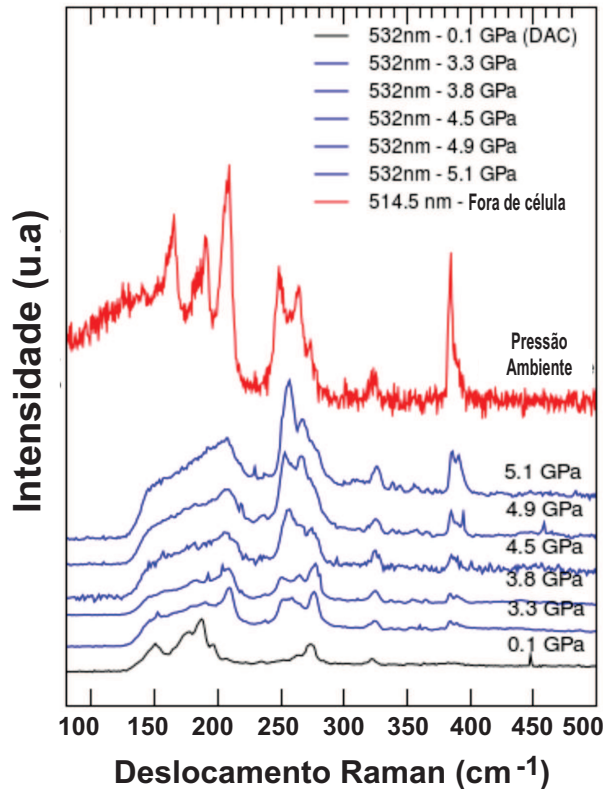


**Figura 25:** Frequências das componentes  $G^+$  versus pressão. Círculos azuis (abertos representam a descompressão e círculos fechados representam a compressão) representam o PTM óleo de parafina e quadrados vermelhos (abertos representam a descompressão e fechados representam a compressão) representam o PTM metanol-etanol.



**Figura 26:** Gráfico de Kataura evidenciando as duas linhas de laser (tracejadas em verde) em 532 nm (2,33 eV) e em 514,5 nm (2,41 eV).

das componentes  $G_{mi}^+$  e  $G_i^+$  para TWNTs são menores que os coeficientes  $G_i^+$  e  $G_e^+$  para DWNTs (fazendo a correlação  $G_{mi}^+ \implies G_i^+$  e  $G_i^+ \implies G_e^+$ , TWNT  $\implies$  DWNT), evidenciando o efeito da dupla blindagem para o tubo mais interno e a blindagem para o tubo intermediário.



**Figura 27:** Espectro Raman para as duas linhas de laser utilizadas. O perfil de intensidade do espectro para a linha de laser 532 nm (2,33 eV) em 5,1 GPa para a região de frequência 200-500  $cm^{-1}$  é semelhante ao espectro obtido em condições ambientes para a linha de laser 514,5 nm (2,41 eV).

Como já citamos anteriormente, acontece uma possível mudança de ressonância em alguns nanotubos. Essa mudança de ressonância pode ser explicada através de um deslocamento das energias de transições  $E_{ii}$  para valores de energias mais baixos devido a uma deformação da estrutura dos tubos com o aumento da pressão [31, 33, 35]. O resultado seria equivalente a um *redshift* nas energias  $E_{ii}$  do gráfico de Kataura (Figura 26), ou seja, como se os tubos entrassem em ressonância com energias menores que eles entrariam em condições ambientes. Para validar essa hipótese, nós realizamos uma medida do espectro Raman dos modos de respiração radial para a linha de laser 514,5 nm (2,41 eV) e comparamos com os espectros submetidos à pressão usando a linha de laser 533 nm (2,33 eV). O resultado é mostrado na Figura 27. Fica evidente a similaridade no perfil de intensidade dos espectros obtidos na região de frequência de 200 - 400  $cm^{-1}$  para a linha de laser 532 nm (2,33 eV) submetido a pressão de 5,31 GPa e o obtido em condições

ambientes na linha de laser 514,5 nm (2,41 eV). O aparecimento do pico  $R_{12}$  (centrado em  $310 \text{ cm}^{-1}$ ) em 5,9 GPa é mais uma evidência de uma mudança de ressonância nas energias de transições em função da pressão. Sendo assim, podemos sugerir que o aumento de intensidade com a pressão dos picos  $R_6$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$ ,  $R_{12}$ ,  $R_{18}$  e  $R_{19}$  está relacionado com a entrada de nanotubos em ressonância com a linha de laser 532 nm (2,33 eV).

## 4 Conclusões e Perspectivas

Estudamos nessa dissertação o comportamento vibracional e estrutural de nanotubos de carbono de parede tripla (TWNTs) submetidos a altas pressões hidrostáticas usando espectroscopia Raman ressonante. O estudo foi realizado usando dois meios transmissores de pressão (PTM): mistura metanol:etanol na proporção 4:1 e óleo mineral (Nujol). A dependência com a pressão dos modos de respiração radial (RBM) e dos modos tangenciais (Banda G) foram analisadas e comparadas com os resultados já existentes para nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT) e dupla (DWNT).

Através do histograma da distribuição de diâmetros e dos coeficientes lineares de pressão dos modos radiais, identificamos os picos relacionados aos tubos intermediários dos TWNT e os picos relacionados aos tubos do núcleo dos TWNTs. Observamos também que o comportamento dos modos radiais dos TWNTs é linear com a pressão. Mostramos que o efeito de blindagem (dupla blindagem para os tubos mais internos) e o suporte estrutural contra a deformação do tubo interno fazem com que os coeficientes de pressão dos tubos intermediários e internos dos TWNTs sejam menores que o coeficiente de pressão do tubo interno nos DWNT. Observamos que o comportamento da banda  $G^+$  para o tubo externo dos TWNTs tem um comportamento parabólico, similar aos DWNTs. Além disso, os baixos valores dos coeficientes de pressão das componentes  $G^+$  dos tubos internos (intermediário e mais interno) comparados com os obtidos na literatura para DWNTs reforçam a hipótese da blindagem e do suporte mecânico para os tubos intermediários mais internos.

Mostramos que em geral, os modos radiais se alargam e diminuem a intensidade com o aumento da pressão, com exceção de alguns picos que aumentam de intensidade antes de seguir esse padrão. Esse comportamento pode estar relacionado a uma mudança de ressonância nas energias das transições eletrônicas desses tubos. O aparecimento do pico  $R_{12}$  em 5,9 GPa reforça esta hipótese. Para verificar o resultado, realizamos uma medida em outra linha de laser em condições ambientes e verificamos que existe uma similaridade do perfil de intensidade dos espectros obtidos na região de frequência de  $200 - 400\text{cm}^{-1}$

usando a linha de laser 532 nm (2,33 eV) em 5,31 GPa e o espectro obtido em condições ambientes usando linha de laser 514,5 nm (2,41 eV).

Como perspectivas futuras, pretendemos estender o estudo para pressões acima de 20 GPa e analisar o colapso dos tubos internos, intermediários e externos dos TWNTs e comparar com os resultados já existentes para SWNT, *peapods* e DWNTs. Além disso, seria extremamente importante fazer esse estudo em vários comprimentos de onda de excitação para verificar as possíveis mudanças de ressonância. O desenvolvimento de um modelo teórico para o comportamento de TWNTs submetidos a pressões hidrostáticas ajudará a obter um melhor entendimento dos resultados obtidos experimentalmente.

# Referências

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley. *Nature*, **318**:162,1985.
- [2] S. Iijima. *Nature*, **354**:56, 1991.
- [3] S.Iijima and T.Ichihashi. *Nature*,**363**:603,1993.
- [4] D.S.Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy,J.Vazquez and R.Beyers.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang,Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. *Science* **306**:666, 2004.
- [6] Ado Jorio, M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. *Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, 1998.
- [7] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, London, 1998.
- [8] C. Journet and P. Bernier P. *Appl. Phys. A* **67**:1, 1998.
- [9] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **362**: 2311, 2004.
- [10] Pimenta, M. A., Marucci, A., Empedocles, S., Bawendi, M., Hanlon, E. B., Rao, A. M., Eklund, P. C., Smalley, R. E., Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. B* **58**:16016, 1998.
- [11] Jorio A., Saito, R., Hafner, J. H., Lieber, C. M., Hunter, M., T. McClure, Dresselhaus, G. and Dresselhaus, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **86**:1118, 2001.
- [12] 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.
- [13] T. Yildirim, O. Gulseren, C. Kilic, and S. Ciraci. *Phys. Rev. B*, **62**:12648-12651, 2000.
- [14] Marcel H. F. Sluiter, Vijay Kumar, and Yoshiyuki Kawazoe. *Phys. Rev. B*, **65**:161402, 2002.
- [15] S. Reich, C. Thomsen, and P. Ordejon. *physica status solidi (b)*, **235**(2):354, 2003.
- [16] Siu-Pang Chan, Wai-Leung Yim, X. G. Gong, and Zhi-Feng Liu. *Phys. Rev. B*, **68**:075404, 2003.

- [17] X. H. Zhang, D. Y. Sun, Z. F. Liu, and X. G. Gong. *Phys. Rev. B*, **70**:035422, 2004.
- [18] P. Tangney, R. B. Capaz, C. D. Spataru, M. L. Cohen, and S. G. Louie. *Nano Letters*, **5**(11), 2005.
- [19] D. Y. Sun, D. J. Shu, M. Ji Feng Liu, M. Wang, and X. G. Gong. *Phys. Rev. B*, **70**, 2004.
- [20] R. B. Capaz, C. D. Sparatu, P. Tangney, M. L. Cohen, and S. G. Louie. *phys. stat. sol.(b)*, **241**:3352, 2004.
- [21] S. E. Baltazar, A. H. Romero, J. L. Rodríguez-López, and R Martonák. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18**(39):9119, 2006.
- [22] Masayuki Hasegawa and Kazume Nishidate. *Phys. Rev. B*, **74**:115401, 2006.
- [23] Ali Nasir Imtani and V. K. Jindal. *Phys. Rev. B*, **76**(19):195447, 2007.
- [24] V. K. Jindal and Ali Nasir Imtani. *Computational Materials Science*, **44**:156, 2008.
- [25] Ali Nasir Imtani and V. K. Jindal. *Computational Materials Science*, **46**:297, 2009.
- [26] Ali Nasir Imtani and V. K. Jindal. *Computational Materials Science*, **46**:1142, 2009.
- [27] W. Yang, R Z Wang, X M Song, B Wang, and H Yan. *Phys. Rev.B*, **75**:045425, 2007.
- [28] P. Puech, H. Hubel, D. J. Dunstan, R. R. Bacsa, C. Laurent, and W. S. Bacsa. *Phys. Rev. Lett.*, **93**(9):095506, 2004.
- [29] C. Y. Wang, C. Q. Ru, and A. Mioduchowski. *Journal of Applied Physics*, **97**(2):024310, 2005.
- [30] Xiao-Wen Lei, Toshiaki Natsuki, Jin-Xing Shi, and Qing-Qing Ni. *Physics Letters A*, **375**(24):2416, 2011.
- [31] D. J. Dustan and A. J. Ghandour. *High Pressure Research*, **29**:548, 2009.
- [32] J. Arvanitidis, D. Christofilos, K. Papagelis, K. S. Andrikopoulos, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura, S. Ves, and G. A. Kourouklis. *Phys. Rev. B*, **71**: 125404, 2005.
- [33] A. Merlen, P. Toulemonde, N. Bendiab, A. Aouizerat, J. L. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, P. Petit, and A. San Miguel. *phys. stat. sol. (b)*, **243**:690, 2006.
- [34] 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. *J. Phys. Chem. C*, **115**:5378, 2011.
- [35] Ahmad J. Ghandour, David J. Dunstan, Andrei Sapelkin, John E. Proctor, and Matthew P. Halsall. *Phys. Rev. B*, **78**:125420, 2008.
- [36] J. C. Charlier, Ph. Lambin, and T. W. Ebbesen. *Phys. Rev. B*, **54**(12):R8377, 1996.
- [37] Paul E. Lammert, Peihong Zhang, and Vincent H. Crespi. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:2453, 2000.



- [38] Sukanta Karmakar, Surinder M. Sharma, P. V. Teredesai, D. V. S. Muthu, A. Govindaraj, S. K. Sikka, and A. K. Sood. *New Journal of Physics*, **5**(1):143, 2003.
- [39] Hiroyuki Muramatsu , Daisuke Shimamoto , Takuya Hayashi , Yoong Ahm Kim , Mauricio Terrones , Morinobu Endo , and Mildred S. Dresselhaus. *advanced materials*, **23**:1761, 2011.
- [40] BARROS, Eduardo Bedê. *Propriedades das Espumas Gráficas e dos Nanotubos de Carbono*. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Ceará, 2006.
- [41] Manual do Raman witec. Disponível em: <http://www.witec-instruments.de/en/download/>. Acesso em: 23 abr. 2010.
- [42] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio. *Physics Reports*, **409**: 47, 2009.
- [43] A. Jayaraman. *Reviews of Modern Physics*, **55**: 65, 1983.
- [44] H. K. Mao, J. Xu, and P. Bell. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets*, **91**:4673, 1986.
- [45] Ge. G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, A. Grüneis, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *J. Nanosci. Nanotech*, **3**:431, 2003.
- [46] A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus. *New Journal of Physics*, **5**:139.1, 2003.
- [47] Jorio, A., Fantini, C., Pimenta, M. A., Capaz, R. B., Ge. G. Samsonidze, Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Jiang, J., Kobayashi, N., A. Grueneis. *Physical Review B*, **71**: 075401, 2005.
- [48] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, and R. Saito. *Physical Review B*, **65**: 155412, 2002.