



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

WELLINGTON DE QUEIROZ NEVES

**ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE EM
CADEIAS DE CARBONO E DE ENXOFRE**

**FORTALEZA – CE
2018**

WELLINGTON DE QUEIROZ NEVES

ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE EM
CADEIAS DE CARBONO E DE ENXOFRE

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho.

Co-orientador: Dr. Rafael Silva Alencar.

FORTALEZA – CE

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- N428e Neves, Wellington de Queiroz.
Espectroscopia Raman ressonante em cadeias de carbono e de enxofre / Wellington de Queiroz Neves. –
2018.
115 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em
Física, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Antônio Gomes de Souza Filho.
Coorientação: Prof. Dr. Rafael Silva Alencar.
1. Cadeia linear de carbono. 2. Carбина. 3. Políina. 4. Cadeias de enxofre. 5. Nanofios. I. Título.
CDD 530
-

WELLINGTON DE QUEIROZ NEVES

ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE EM CADEIAS DE CARBONO E DE
ENXOFRE

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Aprovada em: 22/03/2018.

BANCA EXAMINADORA

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

Dr. Rafael Silva Alencar (Coorientador)
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

Dr. Marcos Antônio Araújo Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr^a. Nádia Ferreira de Andrade
Instituto Federal de Educação Tecnológica (IFCE)

Dr. Acrísio Lins de Aguiar
Universidade Federal do Piauí (UFPI)

Dr. Cristiano Fantini Leite
Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

*À minha esposa Iasmin
e à minha mãe Edinelda.*

Agradecimentos

A Deus, por me permitir chegar até aqui; porque sem Ele nada somos e nada podemos fazer;

Em especial, à minha esposa Iasmin, pela paciência, carinho, pela esposa maravilhosa que és, por acreditar nos meus sonhos/objetivos muito mais do que eu mesmo, pelas orações e **Amor**; Você sempre será a fonte das minhas inspirações!

À minha mãe Edinelda, pelas orações e a educação que recebi (mesmo em meio as adversidades); pelas duas brilhantes lições que levarei por toda minha vida, resumidas em duas palavras: caráter e persistência;

Aos Meus Familiares: Erivaldo, Luiz, Aparecida, Israel, Cristina, Cristiane, Washington, Deborah, Felipe, Kaynan, Letícia e Melissa; pelo apoio, força, sem vocês essa trajetória teria sido árdua e sem sentido;

A todos os professores que tive ao longo do ensino Fundamental e Médio bem como os de Graduação, Mestrado e Doutorado;

Ao Prof. Antônio Gomes pelas valiosas/ricas horas de discussões e pelo exemplo de profissional que certamente levarei para minha carreira. É um privilégio ter sido seu orientando;

Ao Rafael Alencar pela excelente co-orientação; obrigado por sua ajuda ao longo de todo o desenvolvimento deste trabalho;

Aos colaboradores Prof. Y. A. Kim e Prof. Robert C. Haddon por terem fornecido as amostras;

Aos colaboradores Abraão Cefas, Nádia Ferreira, Prof. Acrísio Lins e ao Ramon Sampaio; aos Profs. José Alves, Paulo de Tarso e Alexandre Paschoal pelas discussões e colaboração nos experimentos;

A todos os meus amigos, não citarei nomes para não correr o risco de esquecer alguém, mas não posso deixar de destacar a turma do café;

A todos que fazem o Departamento de Física da UFC;

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará-IFCE pelo apoio e suporte financeiro.

“Porque os atributos invisíveis de Deus, assim o seu eterno poder, como também a sua própria divindade, claramente se reconhecem, desde o princípio do mundo, sendo percebidos por meio das coisas que foram criadas.”
(Bíblia Sagrada, Romanos 1:20)

Resumo

Além das formas alotrópicas mais conhecidas do carbono, como o grafite, diamante, grafeno e nanotubos de carbono, existem também as cadeias lineares de carbono, baseadas na hibridização sp ; essas últimas estruturas são puramente unidimensionais e são também conhecidas como carbinas (C_n). O carbono sp compreende o limite inferior de um sólido. Suas propriedades são excepcionais e as previsões teóricas o colocam em um lugar de destaque frente aos demais materiais. Essas cadeias quando isoladas são extremamente instáveis em condições ambientes, e nesse contexto o volume interno dos nanotubos de carbono (CNTs) é um lugar propício para estabilizar as C_n , mesmo em condições extremas de pressão e temperatura. Esse comportamento também é verificado para as cadeias de enxofre (S). As cadeias C_n (S), quando encapsuladas por nanotubos de carbono, formam o sistema híbrido $C_n@CNTs$ (S@CNTs). Neste trabalho estudamos o comportamento dessas duas estruturas quando submetidas à condições de alta pressão utilizando como ferramenta principal a técnica de espectroscopia Raman ressonante. Os resultados das medidas nas cadeias lineares de carbono encapsuladas por nanotubos de paredes duplas ($C_n@DWCNT$) mostraram que a transferência de carga (TC) do tubo para a cadeia é responsável pela redução exponencial da frequência da banda das cadeias C_n (ω_{C_n}) à medida que a pressão sobre o sistema aumenta; isso porque a TC induzida pela pressão aumenta o comprimento da ligação $C\equiv C$. Em contrapartida à esse comportamento, as frequências associadas aos modos das cadeias de enxofre (ω_S) mostraram um crescimento linear com a pressão. As modificações espectrais mostraram uma mudança na hibridização sp para sp^2 para a cadeia linear de carbono, devido à formação de uma ligação reversível entre a cadeia e o tubo interno (~ 13 GPa), adquirindo uma forma de zigue-zague. Verificamos também que no ciclo de pressão 0–39 GPa essa ligação formada é irreversível e produz deformações apenas às paredes do CNT interno. Todas essas observações foram fundamentadas e estão apoiadas pelos cálculos de DFT “Density Functional Theory”, apresentando uma excelente concordância com os experimentos. Além disso, estudamos o comportamento das $C_n@MWCNTs$ em maiores pressões (0–28 GPa) comparado ao já descrito na literatura (0–10 GPa). Para a amostra em estudo, observamos que é possível sondar a ligação C_n-C_n entre cadeias longas e entre cadeias curtas, simplesmente mudando a energia do laser, uma vez que o “gap” de energia das cadeias é inversamente proporcional ao seu comprimento. Porém, para acionar a ligação C_n-C_n entre cadeias longas é necessário uma pressão maior que 5 GPa (pressão que aciona a ligação entre cadeias curtas), pois elas são mais estáveis. Essa interpretação está baseada em cálculos de dinâmica molecular de um trabalho anterior de Andrade *et al.* Por último, os resultados das medidas Raman nas amostras S@SWCNTs mostraram que as cadeias de S (helicoidais 3D de projeção quadrada) são pouco suscetíveis à pressão, sendo reversíveis em todos os ciclos investigados (pressão máxima de 40 GPa). Essa reversibilidade do sistema sugere que não há formação

de ligação entre as cadeias de S e a parede do CNT, em contraste com o que acontece com as cadeias C_n . Um comportamento interessante das cadeias de S é que a manifestação da sua ressonância depende do fato de que o CNT encapsulante seja metálico, e além disso, é necessário que a distância entre os átomos de S da cadeia e de carbono da parede do nanotubo seja curta. Esse último fator pode ser identificado ao se pressionar o sistema de modo que é possível observar uma alteração no perfil de intensidade na banda das cadeias de S.

Os resultados experimentais e teóricos descritos nesta tese trazem novas informações sobre o comportamento dos sistemas híbridos $C_n@DWCNTs$ e $C_n@MWCNTs$ quando são submetidos às condições de altas pressões. Este trabalho também sugere uma resposta convincente para o sinal gigante da banda das cadeias de S encapsuladas por SWCNTs de pequeno diâmetro.

Palavras-chave: Cadeia linear de carbono; Carbina; Poliina; Cadeias de enxofre; Nanofios.

Abstract

In addition to the more well-known allotropic forms of carbon, such as graphite, diamond, graphene and carbon nanotubes, there are also linear carbon chains, based on the hybridization sp ; these latter structures are purely one-dimensional and are also known as carbynes (C_n). The carbon sp comprises the lower limit of a solid. Its properties are exceptional and the theoretical forecasts put it in a prominent place in front of other materials. These chains when isolated are extremely unstable under ambient conditions and in this context the internal volume of carbon nanotubes (CNTs) is a suitable place to stabilize C_n , even in extreme conditions of pressure and temperature. This behavior is also verified for the sulfur chains (S). The C_n (S) chains, when encapsulated by carbon nanotubes, form the hybrid system $C_n@CNTs$ (S@CNTs). In this work we study the behavior of these two structures when submitted to high pressure conditions using as main tool the resonant Raman spectroscopy technique. The results of the measurements in the linear carbon chains encapsulated by double-walled carbon nanotubes ($C_n@DWCNT$) showed that the transfer of charge (TC) from the tube into the chain is responsible for the exponential reduction of the band frequency of the C_n (ω_{C_n}) chains as the pressure on the system increases. This is because pressure induced TC increases the bond length $C\equiv C$. In contrast to this behavior, the frequencies associated with the modes of the sulfur chains (ω_S) showed a linear increase with pressure. The spectral modifications showed a change in the hybridization from sp to sp^2 to the linear carbon chain, due to the formation of a reversible bond between the strand and the inner tube (~ 13 GPa), acquiring a form of zig-zag. We also verify that in the pressure cycle 0–39 GPa this formed bond is irreversible and produces deformations only to the walls of the internal CNT. All of these observations were substantiated and supported by the calculations of density functional theory, presenting an excellent agreement with the experiments. In addition, we studied the behavior of $C_n@MWCNTs$ at higher pressures (0–28 GPa) compared to that recently described in the literature (0–10 GPa). For the sample under study, we observed that it is possible to probe the C_n - C_n bond between long chains and between short chains, simply by changing the laser energy, since the energy gap of the chains is inversely proportional to its length. However, to trigger the C_n - C_n bond between long chains, a pressure greater than 5 GPa (pressure that triggers the bonding between short chains) is required, since they are more stable. This interpretation is based on calculations of molecular dynamics from an earlier work by N.F. Andrade *et al.* Finally, the results of the Raman measurements in the S@SWCNTs samples showed that S chains (square-projection 3D helices) are little susceptible to pressure, being reversible in all investigated cycles (maximum pressure of 40 GPa). This system reversibility suggests that there is no bond formation between the S chains and the CNT wall, in contrast to the C_n

chains. An interesting behavior of the S chains is that the manifestation of their resonance depends on the fact that the encapsulating CNT is metallic and in addition, it is necessary that the distance between the S atoms of the chain and carbon of the wall of the nanotube is short. This latter factor can be identified by pressing the system so that it is possible to observe a change in the intensity profile in the band of the chains of S.

The experimental and theoretical results described in this thesis provide new information on the behavior of hybrid systems C_n @DWCNTs and C_n @MWCNTs when subjected to high pressure conditions. This work also suggests a convincing response to the G-band signal of the S-chains encapsulated by small diameter SWCNTs.

Keywords: Linear carbon chain; Carbyne; Polyynes; Sulfur chains; Nanowires.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação esquemática de diferentes formas alotrópicas do carbono com hibridização (a) sp ; (b) sp^2 e (c) sp^3	20
Figura 2 – Distribuição de elétrons- π para as cadeias lineares de carbono do tipo Poliinas (a) e Cumulenias (b).	21
Figura 3 – Resumo de algumas das propriedades físicas estimadas para as carbinas.	22
Figura 4 – Esquema da formação de ligações cruzadas entre duas cadeias poliinas, produzindo a migração de uma estrutura com hibridização sp para sp^2 . A interação entre as cadeias estão representadas pelas linhas pontilhadas.	23
Figura 5 – Transformação das estruturas do enxofre pelo aquecimento.	25
Figura 6 – Distribuição eletrônica para o átomo de carbono: no seu estado natural (a); com hibridização do tipo sp^3 (b), sp^2 (c) e sp (d).	27
Figura 7 – Distribuição das ligações π ao longo das cadeias lineares de carbono do tipo poliinas (a) e cumulena (b).	28
Figura 8 – Esquema da rede de grafeno com os vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 em destaque e o vetor quiral \vec{C}_h que origina o nanotubo (8,4). O ângulo quiral θ define a direção do vetor quiral \vec{C}_h em relação à direção zigue-zague da rede de carbono.	30
Figura 9 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando tubos DWCNTs colapsados na pressão ambiente (parte inferior da imagem à esquerda).	31
Figura 10 – Esquema de uma cadeia linear diatômica.	32
Figura 11 – Célula unitária para cadeias lineares de carbono na configuração poliina.	33
Figura 12 – (a) Relação de dispersão e (b) densidade de estados de fônons para cadeias poliinas, considerando $\omega_{K_3} > \omega_{K_1}$	35
Figura 13 – Célula unitária para cadeias lineares de carbono na configuração cumulena.	35
Figura 14 – (a) Relação de dispersão e (b) densidade de estados de fônons para cadeias cumulenias.	37
Figura 15 – Deslocamento atômico em uma cadeia infinita (T=transversal, L=longitudinal, O=ótico, A=acústico).	38
Figura 16 – Elementos de simetria para a cadeia linear de carbono do tipo C_n	39
Figura 17 – Tabela de caracteres para o grupo $D_{\infty h}$	39
Figura 18 – Representação do sítio atômico para a cadeia linear C_n	39
Figura 19 – Diagrama esquemático do modo de estiramento A_{1g} para a cadeia linear de carbono C_n	40
Figura 20 – (a) Potencial periódico de uma cadeia linear. Em (b) é mostrado o potencial periódico quadrado usado como modelo.	43

Figura 21 – (a) Gráfico da equação $\frac{P}{Ka} \text{sen}(Ka) + \text{cos}(Ka)$ em função de Ka assumindo um valor para $P = \frac{3\pi}{2}$; (b) Comportamento da energia em função do número de onda k , no caso em que P assume o valor: $P = \frac{3\pi}{2}$	44
Figura 22 – Bandas de energias eletrônica para cadeia do tipo (a) monoatômica (cumulena) e cadeia (b) diatômica (poliina).	45
Figura 23 – Polarização de uma molécula pelo campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética	46
Figura 24 – Esquema representativo da interação entre a radiação incidente sobre uma molécula e o seus níveis vibracionais: (a), (b), (c) e (d) representa, respectivamente, os efeitos Raman Stokes, Rayleigh, anti-Stokes e ressonante.	48
Figura 25 – Exemplo de um espectro Raman. Espectro do tetracloreto de carbono (CCl_4) (excitação de 488,0 nm).	49
Figura 26 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos tubos DWCNTs que foram utilizados para o crescimento das cadeias lineares de carbono. O tamanho da escala corresponde a 5 nm; (b) Configurações possíveis dos tubos internos e externos quanto ao seu caráter eletrônico (tubo interno@tubo externo: Semi@Met, Met@Semi, Semi@Semi e Met@Met).	52
Figura 27 – Diagrama esquemático do aparato de crescimento das cadeias lineares de carbono encapsuladas por nanotubos de carbono de múltiplas paredes.	53
Figura 28 – Esquema do mecanismo proposto para o encapsulamento do enxofre S_2 no interior dos SWCNTs, formando longas cadeias de enxofre.	54
Figura 29 – (a) Espectrômetro T64000 com precisão: $0,7 \text{ cm}^{-1}$, linha de laser disponível: 532 nm. (b) Espectrômetro “LabRam HR” com precisão: $1,0 \text{ cm}^{-1}$, linhas de lasers disponíveis: 488 nm, 633nm, 785 nm; (c) Microscópio confocal “Witec alpha 300 RS” da central analítica da UFC com precisão: $1,0 \text{ cm}^{-1}$, linhas de lasers disponíveis: 532 nm e 633 nm.	55
Figura 30 – Esquema do caminho óptico dos espectrômetros utilizados para as medidas de espectroscopia Raman.	56
Figura 31 – (a) Esquema da célula de pressão; (b-c) células utilizadas nas medidas Raman com pressão. As moedas foram incluídas nas imagens apenas para comparação das dimensões.	57
Figura 32 – Esquema da deformação da seção transversal do nanotubo de carbono, baseado no coeficiente de deformação ϵ_y	58

- Figura 33 – Espectro Raman do sistema híbrido $C_n@DWCNT$ medido em condições de T e P ambientes utilizando diferentes energias de excitação do laser (1,58, 1,96, 2,33, e 2,54 eV). Na figura são mostradas as bandas características dos nanotubos (RBM e banda G) e das cadeias lineares de carbono (banda C_n). Todos os espectros estão com intensidades normalizadas entre 0 e 1. No caso da excitação com 1.58 eV, as bandas observadas em altas frequências são modos de combinações dos nanotubos identificadas na literatura como M e iTOLA Ref. [56]. 60
- Figura 34 – (a) Espectros Raman da região da banda das cadeias lineares de carbono obtidos em diferentes valores de pressão. As intensidades dos espectros estão normalizadas pela intensidade máxima da banda C_n . (b) Gráfico da frequência *vs.* pressão para as componentes ω_{Cn1} e ω_{Cn2} durante a compressão (símbolos fechados) e descompressão (símbolos abertos) do sistema. As linhas em azul e cinza mostram as respectivas curvas exponenciais $\omega_{Cn1} = 1854,0 - 2,0 \exp(0,23P)$ e $\omega_{Cn2} = 1860,9 - 3,7 \exp(0,16P)$ apropriadas para descrever o comportamento de ω_{Cn1} e ω_{Cn2} no intervalo de pressão investigado. O encarte da Figura (b) mostra a identificação das componentes da banda C_n 61
- Figura 35 – (a) Seção transversal das $C_{14}H_2$ encapsuladas por SWCNT(8,0) sob deformação uniaxial, em diferentes configurações de deformação; (b) Vista lateral da configuração inicial da $C_{14}H_2$ encapsulada por SWCNT(8,0) com $\epsilon_y = 0,00$; (c) Vista lateral da $C_{14}H_2$ encapsulada por SWCNT(8,0) com deformação de $\epsilon_y = 0,27$. Os átomos de carbono da parte frontal e traseira de (b) e (c) foram omitidos para uma melhor visualização da cadeia encapsulada. 63
- Figura 36 – Modos de estiramento de alta frequência das cadeias lineares de carbono isoladas C_8H_2 (a) e $C_{10}H_2$ (b). Evolução dos modos de estiramento das cadeias no sistema $C_8H_2@SWCNT(8,0)$ (c) e $C_{10}H_2@SWCNT(8,0)$ (d) em função da deformação aplicada ao nanotubo. 64
- Figura 37 – (a) Transferência de carga calculada do tubo para as diferentes cadeias de carbono C_nH_2 ($n = 4, 6, \dots, 14$). Evolução do comprimento das ligações C–C e C≡C *versus* deformação uniaxial, para as cadeias $C_{10}H_2$ (b) e $C_{14}H_2$ (c). Densidade de carga para a molécula $C_{12}H_2$ encapsulada por SWCNT(8,0) nas deformações: $\epsilon_y = 0,00$ (d), 0,09 (e), 0,18 (f) e 0,27 (g). O valor máximo (região vermelha) corresponde à densidade de carga de $0,10 e^-/\text{\AA}^3$ 65

Figura 38 – Espectros Raman medidos na amostra $C_n@DWCNT$ em diferentes valores de pressões, usando a energia de excitação de 1,58 eV. Todos os espectros estão com intensidades normalizadas entre 0 e 1. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.	66
Figura 39 – (a) Espectros Raman da banda RBM medido em diferentes pressões. Os círculos em vermelho identificam o comportamento dos modos RBMs dos tubos preenchidos com cadeias lineares de carbono. Todos os espectros estão normalizados com intensidades entre 0 e 1; (b) Dependência da frequência com a pressão de todos os picos RBM dos espectros mostrados em (a). Os símbolos fechados e abertos correspondem, respectivamente, aos dados obtidos durante a compressão e descompressão do sistema. As barras de erro da frequência e pressão estão incluídas em todos os pontos. No entanto, algumas barras de erro são menores que o tamanho do ponto usado para representar os dados experimentais e por isso não são visíveis.	68
Figura 40 – Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução mostrando a formação de “clusters” dentro dos DWCNTs de diâmetro largo (a) e a formação de cadeias lineares de carbono, nos DWCNTs com diâmetro interno ideal (0,69 nm) para as cadeias lineares (b); barra de escala=2 nm.	69
Figura 41 – (a) Espectros Raman da banda G dos DWCNTs preenchidos com cadeias lineares de carbono, obtidos em diferentes pressões. Todos os espectros estão normalizados com intensidade unitária. Os asteriscos indicam a banda Raman do MTP (óleo de parafina-Nujol); (b) Dependência da frequência Raman com a pressão para $G_{externo}^+$ e $G_{interno}^+$. Os símbolos fechados (abertos) indicam os ciclos de compressão (descompressão) da amostra $C_n@DWCNTs$. As linhas pontilhadas são guias para os olhos. O losango preto indica a resposta Raman proveniente do ambiente da amostra. As barras de erro da frequência e pressão estão incluídas em todos os pontos. No entanto, algumas barras de erro são menores que o tamanho do ponto utilizado para representar os dados experimentais e por isso não são visíveis.	70
Figura 42 – Espectros Raman medidos, com energia de excitação 2,33 eV, antes e após o ciclo de pressão em três diferentes regimes: (a) 0–39,2 GPa; (b) 0–19,2 GPa and (c) 0–9,1 GPa. É mostrado a diferença ($\Delta\omega$) entre a frequência Raman antes e após o ciclo de pressão para os CNT e o modo das C_n	73

Figura 43 – Sistema híbrido cadeia-nanotubo formado dentro do nanotubo após o valor de deformação de $\epsilon_y = 0,30$. Para $C_6H_2@CNT$, a formação da ligação cadeia-nanotubo é reversível para $\epsilon_y = 0,36$ (a), mas é irreversível para $\epsilon_y = 0,39$ (b); para $C_{12}H_2@CNT$, submetido à $\epsilon_y = 0,33$, a ligação cadeia-nanotubo é reversível (c), mas é irreversível para $\epsilon_y = 0,39$ (d); função densidade de carga para $C_{12}H_2@CNT$ quando esse está sujeito à deformação $\epsilon_y = 0,39$ (e) e após a liberação da deformação uniaxial (f). O valor máximo da densidade de carga (região vermelha) corresponde à $0,15 e^-/\text{Å}^3$	74
Figura 44 – Espectro Raman da amostra $C_n@MWCNT$ obtida nas condições de T e P ambientes. A região da banda das cadeias lineares de carbono em torno de 1850 cm^{-1} foi ajustada usando quatro funções lorentzianas, identificadas como: C_{n1} , C_{n2} , C_{n3} e C_{n4}	76
Figura 45 – Dependência das frequências ω_{Cn1} , ω_{Cn2} , ω_{Cn3} e ω_{Cn4} com a pressão. Os símbolos fechados (abertos) indicam a compressão (descompressão) do sistema $C_n@MWCNTs$. As linhas sólidas (pontilhadas) são guias para os olhos durante a compressão (descompressão) do sistema. Em alguns casos as barras de erro associadas com as frequências são menores que o tamanho dos pontos no gráfico.	77
Figura 46 – Comparação entre os espectros obtidos na amostra $C_n@MWCNT$ antes (espectros superiores) e após (espectros inferiores) o ciclo de pressão 0–28 GPa, utilizando as energias de excitação de 1,96 eV (a) e 2,33 eV (b). Os espectros estão normalizados pela intensidade máxima da banda G.	78
Figura 47 – Evolução dos espectros obtidos da amostra $C_n@MWCNT$ após os ciclos de pressão: 0–3,4 GPa, 0–5,2 GPa, 0–11,5, 0–14 GPa, 0–28,0 GPa. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.	79
Figura 48 – Evolução da energia potencial da cadeia durante a compressão hidrostática. Curvas vermelha, verde e azul mostram a energia potencial da cadeia durante o processo de coalescência para cadeias compostas por 19–20, 19–19 e 20–20 átomos de carbono. A curva amarela representa a evolução da pressão do sistema.	81
Figura 49 – Dependência da frequência da banda G (tomada no ponto de intensidade máxima do pico) com a pressão para a amostra $C_n@MWCNT$. Os símbolos fechados (abertos) indicam a compressão (descompressão) do sistema. As linhas sólidas (pontilhadas) são guias para os olhos na compressão (descompressão) do sistema. A curva contínua em cinza mostra o comportamento da banda G no grafite.	81

Figura 50 – Evolução dos espectros Raman medidos nas amostras C_n @MWCNT (a)-(b) e C_n @DWCNT (c)-(d) com o aumento da pressão do sistema. Dados obtidos com as energias de excitação 1,96 eV, 2,33 eV e 2,54 eV.	83
Figura 51 – Espectros Raman medidos nas condições ambientes de T e P utilizando diferentes energias de excitação do laser 1,58 1,96, 2,33 e 2,54 eV para os sistemas híbridos: (a) cadeias de enxofre encapsuladas por nanotubos de paredes simples (S@SWCNTs-HiPCO); (b) cadeias de enxofre encapsuladas por nanotubos de paredes simples (S@SWCNTs-EA). Os modos dos SWCNTs (RBM e banda G) e das cadeias de S são mostrados. As regiões espectrais das cadeias de S e da banda G estão normalizadas com intensidades entre 0 e 1. As letras S, M e (S+M) indicam o caráter elétrico dos tubos que estão em ressonância, semicondutor, metálico e (tanto semicondutor como metálico), respectivamente. A comparação desses espectros Raman com o do enxofre S_8 retirado da Ref. [40], indica que as amostras não contém enxofre S_8 ao redor dos tubos.	85
Figura 52 – (a) Fragmentos de cadeias de enxofre encapsuladas por SWCNTs; (b) e (c) imagens simuladas de S_3 @SWCNT; (átomos de carbono, cinza; átomos de enxofre, verde); barra escala, 2 nm.	85
Figura 53 – (a) Criação de um éxciton no CNT após a aniquilação de um fóton incidente; (b) Transferência de éxcitons dos CNT excitado para as cadeias de S; (c) Espalhamento Raman observado nas cadeias de S, mesmo não sendo ressonante com a energia de excitação utilizada. A linha pontilhada horizontal em (c) representa um estado virtual.	86
Figura 54 – (a) Energia das transições eletrônica <i>versus</i> diâmetro de nanotubos. Os círculos fechados em preto indicam os tubos semicondutores e os círculos em vermelho indicam os tubos metálicos. As barras verticais brancas indicam as delimitações para os diâmetros dos tubos HiPCO ($d_t \sim 1$ nm) e EA ($d_t \sim 1,5$ nm). Possíveis transições entre as singularidade de van Hove para nanotubos metálicos (b) e semicondutores (c), mostrados em (a).	87
Figura 55 – Comportamento de ω_{G^+} com a pressão para a amostra S@SWCNTs-EA. Os círculos azul (quadrados laranja) indicam os dados para os experimentos usando óleo mineral-Nujol (NaCl) como meio transmissor de pressão. A curva cinza mostra o comportamento sob pressão da banda G observada no grafite [28].	89
Figura 56 – Comportamento da frequência Raman da banda das cadeias S durante a compressão do sistema S@SWCNT-HiPCO. Os modos RBMs aparecem na região de $240\text{--}300\text{ cm}^{-1}$	90

Figura 57 – Estrutura calculada para a cadeia helicoidal de enxofre encapsulada por S@SWCNTs: seção transversal da cadeia (a); vista lateral (b); (c) sistema híbrido: cadeia de S helicoidal 3D encapsulada por um SWCNT (7,7).	91
Figura 58 – (a) Região espectral da banda das cadeias de S para os espectros medidos em diferentes valores de pressão na amostra S@SWCNT-HiPCO excitada com 1,96 eV; (b) Evolução da banda G dos espectros de (a).	93
Figura 59 – Dependência da ω_{G^+} <i>versus</i> pressão para a amostra S@SWCNT-HiPCO excitada com as energias 1,96 eV, 2,33 eV e 2,54 eV. A curva cinza, mostra o comportamento da banda G do grafite, para comparação. As áreas hachuradas, mostram as regiões de pressão em que os tubos colapsam.	94
Figura 60 – Espectros Raman da amostra S@SWCNTs-HiPCO obtidos antes e após o ciclo de pressão (0-43 GPa) com diferentes energias de excitação.	95
Figura 61 – (a) Posição do pico da banda G (Pos (G)), dos espectros Raman do grafeno sujeito a diferentes dopagens elétricas, e suas respectivas FWHM (b) como uma função do nível de Fermi ou concentração de elétrons; (c) Esquema representativo da redução do nível de Fermi para os tubos metálicos, acompanhado de um aumento na frequência da banda G (Fig.(a)) e redução na largura à meia altura do pico da banda G (Fig. (b)).	96
Figura 62 – Região da banda G' (2D) dos espectros Raman medidos nas amostras SWCNTs-HiPCO (preto) e S@SWCNTs-HiPCO (azul) em filme fino (energia de excitação do laser: 2,33 eV).	97
Figura 63 – Espectro medido na amostra C_n @DWCNT dentro da célula de pressão utilizando energia do laser de 2,54 eV; A região de baixa frequência mostra os modos RBMs dos tubos externos e internos; Também é mostrado picos característicos das hibridizações do carbono sp^3 (1300 cm^{-1} , diamante), sp^2 (~ 1600 cm^{-1} , nanotubo de carbono) e sp (~ 1850 cm^{-1} , cadeia linear de carbono encapsulada por DWCNTs).	112

Lista de tabelas

Tabela 1 – Frequência na pressão ambiente (ω_0) e coeficiente de pressão ($\partial\omega/\partial P$) para os modos RBM da amostra C _n @DWCNTs (resultados desta tese) e para o caso da amostra DWCNTs.	69
Tabela 2 – Frequência na pressão ambiente (ω_0) e coeficiente de pressão ($\partial\omega/\partial P$) para os modos na região da banda das cadeias de enxofre.	90

Sumário

	Introdução	20
1	INTRODUÇÃO TEÓRICA	27
1.1	Hibridização do carbono	27
1.2	Nanotubos de carbono	29
1.2.1	Os nanotubos de carbono	29
1.3	Vibrações longitudinais em cadeias unidimensionais	31
1.3.1	Cadeias de carbono do tipo poliina	33
1.3.2	Cadeias de carbono do tipo cumulena	35
1.4	Deslocamentos atômicos	37
1.5	Distribuição dos modos vibracionais das C_n	37
1.6	Densidade de estados para cadeias unidimensionais	40
1.7	Relação entre o “gap” e comprimento das cadeias unidimensionais	41
1.8	Estruturas de bandas em cadeias unidimensionais	42
1.9	O efeito Raman	45
1.9.1	Tratamento clássico para o efeito Raman	45
1.9.2	Tratamento quântico para o efeito Raman	47
2	EXPERIMENTAL	51
2.1	Síntese das amostras C_n @DWCNTs	51
2.2	Síntese das amostras C_n @MWCNTs	52
2.3	Síntese das amostras S@SWCNTs	53
2.4	Equipamentos	54
2.5	Célula de pressão	56
2.6	Método para a calibração da pressão	56
2.7	Cálculos teóricos usando DFT	58
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
3.1	As cadeias lineares de carbono encapsuladas por DWCNTs	59
3.1.1	Espectro da cadeia linear de carbono	59
3.1.2	Cadeias lineares de carbono em condições de altas pressões	60
3.1.3	Comportamento dos picos 1784 e 1854 cm^{-1} sob pressão	65
3.1.4	Modos de respiração radial RBM	67
3.1.5	Modos tangenciais (Banda G)	70
3.1.6	Pressão induzindo a formação de ligações entre cadeia-tubo	71
3.2	Sistema C_n @MWCNTs em altas pressões	76

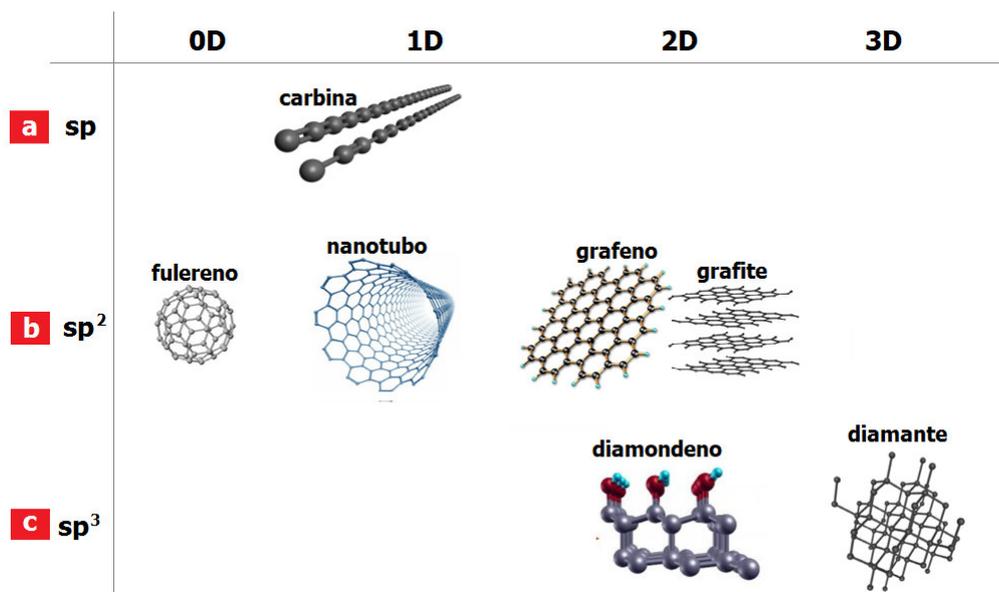
3.2.1	Coalescência entre cadeias no sistema C_n @MWCNTs	76
3.3	Coalescência entre cadeias de diferentes tamanhos	78
3.4	O efeito da ligação entre o tubo mais interno e a cadeia de carbono	80
3.4.1	Banda G	80
3.4.2	Ligação cadeia-tubo nos sistemas C_n @MWCNTs e C_n @DWCNTs	82
3.5	Cadeias de enxofre encapsuladas por SWCNTs	84
3.5.1	Ressonância das cadeias de enxofre	84
3.5.2	Cadeias de enxofre em altas pressões	89
3.5.3	Banda G dos SWCNTs da amostra S@SWCNT-HiPCO sob pressão	93
4	CONCLUSÕES	98
	REFERÊNCIAS	101
	ANEXO A – ESPECTRO DA AMOSTRA C_n@DWCNT	112
	ANEXO B – ARTIGOS RELACIONADOS À TESE	113

Introdução

Em um cenário tecnológico onde os dispositivos eletrônicos têm tamanho cada vez mais reduzido, exige-se que os cabos de conexões entre estes dispositivos também sejam diminutos. Nesse caso, o limite fisicamente possível é um fio contendo apenas um único átomo na sua seção transversal, ou seja, uma cadeia de átomos. Dentre todos os materiais disponíveis para tal fim, aqueles à base de carbono são candidatos em potencial devido à algumas de suas propriedades físicas peculiares tais como condutividade elétrica e resistência mecânica.

O carbono ganha papel de destaque dentre todos os outros elementos químicos conhecidos tanto pela sua capacidade de ligar-se a outros elementos químicos bem como os de sua mesma espécie, formando assim uma miríade de compostos. O carbono é um elemento abundante na natureza, estando presente desde um simples risco de lápis até estruturas complexas, como por exemplo na molécula do DNA. As hibridizações do carbono sp^3 , sp^2 e sp^1 permite a formação de estruturas tridimensionais, bidimensionais, unidimensionais e zero-dimensional, tais como o diamante (3D), grafeno (2D), carbinas (1D) e os fulerenos (0D), respectivamente. A Fig. 1 mostra algumas das diferentes formas alotrópicas que o elemento carbono é capaz de formar.

Figura 1: Representação esquemática de diferentes formas alotrópicas do carbono com hibridização (a) sp ; (b) sp^2 e (c) sp^3 .



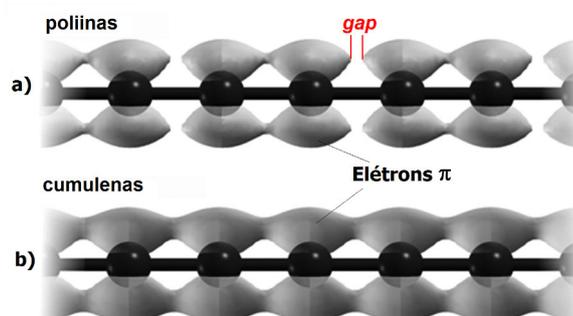
Fonte: Adaptada da Ref. [1].

Os nanomateriais são estruturas com pelo menos uma dimensão na escala de um bilionésimo do metro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Quando são à base de carbono há um

interesse especial pois essas nanoestruturas têm sido amplamente investigadas em diversas pesquisas desde a descoberta dos fulerenos C_{60} em 1985. A essa descoberta rendeu para Curl, Kroto e Smalley o prêmio Nobel de química de 1996 [2]. Outro aspecto de grande relevância neste contexto foi a descoberta dos nanotubos de carbono (CNTs) em 1991, por Iijima [3]. Foram tentativas de encontrar a forma alotrópica do carbono 1D no espaço interestelar que desencadearam essas últimas descobertas. No entanto, o entendimento da forma unidimensional do carbono progrediu lentamente pelo fato dessas estruturas serem altamente reativas, se esvaindo rapidamente em condições ambientes. Essa instabilidade levou ao surgimento de diversas controvérsias quanto à sua existência.

As cadeias lineares de carbono (C_n), também conhecidas como carbinas, são estruturas puramente unidimensionais, podendo existir em duas configurações possíveis: as cadeias com ligações simples e triplas alternadas ($\dots-C\equiv C-C\equiv C-\dots$), chamadas de poliinas; e as cadeias com apenas ligações duplas ($\dots=C=C=C=C=\dots$), denominadas de cumulenais [4]. Nas poliinas a distribuição dos elétrons- π estão localizados nas ligações triplas ($C\equiv C$) existindo um “gap” (do inglês: “band gap”) entre as ligações simples ($C-C$) e por esse motivo as poliinas exibem um caráter semicondutor. Esse fato pode ser visto na Fig. 2(a). Já nas cadeias cumulenais os elétrons- π estão uniformemente distribuídos, portanto, essas cadeias possuem caráter metálico [5] (ver Fig. 2(b)). O modelo simétrico das C_n é aquele em que há infinitos átomos com ligações de mesmo comprimento. Esse modelo está sujeito a um problema de instabilidade, devido às distorções de Peierls que faz esse sistema migrar para uma configuração em que há uma alternância no comprimento das ligações, desse modo, as cadeias cumulenais tendem a se transformar em poliinas, que são energeticamente mais favoráveis [6]. Os cálculos baseado na DFT mostram uma diferença de energia de 2 meV por átomo de carbono a favor da conformação poliina [4].

Figura 2: Distribuição de elétrons- π para as cadeias lineares de carbono do tipo Poliinas (a) e Cumulenais (b).



Fonte: adaptada da Ref. [5].

As cadeias lineares de carbono contém apenas um único átomo na sua seção transversal, por isso elas são o mínimo absoluto de um sólido e um modelo de um sólido unidimensional. Esses materiais são interessantes pois apresentam propriedades mecânicas, eletrônicas e vibracionais dependentes do comprimento da cadeia (número de átomos

de carbono). A Fig. 3 mostra um resumo de algumas das propriedades fascinantes das cadeias lineares de carbono, calculadas utilizando métodos de primeiros princípios. Essas previsões colocam esse material em um lugar de destaque, mesmo comparando com o grafeno, nanotubo e diamante.

Figura 3: Resumo de algumas das propriedades físicas estimadas para as carbinas.

Propriedades	Carbina	
	Poliina (Cumulena)	
		Observações
Espessura $2r$	1 Átomo de carbono (0,772 Å)	Limite inferior absoluto de um sólido
Superfície efetiva	$\sim 13.500 \text{ m}^2/\text{g}$ Ref. [4]	$\sim 5x$ a do grafeno (assumindo raio de vdW = 3,35 Å)
Módulo de Young	32,7 TPa Ref. [4]	$\sim 30x$ maior que o grafeno, nanotubo de carbono e diamante (1 TPa) Ref. [33]
Rigidez específica	$\sim 10^9 \text{ Nm/kg}$ Ref. [4]	2x a do grafeno e nanotubo ($4,5 \times 10^8 \text{ Nm/kg}$) e 3x a do diamante ($3,5 \times 10^8 \text{ Nm/kg}$) Ref. [4]
Força crítica suportada pela carbina	$\sim 12,35 \text{ nN}$ (393 GPa) Ref. [7]	-
Temperatura de Debye	2.800 K Ref. [9]	Grafeno 2.100 K Ref. [10]
Condutividade térmica	$\sim 54 \text{ kW/m/K}$ ($\sim 148 \text{ kW/m/K}$) Ref. [9]	Maior que a do grafeno (5 kW/m/K) e do nanotubo (3,5 kW/m/K) Ref. [9]
Livre caminho médio transporte balístico	0,5-2,5 μm Ref. [9]	-
Caráter elétrico	Semicondutor (metal) Ref. [6]	-

Fonte: Dados extraídos das referências incluídas na figura.

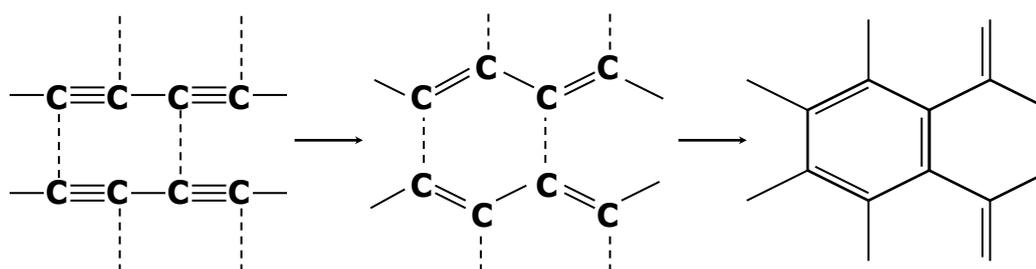
De acordo com a Fig. 3, os cálculos sugerem que a rigidez das C_n ($\sim 10^9 \text{ Nm/kg}$) [4] supera a de todos os demais materiais, incluindo a do grafeno, nanotubo de carbono e a do diamante; para romper uma única cadeia é necessário uma força de $\sim 12,35 \text{ nN}$ [7]. Normalizando pela massa, isso significa que a carbina é o material mais resistente do mundo. Nas cadeias C_n as ligações carbono-carbono são extremamente rígidas e os fônons tem as mais alta frequência para a ligação Carbono-Carbono ($2000\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$) [8]. A temperatura de Debye ($T_D = 2800 \text{ K}$) [9] das cadeias é maior que a das outras formas alotrópicas do carbono [10].¹ Além disso, esse sólido unidimensional possui excelente condutividade térmica (aproximadamente 10 vezes maior que a do grafeno) [9]. O caráter elétrico das C_n pode ser modificado esticando a cadeia; e os cálculos atomísticos mostram que uma deformação de aproximadamente 3% na cadeia monoatômica provoca uma transição entre os dois tipos de conformações, passando de cumulena (condutor) para poliina (semicondutor) [11, 12]. Assim, o “gap” de energia das cadeias pode ser ajustado pela força de tensão a qual as cadeias estão submetidas. Todas essas propriedades são promissoras para aplicações em dispositivos tecnologicamente avançados, como nanofios em

¹ $T_D \approx \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$, em que, \hbar é o valor da constante de Planck dividida por 2π , ω_D é a frequência de Debye (para as carbinas $\sim 370 \text{ THz}$) [9] e k_B é a constante de Boltzmann.

circuitos nanométricos [13], sensores de pressão em sistemas eletromecânicos [11, 12, 14], dentre outras aplicações.

Em meio a tantas possibilidades de aplicações há uma limitação associada à instabilidade química das cadeias lineares de carbono em condições ambiente. Devido às ligações cruzadas entre átomos de cadeias imediatamente vizinhas, elas podem migrar de estruturas com hibridização sp para sp^2 , como ilustrado na Fig. 4 [15]. Essa reação é altamente exotérmica e os cálculos teóricos sugerem que as cadeias curtas tem uma tendência maior a ligarem entre si [4]. Esse problema foi superado com a inserção de grupos aos extremos das cadeias, evitando assim a aproximação de cadeias vizinhas e resultou na síntese das maiores cadeias poliínicas isoladas, contendo 44 átomos de carbono [16]. No entanto, por serem extremamente volumosos, os grupos terminais influenciam diretamente as propriedades estruturais, vibracionais e elétricas; além de comprometer a análise puramente dessas estruturas.

Figura 4: Esquema da formação de ligações cruzadas entre duas cadeias poliínicas, produzindo a migração de uma estrutura com hibridização sp para sp^2 . A interação entre as cadeias estão representadas pelas linhas pontilhadas.



Fonte: Adaptada da Ref. [15].

Uma propriedade interessante dos nanotubos de carbono é a sua capacidade de encapsular moléculas no seu volume mais interno. Smith *et al.* observaram, por microscopia eletrônica de alta resolução, moléculas de fulereno C_{60} encapsuladas por SWCNTs “single-wall carbon nanotubes” [17]. Nesse contexto, alguns autores se destacam na síntese das cadeias lineares de carbono no interior dos SWCNTs [18], DWCNTs “double-wall carbon nanotubes” [19] e MWCNTs “multi-walled carbon nanotube” [20]. A cavidade mais interna dos nanotubos com pequenos diâmetros é um lugar ideal para a existência das cadeias lineares de carbono, pois o confinamento as mantém lineares e as paredes dos CNTs as protegem do ambiente externo, evitando a ligação lateral entre cadeias vizinhas. Estando encapsuladas, as cadeias são estáveis mesmo em condições extremas de pressão e elevadas temperaturas [21, 22]. Essa abordagem de encapsulamento tem contribuído para o avanço no entendimento dessas nanoestruturas 1D.

A espectroscopia Raman ressonante é de grande importância para o estudo das cadeias lineares de carbono devido à sensibilidade que essa técnica tem às vibrações carbono-carbono. Essa técnica permite coletar informações de alterações estruturais,

comprimento da cadeia e estabilidade [8, 23, 24]. De acordo com cálculos teóricos, as vibrações das estruturas do carbono *sp* aparecem na região 1800–2300 cm⁻¹ do espectro Raman. Nenhuma outra estrutura alotrópica do carbono possui frequência Raman nessa região, isso permite distinguir facilmente a presença das cadeias C_n nas amostras em análise, de modo que, o espectro Raman revela assim a “identidade” dessas estruturas.

Uma grandeza importante no estudo das propriedades eletrônicas e vibracionais das C_n é o BLA (do inglês: “bond length alternation”)². O “gap” eletrônico das cadeias lineares está diretamente relacionado com a magnitude do BLA que é influenciado por diversos fatores, como por exemplo, o tamanho (*L*) da cadeia e a transferência de carga. À medida que o comprimento da cadeia aumenta, o valor do BLA diminui, conseqüentemente o “gap” também. No espectro Raman, o modo vibracional das cadeias lineares é dominado pelas oscilações do BLA, sendo o mesmo caracterizado pelo estiramento em fase das ligações triplas entre carbonos (C≡C), isso corresponde às vibrações fora de fase dos dois átomos pertencente a uma mesma célula unitária. A frequência do modo das C_n é sensível ao ambiente onde elas se encontram, por exemplo, a frequência Raman das políneas C₁₀H₂ em solução, aparece em torno de 2100 cm⁻¹ [8] e é reduzida para ~2066 cm⁻¹ quando estão encapsuladas por SWCNTs [18]. No interior dos DWCNTs, a frequência das cadeias lineares sofre redução para ~1850 cm⁻¹ [19]; sendo a mesma frequência quando são encapsuladas por MWCNTs. Esses deslocamentos para frequência mais baixa devem-se à interações existentes entre tubo-cadeia [25]. Além desse efeito, as medidas Raman em cadeias encapsuladas por DWCNTs mostram que a frequência das cadeias diminuem à medida que o número de átomos de carbono da cadeia aumenta, ou seja, cadeias maiores vibram em frequências menores [16, 22, 26]. Para cadeias pequenas (até 50 átomos de C) a relação entre a ω versus *L* é aproximadamente linear decrescente; de modo que é possível estimar o tamanho das cadeias encapsuladas por DWCNTs, a partir da sua frequência Raman. No entanto, a informação do comprimento da cadeia contida na sua frequência Raman é perdida quando o número de átomos da cadeia se aproxima ao das cadeias ultra longas. Isso acontece porque, para cadeias com mais de 100 átomos de C, a dependência da ω versus *L* não vai à zero, uma vez que se desvia do decrescimento linear estabilizando-se em torno de 1793 cm⁻¹ para cadeias com 6000 átomos de carbono (as maiores já sintetizadas no interior dos DWCNTs até o presente momento, 797 nm), tendo E_{gap}=1,83 eV [22, 27].

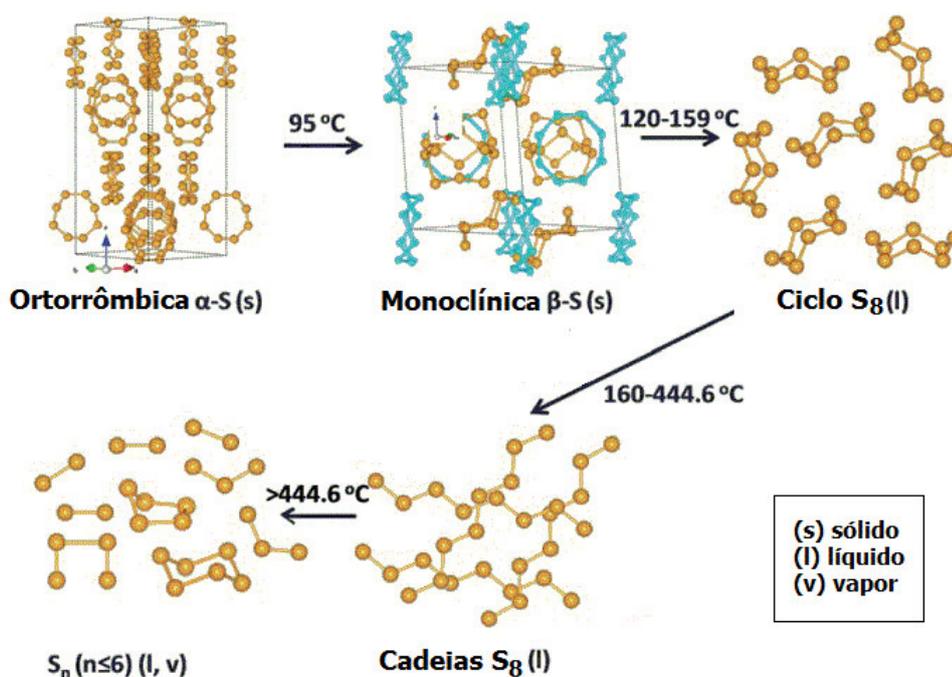
A estabilidade das estruturas nanométricas pode ser investigada utilizando a espectroscopia Raman juntamente com sistemas capazes de atingir elevadas pressões. Por exemplo, em altas pressões os nanotubos podem sofrer alterações estruturais (ovalização e colapso radial do tubo) [28, 29, 30] e nas condições de ressonância dos tubos [31, 32]. No entanto, as propriedades das cadeias C_n em elevadas pressões ainda carecem de exploração

² BLA = diferença entre o comprimento da ligação C–C e C≡C da cadeia linear de carbono; para uma cadeia cumulena ideal o BLA = 0.

experimental. Até o presente momento, existe apenas um único estudo experimental na literatura envolvendo as C_n em altas pressões [21]. Nesse referido estudo foi sugerido por espectroscopia Raman que as cadeias lineares de carbono no interior dos MWCNTs (C_n @MWCNTs)³ coalescem formando cadeias maiores,⁴ quando o sistema C_n @MWCNTs é submetido a um ciclo de pressão (0–10 GPa).

Além do elemento carbono, o enxofre (S) também pode formar sistemas unidimensionais com propriedades físicas interessantes. As cadeias de enxofre não lineares S_8 , são formadas quando os anéis S_8 rompem-se pelo aquecimento do enxofre ortorrômbico (α -S, forma mais estável do enxofre na temperatura ambiente). A Fig. 5 mostra algumas formas alotrópicas do enxofre e as temperaturas em que elas sofrem transições. Os cálculos

Figura 5: Transformação das estruturas do enxofre pelo aquecimento.



Fonte: Extraída da Ref. [33].

de DFT sugerem que as cadeias de S na conformação linear ou zigue-zague exibem um comportamento metálico [34]. Essas cadeias de S também estão sujeitas às distorções de Peierls, e por isso, as cadeias isoladas com caráter metálico ainda não foram observadas. No entanto, estudos teóricos recentes mostraram que a presença das cadeias de S (na conformação linear ou em zigue-zague) encapsuladas por SWCNTs e DWCNTs em condições ambiente são metálicas [35], devido às proteções similares às descritas anteriormente para as cadeias C_n . Isso é interessante, porque o enxofre ortorrômbico α -S e monoclinico

³ O símbolo “@” usado na notação A@B será utilizado neste trabalho para indicar que o sistema A está encapsulado pela espécie B.

⁴ Ver simulação da coalescência entre cadeias lineares de carbono, disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=L2iSriTV4gs>>. Acessado em set. 2017.

(β -S) são isolantes [36] e tornam-se metálicos apenas em altíssimas pressões acima de 90 GPa, quando ocorre a transição de fase para uma estrutura ortorrômbica centrada na base (BCO) [35, 37].

Atualmente as pesquisas sobre as cadeias lineares e zigue-zague de enxofre têm sido motivadas pela utilização no cátodo das baterias de Lítio-Enxofre (Li-S). Essas baterias são consideradas a tecnologia da próxima geração de baterias recarregáveis, devido às suas potencialidades de armazenamento de grande quantidade de energia [33, 38, 39]. Estudos das espécies de enxofre encapsuladas por nanotubos de carbono e sujeitas à pressão ainda são raros na literatura. Existe um trabalho recente envolvendo altas pressões dos anéis de enxofre S_8 dentro de “nanohorns” (tradução livre: nano-chifres) [40]. No entanto, não há relatos na literatura abordando o comportamento vibracional de cadeias de S encapsuladas por CNT em altas pressões. A baixa intensidade da resposta Raman das cadeias de enxofre lineares, zigue-zague, duplas encapsuladas por SWCNTs e DWCNTs torna inviável sondar o comportamento desses sistemas sobre pressão. No entanto, Li, G. *et al.*, verificaram uma resposta Raman gigante das cadeias de enxofre quando encapsuladas com SWCNTs-HiPCO [41].

Esta tese busca contribuir com o entendimento das propriedades vibracionais das cadeias C_n encapsuladas por CNTs (DWCNTs e MWCNTs). Nesse sentido, investigamos por meio da Espectroscopia Raman, o comportamento das cadeias C_n quando submetidas a diferentes ciclos de pressão e inseridas em DWCNTs e MWCNTs. Além disso, também estudamos as cadeias de enxofre encapsuladas por SWCNTs ($S@SWCNTs$) em altas pressões. As interpretações dos resultados experimentais foram apoiadas por cálculos teóricos de DFT “Density Functional Theory” que certificaram nossas hipóteses.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: uma breve introdução teórica sobre os CNTs, sobre as vibrações em cadeias monoatômicas/diatômicas e um tratamento do efeito Raman, são descritas no [Capítulo 1](#). No [Capítulo 2](#) é feita uma apresentação das amostras investigadas nesta tese, bem como os equipamentos/métodos teóricos utilizados para sondar o comportamento delas em condições de alta de pressão. Os resultados experimentais ([Capítulo 3](#)) foram divididos em três partes: (1) para a amostra $C_n@DWCNTs$; (2) para a amostra $C_n@MWCNTs$ e (3) para os resultados da amostra $S@SWCNTs$. Por fim, um resumo geral dos resultados observados são apresentados na [Conclusão](#).

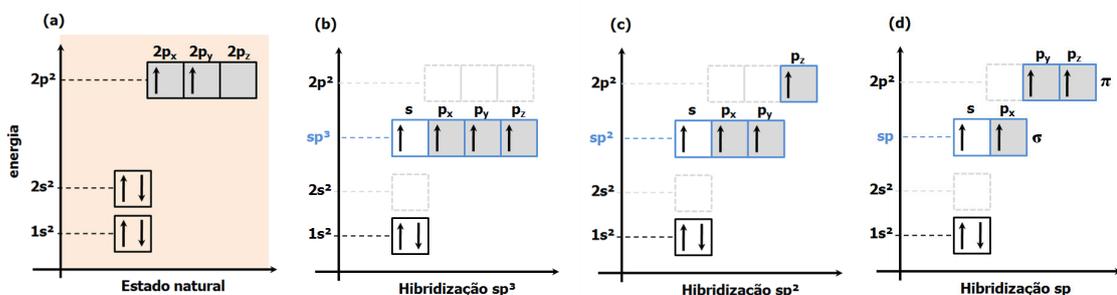
1 Introdução teórica

Neste capítulo, será feita uma breve introdução sobre os nanomateriais de carbono bem como sobre as vibrações das cadeias lineares de átomos (monoatômica e diatômica). Será descrito a origem das bandas de energia e a dependência do “gap” das cadeias com o comprimento delas. No final deste capítulo será abordado a técnica de espalhamento de luz (o efeito Raman), que foi utilizada para acessar os sistemas nanométricos estudados neste trabalho.

1.1 Hibridização do carbono

O elemento carbono possui, no seu estado natural, seis elétrons com distribuição $1s^2, 2s^2, 2p^2$: dois elétrons fortemente ligados $1s^2$, os quais são identificados como elétrons do caroço (por estar na região central do átomo), e quatro elétrons ligados fracamente pertencente à camada de valência ($2s^2$ e $2p^2$). São esses últimos elétrons que participam das ligações entre carbonos e do carbono com outros átomos nos milhões de compostos que ele pode formar. A Fig. 6 mostra a distribuição eletrônica, de acordo com o diagrama de Linus Pauling, para o átomo de carbono: no estado natural (a); formando as hibridizações do tipo sp^3 (b), sp^2 (c) e sp (d). Quando dois átomos de carbono estão próximos a diferença de energia entre os orbitais $2s^2$ e $2p^2$ é praticamente desprezível frente a energia de ligação entre os átomos. Dessa forma, os orbitais $2s^2$ e $2p^2$ mesclam-se em um único orbital, chamado de orbital híbrido; para o carbono, existe três maneiras destes orbitais recombinarem-se. A seguir será apresentado cada uma destas hibridizações. Vale destacar que nas hibridizações do carbono, a energia do orbital híbrido é superior à energia do orbital puro $2s^2$ e inferior à do $2p^2$.

Figura 6: Distribuição eletrônica para o átomo de carbono: no seu estado natural (a); com hibridização do tipo sp^3 (b), sp^2 (c) e sp (d).



Fonte: Elaborada pelo autor.

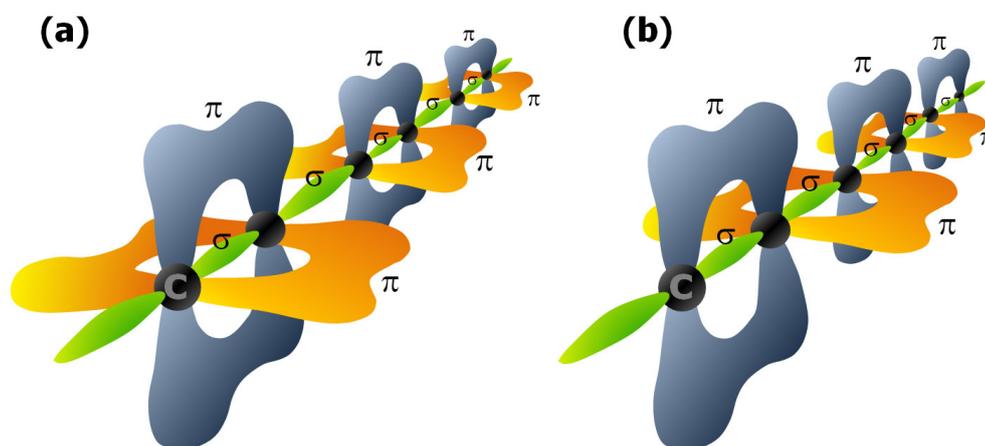
A hibridização sp^3 ocorre quando um orbital puro $2s$ mescla-se simultaneamente

com os três orbitais $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$. (Fig. 6(b)). Isso proporciona ao carbono a possibilidade de realizar quatro ligações do tipo σ . A hibridização sp^3 favorece a formação de moléculas com geometria tetragonal, como por exemplo, CH_4 e materiais como diamante.

Nos orbitais híbridos do tipo sp^2 ocorre a fusão do orbital puro $2s$ juntamente com dois outros orbitais, podendo ser: $(2p_x \text{ e } 2p_y)$, $(2p_x \text{ e } 2p_z)$ ou $(2p_y \text{ e } 2p_z)$. Em quaisquer caso, haverá um orbital excluído da hibridização. Por exemplo, caso o orbital híbrido seja $2s2p_x2p_y$, o orbital $2p_z$ não participará, Fig. 6(c). Nas ligações entre carbono-carbono do tipo sp^2 , o orbital $2p_z$ forma as ligações do tipo π perpendicularmente ao plano da molécula e as ligações σ estão contidas nesse plano. Átomos com hibridização sp^2 formam sistemas com geometria planar, como por exemplo, grafite e grafeno.

Por último, a hibridização do carbono sp ocorre entre apenas dois orbitais, por exemplo, $2s$ e $2p_x$, restando os orbitais $2p_y$ e $2p_z$ não participantes da fusão (Fig. 6(d)). Com isso, dois átomos de carbonos do tipo sp tem uma ligação σ entre os orbitais híbridos sp_x e duas ligações do tipo π entre os orbitais não participantes da fusão, uma delas no plano y e outra no plano z . Esse tipo de hibridização favorece à formação de moléculas com geometria linear, na direção do eixo x , para o exemplo citado. As cadeias lineares de carbono é um exemplo de estruturas com essa hibridização. Há duas maneiras desses orbitais se combinarem, e cada uma dela está associada a um tipo de cadeia, como foi classificada anteriormente. Quando os orbitais puros $2p_y$ e $2p_z$ formam as ligações π entre o mesmo par de átomos carbono-carbono, haverá a formação uma ligação $\text{C}\equiv\text{C}$ entre esses átomos (uma ligação σ e duas π). Na cadeia isso resultará em uma estrutura linear contendo uma alternância ligações $\text{C}\equiv\text{C}$ e $\text{C}-\text{C}$, (cadeias poliinas). (Fig. 7(a)). Caso os orbitais $2p_y$ e $2p_z$ formem ligações π entre pares de átomos diferentes, essa estrutura terá apenas ligações $\text{C}=\text{C}$, sendo uma ligação σ e uma π (cadeias cumulenenas) (Fig. 7(b)).

Figura 7: Distribuição das ligações π ao longo das cadeias lineares de carbono do tipo poliinas (a) e cumulena (b).



Fonte: Elaborada pelo autor.

1.2 Nanotubos de carbono

Nesta seção será feita uma sucinta introdução de algumas das propriedades dos nanotubos de carbono que são usados como modelos para inserir e estabilizar as cadeias de carbono e de enxofre.

1.2.1 Os nanotubos de carbono

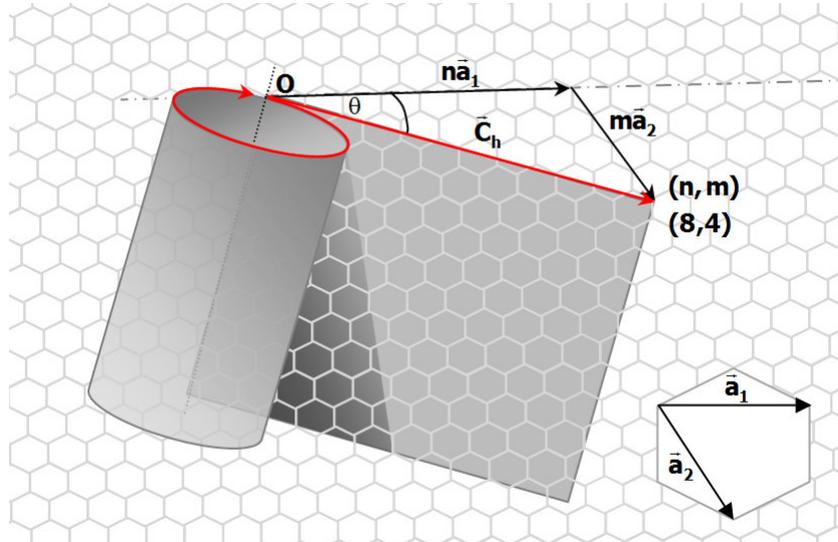
Conceitualmente um nanotubo de carbono de paredes simples é um sistema construído a partir do enrolamento, na forma cilíndrica, de uma fita de grafeno.

Considerando o esquema representado na Fig. 8, definem-se os vetores da base no espaço direto \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . O vetor quiral \vec{C}_h , vetor que define a direção na qual a folha de grafite é enrolada para formar o nanotubo, possui n (m) comprimentos inteiros do vetor \vec{a}_1 (\vec{a}_2) na sua respectiva direção. Dessa forma, o vetor quiral ($\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$) pode ser escrito como (n, m) , e para o caso representado na referida Figura, ele será (8,4). Para formar um nanotubo, deve ser feito dois cortes na folha de grafite perpendiculares ao vetor \vec{C}_h ; um dos cortes passando pela origem e o outro pela extremidade do vetor \vec{C}_h . Em seguida junta-se as duas extremidades do vetor \vec{C}_h enrolando a fita de grafeno, como mostra a Fig. 8 formando a estrutura cilíndrica de carbono, ou seja, o nanotubo de carbono (8,4). Os nanotubos DWCNTs, TWCNTs e MWCNTs são formados, respectivamente, por dois, três e vários tubos SWCNT concêntricos de diâmetros diferentes. Os valores (n, m) são importantes pois eles carregam informações do diâmetro do nanotubo ($d_t = \frac{\sqrt{3}a_{C-C}}{\pi}(n^2 + nm + m^2)^{1/2}$),¹ do ângulo quiral ($\theta = \cos^{-1}\left(\frac{n+m/2}{\sqrt{n^2+nm+m^2}}\right)$) e o caráter condutor ou semicondutor do tubo. Por exemplo, caso o valor da subtração entre os índices n e m resulte em um múltiplo de 3, ou seja, $n - m = 3p$ (em que p é um número inteiro) o nanotubo é metálico; caso contrário, $n - m \neq 3p$ o nanotubo será semicondutor. Portanto, a forma como a fita de grafeno é enrolada determina as propriedades físicas dos nanotubos produzidos.

A espectroscopia Raman é bastante utilizada no estudo dos nanotubos de carbono, pois as mudanças nas frequências Raman dos picos característicos desse sistema pode revelar fenômenos relacionados à sua estrutura, propriedades eletrônicas e vibracionais. Os modos característicos dos nanotubos mais investigados são: **i**) os modos de baixa frequência (chamado de modo de respiração radial-RBM), aparecendo no espectro Raman entre 50–500 cm^{-1} . Esses modos são importantes pois sua frequência está relacionada com o inverso do diâmetro do tubo d_t , ou melhor $\omega_{RBM} = A/d_t + B$, sendo A e B constantes relacionadas ao tipo de amostra e ambiente; além disso, é possível relacionar as frequências ω_{RBM} com as energias de transição óptica de ressonância E_{ii} (E_{ii} é a energia de transição

¹ a_{C-C} é o tamanho da ligação C-C na folha de grafite e vale 1,42 Å; o cálculo do diâmetro por essa Equação despreza o efeito de curvatura na ligação C-C, mas é uma boa aproximação para nanotubos de grande diâmetro ($d_t > 1,0$ nm) que tem pequena curvatura.

Figura 8: Esquema da rede de grafeno com os vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 em destaque e o vetor quiral \vec{C}_h que origina o nanotubo (8,4). O ângulo quiral θ define a direção do vetor quiral \vec{C}_h em relação à direção zig-zague da rede de carbono.



Fonte: Elaborada pelo autor.

entre as singularidades de van Hove da banda de valência e de condução); **ii**) a banda G,² que se apresenta no espectro Raman entre 1400–1650 cm^{-1} , este modo está associado às vibrações tangenciais (LO, Longitudinais Ótico) e (TO, Transversais Ótico); Esse modo pode fornecer informações sobre o caráter metálico ou semicondutor do nanotubo; **iii**) a banda dispersiva D, que surge no espectro Raman em torno de 1300 cm^{-1} para $E_{laser} = 2,41 \text{ eV}$, é o modo proveniente da desordem estrutural e só aparece devido à quebra de simetria translacional do nanotubo, a qual pode ser originada pela presença de um defeito ou de uma ligação com alguma molécula.

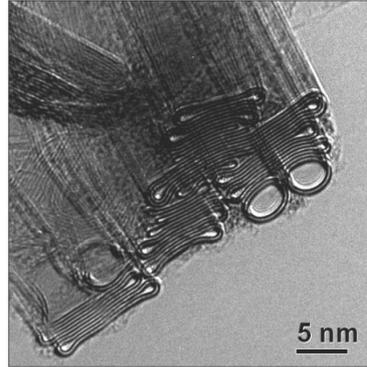
Os nanotubos de carbono possuem alta resistência axial da ordem de 1 TPa [42]. No entanto, na direção radial a sua resistência mecânica mostra-se muito menor sendo mais flexível. Nessa direção, as deformações do CNT é fortemente dependente do diâmetro tubo.

Sob continua compressão, os nanotubos de carbono sofrem uma transição de fase estrutural, que corresponde a uma deformação na seção transversal do tubo. O efeito do aumento da pressão evolui a secção transversal de um formato circular em 0 GPa para uma forma ovalizada (para uma forma hexagonal nos tubos com diâmetro grandes) e por sua vez adquire a forma de um amendoim em pressões ainda maiores. A imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução da Fig. 9 foi retirada da Ref. [43] apenas para mostrar a forma dos DWCNTs colapsados; destacamos que esses tubos tem diâmetro grande e estão colapsados em condições ambientes. No último estágio de deformação, os

² Essa banda também é observada nos espectros Raman do grafite, por isso usa-se “G” em referência ao grafite.

tubos sofrem um colapso na seção transversal, e isso ocorre em uma pressão crítica P_c (pressão de colapso). Resultados experimentais mostram forte dependência do valor da pressão de colapso com o inverso do diâmetro dos SWCNTs [44], tendo boa concordância com a lei do inverso do cubo do diâmetro ($1/d_t^3$) [45].

Figura 9: Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostrando tubos DWCNTs colapsados na pressão ambiente (parte inferior da imagem à esquerda).



Fonte: extraída da Ref. [43].

1.3 Vibrações longitudinais em cadeias unidimensionais

Em geral os átomos dos materiais vibram anarmonicamente quando submetidos a uma perturbação, no entanto, é uma boa aproximação considerar que os átomos de uma cadeia unidimensional oscilam longitudinalmente de forma que a sua amplitude seja fixa ao longo do tempo para a mesma temperatura. Apesar deste modelo não explicar, por exemplo, a dilatação dos materiais, ele será útil na compreensão dos aspectos vibracionais dos sistemas 1D.

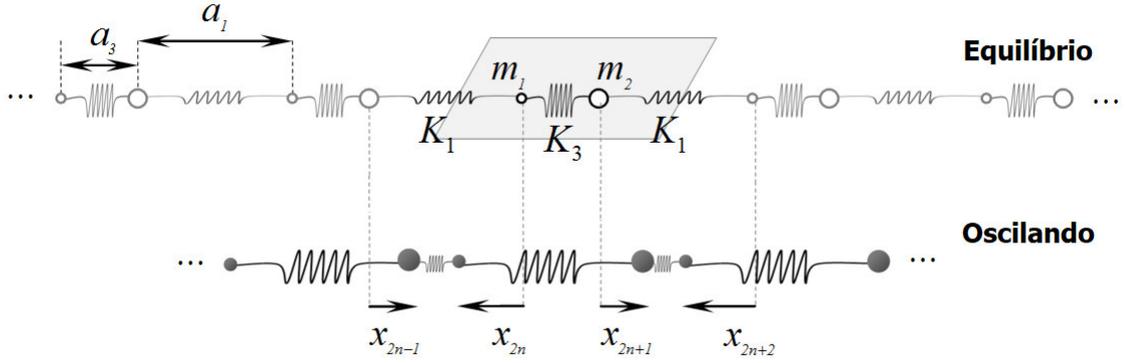
Considere o caso geral de uma cadeia linear de átomos, formada por dois átomos de massas m_1 e m_2 , na qual os átomos pertencentes às células unitárias diferentes estão ligados por uma constante de “mola” K_1 (representando a ligação C–C de comprimento a_1) e os de mesma célula por K_3 (representando a ligação C≡C de comprimento a_3), conforme esquematizado na Fig. 10.

Tomando como referência os átomos 1 e 2 da n -ésima célula unitária, a energia potencial será dada (na aproximação harmônica), respectivamente, por:

$$U_{(1)} = \frac{K_3}{2} \sum_n [x_{2n} - x_{2n+1}]^2 + \frac{K_1}{2} \sum_n [x_{2n} - x_{2n-1}]^2, \quad (1.1)$$

$$U_{(2)} = \frac{K_3}{2} \sum_n [x_{2n+1} - x_{2n}]^2 + \frac{K_1}{2} \sum_n [x_{2n+1} - x_{2n+2}]^2. \quad (1.2)$$

Figura 10: Esquema de uma cadeia linear diatômica.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Onde, x_{2n} e x_{2n+1} se refere, respectivamente, ao deslocamento do átomo 1 e 2 em torno da posição de equilíbrio. Suas Equações de movimento são:

$$m_1 \ddot{x}_{2n} = -\frac{\partial U_{(1)}}{\partial x_{2n}} = -K_3[x_{2n} - x_{2n+1}] - K_1[x_{2n} - x_{2n-1}], \quad (1.3)$$

$$m_2 \ddot{x}_{2n+1} = -\frac{\partial U_{(2)}}{\partial x_{2n+1}} = -K_3[x_{2n+1} - x_{2n}] - K_1[x_{2n+1} - x_{2n+2}]. \quad (1.4)$$

Assumindo as soluções harmônicas do tipo;

$$\begin{aligned} x_{2n} &= \epsilon_1 e^{i(qn[a_1+a_3]-\omega t)}, \\ x_{2n+1} &= \epsilon_2 e^{i(kn[a_1+a_3]+ka_3-\omega t)}, \\ x_{2n-1} &= \epsilon_2 e^{i(kn[a_1+a_3]-ka_1-\omega t)}, \\ x_{2n+2} &= \epsilon_1 e^{i(kn[a_1+a_3]+ka_1+ka_3-\omega t)}, \end{aligned}$$

onde, k é o vetor de onda, ϵ_1 e ϵ_2 são os vetores deslocamento dos átomos 1 e 2. Substituindo essas soluções nas Eqs. (1.3) e (1.4), obtém-se o sistema de Eqs.:

$$[m_1\omega^2 - (K_1 + K_3)]\epsilon_1 + [K_1 e^{-ika_1} + K_3 e^{ika_3}]\epsilon_2 = 0; \quad (1.5)$$

$$[K_1 e^{ika_1} + K_3 e^{-ika_3}]\epsilon_1 + [m_2\omega^2 - (K_1 + K_3)]\epsilon_2 = 0, \quad (1.6)$$

que na forma matricial, torna-se:

$$\begin{pmatrix} m_1\omega^2 - (K_1 + K_3) & K_1 e^{-ika_1} + K_3 e^{ika_3} \\ K_1 e^{ika_1} + K_3 e^{-ika_3} & m_2\omega^2 - (K_1 + K_3) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (1.7)$$

Esse sistema tem solução apenas quando o determinante da Eq. (1.7) for nulo, então

$$[m_1\omega^2 - (K_1 + K_3)][m_2\omega^2 - (K_1 + K_3)] - (K_1 e^{-ika_1} + K_3 e^{ika_3})(K_1 e^{ika_1} + K_3 e^{-ika_3}) = 0,$$

usando a relação $e^{ik(a_1+a_3)} + e^{-ik(a_1+a_3)} = 2\cos[k(a_1 + a_3)]$, chega-se na equação de quarta ordem:

$$\omega^4 - \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} (K_1 + K_3) \omega^2 + 2 \frac{K_1 K_3}{m_1 m_2} (1 - \cos[k(a_1 + a_3)]) = 0, \quad (1.8)$$

com solução exata

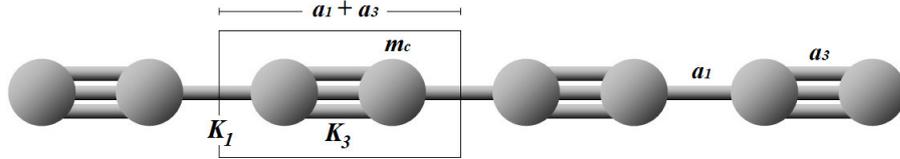
$$\omega^2 = \frac{m_1 + m_2}{2m_1m_2}(K_1 + K_3) \pm \sqrt{\left(\frac{m_1 + m_2}{2m_1m_2}\right)^2(K_1 + K_3)^2 - 2\frac{K_1K_2}{m_1m_2}(1 - \cos[k(a_1 + a_3)])}. \quad (1.9)$$

A seguir será utilizado a Eq. (1.9) para analisar as frequências de vibração longitudinais nos dois tipos cadeias lineares de carbono (essa análise também pode ser estendida para as cadeias monoatômicas e diatômicas).

1.3.1 Cadeias de carbono do tipo poliina

As poliinas possuem dois átomos de mesma massa m_c por célula unitária. Nessa análise, usaremos K_1 (representando as ligações simples C–C de comprimento a_1) e K_3 (representando as ligações triplas C≡C de comprimento a_3), conforme o esquema mostrado na Fig. 11.

Figura 11: Célula unitária para cadeias lineares de carbono na configuração poliina.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Fazendo $m_1 = m_2 = m_c$ na Eq. (1.9), obtém-se as frequências de vibrações das poliinas. Dessa forma, obtém-se

$$\omega^2 = \frac{K_1 + K_3}{m_c} \pm \frac{1}{m_c} \sqrt{K_1^2 + K_3^2 + 2K_1K_3 \cos[k(a_1 + a_3)]}. \quad (1.10)$$

O gráfico da Eq. (1.10) é chamado de relação de dispersão e está mostrado na Fig. 12(a).

Para entender o comportamento de ω versus k é conveniente analisar a Eq. (1.10) em alguns pontos específicos da Zona de Brillouin (ZB).

i) Caso: Frequências das poliinas no centro da ZB, $k = 0$.

Tomando $k = 0$ na Eq. (1.10) encontra-se as frequências no centro da ZB. Nesse ponto da ZB, existem dois valores possíveis:

$$\omega_+(k = 0) = \sqrt{\frac{2(K_1 + K_3)}{m_c}} = \sqrt{\omega_{K_1}^2 + \omega_{K_3}^2}, \text{ com } \epsilon_1 = -\epsilon_2;^3$$

$$\omega_-(k = 0) = 0, \text{ com deslocamento } \epsilon_1 = \epsilon_2.$$

Em que, $\omega_{K_1} = \sqrt{\frac{2K_1}{m_c}}$ e $\omega_{K_3} = \sqrt{\frac{2K_3}{m_c}}$.

³ Detalhes desses deslocamentos será discutido na seção 1.4.

ii) **Caso: Frequências das poliinas nas proximidades do centro da ZB,**
 $k \rightarrow 0$

As frequências nas proximidades do centro da ZB ($k \rightarrow 0$, o que corresponde à grandes comprimentos de onda $\lambda \rightarrow \infty$). São obtidas fazendo a expansão $\cos[k(a_1 + a_3)] \cong 1 - 1/2[k(a_1 + a_3)]^2 + \dots$ e usando $(1 + x)^n = 1 + nx$ na Eq. (1.10)

$$\omega^2 = \frac{K_1 + K_3}{m_c} \pm \frac{K_1 + K_3}{m_c} \left[1 - \frac{K_1 K_3}{2(K_1 + K_3)^2} [k(a_1 + a_3)]^2 \right]. \quad (1.11)$$

Assim, as frequências e os respectivos deslocamentos nas proximidades do centro da ZB são:

$$\omega_+(k \rightarrow 0) = \sqrt{\frac{2(K_1 + K_3)}{m_c}} = \sqrt{\omega_{K_1}^2 + \omega_{K_3}^2}, \text{ com } \epsilon_1 = -\epsilon_2;$$

$$\omega_-(k \rightarrow 0) = \sqrt{\frac{K_1 K_3}{2m_c(K_1 + K_3)}} [k(a_1 + a_3)], \text{ com } \epsilon_1 = \epsilon_2.$$

iii) **Caso: frequências das poliinas no extremo da ZB,** $k = \pm \frac{\pi}{a_1 + a_3}$

Nos limites da zona de Brillouin ($k = \pm \frac{\pi}{a_1 + a_3}$), e considerando $K_3 > K_1$, as frequências valem:

$$\omega_+(k = \pm \frac{\pi}{a_1 + a_3}) = \sqrt{\frac{2K_3}{m_c}} = \omega_{K_3}, \text{ com deslocamentos } \epsilon_1 = -\epsilon_2;$$

$$\omega_-(k = \pm \frac{\pi}{a_1 + a_3}) = \sqrt{\frac{2K_1}{m_c}} = \omega_{K_1}, \text{ com deslocamento } \epsilon_1 = \epsilon_2.$$

A Fig. 12(a) mostra o gráfico de dispersão para as cadeias carbônicas poliinas. O ramo de mais alta frequência ω_+ é chamado de ramo ótico e o de baixa frequência ω_- de ramo acústico. O “gap” no gráfico nos limites da ZB em $k = \pm \frac{\pi}{a_1 + a_3}$ ocorre devido à diferença nos valores das constantes de força das ligação simples e triplas, caso $K_1 = K_3$ esse “gap” será nulo. As frequências na região $\omega_{K_1} < \omega < \omega_{K_3}$ não são permitidas para propagação de ondas e essas excitações são rapidamente amortecidas caso a relação de frequência e k não pertença as curvas ω_+ e ω_- .

iv) **Caso: velocidade de grupo para cadeias poliinas**

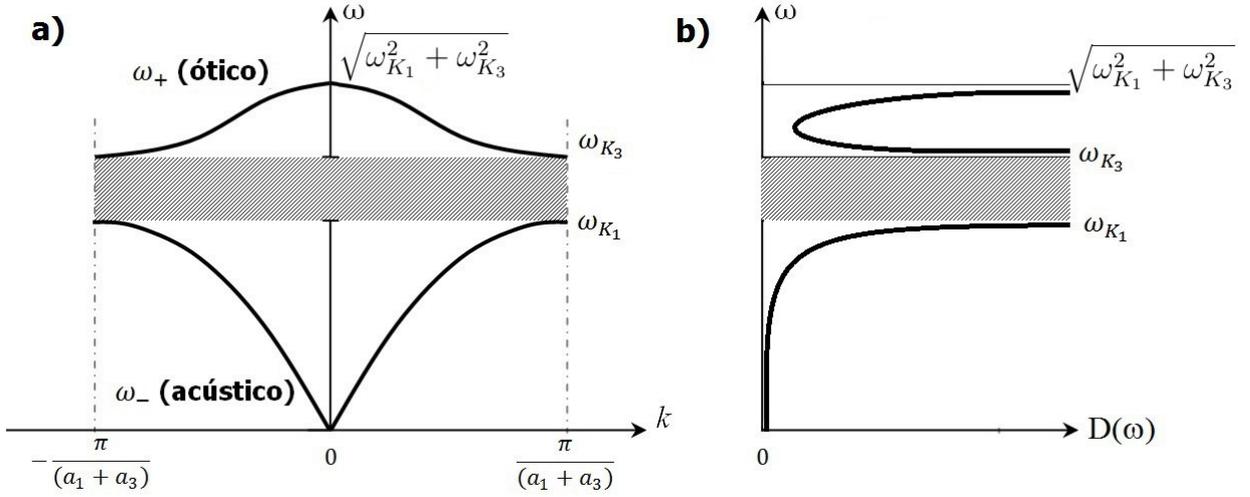
A velocidade de grupo ($v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$) para os pontos $k \rightarrow 0$ e $k = \pm \frac{\pi}{a_1 + a_3}$ da ZB valem:

$$v_g(\omega_+)|_{k \rightarrow 0} = 0, \quad (1.12)$$

$$v_g(\omega_-)|_{k \rightarrow 0} = \sqrt{\frac{K_1 K_3}{2m_c(K_1 + K_3)}} (a_1 + a_3). \quad (1.13)$$

Portanto, nas proximidades do centro da ZB a velocidade de grupo se anula para o ramo ótico e é constante para o ramo acústico. Assim, as ondas com comprimentos de onda

Figura 12: (a) Relação de dispersão e (b) densidade de estados de fônons para cadeias poliinas, considerando $\omega_{K_3} > \omega_{K_1}$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

muito grande ($\lambda \rightarrow \infty$) se propagam com a mesma velocidade de grupo. Nos extremos da ZB a $v_g = 0$ em ambos ramos:

$$v_g(\omega_+) \Big|_{k=\pm \frac{\pi}{a_1+a_3}} = 0, \quad (1.14)$$

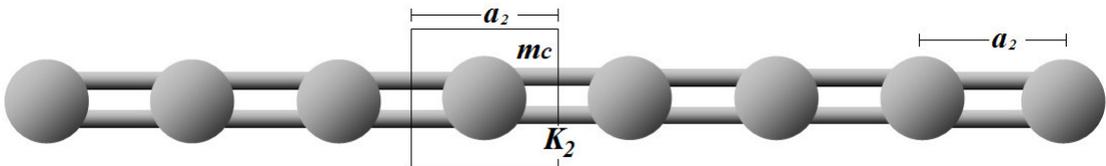
$$v_g(\omega_-) \Big|_{k=\pm \frac{\pi}{a_1+a_3}} = 0, \quad (1.15)$$

ou seja, ondas com vetores ($k = \pm \frac{\pi}{a_1+a_3}$) não se propagam na cadeia linear, ou melhor, ondas com comprimento de onda próximo a periodicidade da estrutura da cadeia linear $\lambda = 2(a_1 + a_3)$ são estacionárias.

1.3.2 Cadeias de carbono do tipo cumulena

As cadeias lineares do tipo cumulenas possuem apenas um átomo por célula unitária, conforme mostra a Fig. 13.

Figura 13: Célula unitária para cadeias lineares de carbono na configuração cumulena.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A relação de dispersão para esse tipo de cadeia é encontrado fazendo algumas considerações na Eq. (1.9): $m_1 = m_2 = m_c$, $K_1 = K_3 = K_2$ (ligações duplas) e multiplicando o parâmetro de rede a pelo fator 2, pois as cadeias cumulenas são monoatômicas

($a_1 + a_3 = 2a_2$). Com isso, ficamos com a seguinte Equação.

$$\omega^2 = \frac{2K_2}{m_c} \pm \frac{\sqrt{2}K_2}{m_c} \sqrt{1 + \cos(2ka_2)};$$

e usando a identidade $\cos(2x) = 2\cos^2(x) - 1$ temos $\omega^2 = \frac{2K_2}{m_c}(1 - \cos(ka_2))$. Por conveniência será considerado apenas a solução com sinal negativo (o sinal positivo resulta em uma solução simétrica), assim a relação de dispersão para as cadeias cumulenadas é dado por:

$$\omega_{cumulenadas} = \sqrt{\frac{2K_2}{m_c}[1 - \cos(ka_2)]} = \omega_{K_2} \left| \text{sen}\left(\frac{ka_2}{2}\right) \right|, \quad (1.16)$$

onde, $\omega_{K_2} = \sqrt{\frac{4K_2}{m_c}}$. A seguir será analisado o comportamento da Eq. (1.16) nos mesmo pontos críticos da ZB analisados para as poliinas.

i) Caso: Frequências das cumulenadas no centro da ZB, $k = 0$.

No centro da ZB, ou seja, em $k = 0$ a Eq. (1.16) se anula.

$$\omega_{cumulenadas}(k = 0) = 0. \quad (1.17)$$

ii) Caso: Frequências das cumulenadas nas proximidades do centro da ZB, $k \rightarrow 0$.

O comportamento da frequência próximo do centro da ZB ($k \rightarrow 0$) é encontrado utilizando $\sqrt{1 - \cos(ka_2)} = \sqrt{2}\text{sen}(ka_2/2)$ e aproximando $\text{sen}(ka_2/2) \approx ka_2/2$ na Eq. (1.16).

$$\omega_{cumulenadas}(k \rightarrow 0) = \frac{\omega_{K_2} a_2}{2} k. \quad (1.18)$$

Próximo ao centro da ZB $\omega(k)$ tem um comportamento linear e representa a velocidade da onda sonora, cuja velocidade é $\frac{\omega_{K_2} a_2}{2}$.

iii) Caso: Frequências das cumulenadas nos extremos da ZB, $k = \pm \frac{\pi}{a_2}$.

Nos extremos da ZB a frequência assume o valor:

$$\omega_{cumulenadas}\left(k = \pm \frac{\pi}{a_2}\right) = \sqrt{\frac{4K_2}{m_c}} = \omega_{K_2}. \quad (1.19)$$

iv) Caso: Velocidade de grupo para cadeias cumulenadas

A velocidade de grupo ($v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$) para esse tipo de cadeia é dado pela equação abaixo:

$$v_g = \frac{a_2 \omega_{K_2}}{2} \cos\left(\frac{ka_2}{2}\right). \quad (1.20)$$

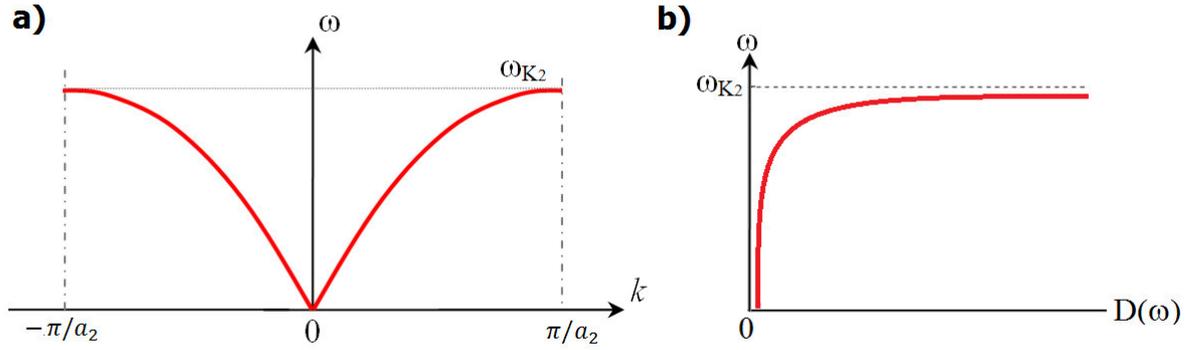
Considerando $\cos\left(\frac{ka_2}{2}\right) \approx 1$ quando $k \rightarrow 0$ na Eq. (1.20), essa velocidade de grupo assume um valor constante

$$v_g(k \rightarrow 0) = \frac{a_2 \omega_{K_2}}{2}.$$

Nos extremos da ZB $k = \frac{\pm\pi}{a_2}$ a velocidade de grupo é nula e não há propagação na cadeia, ou seja, ondas com comprimentos ($\lambda = 2a_2$) são estacionárias.

A Fig. 14(a) mostra o gráfico da relação de dispersão Eq. (1.16) para as cadeias carbônicas cumulenenas.

Figura 14: (a) Relação de dispersão e (b) densidade de estados de fônons para cadeias cumulenenas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

1.4 Deslocamentos atômicos

A relação entre os vetores deslocamento ϵ_1 e ϵ_2 é encontrada substituindo a Eq. (1.10) na Eq. (1.5) ou na Eq. (1.6) e usando a igualdade

$$\begin{aligned} |K_3 + K_1 e^{-ikna}| &= \sqrt{K_1^2 + K_3^2 + 2K_1 K_3 \cos[k(a_1 + a_3)]}. \\ \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} &= \mp \frac{K_3 + K_1 e^{-ik(a_1+a_3)}}{|K_3 + K_1 e^{-ik(a_1+a_3)}|}. \end{aligned} \quad (1.21)$$

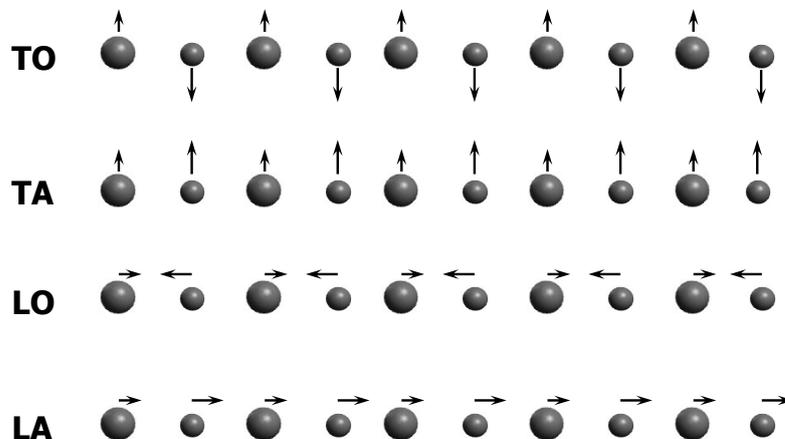
Assim, no centro da ZB $k = 0$ as amplitudes de dispersão são: $\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \mp 1$, ou melhor, para o modo de maior frequência (modo ótico) o deslocamento dos dois átomos da célula unitária apresentam uma diferença de fase de π ($\epsilon_1 = -\epsilon_2$); e no modo de menor frequência (modo acústico) os dois átomos vibram em fase ($\epsilon_1 = \epsilon_2$). O mesmo ocorre em $k = \pm\frac{\pi}{a_1+a_2}$.

Na Fig. 15 estão esquematizados alguns deslocamentos atômicos longitudinais e transversais para uma cadeia diatômica infinita.

1.5 Distribuição dos modos vibracionais das C_n

Os modos vibracionais das cadeias lineares podem ser analisados pela teoria de grupo. Além disso, essa análise pode prever quais modos são ativos em algumas técnicas (Raman e/ou Infravermelho, por exemplo). A Fig. 16 mostra as operações de simetria para uma cadeia linear C_n . Essas cadeias possuem: **i**) um eixo de simetria C_ϕ (onde ϕ pode assumir quaisquer valores) coincidindo com os núcleos dos átomos de carbono; **ii**) dois

Figura 15: Deslocamento atômico em uma cadeia infinita (T=transversal, L=longitudinal, O=ótico, A=acústico).



Fonte: Elaborada pelo autor.

planos especulares: um σ_v (o índice “v” está para “vertical”) paralelo ao eixo vertical C_ϕ e um segundo σ_h (o índice “h” está para “horizontal”) que é perpendicular a C_ϕ ; **iii**) um eixo de simetria C'_2 passando pela intersecção dos planos σ_v e σ_h . **iv**) possui um centro de inversão i . Por isso as cadeias lineares pertencem ao grupo de ponto $D_{\infty h}$. Neste grupo, cada operação (E , C_ϕ e C'_2) é combinada com a inversão, com isso, $\sigma_v = iC'_2$ e $\sigma_h = iC_\phi$. A Fig. 17 mostra os caracteres das representações irredutíveis do grupo $D_{\infty h}$ associado aos elementos de simetria.⁴

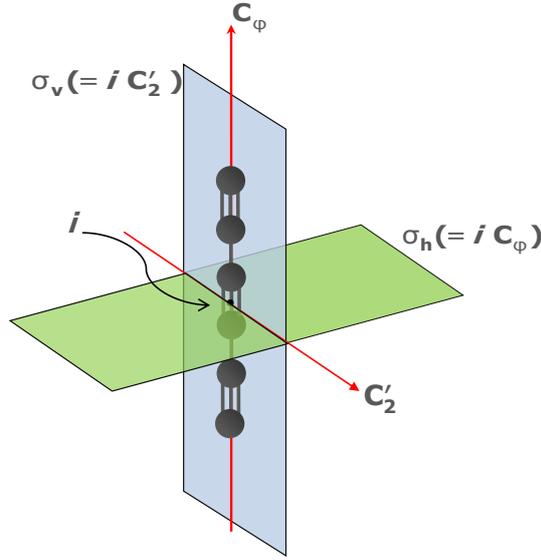
As representações para as vibrações moleculares (Γ_{vib}) são obtidas ao fazer o produto das representações do sítio atômico (Γ^{sa}) com as representações (Γ^{vector}) que se transforma como as componentes de um vetor (x, y, z). Além disso, deve ser excluído as representações de translação (Γ_{trans}) e rotação (Γ_{rot}) da molécula, ou seja,

$$\Gamma_{vib} = (\Gamma^{sa} \otimes \Gamma^{vector}) - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot}. \quad (1.22)$$

A Fig. 18 mostra a contagem dos sítios e as respectivas operações de simetria, para as cadeias C_n esquematizada na Fig. 16. Dentre todas as combinações das representações irredutíveis do grupo $D_{\infty h}$, há apenas uma combinação linear possível na qual é verificado a Fig. 18 (ver última coluna à direita).

As representações de vetor e translação são equivalentes, neste caso, $\Gamma^{vector} = \Gamma_{trans} = A_{2u} \oplus E_{1u}$. Considerando apenas as rotações fora do eixo z da cadeia z , tem-se

⁴ A espécie de simetria E é a operação identidade, C_ϕ são rotações arbitrárias em torno do eixo z e C'_2 são rotações de 180° em torno do eixo perpendicular ao eixo da cadeia.

Figura 16: Elementos de simetria para a cadeia linear de carbono do tipo C_n .


Fonte: Elaborada pelo autor.

 Figura 17: Tabela de caracteres para o grupo $D_{\infty h}$.

$D_{\infty h} (\infty/mmm)$			E	$2C_\phi$	C'_2	i	$2iC_\phi$	iC'_2
$x^2 + y^2, z^2$		$A_{1g}(\Sigma_g^+)$	1	1	1	1	1	1
		$A_{1u}(\Sigma_u^-)$	1	1	1	-1	-1	-1
	R_z	$A_{2g}(\Sigma_g^-)$	1	1	-1	1	1	-1
(xz, yz)	z	$A_{2u}(\Sigma_u^+)$	1	1	-1	-1	-1	1
	(R_x, R_y)	$E_{1g}(\Pi_g)$	2	$2 \cos \phi$	0	2	$2 \cos \phi$	0
	(x, y)	$E_{1u}(\Pi_u)$	2	$2 \cos \phi$	0	-2	$-2 \cos \phi$	0
$(x^2 - y^2, xy)$		$E_{2g}(\Delta_g)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	2	$2 \cos 2\phi$	0
		$E_{2u}(\Delta_u)$	2	$2 \cos 2\phi$	0	-2	$-2 \cos 2\phi$	0
		\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots

 Figura 18: Representação do sítio atômico para a cadeia linear C_n .

	E	$2C_\phi$	C'_2	i	$2iC_\phi$	iC'_2	
$\Gamma^{a.s}$	n	n	0	0	0	n	$\Rightarrow \frac{n}{2} (A_{1g} \oplus A_{2u})$

$\Gamma^{rot} = E_{1g}$. Assim, a Eq. (1.22) fica:

$$\Gamma_{vib} = \frac{n}{2} (A_{1g} \oplus A_{2u}) \otimes (A_{2u} \oplus E_{1u}) - (A_{2u} \oplus E_{1u} \oplus E_{1g}).$$

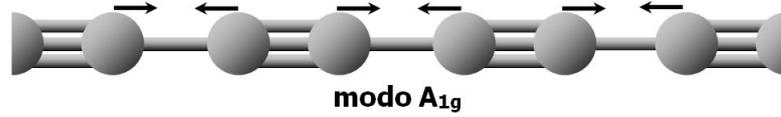
$$\Gamma_{vib} = \frac{n}{2} A_{1g} \oplus \frac{(n-2)}{2} (A_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u}). \quad (1.23)$$

Onde as representações E_{1g} e E_{1u} são bidimensionais e representam modos duplamente degenerados. Para uma cadeia C_n , com $n = 38$ C ficamos com:

$$\Gamma_{vib} = 19A_{1g} \oplus 18A_{2u} \oplus 18E_{1g} \oplus 18E_{1u}. \quad (1.24)$$

Que totaliza 109 modos que correspondem aos $3n - 5 = 109$, onde n é o número de átomos da cadeia. No entanto, apenas as representações que se transformam como funções quadráticas ($xy, xz, zx, x^2 \dots$) são ativos no Raman. Dessa forma, 37 modos são ativos no Raman e o restante são ativos no infravermelho IV. O modo vibracional totalmente simétrico A_{1g} ,⁵ predomina em intensidade no espectro Raman das cadeias lineares de carbono, ver Fig. 19.

Figura 19: Diagrama esquemático do modo de estiramento A_{1g} para a cadeia linear de carbono C_n .



Fonte: Elaborada pelo autor.

1.6 Densidade de estados para cadeias unidimensionais

A densidade de modos normais define o número de modos normais existente entre o intervalo ω e $\omega + d\omega$, ou equivalentemente, entre os vetores de onda k e $k + dk$. Em geral a densidade de estados pode ser obtida usando a periodicidade por meio das condições de contorno de Born-von Kármán. Considere uma cadeia monoatômica linear de comprimento L e contendo N átomos ($L = Na_2$), onde a_2 é o parâmetro da célula unitária. Usando as condições de contorno periódicas temos

$$\begin{aligned} x(na_2) &= x((n + N)a_2), \text{ e} \\ \epsilon_1 e^{i(kna_2 - \omega t)} &= \epsilon_1 e^{i(k(n+N)a_2 - \omega t)} \\ e^{ikNa_2} &= 1, \end{aligned}$$

obtém-se os valores para os números de onda permitidos.

$$k_i = \frac{2\pi n_i}{L}, \text{ onde } n_i \text{ é um número inteiro.} \quad (1.25)$$

Assim, o número de onda k é discreto e limitado ao intervalo $-\frac{\pi}{a_2} \leq k \leq \frac{\pi}{a_2}$. Portanto, o número de modos está limitado ao intervalo:

$$-\frac{N}{2} \leq n_i \leq \frac{N}{2}. \quad (1.26)$$

Portanto, os valores assumidos por k são:

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \pm \frac{N\pi}{L},$$

⁵ No modo A_{1g} todas as ligações $C \equiv C$ se estiram enquanto que as $C-C$ se contraem.

ou seja, existe um modo para cada intervalo $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$. Assim, no intervalo $-\frac{\pi}{a_2} \leq k \leq \frac{\pi}{a_2}$ o número de modos que existe em um comprimento unitário do vetor de onda k é $\frac{L}{2\pi} \times 2$; O fator “2” deve-se a contagem de ambos os lados (k e $-k$) da 1ª ZB. Conforme visto na Fig. 14(a).

A expressão para a densidade de modos normais é dado por

$$D(\omega) = D(k) \frac{dk}{d\omega}; D(\omega) = \left(\frac{L}{2\pi} \times 2\right) \frac{1}{v_g}. \quad (1.27)$$

Substituindo a velocidade de grupo definida na Eq. (1.20) na Eq. (1.27), encontra-se a expressão para a densidade de modos normais $D(\omega)$ para as cadeias lineares,

$$D(\omega) = \frac{2L}{a\pi\sqrt{\omega_{K_2}^2 - \omega^2}}. \quad (1.28)$$

A Fig. 14(b) mostra o comportamento da densidade de modos normais $D(\omega)$ para cadeias do tipo cumulenas.

Para frequências $\omega \ll \omega_{K_2}$, a densidade de modos normais é $\frac{2L}{a\pi\omega_{K_2}}$. Quando $\omega \rightarrow \omega_{K_2}$, $D(\omega)$ exibe uma singularidade, ver Fig. 14(b). Essa singularidade recebe o nome de *singularidade de van Hove*. O mesmo ocorre nas cadeias poliinas em $\omega = \omega_{K_1}$, $\omega = \omega_{K_3}$ e $\omega = \sqrt{\omega_{K_1}^2 + \omega_{K_3}^2}$, conforme mostra a Fig. 12(b).

É interessante analisar a $D(\omega)$ considerando o gráfico da relação de dispersão, que de acordo com a Eq. (1.27) existem singularidades em $D(\omega)$ quando a v_g é nulo. A Fig. 12(b) mostra a densidade de estados para cadeias lineares do tipo poliinas (diatômicas).

Dessa forma, os materiais unidimensionais são importantes por apresentarem uma quantidade extremamente grande de estados em uma região estritamente pequena de frequência (energia). Assim, a estrutura eletrônica das cadeias lineares também apresentam singularidades na densidade de estados eletrônicos. Portanto, é esperado uma alta absorção ótica quando a energia do fóton excitante coincide com a energia de transição entre as singularidades da banda de valência e de condução. Com isso, o espalhamento Raman ressonante é extremamente eficiente para investigar a estrutura eletrônica desses sistemas unidimensionais e materiais quase 1D.

1.7 Relação entre o “gap” e comprimento das cadeias unidimensionais

A relação entre o “gap” e o comprimento da cadeia pode ser entendida considerando a seguinte abordagem. Os elétrons nesse material estão confinados em um poço com largura $L = Na$, onde L é o tamanho da cadeia, N é o número de átomos da cadeia e a o parâmetro

de rede. Desprezando as distorções, uma cadeia linear é um sistema de potencial periódico na qual os elétrons confinados a este sistema são funções de onda com autovalores (energias) dado por:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m},$$

em que E_n é a energia quantizada do elétron, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , k_n é o vetor número de onda e m a massa do elétron. Lembrando que para um elétron confinado em um sistema de comprimento L , os k_n possíveis são: $k_n = \frac{\pi n_i}{L}$, sendo n_i um número inteiro [4]. Considerando o princípio da exclusão de Pauli e que o sistema esteja inicialmente no estado não excitado, ou seja, o nível molecular ocupado mais alto “highest occupied molecular orbital-HOMO”, corresponde a $n = N/2$ ⁶. Dessa forma, HOMO corresponde aos extremos da ZB, ou seja, $n_i = N/2$; o mais baixo nível molecular não ocupado “lowest unoccupied molecular orbital-LUMO”, correspondendo a $n_i = N/2 + 1$ tem as respectivas energias:

$$E_{N/2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left(\frac{N}{2} \right)^2,$$

$$E_{N/2+1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \left(\frac{N}{2} + 1 \right)^2.$$

Portanto, o “gap” de energia $E_g = E_{N/2+1} - E_{N/2} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [(N/2+1)^2 - (N/2)^2]$; $E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [(N/2)^2 + N + 1 - (N/2)^2] = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} [N + 1]$. Organizando esta expressão têm-se: $E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\frac{N}{L^2} + \frac{1}{L^2} \right]$. Considerando que ($N \gg 1$) e grandes valores de L , obtém-se a expressão para o “gap” de energia $E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m} \left[\frac{N}{L^2} \right]$, fazendo $N = L/a$,

$$E_g = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma} \frac{1}{L}.$$

Utilizando essas aproximações, verifica-se que o “gap” de energia é inversamente proporcional ao comprimento (L) da cadeia. Dessa forma, usando diferentes energias de excitação (laser de energias diferentes) é possível acessar cadeias com comprimentos distintos.

1.8 Estruturas de bandas em cadeias unidimensionais

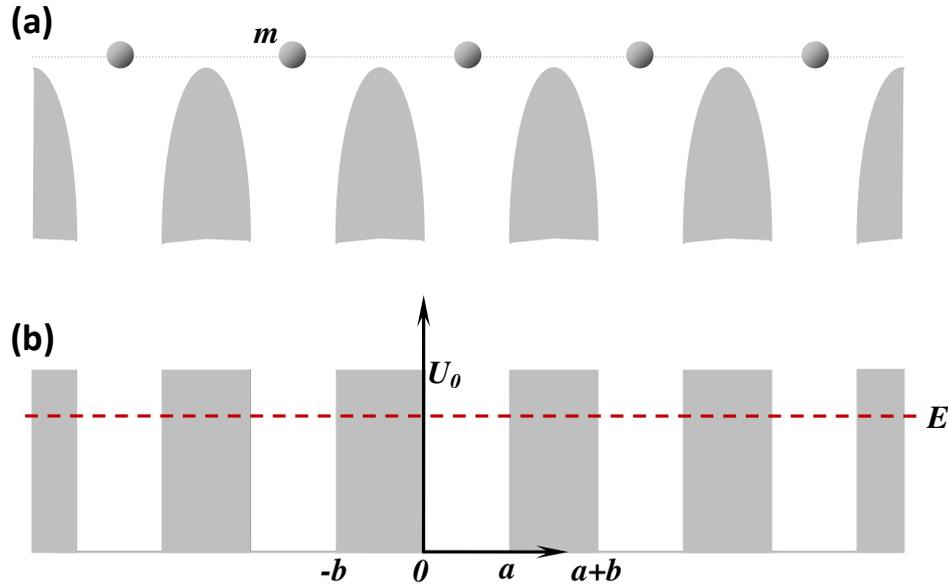
O potencial dos átomos em uma cadeia linear pode ser aproximado por um sistema com perfil de potencial quadráticos e periódicos, conforme mostra a Fig. 20(a). Esse tipo de potencial modula a amplitude da função de onda dos elétrons com a mesma periodicidade da cadeia. Para encontrar as energias permitidas dos elétrons nesse tipo de sistema, basta resolver a Equação de Schrödinger considerando a aproximação mostrada na Fig. 20(b).

A Equação de Schrödinger independente do tempo tem a forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + U(x)\psi = E\psi, \quad (1.29)$$

⁶ Conforme a Eq. (1.26), $n = N/2$ é o valor máximo de n na banda de valência.

Figura 20: (a) Potencial periódico de uma cadeia linear. Em (b) é mostrado o potencial periódico quadrado usado como modelo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

o que corresponde a equação de onda:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m[U(x) - E]}{\hbar^2}\psi. \quad (1.30)$$

Nas condições do potencial periódico existem dois tipos de soluções: aquelas onde o potencial é nulo $U = 0$ (região i); e as soluções onde o potencial é $U = U_0$ (região ii). Para a região (i), as soluções são ondas planas que se propagam para a direita e^{iKx} e esquerda e^{-iKx} , ou seja,

$$\psi(x) = Ae^{iKx} + Be^{-iKx}, \quad (1.31)$$

com energia $E = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}$, onde $K = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$.

Para a região (ii), as soluções decaem exponencialmente com x ou, dependendo da energia $E > U_0$, também podem ser ondas planas que se propagam para direita e esquerda, ou melhor,

$$\psi(x) = Ce^{Qx} + Be^{-Qx}, \quad (1.32)$$

com energia $U_0 - E = \frac{\hbar^2 Q^2}{2m}$, onde $Q = \sqrt{\frac{2m[U_0 - E]}{\hbar^2}}$.

As constantes A, B, C e D são determinadas pela continuidade de $\psi(x)$ e $\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}$ em $x = 0$ e em $x = a$. Aplicando a continuidade em $x = 0$ tem-se:

$$A + B = C + D$$

$$iK(A - B) = Q(C - D).$$

Em $x = a$ queremos que a solução tenha a forma da função de Bloch, ou seja, $\psi(a < x < (a + b)) = \psi(-b < x < 0)e^{ik(a+b)}$, dessa forma

$$Ae^{iKa} + Be^{-iKa} = Ce^{-Qb} + De^{Qb}e^{ik(a+b)}$$

$$iK(Ae^{iKa} - Be^{-iKa}) = QCe^{-Qb} - De^{Qb}e^{ik(a+b)}.$$

Colocando esse sistema na forma matricial, o sistema tem solução

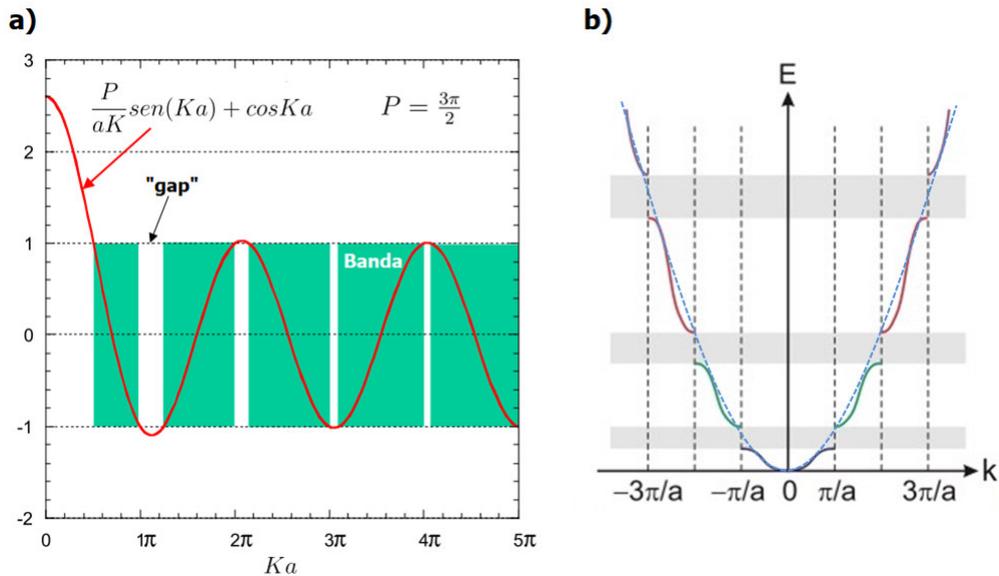
$$\frac{Q^2 - K^2}{2KQ} \operatorname{senh}(Qb) \operatorname{sen}(Ka) + \operatorname{cosh}Qb \cos Ka = \cos[k(a + b)]. \quad (1.33)$$

Considerando o caso de um poço potencial infinito $Q \gg K (U_0 \rightarrow \infty)$ cuja largura é igual ao tamanho da cadeia ($b \rightarrow 0$). Nesse caso $\operatorname{senh}(Qb) \approx Qb$, $\operatorname{cosh}(Qb) \approx 1$; definido $P = \frac{Q^2 ab}{2} = \frac{mU_0 ab}{\hbar^2}$ a Eq. (1.33) torna-se:

$$\frac{P}{aK} \operatorname{sen}(Ka) + \cos Ka = \cos(ka). \quad (1.34)$$

Essa é uma Equação transcendental e deve ser resolvida graficamente. A Fig. 21(a) mostra o gráfico para o lado esquerdo da Eq. (1.34) e a delimitação das soluções do lado direito, estando entre -1 e $+1$. Assim, os valores permitidos de energia compreendem apenas aqueles que estejam entre -1 e $+1$, existindo um “gap” nas regiões fora desta delimitação.

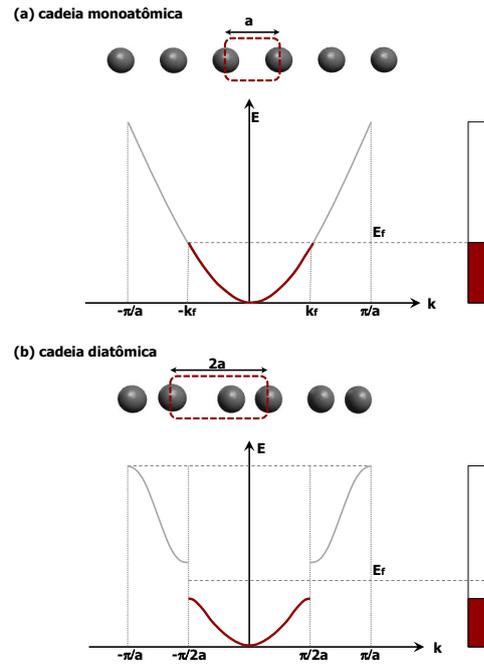
Figura 21: (a) Gráfico da equação $\frac{P}{Ka} \operatorname{sen}(Ka) + \cos(Ka)$ em função de Ka assumindo um valor para $P = \frac{3\pi}{2}$; (b) Comportamento da energia em função do número de onda k , no caso em que P assume o valor: $P = \frac{3\pi}{2}$.



Portanto, têm-se na Fig. 21(b) as energias permitidas para um sistema puramente 1D, com a aproximação de potenciais periódicos quadráticos (com $P = \frac{3\pi}{2}$). A curva pontilhada mostra a comparação com os elétrons livres de potenciais.

As Figs. 22(a) e (b) mostram um esquema das energias para as cadeias monoatômicas (cumulenas) e diatômicas (poliinas). Observe que há uma abertura de um “gap” e uma redução na energia para as cadeias diatômicas. Isso deve-se à quebra de simetria causado pela distorção de Peierls.

Figura 22: Bandas de energias eletrônico para cadeia do tipo (a) monoatômica (cumulena) e cadeia (b) diatômica (poliina).



Fonte: Elaborada pelo autor.

1.9 O efeito Raman

O efeito Raman⁷ ocorre quando a radiação incidente é espalhada em diferentes frequências, após a luz interagir com um material.

1.9.1 Tratamento clássico para o efeito Raman

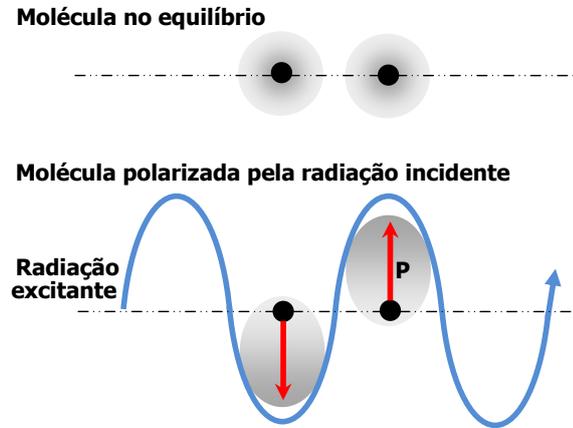
Considere o processo de interação da radiação eletromagnética com a matéria, conforme mostra o esquema da Fig. 23, na qual a radiação excitante tem campo elétrico oscilante da seguinte forma

$$E = E_0 \cos(2\pi\omega_0 t), \quad (1.35)$$

onde, E_0 é a amplitude da oscilação do campo elétrico e ω_0 é a frequência da radiação incidente.

⁷ Chandrasekhara Venkata Raman foi agraciado com o prêmio Nobel de física de 1930 pela descoberta do efeito que leva o seu nome.

Figura 23: Polarização de uma molécula pelo campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como mostra a Fig. 23, o campo elétrico oscilante perturbará a nuvem eletrônica da molécula, produzindo uma separação entre as cargas negativas e positivas, ou seja, um momento de dipolo P . O sentido dos deslocamentos é invertido periodicamente, devido à frequência ω_0 do campo elétrico. Com isso, o momento de dipolo também sofre inversão periodicamente. O momento de dipolo induzido pela radiação incidente pode ser escrito como

$$P = \alpha E. \quad (1.36)$$

A grandeza física α quantifica a maneira como a molécula responde à perturbação do campo elétrico, sendo a mesma chamada de polarizabilidade. Admitindo que a molécula executa um movimento harmônico simples e que a vibração da molécula é independente da direção da radiação incidente. Isso justifica o uso de α ao invés de um tensor de segunda ordem. Como a molécula oscila com uma frequência ω_m , é conveniente escrever o seu deslocamento q_m em relação à posição de equilíbrio, como:

$$q_m = q_0 \cos(2\pi\omega_m t), \quad (1.37)$$

onde, q_0 é a amplitude de oscilação. Para oscilações pequenas, a polarizabilidade pode ser expandida em série de Taylor em termos das coordenadas q_m e em torno da posição de equilíbrio:

$$\alpha \approx \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_m} \right)_0 q_m + \dots \quad (1.38)$$

Desprezando os termos de segunda ordem da Eq. (1.38) e substituindo a Eq. (1.37) na Eq. (1.38), têm-se:

$$\alpha \approx \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_m} \right)_0 q_0 \cos(2\pi\omega_m t). \quad (1.39)$$

Substituindo as Eqs. (1.35) e (1.39) na equação do momento de dipolo Eq. (1.36), obtém-se:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\omega_0 t) + q_0 E_0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_m} \right)_0 \cos(2\pi\omega_0 t) \cos(2\pi\omega_m t),$$

e usando a relação trigonométrica $2\cos(A)\cos(B) = \cos(A - B) + \cos(A + B)$, chega-se a seguinte equação:

$$P = \frac{q_0 E_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_m} \right)_0 \cos[2\pi(\omega_0 - \omega_m)t] + \alpha_0 E_0 \cos[2\pi\omega_0 t] + \frac{q_0 E_0}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_m} \right)_0 \cos[2\pi(\omega_0 + \omega_m)t]. \quad (1.40)$$

Essa expressão deixa explícito que o momento de dipolo tem contribuição de três diferentes frequências. Sabe-se que cargas elétricas aceleradas irradiam; assim a Eq. (1.40) prevê que a radiação emitida é composta por frequência menor, igual e maior que a frequência da radiação incidente. O primeiro e terceiro termo da Eq. (1.40) tem frequência deslocadas para baixo ($\omega_0 - \omega_m$) e para cima ($\omega_0 + \omega_m$), correspondendo aos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes, respectivamente. O segundo termo indica que o dipolo oscila com a mesma frequência ω_0 do laser, recebe o nome de espalhamento Rayleigh. No entanto, conforme a Eq. (1.40) só será possível observar o efeito Raman se e somente se houver variação na polarizabilidade α com um pequeno deslocamento q_m em torno da posição de equilíbrio, ou melhor,

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_m} \right)_0 \neq 0.$$

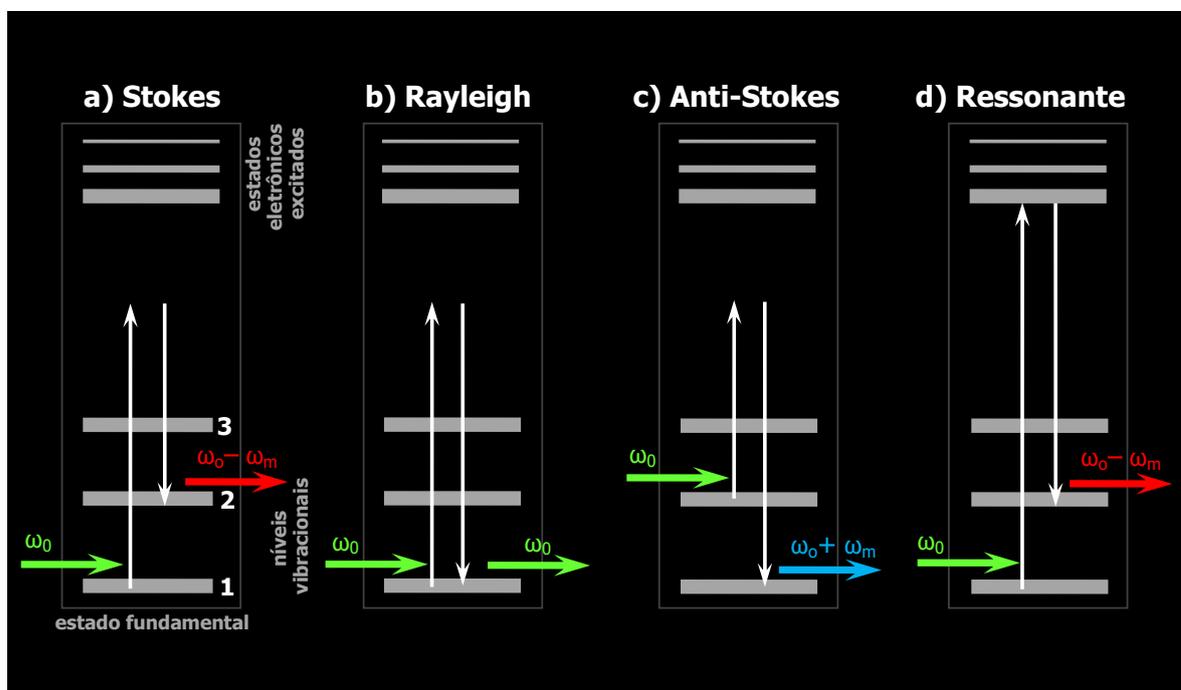
1.9.2 Tratamento quântico para o efeito Raman

Segundo o tratamento quântico, o processo de interação da radiação eletromagnética com uma molécula, descrito na seção anterior, deve-se à aniquilação e criação de fótons ocasionadas pelas mudanças nos níveis vibracionais da molécula. A radiação incidente carrega uma energia dada por $\hbar\omega_0$, onde $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, sendo h a constante de Planck⁸ e ω_0 a frequência da radiação incidente. Quando $\hbar\omega_0$ é inferior a energia do “gap” da molécula, ocorrem os seguintes efeitos: **i)** Uma molécula que esteja inicialmente no estado vibracional fundamental poderá ser excitada para um estado virtual (estado não permitido) e logo em seguida decair para um estado diferente daquele que ela estava inicialmente (por exemplo, para o primeiro estado vibracional excitado da molécula de energia $\hbar\omega_m$) quando isso ocorre a radiação espalhada contém fótons com frequência inferior ao da radiação excitante, ou seja, $E_{\text{espalhada}} = \hbar\omega_0 - \hbar\omega_m$. Este efeito corresponde ao espalhamento Raman Stokes, conforme o esquema mostrado na Fig. 24(a). A energia em falta na radiação espalhada deve-se a criação de vibrações na molécula ou de fônons em sólidos.

ii) Quando o processo descrito no item **(i)** é finalizado com a molécula no mesmo estado vibracional inicial, ou seja, $E_{\text{inicial}} = E_{\text{final}} \Rightarrow E_{\text{espalhada}} = \hbar\omega_0$, conforme mostra a

⁸ Constante de Planck = $6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ Kg/s}$.

Figura 24: Esquema representativo da interação entre a radiação incidente sobre uma molécula e o seus níveis vibracionais: (a), (b), (c) e (d) representa, respectivamente, os efeitos Raman Stokes, Rayleigh, anti-Stokes e ressonante.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Fig. 24(b). Este tipo de espalhamento é dito elástico, sendo conhecido como espalhamento Rayleigh.

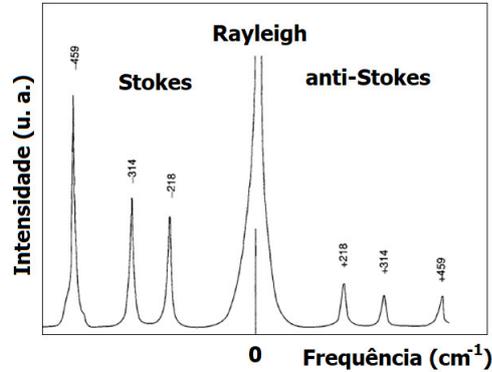
iii) A molécula poderá estar inicialmente, não no estado fundamental como no item (i), mas em um estado vibracional já excitado (por exemplo, no primeiro estado vibracional excitado de energia $\hbar\omega_m$). Da mesma forma que no item (i), a radiação poderá levar a molécula para o estado virtual e ao final decair para o estado de menor energia (estado fundamental). Nesse caso, a radiação espalhada contém componentes com frequência superior aquela da radiação incidente, ou seja, $E_{\text{espalhada}} = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_m$. Este espalhamento corresponde ao efeito Raman Anti-Stokes, ilustrado na Fig. 24(c). A energia extra da radiação espalhada deve-se a aniquilação de vibrações da molécula ou fônons no sólido. O processo da Fig. 24(d) será discutido mais adiante.

Os deslocamentos na frequência da radiação espalhada em relação a frequência da radiação incidente, (em cm^{-1}), são denominados por deslocamento Raman. E o gráfico da intensidade da radiação espalhada para cada deslocamento Raman é chamado de espectro Raman.⁹ Nesses espectros, o pico mais intenso deve-se ao espalhamento Rayleigh, por ser o mais provável. A Fig. 25 mostra o espectro Raman do tetracloreto de carbono (CCl_4); Observa-se nesse espectro um pico central (espalhamento Rayleigh), os picos à esquerda

⁹ Geralmente nos espectros Raman, a frequência (f) é escrita em cm^{-1} ; essa unidade está relacionada com a frequência ω em Hertz (Hz) da seguinte forma: $\omega = cf$, onde $c = 3,0 \times 10^8$ m/s é a velocidade da luz no vácuo

(espalhamento Stokes) e os picos à direita (espalhamento anti-Stokes). As posições desses

Figura 25: Exemplo de um espectro Raman. Espectro do tetracloreto de carbono (CCl_4) (excitação de 488,0 nm).



Fonte: Adaptada da Ref. [46].

picos são simétricos com relação à linha Rayleigh localizada no zero, porém, os picos devido ao espalhamento anti-Stokes são menos intensos que os picos Stokes. A explicação para tal diferença é justificada considerando um tratamento quântico e levando em consideração que a população dos estados excitados obedece à lei da distribuição de Boltzmann. Diante disso chega-se que:

$$\frac{I_{anti-Stokes}}{I_{Stokes}} = \left(\frac{\omega_0 + \omega_m}{\omega_0 - \omega_m} \right)^4 \exp\left(\frac{-h\omega_0}{kT}\right), \quad (1.41)$$

onde, $I_{anti-Stokes}$ e I_{Stokes} são respectivamente as intensidade dos picos (simétricos) referente ao espalhamento anti-Stokes e Stokes, ω_0 é a frequência da radiação eletromagnética incidente, ω_m é a frequência pico, h é a constante de Planck, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura na qual a amostra se encontra. A Eq. (1.41) mostra claramente que $I_{anti-Stokes}$ decai exponencialmente em relação à I_{Stokes} . Na temperatura ambiente 300 K, o número de moléculas no estado fundamental excede muito àquelas que estão excitadas devido à temperatura ambiente. Portanto, o efeito Raman Stokes é muito mais evidente que o anti-Stokes nestas condições. Assim, na temperatura ambiente a probabilidade de se criar um fônon pela incidência de um laser é maior do que a probabilidade de destruí-los. Isto justifica o fato de serem analisados os espectro Stokes em muitos estudos de espectroscopia Raman, como é o caso deste presente trabalho.

A intensidade do espalhamento Raman é extremamente baixa; pois de 10 milhões de fótons espalhados pela amostra, apenas um único fóton é devido ao espalhamento Raman. O espalhamento Raman ressonante ocorre quando a energia da radiação incidente tem energia suficiente para excitar o elétron para os estados eletronicamente excitados, conforme pode ser visto na Fig. 24(d). Quando isso ocorre, a intensidade de alguns modos vibracionais sofrem drástica intensificação. Mas, não há mudança no valor da frequência vibracional do modo, pois elas dependem apenas dos valores das energias inicial e final. A intensidade Raman, associado à transição entre dois estados f (final) e i (inicial),

é proporcional ao quadrado do módulo da componente do tensor da polarizabilidade, $|(\alpha_{\rho\sigma})_{if}|^2$, onde ρ e σ são as componentes x , y ou z . O tensor de polarizabilidade é dado pela equação conhecida como expressão de Kramer-Heisenberg:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{if} = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f | \hat{P}_\rho | r \rangle \langle r | \hat{P}_\sigma | i \rangle}{\omega_{ri} - \omega_0 - i\Gamma_r} + \frac{\langle f | \hat{P}_\rho | r \rangle \langle r | \hat{P}_\sigma | i \rangle}{\omega_{ri} + \omega_0 + i\Gamma_r} \right\}. \quad (1.42)$$

onde \hat{P}_ρ e \hat{P}_σ são as componentes ρ e σ do operador momento de dipolo. Os numeradores $\langle f | \hat{P}_\rho | r \rangle \langle r | \hat{P}_\sigma | i \rangle$ do primeiro termo da Eq. (1.42) corresponde à transição de um estado $|i\rangle$ para $|f\rangle$ passando por um estado intermediário $|r\rangle$; ω_{ri} e ω_0 são as frequências das transições eletrônicas e da radiação excitante, respectivamente; Γ_r é um fator de amortecimento associado ao tempo de vida do estado $|r\rangle$. O somatório se estende para todos os estados excitados da molécula, desde que sejam diferentes de $|i\rangle$, $|f\rangle$.

Quando $\omega_0 \approx \omega_{ri}$ o denominador do primeiro termo diminui, esse termo aumenta e conseqüentemente $(\alpha_{\rho\sigma})_{if}$ aumenta, o que produz grande intensificação na intensidade Raman (da ordem de 10^5). Quando isso ocorre o primeiro termo domina a Eq. (1.42), sendo o segundo termo desprezível [47].

Portanto, quando se fala em espectroscopia Raman em sistemas nanométricos, geralmente refere-se à condição de Raman ressonante. Nesse caso, há um forte acoplamento entre os elétrons e fônons devido ao restrito confinamento quântico nessas nanoestruturas, que gera singularidades de van Hove na densidade de estados eletrônicos (caso dos nanotubos e cadeias lineares de carbono). Quando a radiação excitante entra em ressonância com essas singularidades, a intensidade do efeito Raman é intensificada de tal forma que é possível medir o espectro Raman de uma única cadeia linear de átomos ou de um único nanotubo. É interessante destacar que a espectroscopia Raman acessa apenas as frequências próximo do centro da ZB (ponto Γ), porque o momento do fóton emitido pelo laser $k_{laser} = \frac{2\pi}{\lambda}$ é ~ 1000 vezes menor que o momento máximo da ZB $k_{máx.ZB} = \frac{\pi}{a}$ ($[\lambda_{laser}] = 10^2 nm$ e $[a] = 10^{-10} m$).

2 Experimental

Neste capítulo será discutido o método utilizado na síntese das amostras C_n @CNTs (esse sistema é constituído por cadeias lineares de carbono no interior de nanotubos de carbono do tipo DWCNTs e MWCNTs) e S@CNTs (cadeias de enxofre encapsuladas por SWCNTs). Além disso, os aparatos experimentais utilizados nas medidas de espalhamento Raman e detalhes do modelo teórico utilizado serão destacados.

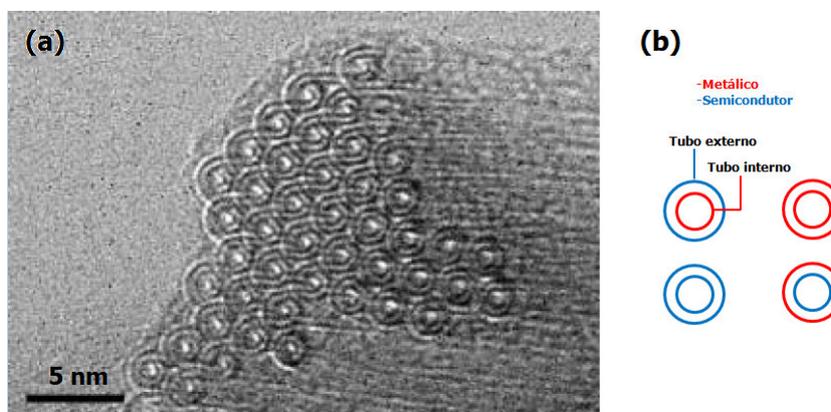
2.1 Síntese das amostras C_n @DWCNTs

As amostras C_n @DWCNTs foram sintetizadas e fornecidas pelo grupo do Prof. Y. A. Kim da Universidade Nacional Chonnam na Coreia. Primeiramente, os nanotubos hospedeiros DWCNTs foram crescidos utilizando o método de deposição de vapor químico catalisado (CCVD), como descrito na Ref. [48]. Nesse método a fonte de carbono (no caso, o hidrocarboneto CH_4) é decomposta em pequenas espécies pela aplicação de calor e as nanopartículas metálicas (catalisadores) adsorvem o carbono em sua superfície, formando uma estrutura sólida cilíndrica de carbono, ou seja, os nanotubos. Essa técnica é interessante, pois, manipulando os parâmetros do catalisador é possível controlar as propriedades das amostras de nanotubos tais como faixa de diâmetros, metalicidade e número de paredes [49]. A amostra produzida possui acima de 95% de DWCNTs com alta pureza e boa cristalinidade, tendo diâmetro externo de $\sim 1,6$ nm. As Figs. 26(a) e (b) mostram, respectivamente, o agrupamento dos feixes de nanotubos na forma de matrizes hexagonais e as 4 configurações possíveis que compõem os DWCNTs, a saber Semi@Met, Met@Semi, Semi@Semi e Met@Met.¹

Os DWCNTs sintetizados foram tratados termicamente por 30 minutos a uma temperatura de 1500°C em um forno de grafite contendo gás argônio de alta pureza. Esse procedimento foi necessário para que as cadeias de carbono crescessem no interior do núcleo dos DWCNTs, dando origem assim ao sistema híbrido C_n @DWCNT. O mecanismo exato do crescimento da cadeia C_n pelo tratamento térmico em alta temperatura dos DWCNTs ainda não é completamente compreendido, mas acredita-se que as cadeias são formadas a partir de átomos de carbono que ficam no interior dos tubos. Apesar desse fato, alguns autores têm relatado o crescimento de cadeias lineares de carbono usando esse método [22, 50, 51] e medidas de microscopia e espectroscopia revelam claramente a presença dessas cadeias.

¹ Nessa notação Semi e Met representam SWCNTs semicondutores e metálicos, respectivamente. Por exemplo, Semi@Met indica que um semicondutor SWCNT está contido dentro de um SWCNT metálico.

Figura 26: (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos tubos DWCNTs que foram utilizados para o crescimento das cadeias lineares de carbono. O tamanho da escala corresponde a 5 nm; (b) Configurações possíveis dos tubos internos e externos quanto ao seu caráter eletrônico (tubo interno@tubo externo: Semi@Met, Met@Semi, Semi@Semi e Met@Met).



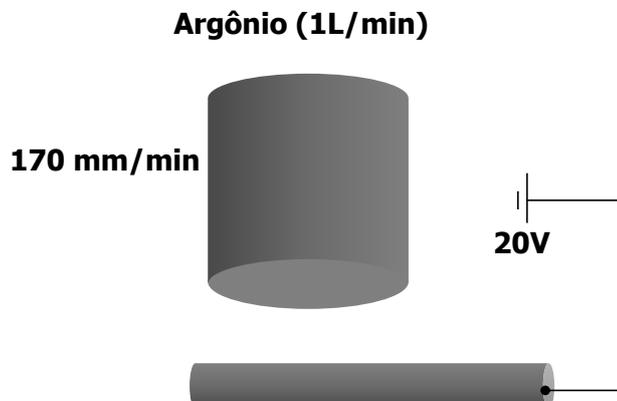
Fonte: (a) Extraída da Ref. [48]; (b) Elaborada pelo autor.

2.2 Síntese das amostras C_n @MWCNTs

As amostras C_n @MWCNTs foram sintetizadas pelo Prof. Y. A. Kim e seus colaboradores utilizando o método descarga por arco atmosférico em condições otimizadas conforme descrito na Ref. [52]. Esse método consiste de um fluxo de gás entre um ânodo e um cátodo, conforme mostrado no esquema da Fig. 27(a). O ânodo consistiu de um cilindro oco de grafite com raio externo de 10 mm e diâmetro interno de 4 mm, o qual possui uma velocidade de arraste de 170 mm/min. O cátodo de formato cilíndrico possuía comprimento de 35 mm e alta resistividade (em torno de $4000 \mu\Omega\text{cm}$), mantido em rotação constante com velocidade de 155 rpm. Tanto o ânodo como o cátodo de grafite possuía pureza de 99,99%. O ânodo e cátodo foram mantidos a uma distância constante de 1 mm. Os nanotubos de carbono foram sintetizados quando se aplicou uma corrente elétrica de 100 A sob uma diferença de potencial de 20 V aos terminais elétricos e nesse momento é necessário a liberação de gás de Argônio a partir do orifício do ânodo de grafite com uma vazão de 1 L/min [52].

Finalizado o processo têm-se uma fita cinzenta escura em forma de espiral com largura de 3–5 mm e $175 \mu\text{m}$ de espessura que envolve a superfície do cátodo. No processo de separação da fita do cátodo foi utilizado resfriamento à gás sempre com o cuidado de não destruir o padrão da morfologia da fita. Após o processo de crescimento, a amostra passou por um tratamento térmico em altas temperaturas por 30 minutos em cada uma das temperaturas: 2000°C , 2300°C , 2500°C e 2800°C , para desenvolvimento da estrutura e remoção dos defeitos [52].

Figura 27: Diagrama esquemático do aparato de crescimento das cadeias lineares de carbono encapsuladas por nanotubos de carbono de múltiplas paredes.



Fonte: Elaborada pelo autor.

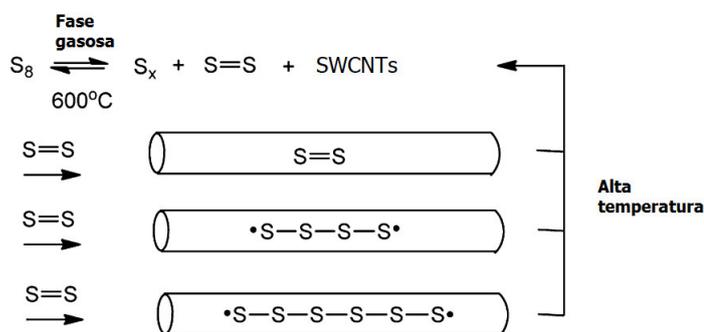
2.3 Síntese das amostras S@SWCNTs

Estas amostras S@SWCNTs foram sintetizadas e fornecidas pelo grupo do Prof. Robert C. Haddon da Universidade da Califórnia nos Estados Unidos. Nesse caso foi obtido o encapsulamento de cadeias de enxofre no interior dos SWCNTs (S@SWCNTs) conforme descrito na Ref. [41]. Para nanotubos sintetizados por descarga por arco elétrico EA que apresentam diâmetros de $1,55 \pm 0,1$ nm, a inserção das cadeias de S é direta, uma vez que o volume interno desses tubos tem espaço suficiente para comportar anéis de S_8 . Para nanotubos de carbono crescidos pelo processo HiPCO (do inglês: “high-pressure carbon monoxide”)² têm menores diâmetros ($1,0 \pm 0,2$ nm) e o restrito volume interno do tubo impõe severas restrições ao encapsulamento dos anéis de enxofre S_8 .

O enxofre foi encapsulado pelos tubos através da exposição ao vapor de enxofre em 600°C por dois dias. Para remover o enxofre superficial (fora dos SWCNTs), a amostra foi tratada termicamente em 350°C por 10h [41]. A Fig. 28 mostra uma conjectura do mecanismo na qual os dímeros do enxofre (S_2) entram no interior dos nanotubos. Como o raio de van der Waals para o enxofre é $0,185$ nm, as moléculas S_2 entram com facilidade mesmo para os tubos do tipo SWCNTs-HiPCO.

² O método de crescimento HiPCO produz SWCNTs com elevada qualidade, altamente puro e distribuição de diâmetro bem controlada. Os SWCNTs-HiPCO são crescidos em alta pressão de CO (monóxido de carbono) $10-15$ atm e temperatura variando entre $800-1200^\circ\text{C}$. Nesse tipo de processo, a decomposição térmica do pentacarbonil de Ferro $\text{Fe}(\text{CO})_5$ separa o átomos de Fe dos CO; Esses monóxidos de carbono reagem e dão origem ao átomos de C que formam os SWCNTs nas superfícies das partículas de Fe (catalisadores).

Figura 28: Esquema do mecanismo proposto para o encapsulamento do enxofre S_2 no interior dos SWCNTs, formando longas cadeias de enxofre.



Fonte: Ref. [41].

Uma vez no interior dos SWCNTs, é esperado que as moléculas de S_2 se polymerizem, especialmente após o resfriamento. Os experimentos mostram que as cadeias de S são encapsuladas em 600°C em vácuo. A análise termodinâmica indica que o S_2 compreende $\sim 5\%$ do vapor do enxofre em 500°C sob uma pressão total de 0,2 MPa. Dessa forma é possível preencher rapidamente os SWCNTs com S_2 . Cálculos mostram que os isômeros S_4 são consideravelmente mais estáveis que $2S_2$. As reações posteriores de polymerização com outros S_2 devem ocorrer facilmente, dando origem a cadeias mais longas de enxofre.

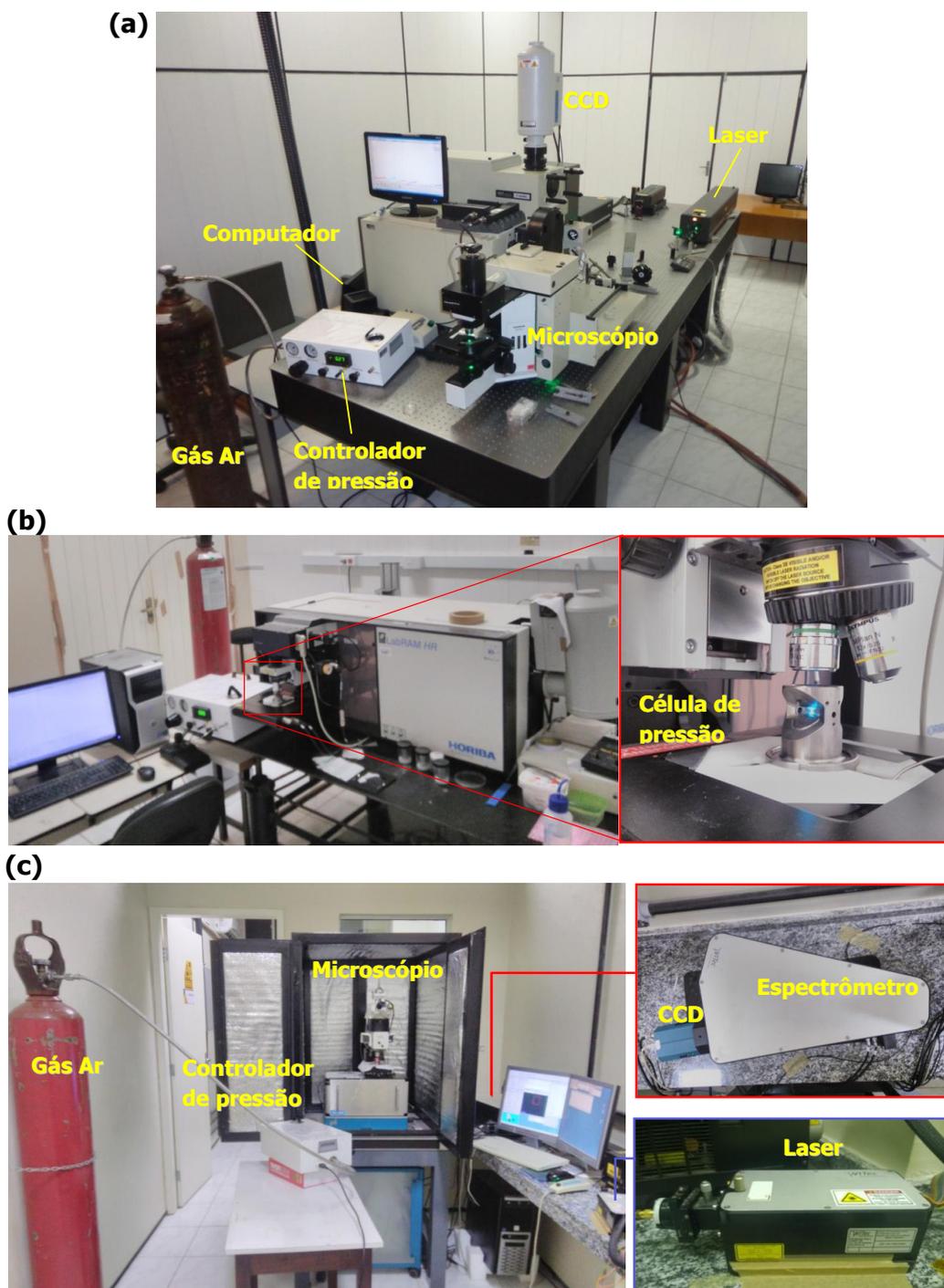
2.4 Equipamentos

Todas as medidas foram realizadas utilizando equipamentos do Laboratório de Espectroscopia Vibracional-LEV do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará e da Central Analítica da UFC. As Figs. 29(a), (b) e (c) mostram, respectivamente, os espectrômetros “T64000”, “LabRam HR” e “Witec alpha 300 RS” que foram utilizados para as medidas Raman em condições extremas de pressão. Em todas as medidas a potencia do laser foi ajustada de modo a evitar o efeito de aquecimento da amostras.

Todos estes instrumentos de medidas possuem uma similaridade no caminho ótico, como a que está esquematizada na Fig. 30.³ Basicamente a radiação excitante (laser) é manipulada, por meio de espelhos e filtros, sendo focalizada por um microscópio (para as medidas de pressão utilizou-se uma lente de aumento de 20X) sobre a amostra a ser investigada; a luz espalhada é dispersa por uma grade de difração e detectada por uma CCD “Charge Coupled Device”.

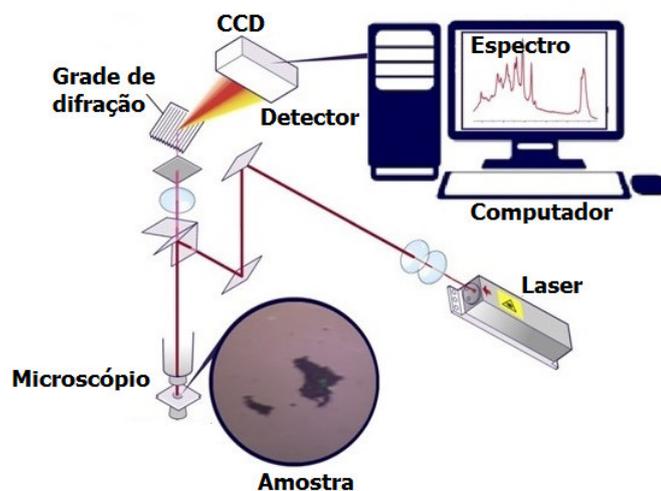
³ Disponível em: <<http://www.pnas.org/content/108/9/3809.figures-only>>. Acessado em: 2018.

Figura 29: (a) Espectrômetro T64000 com precisão: $0,7\text{ cm}^{-1}$, linha de laser disponível: 532 nm. (b) Espectrômetro “LabRam HR” com precisão: $1,0\text{ cm}^{-1}$, linhas de lasers disponíveis: 488 nm, 633nm, 785 nm; (c) Microscópio confocal “Witec alpha 300 RS” da central analítica da UFC com precisão: $1,0\text{ cm}^{-1}$, linhas de lasers disponíveis: 532 nm e 633 nm.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 30: Esquema do caminho óptico dos espectrômetros utilizados para as medidas de espectroscopia Raman.



Fonte: Modificada pelo autor.

2.5 Célula de pressão

As condições extremas de pressão foram alcançadas utilizando dois tipos de célula de pressão; de parafuso e de membrana. Essencialmente este dispositivo consiste de uma gaxeta metálica, onde a amostra, o rubi e o meio compressor ocupam o furo central. A pressão é aplicada por meio de dois diamantes, conforme mostra o esquema da Fig. 31(a). As Figs. 31(b) e (c) mostram os componentes das células de pressão de parafuso e de membrana, respectivamente. A aplicação da força ocorre pelo torque duplo ao girar o parafuso da célula, para o caso da célula de parafuso Fig. 31(b); e pelo controle da vazão do gás de Argônio, para o caso da célula de membrana Fig. 31(c).

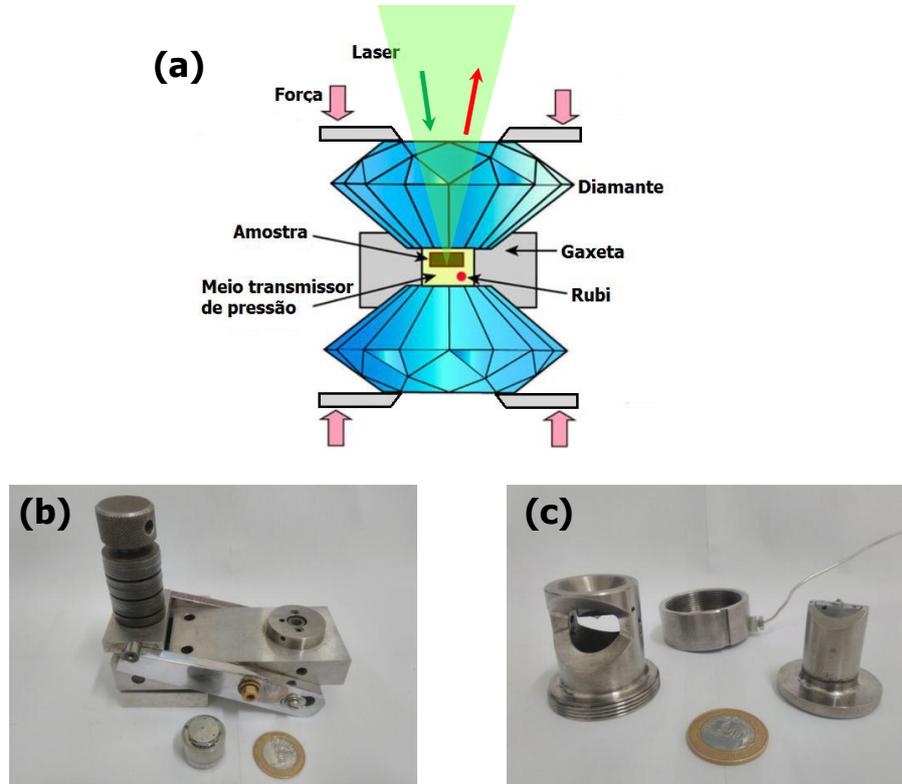
Por meio destes aparatos é possível atingir pressões bastante elevadas, cujos valores são comparáveis àqueles existentes no centro da Terra.⁴

2.6 Método para a calibração da pressão

A pressão é transmitida para a amostra através de um meio transmissor de pressão (MTP) e neste trabalho foi utilizado o óleo mineral “Nujol”. Para controlar a pressão aplicada à amostra, utilizou-se o método da fluorescência do rubi que se encontra imerso no MTP. Esse método consiste em determinar os valores de pressão levando em consideração a relação entre a pressão e o deslocamento das duas linhas de emissão do rubi. Até 80 GPa

⁴ A pressão transferida à amostra supera em 300 vezes a pressão no ponto mais profundo do oceano Pacífico, (fossa das Marianas, localizada no oceano pacífico, ao leste das ilhas Marianas) com 11000 m de profundidade, o que equivale a 0,1 GPa.

Figura 31: (a) Esquema da célula de pressão; (b-c) células utilizadas nas medidas Raman com pressão. As moedas foram incluídas nas imagens apenas para comparação das dimensões.



Fonte: (a) Adaptada pelo autor; (b-c) Elaborada pelo autor.

esta relação tem a forma da Eq. (2.1), com precisão de aproximadamente $\pm 5\%$ [53].

$$P(\text{GPa}) = \frac{1904}{7,665} \left\{ \left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^{7,665} - 1 \right\}^5 \quad (2.1)$$

Na espectroscopia Raman o $\Delta\lambda$ é escrito usualmente em relação à linha do laser utilizado. Assim,

$$\Delta\lambda = \frac{10^7}{L_{laser}(\text{cm}^{-1}) - R(\text{cm}^{-1})} - \lambda_0(\text{nm}).^6 \quad (2.2)$$

Portanto, conhecendo os parâmetros iniciais do experimento (comprimento de onda do laser [cm] e a frequência da linha R_1 do rubi [em cm^{-1}] para essa excitação), basta medir o valor de R em cada ponto de pressão e aplicar na Eq. (2.2) e substituir o resultado disso na Eq. (2.1); e a pressão dentro da célula estará determinada (em GPa).

⁵ $\lambda_0 = 694,2 \text{ nm}$ é o comprimento de onda de R_1 em pressão ambiente e $\Delta\lambda [\text{cm}^{-1}]$ é o “shift” de R_1 após aplicar pressão.

⁶ $L_{laser} = 1/\lambda_{laser}$ a unidade do comprimento de onda λ_{laser} é convertido de nm para cm e R é o “shift” da linha R_1 em cm^{-1}

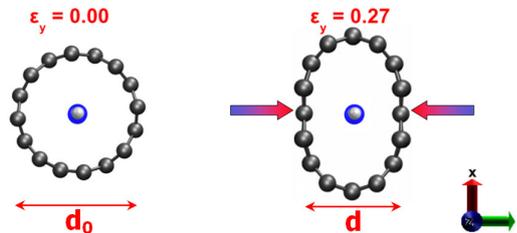
2.7 Cálculos teóricos usando DFT

Para os cálculos teóricos foi utilizado a teoria do funcional da densidade-DFT. As simulações foram realizados em colaboração com o Acrísio Lins de Aguiar da UFPI, juntamente com o estudante de mestrado da UFPI Ramon Sampaio. Utilizou-se o código SIESTA para calcular as propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas das $C_nH_2@SWCNT$ sujeitas à deformações uniaxiais. O nanotubo de quiralidade (8,0) foi escolhido para confinar as cadeias lineares de carbono, por possuir diâmetro (0,64 nm) próximo ao do tubo interno dos DWCNTs. Esse fato foi observado por microscopia eletrônica de alta resolução (Fig. 26(a)). O sistema foi submetido a uma deformação uniaxial crescente e para cada nível de deformação, restringiu-se as posições de uma linha de átomos de carbono do tubo e os demais átomos foram totalmente relaxados. O tamanho do nanotubo foi mantido constante, uma vez que os SWCNTs são mais sensíveis à deformações radiais do que axiais. A razão de deformação na direção- y (ϵ_y) foi definida da seguinte forma:

$$\epsilon_y = \frac{(d_0 - d)}{d_0},$$

onde d_0 é o diâmetro original do tubo e d é a menor distância entre parede–parede do tubo quando está sob tensão uniaxial induzida pela pressão (ver Fig. 32).

Figura 32: Esquema da deformação da seção transversal do nanotubo de carbono, baseado no coeficiente de deformação ϵ_y .



Fonte: Elaborada pelo autor e colaboradores.

3 Resultados e discussões

3.1 As cadeias lineares de carbono encapsuladas por DWCNTs

Neste capítulo será analisada as características das cadeias lineares de carbono encapsuladas por DWCNTs em condições de altas pressões. Os resultados experimentais serão discutidos tendo como base modelos teóricos baseados em cálculos de primeiros princípios. As observações das mudanças espectrais nos modos RBM, banda G e banda das cadeias C_n foram interpretadas como sendo evidências de que as cadeias lineares de carbono podem formar ligações entre a cadeia e o tubo interno do DWCNT que a encapsula.

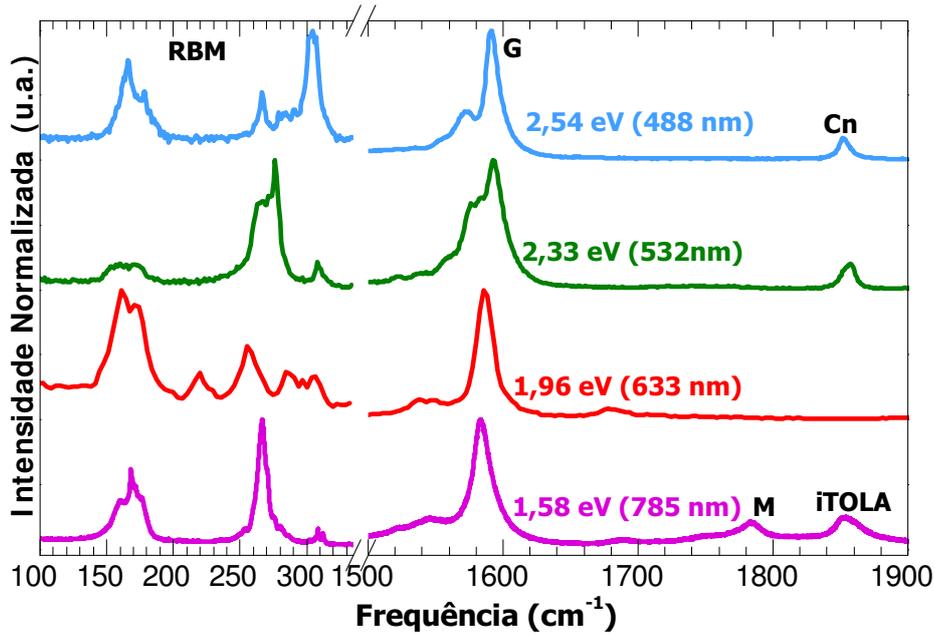
3.1.1 Espectro da cadeia linear de carbono

A Fig. 33 mostra os espectros Raman em condições ambiente de pressão e temperatura da amostra $C_n@DWCNT$ excitada com lasers de energias 1,58, 1,96, 2,33 e 2,54 eV. A região de baixa frequência 150–360 cm^{-1} está relacionada aos modos de respiração radial dos nanotubos RBM “Radial Breathing Modes”, enquanto que o modo de vibração transversal (banda G) é observado em torno de 1580 cm^{-1} . A banda observada em torno de 1850 cm^{-1} já está bem fundamentada na literatura [8, 18, 20, 21, 22, 54, 55] e é atribuída ao modo de vibração das cadeias lineares de carbono encapsuladas por nanotubos de carbono (chamado de C_n na Fig. 33). É válido adiantar que os modos que aparecem em torno de 1784 e 1854 cm^{-1} (com excitação de 1,58 eV) não são atribuídos às vibrações das cadeias lineares de carbono [56], por razões que serão discutidas ao final da próxima seção.

Diferentemente do sistema $C_n@MWCNT$, nos quais a intensidade da banda C_n é superior à da banda G [21, 57]; no sistema $C_n@DWCNT$ a banda das cadeias apresentou intensidade inferior à da banda G dos DWCNTs. Esse resultado é devido à forte condição de ressonância dos DWCNTs. Portanto, para melhorar a razão sinal-ruído, utilizamos a energia de excitação de 2,33 eV (melhor condição de ressonância das cadeias C_n) nas medidas Raman em condições de altas pressões.

A frequência da banda das cadeias (ω_{C_n}) é sensível ao ambiente a qual se encontram e tem dependência com o comprimento (L) da cadeia, da forma $\omega_{C_n} \propto \frac{1}{L}$ [19]. Comparando o caso das C_n dispersas em solução [8, 26] e confinadas dentro dos CNTs, a frequência Raman sofre um “downshift” quando as cadeias estão confinadas em nanotubos de carbono [18, 19, 54]. Essas mudanças estão relacionadas com as interações cadeia-tubo, tais como transferência de carga e forças de van der Waals (vdW) [27].

Figura 33: Espectro Raman do sistema híbrido $C_n@DWCNT$ medido em condições de T e P ambientes utilizando diferentes energias de excitação do laser (1,58, 1,96, 2,33, e 2,54 eV). Na figura são mostradas as bandas características dos nanotubos (RBM e banda G) e das cadeias lineares de carbono (banda C_n). Todos os espectros estão com intensidades normalizadas entre 0 e 1. No caso da excitação com 1.58 eV, as bandas observadas em altas frequências são modos de combinações dos nanotubos identificadas na literatura como M e iTOLA Ref. [56].



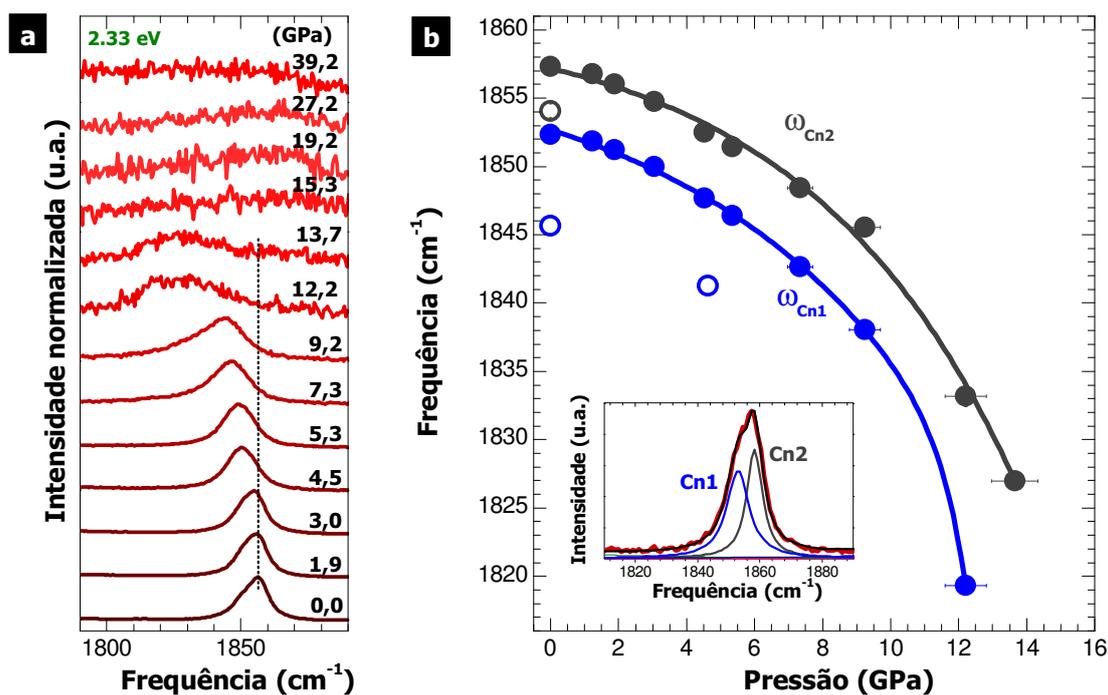
Fonte: Dados da pesquisa.

3.1.2 Cadeias lineares de carbono em condições de altas pressões

A Fig. 34(a) mostra a região da banda C_n dos espectros Raman medidos em diferentes valores de pressão. Apesar da pressão máxima conseguida no experimento ser em torno de 39 GPa, a rápida atenuação na intensidade da banda das C_n (devido à perda de ressonância) impediu de serem analisadas em pressões superiores a 13,7 GPa.

Para uma análise mais precisa da dependência da frequência da banda das C_n com a pressão, ajustamos o perfil da banda em torno de 1850 cm^{-1} usando duas funções lorentzianas, chamadas de C_{n1} (componente de menor frequência) e C_{n2} (componente de maior frequência), para cada valor de pressão (exceto para as pressões acima de 13,7 GPa, onde não foi possível distinguir as duas componentes espectrais). Nas condições de T e P ambientes, as frequências Raman $\omega_{C_{n1}}$ e $\omega_{C_{n2}}$ das C_{n1} e C_{n2} estão centradas em torno de 1852 cm^{-1} e 1857 cm^{-1} com largura à meia altura FWHM (do inglês: “Full Width at Half Maximum”) de $\sim 11\text{ cm}^{-1}$ and $\sim 7\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Ambas $\omega_{C_{n1}}$ e $\omega_{C_{n2}}$ exibem uma diminuição não linear com o aumento da pressão, sendo bem ajustado com as funções exponenciais: $\omega_{C_{n1}} = 1854,0 - 2,0\exp(0,23P)$ e $\omega_{C_{n2}} = 1860,9 - 3,7\exp(0,16P)$.

Figura 34: (a) Espectros Raman da região da banda das cadeias lineares de carbono obtidos em diferentes valores de pressão. As intensidades dos espectros estão normalizadas pela intensidade máxima da banda C_n . (b) Gráfico da frequência *vs.* pressão para as componentes $\omega_{C_{n1}}$ e $\omega_{C_{n2}}$ durante a compressão (símbolos fechados) e descompressão (símbolos abertos) do sistema. As linhas em azul e cinza mostram as respectivas curvas exponenciais $\omega_{C_{n1}} = 1854,0 - 2,0\exp(0,23P)$ e $\omega_{C_{n2}} = 1860,9 - 3,7\exp(0,16P)$ apropriadas para descrever o comportamento de $\omega_{C_{n1}}$ e $\omega_{C_{n2}}$ no intervalo de pressão investigado. O encarte da Figura (b) mostra a identificação das componentes da banda C_n .



Fonte: Dados da pesquisa.

Após o ciclo de pressão, $\omega_{C_{n1}}$ e $\omega_{C_{n2}}$ apresentam “downshifts” de $\sim 6,2$ e $\sim 3,0$ cm^{-1} , respectivamente, como mostra os símbolos abertos da Fig. 34(b). Além disso, os pequenos valores da FWHM encontrado é inferior ao observado nas políinas do tipo C_nH_2 ($n = 8-16$) em solução [26]. Essa observação experimental sugere que as cadeias lineares de carbono encapsuladas pelos DWCNTs tem uma alta qualidade cristalina [20]. Baseado na relação entre o inverso do comprimento das cadeias ($1/n$, onde n é o número de átomos de carbono da cadeia) e a frequência Raman ω_{C_n} e de acordo com as Refs. [22, 27], estimamos o comprimento das cadeias como sendo em torno de 34–36 átomos de carbono. Esse resultado está em concordância com o comprimento das cadeias de menor tamanho da Ref. [58].

Estudos anteriores têm mostrado que a presença das cadeias de carbono no interior de SWCNTs ($C_{10}H_2@SWCNT$ and $C_{12}H_2@SWCNT$) e DWCNTs ($C_{10}H_2@DWCNT$) dá origem a uma transferência de carga (TC), no sentido do tubo para a cadeia [59, 60, 61].

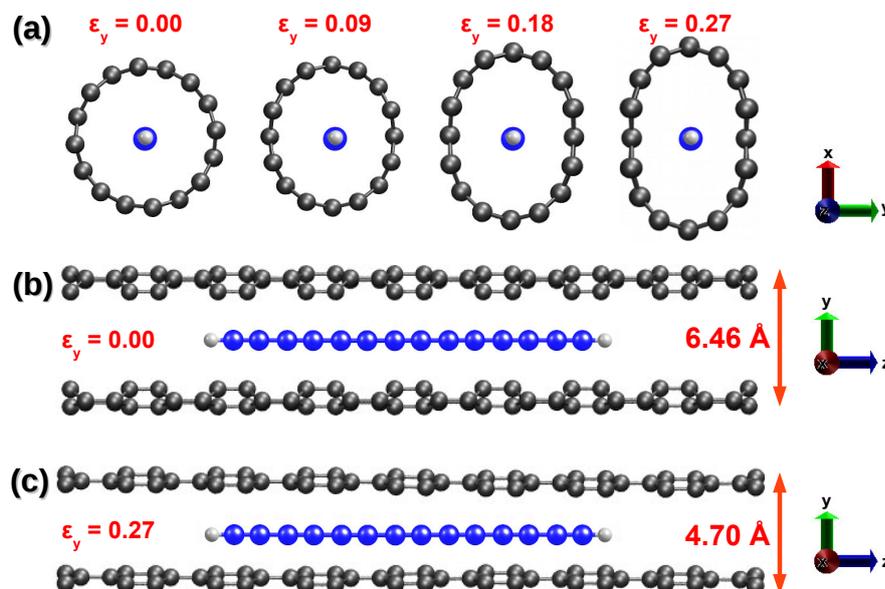
Além disso, o aumento da TC entre tubo-cadeia reduz o valor da BLA, deslocando para o vermelho a frequência da banda das C_n [27, 61]. Um fator que contribui para aumentar a TC entre estes sistemas é o aumento do confinamento da cadeia, que é causado pela redução no diâmetro do tubo [27].

Um estudo recente em C_n @DWCNTs isolados com diferentes quiralidades e diferentes diâmetros, utilizando espectroscopia Raman intensificada por ponta (do inglês: “tip-enhanced Raman scattering-TERS”), revelou uma diminuição linear na frequência da banda C_n com a redução do diâmetro do tubo interno. Isso foi atribuído aos efeitos dominantes das interações de van der Waals (vdW) e TC [62]. Nesse sentido, o comportamento exponencial da ω_{cadeia} observado na Fig. 34(b) foi interpretado da seguinte forma: o aumento da pressão torna mais forte as interações entre o tubo interno e a cadeia, aumentando assim a TC e, portanto, contribuindo para a redução do BLA, o que resulta em um “downshift” na frequência vibracional das cadeias C_n .

Objetivando dar sustentação à essa hipótese, foram realizados cálculos teóricos baseados na DFT. Primeiramente, foi simulado as cadeias isoladas e finitas do tipo C_n e C_nH_2 com $n = 4, 5, 6, \dots, 60$. Verificamos que as cadeias C_nH_2 com quantidade par de átomos de carbono possuem configuração onde há alternância entre as ligações simples e triplas (cadeias poliinas), enquanto que nas cadeias contendo um número ímpar de átomos de C, o comprimento das ligações carbono-carbono são semelhantes, ou seja, são cadeias do tipo cumulenais. Entretanto, para as cadeias do tipo C_n ($n = 4, 5, 6, \dots, 60$), os cálculos DFT não mostraram a formação de cadeias do tipo poliina. Em cadeias muito longas por exemplo, $C_{60}H_2$, observou-se que o comprimento das ligações triplas e simples convergem para 1,28 Å e 1,34 Å, respectivamente. Os cálculos também prevêem que o encapsulamento das cadeias de carbono no interior dos CNTs tem, em geral, pouco efeito sobre as propriedades estruturais dos CNTs e das cadeias. Comparando com as cadeias isoladas, observa-se uma pequena transferência de carga ($0,005 e^-/C$) do nanotubo para as cadeias, seguido de uma leve perturbação nos valores do comprimento das ligações carbono-carbono.

Também foi simulado o efeito da deformação na seção transversal do nanotubo (8,0) sobre o comprimento das ligações e propriedades vibracionais das cadeias de carbono. A Fig. 35(a) mostra alguns valores dos níveis de deformação da seção transversal das $C_{14}H_2$ encapsuladas pelo SWCNT(8,0) (a deformação aumenta da esquerda para direita). Observamos que para a deformação $\epsilon_y \leq 0,27$, as cadeias de carbono permanecem lineares. Neste intervalo de deformação, a menor distância entre parede-parede é reduzido de 6,46 Å (Fig. 35(b)) para 4,70 Å (Fig. 35(c)). Resultados similares também foram observados para outras cadeias de carbono C_nH_2 estudadas, $n = 4, 6, 8, 10, 12$ (não mostrado na Fig. 35). O sistema também foi estudado para maiores valores de deformação (máxima atingida de $\epsilon_y = 0,39$) e os resultados serão discutidos mais adiante.

Figura 35: (a) Seção transversal das $C_{14}H_2$ encapsuladas por SWCNT(8,0) sob deformação uniaxial, em diferentes configurações de deformação; (b) Vista lateral da configuração inicial da $C_{14}H_2$ encapsulada por SWCNT(8,0) com $\epsilon_y = 0,00$; (c) Vista lateral da $C_{14}H_2$ encapsulada por SWCNT(8,0) com deformação de $\epsilon_y = 0,27$. Os átomos de carbono da parte frontal e traseira de (b) e (c) foram omitidos para uma melhor visualização da cadeia encapsulada.



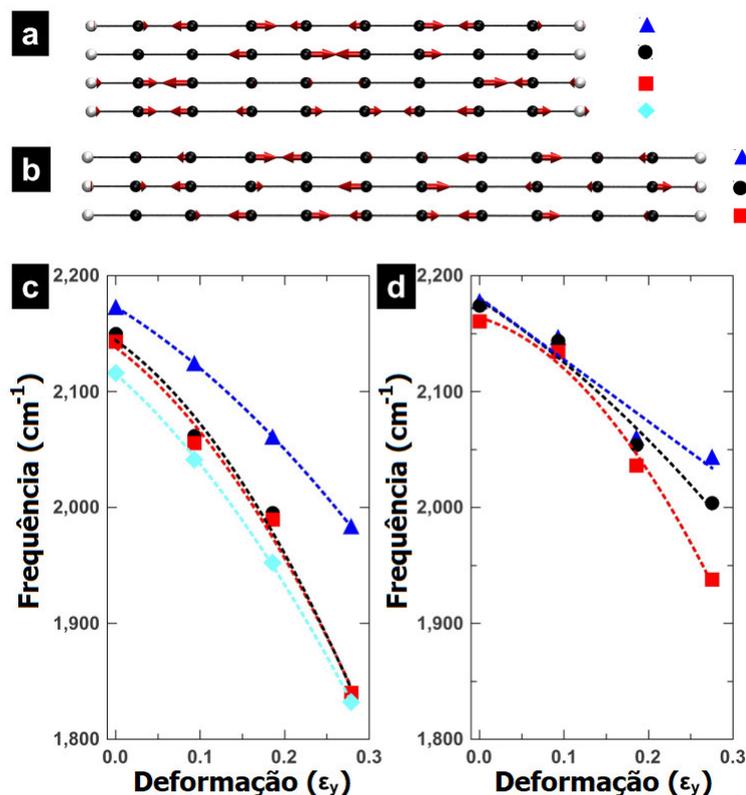
Fonte: Dados da pesquisa.

As Figs. 36(a) e (b) mostram os modos vibracionais de alta frequência das cadeias C_8H_2 e $C_{10}H_2$ calculado utilizando o método matriz constante de força para as cadeias isoladas. Esses modos vibracionais de estiramento aparecem no espectro Raman na região entre $2000\text{--}2200 \text{ cm}^{-1}$, e são observados mesmo quando as cadeias de carbono são encapsuladas no interior do SWCNT(8,0). As frequências vibracionais calculadas por DFT são ligeiramente superestimada (cerca de $5\text{--}10\%$), porque os efeitos de anarmonicidade são omitidos [63]. Essa deficiência da DFT pode ser corrigida, em alguns casos, pela introdução de fatores de escala [64]. Porém, como o interesse principal é a reprodução qualitativa dos resultados experimentais, não foi aplicado tais fatores. Contudo, as principais características obtidas da simulação concordam com o comportamento dos modos Raman observados nas cadeias lineares de carbono quando essas são pressionadas (Fig. 34(b)).

Para verificar os efeitos da forte transferência de carga e as mudanças nos comprimentos das ligações carbono-carbono, calculamos a evolução desses modos vibracionais à medida que a deformação uniaxial aumenta. As Figs. 36(c) e (d) mostram a evolução dos modos vibracionais para C_8H_2 e $C_{10}H_2$, respectivamente. Têm-se claramente uma forte redução nas frequências vibracionais à medida que a seção transversal dos nanotubos é deformada. Esses resultados concordam qualitativamente com os resultados Raman observados nas Figs. 34(a) e (b). Um comportamento similar também é observado para

as C_4H_2 e C_6H_2 dentro dos SWCNTs(8,0). Contudo, os deslocamentos nas frequências são significativamente pequenos quando comparados com o calculado para as cadeias com $n=8$ e $n=10$.

Figura 36: Modos de estiramento de alta frequência das cadeias lineares de carbono isoladas C_8H_2 (a) e $C_{10}H_2$ (b). Evolução dos modos de estiramento das cadeias no sistema $C_8H_2@SWCNT(8,0)$ (c) e $C_{10}H_2@SWCNT(8,0)$ (d) em função da deformação aplicada ao nanotubo.

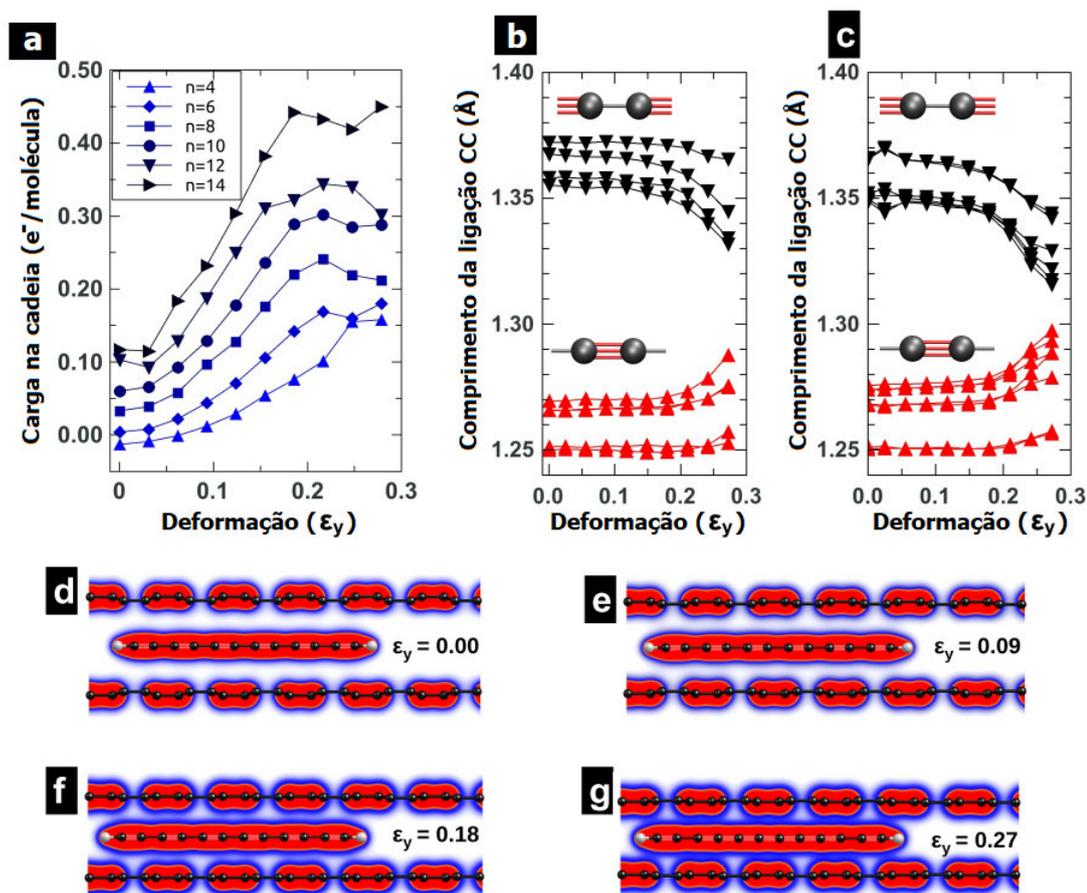


Fonte: Dados da pesquisa.

É interessante notar que mesmo as cadeias de carbono permanecendo lineares, suas propriedades eletrônicas e vibracionais são fortemente modificadas pela deformação aplicada ao nanotubo. Acompanhamos o efeito da deformação do nanotubo sobre as ligações triplas ($C\equiv C$) e simples ($C-C$). Para todos os sistemas simulados observamos uma significativa TC da superfície do nanotubo. Na Fig. 37(a), observamos que uma quantidade significativa de carga é injetada na cadeia de carbono à medida que o sistema é pressionado. Essa TC, em alguns casos, aumenta em torno de 300% como é observado para a cadeia $C_{14}H_2$. No entanto, há uma saturação na TC líquida após $\epsilon_y = 0,20$. Esta carga adicional transferida para a cadeia linear é responsável por mudanças estruturais no comprimento das ligações $C\equiv C$ e $C-C$ da cadeia, como pode ser visto nas Figs. 37(b) e (c) para $C_{10}H_2$ e $C_{14}H_2$, respectivamente. Observamos que existe uma redução significativa das ligações $C-C$ e um aumento no comprimento das ligações $C\equiv C$, isto é acentuado após o valor de $\epsilon_y = 0,20$, espera-se haver uma forte sobreposição entre os orbitais π do CNT e da cadeia, contribuindo com a grande transferência de carga. Essa última interpretação é

confirmada pelo gráfico da densidade de carga da configuração atômica da molécula $C_{12}H_2$, com o sistema sujeito às deformações $\epsilon_y = 0,00, 0,09, 0,18$ e $0,27$ (ver Figs. 37(d)-(g)), mesmo não sendo formada ligações entre cadeia-tubo. Portanto, as mudanças contínuas nas ligações carbono-carbono devido à forte TC são responsáveis pelas mudanças, induzidas pela pressão, na dependência dos modos vibracionais C_n e também corrobora com o “shift” Raman observado nos experimentos (ver Figs. 34(a) e (b)).

Figura 37: (a) Transferência de carga calculada do tubo para as diferentes cadeias de carbono C_nH_2 ($n = 4, 6, \dots, 14$). Evolução do comprimento das ligações C–C e C≡C *versus* deformação uniaxial, para as cadeias $C_{10}H_2$ (b) e $C_{14}H_2$ (c). Densidade de carga para a molécula $C_{12}H_2$ encapsulada por SWCNT(8,0) nas deformações: $\epsilon_y = 0,00$ (d), $0,09$ (e), $0,18$ (f) e $0,27$ (g). O valor máximo (região vermelha) corresponde à densidade de carga de $0,10 e^-/\text{Å}^3$.



Fonte: Dados da pesquisa.

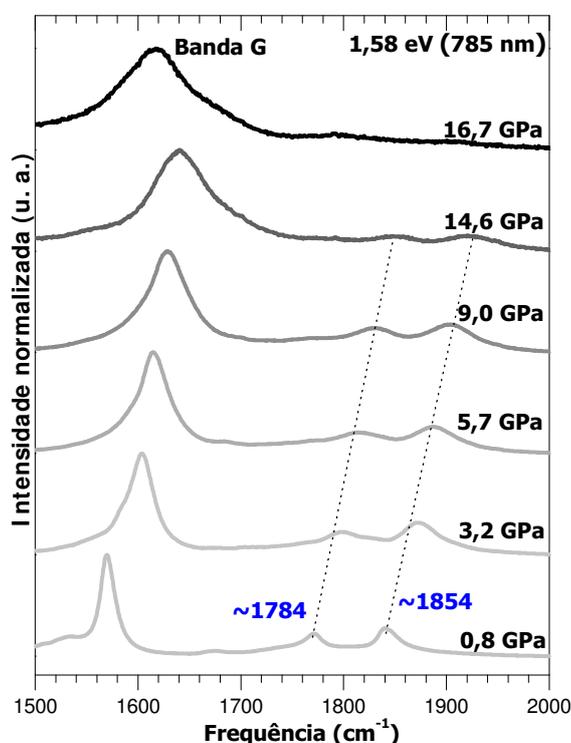
3.1.3 Comportamento dos picos 1784 e 1854 cm^{-1} sob pressão

De acordo com a Fig. 33, a banda das cadeias C_n da amostra $C_n@DWCNTs$ saem de ressonância ao reduzir a energia de excitação do laser de $2,33$ para $1,96 \text{ eV}$. Portanto,

esperávamos que isso também fosse válido para menores valores de energia de excitação, como por exemplo, 1,58 eV.

No entanto, os picos que apareceram entre $1760\text{--}1860\text{ cm}^{-1}$ com 1,58 eV em um trabalho anterior, foram atribuídos às cadeias lineares de carbono encapsuladas por SWCNTs [65]. Para avaliar esse fato, realizamos experimentos de alta pressão na amostra C_n @DWCNTs, usando a energia do laser de 1,58 eV. A Fig. 38 mostra os espectros Raman medidos na amostra C_n @DWCNT em diferentes valores de pressão, com essa energia.

Figura 38: Espectros Raman medidos na amostra C_n @DWCNT em diferentes valores de pressões, usando a energia de excitação de 1,58 eV. Todos os espectros estão com intensidades normalizadas entre 0 e 1. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.



Fonte: Dados da pesquisa.

Observamos que a frequência dos modos ~ 1784 e 1854 cm^{-1} , mostrados na Fig. 38, apresentam um comportamento crescente com o aumento da pressão sobre o sistema. Esse comportamento contrasta com o que foi observado para as cadeias lineares de carbono (ver Fig. 34(b)) discutido anteriormente. Diante disso, concluímos que os referidos modos, não podem ser atribuídos às cadeias lineares de carbono. Medidas anteriores em SWCNTs usando a excitação de 1,58 eV mostram dois modos relacionados ao tubo, em torno de 1784 e 1854 cm^{-1} , sendo atribuídos ao modo M (overtone do modo oTO, fônons Transversais Ótico fora do plano do grafite) e iTOLA (combinação do fônons Transversal Ótico no plano do grafite com o fônons Longitudinal Acústico), respectivamente [65]. Portanto, os picos

1784 e 1854 cm^{-1} , observados nesta tese, devem-se aos DWCNTs e não às cadeias. Esse resultado é bastante interessante porque experimentos Raman com pressão é capaz de distinguir o comportamento proveniente da hibridização sp (cadeias de carbono C_n) da sp^2 (CNTs).

3.1.4 Modos de respiração radial RBM

A análise dos modos de respiração radial, RBM são importantes pois carregam informações sobre o diâmetro e o tipo de tubo (metálico ou semicondutor) que está em ressonância com a energia do laser utilizada na excitação dos espectros. A Fig. 39(a) mostra a evolução dos espectros Raman com o aumento da pressão de 0–39,2 GPa da amostra C_n DWCNTs. Em geral os picos RBMs apresentam um alargamento e atenuação na intensidade com o aumento da pressão, em concordância com a literatura [66, 67]. Para uma análise detalhada, todos os picos foram ajustados com funções lorentzianas. Na pressão ambiente, as componentes estão centradas em: 176,9 cm^{-1} (R1), 249,0 cm^{-1} (R2), 265,0 cm^{-1} (R3), 273,7 cm^{-1} (R4), 279,7 cm^{-1} (R5), 287,6 cm^{-1} (R6), 311,4 cm^{-1} (R7), 318,1 cm^{-1} (R8) and 338,7 cm^{-1} (R9). O gráfico da ω_{RBM} versus pressão é mostrado na Fig. 39(b). Todas as ω_{RBM} apresentam um comportamento crescente linear com a pressão, mas com distintos coeficientes de pressão (ver Tabela 1). Esses resultados estão em acordo com os trabalhos anteriores em DWCNTs [28, 30, 67].

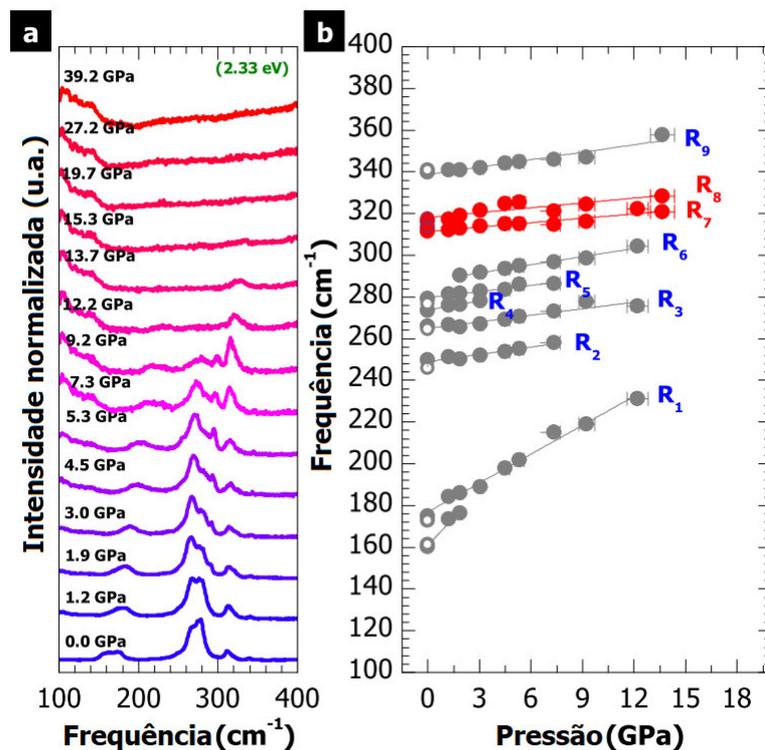
Esses estudos mostraram que o efeito da blindagem pelos tubos externos resultam em baixo coeficiente de pressão para os RBMs ($\partial\omega_{RBM}/\partial P$) dos tubos internos. Portanto, comparando os coeficientes de pressão obtidos nesta tese com os encontrados nas Refs. [28, 30, 67], constatamos que o pico R1 é atribuído aos tubos externos enquanto os modos R2–R9 estão associados aos tubos internos. Além disso, atribuímos o baixo valor para o $\partial\omega_{RBM}/\partial P$ dos picos R7 e R8 à presença das C_n no interior desses tubos. De fato, a presença das C_n dentro dos tubos fornece um suporte estrutural, o que dificulta a deformação da seção transversal dos CNTs e diminui o coeficiente de pressão desses modos RBM. Esse fenômeno é similar ao encontrado em tubos intermediários de nanotubos de paredes triplas (do inglês: “triple-wall carbon nanotubes-TWCNTs”) [31].

Cálculos de DFT da energia de interação entre C_n e CNT mostraram que a configuração energeticamente mais favorável é aquela em que o tubo tem diâmetro de 0,69 nm com a cadeia ocupando o eixo axial [22]. Nesse sentido, estimamos o diâmetro dos CNTs com RBM correspondente aos picos R7 e R8, usando a relação:

$$\omega_{R7,R8} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + 0,065d_t^2},^1 \quad (3.1)$$

¹ O fator 0,065 é um parâmetro de ajuste para explicar a interação do nanotubo com o meio onde ele se encontra.

Figura 39: (a) Espectros Raman da banda RBM medido em diferentes pressões. Os círculos em vermelho identificam o comportamento dos modos RBMs dos tubos preenchidos com cadeias lineares de carbono. Todos os espectros estão normalizados com intensidades entre 0 e 1; (b) Dependência da frequência com a pressão de todos os picos RBM dos espectros mostrados em (a). Os símbolos fechados e abertos correspondem, respectivamente, aos dados obtidos durante a compressão e descompressão do sistema. As barras de erro da frequência e pressão estão incluídas em todos os pontos. No entanto, algumas barras de erro são menores que o tamanho do ponto usado para representar os dados experimentais e por isso não são visíveis.



Fonte: Dados da pesquisa.

em que $\omega_{R7,R8}$ [cm^{-1}] são as frequências Raman RBM dos modos R7, R8 e d_t [nm] é o diâmetro do tubo [68]. Dessa equação obtivemos $d_t \approx 0,74 \text{ nm} - 0,73 \text{ nm}$, correspondentes aos modos RBMs atribuídos a R7 e R8, respectivamente. Esses valores estão em perfeito acordo com os resultados experimentais encontrados para C_n confinadas por DWCNTs [22] e MWCNTs [15, 54], confirmando assim a suposição do suporte estrutural pelas cadeias, que justifica os baixos coeficientes de pressão observados para esses tubos.

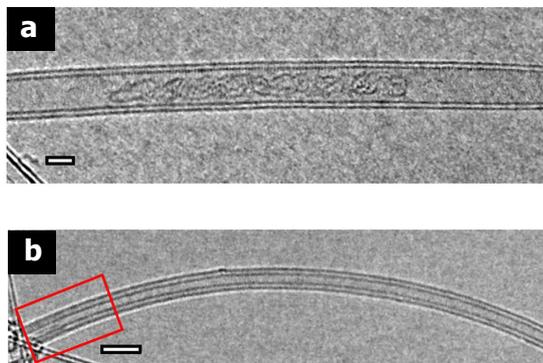
As Figs. 40(a) e (b) mostram imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das C_n dentro dos DWCNTs, retiradas do trabalho de Shi, L. *et al.*. Observa-se claramente que o tubo interno com diâmetro superior à 0,69 nm não é capaz de manter as cadeias de carbono na conformação linear, Fig. 40(a); quando o tubo interno tem o diâmetro próximo do ideal, esse confinamento espacial gerado é capaz de manter as cadeias de carbono na conformação linear (retângulo vermelho), Fig. 40(b) [22].

Tabela 1: Frequência na pressão ambiente (ω_0) e coeficiente de pressão ($\partial\omega/\partial P$) para os modos RBM da amostra C_n @DWCNTs (resultados desta tese) e para o caso da amostra DWCNTs.

Pico	ω_0 [cm ⁻¹]	$\partial\omega/\partial P$ [cm ⁻¹ /GPa]	tipo de tubo
Óleo de parafina (deste trabalho)			
R1	176,9 ± 1,2	4,6 ± 0,2	externo
R2	249,0 ± 0,5	1,2 ± 0,1	interno
R3	265,0 ± 0,9	1,0 ± 0,1	interno
R4	273,7 ± 0,5	1,5 ± 0,2	interno
R5	279,7 ± 0,5	1,0 ± 0,1	interno
R6	287,6 ± 0,6	1,3 ± 0,1	interno
R7	311,4 ± 0,6	0,7 ± 0,1	C_n @interno
R8	318,1 ± 1,2	0,8 ± 0,2	C_n @interno
R9	338,7 ± 0,8	1,2 ± 0,1	interno
Óleo de parafina (Ref. [28])			
R1	162,6	4,8 ± 0,4	externo
R2	175,1	4,1 ± 0,2	externo
R3	206,7	0,5 ± 0,2	
R4	215,0	0,3 ± 0,2	
R5	249,5	1,8 ± 0,1	interno
R6	259,8	2,3 ± 0,2	interno
R7	267,6	1,6 ± 0,2	interno
R8	316,7	-0,8 ± 0,3	

Fonte: Dados da pesquisa e Ref. [28].

Figura 40: Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução mostrando a formação de “clusters” dentro dos DWCNTs de diâmetro largo (a) e a formação de cadeias lineares de carbono, nos DWCNTs com diâmetro interno ideal (0,69 nm) para as cadeias lineares (b); barra de escala=2 nm.

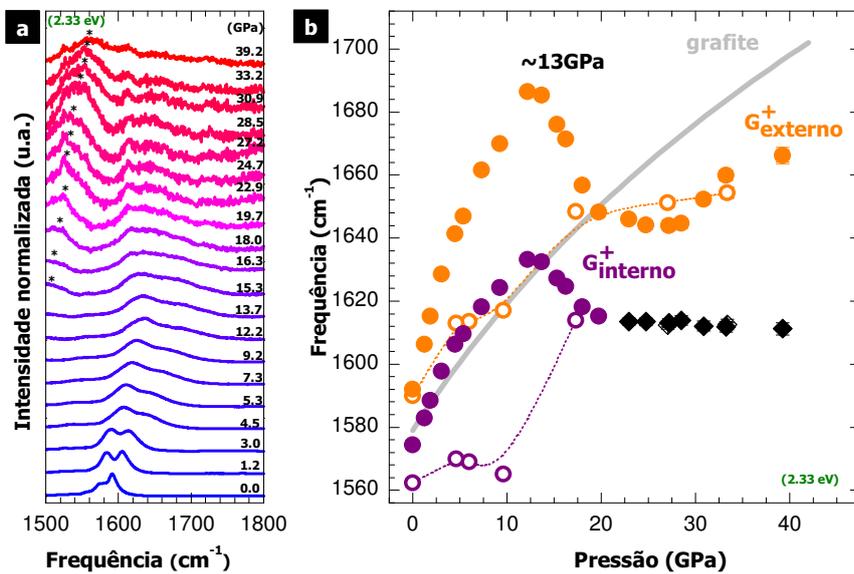


Fonte: Extraídas da Ref. [22].

3.1.5 Modos tangenciais (Banda G)

A análise das frequências dos modos de vibrações tangenciais (banda G) em função da pressão podem revelar tanto os efeitos eletrônicos [31, 32] quanto as modificações estruturais dos tubos, tais como ovalização (poligonização) e colapso radial da seção transversal do tubo² [28, 30, 69, 70, 71, 72, 73]. A Fig. 41(a) mostra os espectros Raman na região da banda G medidos em diferentes valores de pressão. Em geral, o perfil da banda G se alarga e a sua intensidade diminui com o aumento da pressão, o que está de acordo com trabalhos anteriores [28, 30, 31].

Figura 41: (a) Espectros Raman da banda G dos DWCNTs preenchidos com cadeias lineares de carbono, obtidos em diferentes pressões. Todos os espectros estão normalizados com intensidade unitária. Os asteriscos indicam a banda Raman do MTP (óleo de parafina-Nujol); (b) Dependência da frequência Raman com a pressão para G_{externo}^+ e G_{interno}^+ . Os símbolos fechados (abertos) indicam os ciclos de compressão (descompressão) da amostra C_n @DWCNTs. As linhas pontilhadas são guias para os olhos. O losango preto indica a resposta Raman proveniente do ambiente da amostra. As barras de erro da frequência e pressão estão incluídas em todos os pontos. No entanto, algumas barras de erro são menores que o tamanho do ponto utilizado para representar os dados experimentais e por isso não são visíveis.



Fonte: Dados da pesquisa.

A análise da banda G foi realizada utilizando cinco funções lorentzianas [28, 30, 67]. As duas componentes de mais alta frequência foram associadas às bandas G^+ dos tubos externos (frequência maior, G_{externo}^+) e dos tubos internos (segunda maior frequência, G_{interno}^+), enquanto as outras três componentes de mais baixa frequência foram associadas à banda G^- . Devido à rápida atenuação dos picos da banda G^- , focamos na análise da

² É uma transição sofrida pela seção transversal circular do nanotubo para um formato de amendoim.

banda G^+ . A Fig. 41(b) mostra a dependência da ω_{G^+} com a pressão até 39,2 GPa. Ambas componentes $G_{interno}^+$ e $G_{externo}^+$ evoluem quadraticamente com a pressão até 20 GPa (com um ponto de inflexão em torno de 13 GPa). Acima desse valor de pressão não foi possível identificar a banda $G_{interno}^+$ devido ao surgimento de um pico $\sim 1612 \text{ cm}^{-1}$, cuja a nossa investigação simulando o experimento com a ausência da amostra, revelaram que está associado a componentes do ambiente da amostra e que constitui a célula de pressão (losango preto na Fig. 41(b)). Por outro lado, $G_{externo}^+$ também evolui com $\partial\omega/\partial P \sim 0$, mas apenas até aproximadamente 25 GPa, onde começa a aumentar com coeficiente de pressão próximo ao da banda G do grafite (curva cinza da Fig. 41(b)). Após o ciclo de pressão ambas componentes da banda G apresentam uma grande histerese, no entanto, a componente $G_{interno}^+$ apresenta um “downshift” na frequência $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$, isso revela uma drástica e irreversível mudança ocorrida nos tubos internos, induzidas pela pressão. Em contraste com a frequência $G_{externo}^+$ que tende a retornar para a frequência original.

As mudanças no sinal do coeficiente de pressão da banda G têm sido atribuídas ao início do colapso radial dos CNTs [28, 29, 30, 69, 70, 71]. Além disso, o desaparecimento dos modos RBM também é utilizado para corroborar com esse colapso radial [29, 30, 74], embora a perda de ressonância [31, 32, 74, 75] e modificações na seção transversal do tubo [72, 73, 74] também levem à perda do sinal RBM. Consequentemente, associamos o ponto de inflexão em cerca de 13 GPa como o início do colapso radial do tubo. Esta suposição é suportada pela perda de sinal RBM em torno desta mesma pressão. O processo de colapso do tubo é finalizado quando a componente $G_{externa}^+$ adquire um comportamento semelhante ao da banda G do grafite [29, 30] em torno de 27 GPa. Essa pressão de colapso é 2 GPa maior do que o valor encontrado para DWCNTs vazios [28] e 5 GPa para os DWCNTs preenchidos acidentalmente com água [74], sendo que a distribuição de diâmetro dos tubos internos dos DWCNTs estudados nessas referências é similar ao da nossa amostra. Além do mais, a histerese pronunciada sofrida pelas duas componentes da banda G são outro indicativo da existência do colapso radial dos CNTs [28].

3.1.6 Pressão induzindo a formação de ligações entre cadeia-tubo

As cadeias lineares de carbono confinados por nanotubos de carbono de paredes múltiplas, apresentam um irreversível e pronunciado “downshift” no modo vibracional C_n de $\sim 13 \text{ cm}^{-1}$ para o pico de mais alta energia (cadeias menores), quando o sistema é submetido à altas pressões no intervalo de 0–10 GPa. Esse efeito foi atribuído à coalescência entre cadeias vizinhas, aumentando o comprimento da cadeia e consequentemente produzindo um amolecimento na frequência das C_n [21].

Devido à sensibilidade da banda G ao acoplamento elétron-fônon [76, 77, 78], a análise do seu perfil de intensidade e da frequência Raman é uma maneira eficaz de sondar as interações entre o tubo hospedeiro e o material envolvido em uma funcionalização

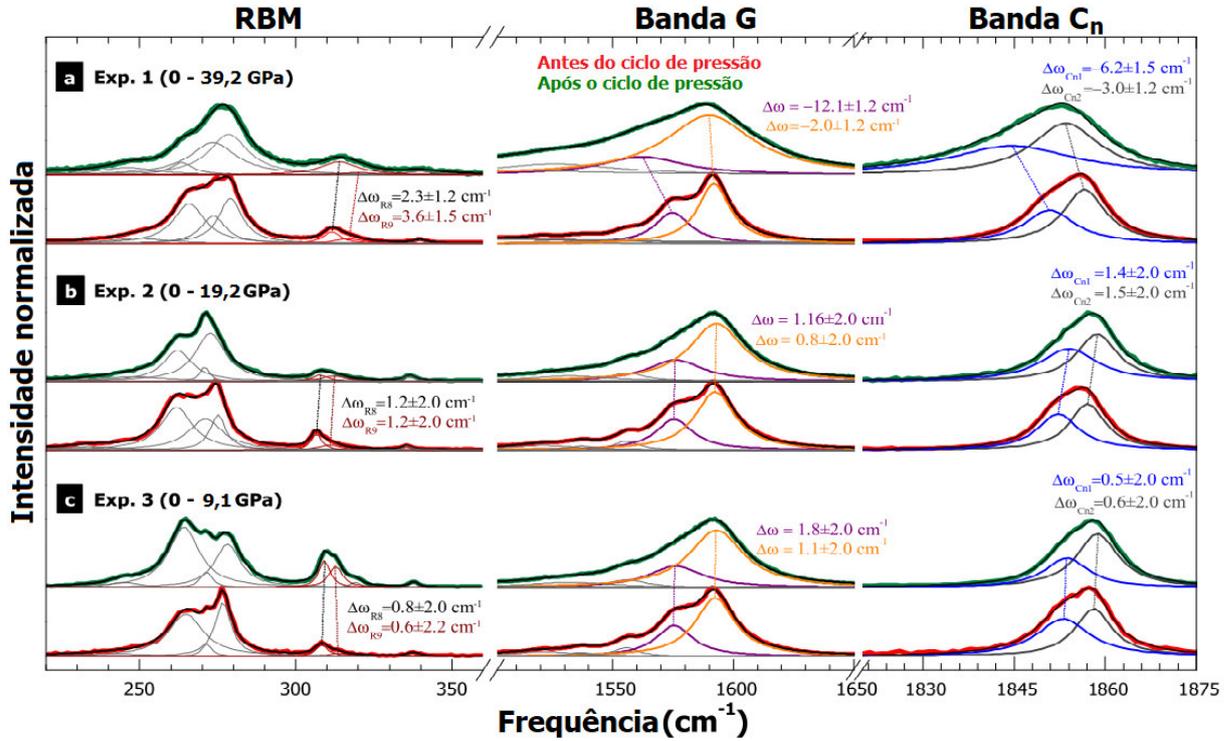
endoédrica não covalente e efeitos induzidos por mudanças em parâmetros externos, tais como a pressão. Sabe-se que o efeito de um carregamento positivo (ou negativo) em CNTs dá origem a um “upshift” (“downshift”) na frequência da banda G [78]. Por outro lado, a renormalização da energia dos fônons dos CNTs devido à dopagem (do tipo n, negativa ou p, positiva) ou a transferência de carga sempre desloca a banda G para altas frequências [76, 78]. Assim, uma competição entre os dois efeitos dá a direção de deslocamento da frequência da banda G. Conseqüentemente, um “downshift” na banda G só é possível se a molécula envolvida for um dopante de tipo n, ou igualmente, se o tubo recebe carga negativa [79, 80].

As mudanças dos modos RBM dos CNTs preenchidos com diferentes moléculas tem sido atribuído à TC, forças de vdW e a deformações mecânicas. Em particular, um “upshift” observado nos modos RBM de $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ (em tubos com diâmetro no intervalo de 0,7–1,0 nm) e $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$, após os CNTs encapsularem moléculas de dimetil-quatertiofeno, [81] e Zn-difenilporfirina [82], respectivamente, foram atribuídos ao efeito de deformação mecânica das paredes dos CNTs.

Nesse cenário, atribuímos as mudanças irreversíveis observadas nas bandas C_n e $G_{interno}^+$ (e ausente no componente $G_{externo}^+$) como sendo devido à ligação cadeia-tubo interno formada em alta pressão, permanecendo essa ligação mesmo após o sistema retornar à pressão ambiente. Na verdade, o “downshift” no modo $G_{interno}^+$ exclui a hipótese de coalescência entre cadeias C_n vizinhas, uma vez que, caso isso ocorresse, não deveria modificar a frequência da banda G, de fato, modificaria apenas a frequência da banda C_n . Além disso, exclui também a suposição de que a TC seja responsável por esse “downshift”, caso isso ocorresse, deveríamos verificar um “upshift” na frequência da banda $G_{interno}^+$ (a carga é transferida do CNTs para a C_n). Além disso, o “upshift” irreversível dos modos R7 e R8 também corrobora com nossa hipótese.

Com o objetivo de investigar o intervalo de pressão em que a ligação irreversível entre cadeia-tubo é formada, realizamos dois experimentos, nos intervalos de pressão: Exp.2 (0–19,2 GPa) e Exp.3 (0–9,1 GPa). A Fig. 42 compara os espectros Raman medidos antes e após o ciclo de pressão, destacando as três regiões espectrais de interesse (RBM, banda G e banda C_n). Após o sistema retornar à pressão ambiente, não foram observadas mudanças espectrais significativas nos Exp.2 e Exp.3 para os modos associados ao CNT e à banda C_n . De fato, observamos no Exp.1 algumas mudanças, tais como: um pequeno “upshift” nos modos RBM R7 e R8, alargamento da banda G, um “downshift” no componente $G_{interno}^+$ e um pronunciado “downshift” na banda C_n . Os resultados revelam que a pressão crítica para formar as ligações irreversíveis entre cadeia-tubo deve ser superior ao valor da pressão de colapso radial do CNT. Além disso, a reversibilidade do modo $G_{externo}^+$ indica que a ligação cadeia-tubo induzida pela pressão, ocorre apenas entre a parede do tubo interno e a cadeia de carbono.

Figura 42: Espectros Raman medidos, com energia de excitação 2,33 eV, antes e após o ciclo de pressão em três diferentes regimes: (a) 0–39,2 GPa; (b) 0–19,2 GPa and (c) 0–9,1 GPa. É mostrado a diferença ($\Delta\omega$) entre a frequência Raman antes e após o ciclo de pressão para os CNT e o modo das C_n .



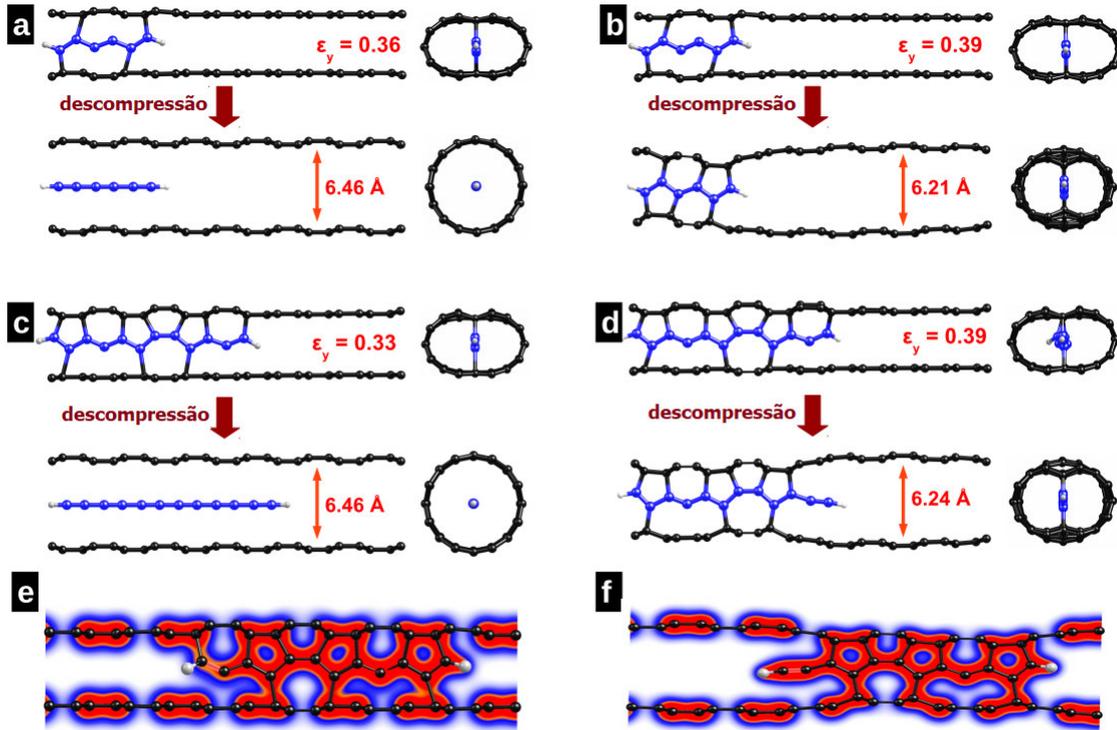
Fonte: Dados da pesquisa.

Tais mudanças irreversíveis também foram avaliadas qualitativamente por cálculos DFT. Observamos que para deformações acima de $\epsilon_y = 0,30$ ($d = 4,52\text{\AA}$), ocorre uma forte re-hibridização dos orbitais π para formar a ligação química entre a cadeia e a parede do nanotubo (conforme a Fig. 37(g)), o que indica uma transição da cadeia linear de carbono para uma estrutura do tipo zigue-zague (forte caráter sp^2). Esse efeito foi observado para todas as cadeias de carbono estudadas. A análise detalhada dos comprimentos das ligações carbono-carbono mostram que seus valores são próximos de $1,40\text{\AA}$, o que é semelhante ao conhecido para nanoestruturas de carbono sp^2 .

Para verificar a estabilidade da ligação cadeia-nanotubo, estudamos a reversibilidade do processo após a aplicação da deformação. A Fig. 43 mostra estruturas otimizadas do sistema híbrido cadeia-nanotubo com deformação máxima ($\epsilon_y = 0,33, 0,36$ e $0,39$) e após a liberação da deformação. Essa figura mostra os resultados para as cadeias com dois diferentes comprimento, C_6H_2 e $C_{12}H_2$. Quando a deformação uniaxial é eliminada da superfície do nanotubo, observamos que as estruturas híbridas formadas com as deformações $\epsilon_y = 0,33$ e $\epsilon_y = 0,36$, não são estáveis, e a seção transversal do nanotubo retorna à sua forma circular original (Figs. 43(a) e (c)).

É interessante notar que, nestas deformações ($\epsilon_y = 0,33$ e $\epsilon_y = 0,36$), a menor

Figura 43: Sistema híbrido cadeia-nanotubo formado dentro do nanotubo após o valor de deformação de $\epsilon_y = 0,30$. Para $C_6H_2@CNT$, a formação da ligação cadeia-nanotubo é reversível para $\epsilon_y = 0,36$ (a), mas é irreversível para $\epsilon_y = 0,39$ (b); para $C_{12}H_2@CNT$, submetido à $\epsilon_y = 0,33$, a ligação cadeia-nanotubo é reversível (c), mas é irreversível para $\epsilon_y = 0,39$ (d); função densidade de carga para $C_{12}H_2@CNT$ quando esse está sujeito à deformação $\epsilon_y = 0,39$ (e) e após a liberação da deformação uniaxial (f). O valor máximo da densidade de carga (região vermelha) corresponde à $0,15 e^-/\text{\AA}^3$.



Fonte: Dados da pesquisa.

distância entre parede-parede está entre $d = 4,52 \text{ \AA}$ e $4,13 \text{ \AA}$, o que significa uma distância entre cadeia-parede de $2,20 \text{ \AA}$ a $2,06 \text{ \AA}$. Portanto, essa distância da cadeia à parede do nanotubo parece não ser suficiente para estabilizar o sistema híbrido ligado após a remoção da deformação uniaxial. No entanto, observamos que, para o sistema híbrido formado acima de $\epsilon_y = 0,39$, são estáveis e o processo de ligação é irreversível (Figs. 43(b) e (d)). Isso também pode ser confirmado pela análise dos gráficos da densidade de carga para os sistemas pressionados (Fig. 43(e)) e após a compressão (Fig. 43(f)), isso indica que a ligação cadeia-nanotubo é estável. Observamos também que essas cadeias de carbono permanecem ligados à parede interna do nanotubo criando uma estrutura colapsada modulada, pois a parede do tubo livre de ligações com a cadeia retorna à sua forma circular. Todas essas previsões confirmam que a ligação irreversível entre cadeia-nanotubo podem ser formadas após submetidas às condições de alta pressão, como sugerido pelas mudanças observadas nos resultados experimentais.

Finalmente, é importante mencionar que o sinal Raman das cadeias C_n é atenuado para pressões acima de 9,2 GPa. Nesse momento ocorre o início da deformação do tubo, mas antes ainda da pressão observada em que as cadeias se ligam ao tubo (o sinal desaparece). A forte transferência de carga (do tubo para a cadeia) observada nos cálculos de DFT poderia alterar significativamente o “gap” da cadeia de carbono, o que poderia afetar diretamente a condição de ressonância dos modos da cadeia à medida que a pressão aumenta. Podemos observar a partir dos cálculos de DFT que a transferência de carga aumenta significativamente mesmo antes da formação de ligação nanotubo-cadeia. Portanto, é razoável esperar que o sinal Raman das C_n seja fortemente atenuado para valores de pressão antes da evidência experimental do colapso do nanotubo e da deformação da ligação cadeia-tubo.

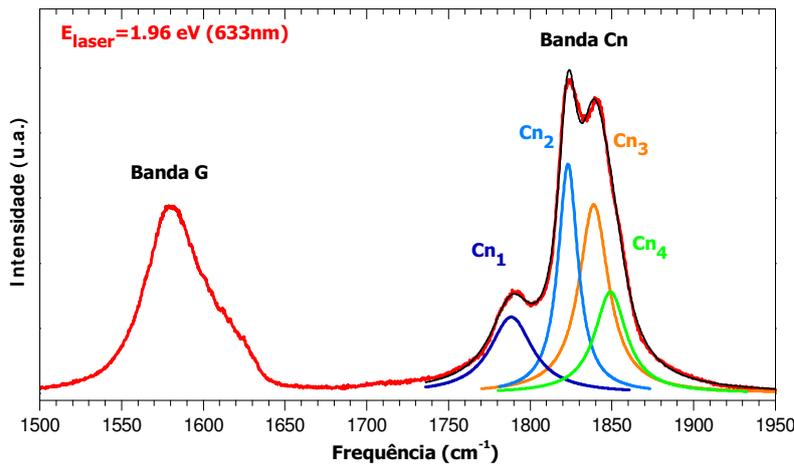
3.2 Sistema C_n @MWCNTs em altas pressões

Nas seções seguintes serão discutidos os resultados dos experimentos realizados em condições de altas pressões (0–28 GPa) no sistema C_n @MWCNTs. Também será estudado o efeito da ligação cadeia-cadeia no interior dos MWCNTs induzidos pela pressão. Será feita uma análise do comportamento da frequência das bandas G e C_n em função da pressão, objetivando evidenciar o efeito da ligação entre a cadeia e o tubo mais interno.

3.2.1 Coalescência entre cadeias no sistema C_n @MWCNTs

A Fig. 44 mostra o espectro Raman da amostra C_n @MWCNTs (em condições de T e P ambientes) medido com energia de excitação de 1,96 eV (633 nm). Esse espectro apresenta uma banda em torno de $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, associada ao modo característico do tubo (banda G) e uma banda mais intensa $\sim 1850 \text{ cm}^{-1}$ associada ao modo de estiramento das ligações $C\equiv C$ das cadeias lineares de carbono encapsuladas nos CNTs [8, 18, 20, 21, 22, 54, 55]. O perfil da banda C_n foi descrito usando quatro funções lorentzianas, rotuladas na Fig. 44 por C_{n1} , C_{n2} , C_{n3} e C_{n4} . Cada componente representa a resposta Raman associada a cadeias de diferentes comprimentos (L); e a sua frequência é inversamente proporcional ao comprimento da cadeia, $\omega_{chain} \propto 1/L$ [19].

Figura 44: Espectro Raman da amostra C_n @MWCNT obtida nas condições de T e P ambientes. A região da banda das cadeias lineares de carbono em torno de 1850 cm^{-1} foi ajustada usando quatro funções lorentzianas, identificadas como: C_{n1} , C_{n2} , C_{n3} e C_{n4} .

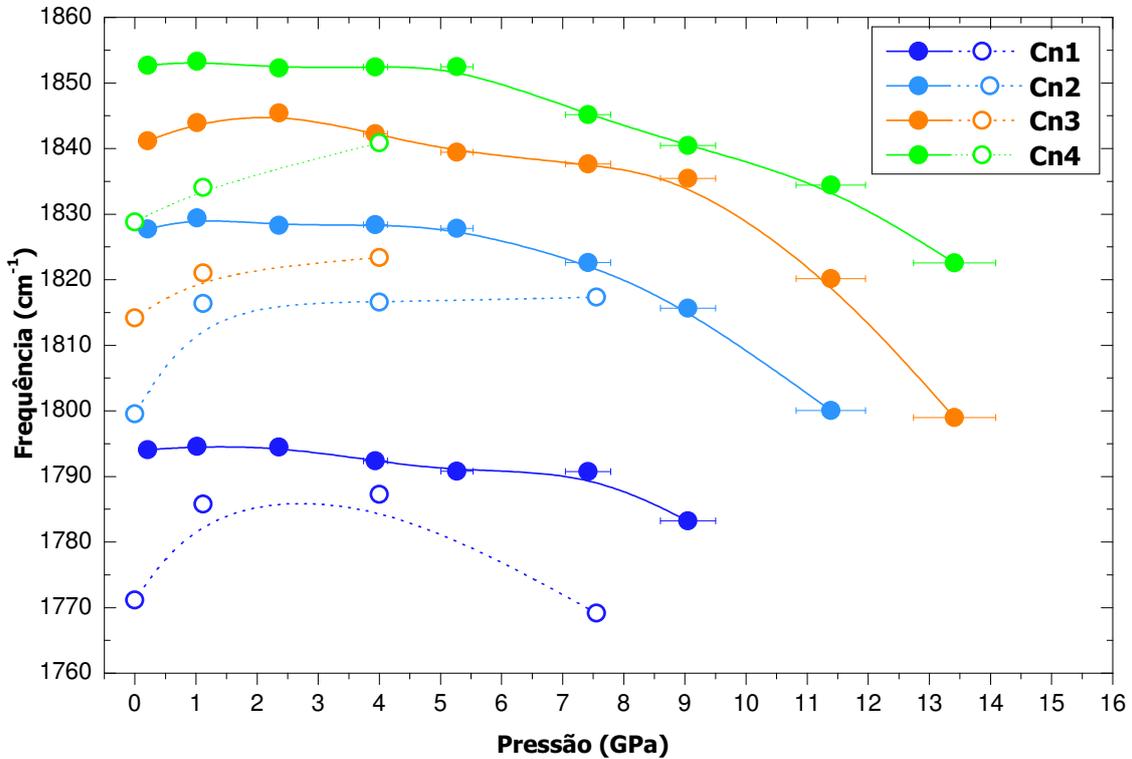


Fonte: Dados da pesquisa.

A evolução da banda C_n dos espectros medidos na amostra C_n @MWCNTs em função do aumento de pressão (0–28 GPa) foi descrita usando a frequência de cada componente ω_{Cn1} , ω_{Cn2} , ω_{Cn3} e ω_{Cn4} . A Fig. 45 mostra a dependência dessas componentes com a pressão, tanto durante a compressão quanto durante a descompressão. Apesar do

intervalo de pressão investigado compreender 0–28 GPa, só foi possível acompanhar o comportamento da banda C_n até 13,5 GPa, devido à perda de ressonância para pressões acima desse valor. A redução gradativa na frequência das bandas relacionadas com as cadeias na compressão do sistema está em concordância com os resultados obtidos para as amostras C_n @DWCNTs e é interpretado usando o mesmo modelo. Após o ciclo de pressão as frequências ω_{Cn1} , ω_{Cn2} , ω_{Cn3} e ω_{Cn4} diminuem, em relação aos valores seus originais, de $22,9 \text{ cm}^{-1}$, $28,2 \text{ cm}^{-1}$, $27,0 \text{ cm}^{-1}$ e $23,9 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente.

Figura 45: Dependência das frequências ω_{Cn1} , ω_{Cn2} , ω_{Cn3} e ω_{Cn4} com a pressão. Os símbolos fechados (abertos) indicam a compressão (descompressão) do sistema C_n @MWCNTs. As linhas sólidas (pontilhadas) são guias para os olhos durante a compressão (descompressão) do sistema. Em alguns casos as barras de erro associadas com as frequências são menores que o tamanho dos pontos no gráfico.



Fonte: Dados da pesquisa.

Andrade *et al.* mostraram uma irreversibilidade na banda C_n no sistema C_n @MWCNTs sob o ciclo de pressão 0–10 GPa, apresentando um “downshift” $\Delta\omega_{Cn} \sim 13 \text{ cm}^{-1}$ na intensidade máxima da banda das cadeias após o experimento. Esse resultado foi interpretado como o aumento da massa m da cadeia devido à coalescência de cadeias menores, induzidas pela pressão aplicada ao sistema [21]. Com isso, ω_{Cn} diminui, de acordo com o sistema clássico massa-mola quando m aumenta, pois $\omega_{Cn} \propto m^{-1/2}$.

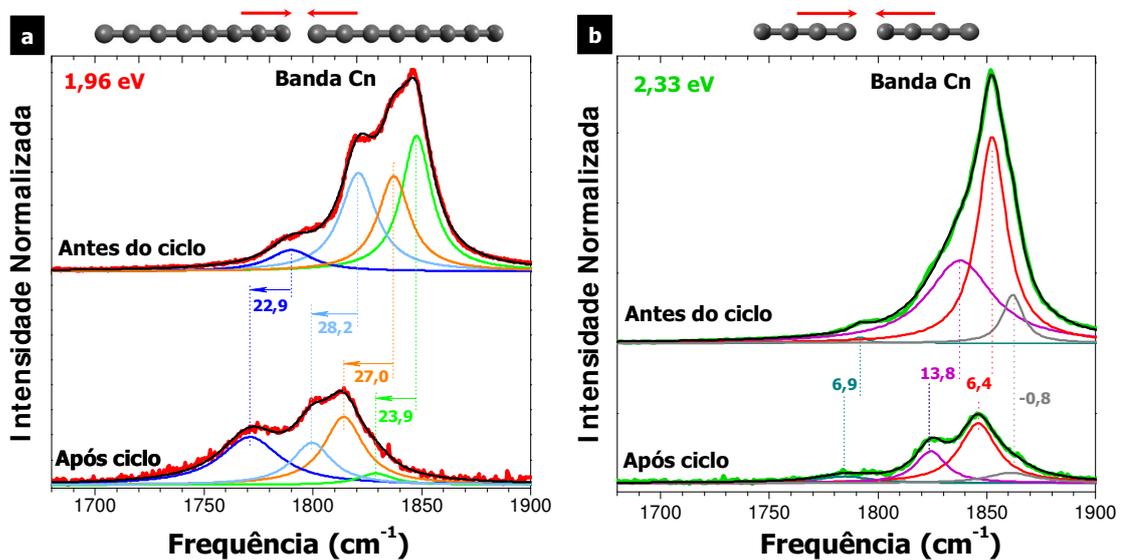
Nesse sentido, as frequências das cadeias menores (C_{n3} e C_{n4}) diminuem pelo mesmo motivo da Ref. [21]. No entanto, observamos um aumento de $\sim 237\%$ e $\sim 402\%$

nos “downshift” das respectivas frequências C_{n1} e C_{n2} para o ciclo de pressão até 28 GPa, comparada com os valores obtidos no ciclo de 0 – 10 GPa, e portanto, concluímos que esses elevados aumentos no “downshifts” são ativados apenas em pressões acima de 0 – 10 GPa.

3.3 Coalescência entre cadeias de diferentes tamanhos

Visando analisar o comportamento das cadeias menores e maiores sob pressão, realizamos experimentos de altas pressões usando as energias de excitações 1,96 eV (para acessar as cadeias maiores) e 2,33 eV (para acessar as cadeias menores). As Figs. 46(a) e 46(b) comparam a região da banda C_n dos espectros obtidos das amostras C_n @MWCNTs antes e após o ciclo de pressão 0–28 GPa. Após o ciclo de pressão, o “downshift” medido com a linha 1,96 eV (Fig. 46(a)) é superior ao medido com 2,33 eV (Fig. 46(b)).

Figura 46: Comparação entre os espectros obtidos na amostra C_n @MWCNT antes (espectros superiores) e após (espectros inferiores) o ciclo de pressão 0–28 GPa, utilizando as energias de excitação de 1,96 eV (a) e 2,33 eV (b). Os espectros estão normalizados pela intensidade máxima da banda G.



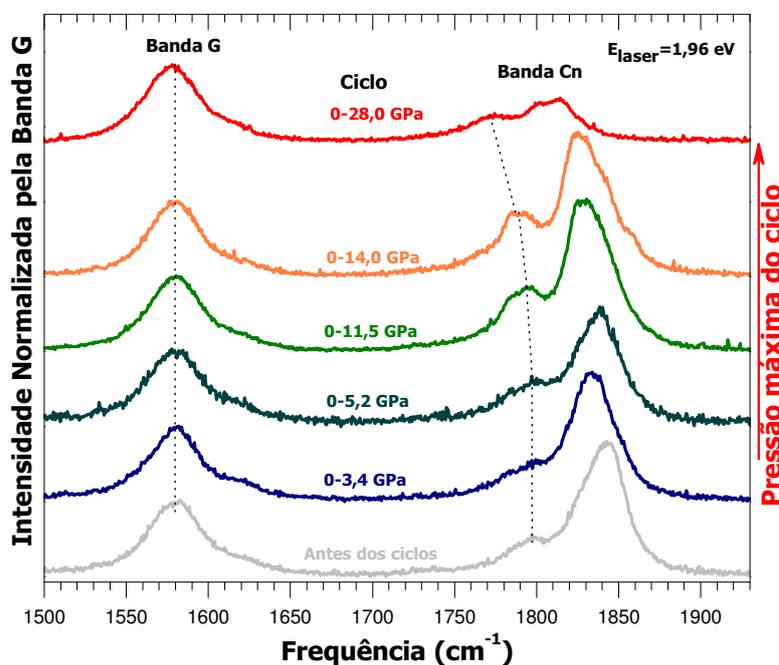
Fonte: Dados da pesquisa.

Interpretamos que esses altos valores de “downshift” ($\sim 21 \text{ cm}^{-1}$) observado nas frequências mais baixas, devem-se à coalescência entre cadeias maiores, formando cadeias com comprimento ainda maior. Porém, este efeito é ativado apenas em pressões superiores a 10 GPa, o que justifica o fato de não terem sido observados “downshifts” significativos para essas componentes no ciclo 0–10 GPa no estudo realizado por Andrade *et al.* [21].

Dessa forma, os “downshifts” mostrados nas Figs. 46(a) e 46(b) são atribuídos à formação de ligações C_n-C_n no interior dos MWCNTs. Considerando que a energia do “gap” das cadeias é inversamente proporcional ao comprimento das cadeias ($E_g \propto 1/L$), concluímos que ao acessar o sistema com energia 1,96 eV (2,33 eV), estamos sondando a ligação entre cadeias maiores (menores). Desta maneira, o aumento da massa na coalescência entre cadeias maiores é superior ao da coalescência entre cadeias pequenas, fato que justifica o elevado “downshift” na banda C_n após o ciclo de pressão (ver Fig. 46(a)), comparado com o “downshift” da Fig. 46(b).

Objetivando explorar detalhes do efeito da ligação C_n-C_n , a amostra C_n @MWCNTs foi submetida à ciclos com diferentes intervalos de pressão 0–3,4 GPa, 0–5,2 GPa, 0–11,5 GPa, 0–14,0 GPa e 0–28,0 GPa. A Fig. 47 mostra os espectros medidos na amostra após esses respectivos ciclos de pressão. Nessa Figura é possível identificar a região das vibrações tangenciais (banda G) e a banda C_n . A frequência e a forma da banda G é reversível para todos os ciclos investigados.

Figura 47: Evolução dos espectros obtidos da amostra C_n @MWCNT após os ciclos de pressão: 0–3,4 GPa, 0–5,2 GPa, 0–11,5, 0–14 GPa, 0–28,0 GPa. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.



Fonte: Dados da pesquisa.

Percebe-se que para os ciclos de pressão 0–3,4 GPa e 0–5,2 GPa a frequência do pico em torno de 1800 cm^{-1} (cadeias maiores) é reversível. Além disso, tem-se um aumento na intensidade deste pico, relativamente à banda G. Atribuímos que isso esteja relacionado ao aumento da população das cadeias maiores devido à ligação cadeia-cadeia (menores) promovidas nesses ciclos de pressão. Para os ciclos de pressão 0–14,0 GPa e 0–28,0 GPa

a frequência da banda das cadeias maiores são irreversíveis, o que indica que para esses intervalos de pressão as cadeias maiores começam a ligar-se.

É interessante notar que para o ciclo de pressão 0–28,0 GPa a banda C_n apresenta um forte “downshift” tanto para a banda das cadeias pequenas (frequências maiores) como para as cadeias maiores (frequências menores). Isso corrobora com os resultados mostrados na Fig. 45, indicando que as cadeias maiores, por serem mais estáveis, necessitam de pressões mais elevadas para perturbá-las e ativar a barreira de formação da ligação C_n-C_n . A redução na intensidade da banda das cadeias no ciclo 0–28 GPa deve-se à perda de ressonância das cadeias formadas.

Os resultados teóricos de Andrade *et al.* [21] dão indicativo de que a pressão necessária para induzir a ligação entre cadeias depende da quantidade de átomos de carbono.

A Fig. 48, extraída da Ref. [21], mostra a energia potencial entre pares de cadeias lineares de carbono com comprimentos: 19 C-20 C, 19 C-19 C e 20 C-20 C. A redução abrupta na energia potencial é identificada como sendo a reação entre duas cadeias, formando cadeias com tamanho maior. Os resultados da Fig. 48 parece sugerir que a pressão em que ocorre a coalescência entre cadeias aumenta quanto a quantidade de átomos das cadeias envolvidas no processo aumenta. Destacamos que é necessário um estudo teórico mais detalhado envolvendo uma quantidade maior de pares de cadeias, incluindo as cadeias mais curtas.

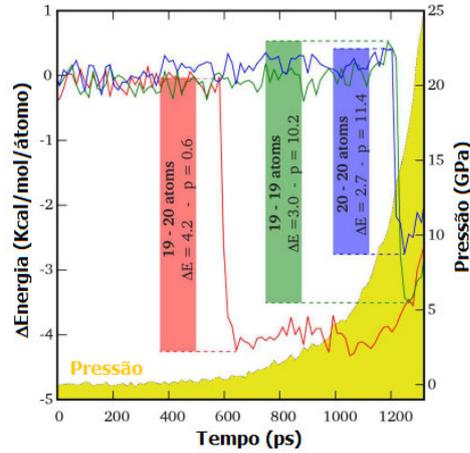
Esse fato sugere a extrema sensibilidade que esse sistema possui frente ao número de átomos de carbono contidos na cadeia. Isso também abre a possibilidade de formação de cadeias ultra longas dentro de MWCNTs, submetendo o sistema a vários ciclos de pressão mais elevados, mas uma comprovação direta desse fato não é trivial.

3.4 O efeito da ligação entre o tubo mais interno e a cadeia de carbono

3.4.1 Banda G

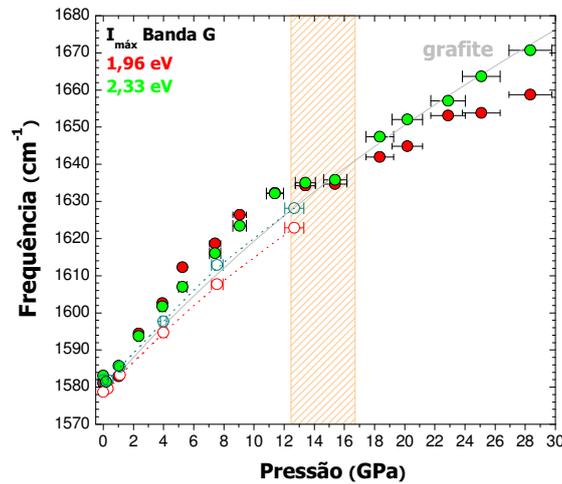
A Fig. 49 mostra a dependência da frequência da banda G (ajustado pela intensidade máxima da banda G) com a pressão, usando as energias de excitação de 1,96 eV e 2,33 eV. É importante observar que na compressão do sistema, independente da energia de excitação utilizada, a curva ω_G versus P apresenta uma leve redução no coeficiente de pressão ($\partial\omega_G/\partial P$) em torno de 14 GPa (área hachurada na Fig. 49). Além disso, ω_G apresenta uma histerese na descompressão do sistema, com reversibilidade quase total após o ciclo de pressão.

Figura 48: Evolução da energia potencial da cadeia durante a compressão hidrostática. Curvas vermelha, verde e azul mostram a energia potencial da cadeia durante o processo de coalescência para cadeias compostas por 19–20, 19–19 e 20–20 átomos de carbono. A curva amarela representa a evolução da pressão do sistema.



Fonte: Retirada da Ref. [21].

Figura 49: Dependência da frequência da banda G (tomada no ponto de intensidade máxima do pico) com a pressão para a amostra C_n @MWCNT. Os símbolos fechados (abertos) indicam a compressão (descompressão) do sistema. As linhas sólidas (pontilhadas) são guias para os olhos na compressão (descompressão) do sistema. A curva contínua em cinza mostra o comportamento da banda G no grafite.



Fonte: Dados da pesquisa.

Baseado no comportamento de ω_G versus P para o sistema C_n @DWCNTs, interpretamos que essa pequena mudança no coeficiente $\partial\omega_G/\partial P$ em torno de 14 GPa, pode indicar mudanças na secção transversal dos diversos tubos. Com isso, inferimos que o intervalo de pressão 0 – 28 GPa também pode favorecer a ligação entre a cadeia e o nanotubo de carbono mais interno. A partir dos resultados é possível inferir esse fato,

mesmo que a grande quantidade de paredes dos MWCNTs limita a verificação de eventuais deformações induzidas nos tubos mais internos.

3.4.2 Ligação cadeia-tubo nos sistemas C_n @MWCNTs e C_n @DWCNTs

A Fig. 50 mostra os espectros das amostras C_n @MWCNT (Figs. 50(a)-(b)) e C_n @DWCNT (Figs. 50(c)-(d)) obtidas em diferentes pressões. Verifica-se das Figs. 50(a)-(b) que a banda C_n desaparece do espectro em torno de 13 GPa, independente da energia de excitação, ou seja, independente do comprimento da cadeia. Isso também é observado para o sistema C_n @DWCNTs sob pressão (Figs. 50(c) e (d)), onde o desaparecimento da banda C_n foi associado à mudança de hibridização sp para sp^2 , causada pela ligação entre cadeia-tubo interno, conforme foi discutido na seção anterior. Essas observações a partir dos dados experimentais estão em concordância com os resultados teóricos que mostram que as cadeias com os comprimentos diferentes ($C_{10}H_2$ e $C_{14}H_2$) encapsuladas por CNTs com mesmo diâmetro, ligam-se ao tubo em torno da mesma deformação ($\epsilon_y = 0,30$), conforme as Figs. 37(b) e (c). Essas considerações reforçam nossa hipótese de que possivelmente a ligação entre cadeia-tubo também ocorre no sistema C_n @MWCNT.

Comparando as Figs. 50(a) e (b) com as Figs. 50(c) ou (d), observa-se que a banda C_n sai de ressonância para a pressão ~ 13 GPa, mesmo se tratando de sistemas com quantidade de paredes diferentes. A cadeia se liga ao nanotubo quando desaparece o sinal (em torno de 13 GPa). Não temos como afirmar com precisão a pressão de colapso, pois o comportamento de $\omega_G(P)$ observado na Fig. 49 vem tanto de tubos preenchidos com cadeias como de tubos vazios, já que a Figura foi construída tomando a intensidade máxima da banda G e representa a resposta Raman de diversas paredes.

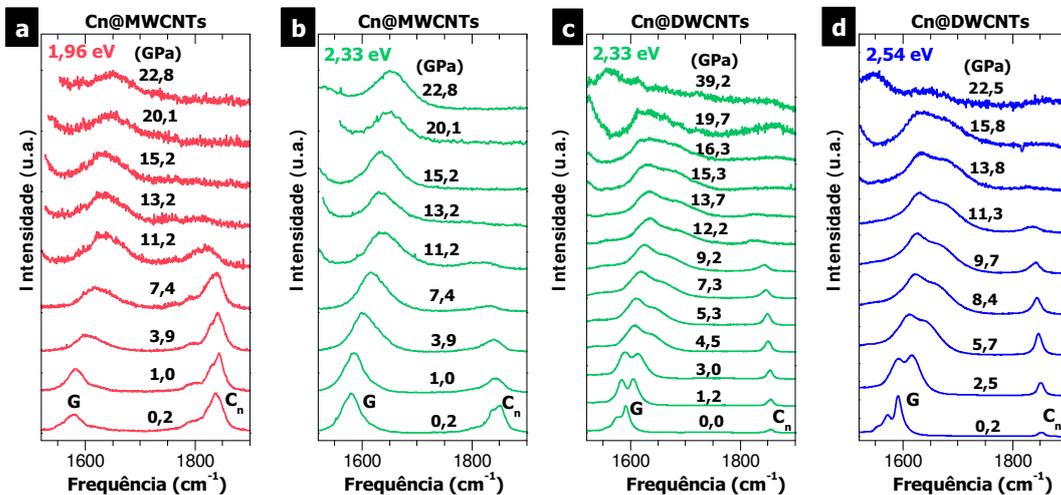
Geralmente o preenchimento dos nanotubos de carbono aumenta a pressão de colapso, salvo o caso em que o preenchimento não é homogêneo, o que pode desestabilizar as paredes e diminuir a pressão de colapso. Por exemplo, a pressão de colapso (3,85 GPa) dos SWCNTs vazios com $d_t = 1,32$ nm, aumenta para o intervalo de 14 – 17 GPa quando estão preenchidos com água [29] e tem $P_c > 40$ GPa quando preenchidos com Argônio [83]. Assim, é esperado que os DWCNTs tenham maior P_c que os SWCNTs. No entanto, estudos teóricos mostram que a P_c dos DWCNTs diminui quando a relação da distância ($\frac{d_{ext}-d_{int}}{2}$) entre as paredes nos nanotubos aumenta. A deformação do nanotubo externo transmite uma pressão não homogênea ao nanotubo interno, o qual colapsa em uma pressão inferior àquela dos SWCNTs com diâmetro equivalente [30]. Esse não é o caso das amostras C_n @MWCNT investigadas neste trabalho, pois as análises das imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostram uma distância entre paredes em torno de $0,35 \pm 0,02$ nm, que é a distância inter-planar do grafite [54].

As simulações de dinâmica molecular nos tubos DWCNTs (9,9)@(14,14) com distância gráfica entre as paredes do CNTs, sugerem que tanto os CNTs interno como

externo colapsam simultaneamente ($P_c \sim 1,8$ GPa). Foi verificado também que a pressão de colapso para os DWCNTs é apenas um pouco maior que a dos SWCNTs de mesmo diâmetro interno [84]. Recentemente Balima *et al.*, estudaram o colapso dos MWCNTs vazios e com diâmetro interno entre 1,2–5,3 nm, tendo ótima concordância com a relação $P_c \propto 1/d_{int}^3$ ³ [85]. A mesma dependência também é verificada em DWCNTs [30]. Todas essas observações, sugerem que a pressão de colapso dos nanotubos é essencialmente governada pelo diâmetro do tubo mais interno e pela distância entre as paredes dos tubos.

Nessa linha de raciocínio, a observação do desaparecimento da banda C_n para o sistema C_n @MWCNTs e C_n @DWCNTs em pressões similares (Fig. 50) parece indicar que a quantidade de paredes não influencia de forma significativa a pressão de formação das ligações cadeia-tubo, dependendo esta apenas do diâmetro do tubo mais interno. Isso é razoável, uma vez que as medidas de microscopia eletrônica de transmissão mostram que o diâmetro do tubo mais interno do sistema C_n @MWCNTs ($\sim 0,82$ nm) [54]. Esse resultado é muito próximo daquele do sistema C_n @DWCNTs ($\sim 0,74$ nm) e do diâmetro ideal para a existência das cadeias lineares de carbono.

Figura 50: Evolução dos espectros Raman medidos nas amostras C_n @MWCNT (a)-(b) e C_n @DWCNT (c)-(d) com o aumento da pressão do sistema. Dados obtidos com as energias de excitação 1,96 eV, 2,33 eV e 2,54 eV.



Fonte: Dados da pesquisa.

Os experimentos de pressão em C_n @MWCNT realizados aqui não permitem extrair informações que separe os efeitos da ligação cadeia-tubo e da ligação C_n - C_n em intervalos distintos de pressão.

³ Onde, d_{int} é o diâmetro do tubo mais interno.

3.5 Cadeias de enxofre encapsuladas por SWCNTs

Analisaremos agora os dados de espectroscopia Raman obtidos para as amostras de S@SWCNTs-HiPCO e S@SWCNTs-EA com quatro diferentes energias de excitação. Verificamos que a ressonância das cadeias de enxofre parece depender do caráter metálico do tubo que as encapsulam e da distância entre a cadeia e o tubo, ou seja, do alto confinamento em que elas se encontram. Será mostrado que os experimentos de alta pressão podem ser usados para evidenciar o preenchimento dos tubos de maiores diâmetro, com cadeias de enxofre. Além disso, será feita uma análise do comportamento vibracional em altas pressões das cadeias de enxofre encapsuladas por SWCNTs-HiPCO. Não foi possível realizar esse procedimento para as amostras S@SWCNTs-EA, pois elas não apresentaram ressonância.

3.5.1 Ressonância das cadeias de enxofre

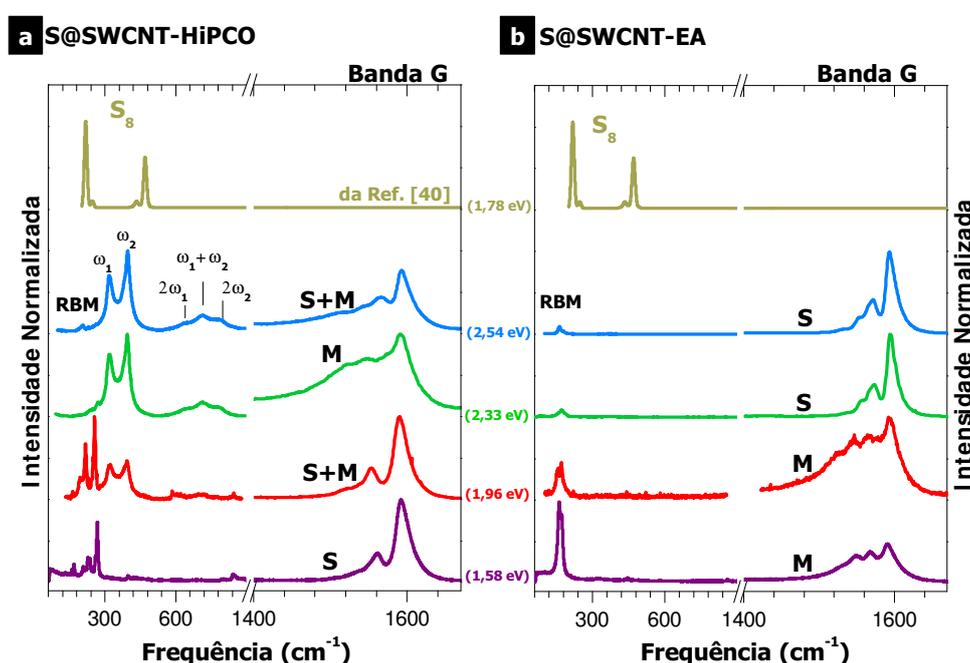
As Figs. 51(a) e (b) mostram, respectivamente, os espectros Raman medidos nas amostras S@SWCNT-HiPCO e S@SWCNT-EA em condições ambientes de T e P, com as energias de excitações 1,58, 1,96, 2,33 e 2,54 eV. Os espectros mostram picos característicos dos nanotubos; as regiões de frequência entre $150\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ atribuída aos RBMs e os picos em torno de $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1593\text{ cm}^{-1}$ atribuídos a banda G dos SWCNTs, bandas G^- e G^+ , respectivamente. Os picos que aparecem centrados em torno de 319 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 638 cm^{-1} , 715 cm^{-1} e 790 cm^{-1} , nos espectros da Fig. 51(a), são atribuídos às vibrações das espécies de enxofre encapsuladas pelos tubos [41]. Sendo que os picos que aparecem em torno de 319 cm^{-1} e 395 cm^{-1} (nomeados na figura como ω_1 e ω_2) correspondem às frequências das vibrações S–S do enxofre polimérico S_x [86]. Os valores encontraram-se em frequências menores, visto que a cavidade cilíndrica restrita dos SWCNTs impõe distorções às cadeias. O sinal das cadeias de S é tão intenso que é possível observar também os seus respectivos segundo harmônicos $2\omega_1 = 638\text{ cm}^{-1}$, $2\omega_2 = 790\text{ cm}^{-1}$ e a combinação $\omega_1 + \omega_2 = 715\text{ cm}^{-1}$.⁴

O pico em torno de 715 cm^{-1} também tem contribuições das vibrações do modo de estiramento S=S do dissulfeto (S_2) [87], que considerando o método utilizado na síntese da amostra S@SWCNTs, são originados dos S_2 (S=S) dentro dos tubos e que não foram utilizados para formar cadeias de S. Essa configuração é consistente com as recentes imagens obtidas por TEM de fragmentos S_3 de cadeias de S nas amostras S@SWCNTs ($d_t = 1,4 - 1,2\text{ nm}$), como ilustra as Figs. 52(a), (b) e (c). No entanto, no caso das nossas amostras, possivelmente o sinal desses radicais (baixo sinal Raman) não é resolvido por estarem suprimidos pelo sinal do modo de combinação $\omega_1 + \omega_2$.

Os espectros da Fig. 51(a) mostram que a banda das cadeias de S saem de ressonância com a diminuição da energia de excitação. Por outro lado, as espécies de S

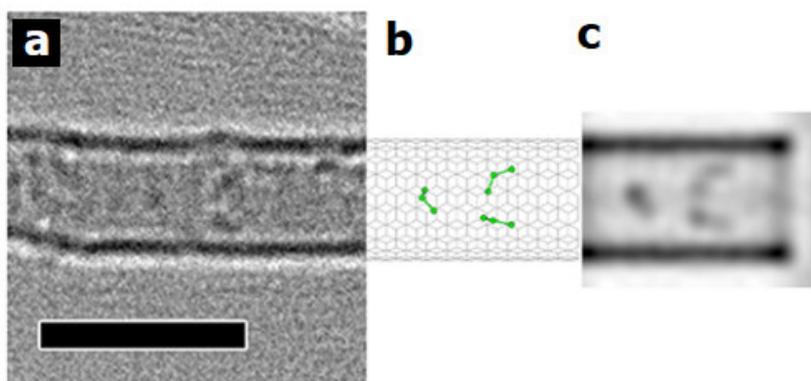
⁴ A intensidade dessa segunda ordem é baixa, porque esse efeito é menos provável, quando comparando com o espalhamento de primeira ordem.

Figura 51: Espectros Raman medidos nas condições ambientes de T e P utilizando diferentes energias de excitação do laser 1,58 1,96, 2,33 e 2,54 eV para os sistemas híbridos: (a) cadeias de enxofre encapsuladas por nanotubos de paredes simples (S@SWCNTs-HiPCO); (b) cadeias de enxofre encapsuladas por nanotubos de paredes simples (S@SWCNTs-EA). Os modos dos SWCNTs (RBM e banda G) e das cadeias de S são mostrados. As regiões espectrais das cadeias de S e da banda G estão normalizadas com intensidades entre 0 e 1. As letras S, M e (S+M) indicam o caráter elétrico dos tubos que estão em ressonância, semicondutor, metálico e (tanto semicondutor como metálico), respectivamente. A comparação desses espectros Raman com o do enxofre S_8 retirado da Ref. [40], indica que as amostras não contém enxofre S_8 ao redor dos tubos.



Fonte: Dados da pesquisa e Ref. [40].

Figura 52: (a) Fragmentos de cadeias de enxofre encapsuladas por SWCNTs; (b) e (c) imagens simuladas de S_3 @SWCNT; (átomos de carbono, cinza; átomos de enxofre, verde); barra escala, 2 nm.

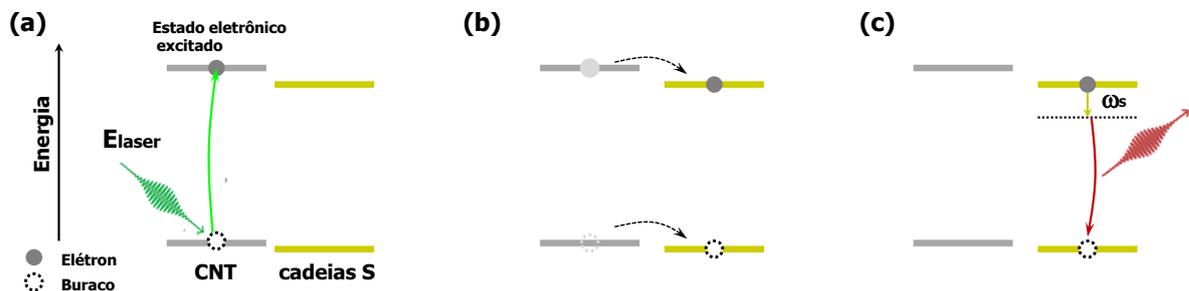


Fonte: Extraída da Ref. [39].

encapsuladas por CNTs de maior diâmetro (S@SWCNT-EA, $d_t=1,5$ nm) não apresentaram ressonância em nenhuma energia de excitação utilizada (ver Fig. 51(b)).

A grande intensificação no sinal Raman das cadeias de S encapsuladas por SWCNTs-HiPCO ($d_t=1,0$ nm), possivelmente deve-se à transferência de elétrons excitados do tubo para as cadeias de S, dada a aproximação (a distância cadeia-parede do tubo é muito pequena) entre estes dois sistemas [41]. Essa transferência de carga também é conhecida como transferência de elétrons de Dexter, e tem uma similaridade com a transferência de energia de Förster. No entanto, ela só ocorre em distância muito curta (da ordem de 0,1 nm) e onde há a sobreposição orbital das espécies envolvidas. As Figs. 53(a), (b), (c) mostram um esquema do processo de transferência de elétrons de Dexter. Esse efeito pode ser detectado usando medidas de luminescência resolvida no tempo “time-resolved luminescence spectroscopy”, que consiste em determinar o decaimento do tempo de vida dos éxcitons quando há a presença de receptores [88]. Isso foi detectado entre SWCNTs vizinhos e entre tubo interno e externo em DWCNTs [89, 90]. Os elétrons podem ser transferidos entre uma espécie e outra quando a densidade de estados eletrônicos da espécie doadora se sobrepõe ao da espécie aceitadora. Caso contrário, a quantidade de aceitadores é reduzida, consequentemente o decaimento do tempo de vida diminui. Além disso, a eficiência da transferência de elétrons (K_{dexter}) decai exponencialmente com a distância entre as espécies Doadora-Aceitador (r_{DA}), ou seja, $K_{dexter} \propto \exp\left(\frac{-2r_{DA}}{L}\right)$, onde L é a soma dos raios de vdW do doador e aceitador.

Figura 53: (a) Criação de um éxciton no CNT após a aniquilação de um fóton incidente; (b) Transferência de éxcitons dos CNT excitado para as cadeias de S; (c) Espalhamento Raman observado nas cadeias de S, mesmo não sendo ressonante com a energia de excitação utilizada. A linha pontilhada horizontal em (c) representa um estado virtual.



Fonte: Adaptada da Ref. [91].

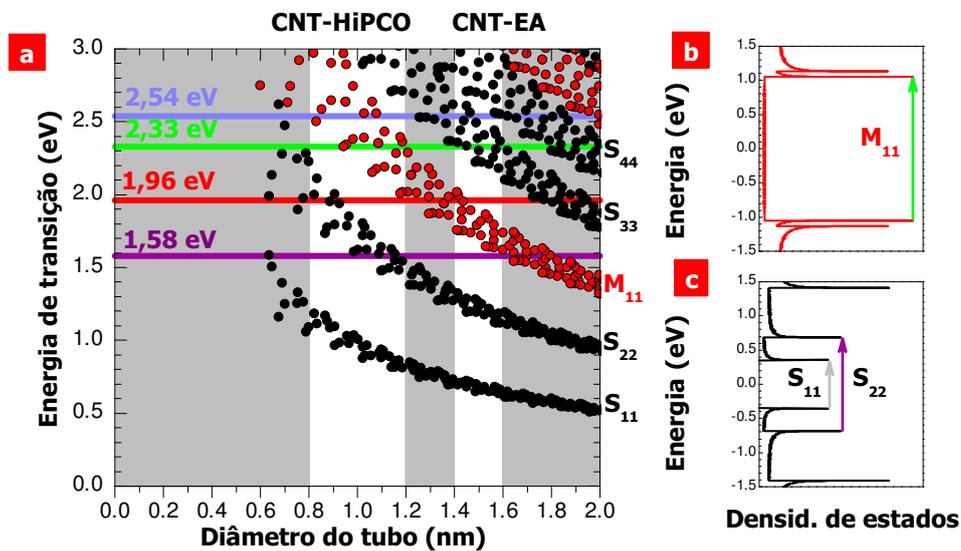
Assim, a grande distância cadeia-tubo é responsável pela ausência da ressonância das cadeias de S nos espectros Raman da amostra com grande diâmetro (SWCNTs-EA, $d_t \sim 1,5$ nm). Nesse caso, a transferência de elétrons é suprimida, porque os sistemas estão afastados, sendo extinto tanto o processo da Fig. 53(b) como o efeito Raman nas cadeias de S. Justifica-se também a ausência da ressonância das cadeias de S nos espectros com

dupla cadeia linear em SWCNTs ($d_t \sim 1,1$ nm); cadeias lineares em DWCNTs ($d_t \sim 0,6$ nm) e das cadeias em zigue-zague em DWCNTs ($d_t \sim 0,7$ nm) [35].

Sabe-se que a frequência do modo RBM (ω_{RBM} , [cm^{-1}]) está relacionada com o diâmetro do tubo (d_t , [nm]), $\omega_{RBM} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + 0,065d_t^2}$. Com essa relação juntamente com o gráfico de Kataura⁵ (E_{ii} versus d_t , E_{ii} versus $1/d_t$ ou E_{ii} versus ω_{RBM}) [92] é possível sondar o caráter eletrônico dos tubos ressonantes com determinadas energias de laser (ver Figs. 54(a) e (b)).

A Fig. 54(a) mostra o gráfico de Kataura E_{ii} vs d_t ; a interseção da faixa branca vertical destacada no gráfico com as energias de excitação (linhas horizontais), mostram os CNTs ressonantes e o seu caráter elétrico. Um esquema das possíveis transições entre as singularidades de van Hove para CNTs metálicos e semicondutores são mostrados nas Fig. 54(b) e (c), respectivamente.

Figura 54: (a) Energia das transições eletrônica versus diâmetro de nanotubos. Os círculos fechados em preto indicam os tubos semicondutores e os círculos em vermelho indicam os tubos metálicos. As barras verticais brancas indicam as delimitações para os diâmetros dos tubos HiPCO ($d_t \sim 1$ nm) e EA ($d_t \sim 1,5$ nm). Possíveis transições entre as singularidade de van Hove para nanotubos metálicos (b) e semicondutores (c), mostrados em (a).



Fonte: Adaptada da Ref. [93].

É interessante notar que os nanotubos da amostra S@SWCNTs-HiPCO sendo excitados com energias de 1,58 eV (S@CNT S_{22}) e 2,33 eV (S@CNT M_{11})⁶ possuem diâmetros similares, portanto, o confinamento da cadeia de S nestes sistemas são semelhantes (mesma distância cadeia-tubo). No entanto, as cadeias de S apresenta ressonância

⁵ O gráfico de Kataura relaciona a energia de transição eletrônica E_{ii} com o diâmetro do tubo excitado ou com a frequência do modo RBM.

⁶ As notações S_{ii} e M_{ii} representam, respectivamente, tubos Semicondutores e Metálicos; os índices ii representam as transições entre as i -ésima singularidades de van Hove na densidade de estados.

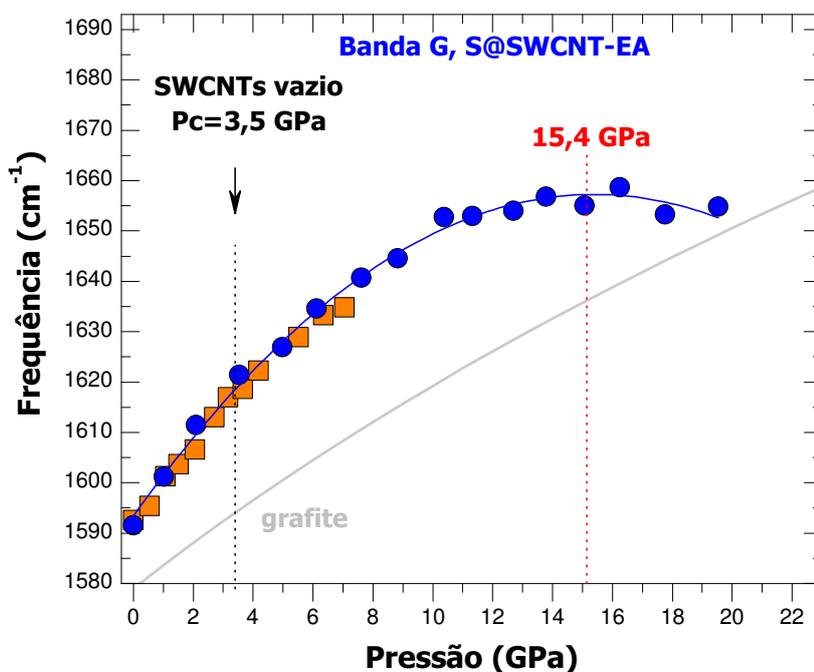
apenas quando excitados com a energia 2,33 eV, conforme foi observado na Fig. 51(a). Essa observação sugere que apenas o confinamento espacial das cadeias não é o fator decisivo para a verificação da ressonância das cadeias de S, sendo necessário também que o tubo encapsulante tenha caráter metálico. Um estudo recente mostrou que a inserção das cadeias de S lineares ou zigue-zague em nanotubos (SWCNTs, DWCNTs), aumenta o caráter eletrônico (nível de Fermi populado) dos tubos⁷ apenas quando o tubo mais próximo à cadeia (tubo interno) é metálico [35]. Essas considerações sugerem fortemente que as cadeias de enxofre encapsuladas por CNTs semicondutores não trocam elétrons.

Interpretamos que a transferência de elétrons entre nanotubos semicondutores e cadeias de S não ocorre porque as singularidades da densidade de estados eletrônicos desses tubos estão afastadas das singularidades das cadeias de S, em outras palavras, a densidade de estados dos dois sistemas não se interceptam em energia. Isto fica claro, considerando que as primeiras energias de transições nos tubos semicondutores (S_{11} e S_{22}) são inferiores a dos tubos metálicos M_{11} (onde as cadeias de S estão em alta ressonância), ver Figs. 54(b) e (c). Além disso, o nível de Fermi dos tubos semicondutores é vazio, não tendo elétrons no estado excitado do tubo para que sejam transferidos para a cadeia de S. A presença das cadeias de S encapsuladas por tubos semicondutores ou tubos de maiores diâmetros são identificadas indiretamente, ou seja, pelas mudanças espectrais que causa aos CNTs hospedeiros tais como o endurecimento na frequência Raman dos modos RBMs e modificações na frequência e forma da banda G [35, 41]. Neste trabalho, verificamos a presença de espécies de enxofre no interior dos SWCNTs-EA analisando a pressão de colapso dos nanotubos. A Fig. 55 mostra a dependência da banda ω_{G^+} versus pressão para a amostra SWCNTs-EA no ciclo de 0 a 40 GPa. A baixa intensidade da banda G com a pressão, dificultou o acompanhamento dessa banda para pressões acima de 20 GPa.

Observamos uma inversão de sinal em $\partial\omega_{G^+}/\partial P$ em torno de $\sim 15,4$ GPa, que está associado ao início do colapso dos tubos. A linha pontilhada vertical preta indica a pressão de colapso teoricamente esperada para SWCNTs vazios com similar distribuição de diâmetro. Esse valor de pressão de colapso foi estimado usando a Eq.: $P_c = 24,6/(0,4 + d_t)^3$, nesse caso, $d_t = 1,5$ nm [29]. Um estudo experimental anterior mostrou que os SWCNTs vazios colapsam em torno de 2,8–3,9 GPa, quando esses tubos estão preenchidos com água, a pressão de colapso aumenta para $P_c = 17 \pm 2$ GPa [29]. Assim, verifica-se que o valor da pressão de colapso da amostra S@SWCNTs-EA está bem acima da pressão de colapso esperada para os tubos vazios. Além disso, foi verificado experimentalmente e suportado por cálculos teóricos, que os SWCNTs vazios colapsam bruscamente, diferentemente de quando estão preenchidos com água, por exemplo [29, 30]. Verificamos se a grande diferença entre as pressões de colapso do tubo vazio e da amostra S@SWCNTs-EA poderia ser influência do preenchimento do tubo pelo meio compressor (óleo mineral Nujol), tendo

⁷ Isso foi detectado pelo aumento na assimetria da forma da banda G dos espectros Raman da amostra. O alargamento assimétrico na banda G está associado ao caráter metálico dos tubos.

Figura 55: Comportamento de ω_{G^+} com a pressão para a amostra S@SWCNTs-EA. Os círculos azul (quadrados laranja) indicam os dados para os experimentos usando óleo mineral-Nujol (NaCl) como meio transmissor de pressão. A curva cinza mostra o comportamento sob pressão da banda G observada no grafite [28].



Fonte: Dados da pesquisa.

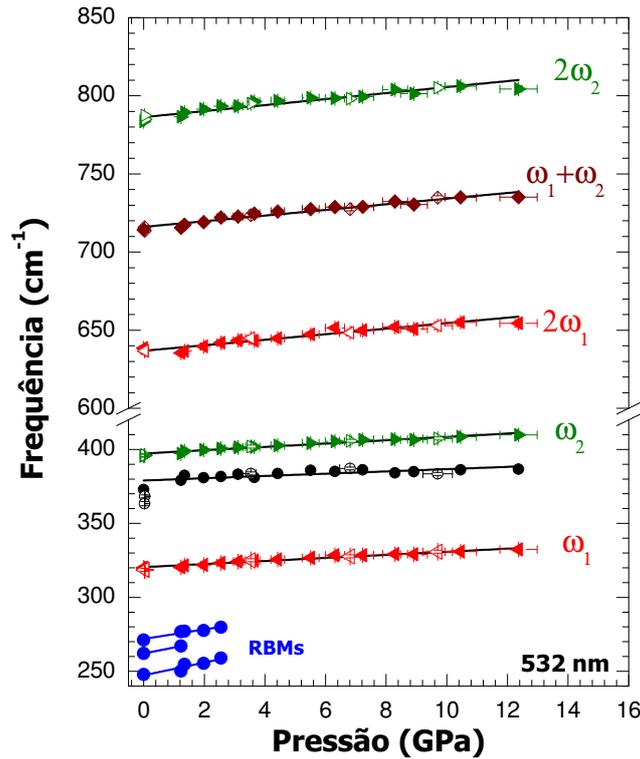
em vista que estes tubos têm grandes diâmetros. Para isso, realizamos um experimento usando o NaCl como meio transmissor de pressão, e observamos um comportamento similar (símbolos quadrados na Fig. 55). Portanto, baseado nesses resultados, podemos afirmar que a amostra S@SWCNTs-EA está preenchida com espécies de enxofre (vale destacar que esses tubos tem o volume interior suficiente para comportar ciclos S₈ de enxofre).

3.5.2 Cadeias de enxofre em altas pressões

Os perfis das bandas das cadeias de S que aparecem na região espectral de 300–420 cm⁻¹ e 630–800 cm⁻¹ dos espectros da amostra S@SWCNT-HiPCO, foram analisados usando três funções lorentzianas para cada região. A Fig. 56 mostra a dependência das componentes da banda das cadeias de S na compressão (símbolos fechados) e descompressão (símbolos abertos) do sistema S@SWCNT-HiPCO no ciclo de pressão (0–12,4 GPa). Os modos RBMs (região 240–300 cm⁻¹) são rapidamente suprimidos pelo intenso sinal Raman provenientes das cadeias de S, o que torna impossível sondá-los em pressões superiores à 2,6 GPa. Observamos uma dependência linear crescente para todas as componentes das

cadeias no gráfico da frequência (ω_S) *versus* pressão; com coeficiente de pressão em torno de $1,0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ para os picos de primeira ordem e $\sim 2,0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ para as componentes de segunda ordem e combinação. Isso ocorre porque no espalhamento Raman de segunda ordem, estamos observando o efeito da pressão sobre dois fônons.

Figura 56: Comportamento da frequência Raman da banda das cadeias S durante a compressão do sistema S@SWCNT-HiPCO. Os modos RBMs aparecem na região de $240\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$.



Fonte: Dados da pesquisa.

A tabela 2 mostra as frequência na pressão ambiente (ω_0) e coeficiente de pressão ($\partial\omega/\partial P$) dos modos das cadeias de enxofre, observados na Fig. 56.

Tabela 2: Frequência na pressão ambiente (ω_0) e coeficiente de pressão ($\partial\omega/\partial P$) para os modos na região da banda das cadeias de enxofre.

ω_0	$\partial\omega/\partial P$	
$320,4 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,1$	ω_1
$378,9 \pm 1,0$	$0,8 \pm 0,2$	
$397,2 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,1$	ω_2
$636,8 \pm 1,0$	$1,8 \pm 0,2$	$2\omega_1$
$716,1 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,1$	$\omega_1 + \omega_2$
$786,3 \pm 0,9$	$1,9 \pm 0,2$	$2\omega_2$

Fonte: Dados da pesquisa.

As análises das imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução mostram que os tubos com diâmetro internos de $0,68 \text{ nm}$ e $0,60 \text{ nm}$ possuem os diâmetros

ideais para a existência das cadeias de S na conformação zigue-zague e linear, respectivamente. Esse fato se deve a distância grafitica (0,34 nm) entre a cadeia de S e a parede do CNT [35]. Cálculos de dinâmica molecular em cadeias lineares de S encapsuladas por nanotubos, apontam para uma forte repulsão entre os átomos de S da cadeia linear e os átomos de C do tubo [94]. Os nanotubos analisados nesta seção (SWCNTs-HiPCO e SWCNTs-EA) possuem diâmetros maiores, e portanto, não são capazes de hospedar as cadeias de S na forma linear ou zigue-zague. Nesse caso, os cálculos sugerem que a estrutura energeticamente mais favorável para as cadeias de S encapsuladas por SWCNTs(7,7) com $d_t = 0,95$ nm e SWCNTs(11,11) com $d_t = 1,6$ nm é na forma tetragonal 3D. Essa estrutura polimórfica do enxofre compreende uma cadeia espiral com quatro átomos por volta de projeção quadrada (parafuso helicoidal 3D, com quatro átomos S na seção transversal) [41], conforme mostra as Figs. 57(a), (b) e (c). Essa conformação das cadeias de S dentro dos

Figura 57: Estrutura calculada para a cadeia helicoidal de enxofre encapsulada por S@SWCNTs: seção transversal da cadeia (a); vista lateral (b); (c) sistema híbrido: cadeia de S helicoidal 3D encapsulada por um SWCNT (7,7).



Fonte: (a) e (b) Extraídas da Ref. [41]; (c) Elaborada pelo autor.

SWCNTs-HiPCO, parece ser responsável pelo aumento no valor da ω_S com o aumento da pressão. A forma em zigue-zague (Fig. 57(b)) favorece a aproximação entre os átomos de enxofre com o aumento da pressão e isso encurta as ligações S–S e como consequência ω_S aumenta. Esse efeito, contrasta com o comportamento observado para as cadeias lineares de carbono nas amostras C_n @DWCNT e C_n @MWCNT [21].

Em um trabalho anterior foi verificado que as frequências dos modos internos do cristal ortorrômbico de enxofre α -S₈ (forma mais estável do enxofre na temperatura ambiente) aumentam à medida que o sistema é pressionado (0–10 GPa). Para o enxofre α -S₈, o modo de estiramento S–S apresenta um coeficiente de pressão de 2,9 cm⁻¹/GPa no intervalo de 0–10 GPa [95]. Uma comparação com os coeficientes de pressão encontrado para as cadeias de S (Fig. 56) revelam uma diminuição de 50% nesse coeficiente. Uma diminuição do coeficiente de pressão observada para os tubos internos em DWCNTs e TWCNTs quando comparados com SWCNTs de mesmo diâmetros foi associada ao efeito de blindagem mecânica fornecida pelo tubo externo [28, 31, 67]. Tal efeito pode ser responsável pelo aumento da rigidez (diminuição do coeficiente de pressão) das cadeias de S. Além disso, o efeito de agrupamento tem sido atribuído ao aumento da pressão

de colapso em SWCNTs e DWCNTs devido às facetas paralelas das seções transversais entre tubos vizinhos [30]. Isso pode ser um outro efeito que contribui para o aumento da rigidez das cadeias: o aumento da pressão induz uma poligonização na seção transversal do tubo (devido ao formato helicoidal de projeção quadrada da cadeia), resultando em facetas paralelas entre a parede do tubo e a cadeia de S, tendo como resultado o aumento da resistência mecânica do sistema tubo-cadeia. Entretanto, modelos teóricos precisam ser elaborados para comprovar tal hipótese.

Também analisamos o comportamento do sistema S@SWCNT-HiPCO sob pressão (0–46 GPa) com energia de excitação 1,96 eV (633 nm). As Figs. 58 (a) e (b) mostram, respectivamente, as regiões da banda das cadeias de S e da banda G dos espectros medidos na amostra S@SWCNT-HiPCO em diferentes valores de pressão. Os espectros mostrados nas Figs. 58 (a) e (b) não estão normalizados.

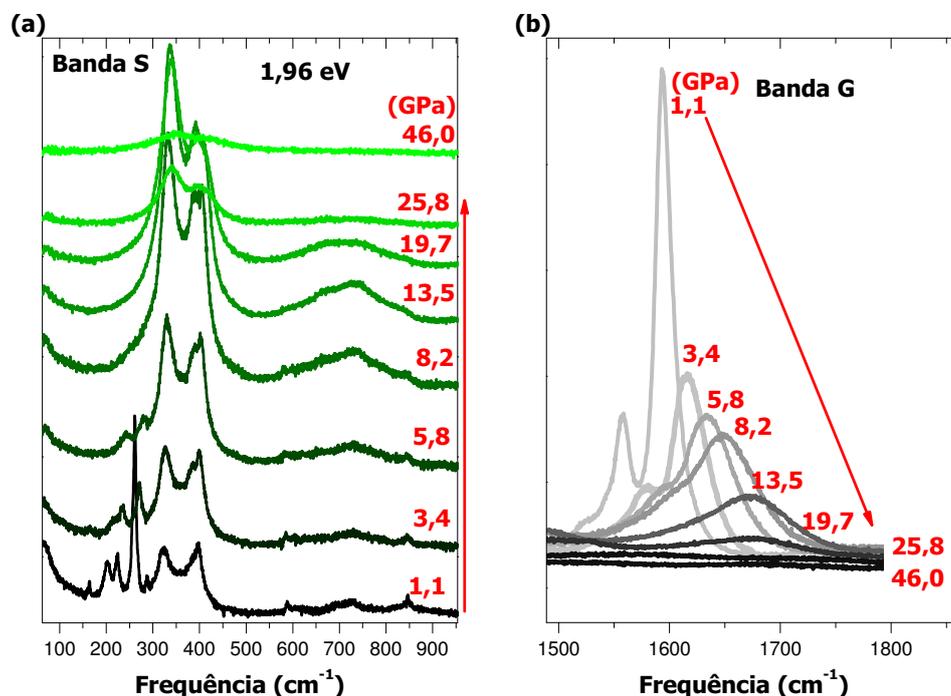
Observamos claramente na forma dos picos em torno de 325 cm^{-1} , 400 cm^{-1} e 715 cm^{-1} da Fig. 58(a) que as intensidades relativas melhoram com o aumento da pressão, até $\sim 13,5$ GPa. Esse resultado contrasta com o comportamento da banda G dos tubos que tem a intensidade reduzida gradativamente à medida que a pressão aumenta (Fig. 58(b)). Esse resultado descarta a possibilidade de que este efeito esteja relacionado com a focalização do laser sobre a amostra. O sinal Raman do enxofre é aumentado de tal modo que o espectro da Fig. 58(a) medido em 13,5 GPa tem uma similaridade com o espectro Raman medido com 2,33 eV nas condições ambientes de T e P (Fig. 51 (a)).

Interpretamos que a pressão diminui a distância entre o sistema cadeia-tubo e aumenta a transferência de elétron de Dexter (pois $K_{dexter} \propto \exp(-2r_{DA})$), consequentemente o sinal Raman é intensificado. Um outro fator que pode contribuir para a observação desse efeito é a diminuição do “gap” de energia dos tubos sob pressão. Estudos mostram que os SWCNTs semicondutores sujeito à deformação uniaxial apresenta um aumento ou redução no “gap” de energia, dependendo do valor de $(n - m) \bmod 3$ ⁸ ser igual a 1 ou 2, respectivamente [96]. Os índices n e m referem-se ao vetor quiral que define a estrutura atômica dos nanotubos [97]. Os experimentos mostraram que esse comportamento distinto ocorre para valores de pressão até 1,5 GPa [98, 99]. Em pressões maiores, os experimentos sempre mostram uma redução nas energias das transições eletrônicas dos SWCNTs, independente da família $n - m$ [29]; isso também foi verificado nos cálculos dos SWCNTs metálicos (5,5), (6,6) e (10,10), sujeitos à deformação uniaxial [31]. As energias mais susceptíveis à redução com a pressão apresentam $\frac{\partial E_{11}}{\partial P}$ em torno de -14 e -16 meV/GPa [29, 31, 98]; extrapolando para 13 GPa isso corresponderia a uma redução em torno de $0,18$ – $0,20$ eV, o que é próximo da energia necessária ($0,37$ eV)⁹ para sintonizar a transição M_{11} (ressonante em 2,33 eV) e colocá-las em ressonância com 1,96 eV (conforme mostra o

⁸ O restante da divisão de $n - m$ por 3.

⁹ $0,37\text{ eV} = E_{laser}532\text{ nm} - E_{laser}633\text{ nm} = 2,33\text{ eV} - 1,96\text{ eV}$.

Figura 58: (a) Região espectral da banda das cadeias de S para os espectros medidos em diferentes valores de pressão na amostra S@SWCNT-HiPCO excitada com 1,96 eV; (b) Evolução da banda G dos espectros de (a).



Fonte: Dados da pesquisa.

gráfico de Kataura na Fig. 54(a)).

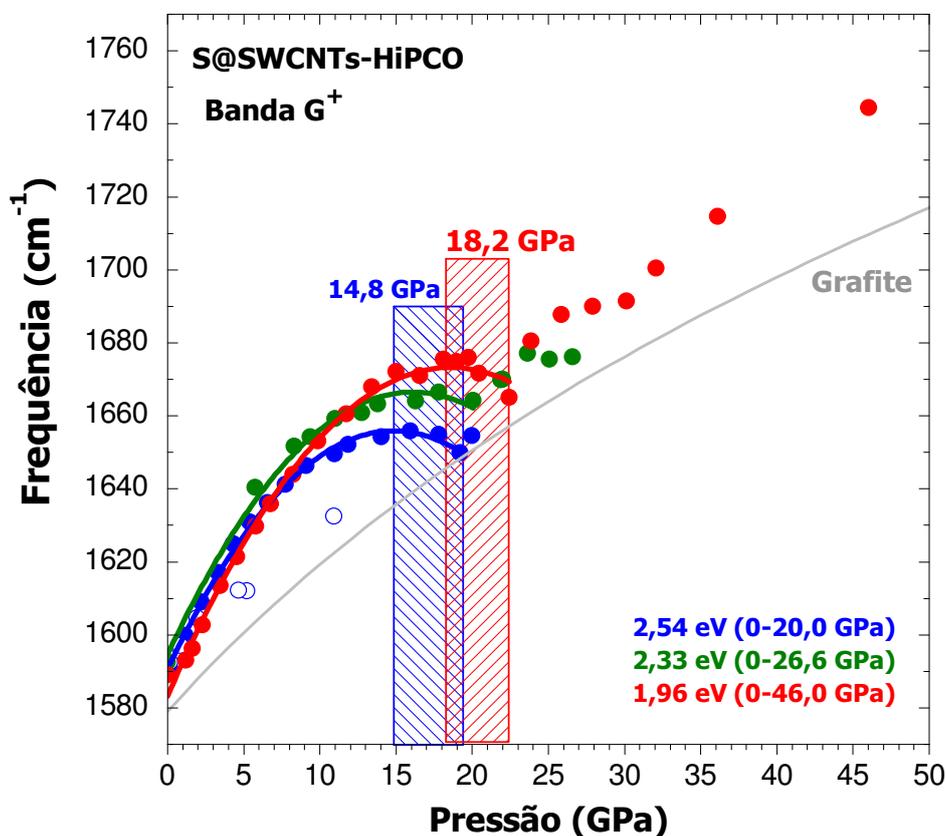
Portanto o efeito da pressão tanto favorece a transferência de elétrons de Dexter como também o aumento da quantidade de tubos metálicos sintonizados parece indicar que são responsáveis pelo aumento da intensidade Raman das cadeias de S.

3.5.3 Banda G dos SWCNTs da amostra S@SWCNT-HiPCO sob pressão

Nesta seção será analisado o comportamento dos modos transversais (banda G^+) quando a amostra S@SWCNT-HiPCO é submetida à altas pressões. Realizamos tais experimentos usando as energias de excitação 1,96 eV, 2,33 eV e 2,54 eV.

A Fig. 59 mostra a dependência da frequência ω_{G^+} versus pressão da amostra S@SWCNT-HiPCO para as energias de excitação 1,96 eV, 2,33 eV e 2,54 eV. A evolução da ω_{G^+} nas três energias de excitação indica que a pressão alcançada nos experimentos foi suficiente para observarmos o colapso dos nanotubos. Têm-se que as regiões de pressão de colapso dos CNTs quando sondadas com 2,54 eV e 2,33 eV são similares. No entanto, com a excitação de 1,96 eV a pressão para colapsar os tubos aumenta, isso porque, os tubos são excitados nas bandas S_{22} e possuem diâmetros menores que os tubos ressonantes com 2,54 eV e 2,33 eV. Portanto, dada a aproximação $P_c \propto 1/d^3$, é esperado que eles possuam maior pressão de colapso. A Fig. 60 compara os espectros da amostra S@SWCNTs-HiPCO

Figura 59: Dependência da ω_{G^+} versus pressão para a amostra S@SWCNT-HiPCO excitada com as energias 1,96 eV, 2,33 eV e 2,54 eV. A curva cinza, mostra o comportamento da banda G do grafite, para comparação. As áreas hachuradas, mostram as regiões de pressão em que os tubos colapsam.



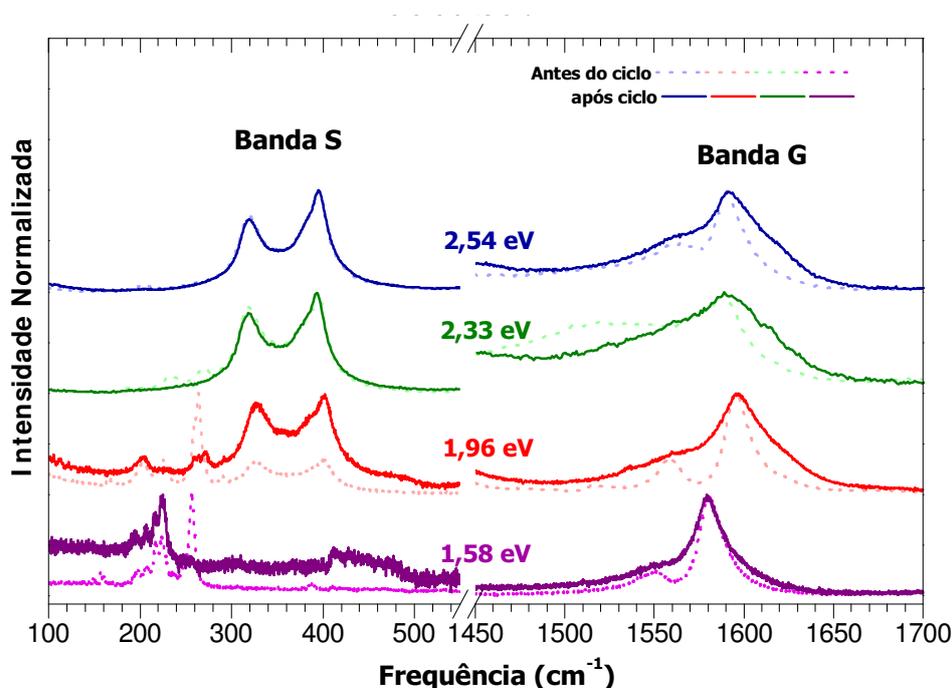
Fonte: Dados da pesquisa.

medidos antes e após o ciclo de pressão (0–43 GPa). É mostrado nessa Figura a região espectral da banda das cadeias de S, banda G e RBMs dos tubos. Destacamos que, nesse ciclo de pressão, foram realizadas três medidas: uma medida em 0 GPa antes de pressionar o sistema; outra em 43 GPa e a última medida após a descompressão total do sistema. Esse experimento foi realizado dessa forma, pois estávamos interessados apenas em recuperar a amostra para a análise espectral antes e após o ciclo de pressão.

Observa-se claramente na Fig. 60 que o pico RBM em torno de 262 cm^{-1} ($d_t \approx 0,9\text{ nm}$) tem intensidade drasticamente atenuada após o ciclo de pressão, exceto para as medidas com 2,54 eV que não foi possível identificar picos RBMs. Além disso, observamos um “upshift” na frequência, diminuição na largura de linha e redução no perfil de intensidade da banda G dos tubos excitados com 2,33 eV, após o ciclo de pressão. Esse comportamento contrasta com as observações da banda G nas outras linhas de laser, que apresenta um leve alargamento após o ciclo de pressão. É possível que esse efeito seja predominante na

linha 2,33 eV, porque, essa linha de laser sonda mais tubos metálicos em ressonância nas condições ambientes, comparado com 2,54 eV (ver Fig. 54(a)).

Figura 60: Espectros Raman da amostra S@SWCNTs-HiPCO obtidos antes e após o ciclo de pressão (0-43 GPa) com diferentes energias de excitação.



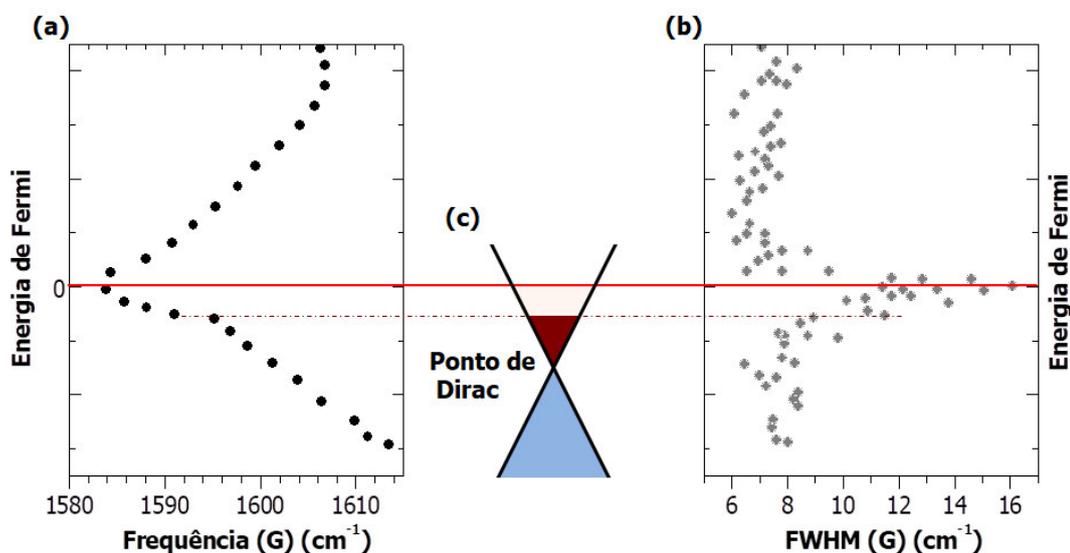
Fonte: Dados da pesquisa.

Os experimentos mostram que alterações no nível de Fermi (E_f) (devido à dopagem do tipo **p** ou **n**) em CNTs são evidenciadas pelo endurecimento da frequência e estreitamento da forma da banda G, independente da dopagem ser **p** ou **n**. Esse mesmo efeito também é observado no grafeno. Como consequência do acoplamento elétron-fônon, o tempo de vida dos fônons aumenta, consequentemente a largura da banda G diminui [76]. As Figs. 61(a) e (b) mostram o comportamento da frequência e forma da banda G em função do nível de Fermi ou concentração de elétrons ($E_f=0$ na linha vermelha). Um esquema representativo da redução do nível de Fermi para os tubos metálicos é mostrado na Fig. 61(c). Observa-se que ao mudar o nível de Fermi de $E_f=0$ para o nível da linha preta pontilhada, a frequência da banda G aumenta e a sua largura diminui.

Diante disso, interpretamos que as mudanças espectrais observadas na banda G dos CNTs medidos com 2,33 eV, ocorrem possivelmente devido a mudança no nível de Fermi dos tubos, após o ciclo de pressão. Imaginamos que no processo de transferência de elétrons do CNT para cadeia, a concentração de carga no tubo possivelmente modifica, sendo esse processo irreversível após o ciclo de pressão.

A análise unicamente da banda G não é capaz de identificar a natureza eletrônica da dopagem, pois sua frequência é “upshifted” tanto para dopagem **p** como para **n**. No entanto,

Figura 61: (a) Posição do pico da banda G (Pos (G)), dos espectros Raman do grafeno sujeito a diferentes dopagens elétricas, e suas respectivas FWHM (b) como uma função do nível de Fermi ou concentração de elétrons; (c) Esquema representativo da redução do nível de Fermi para os tubos metálicos, acompanhado de um aumento na frequência da banda G (Fig.(a)) e redução na largura à meia altura do pico da banda G (Fig. (b)).

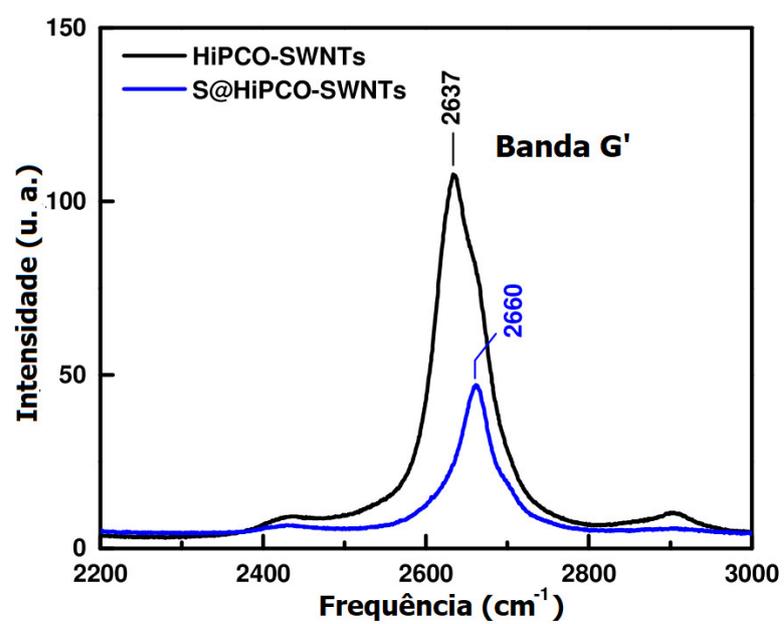


Fonte: (a) e (b) adaptado da Ref. [100]; (c) Elaborada pelo autor.

a banda G', que aparece em torno de 2700 cm^{-1} (segunda ordem relacionado à banda D), é também sensível às mudanças na estrutura eletrônica e pode fornecer informações quanto ao tipo de dopagem que o CNT experimental. Para os SWCNTs dopados com elétrons (buracos)¹⁰ o pico da banda G' está “dowshifted” (“upshifted”) comparado com a posição da banda G' do tubo não dopado. Os espectros Raman dos SWCNTs vazios (SWCNTs-HiPCO) e preenchidos com cadeia de S (S@SWCNTs-HiPCO) da Ref. [41] (artigo de síntese das nossas amostras), mostram que a inserção das cadeias de S no interior do tubo provoca um “upshifted” na frequência da banda G' de aproximadamente 23 cm^{-1} [41] (ver Fig. 62). Esse resultado mostra que as cadeias de S atuam como um dopante do tipo p, em outras palavras, elas retiram elétrons do tubo. Muitas das hipóteses apresentadas nesta seção, ainda carece de simulações que certifiquem as observações experimentais, elas certamente darão uma completude no conhecimento dessas cadeias de S.

¹⁰ Se refere à ausência de elétrons, que corresponde a uma dopagem positiva.

Figura 62: Região da banda G' (2D) dos espectros Raman medidos nas amostras SWCNTs-HiPCO (preto) e S@SWCNTs-HiPCO (azul) em filme fino (energia de excitação do laser: 2,33 eV).



Fonte: Extraída da Ref. [41].

4 Conclusões

Nesta tese estudamos o efeito da pressão hidrostática nas propriedades estruturais, vibracionais e eletrônicas em cadeias de carbono e enxofre confinadas em nanotubos de carbono. O estudo do comportamento vibracional do sistema híbrido formado por cadeias lineares de carbono encapsuladas por nanotubos de paredes duplas em altas pressões mostraram uma diminuição não linear na frequência da banda das cadeias à medida que a pressão aumenta sobre o sistema. Atribuímos esse resultado a um aumento significativo da transferência de carga do tubo para a cadeia induzida pela pressão. Foi possível estimar a distância entre cadeia-parede do nanotubo interno através do coeficiente de pressão dos modos RBMs dos tubos preenchidos. Após o ciclo de pressão ~ 39 GPa, os modos do tubo e da banda da cadeia linear exibiram mudanças irreversíveis nos espectros Raman, quando o valor máximo da pressão atingido no experimento é superior à pressão final do colapso dos nanotubos. O “upshift” na frequência dos modos de respiração radial dos tubos (preenchidos com cadeia) e “downshift” na banda G^+ dos tubos internos foram interpretados como um indicativo de formação de ligações entre as cadeias lineares e a parede do tubo interno. Além disso, o desaparecimento da banda das cadeias nos espectros Raman em torno de 13 GPa foram interpretados como a mudança de hibridização da cadeia de sp para sp^2 , devido à formação da ligação cadeia-tubo interno. Cálculos baseados na teoria do funcional da densidade mostraram que a transferência de carga e a modificação no comprimento da ligação tripla ($C\equiv C$) induzidas pela pressão são responsáveis pela redução exponencial da frequência das vibrações de estiramento das cadeias lineares de carbono e está em boa concordância com as observações experimentais. Além disso, após uma forte deformação que equivale a uma deformação ($\epsilon_y = 0,30$), as cadeias lineares sofrem uma transição de fase conformacional, passando de uma estrutura linear para zigue-zague (com uma alteração na hibridização de sp para sp^2) induzida pela formação da ligação entre a cadeia de carbono e o tubo interno, permanecendo ligados mesmo após cessado a compressão uniaxial. Esses resultados estão em excelente acordo com as mudanças irreversíveis observadas nos espectros Raman da amostra.

A extensão do estudo das cadeias lineares de carbono encapsuladas por nanotubos de paredes múltiplas em maiores pressões (0–28 GPa) permitiu verificar mudanças irreversíveis nas componentes de menores frequência da banda das cadeias. Esse resultado foi interpretado, como a coalescência entre cadeias maiores no interior dos tubos, ativadas em alta pressão. Os experimentos simultâneos com as energias de excitação 1,96 eV e 2,33 eV mostraram distintos “downshift” nas bandas das cadeias lineares após o ciclo de pressão. Conjecturamos que a mudança na energia do laser, determina a coalescência entre cadeias (no eixo do tubo) que se queira analisar, por exemplo, usando a linha 1,96 eV (2,33 eV) é

possível sondar o efeito de coalescência entre cadeias maiores (menores). Esse fato decorre da relação entre o “gap” das cadeias e o seus comprimentos L , $E_{gap} \propto 1/L$. No entanto, salientamos que o “downshift” observado na frequência da banda das cadeias maiores não é contínuo, ou seja, ciclos de pressão específicos ativam as ligações entre elas (iniciando no ciclo de pressão 0–11 GPa).

Possivelmente o efeito da ligação das cadeias lineares de carbono às paredes do nanotubo mais interno também ocorre nesse sistema, isso porque, a perda de sinal da banda das cadeias em torno de 13 GPa é similar ao que foi verificado para as C_n @DWCNTs que tem diâmetro mais interno semelhante. Porém, como na amostra C_n @MWCNTs existe não homogeneidade no número de paredes, a pressão de colapso certamente ocorre em um longo intervalo de pressão, não permitindo identificar claramente a ligação cadeia-tubo. Além disso, esse efeito deve ocorrer em pressões bem superiores.

As medidas de espectroscopia Raman usando diferentes energias de laser evidenciaram que as cadeias de enxofre apresentam ressonância quando são encapsuladas por nanotubos metálicos, pois, eles contém estados eletrônicos preenchidos que favorecem a transferência de elétrons do tubo para a cadeia de S (processo não radiativo). Esse efeito, no entanto, só ocorre na amostra em que os tubos tem diâmetro ~ 1 nm, onde a distância entre as cadeias de enxofre e a parede do tubo é pequena.

Como as espécies de enxofre encapsuladas por tubos de diâmetros maiores não apresentam ressonância, foi possível identificar o preenchimento desses tubos a partir dos dados do aumento na pressão de colapso do CNT. Esse resultado vem do fato de que as cadeias de enxofre atuam como suporte estrutural às paredes do tubo. Os experimentos Raman com pressão nas amostras com cadeias de enxofre encapsuladas por tubos de pequenos diâmetros mostraram que as cadeias de enxofre tem um comportamento diferente do que foi observado para as cadeias lineares de carbono. A frequência Raman das cadeias de enxofre aumenta à medida que a pressão aumenta, ou seja, aplicar pressão nesse sistema favorece ao encurtamento das distâncias enxofre-enxofre. Isso é razoável, considerando o formato em zigue-zague da seção lateral das cadeias de enxofre dentro dos tubos. Além disso, verificamos que é possível colocá-las em ressonância com o aumento da pressão aplicada ao sistema, mesmo sendo excitado com 1,96 eV (energia com baixa ressonância das cadeias de enxofre na pressão ambiente). Esse resultado foi interpretado como uma contribuição proveniente de dois fatores; a sintonização de tubos metálicos em ressonância devido à redução na energia de transição com o aumento da pressão e o aumento do confinamento espacial que favorece a transferência de éxcitons. Após o ciclo de pressão verificamos mudanças drásticas na banda G (aumento da frequência e redução na largura de linha) dos tubos excitados com a energia 2,33 eV, o que não foi observado para as outras linhas de laser utilizados. Atribuímos tal resultado, à redução na energia de Fermi, pois a pequena distância entre estes dois sistemas favorece a transferência de elétrons como

foi discutido anteriormente. A predominância deste efeito quando o sistema é excitado com energia de 2,33 eV, deve-se ao fato de que nessa energia existe uma quantidade maior de tubos metálicos em ressonância. Nossos resultados mostram que as cadeias de enxofre são sistemas mais complexos devido ao polimorfismo do enxofre, e um estudo mais detalhado envolvendo modelagem teórica e outras técnicas experimentais são necessários para compreender melhor os sistemas híbridos formados pelos nanotubos e pelas cadeias de enxofre.

Referências

- [1] A. J. G. Zarbin and M. M. Oliveira, “Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo Vadis?,” *Química Nova*, vol. 36, pp. 1533 – 1539, 00 2013. Citado na página 20.
- [2] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *et al.*, “C₆₀: buckminsterfullerene,” *Nature*, vol. 318, no. 6042, pp. 162–163, 1985. Citado na página 21.
- [3] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, p. 56, 1991. Citado na página 21.
- [4] M. Liu, V. I. Artyukhov, H. Lee, F. Xu, and B. I. Yakobson, “Carbyne from first principles: Chain of C atoms, a nanorod or a nanorope,” *ACS Nano*, vol. 7, no. 11, pp. 10075–10082, 2013. PMID: 24093753. Citado 4 vezes nas páginas 21, 22, 23 e 42.
- [5] F. Banhart, “Chains of carbon atoms: A vision or a new nanomaterial?,” *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 6, pp. 559–569, 2015. Citado na página 21.
- [6] J. Kastner, H. Kuzmany, L. Kavan, F. P. Dousek, and J. Kuerti, “Reductive preparation of carbyne with high yield. an in situ raman scattering study,” *Macromolecules*, vol. 28, no. 1, pp. 344–353, 1995. Citado na página 21.
- [7] S. Kotrechko, I. Mikhailovskij, T. Mazilova, E. Sadanov, A. Timoshevskii, N. Stetsenko, and Y. Matviychuk, “Mechanical properties of carbyne: Experiment and simulations,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 10, no. 1, p. 24, 2015. Citado na página 22.
- [8] T. Wakabayashi, H. Tabata, T. Doi, H. Nagayama, K. Okuda, R. Umeda, I. Hisaki, M. Sonoda, Y. Tobe, T. Minematsu, K. Hashimoto, and S. Hayashi, “Resonance raman spectra of polyyne molecules C₁₀H₂ and C₁₂H₂ in solution,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 433, no. 4–6, pp. 296 – 300, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 22, 24, 59 e 76.
- [9] M. Wang and S. Lin, “Ballistic thermal transport in carbyne and cumulene with micron-scale spectral acoustic phonon mean free path,” *Nature*, pp. 19462–19468, 2015. Citado na página 22.

- [10] E. Pop, V. Varshney, and A. K. Roy, “Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications,” *MRS Bulletin*, vol. 37, no. 12, p. 1273–1281, 2012. Citado na página 22.
- [11] V. I. Artyukhov, M. Liu, and B. I. Yakobson, “Mechanically induced metal–insulator transition in carbyne,” *Nano Letters*, vol. 14, no. 8, pp. 4224–4229, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- [12] A. La Torre, A. Botello-Mendez, W. Baaziz, J.-C. Charlier, and F. Banhart, “Strain-induced metal–semiconductor transition observed in atomic carbon chains,” *Nature communications*, vol. 6, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- [13] N. D. Lang and P. Avouris, “Carbon-atom wires: Charge-transfer doping, voltage drop, and the effect of distortions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, pp. 358–361, Jan 2000. Citado na página 23.
- [14] O. Cretu, A. R. Botello-Mendez, I. Janowska, C. Pham-Huu, J.-C. Charlier, and F. Banhart, “Electrical transport measured in atomic carbon chains,” *Nano Letters*, vol. 13, no. 8, pp. 3487–3493, 2013. Citado na página 23.
- [15] V. Scuderi, S. Scalese, S. Bagiante, G. Compagnini, L. D’Urso, and V. Privitera, “Direct observation of the formation of linear C chain/carbon nanotube hybrid systems,” *Carbon*, vol. 47, no. 8, pp. 2134 – 2137, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 68.
- [16] W. A. Chalifoux and R. R. Tykwinski, “Synthesis of polyynes to model the *sp*-carbon allotrope carbyne,” *Nature Chemistry*, vol. 2, no. 11, pp. 967–971, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.
- [17] B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, “Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 396, pp. 323–324, 1998. Citado na página 23.
- [18] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitaura, T. Sugai, M. Sakata, and H. Shinohara, “Single-wall carbon nanotubes encaging linear chain C₁₀H₂ polyyne molecules inside,” *Chemical Physics Letters*, vol. 428, no. 4–6, pp. 356 – 360, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 23, 24, 59 e 76.
- [19] C. Zhao, R. Kitaura, H. Hara, S. Irlé, and H. Shinohara, “Growth of linear carbon chains inside thin double-wall carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 27, pp. 13166–13170, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 23, 24, 59 e 76.
- [20] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno, and T. Suzuki, “Carbon nanowire made of a long linear carbon chain inserted inside a multiwalled carbon nanotube,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, p. 187401, May 2003. Citado 4 vezes nas páginas 23, 59, 61 e 76.

- [21] N. F. Andrade, A. L. Aguiar, Y. A. Kim, M. Endo, P. T. C. Freire, G. Brunetto, D. S. Galvão, M. S. Dresselhaus, and A. G. Souza Filho, “Linear carbon chains under high-pressure conditions,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 19, pp. 10669–10676, 2015. Citado 10 vezes nas páginas 23, 25, 59, 71, 76, 77, 78, 80, 81 e 91.
- [22] L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J. C. Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z. J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, and T. Pichler, “Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne,” *Nature Mater.*, vol. 15, no. 6, pp. 634–639, 2016. Citado 9 vezes nas páginas 23, 24, 51, 59, 61, 67, 68, 69 e 76.
- [23] A. G. de Souza Filho and S. B. Fagan, “Funcionalização de nanotubos de carbono,” *Química Nova*, vol. 30, no. 7, p. 1695, 2007. Citado na página 24.
- [24] A. Milani, M. Tommasini, V. Russo, A. L. Bassi, A. Lucotti, F. Cataldo, and C. S. Casari, “Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires,” *Beilstein journal of nanotechnology*, vol. 6, no. 1, pp. 480–491, 2015. Citado na página 24.
- [25] J. Kürti, V. Zólyomi, S. Yang, and M. Kertesz, “Double walled carbon nanotube with the smallest inner diameter: A first principles study,” *Physica Status Solidi (B): Basic Research*, vol. 243, pp. 3464–3467, 11 2006. Citado na página 24.
- [26] H. Tabata, M. Fujii, S. Hayashi, T. Doi, and T. Wakabayashi, “Raman and surface-enhanced raman scattering of a series of size-separated polyynes,” *Carbon*, vol. 44, no. 15, pp. 3168 – 3176, 2006. Citado 3 vezes nas páginas 24, 59 e 61.
- [27] M. Wanko, S. Cahangirov, L. Shi, P. Rohringer, Z. J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, T. Pichler, and A. Rubio, “Polyyne electronic and vibrational properties under environmental interactions,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 195422, Nov 2016. Citado 4 vezes nas páginas 24, 59, 61 e 62.
- [28] A. Aguiar, E. Barros, R. Capaz, A. Souza Filho, P. Freire, J. M. Filho, D. Machon, C. Caillier, Y. Kim, H. Muramatsu, *et al.*, “Pressure-induced collapse in double-walled carbon nanotubes: chemical and mechanical screening effects,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 13, pp. 5378–5384, 2011. Citado 6 vezes nas páginas 24, 67, 69, 70, 71 e 91.
- [29] A. C. Torres-Dias, S. Cambré, W. Wenseleers, D. Machon, and A. San-Miguel, “Chirality-dependent mechanical response of empty and water-filled single-wall carbon nanotubes at high pressure,” *Carbon*, vol. 95, pp. 442 – 451, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 24, 71, 82, 88 e 92.

- [30] R. S. Alencar, W. Cui, A. C. Torres-Dias, T. F. T. Cerqueira, S. Botti, M. A. L. Marques, O. P. Ferreira, C. Laurent, A. Weibel, D. Machon, D. J. Dunstan, A. G. S. Filho, and A. San-Miguel, “Pressure-induced radial collapse in few-wall carbon nanotubes: A combined theoretical and experimental study,” *Carbon*, vol. 125, pp. 429 – 436, 2017. Citado 8 vezes nas páginas 24, 67, 70, 71, 82, 83, 88 e 92.
- [31] R. S. Alencar, A. L. Aguiar, A. R. Paschoal, P. T. C. Freire, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, H. Terrones, M. Terrones, A. San-Miguel, *et al.*, “Pressure-induced selectivity for probing inner tubes in double-and triple-walled carbon nanotubes: a resonance raman study,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 15, pp. 8153–8158, 2014. Citado 6 vezes nas páginas 24, 67, 70, 71, 91 e 92.
- [32] A. J. Ghandour, D. J. Dunstan, A. Sapelkin, J. E. Proctor, and M. P. Halsall, “High-pressure raman response of single-walled carbon nanotubes: Effect of the excitation laser energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 125420, Sep 2008. Citado 3 vezes nas páginas 24, 70 e 71.
- [33] D.-W. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, F. Li, H.-M. Cheng, I. R. Gentle, and G. Q. M. Lu, “Carbon-sulfur composites for Li-S batteries: status and prospects,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 9382–9394, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.
- [34] M. Springborg and R. O. Jones, “Energy surfaces of polymeric sulfur: Structure and electronic properties,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, pp. 1145–1148, Sep 1986. Citado na página 25.
- [35] T. Fujimori, A. Morelos-Gómez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong, *et al.*, “Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes,” *Nature Communications*, vol. 4, 2013. Citado 5 vezes nas páginas 25, 26, 87, 88 e 91.
- [36] B. Meyer, “Elemental sulfur,” *Chemical Reviews*, vol. 76, no. 3, pp. 367–388, 1976. Citado na página 26.
- [37] R. Steudel and B. Eckert, “Solid sulfur allotropes sulfur allotropes,” in *Elemental sulfur and sulfur-rich compounds I*, pp. 1–80, Springer, 2003. Citado na página 26.
- [38] C.-P. Yang, Y.-X. Yin, Y.-G. Guo, and L.-J. Wan, “Electrochemical (de)lithiation of 1D sulfur chains in Li–S batteries: A model system study,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 6, pp. 2215–2218, 2015. PMID: 25650588. Citado na página 26.
- [39] K. Urita, T. Fujimori, H. Notohara, and I. Moriguchi, “Direct observation of electrochemical Lithium–Sulfur reaction inside carbon nanotubes,” *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 2, pp. 807–813, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 85.

- [40] B. Li, Y. Nan, Y. Hu, X. Zhao, X. Song, H. Li, and L. Su, “Pressure and photoinduced phase transitions of elemental sulfur confined by open-end single-wall carbon nanohorns,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 12, pp. 6976–6983, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 85.
- [41] G. Li, C. Fu, M. B. Oviedo, M. Chen, X. Tian, E. Bekyarova, M. E. Itkis, B. M. Wong, J. Guo, and R. C. Haddon, “Giant raman response to the encapsulation of sulfur in narrow diameter single-walled carbon nanotubes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 1, pp. 40–43, 2015. Citado 9 vezes nas páginas 26, 53, 54, 84, 86, 88, 91, 96 e 97.
- [42] M. M. J. Treacy and T. W. E. . J. M. Gibson, “Exceptionally high young’s modulus observed for individual carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 381, no. 0, pp. 678–680, 1996. Citado na página 30.
- [43] M. Motta, A. Moisala, I. Kinloch, and A. Windle, “High performance fibres from ‘dog bone’ carbon nanotubes,” *Advanced Materials*, vol. 19, no. 21, pp. 3721–3726, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 31.
- [44] J. A. Elliott, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, R. J. Young, and M. S. P. Shaffer, “Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 095501, Mar 2004. Citado na página 31.
- [45] P. Tangney, R. B. Capaz, C. D. Spataru, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Structural transformations of carbon nanotubes under hydrostatic pressure,” *Nano Letters*, vol. 5, no. 11, pp. 2268–2273, 2005. PMID: 16277466. Citado na página 31.
- [46] J. R. Ferraro, *Introductory raman spectroscopy*. Academic press, 2003. Citado na página 49.
- [47] O. Sala, *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. Unesp, 1996. Citado na página 50.
- [48] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, “Nanotechnology: ‘buckypaper’ from coaxial nanotubes,” *Nature*, vol. 433, no. 7025, pp. 476–476, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 52.
- [49] K. Fujisawa, J. H. Kim, H. S. Go, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, C. T. Hirschmann, M. S. Dresselhaus, Y. A. Kim, and P. T. Araujo, “A review of double-walled and triple-walled carbon nanotube synthesis and applications,” *Appl. Sci.*, vol. 6, p. 109, Apr 2016. Citado na página 51.
- [50] L. Shi, L. Sheng, L. Yu, K. An, Y. Ando, and X. Zhao, “Ultra-thin double-walled carbon nanotubes: A novel nanocontainer for preparing atomic wires,” *Nano Research*, vol. 4, pp. 759–766, Aug 2011. Citado na página 51.

- [51] M. Endo, Y. Kim, T. Hayashi, H. Muramatsu, M. Terrones, R. Saito, F. Villalpando-Paez, S. Chou, and M. Dresselhaus, “Nanotube coalescence-inducing mode: A novel vibrational mode in carbon systems,” *Small*, vol. 2, no. 8-9, pp. 1031–1036, 2006. Citado na página 51.
- [52] Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, and M. Endo, “Catalytic metal-free formation of multi-walled carbon nanotubes in atmospheric arc discharge,” *Carbon*, vol. 50, no. 12, pp. 4588 – 4595, 2012. Citado na página 52.
- [53] 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: Solid Earth*, vol. 91, no. B5, pp. 4673–4676, 1986. Citado na página 57.
- [54] N. F. Andrade, T. L. Vasconcelos, C. P. Gouvea, B. S. Archanjo, C. A. Achete, Y. A. Kim, M. Endo, C. Fantini, M. S. Dresselhaus, and A. G. S. Filho, “Linear carbon chains encapsulated in multiwall carbon nanotubes: Resonance raman spectroscopy and transmission electron microscopy studies,” *Carbon*, vol. 90, pp. 172 – 180, 2015. Citado 5 vezes nas páginas 59, 68, 76, 82 e 83.
- [55] C. Fantini, E. Cruz, A. Jorio, M. Terrones, H. Terrones, G. Van Lier, J.-C. Charlier, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Y. A. Kim, T. Hayashi, H. Muramatsu, M. Endo, and M. A. Pimenta, “Resonance raman study of linear carbon chains formed by the heat treatment of double-wall carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 193408, May 2006. Citado 2 vezes nas páginas 59 e 76.
- [56] V. W. Brar, G. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, A. G. Souza Filho, and A. Jorio, “Second-order harmonic and combination modes in graphite, single-wall carbon nanotube bundles, and isolated single-wall carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 155418, Oct 2002. Citado na página 59.
- [57] C.-S. Kang, K. Fujisawa, Y.-I. Ko, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, H. J. Kim, D. Lim, J. H. Kim, Y. C. Jung, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, and Y. A. Kim, “Linear carbon chains inside multi-walled carbon nanotubes: Growth mechanism, thermal stability and electrical properties,” *Carbon*, vol. 107, pp. 217 – 224, 2016. Citado na página 59.
- [58] L. Shi, P. Rohringer, M. Wanko, A. Rubio, S. Waßerroth, S. Reich, S. Cambré, W. Wenseleers, P. Ayala, and T. Pichler, “Electronic band gaps of confined linear carbon chains ranging from polyyne to carbyne,” *Phys. Rev. Materials*, vol. 1, p. 075601, Dec 2017. Citado na página 61.
- [59] L. G. Moura, L. M. Malard, M. A. Carneiro, P. Venezuela, R. B. Capaz, D. Nishide, Y. Achiba, H. Shinohara, and M. A. Pimenta, “Charge transfer and screening effects

- in polyynes encapsulated inside single-wall carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 161401, Oct 2009. Citado na página 61.
- [60] L. G. Moura, C. Fantini, A. Righi, C. Zhao, H. Shinohara, and M. A. Pimenta, “Dielectric screening in polyynes encapsulated inside double-wall carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 245427, Jun 2011. Citado na página 61.
- [61] A. Rusznyák, V. Zólyomi, J. Kürti, S. Yang, and M. Kertesz, “Bond-length alternation and charge transfer in a linear carbon chain encapsulated within a single-walled carbon nanotube,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 155420, Oct 2005. Citado 2 vezes nas páginas 61 e 62.
- [62] S. Heeg, L. Shi, L. V. Poulikakos, T. Pichler, and L. Novotny, “Carbon nanotube chirality determines properties of encapsulated linear carbon chain,” *arXiv*, pp. –, 2017. Citado na página 62.
- [63] A. P. Scott and L. Radom, “Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of hartreefock, møllerplesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 41, pp. 16502–16513, 1996. Citado na página 63.
- [64] J. P. Merrick, D. Moran, and L. Radom, “An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 45, pp. 11683–11700, 2007. PMID: 17948971. Citado na página 63.
- [65] S. H. Lim, J. Lin, E. Widjaja, C. K. Poh, Z. Luo, P. Q. Gao, Z. Shen, Q. Zhang, H. Gong, and Y. Feng, “A molecular quantum wire of linear carbon chains encapsulated within single-walled carbon nanotube ($C_n@SWNT$),” 2011. Citado na página 66.
- [66] A. C. T. Dias, *Effects of high pressure on empty and water-filled single-wall carbon nanotubes studied by Raman spectroscopy*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2014. Citado na página 67.
- [67] 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*, vol. 71, p. 125404, Mar 2005. Citado 3 vezes nas páginas 67, 70 e 91.
- [68] T. C. Hirschmann, M. S. Dresselhaus, H. Muramatsu, M. Seifert, U. Wurstbauer, E. Parzinger, K. Nielsch, Y. A. Kim, and P. T. Araujo, “G band in double- and triple-walled carbon nanotubes: A raman study,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, p. 075402, Feb 2015. Citado na página 68.

- [69] M. Yao, Z. Wang, B. Liu, Y. Zou, S. Yu, W. Lin, Y. Hou, S. Pan, M. Jin, B. Zou, T. Cui, G. Zou, and B. Sundqvist, “Raman signature to identify the structural transition of single-wall carbon nanotubes under high pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 78, p. 205411, Nov. 2008. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 71.
- [70] C. 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,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 125418, Mar. 2008. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 71.
- [71] A. L. Aguiar, A. San-Miguel, E. B. Barros, M. Kalbáč, D. Machon, Y. A. Kim, H. Muramatsu, M. Endo, and A. G. Souza Filho, “Effects of intercalation and inhomogeneous filling on the collapse pressure of double-wall carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 195410, Nov. 2012. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 71.
- [72] U. D. Venkateswaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. E. Smalley, and P. C. Eklund, “Probing the single-wall carbon nanotube bundle: Raman scattering under high pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 10928–10934, Apr. 1999. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 71.
- [73] M. J. Peters, L. E. McNeil, J. P. Lu, and D. Kahn, “Structural phase transition in carbon nanotube bundles under pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 5939–5944, Mar. 2000. Citado 2 vezes nas páginas 70 e 71.
- [74] S. You, M. Mases, I. Dobryden, A. A. Green, M. C. Hersam, and A. V. Soldatov, “Probing structural stability of double-walled carbon nanotubes at high non-hydrostatic pressure by raman spectroscopy,” *High Pressure Res.*, vol. 31, no. 1, pp. 186–190, 2011. Citado na página 71.
- [75] 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*, vol. 72, p. 035409, July 2005. Citado na página 71.
- [76] J. C. Tsang, M. Freitag, V. Perebeinos, J. Liu, and P. Avouris, “Doping and phonon renormalization in carbon nanotubes,” *Nat. Nano.*, vol. 2, pp. 725–730, 11 2007. Citado 3 vezes nas páginas 71, 72 e 95.
- [77] 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, “G-band resonant raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 155412, Mar. 2002. Citado na página 71.

- [78] M. Kalbac, H. Farhat, L. Kavan, J. Kong, and M. S. Dresselhaus, “Competition between the spring force constant and the phonon energy renormalization in electrochemically doped semiconducting single-walled carbon nanotubes,” *Nano Letters*, vol. 8, no. 10, pp. 3532–3537, 2008. PMID: 18798684. Citado 2 vezes nas páginas 71 e 72.
- [79] L. Alvarez, Y. Almadori, R. Arenal, R. Babaa, T. Michel, R. Le Parc, J.-L. Bantignies, B. Joussetme, S. Palacin, P. Hermet, and J.-L. Sauvajol, “Charge transfer evidence between carbon nanotubes and encapsulated conjugated oligomers,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, no. 24, pp. 11898–11905, 2011. Citado na página 72.
- [80] Y. Almadori, L. Alvarez, R. Arenal, R. Babaa, T. Michel, R. Le Parc, J.-L. Bantignies, B. Joussetme, S. Palacin, P. Hermet, and J.-L. Sauvajol, “Charge transfer in conjugated oligomers encapsulated into carbon nanotubes,” *physica status solidi (b)*, vol. 248, no. 11, pp. 2560–2563, 2011. Citado na página 72.
- [81] Y. Almadori, L. Alvarez, R. Le Parc, R. Aznar, F. Fossard, A. Loiseau, B. Joussetme, S. Campidelli, P. Hermet, A. Belhboub, A. Rahmani, T. Saito, and J.-L. Bantignies, “Chromophore ordering by confinement into carbon nanotubes,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 33, pp. 19462–19468, 2014. Citado na página 72.
- [82] H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodama, K. Kikuchi, H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki, and Y. Achiba, “Optical properties of fullerene and non-fullerene peapods,” *Applied Physics A*, vol. 74, no. 3, pp. 349–354, 2002. Citado na página 72.
- [83] 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,” *physica status solidi (b)*, vol. 243, no. 3, pp. 690–699, 2006. Citado na página 82.
- [84] X. Ye, D. Y. Sun, and X. G. Gong, “Pressure-induced structural transition of double-walled carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, p. 035454, Jul 2005. Citado na página 83.
- [85] F. Balima, S. L. Floch, C. Adessi, T. F. Cerqueira, N. Blanchard, R. Arenal, A. Brûlet, M. A. Marques, S. Botti, and A. San-Miguel, “Radial collapse of carbon nanotubes for conductivity optimized polymer composites,” *Carbon*, vol. 106, pp. 64 – 73, 2016. Citado na página 83.
- [86] B. Eckert and R. Steudel, *Molecular Spectra of Sulfur Molecules and Solid Sulfur Allotropes*, pp. 31–98. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. Citado na página 84.

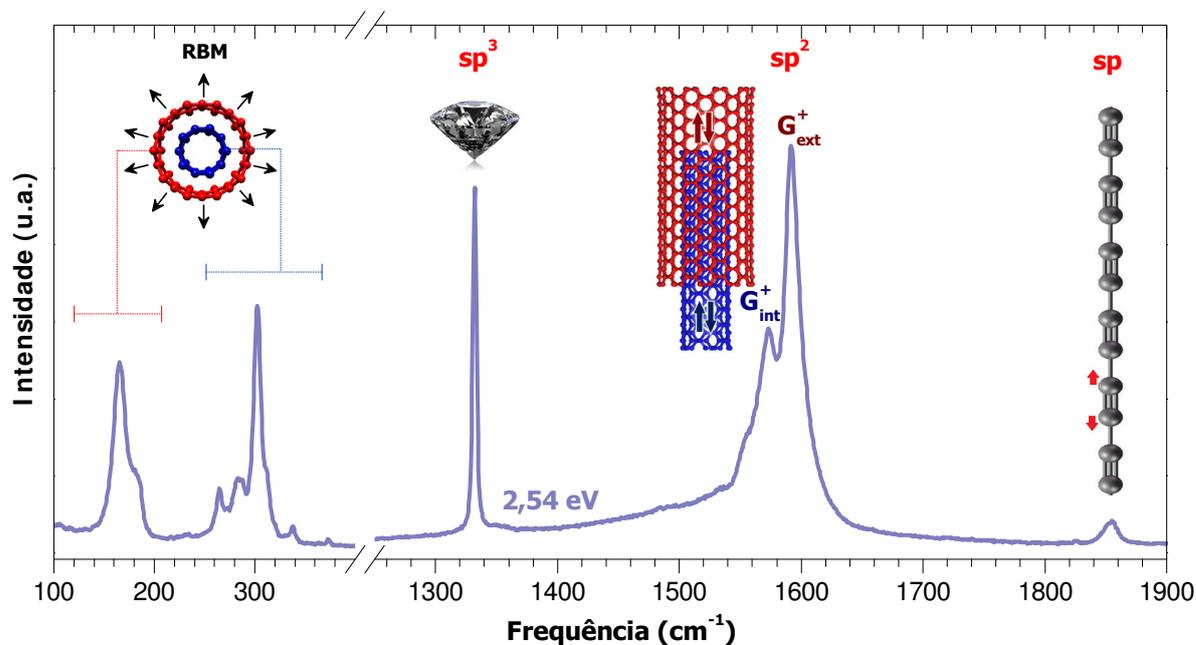
- [87] R. E. Barletta, H. H. Claassen, and R. L. McBeth, “Raman spectrum of s₂,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 55, no. 11, pp. 5409–5410, 1971. Citado na página 84.
- [88] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz, and S. G. Louie, “Theory and ab initio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, p. 247402, Dec 2005. Citado na página 86.
- [89] T. Koyama, K. Asaka, N. Hikosaka, H. Kishida, Y. Saito, and A. Nakamura, “Ultrafast exciton energy transfer in bundles of single-walled carbon nanotubes,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 127–132, 2011. Citado na página 86.
- [90] T. Koyama, Y. Asada, N. Hikosaka, Y. Miyata, H. Shinohara, and A. Nakamura, “Ultrafast exciton energy transfer between nanoscale coaxial cylinders: Intertube transfer and luminescence quenching in double-walled carbon nanotubes,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 5881–5887, 2011. Citado na página 86.
- [91] K. Feron, W. Belcher, C. J. Fell, and P. C. Dastoor, “Organic solar cells: Understanding the role of frster resonance energy transfer,” vol. 13, pp. 17019–47, 12 2012. Citado na página 86.
- [92] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezū, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, “Optical properties of single-wall carbon nanotubes,” *Synthetic Metals*, vol. 103, no. 1, pp. 2555 – 2558, 1999. Citado na página 87.
- [93] K. Sato, R. Saito, A. R. Nugraha, and S. Maruyama, “Excitonic effects on radial breathing mode intensity of single wall carbon nanotubes,” *Chemical Physics Letters*, vol. 497, no. 1, pp. 94 – 98, 2010. Citado na página 87.
- [94] C. K. Addington, J. M. Mansell, and K. E. Gubbins, “Computer simulation of conductive linear sulfur chains confined in carbon nanotubes,” *Molecular Simulation*, vol. 43, no. 7, pp. 519–525, 2017. Citado na página 91.
- [95] K. S. Andrikopoulos, F. A. Gorelli, M. Santoro, and S. N. Yannopoulos, “Elemental sulfur under high hydrostatic pressure. an up-to-date raman study,” *High Pressure Research*, vol. 33, no. 1, pp. 134–140, 2013. Citado na página 91.
- [96] R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen, and S. G. Louie, “Hydrostatic pressure effects on the structural and electronic properties of carbon nanotubes,” *physica status solidi (b)*, vol. 241, no. 14, pp. 3352–3359, 2004. Citado na página 92.
- [97] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*. 1998. Citado na página 92.

-
- [98] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, E. Bourret-Courchesne, J. W. Ager, K. M. Yu, E. E. Haller, K. Kissell, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, and R. E. Smalley, “Structure-dependent hydrostatic deformation potentials of individual single-walled carbon nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 017404, Jul 2004. Citado na página 92.
- [99] R. S. Deacon, K.-C. Chuang, J. Doig, I. B. Mortimer, and R. J. Nicholas, “Photoluminescence study of aqueous-surfactant-wrapped single-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 201402, Nov 2006. Citado na página 92.
- [100] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, and M. S. Dresselhaus, “Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes,” *Advances in Physics*, vol. 60, no. 3, pp. 413–550, 2011. Citado na página 96.

ANEXO A – Espectro da amostra

$C_n@DWCNT$

Figura 63: Espectro medido na amostra $C_n@DWCNT$ dentro da célula de pressão utilizando energia do laser de 2,54 eV; A região de baixa frequência mostra os modos RBMs dos tubos externos e internos; Também é mostrado picos característicos das hibridizações do carbono sp^3 (1300 cm^{-1} , diamante), sp^2 ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$, nanotubo de carbono) e sp ($\sim 1850\text{ cm}^{-1}$, cadeia linear de carbono encapsulada por DWCNTs).



Fonte: Elaborada pelo autor.

ANEXO B – Artigos relacionados à Tese

Carbon 133 (2018) 446–456



Contents lists available at ScienceDirect

Carbon

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Effects of pressure on the structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated in double wall carbon nanotubes



W.Q. Neves^{a,b}, R.S. Alencar^b, R.S. Ferreira^c, A.C. Torres-Dias^b, N.F. Andrade^d,
A. San-Miguel^e, Y.A. Kim^f, M. Endo^g, D.W. Kim^f, H. Muramatsu^g, A.L. Aguiar^c,
A.G. Souza Filho^{b,*}

^a Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE, Caucaia, Ceará, 61609-090 Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 60455-900 Brazil

^c Departamento de Física, Universidade Federal do Piauí, Teresina, Piauí 64049-550 Brazil

^d Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE, Morada Nova, Ceará, 62940-000 Brazil

^e Université de Lyon, F-69000 Lyon, France and Institut Lumière Matière, CNRS, UMR 5306, Université Lyon 1, F-69622 Villeurbanne, France

^f Department of Polymer Engineering, Graduate School, School of Polymer Science and Engineering & Alan G. MacDiarmid Energy Research Institute,

Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Republic of Korea

^g Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano-shi 380-8553, Japan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 November 2017

Received in revised form

8 January 2018

Accepted 23 January 2018

Available online 24 February 2018

ABSTRACT

High-pressure resonance Raman experiments were performed on linear carbon chains C_n confined in double-wall carbon nanotubes (C_n@DWCNT). Our results indicate that the frequency of the chain mode undergoes a non-linear decreasing as pressure increases, in agreement with previous studies of the behavior of carbon chains into multi-wall carbon nanotubes. After the pressure cycle, the C_n modes present an irreversible frequency downshift together with an irreversible upshift (downshift) of the RBM modes (G⁺ band) of the inner tube. These spectral changes are interpreted as evidence of cross-linking between the carbon chain and the wall of the inner tube. Density functional theory (DFT) calculations were performed in order to shed light on the interpretation of the experimental data. The theoretical calculations show a pressure-induced charge transfer from the nanotube to the carbon chain, thus resulting in an increasing of the C≡C bond length, and consequently, a softening frequency of the C_n Raman mode. Furthermore, an irreversible cross-linking between the tube and C_n is observed when the maximum applied pressure is higher than the pressure of radial tube collapse is predicted by modelling, thus supporting the experimental results.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The carbon element can form a variety of allotropic structures with a wide range of dimensionality and physical properties owing to the ability of carbon atoms to have *sp*³, *sp*² and *sp* hybridizations. The scientific community has intensively studied the different allotropes of carbon along the years and recently the 1D (carbon nanotubes and nanoribbons) and 2D (graphene) have been on the spotlight [1–4].

The lowest carbonaceous material that can be formed is a linear chain called carbyne. This thinnest nanowire is made of a long and

linear carbon chain and it is predicted by theory to exhibit two conformations called polyynes (...-C≡C-C≡C-...) and cumulenes (...=C=C=C=C=...) [5].

These carbon chains are interesting not only because they are the thinnest possible wires, but also because of their length dependent electronic, mechanical and vibrational properties [6–8]. Theoretical calculations predict that the C_n has extreme tensile stiffness, the most specific strength among all known material, high Young's (~33 TPa) and shear modulus (~12 TPa) [5,9,10] and a strain-dependent insulate-metallic behavior [9,10]. Under ideal conditions, such molecular-like cables will find applications in advanced electronic devices on atomic scale, as nanowire electrical circuits [7], strain sensor in electromechanical systems [9–11].

The main difficulty to study these carbon chains is related to their instability in ambient conditions, in which cross-linking and

* Corresponding author.

E-mail address: agsf@fisica.ufc.br (A.G. Souza Filho).

Segundo artigo: W. Q. Neves, R. S. Alencar, R. S. Ferreira, Y. A. Kim, M. Endo, D. -W. Kim, H. Muramatsu, A. L. Aguiar, A. G. Souza Filho, Effects of pressure on the structural of linear carbon chains encapsulated in multi wall carbon nanotubes. in preparation, 2018.