



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

NATHÁLIA LEAL MARINHO COSTA

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE PDMS-AU COMO UM
SUBSTRATO SERS E PROPRIEDADES MECÂNICAS E VIBRACIONAIS DE
CADEIAS LINEARES DE CARBONO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E
PRESSÃO**

FORTALEZA

2021

NATHÁLIA LEAL MARINHO COSTA

SÍNTESE E APLICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE PDMS-AU COMO UM
SUBSTRATO SERS E PROPRIEDADES MECÂNICAS E VIBRACIONAIS DE
CADEIAS LINEARES DE CARBONO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E
PRESSÃO

Tese apresentada a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Física. Área de concentração: Física de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal.

FORTALEZA

2021

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)

C874s Costa, Nathália Leal M.

Síntese e aplicação do nanocompósito de PDMS-Au como um substrato SERS e propriedades mecânicas e vibracionais de cadeias lineares de carbono em função da temperatura e pressão / Nathália Leal M Costa. – 2021.

143 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2021.

Orientação: Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal .

1. Espectroscopia Raman. 2. SERS. 3. Nanocomposito de PDMS-Au. 4. Cadeia linear de carbono. I. Título.

CDD 530

NATHÁLIA LEAL MARINHO COSTA
SÍNTESE E APLICAÇÃO DO NANOCOMPÓSITO DE PDMS-AU COMO UM
SUBSTRATO SERS E PROPRIEDADES MECÂNICAS E VIBRACIONAIS DE
CADEIAS LINEARES DE CARBONO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E
PRESSÃO

Tese apresentada a Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Física. Área de concentração: Física de Materiais.

Aprovada em: 20/01/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Prof. Dr. Elias Barros Santos
Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP)

Prof^a Dra. Katiane Pereira da Silva
Universidade Rural da Amazônia (UFRA)

Prof. Dr. Paulo Antonio Trindade Araujo
Universidade do Alabama (UA)

À Deus.

Aos meus pais, Maria das Graças Leal
Costa e Francisco Marinho Costa.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar forças para superar as perdas irreparáveis e as dificuldades.

Á familiares e amigos que sempre me incentivaram, me apoiaram e contribuíram muito para minha formação.

Ao Prof. Dr. Alexandre Rocha Phascoal por ter me ajudado a alcançar as metas em nosso trabalho, pela paciência e compreensão durante esses quatro anos de doutorado.

Ao Prof. Dr. Antonio Gomes de Souza Filho pela oportunidade, apoio e pelos seus incentivos.

Ao Prof. Dr. Paulo Trindade Araújo por ter me recebido em seu laboratório, e por sua colaboração ao nosso trabalho.

Ao Prof. Dr. Elias Bastos Santos pela colaboração e pelo fornecimento das amostras de PDMS-Au.

Ao Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire pelas discussões e colaboração que ajudaram a desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Dr. Rafael Alencar pelas suas discussões, ideias e aconselhamentos que contribuíram para esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Welington Neves pelas suas discussões e ideias que contribuíram para esse trabalho.

Ao Keshav Sharma pelo acolhimento nos EUA e por suas colaborações que ajudaram a desenvolver este trabalho.

Ao colaborador Prof. Y. A. Kim por ter fornecido as amostras de LCCs.

Aos colegas e amigos do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

Aos meus amigos Paloma e Fabrício, pela amizade acolhedora pelas discussões nas disciplinas e pelo lazer que me fizeram minha estadia em fortaleza ainda mais leve.

Aos meus Amigos Enzo Agressot e Thiago Moura a qual compartilhei conhecimentos e dificuldades ao longo dessa jornada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFC.

Á CAPES pelo suporte financeiro.

“... E então o que a ciência é, não é o que os filósofos disseram que é, e certamente não o que as edições de professores dizem que é. O que é, é um problema que estabeleci para mim mesmo depois de dizer que faria esta palestra” (Richard P. Feynman).

RESUMO

O atual cenário tecnológico mundial impulsiona a nanociência e a nanotecnologia como as áreas mais promissoras do século XXI. Estudos que envolvem materiais com dimensões cada vez menores estão sujeitas à barreira imposta pelo limite de difração da luz e, portanto, são verdadeiros desafios através de técnicas convencionais, como a Espectroscopia Raman. Nessa tese, propomos um novo método para fabricar pequenos blocos altamente padronizados do polímero PDMS carregados com nanopartículas de ouro, PDMS-Au. A conveniência na preparação, estabilidade e utilização o torna um candidato promissor para a aplicação da espectroscopia intensificada por superfície SERS nas análises rápidas de laboratório. O ácido para-mercaptobenzóico (p-MBA) é utilizado como molécula de sondagem para investigar a atividade SERS do substrato. O substrato PDMS-Au exibiu alta reprodutibilidade do sinal Raman p-MBA (10^{-6} mol L⁻¹) em pouca concentração de nanopartícula de Au disposta no PDMS. Em uma segunda parte da tese, investigamos as propriedades ópticas e estruturais das cadeias lineares de carbono (LCCs) que são um dos materiais mais simples, porém versáteis, apresentando caráter verdadeiramente unidimensional (1D) com propriedades eletrônicas, vibracionais e mecânicas interessantes. Investigamos as LCCs em duas diferentes abordagens; primeiro as LCCs inserido em nanotubo de múltiplas camadas (MWCNTs) e isolados sob a variação da pressão P, e segundo as LCCs encapsulado por nanotubos de parede múltipla e dupla são analisadas sob a variação da temperatura T. A frequência Raman da banda C em torno de 1850 cm⁻¹, que é uma assinatura espectroscópica para as cadeias, decresce linearmente com o aumento da pressão até 4.6 GPa e aumenta quando a temperatura é gradualmente diminuída a partir da temperatura ambiente. As LCCs sob P, propomos um modelo simples de força constante anarmônica que não apenas descreve tal amolecimento, mas também mostra que o módulo de Young (E), o parâmetro de Grüneisen (γ) e a tensão (ϵ) seguem leis universais em P⁻¹ e P², respectivamente. Em particular, γ também apresenta um comportamento unificado para todas as LCCs. No estudo de LCCs sob a variação de T, negligenciando as interações fônon-fônon, mostramos que a dependência da temperatura da frequência da banda C do modo Raman óptico funciona como uma sonda para as propriedades térmicas das LCCs. Tal sonda nos permitiu demonstrar que as LCCs são descritos dentro do formalismo de Debye, levando a uma avaliação experimental de quantidades termodinâmicas relevantes, tais como energia interna, calor específico, coeficiente de expansão térmica, deformação térmica e parâmetro de Grüneisen.

Palavras-chave: Espectroscopia Raman. SERS. Nanocomposito de PDMS-Au. Cadeia linear de carbono.

ABSTRACT

The current technological landscape drives nanoscience and nanotechnology as one of the most promising areas of the 21st century. Studies involving materials with increasingly smaller dimensional scales are subject to the barrier imposed by the light diffraction limit and, therefore, are real challenges through conventional techniques, such as Raman Spectroscopy. In this thesis, we propose a new method to manufacture small, highly standardized blocks of PDMS loaded in gold nanoparticles, PDMS-Au. The convenience of preparation, stability and use makes it a promising candidate for the application of SERS in rapid laboratory analysis. The Para-mercaptobenzoic acid (p-MBA) is used as a probing molecule to investigate the SERS. The substrate PDMS-Au exhibited high reproducibility of the Raman p-MBA signal (10^{-6} mol L⁻¹) in a low concentration of Au nanoparticles in the PDMS. In a second part of the thesis, we investigate the optical and structural properties of linear carbon chains LCCs, which are one of the simplest yet versatile materials, presenting a truly unidimensional character (1D) with exclusive electronic, vibrational and mechanical properties. In this part, we investigate LCCs in two different approaches; first the LCCs inserted in multilayer nanotube MWCNTs isolated under the pressure variation P , and second the LCCs encapsulated by MWCNTs and double layer nanotube DWCNTs are analyzed under the temperature variation T . The Raman frequency of the C band around 1850 cm^{-1} , which is a spectroscopic signature for the chains, decreases linearly with increasing pressure and increases when the temperature is gradually decreased from room temperature. The LCCs under P , we propose a simple model of constant-force anharmonic that not only describes such softening, but also shows that Young's modulus (E), Grüneisen's parameter (γ) and voltage (ϵ) follow universal laws in P^{-1} and P^2 , respectively. In particular, γ also presents a unified behavior for all LCCs. In the study of LCCs under T , neglecting phonon-phonon interactions, we show that the temperature dependence of the C band frequency of the optical Raman mode works as a probe for the thermal properties of the LCCs. Such a probe allowed us to demonstrate that LCCs are described within the Debye formalism, leading to an unforeseen experimental evaluation of thermodynamic quantities, such as internal energy, specific heat, thermal expansion coefficient, thermal deformation and Grüneisen's parameter.

Keywords: Raman Spectroscopy. SERS. PDMS-Au nanocomposite. Linear carbon chain Carbyne.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Estruturas atômicas da (a) poliina e (b) cumulena. Os eixos em x, y e z indicam a projeção 1D, unidimensional, das cadeias.....25
- Figura 2 – Modelo para o poliina. As esferas sólidas cinzas representam cada átomo de carbono. As linhas sólidas simples e triplas representam as ligações simples (C_1^0) e triplas (C_3^0) entre átomos C adjacentes, respectivamente.....26
- Figura 3 – (a) O esquema de iluminação de amostra da objetiva e coleta de luz espalhada e (b) a construção geométrica para obter o ângulo sólido do cone.....31
- Figura 4 – (a) Desenho esquemático (não em escala) de um nanoestrutura metálica e (b) o efeito SERS esquemático.....35
- Figura 5 – Procedimento de fabricação dos Blocos padronizados de PDM-Au.....37
- Figura 6 – Fotografia de pequenos blocos PDMS-Au após a deposição de nanoestrutura de ouro; (a) grande quantidade de PDMS-Au, (b) visão lateral dos blocos PDMS-Au e na inserção de (b); o bloco PDMS antes e após da deposição de nanoestrutura de ouro.....39
- Figura 7 – Os equipamentos utilizados em três diferentes caracterizações realizadas na amostra de PDMS-Au, (a) o Quanta-450 do fabricante FEI e (b) Raman Renishaw40
- Figura 8 – Imagem representativa do o equipamento utilizado na obtenção do espectro Raman.....41
- Figura 9 – Imagens de SEM da superfície do bloco de PDMS-AU.....45
- Figura 10– Caracterização do bloco de PDMS-Au por MEV e EDS.(a) Imagem de SEM da amostra PDMS-Au; (b) Espectro de EDS do mapa elementar de PDMS-Au; (c) mapa EDS para o elemento de Si; (d) mapa EDS para o elemento O;(e) mapa EDS para o elemento C; (f) mapa EDS para o elemento Au.....46
- Figura 11– A ordem de investigação Raman para os blocos de PDMS e PDMS-Au com e sem a molécula de p-MBA é indicada.....48
- Figura 12– Espectro Raman de PDMS e espectros Raman de PDMS -Au.....49
- Figura 13– Espectros SERS de 10^{-6} mol L⁻¹ de p-MBA em pequeno bloco PDMS-Au.....50

- Figura 14– Método de dispersão utilizado para obter as LCC@MWCNTs isoladas sobre o Silício.....52
- Figura 15– (a) Ilustração do processo de alinhamento entre a ponta, o disco e o diamante e (b) imagem óptica do alinhamento e a “quebra”, em que o disco de silício contendo a amostra é pressionado com a ponta de uma agulha.....54
- Figura 16– Célula de diamante de membrana (Cell-MDAC) em (a) a imagem da gaxeta que contem a amostra, o Nujol e o rubi pressionados por dois diamantes e (b) Esquema das forças aplicadas a célula.....56
- Figura 17– O equipamento de AFM utilizado para confirma as LCCs isoladas e a Ilustração simplificada da interação entre a ponta e a amostra.....57
- Figura 18– (a) Visão geral do equipamento de microscópio confocal “Witec alpha 300 e (b) Sistema de laser, lente de 50X e Cell-MDAC sob um sistema de retroespalhamento.....58
- Figura 19– (a) Imagem de AFM do sistemas LCC@MWCNT dispersos sobre a lamínula de vidro; (b) imagem de AFM de dois tubos 1 e 2, indicados por setas; (c) AFM do tubo 1; (d) Mapa Raman exibindo a banda C (ponto mais brilhante) associada as LCCs.....67
- Figura 20– Espectro de ressonância Raman de um LCC@MWCNT isolado sob condições ambiente. A banda G está localizada em torno de 1575 cm^{-1} e a banda C está localizada em torno de 1850 cm^{-1}68
- Figura 21– Espectro Raman da banda C obtido em 1,45 GPa usando um laser de 532 nm. Os símbolos abertos são os dados experimentais, a curva sólida vermelha é o resultado de ajuste usando quatro Lorentzians (curvas vinho, azul-marinho, verde e preto sólido).....69
- Figura 22– (a) Espectros da evolução das bandas C das LCCs com P; (b) evolução das ω_{LCCn1} , ω_{LCCn2} , ω_{LCCn3} e ω_{LCCn4} com P; (c) as ω_{LCCn1} , ω_{LCCn2} , ω_{LCCn3} e ω_{LCCn4} associadas as quatro LCCs diferentes com aumento (símbolos cinza e preto) e diminuição (símbolos azul e verde) pressão P; (d) $\Delta\omega = \omega_{LCC} - \omega_{0LCC}$ em função de P.....71
- Figura 23– Módulo de Young E, as linhas sólidas são ajustes de dados experimentais. Inserções: mostra o gráfico E(P) X P ampliado para destacar o limite $P \rightarrow \infty$. As linhas tracejadas horizontais correspondem aos valores E (4,60 GPa) para cada LCC.....74

Figura 24–	Deformação ε (%) que segue uma lei universal P^2 . A inserção, a evolução de ε (%) em relação às mudanças relativas de C_1 com o aumento de P	75
Figura 25–	A dependência de $\Delta C_1(P)$ com P , adquirido da derivada da Equação (6.4) em relação a P	76
Figura 26–	Parâmetro de Gruneisen γ como uma função de P para cada LCC. As linhas sólidas são ajustes de dados experimentais. Na inserção: o gráfico $\gamma(P)$ vs P ampliado para destacar o limite $P \rightarrow \infty$. As linhas tracejadas horizontais correspondem aos valores de γ calculados com $E = 0,3$ TPa para cada LCC [78].....	77
Figura 27–	O parâmetro para a nanometrologia. As linhas sólidas são ajustes de dados experimentais.....	78
Figura 28–	(a) Módulo de Young E e (b) parâmetro de Gruneisen γ em função de P . Os símbolos preto e cinza são os dados relatados neste trabalho. A inserção mostra os resultados experimentais que foram extraídos da referência [17] (diamantes abertos) e da referência [19] (círculos preenchidos) apenas para a compressão de 0 até 9 GPa.....	81
Figura 29–	(a) A CCD iDus DU401A-BR-DD ligada ao Espectrômetro Shamrock sr-303i; (b) Imagem do laboratório de espectroscopia Raman; (c) a câmera de análise de temperatura da JANIS e de modelo ST400; (d) sistema de Linkham.....	85
Figura 30–	(a) Espectro Raman ressonante (RRS) de LCCs encapsulados em MWCNTs à temperatura ambiente (300 K) e (b) RRS de LCCs em DWCNT.....	91
Figura 31–	(a) A curva sólida lilás é o resultado de ajuste usando seis Lorentzians para a banda C do sistema LCC@MWCNTs e (b) A curva sólida é o resultado de ajuste usando quatro Lorentzians para a banda C do sistema LCC@DWCNTs.....	92
Figura 32–	A variação da frequência evoluindo com T no intervalo de 0 K à 700 K. As curvas sólidas representam o modelo puro de Debye, enquanto as curvas a tracejado representam o modelo proposto neste trabalho.....	94
Figura 33–	O comportamento quadrático da energia interna por , , em função de T e na inserção: os dados experimentais obtidos de 78 K até 300 K.....	95
Figura 34–	Evolução com a T em (a) e (b) o coeficiente de dilatação térmica; (c) e (d) o calor específico para cadeias curtas e longas respectivamente. As	

	curvas sólidas representam o modelo de Debye puro, enquanto as curvas tracejadas representam o modelo proposto neste trabalho. Na inserção: os dados experimentais, os quais foram obtidos para 78 K à 300 K.....	97
Figura 35–	A deformação térmica em função da; (a) temperatura (0 K à 700 K) e da (b) variação da frequência. As curvas sólidas representam o modelo de Debye puro, enquanto as curvas a tracejado representam o modelo proposto neste trabalho. Na inserção: os dados experimentais, os quais foram obtidos para 78 K à 300 K.....	98
Figura 36–	A dependência de com , generalizado por.....	99
Figura 37–	Representação esquemática a representação angular do espectro, os campos são calculados em planos ($z = \text{constante}$) perpendiculares a um eixo z arbitrariamente escolhido.....	114
Figura 38–	(a) Sistema óptico do equipamento de TERS e em (b) o sistema eletrônico.....	119
Figura 39–	Curvas de amplitude de oscilação dependente da frequência e fase da oscilação do diapasão.....	120
Figura 40–	O diapasão é conduzido mecanicamente a uma frequência f por um piezoelétrico, “dither”. O sinal de saída é amplificado e então analisado por um controlador geral do sistema RHK, que ao mesmo tempo aplica tensões no piezo-Z, que controla a posição vertical da sonda. Esse processo é chamado de <i>feedback loop</i> ou circuito de realimentação para o sensoriamento da interação sonda-amostra.....	121
Figura 41–	O piezo soldado a fios de cobre, e uma imagem do piezo através de um microscópio.....	123
Figura 42–	(a) A posição antiga do dithe; (b) coluna cilíndrica com a placa de primeiro estágio de amplificação ao topo; (c) posição nova do dither, a superfície interna do anel de Celeron, posicionada na mesma direção da posição antiga do dither.....	124
Figura 43–	Circuito impresso na frente e outro no verso da placa e componentes eletrônicos conectados ao circuito de segundo estágio de amplificação	126
Figura 44–	Esquema de montagem: (a) gerador de função; (b) Placa de segundo estágio conectado a caixa de BNC; (c) Bateria de alimentação a placa; (d) Osciloscópio.....	127

Figura 45–	Captura de tela do Soft REV-9, pelo qual é visualizada uma curva de amplitude adquirida pelo sistema tuning-fork.....	128
Figura 46–	Imagem de AFM uma amostra de folhas de grafemos.....	129
Figura 47–	(a) A pirâmide micrométrica de ouro fabricada por método litográfico; (b) ponta de ouro fabricada por desbaste eletroquímico de fio de ouro; (c) ponta de ouro com corrugação em seu corpo desbastado por FIB para excitação de SPP; (d) antena de 1/4 de onda feita de Al e esculpida no ápice de uma sonda de aperture-SNOM; (e) nanoantena com abertura do tipo “bowtie”; (f) nanoantena de ouro fixada em sonda de AFM e esculpida por FIB para aplicação em NIR-SNOM	131
Figura 48–	(a) A montagem do sistema de produção de pontas pelo método de corrosão de Etting; (b) O meio eletroquímico utilizado foi o Hcl; (c) recipiente (<i>cuvette</i> de quartzo) ; (d) o anel de platina.....	133
Figura 49–	Imagem de 3 pontas a pós o processo de corrosão.....	133
Figura 50–	Ponta com o ápice $\approx 50\text{nm}$ apresenta um batente de diâmetro $\approx 220\text{nm}$, superfície lisa com pequenas ondulações.....	135
Figura 51–	Ponta com o ápice $\approx 60\text{nm}$ apresenta um batente de diâmetro $\approx 100\text{nm}$, superfície lisa com pequenas ondulações.....	135
Figura 52–	Ponta com o ápice $\approx 50\text{ nm}$, superfície com ondulações	136
Figura 53–	Ponta com o ápice $\approx 20\text{ nm}$, superfície com pequenas ondulações .	136
Figura 54–	Ponta com o ápice $\approx 40\text{ nm}$, superfície lisa.....	137
Figura 55–	Ponta com o ápice $\approx 100\text{ nm}$, superfície lisa.....	137
Figura 56–	Ponta com o ápice $\approx 100\text{ nm}$, superfície lisa e longa.....	139
Figura 57–	Ponta com o ápice $\approx 40\text{ nm}$, superfície lisa, e longa.....	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Porcentagem de detecção para o elemento ouro.....	47
Tabela 2 –	Valores experimentais $d\omega/dP$ (cm^{-1} GPa), E^0 (GPa^2) e γ^0 (GPa). Parâmetros de Gruneisen (γ) usando $E = 0,3$ TPa [81], $E = 1,3$ TPa [26] e $E = 32,7$ TPa [87]. Valores assintóticos $\gamma^P \rightarrow 0$ e $\gamma^P \rightarrow \infty$ extraídos da Figura 27 nos limites P^0 e P , respectivamente.....	72
Tabela 3 –	conjunto de parâmetros de corrosão.....	137
Tabela 4 –	Segundo parâmetro.....	140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PDMS	Polidimetilsiloxano
NPs	Nanopartículas
NpAu	Nanopartículas de ouro
PDMS-Au	Compósito Polidimetilsiloxano com ouro
p-MBA	Ácido para-Mercaptobenzóico
LCCs	Cadeias lineares de carbono.
CNTs	Nanotubos de carbono.
MWNT	Nanotubo de carbono de paredes múltipla.
DWNT	Nanotubo de carbono de paredes dupla.
SWNT	Nanotubo de carbono de parede simples.
SERS	Espalhamento Raman Intensificado por Superfície.
TERS	Espalhamento Raman Intensificado por Ponta
AFM	Microscopia de força atômica
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectro de Energia Dispersiva
TEM	Microscopia Eletrônica por Transmissão
EM	Campo eletromagnético Aprimorado
SP	Superfície Plasmônica

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	20
2.	INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	24
2.1.	Cadeias lineares de carbono.....	24
2.1.1.	O cálculo de frequências vibracionais em LCCS.....	26
2.1.2.	O Limite de cadeias infinitas e a relação da frequência e comprimento.....	28
2.2.	O limite de difração.....	31
2.3.	Raman intensificado por superfície (SERS).....	33
2.3.1.	Mecanismo eletromagnético.....	33
2.3.2.	Mecanismo Químico.....	34
3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E A SÍNTESE DA AMOSTRA DE PDMS-AU.....	36
3.1.	Obtenção dos blocos de PDMS-Au.....	36
3.1.1	Síntese.....	36
3.2.	MEV, EDS e Raman.....	39
4.	O MS-AU COMO UM POTENCIAL SUBSTRATO REPRODUZÍVEL PARA O EFEITO SERS.....	42
4.1.	A literatura e o nanocompósito PDMS-Au.....	42
4.2.	O Mecanismo de formação das Nanopartículas de ouro.....	43
4.3.	Caracterização por MEV e EDS.....	45
4.3.1.	Para a amostra de PDMS-Au.....	45
4.3.2.	Para a amostra de PDMS-Au com p-MBA.....	47
4.4.	Resultado de SERS.....	47

4.4.1.	Sinal de fundo.....	48
4.4.2.	O efeito SERS em p-MBA sob PDMS-Au.....	49
5.	CADEIAS LINEARES DE CARBONO SOB A VARIAÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA - METODOLOGIA.....	51
5.1.	Síntese da amostra de LCC@MWCNT.....	51
5.2.	Dispersão da LCC@MWCNT.....	52
5.3.	Procedimento da quebra do substrato.....	53
5.4.	A célula de Pressão.....	54
5.5.	AFM.....	57
5.6.	Obtenção dos espectros Raman.....	58
6.	CADEIAS LINEARES DE CARBONO SOB A VARIAÇÃO DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA.....	59
6.1.	A literatura e as LCC submetidas a variação da pressão.....	59
6.2.	Modelo teórico.....	60
6.3.	Resultados e discussão.....	66
6.3.1.	Confirmação do tubo isolado.....	66
6.3.2.	Sistema LCC@MWCNT isolado em condições ambientes.....	68
6.3.3.	As LCCs sob a variação da pressão (0 á 4.6 GPa).....	69
6.3.4.	O módulo de Young para as LCCs.....	73
6.3.5.	O coeficiente hidrostático de deformação uniaxial.....	74
6.3.6.	O parâmetro de Grüneisen.....	76
6.3.7.	A relação $(\Delta\omega/\omega)(E/\gamma) = -P$	77
6.3.8.	Análise dos limites ($P \rightarrow 0$ e $P \rightarrow \infty$).....	79

7.	SISTEMAS LCC@MWCNT E LCC@DWCNT SOB BAIXAS TEMPERATURAS - METODOLÓGIA.....	82
7.1.	Síntese.....	82
7.2.	Preparação das Amostra de LCC@MWCNT e LCC@DWCNT.....	83
7.3.	Obtenção dos espectros Raman.....	83
8.	OS SISTEMAS LCC@MWCNT E LCC@DWCNT SOB A VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.....	86
8.1.	As cadeias lineares de carbono e a variação da temperatura.....	86
8.2.	Modelo Teórico.....	87
8.3.	Resultados e discussões.....	91
8.3.1.	Sistemas LCC@MWCNTs e LCC@DWCNTs em temperatura ambiente.....	91
8.3.2.	LCCs sometidos a baixas temperaturas.....	93
8.3.3.	Energia interna.....	95
8.3.4.	O calor específico e a expansão térmica.....	96
8.3.5.	Deformação Térmica.....	98
8.3.6.	Parâmetro de Grüneisen.....	99
	CONCLUSÃO.....	100
	REFERÊNCIAS.....	102
	ANEXO A – IMPLEMENTAÇÕES NA CABEÇA DE VARREDURA DO SISTEMA DE TERS.....	113
	ANEXO B – PRODUÇÃO DE PONTAS DE OURO.....	130
	ANEXO C – ARTIGOS RELACIONADOS A TESE.....	141

ANEXO D – ARTIGOS DE COLABORAÇÃO.....	143
--	------------

1. Introdução

O físico americano Richard Feynman; em sua palestra "Há muito espaço lá em baixo", discutiu pela primeira vez o conceito de nanociência e nanotecnologia em 1959. Nessa palestra, Feynman descreve a grande necessidade de acessar informações de materiais em escala nanométrica, indagando sobre a possibilidade de manipular átomos e moléculas [1]. Após décadas, estudos em nanociência e a nanotecnologia passaram a se destacar na comunidade científica devido ao avanço tecnológico. Isso torna a nanociência e a nanotecnologia uma das áreas mais promissoras do século XXI.

Estudos que envolvem materiais com escalas dimensionais cada vez menores estão sujeitos à barreira imposta pelo limite de difração da luz e, portanto são verdadeiros desafios através de técnicas convencionais, como a Espectroscopia Raman. A barreira do limite de difração da luz pode ser vencida através de técnicas que utilizam nanoestruturas metálicas, causando o aumento na intensidade do sinal Raman em até 10 ordens de grandeza, por exemplo, por meio do efeito SERS [2–4]. O SERS (Surface-enhanced Raman Scattering) tem se tornado gradualmente uma importante ferramenta analítica na detecção de uma ampla variedade de compostos [5]. O sucesso da aplicação do SERS depende diretamente do nanomaterial plasmônico usado como substrato [5]. Assim, a reprodutibilidade do sinal Raman e estabilidade do substrato são características obrigatórias para um nanomaterial plasmônico ser usado como sensor SERS [6]. Do ponto de vista do SERS, substratos com nanoestruturas de ouro são mais adequados do que nanopartículas de prata para detecção molecular devido a sua melhor estabilidade química em diferentes meios [5,7]. Atualmente, substratos SERS baseados em nanoestruturas de ouro têm sido fabricados por vários métodos, como fotolitografia, eletrodos metálicos, revestimento por imersão de colóides de ouro, e assim por diante [8–10]. No entanto, para promover SERS como uma ferramenta analítica de aplicação prática e simples de se utilizar em diferentes áreas de trabalho os substratos devem ser sensíveis,

reprodutíveis, fáceis de aplicar e de baixo custo [11,12]. Comparados a outros tipos de substrato SERS, os materiais de base polimérica apresentam grande potencial para detecção de SERS devido à vantagem de serem portáteis, de fácil aplicação, estáveis e de simples preparação [13–16]. Por exemplo, Liu *et al.* propôs uma decoração *in situ* de nanopartículas de prata plasmônica em membrana de poli (fluoreto de vinilideno) como uma boa abordagem versátil para detecção de SERS [13]. Yan *et al.* relataram deposição de nanopartículas de prata diretamente na superfície de uma membrana de polianilina para fabricar um substrato que apresenta pontos nos quais o efeito plasmônico é mais intenso devido ao acoplamento do plasmon de superfície das nanoestruturas [16]. No entanto, esses métodos de fabricação não são bons para a preparação de amostras padronizadas e em grandes quantidades. Portanto, é necessário um método fácil para preparar substratos padronizados e estáveis.

Em uma primeira parte desta tese, propomos um método fácil para preparar pequenos blocos padronizados de polímero PDMS impregnados com nanopartículas de ouro, o PDMS-Au. Esse nanocompósito foi pensado para atuar como um substrato de grande potencial para a reprodutibilidade do efeito de SERS. O PDMS-Au é preparado em duas etapas. Primeiro, os pequenos blocos de PDMS são preparados em uma placa de polipropileno usada como molde padronizado. Finalmente, a nanoestrutura de ouro é sintetizada *in situ* sobre os blocos de PDMS.

A segunda parte desta tese está focada em um tipo particular de nanomaterial, as cadeias lineares de carbono (LCCs, do inglês: linear carbon chains). O principal objetivo nesta proposta é investigar as propriedades mecânicas das LCCs encapsuladas por nanotubos de carbono de paredes múltiplas e duplas (MWCNT e DWCNT) em sistemas aglomerados e isolados, submetidos a variação da pressão e temperatura. A pesquisa sistemática sobre as cadeias lineares de átomos tem sido uma área de pesquisa muito ativa nos últimos anos [17–20]. A Carбина é uma cadeia infinitamente longa de átomos de carbono formando o alótropo 1D do carbono [19–23]. As cadeias lineares de carbono encapsuladas por MWCNTs e DWCNTs são objetos de estudo muito atraentes na busca de propriedades para novas aplicações. O estudo de cadeias de carbono lineares está

intimamente relacionado a condições extremas. Por exemplo, foi o estudo das cadeias de carbono no espaço interestelar que contribuíram para trazer o fulereno à cena, em 1985 por Robert Curl e colaboradores [24,25]. Esses cientistas buscavam compreender os mecanismos para a formação de longas cadeias de carbono observadas no espaço interestelar. Os estudos de temperatura e pressão são importantes para considerar possíveis aplicações sob condições extremas, por exemplo, reatores espaciais e nucleares.

Nesta parte da tese, estudamos a banda C de quatro diferentes LCCs encapsulados por MWCNTs isolados submetidos a pressões de até 4,60 GPa. Confirmamos o amolecimento da frequência da banda C e propomos um modelo teórico simples baseado em um método constante de força anarmônica que descreve tal amolecimento e permite obter relações dependentes da pressão para o módulo de Young (E), a deformação (ε) e o parâmetro de Grüneisen (γ) associado a essas LCCs. Também mostramos que o E e γ seguem um comportamento universal com o inverso da pressão P^{-1} , enquanto ε segue um comportamento universal com quadrado da pressão P^2 . Nosso modelo também mostra comportamento assintótico para E e γ , e a possibilidade de ajuste de tais parâmetros com o aumento da pressão. Estes são os primeiros resultados relatados em tais sistemas isolados e o primeiro trabalho a relatar valores experimentais e respostas universais de E , γ e ε para as LCCs. Além disso, estudamos as cadeias de carbono encapsuladas por MWCNTs e DWCNTs aglomerados sob a variação da temperatura. Nessa abordagem mostramos que, com interações fônon-fônon desprezíveis, a dependência da temperatura da frequência da banda C do modo Raman óptico funciona como uma sonda para as propriedades térmicas das LCCs. Tal sonda nos permitiu demonstrar que as LCCs são descritas dentro do formalismo de Debye, levando a uma avaliação experimental imprevista de quantidades termodinâmicas, como energia interna, calor específico, coeficiente de expansão térmica, deformação térmica e parâmetro de Grüneisen. Os valores encontrados para o parâmetro Grüneisen a pressão constante estão em excelente concordância com os encontrados para o parâmetro Grüneisen à temperatura constante, indicando que os processos anarmônicos são desprezíveis.

O escopo dessa tese está distribuída em oito capítulos da seguinte forma: no Capítulo 2 descreveremos algumas propriedades físicas básicas no estudo de nanomateriais, incluindo fundamentos básicos de microscopia ótica, o limite de difração, o espalhamento Raman e o efeito SERS. Além disso, explicamos brevemente a teoria das vibrações das cadeias lineares de átomos de carbono (diatômica). No Capítulo 3 apresentamos algumas das instalações e métodos experimentais utilizados na síntese e caracterização do material de PDMS-Au. Em seguida, No Capítulo 4 relatamos os resultados das medidas de MEV/EDS e Raman no bloco de PDMS-Au, (como um potencial substrato reproduzível para o efeito de SERS). No Capítulo 5 apresentamos a metodologia e os equipamentos utilizados na experiência das LCCs sob altas pressões. Em seguida, no Capítulo 6, apresentamos os resultados obtidos dessa experiência e a teoria usada para descrever o comportamento das LCCs sob variação da pressão. Além disso, no Capítulo 7, descrevemos o aparato experimental utilizado na experiência das LCCs sob baixas temperaturas. No Capítulo 8 relatamos os resultados e a teoria referente a esta experiência. Finalmente, na Conclusão, sintetizamos os resultados obtidos e apresentamos perspectivas para trabalhos futuros. Nos Anexo A e B descrevemos a instrumentação utilizada no aperfeiçoamento do sistema de TERS na parte eletrônica do sistema de varredura e na produção de pontas de ouro, respectivamente. Por fim, nos Anexos C e D, expomos os artigos referentes aos estudos desenvolvidos nessa tese bem como a de colaboração em outros estudos, respectivamente.

2. Introdução teórica

Neste capítulo, apresentamos uma breve introdução sobre as vibrações das cadeias lineares de átomos de carbono. Tais discussões são fundamentais para a compreensão dos resultados que serão apresentados ao fim dessa tese. Logo após, descrevemos a teoria da microscopia óptica e suas limitações, que servirão como base para o entendimento das técnicas experimentais que atuam no processo de altas resoluções espaciais, como o SERS que nos possibilitam ir além do limite de difração da luz.

2.1. Cadeias lineares de carbono

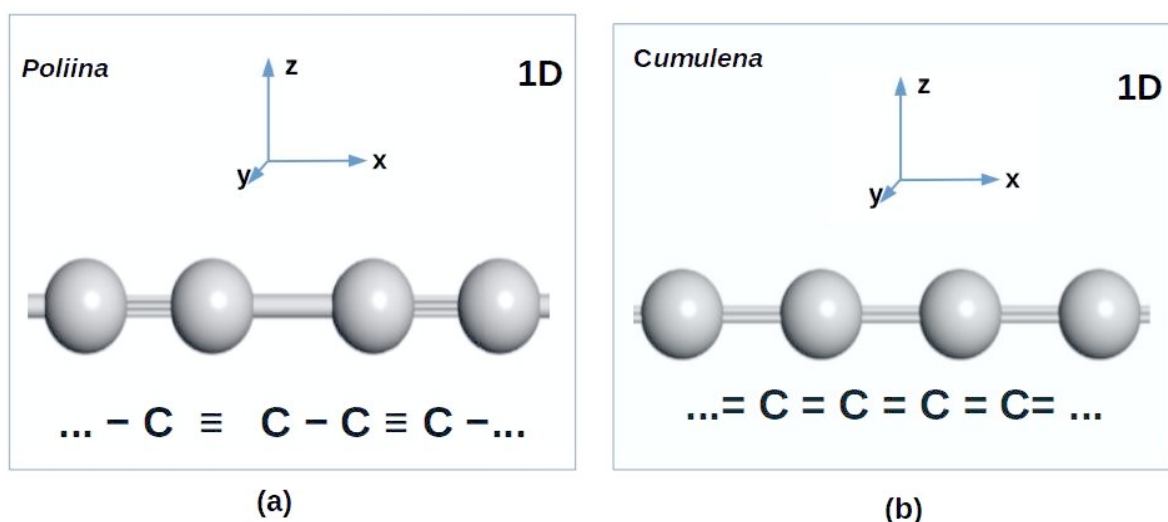
A carbina é uma cadeia linear infinitamente longa de átomos de carbono (LCCs do inglês: linear carbon chains) e é a forma paradigmática de hibridização sp e um alótropo verdadeiramente unidimensional do elemento carbono. Sabe-se que o elemento carbono pode formar uma variedade de estruturas alotrópicas com uma ampla gama de dimensionalidade e propriedades físicas devido à capacidade dos átomos de carbono apresenta hibridizações do tipo sp^3 , sp^2 e sp [21,26-28]. As propriedades mecânicas do diamante, de hibridização sp^3 , e de materiais de grafite e nanotubos de carbono, de hibridização sp^2 são extensamente estudadas na literatura [28–36].

As cadeias lineares de carbono tem hibridização do tipo sp e são consideradas o material carbonáceo de dimensões mais baixa que pode ser formado. O grafite, fulereno e diamante são virtualmente cíclicos, são compostos de anéis condensados de seis e cinco membros com átomos de C, o que diferencia das LCCs. Esse nanofio é formado por uma cadeia linear de carbono, a qual pode exibir duas conformações possíveis, a poliina e a cumulena. Na poliina, os átomos de carbono são conectados por meio de ligações simples e tripla, que são alternadas ao longo da cadeia de carbono, conforme mostra a Figura 1(a). No caso das cadeias

do tipo cumulena, os átomos são conectados apenas pela ligação dupla, conforme mostra a Figura 1(b).

A configuração poliina é energeticamente mais favorável que a cumulena devido a estabilização causada pela distorção de Peierls [21]. Como consequência, a Poliina é um semicondutor de “gap direto” e tem um modo de fônon ativo no Raman, denominado modo C, que corresponde a um alongamento em fase das ligações triplas ao longo da cadeia [21,28,37]. A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa no estudo do modo C devido à sua sensibilidade às vibrações carbono-carbono, que permite coletar informações sobre mudanças estruturais, comprimento da cadeia e estabilidade [17,19,20]. A presença de C é facilmente identificada dentro de um nanotubo de carbono por sua assinatura Raman, que se encontra na região espectral de $1800\text{-}1870\text{ cm}^{-1}$, atribuída ao modo de vibração de alongamento C - C [17,19–21,37].

Figura 1: Estruturas atômicas da (a) poliina e (b) cumulena. Os eixos em x, y e z indicam a projeção 1D, unidimensional, das cadeias.



Fonte: elaborado pela autora.

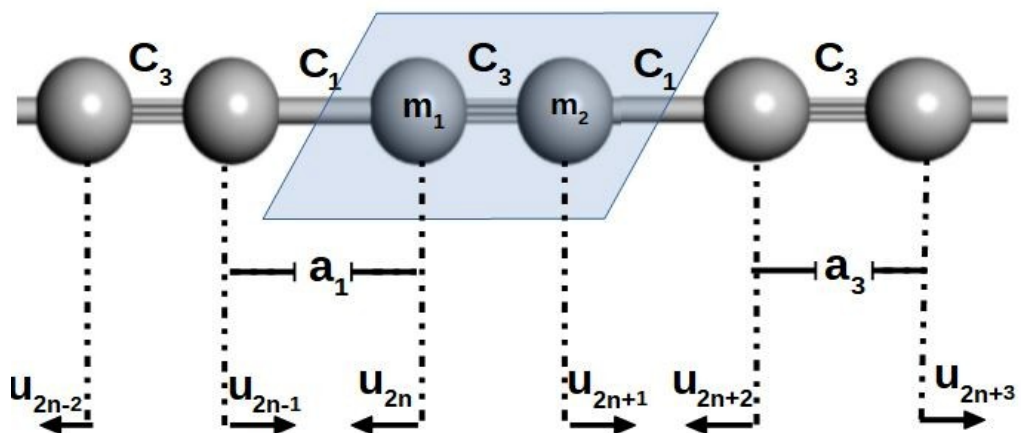
A poliina foi o primeiro sistema no qual se demonstrou a existência de cadeias de carbono lineares estáveis na faixa de temperaturas de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ [6,38]. Mais tarde, Zhao *et al.* obteve LCCs estáveis, em condições ambientes, compreendendo ≈ 100 átomos de carbono e encapsulados por nanotubos de

carbono de parede múltipla (LCC@MWCNT) [39]. Curiosamente, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) serviram como cápsulas de reação para sintetizar cadeias de carbono lineares estáveis embutidas em seus núcleos cilíndricos e ocos. Acredita-se que os nanotubos de carbonos agem como nanorreatores e protegem as cadeias da interação com o ambiente. Nesse sentido, os nanotubos de múltipla MW, dupla DW e única SW camada são considerados ambientes ideais para a fabricação de LCCs estáveis com até 6000 átomos de carbono [26,28,39,40–42].

2.1.1. O Cálculo de frequências vibracionais em LCCS

A estrutura polina pode ser considerada como uma linha monoatômica que consiste em massas idênticas m , que são conectadas entre si por meio de molas de constantes de mola distintos e alternados C_1^0 e C_3^0 , no equilíbrio. Nessa análise, usaremos C_1 e C_3 que representa as ligações simples C–C e as ligações triplas C≡C, respectivamente. A separação entre os átomos vizinhos em condições de equilíbrio é a_1 e a_3 , respectivamente, conforme mostra o esquema da Figura 2. As polinas possuem dois átomos de massas por célula unitária, denotado aqui por $m_1=m_2=m$.

Figura 2: Modelo para o poliina. As esferas sólidas cinzas representam cada átomo de carbono. As linhas sólidas simples e triplas representam as ligações simples (C_1^0) e triplas (C_3^0) entre átomos C adjacentes, respectivamente.



Fonte: elaborado pela autora.

Aplicando a segunda lei de Newton ao deslocamento dos átomos:

$$m_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = F_1 \quad \text{e} \quad m_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = F_2 \quad , \quad (2.1)$$

onde F_1 e a F_2 são as forças de restauração aplicada pelas molas de m_1 e m_2 respectivamente. Por meio da Equação (2.1) chegaremos às seguintes equações de movimento [38]:

$$m_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = C_3^0 (u_{2n+1} - u_{2n}) + C_1^0 (u_{2n} - u_{2n-1}) \quad , \quad (2.2)$$

$$\text{e} \quad m_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = C_1^0 (u_{2n+2} - u_{2n+1}) - C_3^0 (u_{2n+1} - u_{2n}) \quad . \quad (2.3)$$

Organizando essas Equações (2.2) e (2.3), obtemos;

$$m_1 \frac{d^2 u_{2n}}{dt^2} = C_3^0 (u_{2n+1}) - (C_1^0 + C_2^0) u_{2n} + C_1^0 (u_{2n-1}) \quad , \quad (2.4)$$

$$\text{e} \quad m_2 \frac{d^2 u_{2n+1}}{dt^2} = C_1^0 (u_{2n+2}) - (C_1^0 + C_3^0) (u_{2n+1}) + C_3^0 (u_{2n}) \quad . \quad (2.5)$$

Usando como proposta nas Equações (2.6) e (2.7), como uma equação de onda complexa de solução geral para u_{2n} e u_{2n+1} .

$$u_{2n} = U_1 e^{(nK(a_1+a_3) - \omega t)} \quad , \quad (2.6)$$

$$\text{e} \quad u_{2n+1} = U_1 e^{(nK(a_1+a_3) + Ka_3 - \omega t)} \quad . \quad (2.7)$$

Substituindo as Equações (2.6) e (2.7) em (2.4) e (2.5), respectivamente, para obter os sistemas:

$$-m_1 U_1 \omega^2 = C_3^0 [U_2 e^{iK(a_3)} - U_1] - C_1^0 [U_1 - U_2 e^{(-iK(a_1))}] \quad (2.8)$$

$$-m_2 U_1 \omega^2 = C_1^0 [U_1 e^{iK(a_1)} - U_2] - C_3^0 [U_2 - U_1 e^{(-iK(a_3))}] \quad , \quad (2.9)$$

e reescrevendo essas Equações (2.8) e (2.9), como;

$$(m_1 \omega^2 - (C_1^0 + C_3^0)) U_1 + U_2 [C_3^0 e^{iK(a_3)} + C_1^0 e^{(-iK(a_1))}] = 0 \quad (2.10)$$

$$(m_2 \omega^2 - (C_1^0 + C_3^0))U_2 + U_1 [C_1^0 e^{iK(a_1)} + C_3^0 e^{-iK(a_3)}] = 0 \quad . \quad (2.11)$$

Para resolver esse sistema de equações lineares podemos cancelar o U_1 ou U_2 . Lembrando que $m_1 = m_2 = m$, e assumindo que $\cos[K(a_1 + a_3)] = \frac{e^{iK(a_1+a_3)} - e^{-iK(a_1+a_3)}}{2}$, chegamos em:

$$-m^2 \omega^4 - m \omega^2 (C_1^0 + C_3^0) + 2C_1^0 C_3^0 + 2C_1^0 C_3^0 \cos[K(a_1 + a_3)] = 0 \quad , \quad (2.12)$$

e resolvendo essa equação para ω , obtemos:

$$\omega = \sqrt{\frac{(C_1^0 + C_3^0) \pm \sqrt{(C_1^0)^2 + (C_3^0)^2 + 2C_1^0 C_3^0 \cos[k(a_1 + a_3)]}}{m}} \quad . \quad (2.13)$$

Analisando a Equação (2.13), podemos considerar $k = 0$, onde ω está situada na primeira Zona de Brillouin (ZB), então:

$$\omega = \sqrt{\frac{(C_1^0 + C_3^0) \pm (C_1^0 + C_3^0)}{m}} \quad . \quad (2.14)$$

Nesse caso, duas soluções são possíveis, são elas:

$$\omega_{acusticos} = 0 \quad , \quad (2.15)$$

$$\text{e, } \omega_{optical} = \omega_{LCC}^0 = \sqrt{\frac{2(C_1^0 + C_3^0)}{m}} \quad . \quad (2.16)$$

Onde $C_1^0 + C_3^0$ é a constante efetiva da mola, referente a cada cadeia linear de carbono.

2.1.2. O Limite de cadeias infinitas e a relação da frequência e comprimento

Apesar de extensos estudos, ainda há uma discussão aberta entorno da relação frequência e o tamanho das LCCs. Estudo em cadeias grandes (70, 150 e 500 nm) encapsuladas por DWCNT mostra que não há uma dependência da frequência do modo C no comprimento da cadeia e sim com a intensidade da ressonância [43]. Cadeias pequenas, menores que 60 átomos, são mais propicias a serem estáveis em tubos que apresentam diâmetro interno largos (>0.9 nm) [18,44]. Apesar de novos estudo em LCC@SWCNTs mostra dois ou três LCCs em paralelo, encapsulados quando o diâmetro interno da CNT é maior que aproximadamente 1,1 nm [45].

Para o presente estudo, a compreensão da relação entre ω e o comprimento L das LCCs é de extrema importância, uma vez, que o comprimento é modificado quando submetido a mudanças de pressão ou temperatura. Assim, uma análise simples é realizada nesta seção para relacionar a frequência, encontrada na Equação (2.16), com a variação do comprimento L nas LCCs. Iniciando com uma breve discussão a respeito da validade dessa relação quando se trata de cadeias infinitas formadas por infinitos átomos de carbonos. Essas análises servirão como base para o modelo, a qual descrevemos o comportamento das LCCs sob a variação de pressão e temperatura, proposto aqui nesta tese.

O Limite de Cadeias infinitas

Cadeias lineares com um número finito de átomos de carbono são descritas por meio de modelo microscópico, onde o número de partículas é importante. No entanto, em cadeias que apresentam um número elevado de átomos são melhores descritas no limite termodinâmico. Nesse caso, o número de átomos de carbono, representado por n_i , tende ao infinito, $n_i \rightarrow \infty$ e, por consequência, o comprimento L também tende ao infinito, $L \rightarrow \infty$. Isso resulta que a relação entre o número de átomos e o comprimento da cadeia é dada por uma constante, $n_i / L = \text{const}$. Esse tratamento das infinitas LCCs no limite termodinâmico está de acordo com a referência [21]. O cálculo da frequência correspondente ao modo óptico da poliina é dada por [21]:

$$\omega_{LCCn_i} = \left(1750 + \frac{3980}{n_i} \right) \text{cm}^{-1} . \quad (2.17)$$

Por meio desta equação, podemos interpretar que: à medida que n_i tende ao infinito, a relação $3980/n_i$ tende a zero e, portanto, ω tende a uma constante, o valor 1750 cm^{-1} . Em outras palavras, em tal limite, as frequências e as propriedades associadas às cadeias não devem depender de L ou n_i .

Relação entre frequência e a variações do comprimento

Para realizar essa análise, vamos considerar o movimento harmônico dos átomos de carbonos, ou seja, que nenhuma anarmonicidade ocorra. Além disso, o número de átomos n_i é constante em cada LCC. O comprimento L_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) pode ser escrito como:

$$L_i = n_i a_{(C-C)} \quad , \quad (2.18)$$

onde a_{C-C} é a distância média entre C-C, sendo aproximadamente o mesmo para todos os LCC. Assim, para qualquer variação no comprimento a Equação (2.18) pode ser escrita como:

$$\Delta L_i = n_i \Delta a_{C-C} (i=1,2) \quad . \quad (2.19)$$

Por meio dessa equação interpretamos como; quanto maior n_i , maior ΔL_i . Portanto, cadeias maiores devem apresentar mudanças maiores de comprimento.

Isolando n_i na Equação (2.19) e substituímos na Equação (2.17), obtemos:

$$\omega_{LCC}(a_{C-C}, L_i) = \left(1750 + \frac{3980}{L_i} a_{C-C}\right) \quad , \quad (2.20)$$

fazendo,

$$L_i \rightarrow L_i + \Delta L_i \quad \text{e} \quad a_{C-C} \rightarrow a_{C-C} + \Delta a_{C-C} \quad , \quad (2.21)$$

a frequência fica,

$$\begin{aligned} \omega_{LCC}(a_{C-C}, L_i) &\rightarrow \omega_{LCC}(a_{C-C} + \Delta a_{C-C}, L_i + \Delta L_i) \\ &= \left(1750 + \frac{3980}{(L_i + \Delta L_i)} (a_{C-C} + \Delta a_{C-C})\right) \quad . \end{aligned} \quad (2.22)$$

Por meio dessa equação podemos concluir que quanto maior a LCC, menor é $\omega_{LCC}(a_{C-C} + \Delta a_{C-C}, L_i + \Delta L_i)$ para o caso puramente harmônico. No entanto, se em um sistema de LCCs sob pressão ou temperatura tender a um comportamento oposto a anarmonicidade é o que inverte os resultados esperados para o caso puramente harmônico.

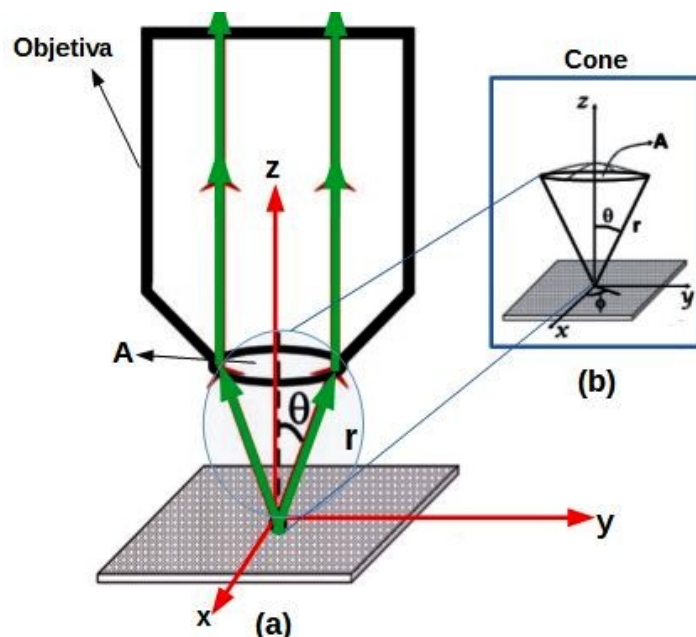
Estudos que envolve propriedades mecânicas e vibracionais das LCCs ainda são verdadeiros desafios através de técnicas convencionais, como a Espectroscopia Raman. Devido aos pequenos volumes da amostra, a luz espalhada carrega informações limitadas da amostra, imposta pela barreira de difração da luz, o que ocasiona na obtenção de baixas resoluções espaciais.

2.2. O limite de difração

A precisão da posição de um objeto localizado no espaço é uma das informações mais desejadas na microscopia óptica. No entanto, o sistema óptico apresenta um limite de resolução. Esse limite tem sua origem na difração da luz e pode ser discutido teoricamente com base em dois critérios diferentes, conhecidos como Rayleigh e Abbe [2,47]. No primeiro critério, é usado um espectrômetro de grade de difração, onde o comprimento de onda da luz tem que ser da ordem de abertura da fenda de difração. O foco aqui será o segundo, em que se utiliza a sobreposição de duas funções de propagação do ponto a partir de dois dipolos elétricos que representam fontes com dimensões mínimas [2]. A distinção entre dois pontos, estudada por Abbe [47], é fundamentada na função de espalhamento de dois dipolos perpendiculares ao eixo óptico [2]. Em seu critério Abbe considerou que o máximo da função de espalhamento de ponto de um dipolo coincidia com o mínimo de outro. Portanto, o limite de resolução lateral é definido como o raio de um disco, chamado de disco de Airy, expressada na Equação (2.23).

$$\Delta x = 0,6098 \frac{\lambda}{NA} \approx \frac{\lambda}{2}, \quad (2.23)$$

Figura 3: (a) O esquema de iluminação de amostra da objetiva e coleta de luz espalhada e (b) a construção geométrica para obter o ângulo sólido do cone.



Fonte: modificado da ref. [48].

onde Δx é a distância entre os dois dipolos, λ é o comprimento de onda da radiação e NA é chamada de abertura numérica. O limite de resolução axial é dado por:

$$\Delta Z = \frac{2n\lambda}{(NA)^2}, \quad (2.24)$$

sendo ΔZ uma grandeza conhecida como: o limite de resolução de profundidade. O limite de difração da luz impõe a perda de informação no plano da imagem, pois um objeto muito menor do que o comprimento de onda da luz seria imaginado como algo distorcido, se desfazendo com um tamanho comparável ao limite de difração.

A maioria dos experimentos ópticos utiliza uma geometria de retroespalhamento, onde a iluminação da amostra e a coleta da luz espalhada são feitas por meio de uma objetiva acoplada a um sistema de microscópio invertido. As características geométricas de coleta de luz, assim como a iluminação da amostra, são totalmente dependentes das características da objetiva, que são basicamente sintetizadas por sua abertura numérica (NA), conforme é mostrado na ilustração da Figura 3 (a).

O NA é definido como uma medida do ângulo sólido (Ω) coberto pela objetiva. Conforme mostrado no interior da Figura 3 (b), a região coberta pela objetiva reflete um cone, e o ângulo sólido de um cone com vértice de 2θ é dado por:

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos\theta). \quad (2.25)$$

A Figura 3 (b) mostra que θ é o ângulo de coleta e, portanto, o NA pode ser descrito como:

$$N.A = n \sin\theta, \quad (2.26)$$

onde n é o índice de refração do meio entre a amostra e a objetiva. Em geral, a N.A de uma objetiva é fornecida pela fabricante. Dessa forma podemos encontrar o ângulo sólido do cone, isolando θ na Equação (2.26), então obtemos:

$$\theta = \sin^{-1}(N.A/n), \quad (2.27)$$

substituindo na equação (2.27), encontramos;

$$\Omega = 2\pi[1 - \cos[\sin^{-1}(N.A/n)]] , \quad (2.28)$$

2.3. Raman Intensificado por superfície (SERS)

Nesta seção, introduziremos os recursos fenomenológicos que atuam no processo de altas resoluções espaciais, que nos possibilitam ir além do limite de difração da luz. Em destaque, nesta parte da tese, discutimos os recursos do espalhamento Raman intensificado por superfície (SERS, do inglês: Surface-Enhanced Raman Scattering).

2.3.1. Mecanismo eletromagnético

Quando a radiação atinge uma superfície metálica, uma intensificação do campo elétrico óptico ocorre nas proximidades da superfície metálica. Esse fenômeno ocorre se a frequência de radiação é próxima da excitação dos plásmons da superfície metálica. O plasmon é o fenômeno na qual os elétrons livres de um metal oscilam sob irradiação de uma onda eletromagnética em uma frequência chamada de frequência de plasmon. As oscilações plasmônicas são quantizadas e, portanto, o efeito de intensificação do campo eletromagnético é localizado nas proximidades das nanoestruturas metálicas [49,50]. A ressonância das oscilações localizadas de elétrons de condução na superfície metálica é característica de uma superfície plasmônica (SP). A frequência de oscilação da nuvem eletrônica está diretamente relacionada às características das nanopartículas, que podem ser o tamanho e a forma [51]. Entre as nanoestruturas metálicas mais utilizadas para gerar este efeito estão Au, Ag e Cu [52–56].

A frequência de ressonância ν_{max} dos plásmons na superfície da nanoestrutura metálica depende das constantes dielétricas do metal $\epsilon(\nu)$ e do meio circundante $\epsilon_m(\nu)$. Conforme ilustrado na Figura 4(a) O campo elétrico $\vec{E}_i(\nu)$ sobre a SP, ocorrendo a amplificação do campo nas proximidades da nanoestrutura de metal. A teoria do aprimoramento eletromagnético trata o campo local próximo gerado pelo plasmon como um campo de luz fortemente aumentado, podendo então impulsionar o processo Raman de uma molécula, por exemplo, conforme ilustra a Figura 4(b). A molécula incorporada na SP é submetida a um intenso campo eletromagnético localizado \vec{E}_{loc} .

A intensificação do campo local e a intensificação do espalhamento Raman têm a mesma origem física: os campos eletromagnéticos são acoplados a de uma SP contendo nanopartículas metálicas. Embora o acoplamento possa não ser idêntico, as ressonâncias devem ser pelo menos qualitativamente semelhantes para ambos os aprimoramentos [53–56].

A intensidade do efeito SERS, I_{SERS} , pode ser expressa por:

$$I_{(SERS)} = I_i(\nu_i) \cdot I_e(\nu_e) = [\vec{E}_i(\nu_i)]^2 [\vec{E}_e(\nu_e)]^2, \quad (2.29)$$

onde I_{inc} é a intensidade inicial do campo $\vec{E}_i(\nu_i)$ de incidência e I_e e a intensidade associado ao campo $\vec{E}_e(\nu_e)$ espalhado. A teoria do aprimoramento eletromagnético (EM) trata o campo local próximo gerado pelo plasmon como um campo de luz fortemente aumentado que impulsiona o processo Raman, levando à quebra da barreira do limite de difração de luz, alcançando resoluções espaciais da ordem de nanômetros [52–54].

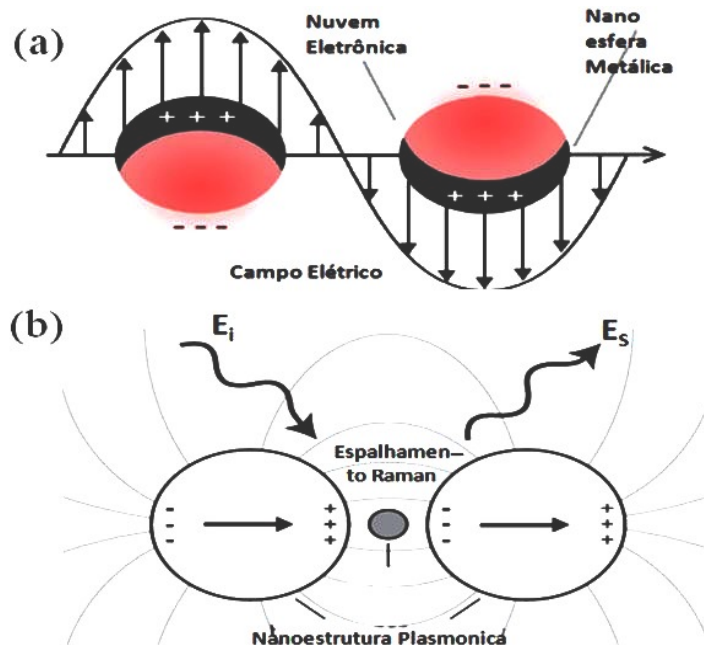
2.3.2. Mecanismo Químico

O mecanismo químico envolve a ressonância entre a radiação incidente e um estado eletrônico gerado pela adsorção química da molécula na superfície do metal, que causa o aumento no tensor de polarizabilidade tensor α_{mole} da molécula. Isso permite concluir que o mecanismo químico depende da natureza química molecular, diferente do mecanismo eletromagnético. O modelo mais comum para explicar esse mecanismo é a transferência de carga entre a molécula e a superfície do metal [29-33]. O modelo geral do processo de transferência de carga envolve a transferência de um elétron do nível de Fermi do metal para o orbital molecular desocupado mais baixo.

Nesse modelo, o elétron do metal é excitado por um fóton incidente que, então, cria um par elétron-buraco. Esse elétron é transferido para a molécula, que muda sua configuração química. Esse elétron então retorna ao seu nível original no metal, fazendo com que a molécula fique vibracionalmente excitada. Quando a molécula retorna ao seu estado fundamental, o fóton de dispersão se origina.

Outras técnicas semelhantes à técnica SERS foram desenvolvidas por meio de variações instrumentais, ou na parte fenomenológica. Uma dessas técnicas é a espectroscopia Raman ampliada por ponta (TERS, do inglês: *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*). O sistema de TERS é uma das técnicas pela qual é possível se obter a amplificação do sinal Raman e ainda adquirir uma imagem topográfica de alta resolução de um nanomaterial. Isso devido ao uso de uma ponta metálica com diâmetro muito pequeno, da ordem de nanômetros. O controle da nanoponta sobre a amostra pode ser através de tecnologias de microscopia de varredura por sonda (SPM, do inglês: *Scanning Probe Microscopy*) para aprimoramento da resolução espacial. A ponta geralmente vem de um microscópio de tunelamento com varredura (STM do inglês: *Scanning Tunneling Microscope*) ou um microscópio de força Atômica (AFM do inglês: *Atomic Force Microscope*). Contudo, tanto o SERS como o TERS são técnicas poderosas na análise de nanomateriais, como: nanotubos de carbono (CNTs), Grafeno, cadeias lineares de carbono (LCC), etc. Em nosso interesse, a técnica de SERS é a explorada por meio do substrato de PDMS-Au que, por sua vez, é aprimorado com nanoestrutura de ouro. A síntese e as técnicas utilizadas na caracterização desse substrato são descrito no próximo capítulo.

Figura 4: (a) Desenho esquemático (não em escala) de um nanoestrutura metálica e (b) o efeito SERS esquemático.



3. Procedimento experimental e a síntese da amostra de PDMS-Au

Neste capítulo, apresentamos o aparato instrumental utilizado no desenvolvimento da primeira parte da pesquisa de doutorado. Primeiramente, descrevemos o novo método para fabricar pequenos blocos altamente padronizados de polidimetilsiloxano carregado com nanoestrutura de ouro, bem como a descrição dos equipamentos utilizados na caracterização.

3.1. Obtenção dos blocos de PDMS-Au

3.1.1. Síntese

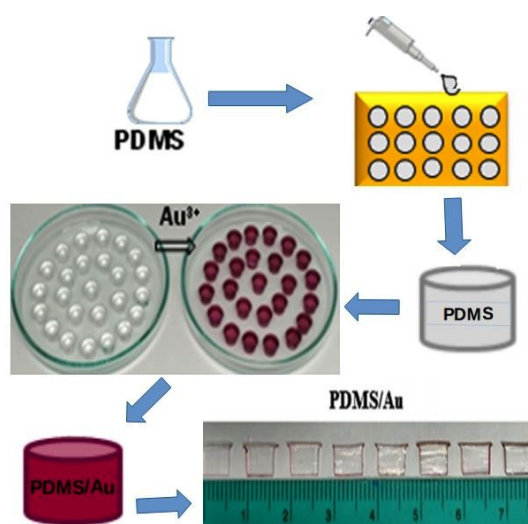
As amostras PDMS-Au foram sintetizadas e fornecidas pelo grupo do Prof. Dr. Elias Santos da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP). O método de fabricação para os blocos de polidimetilsiloxano (PDMS) carregado com nanopartícula de ouro (NpAu) tem como objetivo a produção dos blocos de PDMS-Au em larga escala e altamente padronizado. O procedimento de fabricação dos blocos de PDMS-Au é dividido em duas partes: primeiro, são fabricados os blocos de PDMS, e então é realizado a deposição das nanopartículas de ouro para a formação final do PDMS-Au.

A Figura 5 mostra os elementos e o processo fabricação dos blocos de PDMS e PDMS-Au em ordem cronológica. Inicialmente, observamos a base PDMS que foi misturado com o agente de cura na proporção de peso de 10:1. Logo após, a mistura foi agitada uniformemente por 2 min e depois coletada usando uma pipeta. Acompanhando a seta mostrado na Figura 5, a solução foi dispersa sobre os 120 pequenos orifícios, que foram moldados em uma placa de polipropileno. Esses orifícios são padronizados, a qual apresentam as mesmas dimensões 5 mm de profundidade e 6 mm de diâmetro, o que permite preparar as estruturas padronizadas do PDMS. Posteriormente, a placa de polipropileno com os blocos de

PDMS são submetidos a um tratamento térmico, onde são inseridos em um forno a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h. Este procedimento tem como objetivo a formação completa da estrutura do bloco de PDMS, para a deposição das NpAu. O bloco de PDMS, em sua forma final, são incolores com um formato de um cilindro, como indicado por meio da Figura 5.

Na segunda parte do método de fabricação dos PDMS-Au, os pequenos blocos de PDMS, são então, imersos em solução de ácido tetracoloroaurico (III) de $2,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$, que foi preparado com etanol em garrafas de vidro âmbar. Os blocos foram inseridos em uma garrafa que foram cobertas com o papel de alumínio com o objetivo de garantir o bloqueio da luz evitando, portanto, a fotorredução induzida pela luz ambiente. A mistura foi mantida à temperatura ambiente durante 10 horas e, finalmente, as amostras de PDMS-Au foram removidas do meio reativo, lavadas com etanol e deixadas secar à temperatura ambiente para completar a evaporação do etanol. Esse procedimento, não somente produz uma grande quantidade de blocos, como mantêm as dimensões cilíndricas, obtidas no primeiro procedimento, e, portanto, continuam padronizados. Essa quantidade e o formato de PDMS-Au são representados por meio da Figura 5, que mostra duas bandejas preenchidas, em uma contem os blocos de PDMS e em outra de PDMS-Au. Além disso, observamos a estrutura do bloco de PDMS-Au que apesar de manter o formato e as dimensões do bloco inicialmente PDMS, apresenta a cor vermelho-vinho.

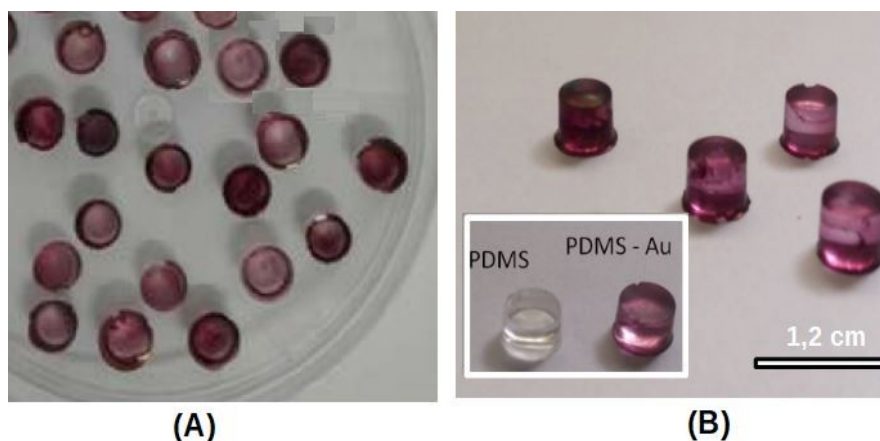
Figura 5: Procedimento de fabricação dos Blocos padronizados de PDM-Au.



Para verificar a eficácia do substrato de PDMS-Au, como um reproduzidor do efeito de SERS, utilizamos o ácido para-mercaptobenzóico, p-MBA, para atuar como molécula de prova. Os blocos de PDMS-Au foram imersos em solução de p-MBA, de diferentes concentrações molares por litro, são elas: 10^{-3} , 10^{-5} , 10^{-6} e 10^{-7} mol L⁻¹ em 2 h. No entanto, nosso estudo se desenvolve apenas na amostra PDMS-Au inserido na solução de p-MBA com concentrações molar de 10^{-6} mol L⁻¹, a qual apresentou maior reprodutividade do efeito SERS, que será analisado no Capítulo 4. Por fim, o PDMS-Au foi removido, lavado com água destilada e deixado secar à temperatura ambiente por 15 min.

O método de síntese dessa amostra, descrito nessa secção, proporcionou uma produção em larga escala dos blocos de PDMS. A Figura 6(a) mostra uma grande quantidade de PDMS-Au obtida depois da deposição das nanoestrutura de ouro no polímero de PDMS. A Figura 6(b) mostra quatro blocos de PDMS-Au, a qual apresentam características semelhantes. Em destaque, os PDMS-Au apresenta a mesma dimensão no formato de um cilindro de diâmetro próximo a 0,6 cm. Além disso, esses blocos apresentam uma pequena variação da cor vermelha-vinho, que indica uma distribuição homogênea das NpAu em todo material de PDMS. A comparação entre a amostra de PDMS antes da deposição do Au e depois é mostrado na inserção da Figura 6(b). Após sua preparação o bloco de PDMS apresenta um aspecto tipicamente incolor, a qual é diferente da amostra de PDMS-Au. Essa cor vermelha-vinho, assumida pela amostra de PDMS-Au, é uma característica das nanopartículas de ouro que é atribuído aos efeitos de plásmos ressonante na superfície das nanoestruturas [7,58]. A relação entre a cor vermelha e as nanopartículas de ouro foi relatada no estudo de NpAu coloidais e na deposição de filmes finos de ouro [59]. Na síntese de NpAu coloidais, o autor Cvak *et al* compara seis diferentes soluções coloides de ouro, sintetizado com diferentes proporções (sal de ouro: agente redutor), que apresentaram diferentes tons da cor vermelha [58].

Figura 6: Fotografia de pequenos blocos PDMS-Au após a deposição de nanoestrutura de ouro; (a) grande quantidade de PDMS-Au, (b) visão lateral dos blocos PDMS-Au e na inserção de (b); o bloco PDMS antes e após da deposição de nanoestrutura de ouro.



Fonte: elaborada pela autora.

3.2. MEV, EDS e Raman

Os blocos de PDMS-Au adquiridos pelo método descrito anteriormente foram caracterizados por três distintos experimentos; por Microscopia Eletrônica por varredura (SEM), Espectro de Energia Dispersiva (EDS) e Raman. A Figura 7 mostra as imagens do equipamento utilizado na caracterização de MEV/EDS realizadas na amostra de PDMS e PDMS-Au. A Figura 7 mostra o microscópio eletrônico de Varredura, de pistola de emissão de campo, do modelo Quanta-450 do fabricante FEI. Esse equipamento está localizado na estrutura da Central Analítica da universidade federal do Ceará. O procedimento de preparo para a análise da amostra foi realizado da seguinte forma: os blocos de PDMS-Au foram fixados em um suporte coberto com fita adesiva de carbono que, por sua vez, foram fixados em uma plataforma de ferro e, então, inserida na câmara de vácuo do equipamento. O mesmo foi configurado no modo SEM, que é utilizado para obter as imagens da superfície dos blocos. Consecutivamente, utilizando o mesmo equipamento Q-FEI, conforme mostrado na Figura 7, foi realizada as medidas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Tal medida teve como objetivo determinar e confirmar a distribuição dos elementos químicos nos blocos de PDMS e PDMS-Au.

Figura 7: Os equipamentos utilizados em três diferentes caracterizações realizadas na amostra de PDMS-Au, (a) o Quanta-450 do fabricante FEI e (b) Raman Renishaw .



Fonte: extraído das Refs. [60].

As medidas de Raman foram fornecidas e realizadas pelo grupo do Prof. Dr. Elias Santos da UNIFESP. Os espectros Raman e SERS foram adquiridos usando o espectrômetro da Renishaw Raman, localizado nas estruturas do Centro Nacional de Pesquisa em Engenharia e Materiais (CNPEM), veja a imagem representativa na Figura 8. A amostra de PDMS-Au em concentração molar de 10^{-6} mL^{-1} foi excitada por um laser de comprimento de onda de 785 nm. O laser foi focado com uma lente objetiva de 50x e o tempo de exposição ao laser foi de 10 s.

Figura 8: Imagem representativa do o equipamento utilizado na obtenção do espectro Raman.



Fonte: extraído da Ref. [61].

As medidas obtidas por meio da Microscopia Eletrônica por Transmissão, espectro de Energia Dispersiva foram essenciais para extrair informações a respeito da superfície do bloco e a comprovação dos elementos químicos que compõem a amostra, além da identificação da nanoestrutura de ouro dispostas na matriz do PDMS. A experiência Raman foi fundamental para investigar o efeito de SERS na amostra de PDMS-Au. Os resultados obtidos dessas experiências, bem como as discussões, são descritos no próximo capítulo.

4. O PDMS-Au como um potencial substrato reproduzível para o efeito SERS

Neste capítulo, apresentamos uma análise eletrônica e óptica do material chamado de PDMS-Au, que são pequenos blocos altamente padronizados de polidimetilsiloxano carregados em nanopartícula de ouro NpAu. Inicialmente descrevemos o mecanismo de formação das nanoestrutura de ouro. Além disso, confirmamos através dos resultados obtidos das técnicas descritas anteriormente a presença das nanopartículas de ouro nos blocos de PDMS. Por fim, utilizamos o ácido para-mercaptobenzóico (p-MBA) como molécula de sondagem para analisar o efeito de SERS através da técnica Ramam.

4.1. A literatura e o nanocompósito PDMS-Au

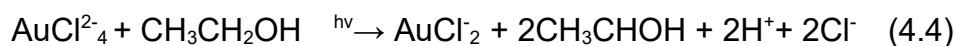
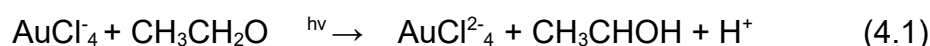
O polidimetilsiloxano (PDMS) faz parte de uma família de materiais que apresentam uma estrutura de silicone de fórmula bruta R_2SiO e são identificados como polímeros. Os materiais de PDMS apresentam propriedades únicas, que permite a sua utilização em campos tão diferentes como aeroespacial, eletrônica como isolamento elétrico, etc [62-64]. Isso por que o material de PDMS apresenta características como: são opticamente transparentes, permeáveis a gases, flexíveis, hidrofóbico e isolante. Além disso o material de PDMS poroso pode se usado como um nanocompósitos que possibilita agregar nanopartículas em sua estrutura [57]. Essas características do material de PDMS combinada com as propriedades plasmônicas que surgem de oscilações coerentes de elétrons nos metais, pode resultar em um potencial substrato para o efeito de SERS.

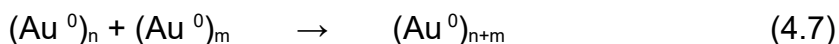
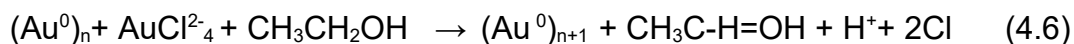
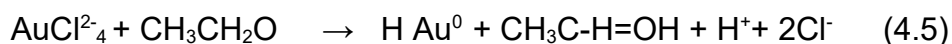
As nanoestruturas de prata e ouro ganharam muita importância nas últimas duas décadas, devido às suas propriedades físicas e químicas únicas em relação às suas contrapartes em massa [57]. Essas propriedades únicas das nanoestruturas

plasmônicas, combinadas com outras características, como boa condutividade e alta atividade catalítica, conferem-lhes potencial para serem empregadas em uma variedade de aplicações, como senso químico e biológico, terapia fototérmica habilitada com plasmons, estudos antibacterianos e plasmons espectroscopias intensificada (por exemplo, SERS) [57]. Estudos que envolve substratos SERS baseados em nanoestruturas de ouro ou prata têm sido bastante explorado na literatura [8–10]. Diversos métodos de fabricação são relatados, como: fotolitografia, eletrodos metálicos, revestimento por imersão de coloides de ouro, e assim por diante [8–10]. Apesar da eficiência, esses métodos de fabricação não apresentam uma produção padronizada das amostras. Com base nisso, apresentamos um estudo realizada sobre o polímero PDMS aprimorado com nanoestrutura de ouro PDMS-Au para ser um potencial substrato de SERS. Os resultados experimentais, bem como as discussões são descritos a seguir.

4.2. O Mecanismo de formação das Nanopartículas de ouro

O mecanismo de formação de nanoestrutura de ouro em uma solução de polímeros de etanol é muito complexo. No entanto, as etapas da formação do Au é relatada, como uma suposição, a partir da reação geral de $[\text{AuCl}_4]^-$ em solução aquosa de etanol sob uma fotoirradiação $h\nu$ [65]. A reação química é descrita como um processo que desencadeia a redução consecutiva dos íons Au, que inicialmente é reduzido de Au^{3+} para Au^+ e, posteriormente, Au^+ para Au^0 . Em nosso estudo a reação foi realizada na ausência de fotoativador, onde a redução de $[\text{AuCl}_4]^-$ ocorre via oxidação do solvente etanol. As etapas de formação de Au, na presença ou ausência do fotoativador, pode ser acompanhar no esquema das Equações (4.1- 4.7) [9,65]:





Ao incidir $h\nu$ no conjunto $[\text{AuCl}_4]$ e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, ocorre a reação que envolve a transferência de elétrons do Cl^- para Au , descrita na reação da Equação (4.1). Conseqüentemente, é gerando radicais Cl^\cdot e espécies intermediárias de $[\text{AuCl}_3]^\cdot$, onde os radicais Cl^\cdot interage com o solvente de etanol por abstração de hidrogênio para formar radicais hidroximetil ($\text{CH}_3\text{OHHO}^\cdot$), como é expresso na reação da Equação (4.2). Esses radicais participam da redução das espécies $[\text{AuCl}_4]^\cdot$ para produzir acetaldeído (CH_3CHO), expressa na reação da Equação (4.3). A reação de propagação subsequente gera radicais $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HOH}$ através da redução de $[\text{AuCl}_4]^{2-}$ pelo solvente etanol, descrita na reação da Equação (4.4). A fotoirradiação contínua, e a espécie $[\text{AuCl}_2]^\cdot$ reduz os íons Au^+ a átomos de Au^0 sob a existência de radicais CH_3 e de HOH , em uma taxa constante, reação da Equação (4.5). Posteriormente, o crescimento autocatalítico da superfície, em uma taxa constante, reação da Equação (4.6), seguido para a produção de partículas de Au maiores, reação da Equação (4.7).

No caso em que não é utilizado o fotoativador, a redução de $[\text{AuCl}_4]$ ocorre através da oxidação do solvente etanol [66]. A espécie $[\text{AuCl}_4]^\cdot$ reduz para $[\text{AuCl}_2]^\cdot$ que consecutivamente reduz para Au^0 . Após o lançamento da nucleação dos átomos de Au^0 , a redução adicional de $[\text{AuCl}_2]$ é aprimorada por meio de um processo autocatalítico [61,66]. Assim, a formação de N-Au pode ser descritas em duas etapas: o primeiro ocorre a redução de $[\text{AuCl}_4]^\cdot$; para isolar átomos de Au^0 , o segundo passo é um crescimento autocatalítico da superfície de átomos de Au^0 ; para formar pequenas NpAu . O crescimento agregado de NpAu em solução é uma combinação do processo autocatalítico dominado por nucleação (ou seja, as reações das Equações (4.5) e (4.5)) e subsequente crescimento de agregado de partículas via coalescência dinâmica dos NpAu , ou seja, é a reação mostrada na Equação (4.7). Com base nessa descrição, as NpAu são formadas e dispostas na

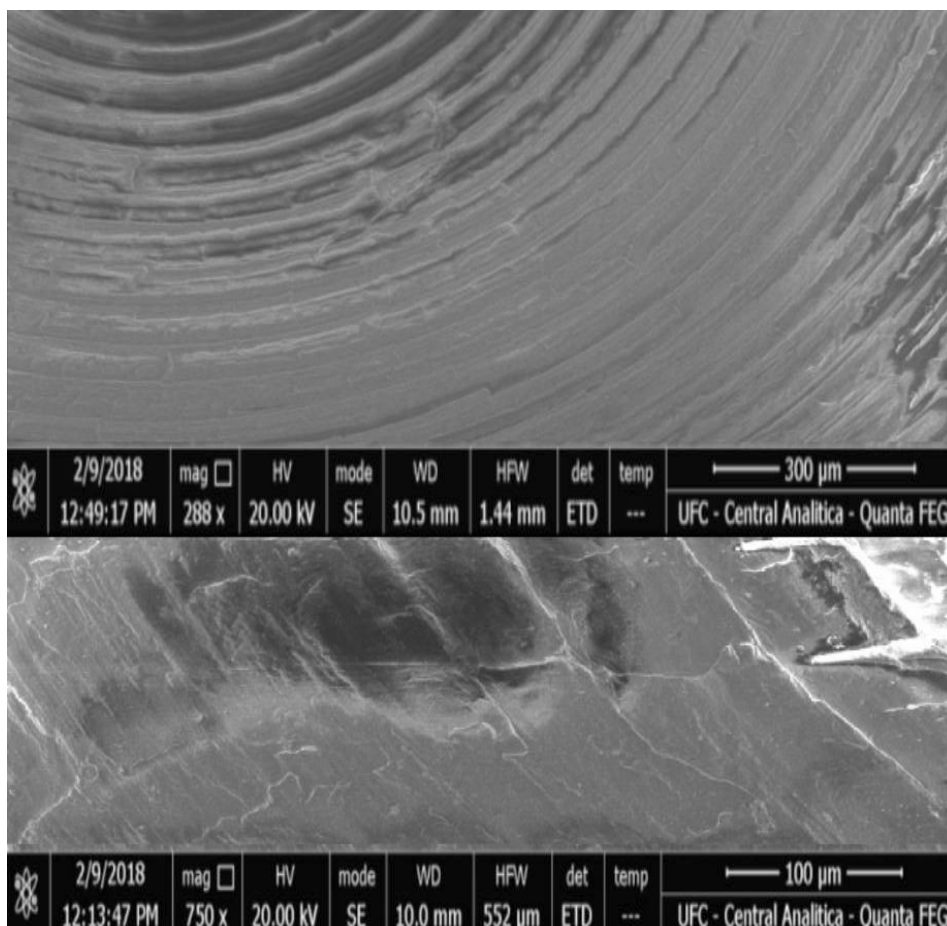
matriz do polímero de PDMS. Esse resultado é comprovado pelas técnicas de MEV e EDS, bem como, visualmente por apresentarem a cor vermelho-vinho na estrutura de PDMS-Au.

4.3. Caracterização por MEV e EDS

4.3.1. Para a amostra de PDMS-Au

A superfície dos blocos de PDMS-Au foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura. As caracterizações por imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) nos proporciona obter informações morfológicas da superfície da amostra. A Figura 9 mostra a imagem de SEM da superfície do bloco PDMS-Au. Por meio desta figura podemos notar que a superfície do substrato de PDMS-Au apresenta um padrão análogo a anéis concêntricos, além de apresentar uma superfície lisa.

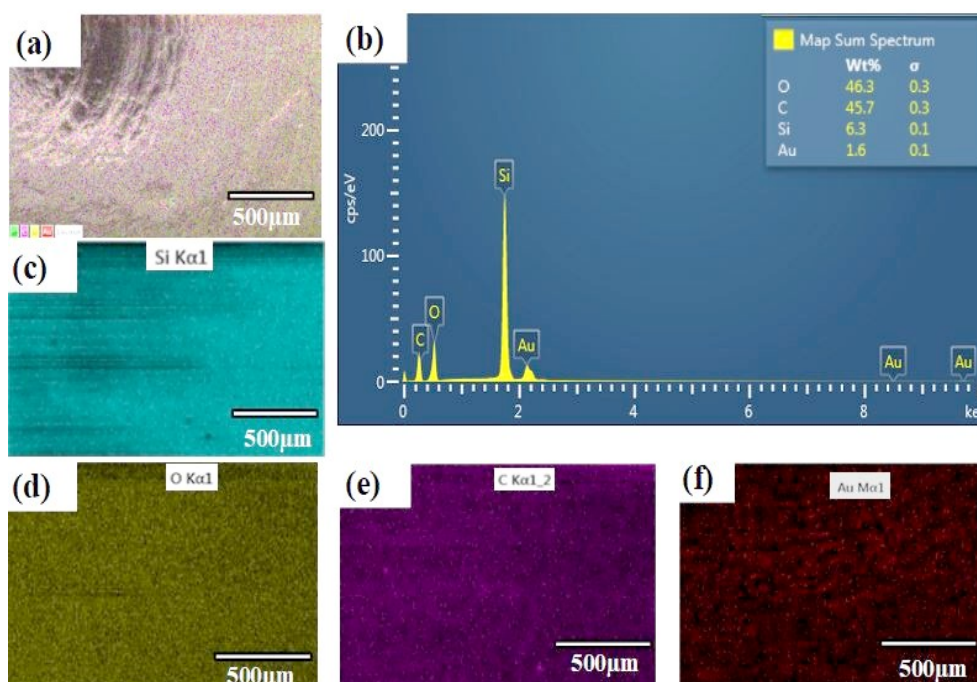
Figura 9: Imagens de SEM da superfície do bloco de PDMS-AU.



Fonte: elaborado pela autora.

Acoplado ao microscópio eletrônico, utilizado na análise descrita acima, um detector de Energia dispersiva de raios-X (EDS) foi utilizado para caracterizar os blocos de PDMS-Au. A Figura 10(a) mostra uma imagem do mapa da superfície de um bloco de PDMS-Au sobreposta pelos mapas que representa os elementos que compõem a amostra. O espectro de EDS ilustra a presença significativa dos elementos de carbono (C), silício (Si), oxigênio (O) e o ouro (Au), veja a Figura 10(b). Note que, o pico localizado próximo a 2,5 keV a qual representa o sinal $M\alpha_1$ atribuída ao ouro e, portanto, é um indicativo claro da presença desse elemento. A confirmação desses elementos químicos e também da presença do ouro são mostradas nas imagens de mapas por EDS, conforme mostrada na Figura 10(c), (d) e (e). A distribuição homogênea do ouro é mostrada no mapa de EDS na Figura 10(f). Essas medidas foram realizadas em diferentes regiões da superfície do bloco na tentativa de obter uma resposta média do sistema, e o mesmo resultado foi verificado. Assim a afirmação da presença dos elementos que compõe o polímero PDMS e a presença do ouro com uma distribuição homogênea indicam o sucesso da síntese.

Figura 10: Caracterização do bloco de PDMS-Au por MEV e EDS.(a) Imagem de SEM da amostra PDMS-Au; (b) Espectro de EDS do mapa elementar de PDMS-Au; (c) mapa EDS para o elemento de Si; (d) mapa EDS para o elemento O;(e) mapa EDS para o elemento C; (f) mapa EDS para o elemento Au.



Fonte: elaborado pela autora.

4.3.2. Para a amostra de PDMS-Au com p-MBA

Em uma adicional análise, realizamos medidas de EDS em quatro blocos de PDMS-Au. Cada bloco, após a fase de formação do Au, foi imerso em solução etanóica de quatro diferentes concentrações molares do ácido p-MBA, de 10^{-3} a 10^{-7} mol/L. A Tabela 1 lista a porcentagem de detecção do ouro e dos elementos que compõe o polímero SiCO, para todas as amostras. O bloco com p-MBA em concentração de 10^{-4} mol/L e 10^{-6} mol/L, apresentaram uma fraca evidência da existência do elemento Au disposto no bloco de PDMS. Diferente para os demais blocos, com concentrações de 10^{-3} e 10^{-7} mol/L de p-MBA, que apresentaram os maiores valores de detecção para do elemento de Au. Esse resultado indica que a molécula de p-MBA em concentrações diferentes influencia na emissão de radiação de cada elemento que compõe o material PDMS-Au, em destaque o elemento ouro.

Tabela 1: Porcentagem de detecção para o elemento ouro.

Amostras	Características	Concentração molar de p-MBA	WT% Ouro	WT% SiCO
PDMS	sem a NpAu	-----	0.0	99.5
PDMS	com a NpAu	-----	1.6	98.6
PDMS	com NpAu e p-MBA	10^{-3}	37.3	67.8
PDMS	com NpAu e p-MBA	10^{-4}	0.0	99.8
PDMS	com NpAu e p-MBA	10^{-6}	0.8	98.3
PDMS	com NpAu e p-MBA	10^{-7}	22.7	77.2

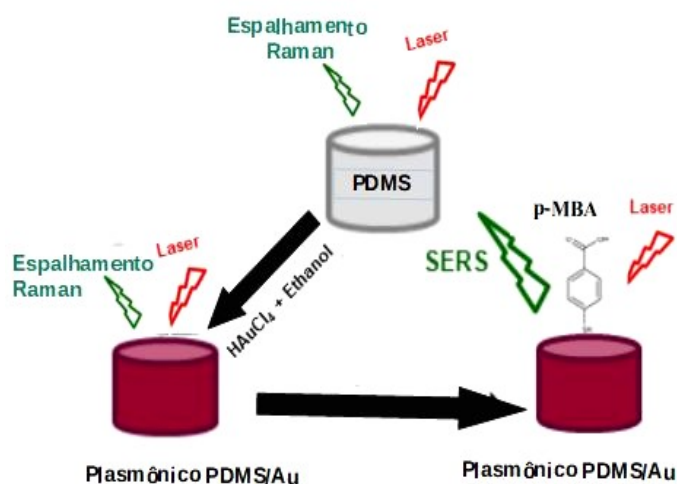
4.4. Resultado de SERS

A medida Raman, de uma molécula teste, é fundamental para comprovar a eficiência do substrato de PDMS-Au como reprodutível para efeito de SERS. Os resultados de SERS descritos seguir são apenas para o substrato que contém a molécula de p-MBA em concentração molar de 10^{-6} mol/L. Essa parte do estudo foi realizado em colaboração com o grupo do Prof. Dr. Elias Santos da UNIFESP.

4.4.1. Sinal de fundo

Antes de relatar, tal efeito, é importante investigar o sinal de fundo proveniente do substrato, ou seja, verificar a resposta Raman do material de PDMS-Au antes da deposição da molécula de teste. Desta forma, nossa análise é dividida em três partes, primeiro verificamos a resposta Raman do material de PDMS antes e depois da presença das NpAu. Por último, a resposta Raman do ácido par-mercaptobenzóico (p-MBA) é explorada, usando neste trabalho como molécula de sondagem. A ordem de investigação Raman para os blocos de PDMS e PDMS-Au com e sem a molécula de p-MBA é indicada por cetras conforme mostra a Figura 11.

Figura 11: A ordem de investigação Raman para os blocos de PDMS e PDMS-Au com e sem a molécula de p-MBA é indicada.

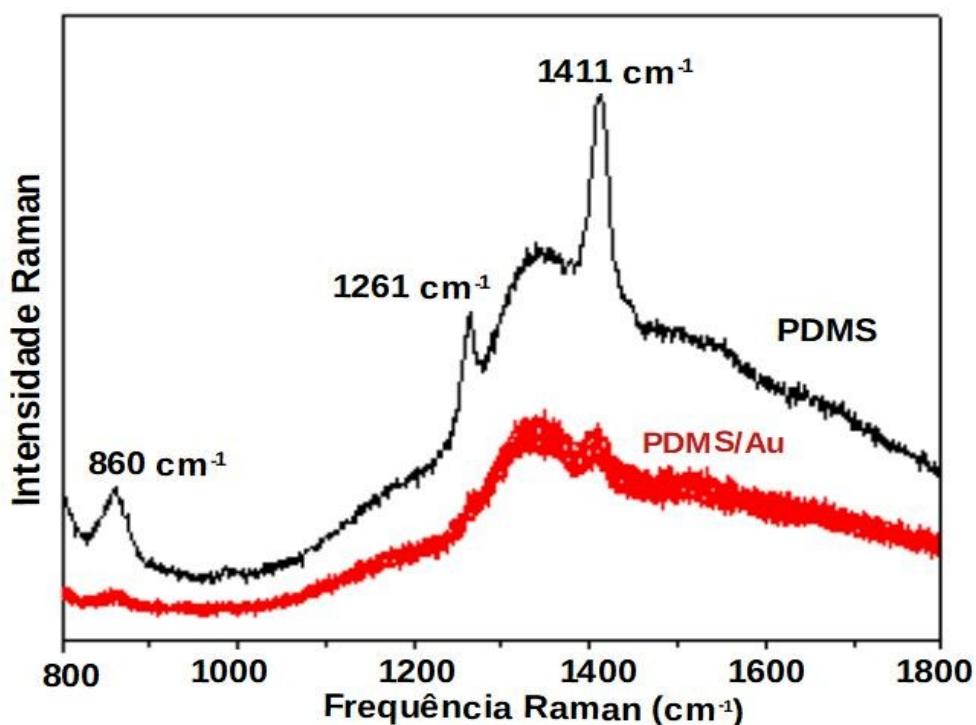


Fonte: elaborada pela autora.

Na Figura 12, observamos os espectros Raman do bloco de PDMS antes e depois da deposição do Au, indicados pela cor preta e vermelha respectivamente. O espectro Raman do PDMS apresenta três bandas bem definidas e intensas na faixa de 800 a 1800 cm^{-1} . Essas bandas, em 1261, 1411 e 860 cm^{-1} correspondendo à flexão simétrica e assimétrica entre carbono e os hidrogênios CH_3 e ao estiramento simétrico entre a ligação Si-O-Si, respectivamente [67]. Note que, as bandas de menor frequência, ou seja, em 1261 e 860 cm^{-1} desaparecem completamente após a deposição das nanopartículas de Au. Notamos, também, uma significativa diminuição da intensidade Raman da vibração de estiramento entre Si-O-Si. Esse

resultado indica que a presença de nano-ouro diminui as informações Raman do polímero e, portanto, reduz o sinal do fundo do substrato. Note que esse resultado é uma boa vantagem para a aplicação PDMS-Au como substrato porque o sinal de fundo é baixo e não interfere durante a análise Raman.

Figura 12: Espectro Raman de PDMS e espectros Raman de PDMS -Au.



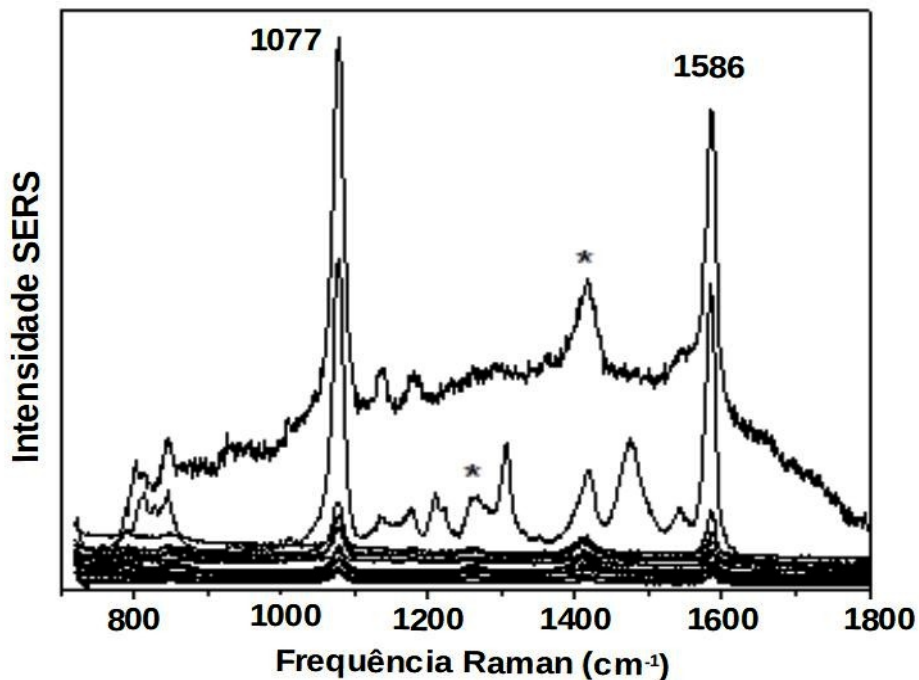
Fonte: elaborado pela autora.

4.4.2. O efeito SERS em p-MBA sob PDMS-Au

A eficiência de SERS do bloco PDMS-Au foi determinada usando a linha de laser de excitação a 785 nm usando p-MBA como molécula de sonda. A Figura 13 mostra o espectro de SERS de p-MBA da concentração de 10^{-6} mol/L no bloco PDMS-Au. A molécula p-MBA apresenta bandas no intervalo de 800 a 1800 cm^{-1} . As bandas em 1595 cm^{-1} , correspondentes ao modo de alongamento ν (CC) e 1098 cm^{-1} , correspondentes a ν (CS), são deslocadas para comprimentos de onda mais baixos em 1586 e 1077 cm^{-1} , respectivamente [68]. Esse comportamento de mudança está de acordo com a referência [68].

O mapeamento Raman do bloco PDMS-Au foi registrado após sua incubação em solução aquosa de p-MBA na concentração de 10^{-6} mol L⁻¹. A assinatura SERS da molécula de p-MBA foi detectada em todos os espectros Raman. Dois espectros Raman parecem muito intensos, onde as bandas de 1586 e 1077 cm⁻¹ são as duas mais intensas quando comparadas com outros espectros Raman. Esse forte sinal Raman veio de *hot spots* na superfície do substrato PDMS-Au, que é gerado por ressonância plasmônica de superfície (SPR) em estruturas de NpAu [65]. Ainda na Figura 13, observamos uma intensa banda localizada em 1411 cm⁻¹, que pode ser o resultado de duas contribuições a intensificação de um sinal Raman p-MBA mais o fundo PDMS. Com tudo, o aprimoramento de Raman do sinal de p-MBA no bloco PDMS-Au está provando que este material apresenta propriedades plasmônicas, o que qualifica a sua aplicação como substrato SERS.

Figura 13: Espectros SERS de 10^{-6} mol L⁻¹ de p-MBA em pequeno bloco PDMS-Au.



Fonte: elaborado pela autora.

5. Cadeias lineares de carbono sob a variação da pressão hidrostática - metodologia

Neste capítulo, descrevemos a metodologia e o aparato experimental utilizado no desenvolvimento da primeira parte da pesquisa que envolve as cadeias lineares de carbono. Primeiramente, descrevemos o método utilizado na síntese da amostra de LCC@MWCNT. Logo após, descrevemos o procedimento e os equipamentos utilizados na experiência realizado sob o sistema LCC@MWCNT isolados sob a variação da pressão.

5.1. Síntese da amostra de LCC@MWCNT

A amostra de LCC@MWCNT foi sintetizada e fornecida pelo grupo do Prof. Yoong Ahm Kim. A amostra LCC@MWCNT foi sintetizado usando o método de descarga de arco conforme é escrito na referência [69]. As condições experimentais utilizadas nesse método são muito semelhantes ao descrito em um trabalho anterior [70], exceto o uso do elemento boro como um promotor de cadeia. Em nosso método, o cátodo e o ânodo são feitos de grafite com pureza de 99,99%. O ânodo consisti de um cilindro oco de grafite de 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 possui um comprimento de 35 mm e alta resistividade (em torno de 4000 $\mu\Omega\text{cm}$), mantido em rotação constante com velocidade de 155 rpm.

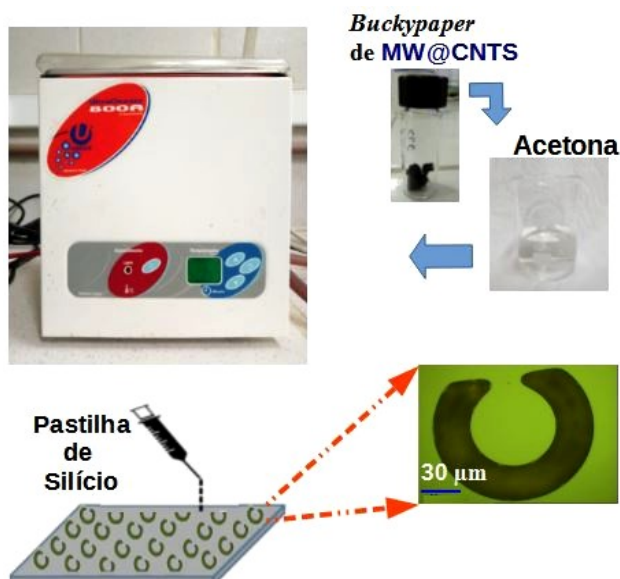
A distância entre o ânodo e o cátodo foi mantida de ≈ 1 mm. Para controlar com precisão essa distância, foi aplicado uma corrente constante de 100 A, sob uma diferença de potencial de 20 V. Em seguida, o gás argônio contendo trióxido de boro a uma taxa de fluxo de 1 L/min foi alimentado no tubo oco do ânodo de grafite móvel. Na fita cinza de 35 mm de largura e espessura de ≈ 175 μm foi depositada em espiral na superfície externa do cátodo consistindo principalmente em nanotubos

de carbono. Finalmente, foi utilizado um gás de resfriamento para destacar a fita fina depositada do cátodo, sem interromper a morfologia da fita.

5.2. Dispersão da LCC@MWCNT

A obtenção de nanotubos de carbono isolados ainda é um desafio, uma vez que os tubos tendem a se aglomerar devido às forças atrativas de van der Waals [71,72]. Devido às vantagens e limitações de cada método de dispersão, torna-se necessário desenvolver e selecionar as condições que melhor favoreçam os nanomateriais [73]. Verificamos que a melhor dispersão para os LCC@MWCNTs utilizando os métodos baseados na referência [74]. Em resumo, o material LCC@MWCNTs em forma de uma “folha” escura (do inglês: *buckypaper*) foi inserido em um béquer contendo 10 mL de acetona, que em seguida foi posto para agitar durante 2 horas em um limpador ultrassônico da marca Cole-Palmer que produz ondas sonoras de 40 kHz, representado na Figura 14. Logo após, a solução foi disperso em uma lamínula de vidro. Por meio de medidas de Microscopia de Força Atômica (AFM) verificamos o sucesso da dispersão, que será analisada no Capítulo 6. Em seguida, a mesma foi gotejada sobre uma fina pastilha de silício contendo trincheiras em forma de ferradura.

Figura 14: Método de dispersão utilizado para obter as LCC@MWCNTs isoladas sobre o Silício.



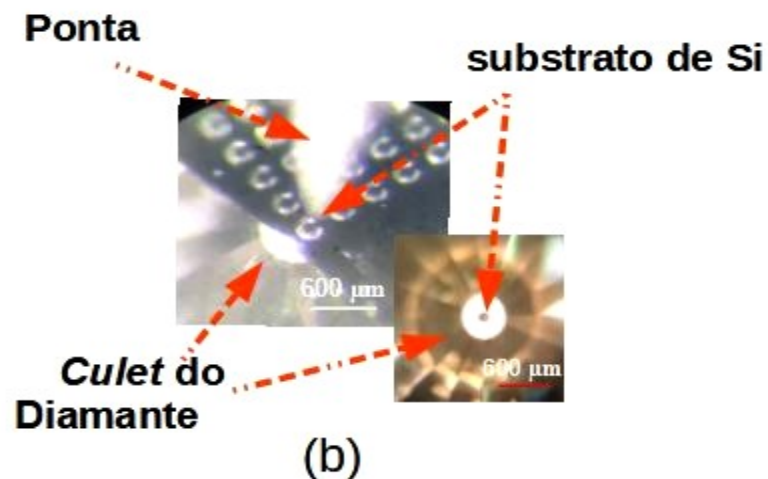
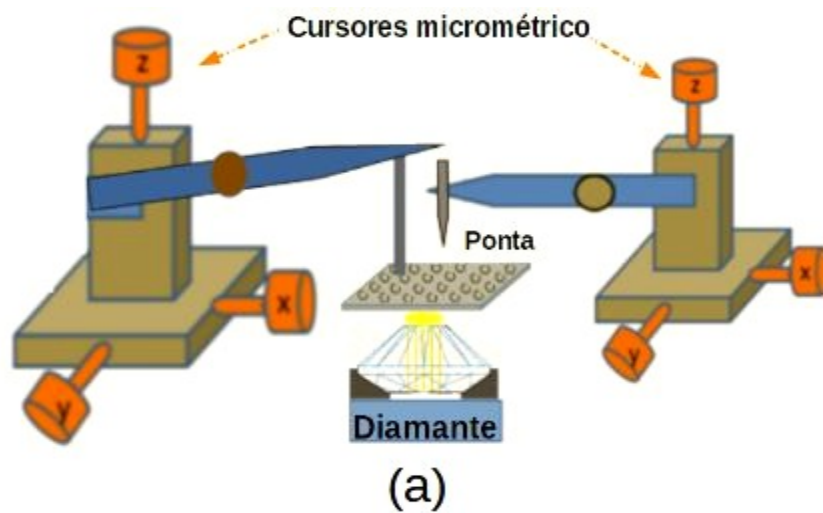
Fonte: elaborado pela autora.

O substrato de silício foi fornecido e produzido em colaboração com o Luiz Gustavo Martins, do grupo da Profa. Jing Kong, do Instituto de Tecnologia de Massachusetts. O método de produção dos substratos de Si são baseados em decapagem de trincheiras em forma de ferradura, com o objetivo de miniaturizar a amostra conforme é descrito na referência [75]. A pastilha é coberta por uma fina camada de SiO₂ (dióxido de silício) com espessura de 300 nm. A mesma foi corroída até atingir as trincheiras com forma de ferraduras, resultando em um pequeno disco de 25 µm de espessura e 70 µm de diâmetro.

5.3. Procedimento da quebra do substrato

O procedimento utilizado para desprender o disco da pastilha de silício é semelhante ao descrito na referência [75]. Esse procedimento é delicado, uma vez que qualquer movimento brusco pode ocasionar na quebra do substrato. Por esse motivo, montamos um aparato experimental, o qual consiste de dois suportes com cursores micrométricos nas direções x, y e z, além de um microscópio óptico. Em um dos manipuladores, foi fixado uma agulha de aço inox contendo uma ponta de ~ 30 µm diâmetro. Em outro cursor, foi fixado a partilha de Si que, por sua vez, é fixada na direção ortogonal a uma agulha de aço inox, veja a ilustração na Figura 15(a). Após a montagem, iniciamos o procedimento de alinhamento entre a ponta o substrato e o centro do diâmetro do diamante, como mostra a imagem da Figura 15(b). Em seguida o disco de silício contendo a amostra é pressionado com a ponta da agulha até ocorrer o desprendimento total. A região adequada para pressionar o disco é a borda, já que é a posição mais distante da amostra. A vantagem desse procedimento, descrito aqui é que o substrato é “quebrado” sobre a superfície do *culet* de um dos diamantes que fazem parte do sistema da Cell-MDAC, que será descrito na próxima secção.

Figura 15: (a) Ilustração do processo de alinhamento entre a ponta, o disco e o diamante e (b) imagem óptica do alinhamento e a “quebra”, em que o disco de silício contendo a amostra é pressionado com a ponta de uma agulha.



Fonte: elaborado pela autora.

5.4. A célula de Pressão

Uma célula de diamante contendo uma membrana que é usada para aplicar as cargas de alta pressão (do inglês: *Membrane Diamond Anvil Cell-MDAC*). Uma

peça metálica chamada de gaxeta e com um pequeno orifício ao centro é colocado sobre o diamante, o qual contém o disco de silício junto com a amostra. A vantagem do método de quebra do substrato descrito anteriormente é que garante o alinhamento entre gaxeta e o diamante. Além disso, a amostra é conservada durante a montagem do sistema da célula de pressão, já que não é necessário o uso de uma agulha ou ponta para deslocar a amostra.

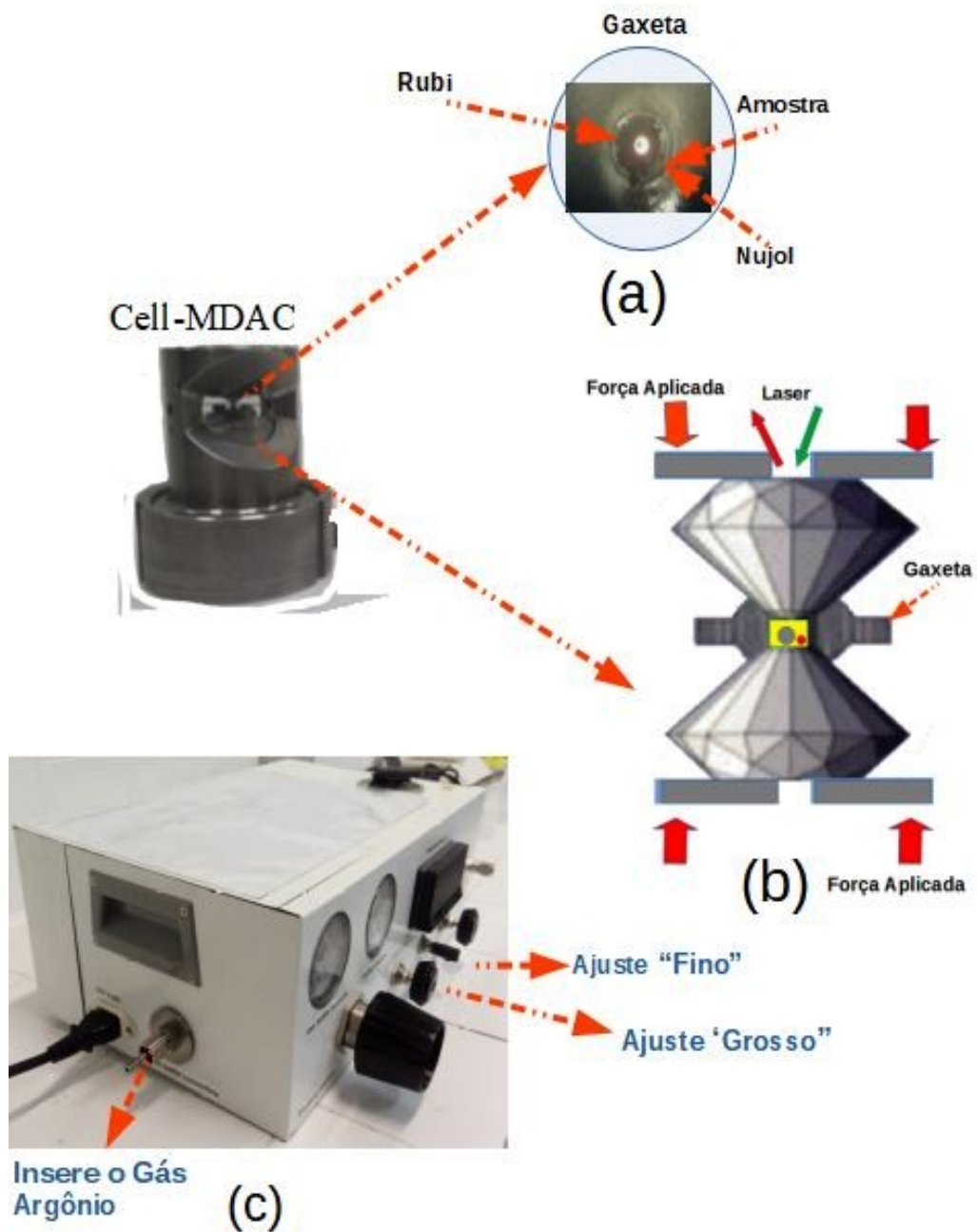
Após o procedimento descrito acima, foi inserido um pequeno cristal de rubi e o óleo mineral “Nujol” dentro do orifício da gaxeta. A Figura 16(a) mostra a imagem ampliada da gaxeta que contém a amostra, o Nujol e o rubi pressionados por dois diamantes. A pressão é aplicada por meio de dois diamantes, conforme é mostrado no esquema da Figura 16(b). O gás utilizado para controlar a força aplicada foi o gás argônio. A Figura 16(c) mostra o equipamento utilizado para controlar a vazão do gás inserido (ou removido) de dentro do sistema da célula *Cell-MDAC*.

Cada elemento inserido dentro da gaxeta exerce uma função importante e fundamental para essa experiência. Quando a pressão é aplicada, a mesma é transmitida para a amostra através de um meio transmissor da pressão (MTP), que em nosso caso é o óleo mineral Nujol. A medição da pressão sobre a amostra foi realizado através do método da fluorescência do rubi. A pressão foi calibrada usando a linha de luminescência R_1 de Rubi. O método da fluorescência do rubi em função da pressão é bem conhecido na literatura [17,19,20,76], e portanto, o rubi exerce o papel do agente medidor da pressão. O cálculo da pressão é obtido pela Equação (5.1), [76].

$$P(\text{GPa}) = \frac{(\omega_{Ri} - \omega_{Ri}^0)(\text{cm}^{-1})}{7,535}, \quad (5.1)$$

onde ω_{Ri} é frequência Raman para qualquer uma das duas linhas do rubi (em unidade de cm^{-1}) e ω_{Ri}^0 é a respectivo valor da frequência Raman medido em condições ambiente.

Figura 16: Célula de diamante de membrana (Cell-MDAC) em (a) a imagem da gaxeta que contém a amostra, o Nujol e o rubi pressionados por dois diamantes e (b) Esquema das forças aplicadas à célula.

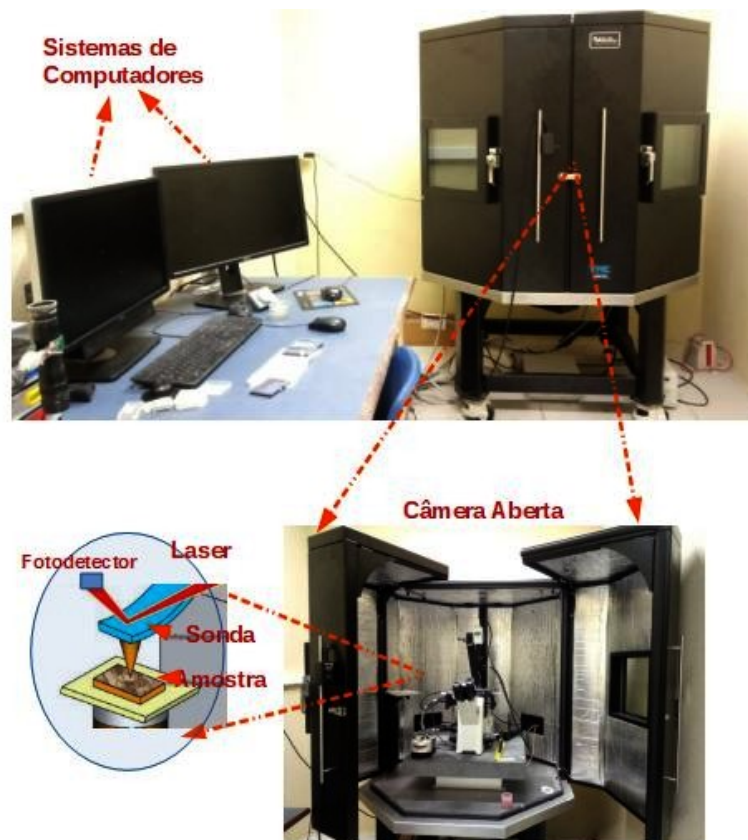


Fonte: elaborado pela autora.

5.5. AFM

A dispersão da amostra de LCC@MWCNT foi confinada por meio de análise de Microscopia de Força Atômica (AFM). A Figura 17 mostra a imagem do equipamento de AFM, que apresenta um microscópio Cypher S AFM utilizando um cantilever AC240TS-R3 da fabricante Oxford Instruments, com frequência de ressonância de 70 Hz. Este equipamento está localizado na estrutura do Departamento de Física da UFC. Em resumo, o AFM possui a seguinte configuração: Uma fonte de laser é ligada e direcionada na região do cantilever, ajuntando para acima da ponta. Em seguida, o laser é refletido e atinge o fotodetector, o qual converte o sinal luminoso em sinal elétrico, fazendo com que o sistema mantenha a interação da ponta com a amostra constante, conforme mostra a imagem esquemática da Figura 17.

Figura 17: O equipamento de AFM utilizado para confirma as LCCs isoladas e a Ilustração simplificada da interação entre a ponta e a amostra.

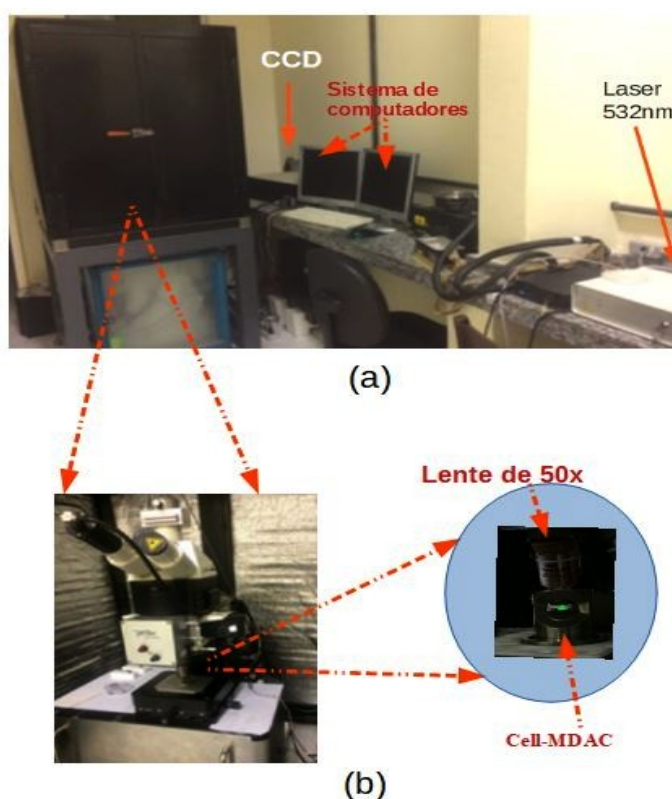


Fonte: elaborada pela autora.

5.6. Obtenção dos espectros Raman

Os espectros de espectroscopia Raman ressonante foram adquiridos usando um espectrômetro WITec Alpha 300 com resolução espectral de $\pm 0,7 \text{ cm}^{-1}$, equipado com um detector do tipo CCD (*Charge Coupled Device*) resfriado a nitrogênio, conforme mostra a Figura 18(a). Esse equipamento integra a infraestrutura da Central Analítica da UFC. A amostra foi excitada por um laser da marca Nd:YAG de linha de 532 nm (2.33 eV). O sinal foi disperso usando a grade de 1.800 ranhuras/mm. As medições foram realizadas em uma geometria de retroespalhamento, pela qual a radiação é manipulada, por meio de espelhos e filtros sendo focalizada por um microscópio, a qual usou-se uma objetiva de 50X com abertura numérica de 0,4. Uma densidade de potência constante de $0,25 \text{ mW/m}^2$ foi usada para evitar efeitos de aquecimento, conforme é mostrado na Figura 18(b). A análise dos espectros Raman obtidos dessa experiência é descrita no próximo capítulo.

Figura 18: (a) Visão geral do equipamento de microscópio confocal “Witec alpha 300 e (b) Sistema de laser, lente de 50X e Cell-MDAC sob um sistema de retroespalhamento.



6. Cadeias lineares de carbono sob a variação da Pressão Hidrostática

Neste capítulo, apresentamos um estudo realizado sobre as cadeias lineares de carbono isoladas encapsuladas por nanotubos de carbono de paredes múltiplas sob pressão hidrostática via espalhamento Raman ressonante. Inicialmente, propomos uma teoria que explora um modelo simples de força constante anarmônica que descreve o comportamento das cadeias de carbono sob a variação da pressão. Com base nessa teoria e nos resultados experimentais mostraremos que o módulo de Young (E), o parâmetro de Grüneisen (γ) e a deformação (ϵ) para as LCCs seguem leis universais com a pressão P .

6.1. A literatura e as LCC submetidas a variação da pressão

Os estudos Raman de pressão hidrostática (P) nas assinaturas espectroscópicas de materiais com hibridização sp^2 , como CNTs, o grafeno e o grafite são focados nas propriedades mecânicas, eletrônicas e vibracionais dos materiais, bem como nas interações entre folhas de grafeno, tubos concêntricos em MWCNTs e/ou CNTs aglomerados [16,17,19–21,23]. Apesar das LCCs com hibridização sp^1 serem um dos materiais mais simples relatados até o momento pouco tem sido explorado sobre o efeito de pressão na banda C de assinatura espectroscópica das LCCs, com frequências (ω_{LCC}^0) em torno de 1850 cm^{-1} em condições ambientais [17,19]. As assinaturas espectroscópicas relatados para os materiais sp^2 sofrem um aumento de frequência com o aumento da pressão, enquanto que a ω_{LCC} da banda C para as LCCs diminui com a pressão [17,19].

Estudos teóricos têm associado a diminuição de ω_{LCC} da banda C com o aumento de P a um “amolecimento” nas ligações covalentes que ligam os átomos de carbono [17] e ao mecanismo de transferência de carga das LCCs [19]. Esses cálculos teóricos consideraram que a coalescência ocorre entre as próprias LCCs

em sistema LCC@SWCNTs [17] e que a transferência de carga ocorre entre as LCCs e os tubos internos em sistemas LCC@DWCNTs [19]. Esses estudos foram realizados em sistemas aglomerados que foram submetidos a condições extremas de pressão de 0 à 9 GPa. No regime de baixa pressão, o tubo mais interno é pouco deformado, sendo praticamente inalterado [77,78]. Além disso, muitos trabalhos teóricos relataram valores para o módulo de Young das LCCs variando de 0,3 a 33 TPa [14,26,37]. Esses valores abrangem uma ampla faixa e requerem mais experimentos, de preferência em sistemas isolados, para serem complementares. Com base nisso, apresentamos um estudo realizado sobre as LCCs sob o aumento da pressão. Os resultados experimentais e o modelo fenomenológico proposto são discutidos a seguir.

6.2. Modelo Teórico

Em nosso modelo, sob condições ambientes, escrevemos a Equação (2.6), deduzida na Seção 2 deste trabalho, a qual ω_{LCC}^0 é dada por [38]:

$$\omega_{LCC}^0 = \sqrt{2 \frac{C_1^0 + C_3^0}{m}}, \quad (6.1)$$

onde C_1^0 e C_3^0 , sob pressão ambiente, são as constantes de força correspondentes para as ligações simples e triplas, respectivamente, e m é a massa do átomo de carbono. Quando as cadeias lineares são submetidas a P externo, ambas as ligações tripla e simples são deformadas. As ligações triplas são consideravelmente mais rígidas do que as ligações simples (cerca de 167% mais rígidas) [38]. Assim, consideramos as alterações provocadas pela variação da pressão, as ligações triplas apresentam uma contribuição menor para as mudanças de frequência quando comparadas às mudanças nas ligações simples. De fato, sabe-se que C_1 se comporta anarmonicamente, enquanto C_3 permanece essencialmente harmônico [38,79]: à medida que P aumenta, os átomos de carbono conectados por C_1 se aproximam o suficiente de modo que estarão submetidos a uma energia potencial repulsiva que é suficientemente forte para competir com o potencial atrativo, fazendo contribuições anarmônicas importantes para o potencial líquido [38,80]. Cálculos

teóricos mostraram que LCC estará no regime harmônico para pressões acima de 0,1 GPa, apesar das medidas experimentais terem iniciados em 0,13 GPa [81].

Inspirado em cálculos da literatura [33,36], em nosso modelo assumimos que C_1^0 se comporta anarmonicamente, enquanto C_3^0 se comporta harmonicamente na faixa de pressão utilizada no experimento, 0 á 4,5 GPa. A ligação tripla $C\equiv C$ é muito mais rígida do que a ligação C-C simples e, portanto, C_3^0 é muito mais rígido do que C_1^0 . Então, assumimos que as mudanças em C_3^0 com pressão são insignificantes em comparação com as mudanças em C_1^0 . Esta condição permaneceria válida enquanto o regime de força repulsiva no potencial que descreve C_1^0 não fosse dominante em comparação com a força axial associada à pressão aplicada. Espera-se que a força repulsiva aumento à medida que os átomos de carbono conectados pelas ligações simples se aproximam. Em outras palavras, enquanto o regime elástico for mantido, essa aproximação permanece válida. Com base em nossa hipótese C_1 deve ser escrito em função da pressão, expresso na Equação (6.2):

$$C_1^p = C_1^0 + C_1(P) \quad . \quad (6.2)$$

Reescrevendo a Equação (6.1), baseado em nossa teoria, a expressão para ω_{LCC} fica:

$$\omega_{LCC}^0 = \sqrt{2 \frac{C_1^p + C_3^0}{m}} \quad . \quad (6.3)$$

Substituindo a Equação (6.2) em (6.3) obtemos;

$$\omega_{LCC}(P) = \sqrt{2 \frac{C_1(P) + C_1^0 + C_3^0}{m}} \quad . \quad (6.4)$$

Adiantando, por meio dos resultados experimentais, que ω_{LCC} varia linearmente com a pressão. Assim, podemos escrever a $\omega_{LCC}(P)$ como:

$$\omega_{LCC}(P) = \omega_{LCC}^0 + \left(\frac{d\omega_{LCC}}{dP} \right) P \quad . \quad (6.5)$$

Derivando a Equação (6.4) em relação a pressão para obter a inclinação,

$\frac{d\omega_{LCC}}{dP} = \frac{1}{m[\omega_{LCC}(P)]} \frac{dC_1}{dP}$, que pode ser interpretada como uma aproximação de quanto a

ligação é efetivamente “endurecida” ou “amolecida” com a variação da pressão. Substituindo essa relação $d\omega_{LCC}/dP$ na Equação (6.5) e admitindo que ω_{LCC} varia linearmente com a pressão (esse argumento que será comprovado na próxima secção), obtemos:

$$\omega_{LCC}(P) = \omega_{LCC}^0 + \left(\frac{1}{m[d\omega_{LCC}(P)]} \frac{dC_1}{dP} \right) P \quad . \quad (6.6)$$

A pressão hidrostática aplicada aos CNTs compreende uma componente axial e uma componente radial. Sabe-se sobre baixos valores de pressão a deformação na direção radial do tubo é mínima e a partir de 9 GPa o tubo passa a colapsar [29,77,78]. Nesse contexto é razoável esperar que a pressão transmitida as LCCs venha da componente axial à medida que P aumenta. Assim, assumimos que, na faixa de pressões aqui considerada (de 0 a ≈ 5 GPa), os tubos internos que constituem os MWCNTs não experimentam qualquer influência substancial da pressão na direção radial, mas sim na direção axial.

Além disso, na literatura [22,24,39], entende-se que devido às aniquilações locais do campo de força na direção radial dos tubos internos, as LCCs não são afetados por campos de força induzidos por pressão nessa direção. Porém, em espaços dentro do tubo hospedeiro que não apresenta as LCCs a deformação na direção radial do tubo é significativa. Com base nesse argumento, podemos supor que as LCCs estão longe o suficiente uma das outras de modo que não ocorra o colapso das ligações entre carbonos a medida que a pressão aumenta. Nesse contexto, devido à presença das cadeias inseridas no tubo mais interno, a pressão hidrostática aplicada aos LCC@MWCNTs pode ser entendida como a soma de uma componente axial e uma radial, onde apenas a componente axial contribuirá significativamente para as mudanças induzidas por pressão C_1^0 e C_3^0 das LCCs. Sabendo que as LCCs estão dentro do tubo mais interno, é razoável que na direção axial as LCCs sintam uma força proporcional a relação P.A, onde P é a pressão aplicada e A é a área da seção transversal do tubo mais interno. Essas suposições também funcionariam para outras nanoestruturas de carbono encapsuladas, como os fulerenos [22,24,39]. Além disso, a literatura [22,24,39] descreve que as

características espectrais do hospedeiro do sistema MWCNT e das LCCs são independentes uma da outra. Isso significa que na faixa de pressões utilizada neste trabalho as interações entre o tubo mais interno e as LCCs são suficientes para estabilizar as cadeias lineares de cadeias de carbono.

Nesta condição, a força de restauração do sistema F_{rest} deve ser proporcional à compressão e pode ser escrita como:

$$F_{Rest} = -2[C_1^p + C_1^0] \Delta x \quad , \quad (6.6)$$

onde Δx é a mudança média no comprimento da ligação devido a P . No equilíbrio, a força resultante $F_{resultante}$ deve ser zero. Uma vez que, $F_{resultante}$ é a superposição das forças de F_{rest} e da aplicada $F_{aplicada}$. A definição de $F_{aplicada}$ é o produto da pressão P por área, ou seja, $F_{aplicada} = P.A$. Lembrando que $A = \pi R^2 = 7,8 \times 10^{-19} m^2$, onde $R = 0,4$ nm é o raio do tubo mais interno do MWCNT. A expressão para a $F_{resultante}$ é dada pela Equação (6.7):

$$\begin{aligned} F_{resultante} &= F_{Rest} + F_{Aplicada} \\ &= -2[C_1^p + C_1^0] \Delta x + F_{Aplicada} = 0 \quad . \end{aligned} \quad (6.7)$$

Isolando Δx na Equação (6.7), obtemos:

$$\Delta x = \frac{F_{Aplicada}}{2[C_1^p + C_1^0]} = \frac{F_{Aplicada}}{m[\omega_{LCC}(P)]^2} \quad . \quad (6.8)$$

A evolução da taxa $\frac{d\Delta x}{dP}$, a qual Δx muda com a pressão, para cada pressão em condições de equilíbrio, é expresso na Equação (6.9):

$$\frac{d\Delta x}{dP} = -2 \frac{F_{Aplicada}}{m[\omega_{LCC}(P)]^3} \frac{d\omega_{LCC}}{dP} \quad . \quad (6.9)$$

Utilizando a Equação (6.9) para calcular o modulo de Young de elasticidade $E(P)$ que é definida como:

$$E(P) = a_{c-c} \cdot \frac{dP}{d\Delta x} \quad . \quad (6.10)$$

Substituindo Equação (6,9) em (6.10), obtemos:

$$E(P) = \left[\frac{a_{c-c} m [\omega_{LCC}(P)]^3}{2A \frac{d\omega_{LCC}}{dP}} \right] P^{-1} , \quad (6.11)$$

onde a_{c-c} é a distância média entre dois átomos de carbono sob pressão ambiente, e seu valor é $1,37 \times 10^{-10}$ m. A Equação (6.11) sugere um comportamento universal para as LCCs, expressa em:

$$E(P) = E_0 P^{-1} , \quad (6.12)$$

onde, $E_0 = \frac{a_{c-c} m [\omega_{LCC}(P)]^3}{2A \frac{d\omega_{LCC}}{dP}}$ é a força efetiva, positiva, e distinta para cada cadeia.

Utilizando a Equação (6.12) podemos encontrar o coeficiente hidrostático de deformação uniaxial que é definido por meio da Equação (6.13):

$$d\epsilon(\%) = \frac{dL}{L} = S X dP , \quad (6.13)$$

onde o L é o comprimento da cadeia, o $S=1/E(P)$ é a conformidade elástica.

Substituindo a Equação (6.12) em (6.13) e integrando em ambos os lados, obtemos a Equação (6.14) para obter o coeficiente hidrostático de deformação uniaxial ϵ :

$$\epsilon(\%) = \left[\frac{1}{a_{c-c}} \frac{d\Delta x}{dP} \right] P = E(P)^{-1} P = \frac{A d\omega_{LCC}/dP}{a_{c-c} m [\omega_{LCC}(P)]^3} P^2 . \quad (6.14)$$

O parâmetro de Grüneisen é obtido considerando o efeito uniaxial ao longo do comprimento da cadeia de carbono. O parâmetro de Grüneisen $\gamma(P)$ é definido como:

$$\gamma(P) = \frac{-L}{\omega_{LCC}} \frac{d\omega_{LCC}}{dL} . \quad (6.15)$$

Substituindo a Equação (6.13) em (6.15), chegamos em;

$$\gamma(P) = \frac{-1}{\omega_{LCC}} \frac{d\omega_{LCC}}{d\epsilon(\%)} . \quad (6.16)$$

Sabendo que $d\epsilon = (P/E_0) dP$, a relação $\frac{d\omega_{LCC}}{d\epsilon(\%)}$ fica:

$$\begin{aligned}\frac{d\omega_{LCC}}{d \in (\%)} &= \frac{dP}{d \in} \frac{d\omega_{LCC}}{dP} \\ &= \frac{E_0}{P} \frac{d\omega_{LCC}}{dP} .\end{aligned}\quad (6.17)$$

Substituindo a Equação (6.17) na Equação (6.16) e usando a lei universal para $E(P)$ encontrada e expressa em (6.13), obtemos:

$$\begin{aligned}\gamma(P) &= \frac{-1}{\omega_{LCC}} \frac{E_0}{P} \frac{d\omega_{LCC}}{dP} \\ &= \frac{-E(P)}{\omega_{LCC}} \frac{d\omega_{LCC}}{dP}\end{aligned}\quad (6.18)$$

$$= \left[\frac{a_{c-c} m [\omega_{LCC}(P)]^2}{2A} \right] P^{-1} . \quad (6.19)$$

O parâmetro Grüneisen $\gamma(P)$ associado à banda C segue as mesmas tendências observadas para $E(P)$. Da mesma forma, a Equação (6.19) indica que $\gamma(P)$ também segue o comportamento universal com o aumento da pressão e pode ser escrita como:

$$\gamma(P) = \gamma^0 P^{-1} . \quad (6.20)$$

Em uma última análise, podemos isolar a relação $\frac{d\omega}{\omega}$ na Equação (6.18) para obter:

$$\frac{d\omega}{\omega} = -\frac{\gamma}{E} dP . \quad (6.21)$$

Após a integração em ambos os lados, obtemos;

$$\frac{\Delta \omega}{\omega} = e^{-\int_0^{\Delta P} \left(\frac{\gamma}{E}\right) dP} - 1 . \quad (6.22)$$

A pesar da Equação (6.21) vir das definições de γ , há um detalhe muito importante a ser analisado na Equação (6.22). A mesma deve ser analisada em dois casos diferentes, são eles:

- (1) No regime harmônico, onde γ e E são constantes: nesse caso o resultado da integral da Equação (6.22) é,

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = e^{-\gamma E \Delta P} - 1, \quad (6.23)$$

se o argumento $\frac{\gamma}{E} \Delta P$ é pequeno. Assim, é fácil concluir que:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} \frac{E}{\gamma} = -\Delta P. \quad (6.24)$$

(2) No regime anarmônico, onde γ e E são dependentes da pressão: nesse caso o resultado da integral da Equação (5.22) é simplificada em;

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = - \int_0^{\Delta P} \frac{\gamma}{E} dP, \quad (6.25)$$

se o valor da integral for pequeno, o resultado $(\Delta\omega/\omega)(E/\gamma) = -\Delta P$ só é recuperado se a razão γ/E passar a ser independente de pressão. Nosso experimento mostra que as LCCs exibem propriedades mecânicas que resultam em um γ/E independente da pressão, embora E e γ sejam dependentes da pressão.

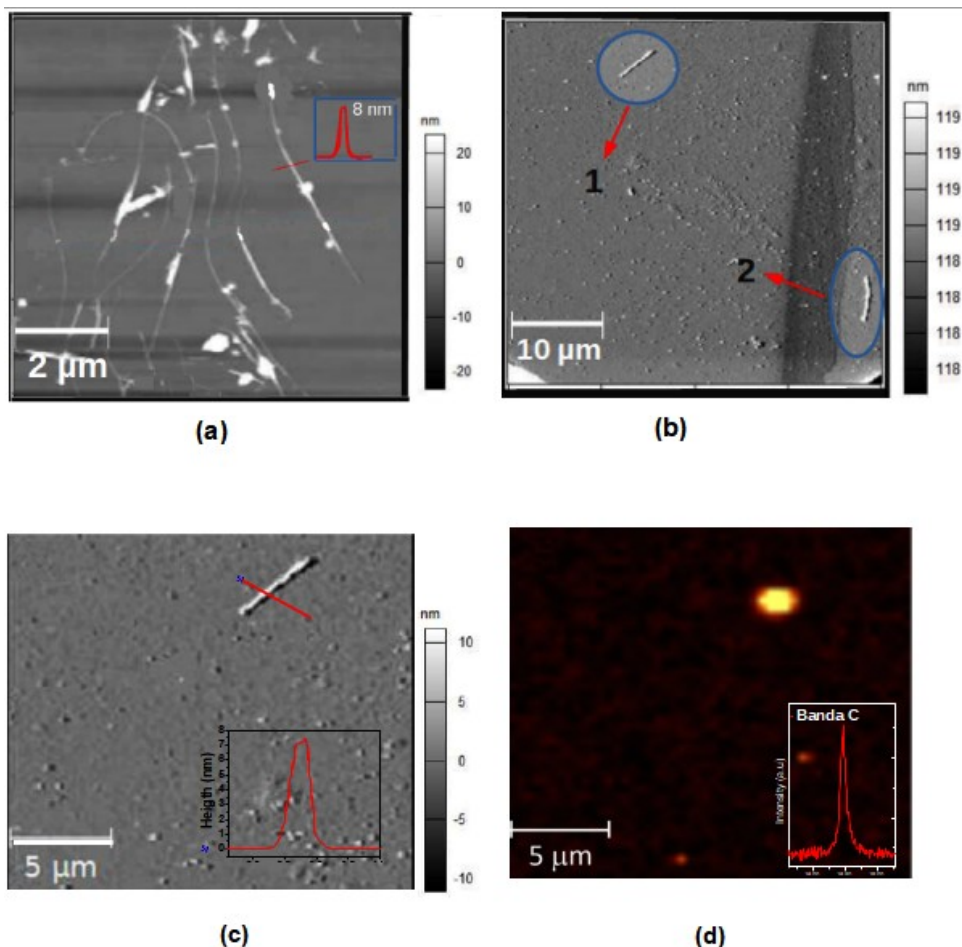
6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Confirmação do tubo isolado

Informações nanométricas dos MWCNTs isolados [82,83] foram obtidas por meio de microscopia de força atômica (AFM) e por meio de espectros de SR. A Figura 19(a) mostra a topografia em uma região com $8 \mu\text{m}^2$ de área para a amostra de LCCs em MWCNTs dispersos sob uma lamínula de vidro. Por meio dessa imagem, identificamos vários nanotubos dispersos sobre a superfície de uma lâmina. Em geral, os MWCNTs apresentam uma altura oscilando entorno de 9 nm, conforme é mostrado no gráfico de perfil de altura inserido na Figura 19(a). Com o sucesso da dispersão para o sistema LCC@MWCNTs sobre a lamínula de vidro, a mesma solução é pingada sobre o substrato de silício. A Figura 19(b) mostra a topografia da superfície do substrato de Si, realizado sobre aproximadamente toda região do substrato. Por meio dessa imagem de AFM, identificamos dois nanotubos isolados que são denotados por tubo 1 e 2, como mostra a Figura 19(b). Devido a posição do tubo 2, situado na borda do substrato, o mesmo é destruído durante o procedimento da quebra da “ferradura”, descrito no capítulo anterior. Portanto o tubo hospedeiro

das LCCs, estudado nesse trabalho, é o tubo denotado por 1 situado aproximadamente ao centro do substrato. A Figura 19(c) mostra a imagem de AFM do tubo 1 realizado em uma área de $20 \mu\text{m}^2$. Na inserção da Figura 19(c) observamos o gráfico de perfil de altura que corresponde ao sistema LCC@MWCNT, medindo aproximadamente 8 nm de altura. Esse resultado sugere que o sistema LCC@MWCNT é isolado ou que apresenta um número pequeno de nanotubos muito próximos um do outro, uma vez que a imagem de AFM não apresenta resolução lateral. A Figura 19(d) mostra o mapa espectroscópico da banda C, exibida na inserção da Figura 19(d), medido dentro da célula de pressão, que corresponde a mesma posição do tubo 1 registrado na Figura 19(b).

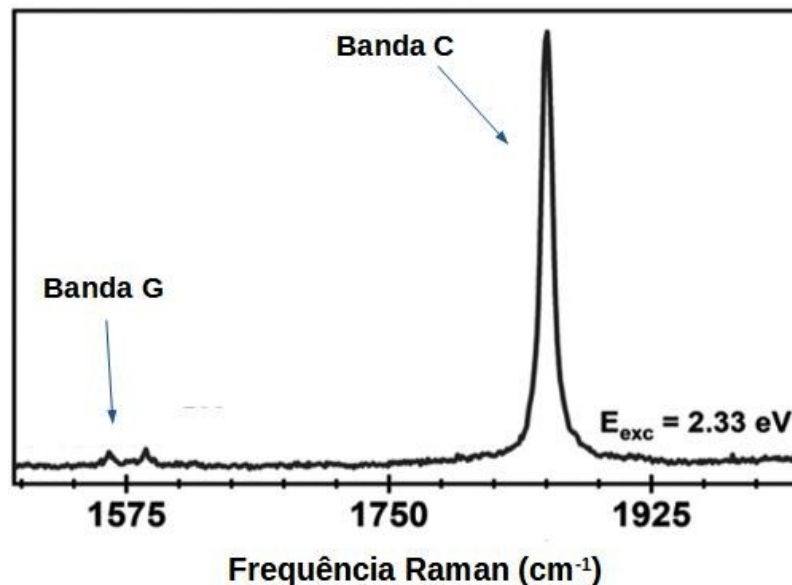
Figura 19: (a) Imagem de AFM do sistemas LCC@MWCNT dispersos sobre a lamínula de vidro; (b) imagem de AFM de dois tubos 1 e 2, indicados por setas; (c) AFM do tubo 1; (d) Mapa Raman exibindo a banda C (ponto mais brilhante) associada as LCCs.



6.3.2. Sistema LCC@MWCNT isolado em condições ambientes

Antes de submeter o sistema LCC@MWCNT sob altas pressões, realizamos a medida Raman sob condições ambientes. A Figura 20 mostra os espectros Raman em condições ambientes de pressão e temperatura da amostra LCC@MWCNT excitada com laser de energia 2,32 eV. Por meio do espectro Raman, identificamos a região que contém uma banda C altamente intensa entorno de 1850 cm^{-1} e outra região que apresenta uma banda G de intensidade relativamente mais baixa. A banda observada em torno de 1850 cm^{-1} já está bem fundamentada na literatura [17,19,20,81] e é atribuída ao modo de vibração das cadeias lineares de carbono encapsuladas por nanotubos de carbono. A alta intensidade da banda C comparada com a baixa intensidade da banda G é um forte indício de que se trata de um sistema isolado.

Figura 20: Espectro de ressonância Raman de um LCC@MWCNT isolado sob condições ambiente. A banda G está localizada em torno de 1575 cm^{-1} e a banda C está localizada em torno de 1850 cm^{-1} .

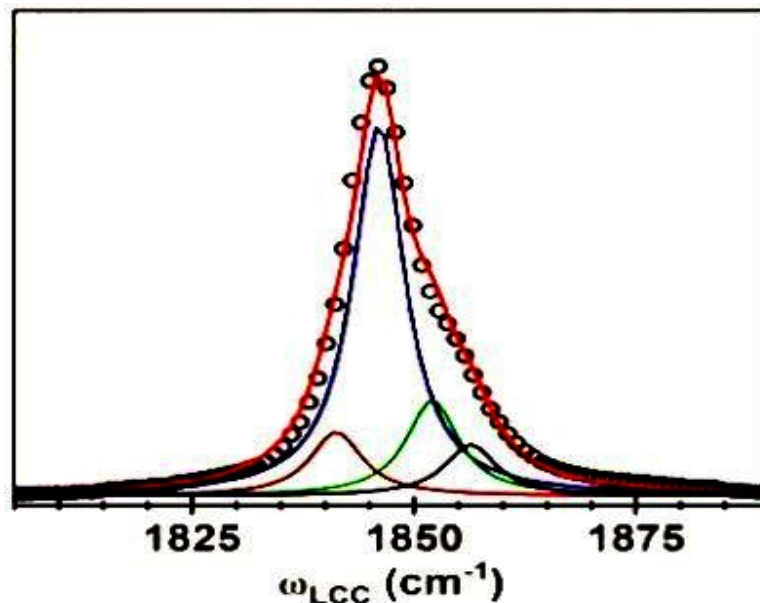


Fonte: elaborada pelo autora.

A banda C para cada LCC@MWCNT isolado foi ajustada em quatro diferentes curvas Lorentzianas, que correspondem a quatro LCCs com tamanhos distintos. A Figura 21 mostra os quatro picos que constituem o a banda entorno de

1850 cm^{-1} , atribuídos às quatro frequências Raman distintas, com erro experimental de $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$, centradas em: $\omega_{\text{LCCn1}}^0 = 1848,4 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{LCCn2}}^0 = 1853,0 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\text{LCCn3}}^0 = 1856,6 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_{\text{LCCn4}}^0 = 1860,0 \text{ cm}^{-1}$. A correlação entre ω_{LCCni}^0 e n_i , que é o número de átomos de carbono (para $i = 1; \dots; 4$), é bem abordada na literatura [28,80,84,85], a qual usa-se: $\omega_{\text{LCCni}}^0 = 1750 + 3980 n_i$ [21]. Essa relação nos leva a estimar que as LCCs, aqui estudadas apresentam de 36 á 41 átomos de carbono.

Figura 21: Espectro Raman da banda C obtido em 1,45 GPa usando um laser de 532 nm. Os símbolos abertos são os dados experimentais, a curva sólida vermelha é o resultado de ajuste usando quatro Lorentzians (curvas vinho, azul-marinho, verde e preto sólido).



Fonte: elaborado pela autora.

6.3.3. As LCCs sob a variação da pressão (0 á 4.6 GPa)

Figura 22(a) mostra o espectro da banda C evoluindo com o aumento da pressão externa P , tomada no intervalo entre 0 a 4,6 GPa. Notamos claramente que ω_{LCC} diminui com o aumento de P , enquanto a largura a meia altura FWHM (do inglês: “*Full Width at Half Maximum*”) se amplia. O ajuste da banda C em quatro diferentes curvas Lorentzianas foi motivada pela observação da banda C durante a compressão, sendo: à medida que P aumenta a banda C evolui para uma

convolução de quatro diferentes picos, que são distinguidas sob pressões mais altas. Assim, mesmo à pressão ambiente são somados quatro distintas LCCs com comprimentos semelhantes. Apesar de alcançamos o valor máximo de 4,6 GPa para LCC@MWCNT isolado, reportado na literatura, uma rápida atenuação na intensidade da banda C, ou a perda da ressonância, levou ao impedimento do estudo das LCCs em pressões superiores a 5,0 GPa.

No regime de baixas pressões, os tubos internos permanecem essencialmente inalterados [77,78] e, portanto, a deformação do tubo mais interno do sistema LCC@MWCNT deve ser mínima [29,30,77,78,82,83,86]. Nesse contexto, a qual as LCCs são submetidas ao intervalo de 0 a 4,6 GPa, os efeitos de transferência de carga e coalescência do sistema LCC@MWCNT são descartados. Esses efeitos são associados a deformações dos tubos internos e ocorrem de forma eficiente em condições ainda mais extremas de pressões acima de 9 GPa, que é o dobro da maior pressão alcançada neste trabalho. Assim, o ‘amolecimento’ das ligações LCC associadas à natureza anarmônica das ligações simples C—C é tratada como o principal fenômeno que rege nosso experimento.

Para uma análise mais precisa da dependência da frequência da banda C com a pressão, a Figura 22(b) mostra às quatro frequências Raman, ω_{LCCn1}^0 , ω_{LCCn2}^0 , ω_{LCCn3}^0 e ω_{LCCn4}^0 evoluindo com P . Visivelmente, essas quatro frequências apresentam uma redução à medida que P aumenta de 0 a 4,6 GPa, a qual observamos um “*redshifts*” de frequência linear de até 22 cm^{-1} . Em comparação, a Figura 22(c) mostra o comportamento das quatro frequências Raman nas LCCs durante o ciclo da variação da pressão. Visto a Figura 22(c), um “*blueshifts*” de frequência linear da mesma ordem são observados quando a pressão diminui, o que atesta a reversibilidade do experimento. Outra observação é a ausência das frequências medidas abaixo de 1,75 GPa de pressão nas medições de descompressão, que devido a restrições experimentais, não foi possível medir os espectros.

Os ciclos de carregamento mostram taxas de diminuição universais (ou seja, $\omega_{LCC}(P) \propto P$), mas não unificadas (ou seja, distintas $d\omega/dP$) para os desvios para o vermelho de frequência das LCCs. Essa observação é confirmada na Figura

22(d) que mostra o comportamento não unificado de $\Delta\omega_{LCCs}$ em função da variação da Pressão. Os valores de $d\omega/dP$ para cada LCC, retirado do gráfico da Figura 22(b), bem como valores experimentais de E_0 é mostrado na Tabela 2. Esses resultados sugerem que a ligação C-C nas LCCs estudadas aqui parece “amolecer” com o aumento da pressão hidrostática.

Figura 22: (a) Espectros da evolução das bandas C das LCCs com P; (b) evolução das ω_{LCCn1} , ω_{LCCn2} , ω_{LCCn3} e ω_{LCCn4} com P; (c) as ω_{LCCn1} , ω_{LCCn2} , ω_{LCCn3} e ω_{LCCn4} associadas as quatro LCCs diferentes com aumento (símbolos cinza e preto) e diminuição (símbolos azul e verde) pressão P; (d) $\Delta\omega = \omega_{LCC} - \omega_{LCC}^0$ em função de P.

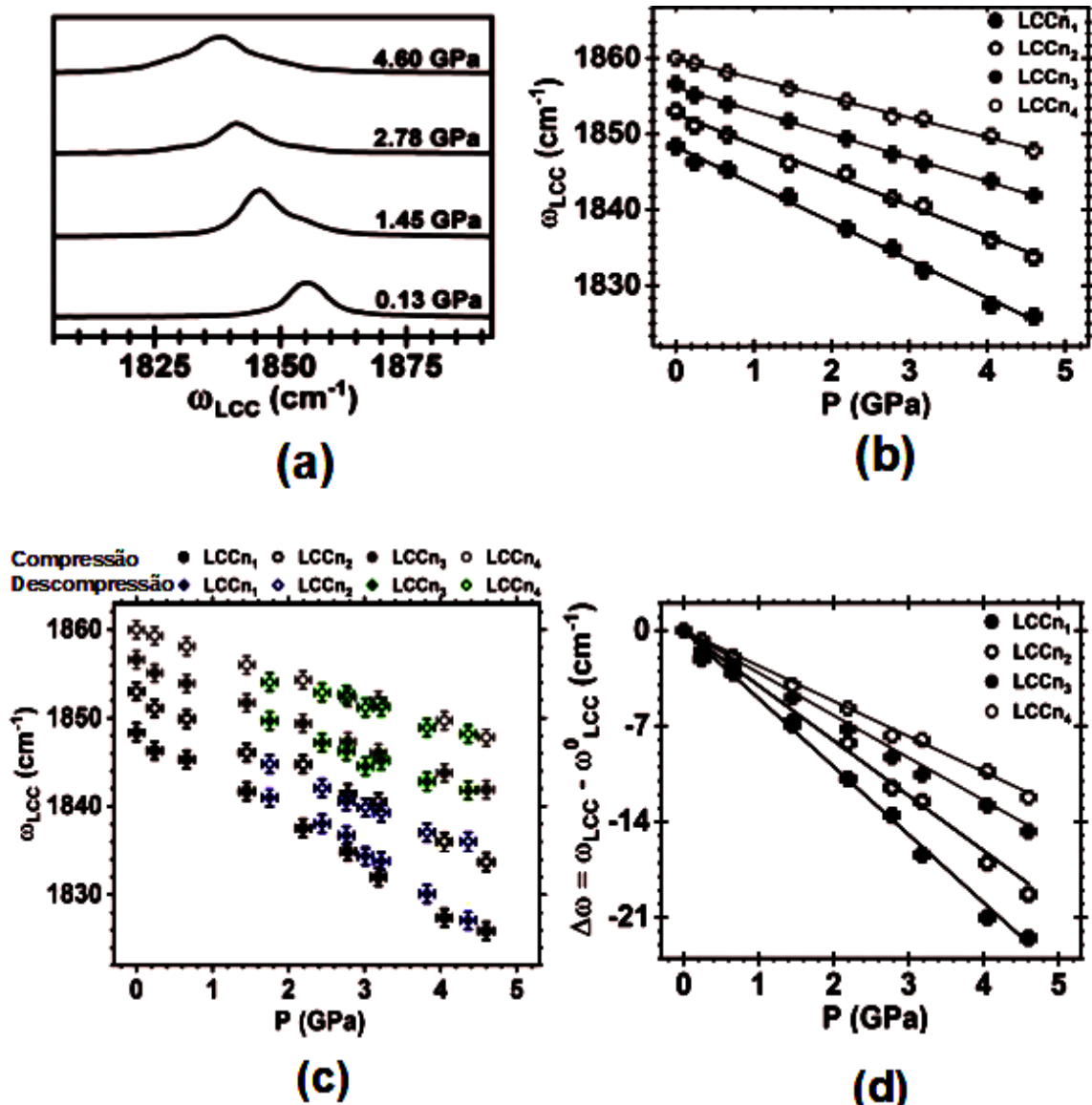


Tabela 2: Valores experimentais $d\omega/dP$ ($\text{cm}^{-1} \text{ GPa}$), E^0 (GPa^2) e γ^0 (GPa). Parâmetros de Gruneisen (γ) usando $E = 0,3 \text{ TPa}$ [81], $E = 1,3 \text{ TPa}$ [26] e $E = 32,7 \text{ TPa}$ [87]. Valores assintóticos $\gamma^P \rightarrow 0$ e $\gamma^P \rightarrow \infty$ extraídos da Figura 27 nos limites P^0 e P , respectivamente.

LCCn₁ ($\partial\omega/\partial P = -5,06$; $E^0 = 1,96$; $\gamma^0 = 5,36$)					LCCn₂ ($\partial\omega/\partial P = -3,95$; $E^0 = 2,45$; $\gamma^0 = 5,36$)				
γ ($E=0,3$)	γ ($E=32,7$)	γ ($E=32,7$)	$\gamma^{P \rightarrow 0}$	$\gamma^{P \rightarrow \infty}$	γ ($E=0,3$)	γ ($E=32,7$)	γ ($E=32,7$)	$\gamma^{P \rightarrow 0}$	$\gamma^{P \rightarrow \infty}$
0,8	3,6	9,0	42,0	1,2	0,6	2,8	7,0	42,0	1,2
LCCn₃ ($\partial\omega/\partial P = -3,11$; $E^0 = 3,20$; $\gamma^0 = 5,36$)					LCCn₄ ($\partial\omega/\partial P = -2,54$; $E^0 = 3,87$; $\gamma^0 = 5,36$)				
γ ($E=0,3$)	γ ($E=32,7$)	γ ($E=32,7$)	$\gamma^{P \rightarrow 0}$	$\gamma^{P \rightarrow \infty}$	γ ($E=0,3$)	γ ($E=32,7$)	γ ($E=32,7$)	$\gamma^{P \rightarrow 0}$	$\gamma^{P \rightarrow \infty}$
0,5	2,2	5,5	42,0	1,2	0,4	1,8	4,5	42,0	1,2

Para uma melhor compreensão do porque descartamos os efeitos de transferência de carga e coalescência do sistema LCC@MWCNT, vamos supor que estamos fundindo um LCC de 35 átomos com um LCC de 36 átomos. Individualmente, essas LCCs teriam frequências estimadas de $1863,7 \text{ cm}^{-1}$ e $1860,5 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, e os *downshifts* com pressão começariam a partir dessas frequências, que seria representada por duas curvas. Após a fusão, o novo LCC teria 71 átomos e isso faria com que a frequência caísse abruptamente para 1806 cm^{-1} e as reduções teriam que continuar a partir desta nova frequência, passaria a ser representado por apenas uma curva.

Entendemos que os efeitos de coalescência [17] e transferência de carga [19] são previstos para ocorrer sob pressões acima de 9 GPa. No entanto, os valores de frequência para LCC relatados nas referências [17] e [19] são lineares para pressões entre 0 e 9 GPa, onde apenas o LCC@DWNTs deixam o regime linear para pressões além de 9 GPa [19] e, portanto, está de acordo com nossos resultados. Nosso modelo, que considera apenas a anarmonicidade natural da ligação simples C-C, explica muito bem os dados das referências [19] e [17] na faixa de pressões de 0 a 9 GPa sem precisar usar o argumento de coalescência ou mecanismos de

transferência de carga. Porém, é importante mencionar que os trabalhos das referências [19] e [17] foram realizados sob sistemas a qual apresentam uma coleção de nanotubos que por sua vez apresentam uma variedade de LCCs com diferentes tamanhos e que foram submetidos a condições ainda mais extremas que o presente trabalho. Diferentemente do estudo aqui apresentado a qual as LCCs em pequenas quantidades submetidas ao intervalo de pressão de 0 à 4,6 GPa. Dessa forma, o argumento de transferência de carga e coalescência é a causa da redução não linear nos estudos das referências [19] e [17].

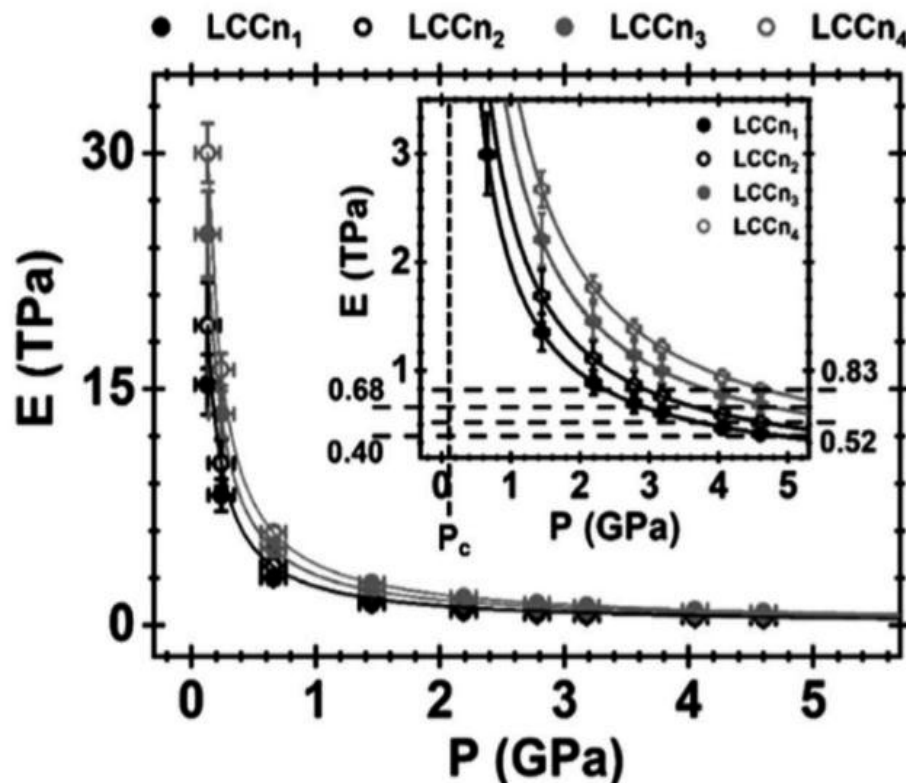
6.3.4. O módulo de Young para as LCCs

Os resultados vistos na Figura 22(d) sugerem que as LCCs possuem E distintos que dependem do número de átomos de carbono e, conseqüentemente, do comprimento das LCCs. O módulo de Young é característico de cada LCC e no regime harmônico deve permanecer universal e independente da pressão, ao contrário do que poderia ser esperado no regime anarmônico.

Objetivando obter o módulo de Young E para as LCCs, substituímos os valores experimentais encontrados para $\omega_{LCC}(P)$ e $d\omega_{LCC}/dP$ na expressão $E_0 = \{[a_c \cdot m[\omega_{LCC}(P)]^3] / [2A(d\omega_{LCC}/dP)]\}$ que por sua vez foi substituindo na Equação (6.11). O resultado é mostrado na Figura 23, pela qual observamos o gráfico do módulo de Young E em função da pressão P . O resultado mostra claramente o comportamento universal e anarmônico de E dependente P para todas as LCCs. A constante E_0 é distinto para cada cadeia de carbono, veja os valores distribuídos na Tabela 2. A inserção da Figura 23 mostra o gráfico ampliado de $E(P)$ versus P , a qual é destacado o limite onde a pressão tende ao infinito, $P \rightarrow \infty$. A literatura relata apenas valores teóricos e independentes de pressão para E variando de 0,3 TPa a 32,7 TPa [26,81,87]. Portanto, uma compreensão abrangente do E das LCCs ainda é uma questão em aberto. Nosso modelo sugere que, para uma anarmonicidade linear, E deve ser dependente da pressão e universal para todas as LCCs. Sabe-se que comportamentos universais para E dependentes da pressão foram relatados para outros sistemas de carbono. Barboza *et al.* demonstraram que o módulo de Young radial E_r para nanotubos de carbono com vários diâmetros (dt) apresentam

um comportamento universal com a deformação [88]. Tal dependência poderia ser unificada se E_r for multiplicado por d_t^3 .

Figura 23: Módulo de Young E , as linhas sólidas são ajustes de dados experimentais. Inserções: mostra o gráfico $E(P) \times P$ ampliado para destacar o limite $P \rightarrow \infty$. As linhas tracejadas horizontais correspondem aos valores E (4,60 GPa) para cada LCC.



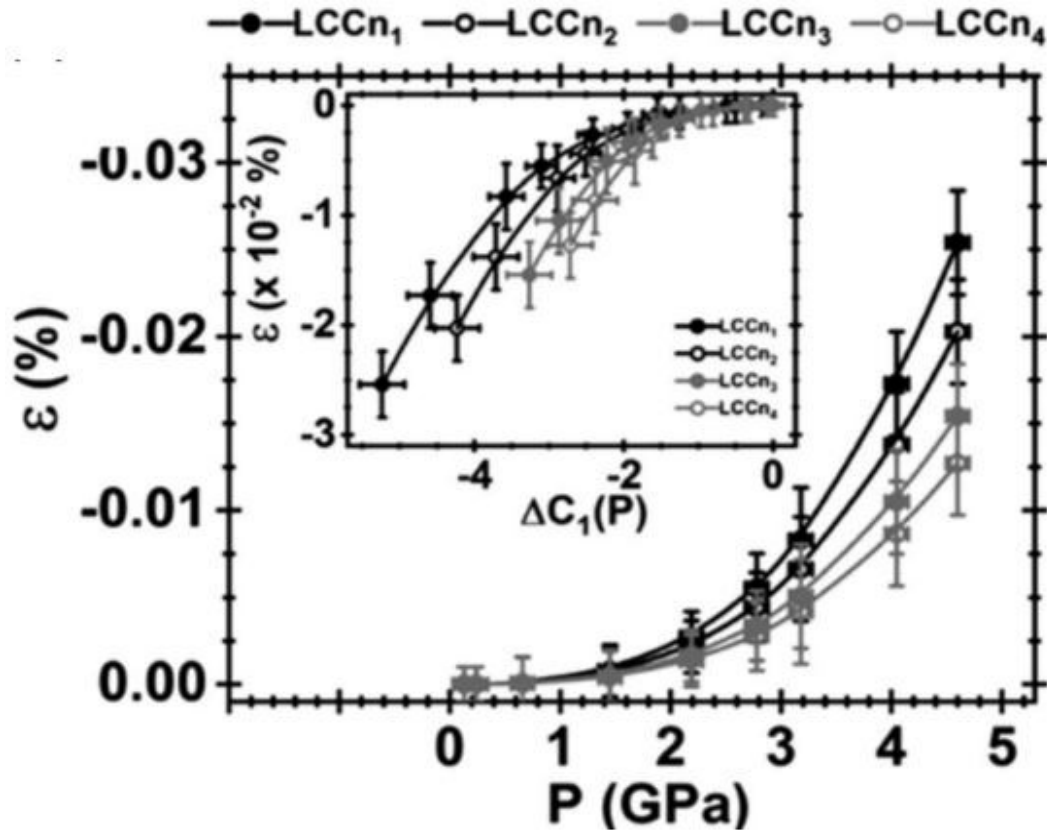
Fonte: elaborado pela autora.

6.3.5. O coeficiente hidrostático de deformação uniaxial

Objetivando explorar detalhes do efeito da ligação C-C, fazemos o gráfico do coeficiente hidrostático de deformação uniaxial para as LCCs em função da pressão, com base na Equação (6.17), o resultado é mostrado na Figura 24. Esse resultado sugere que LCCs mais longas são mais suscetíveis a grandes tensões com o aumento da pressão. Esse resultado é refletido na inserção da Figura 24, que mostra ϵ como uma função de $\Delta C_1(P) = C_1(P) - C_1^0$ para cada LCC estudado aqui.

Visivelmente, maiores valores em ε são alcançados em $\Delta C_1(P)$ para cadeias mais longas, como a LCC_{n1} .

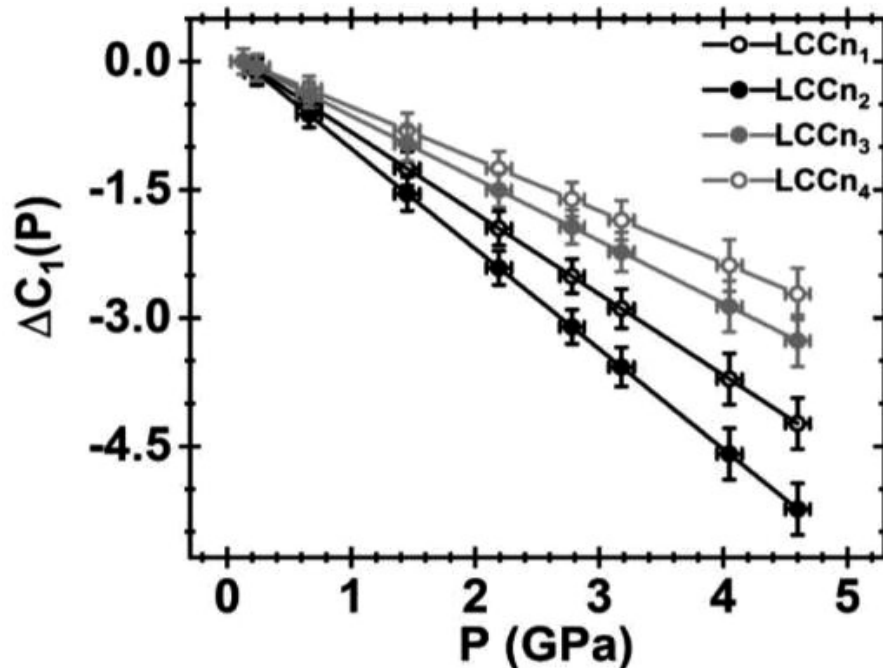
Figura 24: Deformação ε (%) que segue uma lei universal P^2 . A inserção, a evolução de ε (%) em relação às mudanças relativas de C_1 com o aumento de P .



Fonte: laborada pela autora.

A dependência de $\Delta C_1(P)$ com P é mostrada na Figura 25. Este gráfico foi adquirido derivando a Equação (6.4) em relação a pressão, onde os valores de C_1 foi obtido para cada LCC por meio da Equação (6.1). O resultado mostra claramente que ΔC_1 aumenta linearmente com o aumento da pressão. Porém, observa-se uma dependência inversa com o comprimento da cadeia, ou seja, $\Delta C_1(P)$ é maior em $LCC_{n1} > LCC_{n2} > LCC_{n3} > LCC_{n4}$.

Figura 25: A dependência de $\Delta C_1(P)$ com P , adquirido da derivada da Equação (6.4) em relação a P .

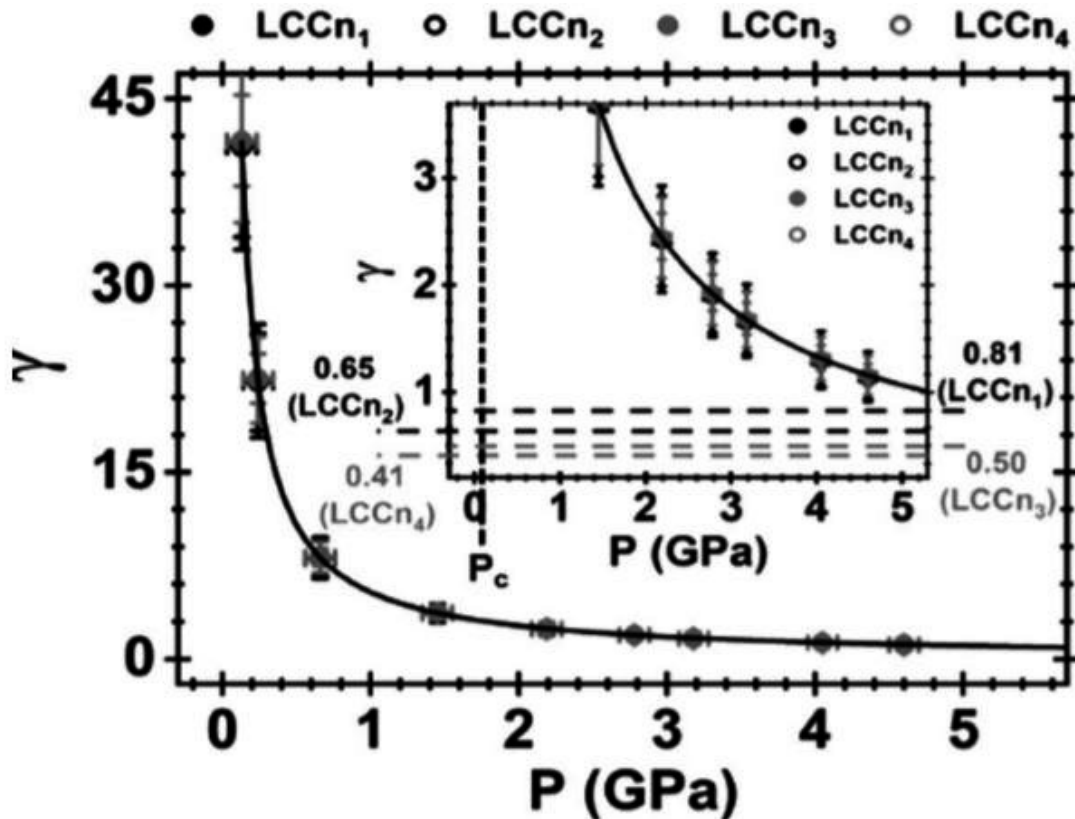


Fonte: elaborada pela autora.

6.3.6. O parâmetro de Grüneisen

O parâmetro de Grüneisen dependente da pressão $\gamma(P)$, é obtido considerando o efeito uniaxial ao longo do comprimento do LCC e segue as mesmas tendências observadas para $E(P)$, como descrito na Equação (6.17). A Figura 26 mostra o gráfico, obtido por meio da Equação (6.17), o γ como uma função de P . O resultado mostra claramente o comportamento universal de $\gamma(P)$ dependente de P^{-1} para as cadeias lineares de carbonos. Porém, observa-se que γ apresenta o mesmo valor de $\gamma_0 = 5,36$ para cada LCC e, portanto, o parâmetro de Gruneisen é unificado. Notamos que o fator $-[1/\omega_{LCC}(P)](d\omega_{LCC}/dP)$ multiplicando por $E(P)$ na Equação (4.16) assume um papel equivalente ao fator d^3_t multiplicando por E_r para o caso de nanotubos de carbono [88].

Figura 26: Parâmetro de Gruneisen γ como uma função de P para cada LCC. As linhas sólidas são ajustes de dados experimentais. Na inserção: o gráfico $\gamma(P)$ vs P ampliado para destacar o limite $P \rightarrow \infty$. As linhas tracejadas horizontais correspondem aos valores de γ calculados com $E = 0,3$ TPa para cada LCC [78].



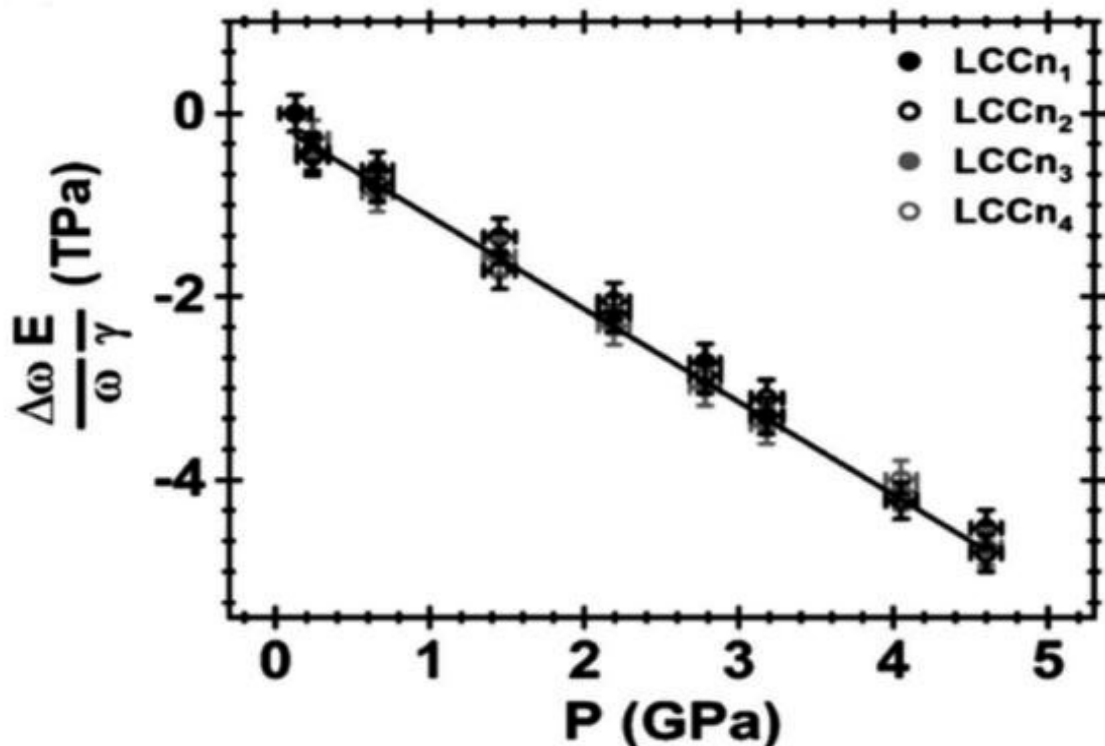
Fonte: elaborado pelo autora.

6.3.7. A relação $(\Delta\omega/\omega)(E/\gamma) = -P$

Outro resultado do nosso modelo é mostrado na Figura 27, a relação $(\Delta\omega/\omega)(E/\gamma) = -P$ é também universal e unificada. Embora este resultado seja esperado para E e γ independentes da pressão, eles passam a ser dependentes da pressão se a razão γ/E for independente da pressão. Nossos resultados mostram que LCCs de diferentes comprimentos exibem propriedades mecânicas que resultam em um γ/E independente da pressão, apesar de E e γ serem dependentes da pressão. Assim, o γ/E independente da pressão resulta das propriedades intrínsecas das LCCs. Em outras palavras, esta relação é determinada a partir de valores experimentais, $[\omega_{LCC}(P)]^\alpha$ (para $\alpha = 1; 2$ e 3) e $d\omega_{LCC}/dP$, e suas respectivas razões.

Essa afirmação, descrita anteriormente, sugere que LCCs podem ser efetivamente usada em nanometrologia. Em aplicações envolvendo, por exemplo, a calibração da pressão em nanoescala ou sensores de massa altamente sensíveis. A vantagem é que a distribuição de comprimento das LCCs não seria o fator para estabelecer um dispositivo eficiente. Finalmente, nossos resultados mostram que as LCCs serão os mais fortes entre os materiais de carbono sp^3 e sp^2 apenas para $P \leq 0,6$ GPa. Para $P > 0,6$ GPa, as mesmas LCCs tornam-se fortes ou mais fracos do que os materiais de carbono.

Figura 27: O parâmetro para a nanometrologia. As linhas sólidas são ajustes de dados experimentais.



Fonte: elaborado pela autora.

6.3.8. Análise dos limites ($P \rightarrow 0$ e $P \rightarrow \infty$)

Na inserção da Figuras 23 mostra casos importantes em que podemos analisar os limites quando a pressão tende a zero, $P \rightarrow 0$ e quando tende ao infinito, $P \rightarrow \infty$. O primeiro limite, $P \rightarrow 0$, em que $P_c \leq P \leq \infty$, quando $P \rightarrow P_c$, onde P_c é a pressão crítica de 0,1 GPa. Nesse caso, o E aumenta rapidamente em direção a valores baixos, como 15,0 TPa observados para a LCC_{n1}, e valores altos como 30,5 TPa observados para a LCC_{n4}. Enquanto γ aumenta rapidamente em direção a um valor máximo e unificado de 42. Para a pressão entre $0 \leq P \leq P_c$, as LCCs não apresentam-se no regime anarmônico [81]. Portanto, o E torna-se independente da pressão e, conseqüentemente, será distinto para cada LCC. Por conseqüência, o γ começa a diminuindo novamente no limite em que $P \rightarrow 0$, assumindo valores distintos para cada LCC, veja novamente a Tabela 2.

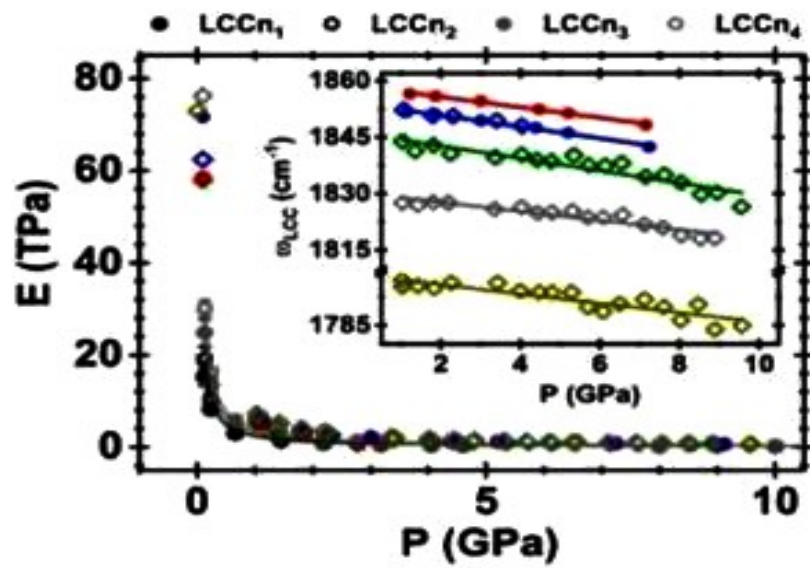
Conforme mostra na inserção da Figuras 26, O segundo limite em que a pressão tende ao infinito, $P \rightarrow \infty$, mostra que E assintoticamente converge para valores distintos que variam de 0,40 a 0,83 TPa em 4,60 GPa, encontrados para LCC_{n1} e encontrado para LCC_{n4}, respectivamente. Enquanto γ assintoticamente converge para 1,2, conforme mostra na inserção da Figura 23 e na Tabela 2. Nosso modelo também é aplicado para pressões de até 9 GPa e explica os resultados de compressão de Andrade *et al.* [17] e Neves *et al.* [19]. Porém, devido a mudanças estruturais em LCCs sofridas sob altos valores de pressão os resultados de descompressão das referências [17] e [19] não são bem descritos pelo modelo aqui proposto. Com tudo, o regime anarmônico fornece uma perspectiva importante para as propriedades mecânicas das LCCs.

Para uma análise comparativa com a literatura, o Módulo de Young E e o parâmetro de Grüneisen γ em função de P são mostrados na Figura 28(a) e (b) respectivamente. A inserção da Figura 28(a) mostra os resultados experimentais que foram extraídos da referência [17] (diamantes abertos) e da referência [19] (círculos preenchidos) para pressões de 0 até 9 GPa. Conforme mostra no interior da Figura 28(a), os valores de LCC relatados nas referências [17] e [19] também são lineares para pressões entre 0 e 9 GPa. No entanto, apenas o LCCs encapsuladas por DWNTs deixam o regime linear para pressões além de 9 GPa [19]. Em nosso

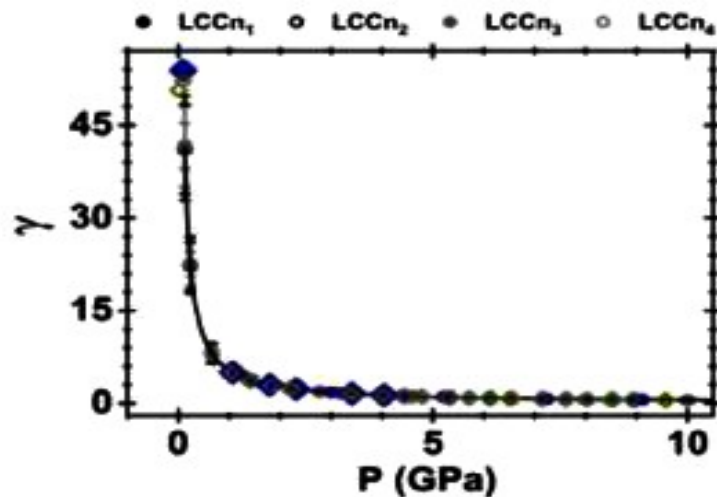
modelo, que considera apenas a anarmonicidade natural da ligação simples C-C, explica muito bem os dados das referências [17] e [19] na faixa de pressões de 0 a 9 GPa. Porém, esses estudos foram submetidos a valores ainda maiores de pressão e em sistemas com um maior volume de LCCs o que configura um sistema diferente do estudado neste trabalho. Assim, os estudos apresentados nas referências [17] e [19] são complementares as informações aqui apresentadas sobre as LCCs submetidas a variação da pressão.

Além disso, o nosso modelo teórico e os resultados experimentais mostram que as pressões hidrostáticas podem modular tanto E quanto γ . Por um lado, γ pode ser ajustado para assumir os valores previstos para outras estruturas de carbono: o valor de $\gamma = 2,87$ a $1,86$ GPa, esperado para nanofibras de carbono (banda G); o $\gamma = 1,99$ a $2,68$ GPa, esperado para o grafeno (banda G); o $\gamma = 1,59$ a $3,35$ GPa, esperado para grafite (banda G); e $\gamma = 1,24$ a $4,31$ GPa, esperado para CNTs (banda G). Por outro lado, E pode ser ajustado para assumir valores que poderiam ser menores, da ordem, ou maiores do que aqueles relatados para materiais como diamante (1,18–307 1,22 TPa), grafeno (2,40 TPa), grafeno de duas camadas (2,0 TPa) e CNTs (0,40-4,15 TPa) [89].

Figura 28: (a) Módulo de Young E e (b) parâmetro de Gruneisen γ em função de P . Os símbolos preto e cinza são os dados relatados neste trabalho. A inserção mostra os resultados experimentais que foram extraídos da referência [17] (diamantes abertos) e da referência [19] (círculos preenchidos) apenas para a compressão de 0 até 9 GPa.



(a)



(b)

Fonte: elaborado pela autora.

7. Sistemas LCC@MWCNT e LCC@DWCNT sob baixas temperaturas - metodologia

Neste capítulo, descrevemos a metodologia e o aparato experimental utilizado na experiência a qual os sistemas LCC@MWCNTs e LCC@DWCNTs aglomerados são submetidos a baixas temperaturas. Essa experiência foi realizada utilizando equipamentos do Laboratório de Espectroscopia Vibracional da Universidade do Alabama UA.

7.1. Síntese

A amostra de LCCs encapsulados por MWCNTs foram sintetizados usando o mesmo método de descarga do arco, já descrito no Capítulo 5. A amostra LCC@DWCNTs, fornecida pelo grupo do Prof. Y. A. Kim da Universidade Nacional Chonnam na Coreia, foi sintetizada da seguinte forma:

Iniciantemente, os DWNTs são sintetizados utilizando o método de deposição de vapor químico catalisado de condicionamento e purificação (CVD), como descrito na Referência [90]. A deposição de vapor químico catalítico é geralmente considerada o método mais eficiente para a produção em larga escala de nanotubos [90]. Um composto de hidrocarboneto foi injetado em um forno, em uma extremidade do forno foi colocado o catalisador de molibdênio e um catalisador de nanotubo de ferro na parte central do forno. O gás metano-argônio na proporção 1:1 foi inserido no sistema de CVD, e em seguida foi aquecido por 10 min a 875 ° C. Uma aplicação interessante da síntese CNTs por CVD é a possibilidade de formar uma matriz de nanotubo altamente alinhada. O ácido clorídrico (18% em peso de HCl a 100 ° C por 10 h) foi usado para remover o catalisador de ferro e o material de suporte, seguido por oxidação a 500 ° C por 30 min, que removeu o carbono amorfo e quimicamente ativo SWNTs. Após a filtração, obteve-se uma folha escura,

semelhante a um papel (*buckypaper*), muito flexível e mecanicamente estável. O rendimento de DWNTs era extremamente alto, sendo mais de 95%..

Finalmente, os DWCNTs sintetizados foram aquecidos novamente por 30 minutos a uma temperatura de 1500°C em um forno de grafite contendo gás de Argônio de alta pureza, que resultou no crescimento das LCCs no interior do núcleo dos DWCNTs, dando origem ao sistema híbrido LCC@DWCNT.

7.2. Preparação das Amostras de LCC@MWCNT e LCC@DWCNT

Objetivando estudar as LCCs sob a variação da temperatura, uma pequena “folha” escura de LCC@MWCNT e LCC@DWCNT aglomerado foi inserida em um béquer, cada amostra em um béquer diferente, contendo 10 mL de acetona. Em seguida, as soluções foram postas para agitar durante 2 horas em um limpador ultrassônico da marca Cole-Palmer que produz ondas sonoras de 40 Khz. A solução foi então coletada usando uma pipeta, em cada béquer, e em seguida foi gotejada sobre uma pastilha de silício com cerca de 1 cm² de área. Esse procedimento foi necessário para que pequenos fragmentos do *buckypaper* ficassem fixos a superfície da partilha de Si. Uma vez que, as folhas de *buckypaper* são extremamente leves, podendo ser removidos facilmente do substrato durante o processo de refrigeração, o qual será descrito na seção posterior. Outra informação importante é que a solução de LCCs em MWCNTs foi gotejada em uma extremidade do substrato, em quando que a solução de LCCs em MWCNTs foi gotejada em outra extremidade. Essa configuração foi necessário para realizar consecutivas medidas Raman nos sistemas LCC@MWCNTs e LCC@DWCNTs inseridas sob as mesmas condições de ambientes.

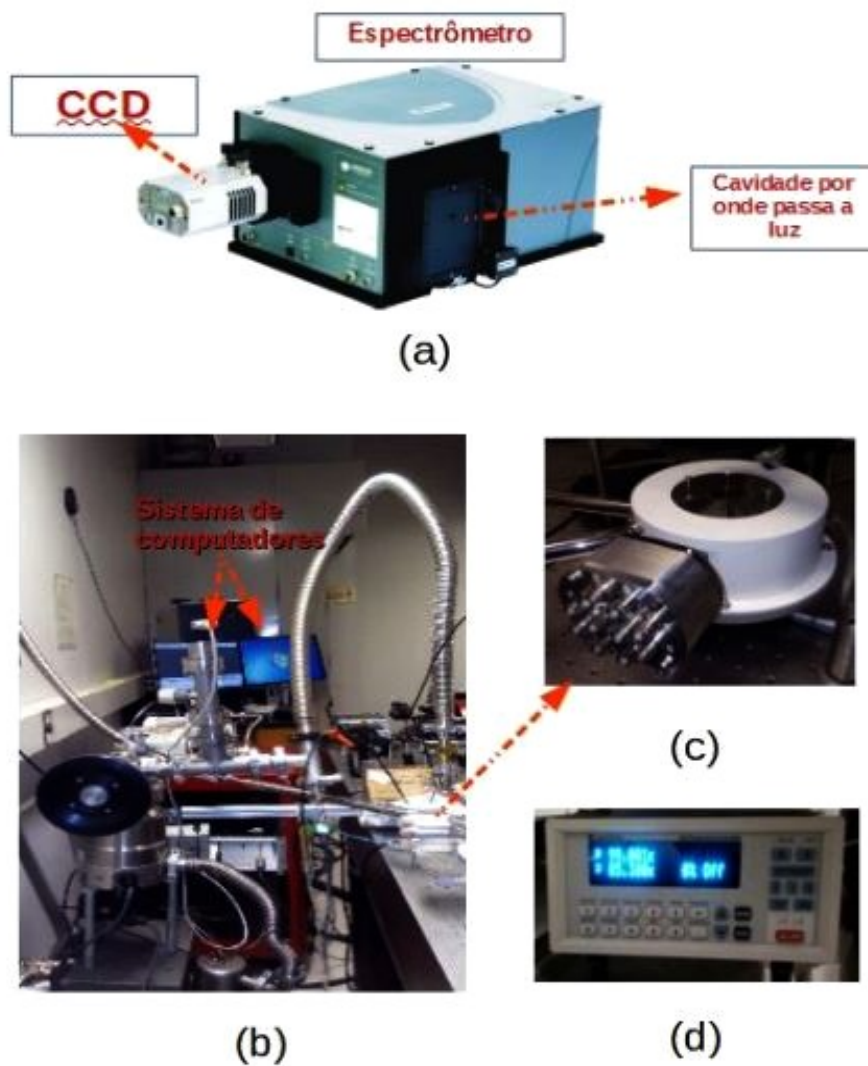
7.3. Obtenção dos espectros Raman

Os espectros de ressonância Raman (RRS) foram adquiridos usando um CCD da série Andor iDus 401, com um espectroscópio da Shamrock, conforme mostra a imagem na Figura 29(a). O caminho óptico da radiação excitante (laser) é,

basicamente, manipulada por meio de espelhos e filtros até atingir a grade de difração. Este espectrômetro tem três grades de difração que pode ser escolhida através da rotação do suporte de revólver triplo de GDR. Na obtenção dos espectros foi utilizado a grade de 1200 linhas por milímetro que possui resolução espectral de $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$. As amostras foram excitadas utilizando fonte de lasers de 532 nm (2,33 eV). As medidas foram realizadas em uma geometria de retroespalhamento, por meio do uso de uma objetiva de 40X. Uma potência constante de 2,5 mW foi utilizada para evitar efeitos de aquecimento. Todas as características de Raman apresentadas nos espectros medidos foram ajustadas com curvas de Lorentz.

A Figura 29(b) mostra a imagem resumida do aparato experimental utilizado na experiência de baixa temperatura, que se encontra nas estruturas da universidade do Alabama-USA. Após o procedimento de preparação das amostras de LCC@MWCNTs e LCC@DWCNTs descrito anteriormente, as mesmas foram inseridas em uma câmera de análise de temperatura da fabricante JANIS e de modelo ST400, que contém uma janela de quartz, conforme mostra a Figura 29(c). A refrigeração do sistema foi realizada usando o gás de nitrogênio. Através da sensibilidade dos sensores termopares foi possível medir as variações de temperatura nas amostras, através do aquecimento e o resfriamento do sistema. A variação da temperatura foi realizada por meio de um sistema de Linkham, conforme mostra a imagem da Figura 29(d). Finalmente, as amostras foram submetidas a um intervalo de temperatura entre 300 K a 78 K, durante o aquecimento e o resfriamento, ambos, com uma taxa de aquecimento de 5 K/min. Os resultados obtidos dessas experiências, bem como as discussões, são descritos no próximo capítulo.

Figura 29: (a) A CCD iDus DU401A-BR-DD ligada ao Espectrômetro Shamrock sr-303i; (b) Imagem do laboratório de espectroscopia Raman; (c) a câmera de análise de temperatura da JANIS e de modelo ST400; (d) sistema de Linkham.



Fonte: elaborado pela autora

8. Os sistemas LCC@MWCNT e LCC@DWCNT sob a variação da temperatura

Neste capítulo, apresentamos um estudo realizada sobre as cadeias lineares de carbono encapsuladas por nanotubos de carbono de parede dupla e múltipla usando a espectroscopia Raman ressonante. Descreveremos o comportamento da banda C em função da temperatura. Por meio do formalismo de Debye, exploramos quantidades termodinâmicas, como energia interna, calor específico, coeficiente de expansão térmica, deformação térmica e parâmetro de Grüneisen.

8.1. As cadeias lineares de carbono e a variação da temperatura

As respostas dos materiais às mudanças de temperatura (por exemplo, condutividade térmica e termoeletricidade) estão intimamente relacionadas à expansão térmica da rede (LTE) e aos efeitos anarmônicos (AE). O primeiro está associado aos acoplamentos elétron-fônon (e-ph) e o último está associado aos acoplamentos fônon-fônon (ph-ph). Normalmente, os acoplamentos ph-ph renormalizam as energias dos fônons, desempenhando papéis marginais na compreensão das propriedades de transporte eletrônico e térmico dos materiais. Neste contexto, a espectroscopia Raman dependente da temperatura torna-se uma estratégia poderosa para capturar as contribuições de ambos LTE e AE [11,27,91-94]. Esforços passados e recentes levaram à descoberta, compreensão e implantação de muitos materiais altamente condutores. Grafeno, dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), nitreto de boro hexagonal (h-BN), nanotubos de carbono 1D e polímeros são apenas alguns exemplos [36,38,95-100]. Os materiais poliméricos a granel são geralmente considerados isolantes térmicos, mas uma cadeia de polímero individual tem condutividade térmica extremamente alta [101].

Quando se trata de condutividade térmica, as LCCs tornam-se particularmente interessantes e parecem estar à frente de outros materiais [102]. De fato, poliina e cumulena são preditos para apresentar condutividades térmicas muito mais altas quando comparados com fulerenos [102-105]. Isso é atribuído ao endurecimento das LCCs e ao aumento da densidade de fônons de estados para os modos acústicos [37]. Recentemente, os resultados teóricos de Wong *et al.* relatou que o coeficiente de expansão térmica (CTE) do LCC está em torno de K^{-1} , sendo maior do que o dos CNTs e do grafeno [106]. Apesar disso, muito pouco tem sido explorado sobre as LCCs e grande parte dos trabalhos disponíveis na literatura trazem estudos teóricos baseados em simulações [102]. Consequentemente, pouco se sabe sobre os efeitos da temperatura nas LCCs. Em 2016, Shi *et al.* estudaram LCCs dentro de nanotubos de carbono de parede dupla (DWCNT) e mostraram que a largura de linha (vida útil) das LCCs aumenta (diminui) com o aumento da temperatura [28]. Eles explicaram suas descobertas em termos de anarmonicidades de fônons e acoplamento entre LCCs e as paredes internas de DWCNT. No entanto, estudos recentes sugerem que o acoplamento entre LCCs e as paredes internas de seus hospedeiros nanotubos de carbono (CNT) e anarmonicidades de fônons não são suficientemente fortes para influenciar suas propriedades [20,31,77]. Independentemente disso, ainda faltam estudos detalhados de acoplamento e-ph, acoplamento de ph-ph e estudo de efeitos térmicos em LCCs dentro de CNTs. Com base nisso, apresentamos um estudo realizada sobre as LCCs sob a variação da temperatura T . Os resultados experimentais e o modelo fenomenológico proposto é discutido a seguir.

8.2. Modelo Teórico

O efeito da temperatura na frequência de um fônons é bem descrito em termos de dois fenômenos aditivos: expansão térmica da rede (LTE) e anarmonicidades de fônons (acoplamentos ph-ph). Considerando ambos os efeitos, a mudança de frequência devido à temperatura pode ser escrita como [27,95,107]:

$$\Delta \omega_{Cn}(T) = \Delta \omega_{Cn}^{LTE}(T) + \omega_{Cn}^{AE}(T). \quad (8.1)$$

Onde o primeiro termo representa a mudança devido ao LTE e o segundo termo às mudanças devido aos processos anarmônicos AE. Em nosso modelo teórico supomos que as interações onde ocorre os processos de 3 e 4 fônons, 3ph e 4ph influencia minimamente as mudanças da banda C nas LCCs durante a variação da temperatura. Uma vez que as previsões teóricas mostram que os fônons em LCCs possuem caminhos livres médios na escala do nanômetros de 0,5 á 2,5 nm, que levam a tempos de vida muito longos de 30 a 110 ps, e são cerca de uma ordem de magnitude mais longos do que aqueles observados em grafeno de camada única, por exemplo [38,108-110]. Conseqüentemente, o espalhamento fônon-fônon é altamente suprimido, garantindo um transporte térmico balístico nestes sistemas verdadeiramente unidimensionais (1D) [38]. Assim, com base nesse argumento, o segundo termo da Equação (6.1) correspondente aos processos anarmônicos que são discriminados.

As cadeias lineares de carbono compartilham seu eixo principal com seus nanotubos de carbonos hospedeiros. Isso significa que as vibrações que mais contribuem com as propriedades térmicas das LCCs são principalmente aquelas no eixo principal das cadeias. Além disso, devido à sua simplicidade, a densidade de estados de fônons das LCCs pode ser satisfatoriamente aproximada pela densidade de estados de 1D Debye, como:

$$D(\omega_D) = \frac{c_{ph} N}{\omega_D}, \quad (8.2)$$

Onde c_{ph} é a velocidade de propagação do fônon, N é o número de átomos de C e ω_D é a frequência de Debye [111]. Com base na literatura, as LCCs apresentam alta temperatura de Debye em torno de 2650 K. Essa informação junto as descritas acima, nos levam a propor que: (1) as LCCs são verdadeiramente materiais 1D Debye para uma ampla faixa de T; (2) qualquer variação de frequência de fônon com a temperatura (T) deve ser conectado apenas com a expansão da rede (contração) com aumento (diminuição) de T; e (3) de acordo com a literatura [20] e os resultados apresentados no Capítulo 6, o parâmetro Gruneisen é independente de T.

O modelo de Debye não considera os processos de espalhamento fônôn-fônôn e é muito eficiente em baixas temperaturas, de modo que $\frac{T_D}{T} \rightarrow \infty$. Entendemos que, para LCCs, o modelo é válido no regime em que $T \leq 300$ K. Porém, propomos aqui que em temperaturas tão altas como 700 K, as propriedades termodinâmicas das LCCs seriam bem descritas na estrutura do modelo de 1D Debye.

A função de partição para LCCs é dada por:

$$\ln Z = -N \frac{T}{T_D} \int_0^{\frac{T_D}{T}} \ln[1 - \exp(-x)] dx, \quad (8.3)$$

onde, N é o número de átomos C, $x = \frac{\hbar \omega_{ph}}{k_b T}$, ω_{ph} é a frequência do fonon, k_b é a constante de Boltzmann, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ (h é a constante de Planck) e $T_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_b}$ é a temperatura de Debye. Para $T \ll T_D$ a Equação (8.3) fica:

$$\ln Z \approx \frac{N \pi^2}{6} \frac{T}{T_D} = \frac{N k_b \pi^2}{6 \hbar} \frac{T}{\omega_D(T)}. \quad (8.4)$$

Nesse contexto, a $\omega_{LCC}(T)$ obtida em nosso experimento é uma boa aproximação para $\omega_D(T)$. Portanto, a energia interna das LCCs por número de partículas N , $u(T)$, deve conter um termo que representa a aproximação de Debye, ou o modelo puro de Debye, e as correções envolvendo a derivada de $\omega_{LCC}(T)$ em relação a temperatura T sendo, portanto, o modelo proposto nesse trabalho. Esta forma é escrita como:

$$u(T) = \frac{k_b T^2}{N} \frac{d(\ln Z)}{dT} = \frac{k_b^2 \pi^2}{6 \hbar} \frac{T^2}{\omega_D(T)} \left[1 - \frac{T}{\omega_D(T)} \frac{d\omega_D}{dT} \right]. \quad (8.5)$$

As correções se estenderão naturalmente para $c_v(T)$ e $\alpha(T)$, sendo a calor específico e o coeficiente de expansão térmica respectivamente. A Equação (8.5) nos permite calcular o calor específico dado por:

$$c_v(T) = \frac{du}{dT} = \frac{(k_b \pi)^2}{3 \hbar} \frac{T}{\omega_D(T)} \left\{ 1 - 2 \frac{T}{\omega_D(T)} \frac{d\omega_D}{dT} + \frac{T^2}{\omega_D^2(T)} \left[\left(\frac{d\omega_D}{dT} \right)^2 - \frac{\omega_D}{2} \frac{d^2 \omega_D}{dT^2} \right] \right\} \quad (8.6)$$

Em particular o coeficiente de expansão térmica, $\alpha(T)$, é dado por [111-113]:

$$\alpha(T) = \frac{-\delta}{2\Theta^2} \frac{c_v(T)}{a_{c-c}}, \quad (8.7)$$

onde $a_{c-c} = 1.37 \text{ \AA}$ é a distância média entre C-C e os parâmetros $\Theta = \frac{1}{2} \frac{d^2 U}{dR^2} = \frac{m[\omega_D(T)]^2}{2}$ e $\delta = \frac{-21 m[\omega_D(T)]^2}{a_{c-c}}$ são obtidos a partir da segunda e terceira derivadas do potencial de Lennard-Jones. Assim, substituindo a Equação (8.6) na Equação (8.7) obtemos a Equação (8.8), onde o $\alpha(T)$ apresenta as correções aqui proposta.

$$\alpha(T) = 42 \frac{(k|b\pi)^2}{3\hbar m a_{c-c}^2 \omega_D^3(T)} \frac{T}{\omega_D(T)} \left\{ 1 - 2 \frac{T}{\omega_D(T)} \frac{d\omega_D}{dT} + \frac{T^2}{\omega_D^2(T)} \left[\left(\frac{d\omega_D}{dT} \right)^2 - \frac{\omega_D}{2} \frac{d^2\omega_D}{dT^2} \right] \right\}. \quad (8.8)$$

O cálculo dessas propriedades termodinâmicas $\alpha(T)$, $u(T)$, $c_v(T)$ e $\varepsilon(T)$ é realizado a partir das $\omega_{LCC}(T)$ para cada LCCs, e suas derivadas em relação a temperatura. Assim, o ajuste de $\omega_{LCC}(T)$ obtido experimentalmente é plotado em relação a T, de 78 K à 300K, e descreve um comportamento parabólico, dado por:

$$\omega_{LCC}(T) = \omega_{LCC}^0 - \left(\frac{d^2\omega_{LCC}}{dT^2} \right) T^2. \quad (8.9)$$

Os valores encontrados para $\frac{d^2\omega_{LCC}}{dT^2}$ são muito bem descrito por $\frac{d^2\omega_{LCC}}{dT^2} = A + \frac{B}{N}$ onde existe uma dependência com o número de átomos de C em cada cadeia. Assim, derivando a Equação (8.9) em ambos os lados em relação a temperatura, encontramos:

$$\frac{d\omega_{LCC}}{dT} = -2 \left(\frac{d^2\omega_{LCC}}{dT^2} \right) T. \quad (8.10)$$

A expressão geral para $\omega_{LCC}(T)$ é dada por:

$$\omega_{LCC}(N, T) = \omega_{LCC}^0(N, 0) - \left(A + \frac{B}{N} \right) T^2, \quad (8.11)$$

onde $A = -1.63 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-2}$, $B = 35 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ e $\omega_{LCC}^0(N, 0) = \left(1762.8 + \frac{3734.2}{N} \right) \text{ cm}^{-1}$.

Na ausência de 3ph e 4ph, a $\omega_{LCC}(T)$ para as LCCs deve ser totalmente descrito em termos de LTE, como:

$$\Delta\omega_{LTE}(T) = \omega_{LCC}^0 \left(e^{-\gamma_{ph} \int d\varepsilon} - 1 \right), \quad (8.12)$$

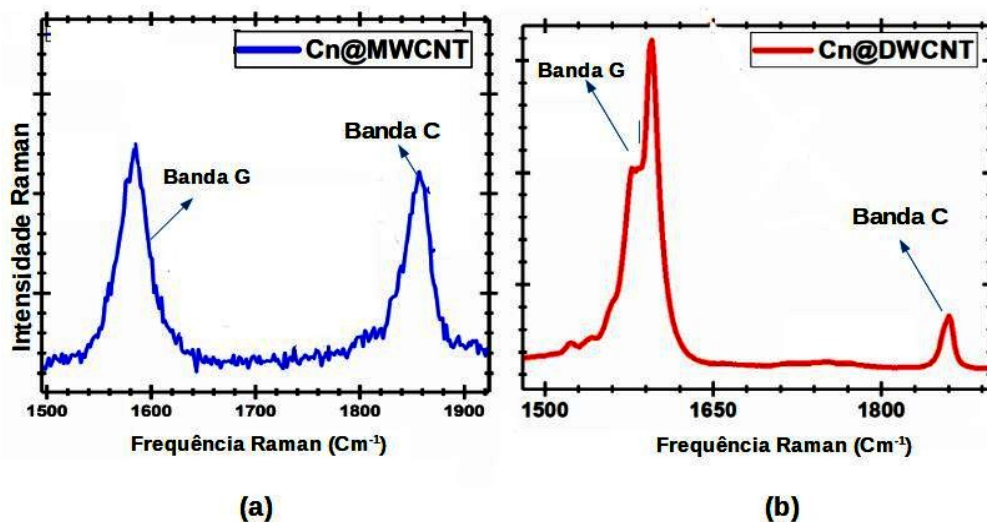
onde $d\varepsilon = \alpha(T)dT$ é a deformação térmica entre $T \wedge T+dT$ e, portanto, se nossas hipóteses estão corretas, usando os observáveis descritos nas Equações (8.5), (8.6) e (8.8), a Equação (8.12) deve ser equivalente à relação empírica dada pela Equação (8.11). O parâmetro de Grunneisen γ_p é usado como um parâmetro de ajuste independente de T. Os resultados obtidos das Equações (8.5), (8.6), (8.8) e (8.12) são mostrados e analisados a seguir.

8.3. Resultados e discussões

8.3.1. sistemas LCC@MWCNTs e LCC@DWCNTs em temperatura ambiente

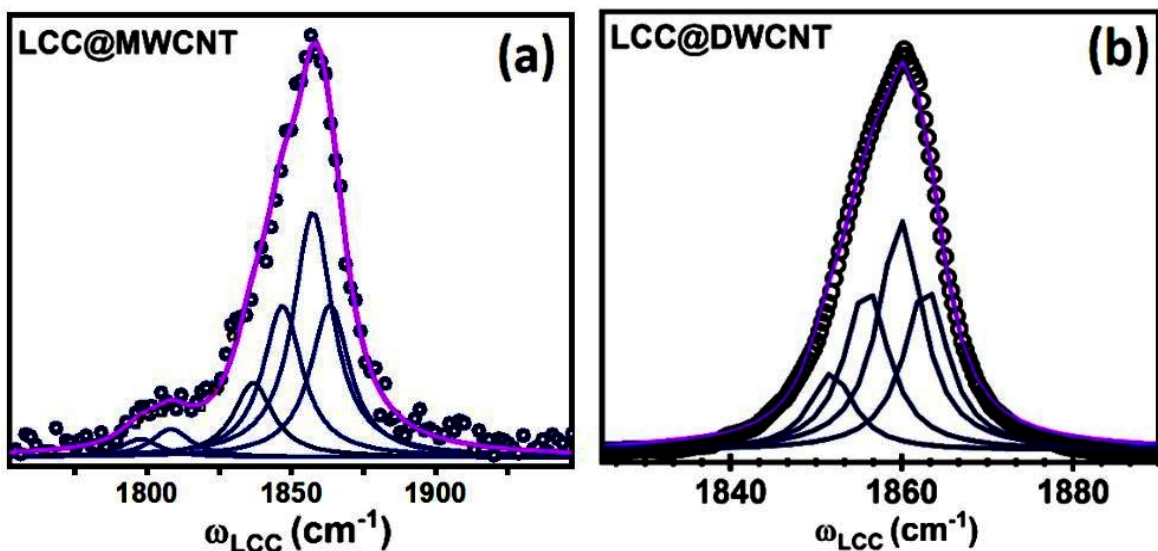
A Figura 30 mostra os espectros Raman em condições ambientes de pressão e temperatura das amostras LCC@MWCNTs e LCC@DWCNTs, excitadas com laser de energia 2,32 eV. Por meio do espectro Raman ressonante, identificamos a banda G em CNTs em torno de 1580 cm^{-1} e os modos de vibração longitudinal em torno de 1850 cm^{-1} , que é a banda C em LCCs [17,19,114]. Diferente da amostra LCC@MWCNTs, veja a Figura 30(a), o espectro Raman de LCC@DWCNT apresenta uma região que contém uma banda G altamente intensa comparada a banda C, conforme mostra a Figura 30(b). A alta intensidade da banda G indica que o estudo realizado aqui, se trata de nanotubos aglomerados [17,19].

Figura 30: (a) Espectro Raman ressonante (RRS) de LCCs encapsulados em MWCNTs à temperatura ambiente (300 K) e (b) RRS de LCCs em DWCNT.



A Figura 31(a) mostra a banda C para as LCCs dentro dos MWCNTs que foi ajustada em seis curvas Lorentzianas. A banda C para LCCs dentro DWCNTs foi ajustada com quatro curvas Lorentziana, conforme mostrado na Figura 31(b). Para os sistemas LCC@MWCNTs, cada LCC_n distinto é rotulado como para $i = 1, 2, 3, 4, 5$ e 6 , onde $i = 1$ e $i = 6$ representa o LCC_{n1}^{MW} mais longo e o LCC_{n6}^{MW} mais curto, respectivamente. Suas respectivas frequências de banda C são $\omega_{LCCn_1}^{MW} = 1796 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LCCn_2}^{MW} = 1804 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LCCn_3}^{MW} = 1839 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LCCn_4}^{MW} = 1843 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LCCn_5}^{MW} = 1854 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_{LCCn_6}^{MW} = 1863 \text{ cm}^{-1}$. Da mesma forma, para os sistemas LCC@DWCNT, cada LCC distinto é rotulado como LCC_{n1}^{DW} as mais longas e LCC_{n4}^{DW} as curtas LCCs cujas frequências da banda C são $\omega_{LCC_1}^{DW} = 1852 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LCC_2}^{DW} = 1856 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{LCC_3}^{DW} = 1860 \text{ cm}^{-1}$ e $\omega_{LCC_4}^{DW} = 1863 \text{ cm}^{-1}$, conforme indicado na Figura 31(b). Essas LCCs são estimadas para conter 36 a 86 átomos de carbono ao longo de seu comprimento.

Figura 31: (a) A curva sólida lilás é o resultado de ajuste usando seis Lorentzians para a banda C do sistema LCC@MWCNTs e (b) A curva sólida é o resultado de ajuste usando quatro Lorentzians para a banda C do sistema LCC@DWCNTs.

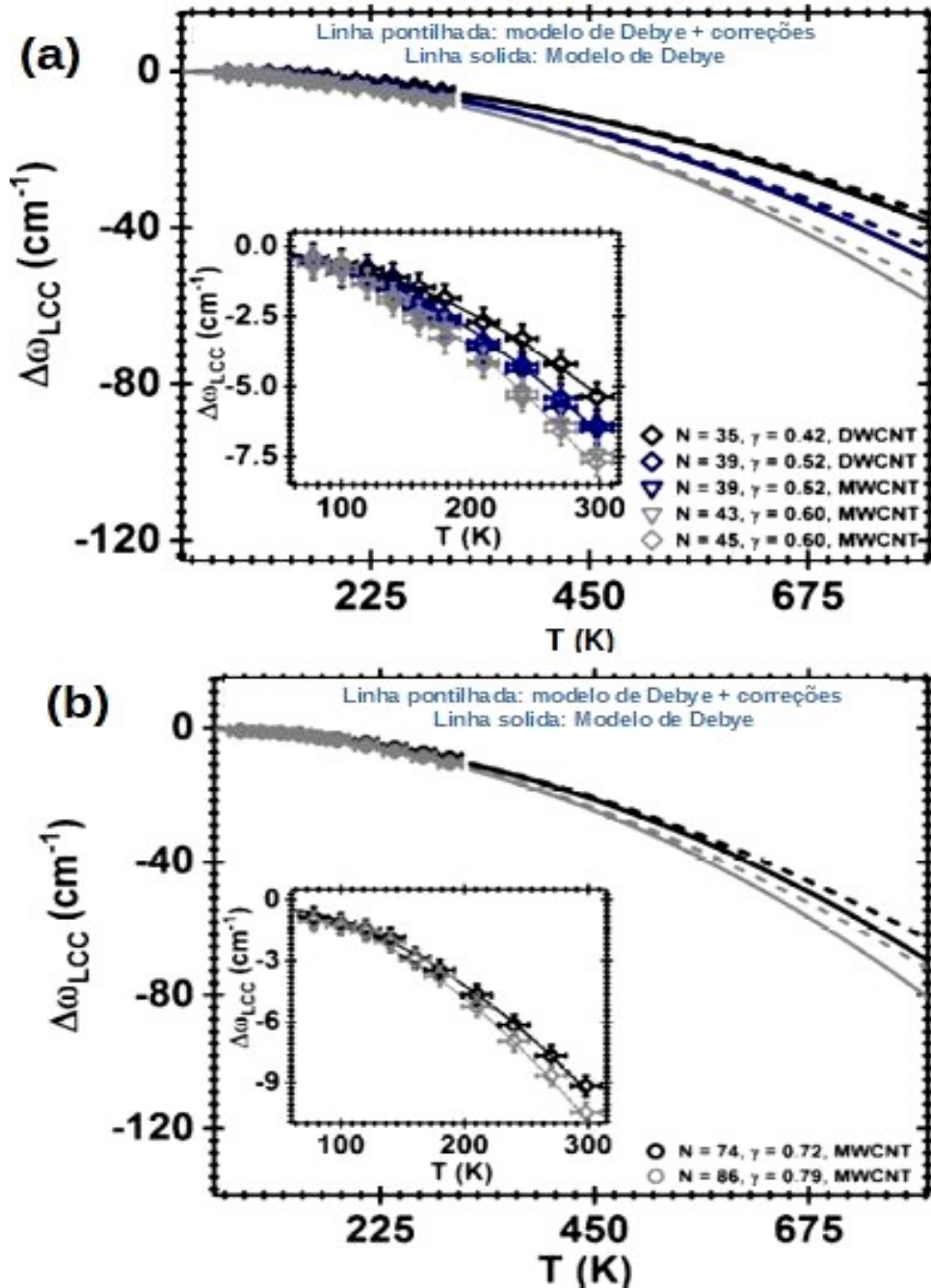


Fonte: elaborado pela autora.

8.3.2. LCCs sometidos a baixas temperaturas

O inserido da Figura 32 mostra o gráfico de $\Delta \omega_{LCC_i}$ experimental evoluindo com T para cada LCC. Esse resultado mostra que $\Delta \omega_{LCC_i}$ são bem descritos pela Equação (8.12) dentro do intervalo de 78 à 300K. A Figura 32 mostra as curvas de $\Delta \omega_{LCC_i}$ por meio do modelo teórico proposto nesse trabalho, que é representado pelas curvas pontilhadas $\Delta \omega_{LCC}^{pontilhada}$ e o modelo puro de Debye, no intervalo de 0 K até 700K. Observe que o comportamento das curvas $\Delta \omega_{LCC}^{pontilhada}$ em cada LCC é muito próximo da obtida pelo modelo puro de Debye, representado pelas curvas solidas $\Delta \omega_{LCC}^{solida}$. No entanto, podemos notar que para o regime em que $T < 300$ K os termos de correção não são tão significativos quanto para $T > 300$ K. Neste caso, em $T > 300$ K, a $\Delta \omega_{LCC}^{pontilhada}$ diminui a uma taxa mais lenta com a mudança de T comparado a $\Delta \omega_{LCC}^{solida}$. Esse resultado é observado tanto para $\Delta \omega_{LCC_i}$ associado a LCCs mais curtas, em $N = 35, 45$, quanto para LCCs longas $N = 74, 86$, conforme mostra a Figura 32(a) e (b), respectivamente.

Figura 32: A variação da frequência evoluindo com T no intervalo de 0 K à 700 K. As curvas sólidas representam o modelo puro de Debye, enquanto as curvas a tracejado representam o modelo proposto neste trabalho.

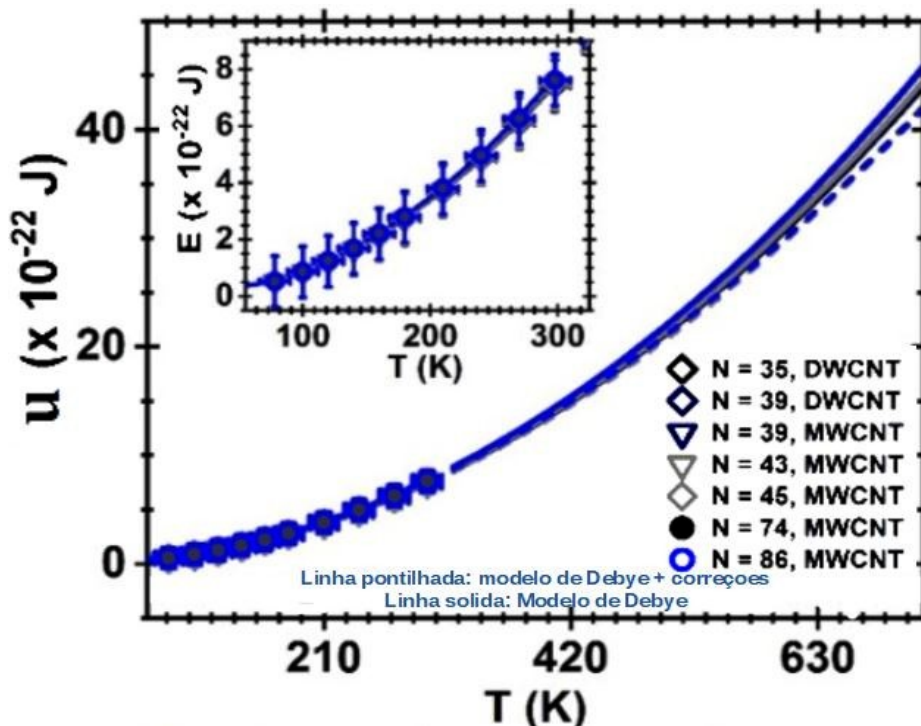


Fonte: elaborado pela autora.

8.3.3. Energia interna $u(T)$

A Figura 33 mostra a energia interna $u(T)$ calculada por meio da Equação (8.5) para cada LCC inserida em ambos os sistemas MWCNTs e DWCNTs. As linhas sólidas representam o modelo de puro de Debye e a pontilhada representa o modelo de Debye mais as correções. Na inserção da Figura 33 mostramos gráfico da $u(T)$ das LCCs obtidos a partir dos dados experimentais obtidos no intervalo de 78 K à 300 K. Observe que as LCCs são bem descritas sob o formalismo de Debye, tanto no modelo puro quanto no proposto por esse trabalho. O comportamento das curvas de $u(T)$, representado pelas linhas sólidas, e $u(T)$ as pontilhadas, coincidem ao longo de todo intervalo de temperatura, havendo uma pequena separação entre essas curvas próximo a 700 K. Esse resultado reforça que o modelo aqui proposto se mantém para temperaturas tão altas quanto 700 K, já que esse valor é muito pequeno comparado a T_D para as LCCs. Assim, podemos dizer que $u(T)$ é única e descreve qualquer LCC, independentemente do seu tamanho.

Figura 33: O comportamento quadrático da energia interna por N , $u(T)$, em função de T e na inserção: os dados experimentais obtidos de 78 K até 300 K



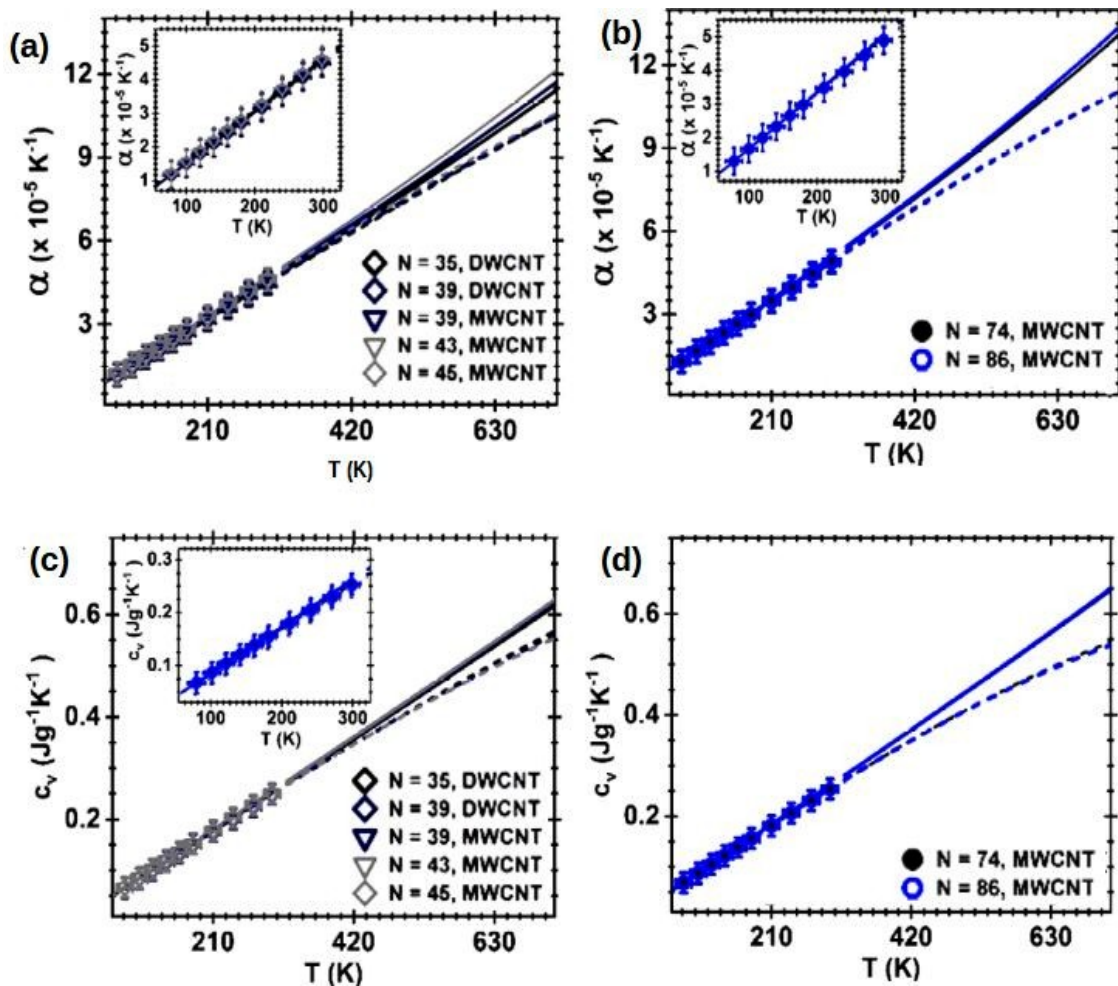
8.3.4. O Calor específico e a expansão térmica

A Figura 34 mostra os gráficos de $c_v(T)$ e $\alpha(T)$ obtidos por meio das Equações (8.6) e (8.8), respectivamente, em cada LCC. Essas propriedades termodinâmica apresentam um comportamento linear com a dependência da temperatura, sob toda faixa de 0 K a 700 K. Os observáveis $\alpha(T)$ e $c_v(T)$ obtidos por meio de dados experimentais são bem descritos sob o formalismo de Debye, na faixa de 78K à 300K, conforme mostrado na inserção da Figura 34 (a)-(c). A Figura 34 (a) mostra o comportamento de uma expansão térmica positiva entre C-C das LCCs curtas à medida que temperatura diminui. Esse comportamento é independente do número de átomos, já que a $\alpha(T)$ também é positiva para LCCs longas, conforme mostra a Figura 34 (b). A $\alpha(T)$ nas LCCs é diferente de para outros materiais com hibridização de carbono, a qual experimentam uma expansão térmica negativa como o nanotubos, grafeno, grafeno bicamada e grafite, que são materiais sp^2 quasi-one, bidimensionais e tridimensionais respectivamente [36,115,116]. Essa tendência não se mantém para o caso das LCCs que são materiais verdadeiramente unidimensionais 1D de hibridização sp do carbono. Além disso, nossos cálculos mostram que o valor da $\alpha(T)$ sob a temperatura ambiente para as LCCs curtas é de $4,5 \times 10^{-5} K^{-1}$ e $5,0 \times 10^{-5} K^{-1}$ para LCCs longas. Esses valores de $\alpha(T)$ são próximos aos relatados para SWCNTs ($\alpha(T)=2,0 \times 10^{-5} K^{-1}$) e são 10X maiores do que o valor relatado para grafeno ($\alpha(T)=-8,1 \times 10^{-6} K^{-1}$) [36,117]. Por fim, esses valores estão em boa concordância com o valor $7,0 \times 10^{-5} K^{-1}$ teoricamente previsto para LCCs por Wong *et al.* [106].

A Figura 34 (c) mostra o comportamento do calor específico obtido por meio da Equação (8.6), para cada LCC curta, à medida que temperatura diminui. Por meio dessa figura, observamos que o comportamento linear do $c_v(T)$ é unificado. Esse resultado também é observado em cadeias longas, conforme mostra a Figura 34 (d). O calor específico é uma propriedade intrínseca do material e nosso modelo mostra uma dependência linear unificada com T . Até o presente momento, esta é a primeira avaliação experimental do calor específico das LCCs. Nossos resultados mostram que em temperatura ambiente, o valor obtido para $c_v(T)$ é de $0,25 J / gK$ a 300 K, a

qual é muito próximo aos encontrados para o Grafite (0,7 J / gK) e Grafeno (0,5 J / gK) [118,119]. Esse valor para as LCCs é 4,6 vezes menor que o valor 1,16 J / gK predito por Zhang *et al.* [26]. Isso pode se explicado pelo fato de que Zhang e colaboradores realizaram cálculos de primeiros princípios para LCCs muito curtas, onde as condições de contorno são importantes, tendo um nanotubo de carbono (5, 5) como referência. Nesse contexto, o calor extraído das LCCs leva a aproximação dos átomos C, ou seja, a cadeia encolhe, que por sua vez reflete na mudança da pressão interna dependente da T das LCCs.

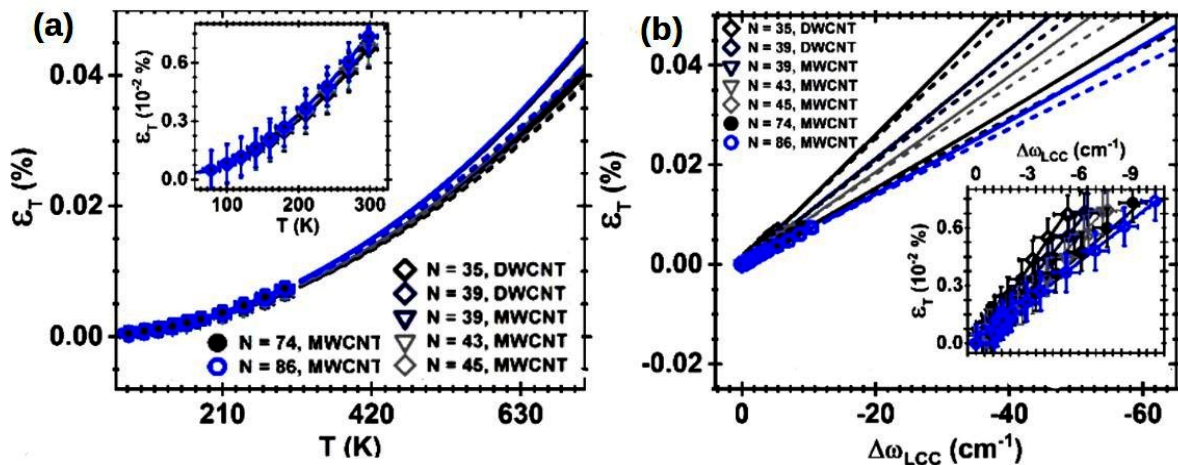
Figura 34: Evolução com a T em (a) e (b) o coeficiente de dilatação térmica; (c) e (d) o calor específico para cadeias curtas e longas respectivamente. As curvas sólidas representam o modelo de Debye puro, enquanto as curvas tracejadas representam o modelo proposto neste trabalho. Na inserção: os dados experimentais, os quais foram obtidos para 78 K à 300 K.



8.3.5. Deformação Térmica ε_T

Uma parte da pressão interna das LCCs está associada à entropia do sistema e outra parte é a deformação térmica (ε_T). Usando a Equação (8.8) e a Equação (8.12) para obter a curva de ε_T em função de T , conforme mostra a Figura 35. A curva ε_T mostra que LCCs mais longas são mais suscetíveis a tensões comparada a LCCs curtas, sob a variação da temperatura. Esse resultado é refletido na inserção da Figura 35 (a), que mostra ε_T obtido a partir de dados experimentais para cada LCC, estudado aqui. É interessante perceber que este resultado possui uma dependência em perfeita analogia com a dependência descrita no Capítulo 6. Portanto, em termos de comportamentos, as tensões causadas por T ou P diferem apenas em magnitude. A Figura 35 (b) mostra o ε_T como uma função de $\Delta\omega_{LCC}(T)$. O gráfico mostra um comportamento linear conforme é esperado para magnitudes de pequenas deformações [20,111,113]. Além disso, os resultados da Figura 36 (f) permitem concluir que para um dado ε_T as LCCs maiores experimentam uma maior $\Delta\omega_{LCC}(T)$ e, portanto, concordando com os resultados da LCCs sob a variação da pressão.

Figura 35: A deformação térmica em função da; (a) temperatura (0 K á 700 K) e da (b) variação da frequência. As curvas sólidas representam o modelo de Debye puro, enquanto as curvas a tracejado representam o modelo proposto neste trabalho. Na inserção: os dados experimentais, os quais foram obtidos para 78 K á 300 K.

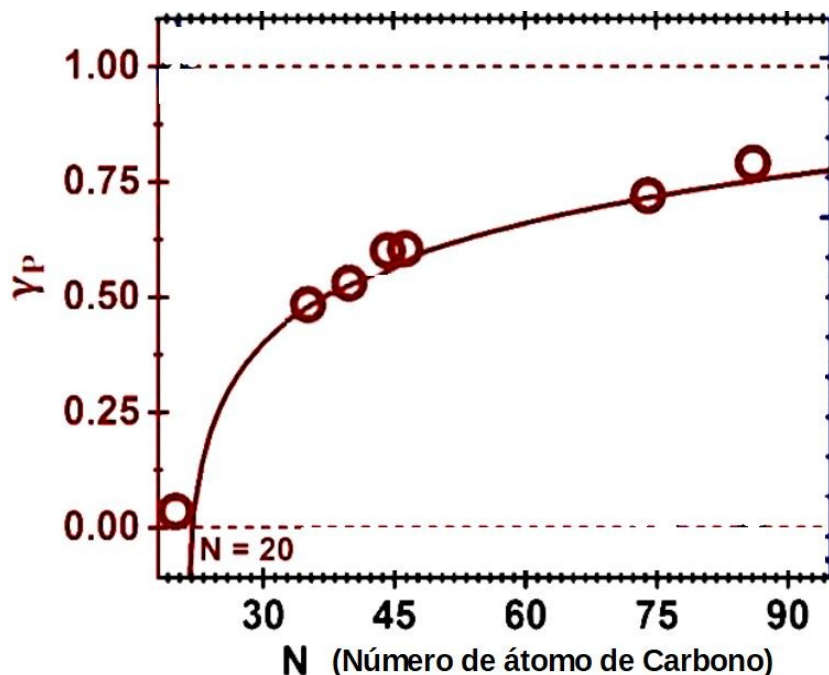


Fonte: elaborado pela autora.

8.3.6. Parâmetro de Grüneisen γ_T

Por meio do ajuste de $\Delta\omega_{LCC}(T)$ experimental, baseado na Equação (8.12) obtemos os valores do parâmetro Grüneisen variando de 0,42 para cadeias curtas até 0,79 para cadeias longas, assumindo que γ_P é independente de T. Essa relação entre γ_P e o número de átomos de carbono na cadeia é plotada e apresenta uma dependência logarítmica em N , conforme é mostrado a Figura 36. Tal dependência é generalizada por: $\gamma_P(N) = \ln(N - 20)^{0,18}$, a qual sugere que LCCs menores apresentam menores γ_P no regime quase-harmônico. O parâmetro de Grüneisen é muitas vezes considerado constante e no regime quase-harmônico não há distinção entre γ_P e γ_T , em T constante [120]. Assim, se $\Delta\gamma = (\gamma_P - \gamma_T) \approx 0$ os processos fônon-fônon são desprezíveis e o regime quase-harmônico prevalece. Ainda por meio da Figura 36 notamos que os valores de γ_P , aqui encontrados, estão de acordo com γ_P encontrados para LCCs inseridas em MWCNTs isolados, que foi exposto no Capítulo 6 [20]. Conseqüentemente, nosso resultado confirma a ausência de 3ph e 4ph já que os valores de γ_P são muito pequenos.

Figura 36: A dependência de γ_P com N , generalizado por $\gamma_P(N) = \ln(N - 20)^{0,18}$



CONCLUSÃO

No estudo dos nanocompósito de PDMS-Au, nós relatamos um método fácil para fabricar substratos SERS-ativos padronizados. A redução de Au_3^+ para Au^0 ocorre sem a necessidade de usar outros produtos químicos como agente redutor. A morfologia e distribuição de nanopartícula de ouro foram caracterizadas por MEV/EDS em detalhes. Os resultados de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para as amostras de PDMS e PDMS-Au comprovaram a síntese dos mesmos através da detecção de elementos que os compõem. Esse fato foi comprovado por meio dos espectros de SERS que foram medidos para monitorar a reprodutibilidade do sinal Raman p-MBA no substrato PDMS-Au. A alta intensidade do sinal SERS observado para p-MBA sugere que este composto pode ser detectado em soluções mais diluídas em PDMS-Au. Além disso, os substratos PDMS-Au possuíam grande estabilidade e usabilidade. Os resultados comprovam que os substratos têm grande potencial em aplicações SERS.

Para o estudo das cadeias lineares de carbonos, relatamos o comportamento da banda C de sistemas LCC@MWCNTs isolados sob pressões hidrostáticas variando de 0,13 GPa a 4,60 GPa. As dependências de pressão (P) das frequências do modo C (ω_{LCC}) são explicadas considerando que as ligações triplas (C_3) entre os átomos de carbono se comportam harmonicamente, enquanto as ligações simples (C_1) se comportam anarmonicamente, mudando linearmente com P . O $\omega_{LCC}(P)$ e $d\omega_{LCC}/dP$ obtidos a partir dos dados experimentais nos permitiram calcular o módulo de elasticidade E de Young das LCCs, sua deformação ε e seu respectivo parâmetro de Grüneisen γ . Os resultados mostram que E e γ seguem as leis universais P^{-1} , enquanto ε segue uma lei universal P^2 . Visivelmente, γ também apresenta um comportamento unificado para todas as LCCs na faixa de pressões aqui estudada. O comportamento anarmônico apresentado pelos LCCs permite o ajuste de E e γ para valores menores, da ordem ou maiores do que os observados para outros materiais de carbono, como diamante, grafeno e CNTs. Tanto E quanto γ apresentam comportamentos assintóticos com $P \rightarrow 0$ e $P \rightarrow \infty$. Entendemos que quando $P \rightarrow 0$ existe uma pressão crítica que determina a transição entre os comportamentos

harmônico e anarmônico. Quando $P \rightarrow \infty$, entretanto, os valores semelhantes encontrados para E e γ indicam que um equilíbrio entre os potenciais repulsivo e atrativo foi alcançado, condição que é esperada devido à reversibilidade demonstrada em nossos resultados. Finalmente, este trabalho sugere que as LCCs podem se tornar materiais eficazes para a nanometrologia e para o avanço de dispositivos no regime de nanoescala.

A espectroscopia Raman atua como uma sonda direta para as propriedades térmicas das LCCs, mostrando que as LCCs são verdadeiros materiais Debye. Sob o formalismo de Debye e observando o comportamento dependente da temperatura, a termodinâmica associada as LCCs é discutida com sucesso para temperaturas até 700 K, e em bom acordo com a literatura, mostrando que relações fundamentais como energia interna, calor específico, coeficiente de expansão térmica e deformação térmica apresentam comportamentos universais com a temperatura.

Referências

- [1] Richard P Feynman. Plenty of Room at the Bottom. 7, 1959.
- [2] Lukas Novotny, Bert Hecht. Principles Of Nano-Optics. New York, Cambridge University Press. 2006.
- [3] Stefano Pirotta, Xiaoji Xu, A. Delfan, Srinivasan Mysore. Surface Enhanced Raman Scattering and photo-luminescence through Bloch Surface Waves in dielectric multilayers. ResearchGate. 2013.
- [4] Wessel J. Surface-enhanced optical microscopy. J Opt Soc Am B, JOSAB. 2(9),1538–41, 1985.
- [5] Fan M, Andrade GFS, Brolo AG. A review on the fabrication of substrates for surface enhanced Raman spectroscopy and their applications in analytical chemistry. Anal Chim Acta. 693(1–2),7–25, 2011.
- [6] Betz JF, Yu WW, Cheng Y, White IM, Rubloff GW. Simple SERS substrates: powerful, portable, and full of potential. Phys Chem Chem Phys.16(6), 2224–39, 2014.
- [7] Chen X, Jiang C, Yu S. Nanostructured materials for applications in surface-enhanced Raman scattering. CrystEngComm.16(43), 9959–73, 2014.
- [8] Wu D-Y, Li J-F, Ren B, Tian Z-Q. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures. Chemical Society Reviews. 37(5),1025–41, 2008.
- [9] Barros Santos E, Lopes Lima ECN, de Oliveira CS, Aparecido Sigoli F, Odone Mazali I. Fast detection of paracetamol on a gold nanoparticle–chitosan substrate by SERS. Analytical Methods. 6(11), 3564–8, 2014.
- [10] Anna M. Bakowska-Barczak, Jan Krajczewski, Igor Dziecielewski, Andrzej Kudelski, Elisabeth Weyher. Au–Cu Alloyed Plasmonic Layer on Nanostructured GaN for SERS Application. The Journal of Physical Chemistry C. 120(3),1841-1846, 2016.
- [11] Li WS, Shen ZX, Feng ZC, Chua SJ. Temperature dependence of Raman scattering in hexagonal gallium nitride films. Journal of Applied Physics, 87(7), 3332–7, 2000.

- [12] Liu B, Zhang W, Lv H, Zhang D, Gong X. Novel Ag decorated biomorphic SnO₂ inspired by natural 3D nanostructures as SERS substrates. *Materials Letters*. 74:43–5, 2012.
- [13] Liu R, Tang J, Yang H, Jin W, Liu M, Liu S, *et al.* In situ decoration of plasmonic silver nanoparticles on poly (vinylidene fluoride) membrane for versatile SERS detection. *New Journal of Chemistry*. 43(18), 6965–72, 2019.
- [14] Liu S, Que R, Wu X-L. Biomembrane derived porous carbon film supported Au nanoparticles for highly reproducible surface-enhanced Raman scattering. *New Journal of Chemistry*. 37(10), 3131–6, 2013.
- [15] Nhung TT, Bu Y, Lee S-W. Facile synthesis of chitosan-mediated gold nanoflowers as surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrates. *Journal of Crystal Growth*. 1, 373:132–7, 2013.
- [16] Yan J, Han X, He J, Kang L, Zhang B, Du Y, *et al.* Highly Sensitive Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) Platforms Based on Silver Nanostructures Fabricated on Polyaniline Membrane Surfaces. *ACS Appl Mater Interfaces*, 4(5), 2752–6, 2012.
- [17] Andrade NF, Aguiar AL, Kim YA, Endo M, Freire PTC, Brunetto G, *et al.* Linear Carbon Chains under High-Pressure Conditions. *J Phys. Chem. C*. 119(19), 10669–76, 2015.
- [18] Heeg S, Shi L, Poulidakos LV, Pichler T, Novotny L. Carbon Nanotube Chirality Determines Properties of Encapsulated Linear Carbon Chain. *Nano Lett.* 18(9), 5426–31, 2018.
- [19] Neves WQ, Alencar RS, Ferreira RS, Torres-Dias AC, Andrade NF, San-Miguel A, *et al.* Effects of pressure on the structural and electronic properties of linear carbon chains encapsulated in double wall carbon nanotubes. *Carbon*. 133, 446–56, 2018.
- [20] Sharma K, Costa NL, Kim YA, Muramatsu H, Barbosa Neto NM, Martins LGP, *et al.* Anharmonicity and Universal Response of Linear Carbon Chain Mechanical Properties under Hydrostatic Pressure. *Phys. Rev. Lett.* 125(10), 105501, 2020.
- [21] Kastner J, Kuzmany H, Kavan L, Dousek FP, Kuerti J. Reductive Preparation of Carbyne with High Yield. An in Situ Raman Scattering Study. *Macromolecules*. 28(1), 344–53, 1995.

- [22] Smith PPK, Buseck PR. Carbyne Forms of Carbon: Do They Exist? *Science*. 216(4549), 984–6, 1982.
- [23] Vol'pin ME. *Chemistry Reviews. Soviet Scientific Reviews Series, Section B*. Taylor & Francis. 256 páginas, 0143-0408, 1981.
- [24] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC, Curl RF, Smalley RE. C 60: Buckminsterfullerene. *Nature*. 318(6042), 162–3, 1985.
- [25] Smalley RE. Discovering the fullerenes. *Rev Mod Phys*. 69(3), 723–30, 1997.
- [26] Zhang Y, Su Y, Wang L, Kong ES-W, Chen X, Zhang Y. A one-dimensional extremely covalent material: monatomic carbon linear chain. *Nanoscale Res Lett*. 6(1), 577, 2011.
- [27] Araujo PT. Anharmonicities in phonon combinations and overtones in bilayered graphene: A temperature-dependent approach. *Phys Rev B*. 97(20), 205441, 2018.
- [28] Shi L, Rohringer P, Suenaga K, Niimi Y, Kotakoski J, Meyer JC, *et al*. Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne. *Nature Materials*. 15(6), 634–9, 2016.
- [29] Pawbake AS, Mishra KK, Machuno LG, Gelamo RV, Ravindran TR, Rout CS, *et al*. Temperature and pressure dependent Raman spectroscopy of plasma treated multilayer graphene nanosheets. *Diamond and Related Materials*, 84, 146–156, 2018.
- [30] Aguiar AL, Barros EB, Capaz RB, Souza Filho AG, Freire PTC, Filho JM, *et al*. Pressure-induced collapse in double-walled carbon nanotubes: chemical and mechanical screening effects. *The Journal of Physical Chemistry C*. 115(13), 5378–5384, 2011.
- [31] Arvanitidis J, Christofilos D, Papagelis K, Andrikopoulos KS, Takenobu T, Iwasa Y, *et al*. Pressure screening in the interior of primary shells in double-wall carbon nanotubes. *Phys Rev B*. 71(12), 125404, 2005.
- [32] Bonini N, Lazzeri M, Marzari N, Mauri F. Phonon anharmonicities in graphite and graphene. *Physical review letters*. 99(17), 176802, 2007.
- [33] Hirsch A. The era of carbon allotropes. *Nature materials*. 9(11), 868–871, 2010.
- [34] Lee J-U, Yoon D, Cheong H. Estimation of Young's modulus of graphene by Raman spectroscopy. *Nano letters*. 12(9), 4444–4448, 2012.

- [35] Reich S, Jantoljak H, Thomsen C. Shear strain in carbon nanotubes under hydrostatic pressure. *Physical Review B*. 61(20), R13389, 2000.
- [36] Yoon D, Son Y-W, Cheong H. Negative thermal expansion coefficient of graphene measured by Raman spectroscopy. *Nano letters*. 11(8), 3227–3231, 2011.
- [37] Nair AK, Cranford SW, Buehler MJ. The minimal nanowire: Mechanical properties of carbyne. *EPL*. 95(1),16002, 2011.
- [38] Wang M, Lin S. Ballistic Thermal Transport in Carbyne and Cumulene with Micron-Scale Spectral Acoustic Phonon Mean Free Path. *Scientific Reports*. 5(1),18122, 2015.
- [39] Zhao X, Ando Y, Liu Y, Jinno M, Suzuki T. Carbon Nanowire Made of a Long Linear Carbon Chain Inserted Inside a Multiwalled Carbon Nanotube. *Phys Rev Lett*. 90(18),187401, 6 de maio de 2003.
- [40] Lagow RJ, Kampa JJ, Wei H-C, Battle SL, Genge JW, Laude DA, *et al*. Synthesis of linear acetylenic carbon: the "sp" carbon allotrope. *Science*. 267(5196), 362–367, 1995.
- [41] Nishide D, Dohi H, Wakabayashi T, Nishibori E, Aoyagi S, Ishida M, *et al*. Single-wall carbon nanotubes encaging linear chain C₁₀H₂ polyyne molecules inside. *Chemical Physics Letters*. 428(4), 356–60, 2006.
- [42] Shi L, Rohringer P, Wanko M, Rubio A, Waßerroth S, Reich S, *et al*. Electronic band gaps of confined linear carbon chains ranging from polyyne to carbyne. *Phys Rev Materials*. 1(7), 075601, 2017.
- [43] Tschannen CD, Gordeev G, Reich S, Shi L, Pichler T, Frimmer M, *et al*. Raman Scattering Cross Section of Confined Carbyne. *Nano Lett*, 20(9), 6750–5, 2020.
- [44] Wanko M, Cahangirov S, Shi L, Rohringer P, Lapin ZJ, Novotny L, *et al*. Polyyne electronic and vibrational properties under environmental interactions. *Physical Review B*. 94(19), 195422, 2016.
- [45] Toma S, Asaka K, Irita M, Saito Y. Bulk synthesis of linear carbon chains confined inside single-wall carbon nanotubes by vacuum discharge. *Surface and Interface Analysis*. 51(1),131–5, 2019.
- [46] Ferreira ABDH. Mini Dicionário Aurélio. O dicionário da Língua Portuguesa. 8ª Edição, Editora Positivo, 2010.

- [47] Abbe E, Beiträge zur, Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. Archiv für mikroskopische Anatomie. 9(1), 413–468, 1873.
- [48] Araujo P.T. Study of electrostatic shielding and environmental interactions in carbon nanotubes by Resonance Raman Spectroscopy. Tese, Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.
- [49] Kneipp J, Kneipp H, Wittig B, Kneipp K. Novel optical nanosensors for probing and imaging live cells. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 6(2), 214–26, 2010.
- [50] Zrimsek AB, Chiang N, Mattei M, Zaleski S, McAnally MO, Chapman CT, *et al.* Single-Molecule Chemistry with Surface-and Tip-Enhanced Raman Spectroscopy. Chem Rev.117(11), 7583–613, 2017.
- [51] Michota A, Bukowska J. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) of 4-mercaptobenzoic acid on silver and gold substrates. Journal of Raman Spectroscopy. 34(1), 21–5, 2003.
- [52] De la Chapelle ML, Gucciardi PG, Lidgi-Guigui N. Handbook of enhanced spectroscopy. CRC Press. 2015.
- [53] Frauenfelder H. The Physics of Proteins: An Introduction to Biological Physics and Molecular Biophysics. Springer Science & Business Media. 423 p, 2010.
- [54] Maier SA. Plasmonics: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media. 2007.
- [55] Prochazka M. Basics of surface-enhanced raman scattering (SERS). In: Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Springer. 21–59, 2016.
- [56] Zayats AV, Richards D. Nano-optics and Near-field Optical Microscopy. Artech House. 379, 2009.
- [57] Yao J-Y, Santos EB. An improved method for fabrication of patterned composites made of silver or gold nanoparticles embedded in PDMS structures and their colorimetric characterization. Nano-Structures & Nano-Objects. 23,100510, 2020.
- [58] Cvak B, Pum D, Molinelli A, Krska R. Synthesis and characterization of colloidal gold particles as labels for antibodies as used in lateral flow devices. Analyst.137(8),1882–1887,2012.

- [59] Sosibo N, Mdluli P, Mashazi P, Tshikhudo R, Skepu A, Vilakazi S, *et al.* Facile deposition of gold nanoparticle thin films on semi-permeable cellulose substrate. *Materials Letters*. 88,132–135, 2012.
- [60] Central A, Equipamentos [visto em 28 de setembro de 2020]. Disponível em: <http://www.centralanalitica.ufc.br>
- [61] Plc R. Renishaw, The Casiraghi Group use Raman in the study of graphene [Internet]. Renishaw [visto em 29 de setembro de 2020]. Disponível em: <http://www.renishaw.com.br>
- [62] Hardman B, A lorke son. Silicones hi Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. ed H F Mark, Bikales N M, Overberger C G, Wile X. New York. 15, 204,1985.
- [63] Stark FO. Silicones, Comprehensive Organometallic Chemistry. Pergamon Press. 2,305,1982.
- [64] Schlucker S. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Concepts and Chemical Applications. *Angewandte Chemie International Edition*. 53, 4756-4795, 2014.
- [65] Li D, Qu L, Zhai W, Xue J, Fossey JS, Long Y. Facile On-Site Detection of Substituted Aromatic Pollutants in Water Using Thin Layer Chromatography Combined with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Environ Sci Technol*. 45(9), 4046–52, 2011.
- [66] FEI Tecnai G2 Spirit Twin TEM. Nanoscience Initiative [Internet]. [visualizado em 29 de setembro de 2020]. Disponível em: <https://asrc.gc.cuny.edu>.
- [67] Cai D, Neyer A, Kuckuk R, Heise HM. Raman, mid-infrared, near-infrared and ultraviolet–visible spectroscopy of PDMS silicone rubber for characterization of polymer optical waveguide materials. *Journal of Molecular Structure*. 976(1–3), 274–281, 2010.
- [68] Williams A, Flynn KJ, Xia Z, Dunstan PR. Multivariate spectral analysis of pH SERS probes for improved sensing capabilities. *Journal of Raman Spectroscopy*. 47(7), 819–827, 2016.
- [69] Kang C-S, Fujisawa K, Ko Y-I, Muramatsu H, Hayashi T, Endo M, *et al.* Linear carbon chains inside multi-walled carbon nanotubes: Growth mechanism, thermal stability and electrical properties. *Carbon*.107, 217–24, 2016.

- [70] Kim YA, Muramatsu H, Hayashi T, Endo M. Catalytic metal-free formation of multi-walled carbon nanotubes in atmospheric arc discharge. *Carbon*. 50(12), 4588–95, 2012.
- [71] Ma P-C, Siddiqui NA, Marom G, Kim J-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 41(10), 1345–1367, 2010.
- [72] Vaisman L, Wagner HD, Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in colloid and interface science*. 128, 37–46, 2006.
- [73] Karrai K, Grober RD. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes. *Applied physics letters*. 66(14), 1842–1844, 1995.
- [74] Ferreira FV, Cividanes LDS, Brito FS, Menezes BRC de, Franceschi W, Simonetti EAN, *et al.* Functionalizing Graphene and carbon nanotubes; a review. Springer, 2016.
- [75] Martins LGP, Silva DL, Smith JS, Lu A-Y, Su C, Hempel M, *et al.* Evidence for a pressure-induced phase transition of few-layer graphene to 2D diamond. *arXiv preprint arXiv:191001591*. 2019.
- [76] Mao HK, Xu J, Bell PM. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. 91(B5), 4673–6, 1986.
- [77] Alencar RS, Aguiar AL, Paschoal AR, Freire PTC, Kim YA, Muramatsu H, *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*. 118(15), 8153–8158, 2014.
- [78] Silva Santos SD, Alencar RS, Aguiar AL, Kim YA, Muramatsu H, Endo M, *et al.* From high pressure radial collapse to graphene ribbon formation in triple-wall carbon nanotubes. *Carbon*. 141, 568–579, 2019.
- [79] Wang Y, Alsmeyer DC, McCreery RL. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chem Mater*. 2(5), 557–63, 1990.
- [80] Heimann RB, Evsyukov SE, Kavan L. *Carbyne and Carbynoid Structures*. Springer Science & Business Media. 472, 1999.
- [81] Kotrechko S, Mikhailovskij I, Mazilova T, Sadanov E, Timoshevskii A, Stetsenko N, *et al.* Mechanical properties of carbyne: experiment and simulations. *Nanoscale research letters*. 10(1), 24, 2015.

- [82] Aqel A, Abou El-Nour KM, Ammar RA, Al-Warthan A. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*. 5(1),1–23, 2012.
- [83] Li J, Papadopoulos C, Xu JM, Moskovits M. Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications. *Applied physics letters*.75(3),367–369, 1999.
- [84] Cataldo F. *Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications*. CRC Press, 528, 2005.
- [85] Sala O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2ª Edição, Unesp, São Paulo. *O Qui Nova*. 31(4), 2008.
- [86] Chorro M, Rols S, Cambedouzou J, Alvarez L, Almairac R, Sauvajol J-L, *et al.* Structural properties of carbon peapods under extreme conditions studied using in situ x-ray diffraction. *Physical Review B*. 74(20), 205425, 2006.
- [87] Liu M, Artyukhov VI, Lee H, Xu F, Yakobson BI. Carbyne from First Principles: Chain of C Atoms, a Nanorod or a Nanorope. *ACS Nano*. 7(11),10075–82, 2013.
- [88] Barboza A.P.M, Chacham H, Neves BRA. Universal Response of Single-Wall Carbon Nanotubes to Radial Compression. *Phys Rev Lett*.102(2), 025501, 2009.
- [89] Klein CA, Cardinale GF. Young's modulus and Poisson's ratio of CVD diamond. *Diamond and Related Materials*. 2(5–7), 918–923, 1993.
- [90] Endo M, Muramatsu H, Hayashi T, Kim Y. A, Terrones M & Dresselhaus M.S. 'Buckypaper' from coaxial nanotubes. *Nature*. 433,7025,476–476, 2005.
- [91] Gao K, Dai R, Z Zhang e Z Ding. Anharmonic effects in single-walled carbon nanotubes. *Journal of Physics, Condensed Matter*, 19, 486210, 2007.
- [92] Huang X, Gao Y, Yang T, Ren W, H-M & Lai T. Quantitative Analysis of Temperature Dependence of Raman shift of monolayer WS₂. *Sci. Rep.* 6, 32236, 2016.
- [93] Klemens P. Anharmonic decay of optical phonons. *Phys. Rev.* 148, 845, 1966.
- [94] Balkanski M, Wallis R e Haro E. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Phys. Rev. B*. 28, 1928,1983.
- [95] Pop E. Energy dissipation and transport in nanoscale devices. *Nano Res.* 3, 147, 2010.

- [96] Choi W, Choudhary N, Han GH, Park J, Akinwande D E Lee YH. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*. 20, 116, 2017.
- [97] Muratore C, Varshney V, Gengler JJ, Hu J, Bultman BE, Smith TM, Shamberger PJ, Qiu B, Ruan X e Roy AK. Cross-plane thermal properties of transition metal dichalcogenides. *Appl. Phys. Lett.* 102, 081604, 2013.
- [98] Zhang X, Qiao X-F, Shi W, Wu J-B, Jiang D-S e Tan P-H. Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chemical Society Reviews*. 44, 2757, 2015.
- [99] Jo J, Pettes MT, Kim J, Watanabe K, Taniguchi T, Yao Z e Shi L. Thermal conductivity and phonon transport in suspended few-layer hexagonal boron nitride. *Nano Lett.* 13, 550, 2013.
- [100] Hone J, Whitney M, Piskoti C e Zettl A. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B*. 59, R 2514, 1999.
- [101] Henry A e Chen G. High thermal conductivity of single polyethylene chains using molecular dynamics simulations. *Phys. Rev. Lett.* 101, 235502, 2008.
- [102] Deng Y e Cranford w. Thermal conductivity of 1D carbyne chains. *Computational. Materials Science*. 129, 226, 2017.
- [103] Olson j, Topp K e Pohl P. Specific heat and thermal conductivity of solid fullerenes. *Science*, 259, 1145, 1993.
- [104] Yan R, Simpson JR, Bertolazzi S, Brivio J, Watson M, Wu X, Kis A, Luo T, Hight Walker RA e Xing HG. Thermal conductivity of monolayer molybdenum disulfide obtained from temperature-dependent Raman spectroscopy. *ACS Nano*. 8, 986, 2014.
- [105] Wang X, Liman CD, Treat ND, Chabinye MN e Cahill DG. Ultralow thermal conductivity of fullerene derivatives. *Phys. Rev. B*. 88, 075310, 2013.
- [106] Wong C, Buntov E, Rychkov V, Guseva M e Zatsypin A. Simulation of chemical bond distributions and phase transformation in carbon chains. *Carbon*. 114, 106, 2017.
- [107] Ci, L, Zhou Z, Song L, Yan X, Liu D, Yuan H, *et al.* Temperature dependence of resonant Raman scattering in double-wall carbon nanotubes. *Applied physics letters*. 82,18, 3098-3100, 2003.

- [108] Kang K, Abdula D, Cahill DG e Shim M. Lifetimes of optical phonons in graphene and graphite by time-resolved incoherent anti-Stokes Raman scattering. *Phys. Rev. B.* 81, 165405, 2010.
- [109] Kutrovskaia S, Osipov A, Baryshev S, Zasedatelev A, Samyshkin V, Demirchyan S, Pulci O, Grassano D, Gontrani L e Hartmann RR. Excitonic fine structure in emission of linear carbon chains. *Nano Lett.* 20, 6502, 2020.
- [110] Swintek NZ, Muralidharan K e Deymier PA. Phonon scattering in one-dimensional anharmonic crystals and superlattices: Analytical and numerical study. *Journal of vibration and acoustics.* 135, 2013.
- [111] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics.* Wiley, New York. 1976.
- [112] Pthak K e Deo B. Thermal Expansion of a Linear Lattice. *Solid State Physics* b. 17, 77, 1966.
- [113] Ashcroft NW e Mermin ND. *Solid State Physics.* Saunders College, Philadelphia. 1976.
- [114] Rafael S. Alencar, Wenwen Cui, Abraao C. Torres-Dias, Tiago F.T. Cerqueira, Silvana Botti, Miguel A.L. Marques, Odair Ferreira, Christophe Laurent, Alicia Weibel, Denis Machon, *et al.* Pressure-induced radial collapse in few-wall carbon nanotubes: A combined theoretical and experimental study. *Carbon.* 125, 429-436, 2017.
- [115] Tsang D, Marsden B, Fok S e Hall G. Graphite thermal expansion relationship for different temperature ranges. *Carbon.* 43, 2902, 2005.
- [116] Shirasu K, Yamamoto G, Tamaki L, Ogasawara T, Shimamura Yinoue e Hashida T. Negative axial thermal expansion coefficient of carbon nanotubes: Experimental determination based on measurements of coefficient of thermal expansion for aligned carbon nanotube reinforced epoxy composites. *Carbon.* 95, 904, 2015.
- [117] Deng L, Young RJ, Kinloch IA, Sun R, Zhang G, Noé L e Monthieux M. Coefficient of thermal expansion of carbon nanotubes measured by Raman spectroscopy. *Appl, Phys. Lett.* 104, 051907, 2014.
- [118] Pop E, Varshney V e Roy AK. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS bulletin.* 37, 1273, 2012.

- [119] Ma F, Zheng H, Sun Y, Yang D, Xu K e Chu PK. Strain effect on lattice vibration, heat capacity, and thermal conductivity of graphene. *Appl. Phys. Lett.* 101, 111904, 2012.
- [120] Lucazeau G. Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: anharmonicity. *Journal of Raman Spectroscopy.* 34, 478, 2003.
- [121] Agressott EVH. Raman study of Ag nanoparticles coated with proteins synthesized by fungi using Surface-enhanced Raman spectroscopy and Tip-Enhanced Raman. Tese, Departamento de Física da Universidade federal do Ceará, 2020.
- [122] Yano T, Verma P, Saito Y, Ichimura T, Kawata S. Pressure-assisted tip-enhanced Raman imaging at a resolution of a few nanometres. *Nature Photonics.* 3(8), 473–477, 2009.
- [123] Hecht B, Bielefeldt H, Inouye Y, Pohl DW, Novotny L. Facts and artifacts in near-field optical microscopy. *Journal of Applied Physics.* 81(6), 2492–2498, 1997.
- [124] Schmidt JU, Bergander H, Eng LM. Experimental and theoretical analysis of shear–force interaction in the non-contact regime with 100 pN force resolution. *Applied Surface Science.* 157(4), 295–301, 2000.
- [125] Andrade NF de. Propriedades vibracionais e estruturais de cadeias lineares de carbono. Tese, Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. 2015.
- [126] Yeo B-S, Stadler J, Schmid T, Zenobi R, Zhang W. Tip-enhanced Raman Spectroscopy–Its status, challenges and future directions. *Chemical Physics Letters.* 472(1–3), 1–13, 2009.
- [127] Henzie J, Kwak E-S, Odom TW. Mesoscale metallic pyramids with nanoscale tips. *Nano letters.* 5(7), 1199–1202, 2005.
- [128] Johnson TW, Lapin ZJ, Beams R, Lindquist NC, Rodrigo SG, Novotny L, *et al.* Highly reproducible near-field optical imaging with sub-20-nm resolution based on template-stripped gold pyramids. *ACS nano.* 2012;6(10):9168–9174.
- [129] Kharintsev SS, Noskov AI, Hoffmann GG, Loos J. Near-field optical taper antennas fabricated with a highly replicable ac electrochemical etching method. *Nanotechnology.* 22(2), 025202, 2010.

Anexo A – Implementações na cabeça de varredura do sistema de TERS

No presente Anexo, expomos uma descrição do aperfeiçoamento do sistema TERS implantado no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, dando ênfase no aprimoramento da parte do sistema de AFM, especificamente a “cabeça de varredura” do sistema eletrônico.

A.1 Introdução ao Sistemas de TERS

O sistema de TERS, além de ser uma tecnologia poderosa em análise de materiais em geral, é uma ferramenta fundamental em pesquisas na área da nanociência. Essa técnica é basicamente a junção de duas outras técnicas extremamente importantes em estudos de matérias de estado sólido: a espectroscopia Raman e o AFM. Tais técnicas se unem em um só equipamento, possibilitando realizar a intensificação do sinal Raman e a obtenção de imagens com altas resoluções espaciais (<10 nm). Além da vantagem de se obter essas duas informações simultaneamente em um mesmo ponto da amostra. O sistema de TERS tem trazido grandes contribuições em pesquisas que envolve estruturas fundamentais de nanomateriais como os nanotubos de carbono, as folhas de grafeno e de MSO_2 , nanopartículas, etc. São materiais com propriedades físicas e químicas ímpares, promissores tecnológicos, mas que, devido ao tamanho de dezenas de nanômetros, são grandes desafios através de técnicas convencionais, mas que podem ser acessados via TERS.

A.2. Fundamentos da microscopia ótica

Nesta seção, discutiremos a matemática e a física que descreve a propagação do feixe de luz, assim como a focalização do mesmo. Um método eficiente e muito utilizado, descrito nesta seção, é chamado de representação angular do espectro. Esse estudo permite uma abordagem matemática dos

princípios físicos da propagação da onda eletromagnética e a importante contribuição das ondas evanescentes aos domínios de campo próximo.

A.2.1. Representação angular do espectro

O campo elétrico \vec{E} se propaga no espaço como uma onda, que pode ser representado pela Equação (A.1):

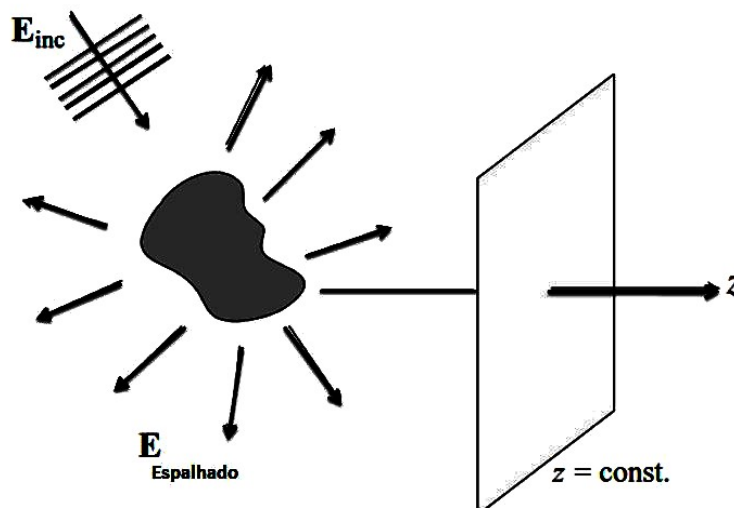
$$e^{i(\vec{K} \cdot \vec{R} - \omega t)}, \quad (\text{A.1})$$

onde \vec{K} é o vetor de onda, o \vec{R} é o vetor que representa a direção de propagação da onda, o ω é a frequência de oscilação e t é o tempo. A amplitude dessa onda pode ser escrita como:

$$E(k_x, k_y; Z=0), \quad (\text{A.2})$$

isso somente é válido se consideramos o \vec{E} se propagando na direção z . A Figura 37 ilustra um campo \vec{E} , emitido de uma fonte luminosa que está localizada na posição $z = 0$. O \vec{E} é incidido em uma amostra que, por sua vez, espalha a luz em todas as direções. Um plano de detecção do campo é, então, posto perpendicularmente a direção de propagação z .

Figura 37: Representação esquemática a representação angular do espectro, os campos são calculados em planos ($z = \text{constante}$) perpendiculares a um eixo z arbitrariamente escolhido.



O campo elétrico \vec{E} pode ser reescrito conforme é mostrado na Equação (A.3). Por simplicidade desconsideramos a parte dependente do tempo.

$$E(x, y; z) = \iint_{-\infty}^{\infty} \hat{E}(k_x, k_y; Z=0) e^{i.k_x.x + i.k_y.y} e^{\pm i.k_z.z} dk_x dk_y. \quad (\text{A.3})$$

Definindo $\hat{E}(k_x, k_y; z)$ como:

$$\hat{E}(k_x, k_y; z) = \hat{E}(k_x, k_y; Z=0) e^{\pm i.k_z.z}. \quad (\text{A.4})$$

Substituindo a Equação (A.4) em (A.3), chegamos em:

$$E(x, y; z) = \iint_{-\infty}^{\infty} \hat{E}(k_x, k_y; z) e^{i.k_x.x + i.k_y.y} dk_x dk_y. \quad (\text{A.5})$$

O termo $e^{\pm i.k_z.z}$ é o agente propagador do \vec{E} no espaço recíproco e, portanto, é o responsável pela propagação da onda. Se o termo $e^{+i.k_z.z}$ é positivo, a propagação é dada na direção em que $z > 0$, no caso contrário, a onda se propaga na direção $z < 0$ e o termo fica $e^{-i.k_z.z}$ (negativo). O módulo do vetor de onda, $k = 2\pi n / \lambda$, é definido como sendo diretamente proporcional ao índice de refração da luz, n , e inversamente proporcional ao comprimento de onda da luz incidente, λ . O k_z pode ser escrito em função do módulo, como $k_z^2 = k^2 - k_x^2 - k_y^2$, uma vez que o módulo de k é definido como: $k = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2}$. Dessa forma, podemos analisar o termo $e^{\pm i.k_z.z}$ sob duas condições:

$$\text{Se } k^2 \geq (k_x^2 + k_y^2), \text{ a exponencial será } e^{\pm i.k_z.z}, \quad (\text{A.6})$$

$$\text{Se } k^2 < (k_x^2 + k_y^2), \text{ a exponencial será } e^{-k_z.z}. \quad (\text{A.7})$$

Substituindo a equação (A.4) na (A.3), chegamos em:

$$E(x, y) = \iint_{-\infty}^{\infty} \hat{E}(k_x, k_y; Z=0) e^{i.k_x.x + i.k_y.y} e^{\pm i.(k^2 - (k_x^2 + k_y^2))^{1/2}.z} dk_x dk_y. \quad (\text{A.8})$$

Observe, por meio da Equação (A.8), que o campo elétrico ainda apresenta características de uma função periódica, oscilante no plano. No entanto, quando usamos a segunda condição para o termo propagador do campo \vec{E} , obtemos a integral:

$$E(x, y; z) = \iint_{-\infty}^{\infty} \widehat{E}(k_x, k_y; Z=0) e^{i \cdot k_x x + i k_y y} e^{-k_z z} dk_x dk_y, \quad (\text{A.9})$$

essa integral, apresenta uma exponencial negativa. Isso significa que a intensidade da onda decai em função da direção z . Em outras palavras, quanto mais distante da fonte, em $z=0$, menor a intensidade da onda. Em geral, as condições apresentadas na Equação (A.6) e (A.7) indicam que o campo \vec{E} nada mais é que a sobreposição de ondas planas, representada pela exponencial complexa, e as ondas chamadas de evanescentes que são representadas pelo decaimento exponencial, conforme vimos na Equação (A.9).

A palavra evanescente tem o significado de algo que “vai desaparecendo”, se evanescendo [46]. As ondas evanescentes, para o contexto do presente trabalho, são ondas que decaem rapidamente à medida que se afasta da fonte de luz, ou seja, parte da informação é perdida ao longo da propagação. Essas ondas evanescentes desempenham um papel central na microscopia óptica, pois o termo $e^{-k_z z}$ carrega informações de altas resoluções espaciais de um material. Porém, o decaimento exponencial é de forma muito rápida. Esta, portanto, é a razão para a existência do limite de difração em experimentos ópticos padrão.

A.3. Equipamento TERS (visão geral)

O equipamento TERS é dividido em duas partes: a primeira é o sistema óptico, e a segunda é o sistema eletrônico, conforme mostra a Figura 38. A primeira parte da montagem do equipamento já havia sido desenvolvida ao início deste trabalho e não será o centro de discussão aqui. A segunda parte tem como elemento principal a cabeça de varredura do sistema de AFM, que apesar de já estar montada ao início do projeto, passou por uma série de aperfeiçoamentos e hoje se encontra bem diferente da original e plenamente funcional.

A focalização do TERS é realizada por um microscópio invertido fabricado pela Nikon, modelo ECLIPSE-Ti-U. O caminho óptico do laser e os elementos que o compõem podem ser descritos da seguinte forma: o laser incide, inicialmente, em um conjunto de espelhos, que é direcionado para um filtro de linha com centro em

632,8 nm (fabricado pela Thorlabs) o caminho do laser segue por um jogo de duas lentes com diferentes distâncias focais, que atuam na expansão do feixe; seguindo para um conversor de polarização, fabricado pela ARCOptix; passando, então, por uma grade composta por duas lentes que foca o laser em um pinhole de abertura de 25 μm ; seguindo em direção a um compensador do tipo Berek; passando pelo espectrômetro ou por um contador de fotos (APD). O caminho percorrido pelo laser, assim como os elementos, é visualizado pela Figura 38(a). O laser utilizado é o HeNe, que emite o comprimento de onda em $\lambda=632,8$ nm linearmente polarizado e com potência de saída de 21 mW. Toda a parte óptica está sobre uma mesa pneumática de alta estabilidade, uma mesa óptica de modelo 780 SeriesTop, desenvolvida pela empresa TMC VibrationControl com placas de precisão em aço inoxidável sob pistões isolantes acoplados a um sistema de gás. A compreensão desses elementos assim como a função dos mesmos pode ser acessadas na referência [2,121].

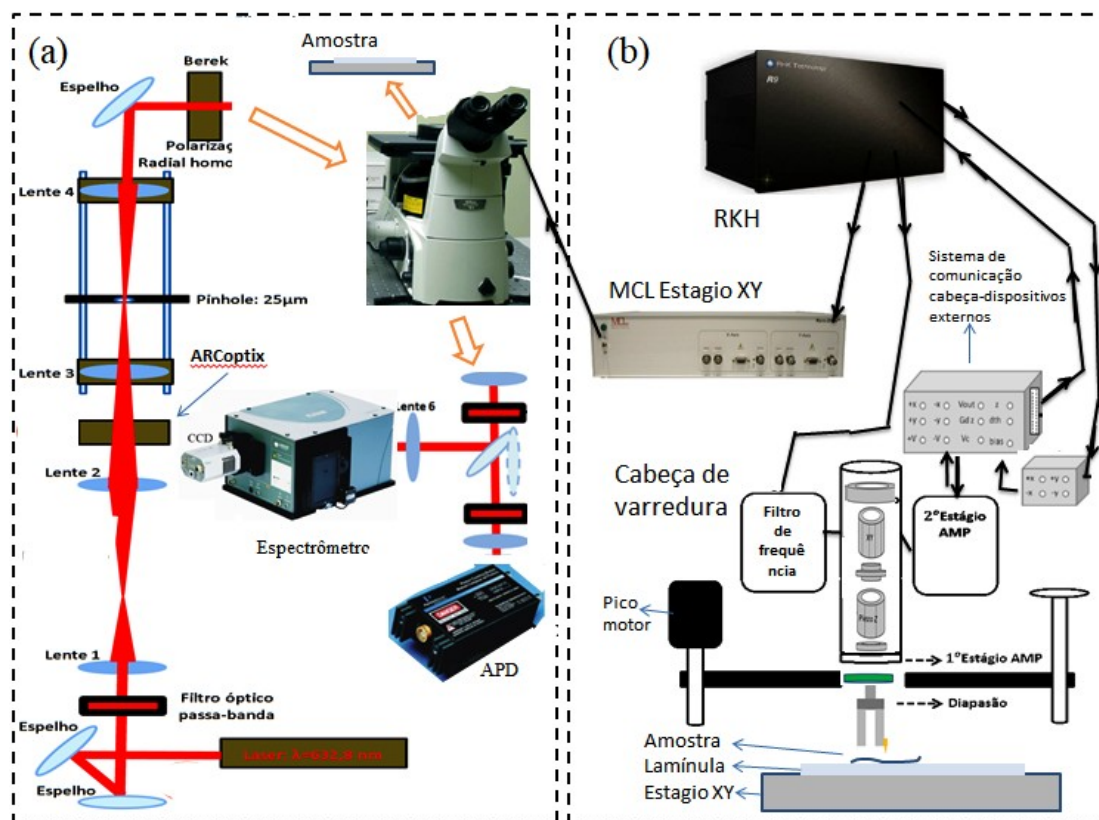
A parte eletrônica do sistema TERS envolve basicamente a cabeça de varredura do sistema AFM e os elementos externos a ela, tais como: MCL, a caixa de conectores BNC's e o RHK, visualize a Figura 38(b). Essa figura esquematiza o sentido da informação eletrônica que se propaga através de cabos BNC (do inglês: *British Naval Connector*) que conecta todos os elementos eletrônicos. Esse cabo BNC são conectores de precisão e, portanto, são adequados para o funcionamento do sistema. Outro elemento, de grande importância para o sistema, é o MCL. Sendo esse conectado a um estágio XY, fabricado pela empresa Mad City Labs, que tem como objetivo realizar deslocamentos nanométricos nas direções XY durante a varredura de AFM. O controle destes nanodeslocamentos é feito a partir do sinal eletrônico enviado pelo sistema de RHK. Devido ao conjunto de funções que esse equipamento possui, o RHK é considerado o núcleo de um sistema que se baseia em técnicas de varredura por sonda, ou seja, AFM e TERS. O sistema de RHK é responsável por receber os sinais e intermediar a comunicação entre as várias partes do TERS, conforme ilustrado na Figura 38(b).

O último elemento do sistema eletrônico é a cabeça de varredura, nela é acoplado o sistema de *shear-force* AFM. O sistema *shear-force* é o mais bem

sucedido método de detecção de força de cisalhamento, hoje é baseado em microfabricação de garfos de afinação de quartzo, que foram originalmente desenvolvidos para padrões de tempo em relógios de quartzo diapásão, e é utilizado em sensoriamento da interação da sonda com a superfície da amostra [2]. A mesma tem uma configuração considerada essencial para um sistema de TERS [122]. E o seu funcionamento depende de um conjunto de dispositivos eletrônicos, distribuídos em três compartimentos diferentes na cabeça de varredura. Esses compartimentos podem ser chamados de: primeiro estágio, segundo estágio e, por último, o filtro de frequência (filtro *notch*), veja a parte inferior da Figura 38(b). A cabeça é ligada ao sistema de controle RHK por meios de cabos BNCs e pela caixa BNC, como é visualizado na Figura 38(b).

O diapásão é um cristal de quartzo milimétrico que em sua face é depositado um par de eletrodos. Quando a oscilação mecânica dos pinos dos garfos do diapásão induz cargas ao longo da superfície do mesmo, o conjunto de eletrodos detecta o sinal, que por sua vez, é medido por um circuito eletrônico externo. Nesse caso, ocorrendo o processo de conversão de energia mecânica em energia elétrica. O processo contrário também pode ocorrer, onde uma tensão alternada é aplicada aos eletrodos do diapásão, o que dá origem a uma oscilação mecânica das pernas do garfo. A frequência de ressonância do diapásão é geralmente de 32,768 kHz no ar, onde o diapásão vibra com maior amplitude, levando a uma maior diferença de potencial nos eletrodos.

Figura 38: (a) Sistema óptico do equipamento de TERS e em (b) o sistema eletrônico



Fonte: produzido pela autora.

A cabeça de varredura do equipamento de TERS é bastante delicada, pois envolve dispositivos pequenos e sensíveis, em que pequenas mudanças de temperatura ou vibrações podem prejudicar seu funcionamento. Assim, com o objetivo de se adquirir um sistema estável, torna-se necessário o aprimoramento do sistema de SPM de AFM, que se encontrava bastante instável no início deste trabalho.

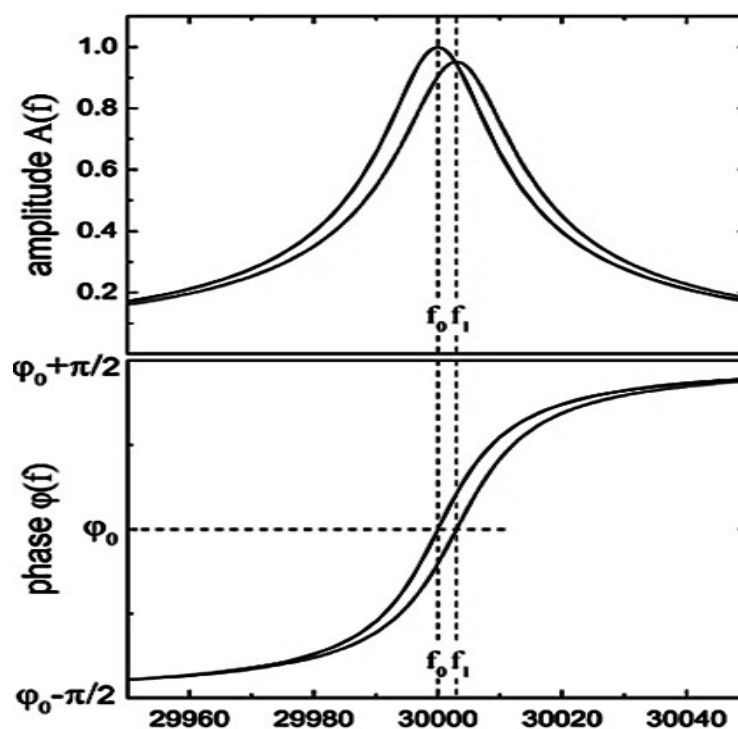
A.4. Controle de distância em TERS

O controlador RKH aplica tensões no dither, que vibra com a mesma frequência de ressonância do diapasão (a faixa de frequências de excitação e devidamente escolhida no programa de controle do RKH), resultando em uma maior amplitude do sinal elétrico. Assim, tanto os contatos eletrônicos ligados ao dither

como a posição onde esse é colado na cabeça de varredura influenciam diretamente o acoplamento mecânico com o diapasão, que por sua vez modifica o sinal elétrico amplificado. Esse sinal elétrico deve conter uma boa curva de amplitude e de fase; apresentando uma amplitude próximo a 8 V e com um fator de qualidade em torno de ~ 3000 em uma tensão de 30mV sobre o dither.

O controle da distância entre a sonda metálica e a superfície é altamente sensível, uma vez que a separação ponta-amostra é usualmente muito pequena, < 5 nm. O sistema de *feedback* se baseia no fato de que as características de ressonância mudam à medida que a ponta se aproxima da superfície. O fator de qualidade, assim como frequência de ressonância, também diminuem devido às forças que agem nas vibrações laterais da ponta em relação à superfície da amostra [2,123], ocasionando uma menor amplitude e uma mudança da frequência de ressonância que passa de f_0 para f_1 [73,124], conforme é mostrado na Figura 39.

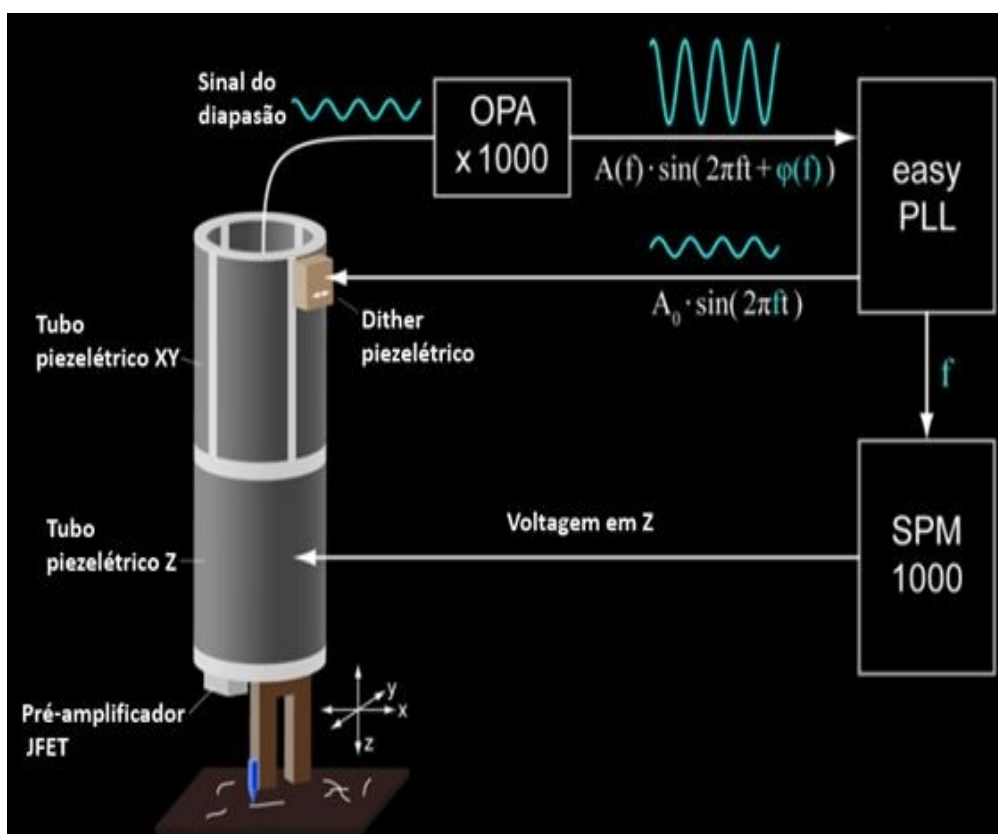
Figura 39: Curvas de amplitude de oscilação dependente da frequência e fase da oscilação do diapasão



Fonte: extraída da Ref. [2].

O sistema *phase-locked loop* (PLL), incorporado ao R9, da RHK Technology, excita o diapasão em uma frequência variável f usando o cerâmico piezoelétrico (dither). A tensão de saída do diapasão é amplificada por um circuito de JFET (conversão de impedância) e por um par de amplificadores operacionais (OPAs) que aumenta o sinal em 1000x de ganho, conforme é mostrado na Figura 40. Essa informação é analisada pelo controlador geral do sistema que ao mesmo tempo aplica tensões no piezo-Z, que controla a posição vertical da sonda. Esse processo é entendido como um *feedback loop*, ou circuito de realimentação, para o sensoriamento da interação sonda-amostra.

Figura 40: O diapasão é conduzido mecanicamente a uma frequência f por um piezoelétrico, “dither”. O sinal de saída é amplificado e então analisado por um controlador geral do sistema RHK, que ao mesmo tempo aplica tensões no piezo-Z, que controla a posição vertical da sonda. Esse processo é chamado de *feedback loop* ou circuito de realimentação para o sensoriamento da interação sonda-amostra



A.5 Implementações: dither e a placa de segundo estágio de amplificação

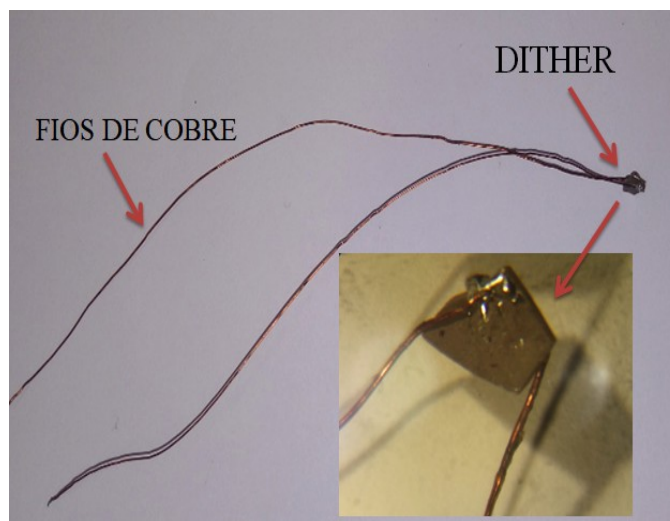
Os aperfeiçoamentos realizados, aqui expostos, envolvem elementos principais da cabeça de varredura, são eles: o *dither* e a placa de segundo estágio de amplificação.

Com o intuito de adquirir uma boa curva de amplitude, assim como de fase, colocamos o *dither* em diferentes posições na estrutura da cabeça de varredura. Em uma posição específica, que será exibido na próxima secção, os valores de amplitude e de fase melhoraram significativamente, comparados aos obtidos na posição em que o dither se encontrava no início deste estudo. As curvas obtidas antes da nova posição do dither não eram simétricas e não apresentavam estabilidade. Essa instabilidade gerou especulações a respeito do funcionamento da placa de segundo estágio de amplitude, já que a mesma contém um circuito que foi projetado para amplificar o sinal oriundo do diapasão. Tal suspeita foi confirmada e, após a verificação da queima de um componente eletrônico, a placa de segundo estágio foi substituída por uma nova. Com o intuito de se obter um sistema estável, uma série de testes são realizados nestas placas, que será descrito a seguir.

A.5.1 Posicionamento do *dither*

O *dither* é um pedaço de cerâmico piezoelétrico que, apesar de ser conectado a dois pinos da placa de segundo estágio de amplificação, a mesma faz uma conexão direta ao sistema de RHK. Essa ligação entre o dither e os pinos da placa, nomeados dither e dither GND, é feita através de fio de cobre, onde é soldado um fio em cada superfície do dither, veja a Figura 41. É importante realizar testes de continuidade eletrônica com o auxílio de um multímetro, evitando curto entre as superfícies do dither. Além de verificar a continuidade entre a extremidade do fio de cobre com a superfície onde esse foi soldado, garantindo a conexão do piezo ao sistema.

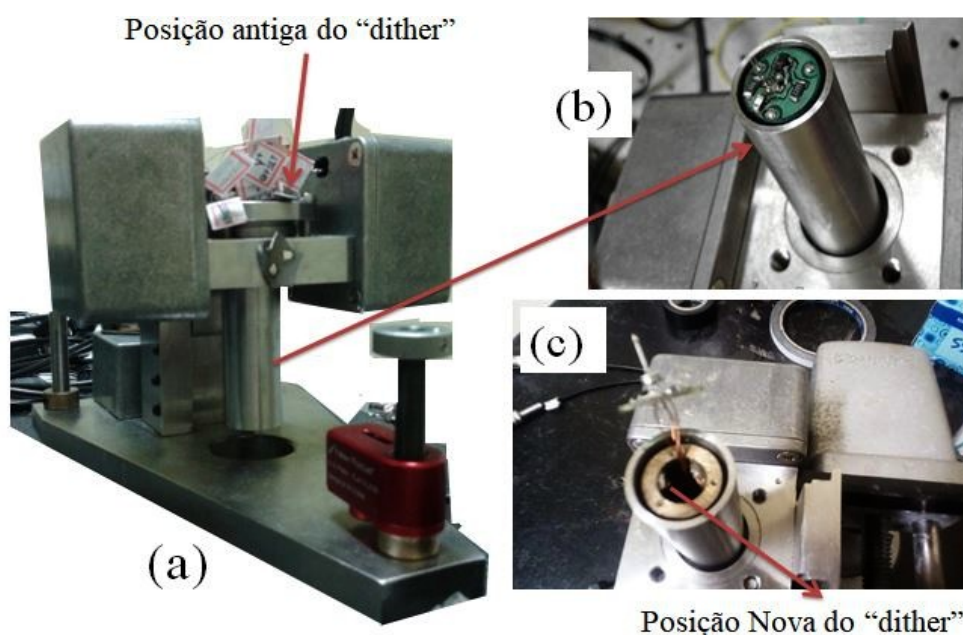
Figura 41: O piezo soldado a fios de cobre, e uma imagem do piezo através de um microscópico



Fonte: elaborado pela autora.

A Figura 42(a) exhibe a posição antiga do dither, que apesar de obter-se curvas simétricas, na maioria das vezes, o valor alcançado pela amplitude era baixo, da ordem de milivolts. Nessa posição, quando o dither é posto para vibrar, o sinal mecânico vai se propagando ao longo da coluna cilíndrica até alcançar a placa de primeiro estágio de amplificação, conforme mostra a Figura 42(b), onde se encontra o diapásão. O sinal mecânico de vibração vai perdendo intensidade ao longo desse caminho. Assim, foi escolhida uma nova posição, de modo que o dither ficasse próximo da posição do diapásão. Inicialmente, tentamos colar o dither na superfície inferior, de acordo com a orientação da Figura 42(c), da placa de primeiro estágio. Devido aos fios de cobre que conectam a placa de primeiro estágio à do segundo estágio, e as “pernas” do diapásão que ficam para o lado inverso da placa de primeiro estágio, a colagem do piezo nesta posição não foi concluída com sucesso. Outra posição escolhida e sem sucesso foi a superfície da placa de primeiro estágio de amplificação devido ao pouco espaço sobre a placa, pois a mesma apresenta um conjunto de dispositivos SMD, além do diapásão.

Figura 42: (a) A posição antiga do dithe; (b) coluna cilíndrica com a placa de primeiro estágio de amplificação ao topo; (c) posição nova do dither, a superfície interna do anel de Celeron, posicionada na mesma direção da posição antiga do dither.



Fonte: elaborado pela autora.

Devido às dificuldades de fixar o dither na placa, optamos pelo anel metálico chamado de Celeron como indicado por seta na Figura 42(c). O mesmo faz parte da estrutura interna à coluna cilíndrica da “cabeça” de varredura, conforme indicado na Figura 42(c). Várias posições na superfície interna do anel foram testadas. Apesar de todas obterem uma boa resposta, com amplitudes em torno de 5 V, as curvas se mostraram bem irregulares para a maioria das posições escolhidas, com exceção daquela visualizada por meio da Figura 42(c). O dither foi posicionado no anel em uma direção acima da posição antiga do dither. Nessa nova posição, a amplitude aumentou significativamente, assim como o fator de qualidade. É importante mencionar que a qualidade do sinal de amplitude de oscilação foi obtida em diferentes diapasões, e em uma única placa de primeiro estágio, diferentemente da posição antiga, que era preciso trocar constantemente o diapasão e a placa em pouco tempo de uso até obter uma boa curva. Além do posicionamento do dither, foi importante realizar melhoras na solda dos componentes do primeiro estágio e das

pernas do diapasão. Na posição nova esses procedimentos passaram a ser realizado como menor frequência.

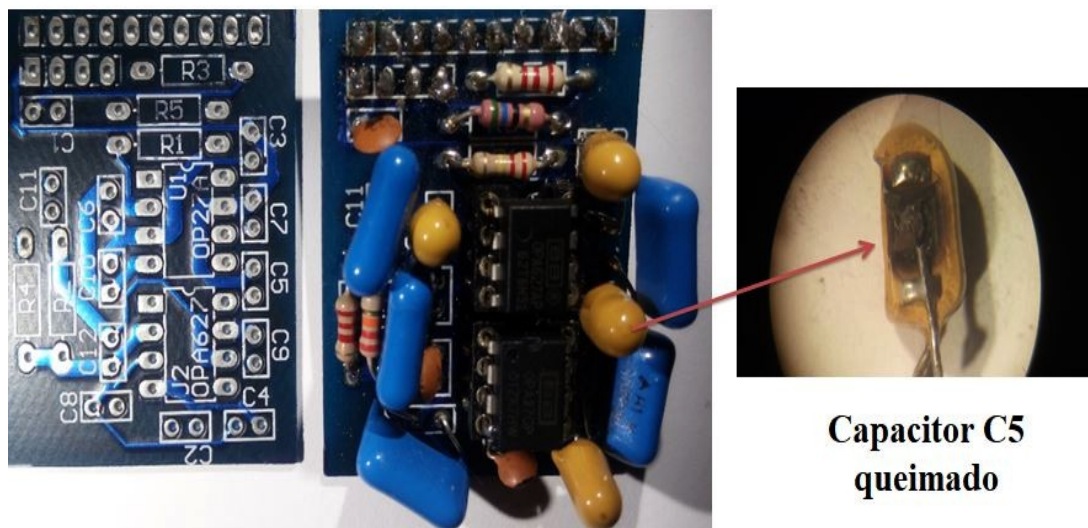
A colagem desse pedaço de piezo, apesar de simples, é feita com bastante cuidado, já que o anel de Celeron fica posicionado acima do piezo Z; esse é um material cerâmico, extremamente frágil. A colagem do dither deve ser feita de maneira que não aja contato entre a superfície do piezo dither e a superfície do anel de Celeron, deve haver isolamento elétrico realizado pela camada de cola. Em algumas tentativas de colagem do piezo, foi detectado continuidade entre a extremidade do fio de cobre e a superfície do anel. A cola adequada para a colagem do dither é a Epoxy fabricada pela UHU Germany.

A.5.2 A placa de segundo estágio de amplificação

A placa de segundo estágio de amplificação tem como função a amplificação das informações eletrônicas originadas do primeiro estágio de amplificação. Essa placa contém dois circuitos que se complementam, sendo um impresso na frente e outro no verso, mas ligadas por meio de dispositivos eletrônicos, conforme mostra a Figura 43. Esses circuitos são confeccionados para a conexão de um total de 15 componentes eletrônicos, que são divididos em: 5 resistores, 12 capacitores e dois amplificadores operacionais (OPAs). Os OPAs exercem a principal função do circuito da placa de segundo estágio, a de amplificação. Esse elemento eletrônico é tão sensível que, além de amplificar o sinal do primeiro estágio, o par de OPAs também amplifica ruídos indesejáveis. Porém, a qualidade de amplificação do sinal elétrico também envolve o funcionamento adequado dos componentes eletrônicos da placa.

A detecção de um componente queimado, o capacitor C5, desencadeou uma série de testes de funcionalidade do circuito de segundo estágio de amplificação. Após soldar um novo capacitor é realizado através de um multímetro o teste de continuidade em toda a trilha do circuito, com o intuito de verificar a conexão desse componente com os demais e detectar curto-circuito. Um teste mais aprimorado foi realizado com o intuito de identificar o ganho fornecido pelo circuito; comparando a amplitude de entrada com o sinal de saída.

Figura 43: circuito impresso na frente e outro no verso da placa e componentes eletrônicos conectados ao circuito de segundo estágio de amplificação



**Capacitor C5
queimado**

Fonte: produzida pela autora.

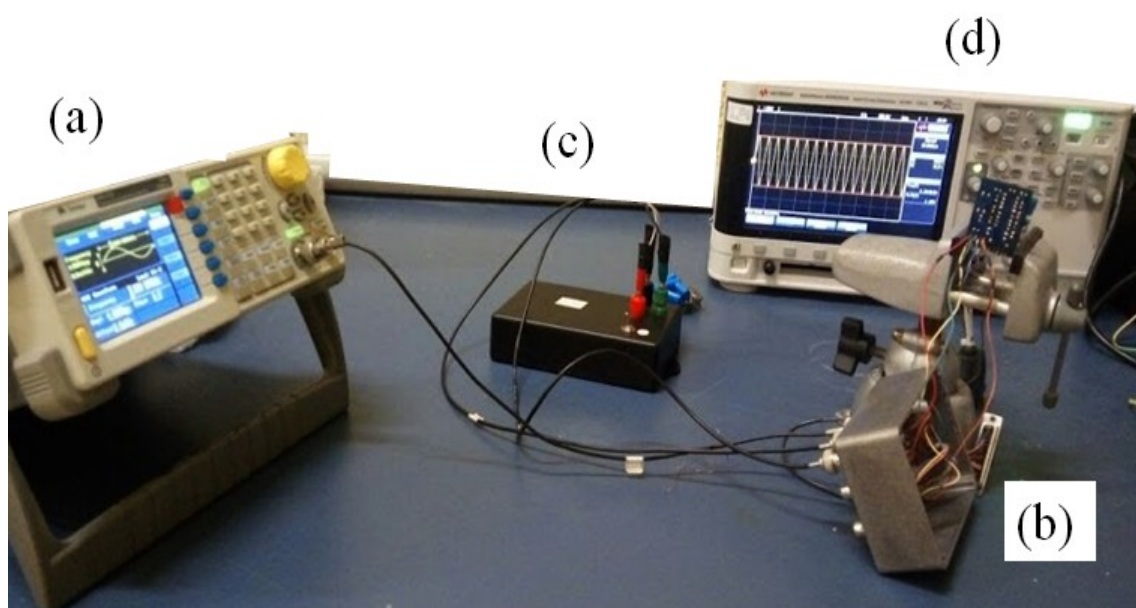
O procedimento é realizado da seguinte forma: configuramos um gerador de função, de especificação MFG-4225 da marca Minipa (Figura 44(a)) para gerar uma onda senoidal com 1 mV de amplitude e 30 kHz de frequência; esse sinal simula as oscilações do diapasão que é captado na placa de primeiro estágio e enviado ao segundo estágio de amplificação. Assim, conectamos os cabos BNC do Gerador de Função aos pinos denominados IN e OUT da placa de segundo estágio, visualize a Figura 44(b). Através dos pinos denominados de V- e V+ é conectado um conjunto de baterias, para somar uma alimentação de 12 V, aplicado ao circuito da placa, visualize a Figura 44(c), cuja função é alimentar o segundo estágio de amplificação. O sinal de saída, que de acordo com o desenho da placa, tem um ganho de 1000x, é detectado em um osciloscópio, de especificação InfiiVision DSOX2012A; fabricado pela KEYSIGHT TECHNOLOGIES, veja a Figura 44(d). O mesmo é conectado à placa através dos pinos denominados de GND e OUT. Essa configuração simula o processo de captação do sinal entre a placa de segundo estágio de amplificação ao sistema de controle RHK.

O teste descrito acima foi realizado em três placas de segundo estágio de amplificação. A primeira placa, denominada aqui de placa antiga, a qual teve um capacitor queimado, a segunda placa que apresenta um par de OPAs diferente da

primeira e, por último, a placa denominada aqui de nova. Estes testes conduziram aos seguintes resultados:

- O sinal de saída para a primeira placa apresentou uma curva simétrica oscilando em torno do esperado teoricamente e, portanto considerada adequada para ser usada. Porém, o capacitor C5 foi soldado e retirado da placa, inúmeras vezes, o que ocasionou a obstrução da trilha do circuito eletrônico.
- Na segunda placa, observou-se uma instabilidade na oscilação, pois a amplitude variava bastante, de poucos mV a valores altos em volts. Devido a esta instabilidade, a placa foi considerada ruim e, portanto, não foi inserida ao sistema da cabeça.
- Na última placa, apesar de pequenas instabilidades de oscilação da onda, foi verificada uma amplitude oscilando em torno de 1 V, e portanto, apresentando um ganho próximo a 1000X. Essa placa é considerada eficiente e, portanto, podendo ser inserida ao sistema da cabeça AFM.

Figura 44: Esquema de montagem: (a) gerador de função; (b) Placa de segundo estágio conectada a caixa de BNC; (c) Bateria de alimentação a placa; (d) Osciloscópio.

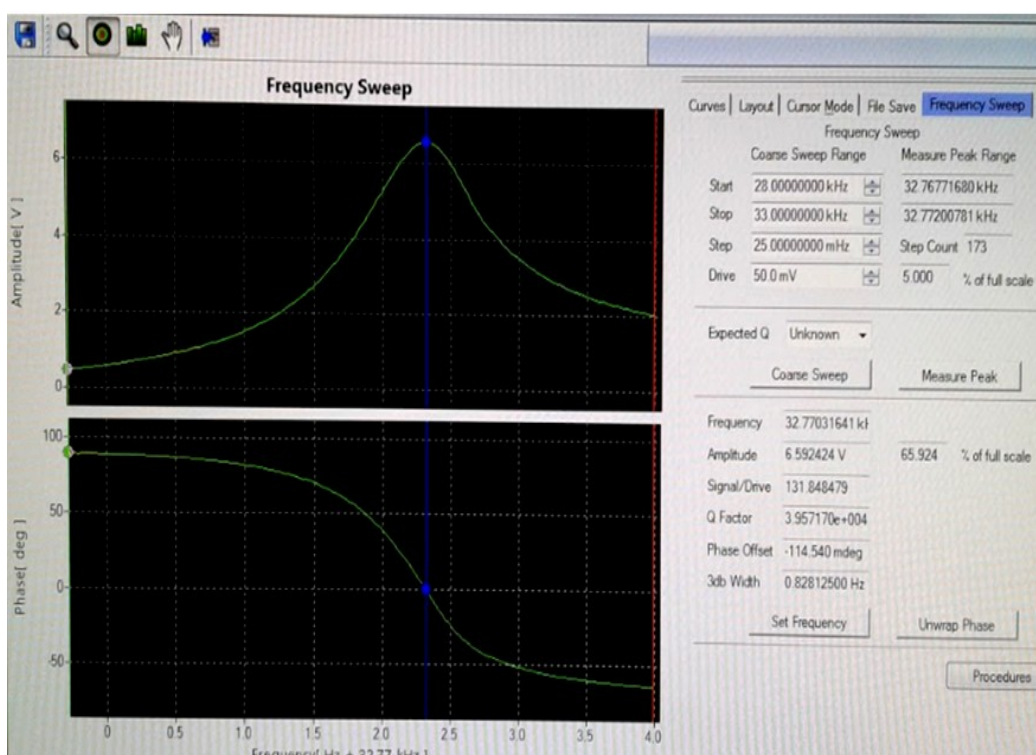


Fonte: elaborado pela autora.

A.5.3 Testes das implementações e reparos realizados no sistema TERS

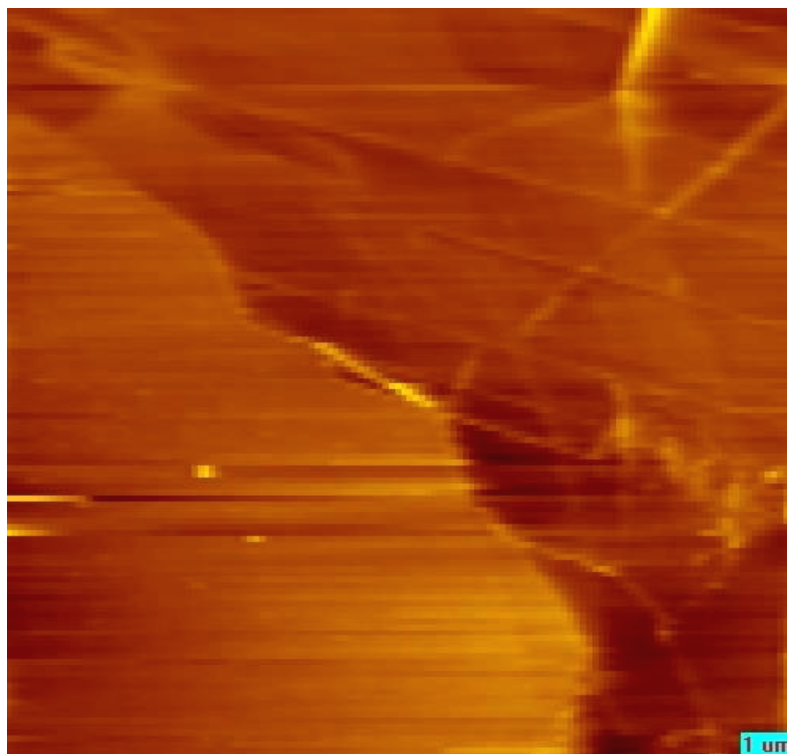
A troca de placa de segundo estágio de amplificação, juntamente a nova posição do dither, contribuiu significativamente para a estabilidade da cabeça de varredura de AFM do sistema de TERS. Essa estabilidade é comprovada através da análise do pico de ressonância na curva de amplitude e fase, onde se espera bom fator de qualidade, e uma amplitude da ordem de poucos Volts, com uma aplicação de apenas 300 mV de sinal no *dither*. A Figura 45 exibe uma captura de tela do programa de controle do RHK, Rev-9, pelo qual é visualizada uma curva de amplitude adquirida após os testes e a as modificações descritas na seção anterior. Essa curva é considerada excelente, devido sua simetria e aos valores adequados de amplitude e fator de qualidade. O conjunto de aperfeiçoamentos, discutido na seção anterior deste anexo, contribuirão para o melhor funcionamento do sistema da cabeça de Varredura. A Figura 46 mostra uma imagem de topografia de uma amostra de grafeno obtida do sistema de AFM *shear-force*.

Figura 45: Captura de tela do Soft REV-9, pelo qual é visualizada uma curva de amplitude adquirida pelo sistema tuning-fork



Fonte: produzido pela autora.

Figura 46: Imagem de AFM uma amostra de folhas de grafemos



Fonte: produzido pela autora.

Conclusão

O teste de qualidade realizado na placa de segundo estágio de amplificação mostrou que a mesma obteve um sinal de saída oscilando em 1 V, em 30 kHz de frequência, para uma excitação de 1 mV, sendo, portanto, considerada eficiente podendo ser inserida ao sistema da cabeça AFM. A colagem do “dither” em uma posição estratégica do anel de celeron proporcionou a obtenção da análise de um pico de ressonância com um bom fator de qualidade, e uma amplitude da ordem de poucos Volts, com uma aplicação de apenas 300mV de sinal de excitação no *dither*. Em suma, a montagem e os testes realizados permitem concluir que a funcionalidade AFM do TERS está em situação estável, e, portanto, operacional para a realização de imagens de varredura.

ANEXO B – Produção de pontas de ouro

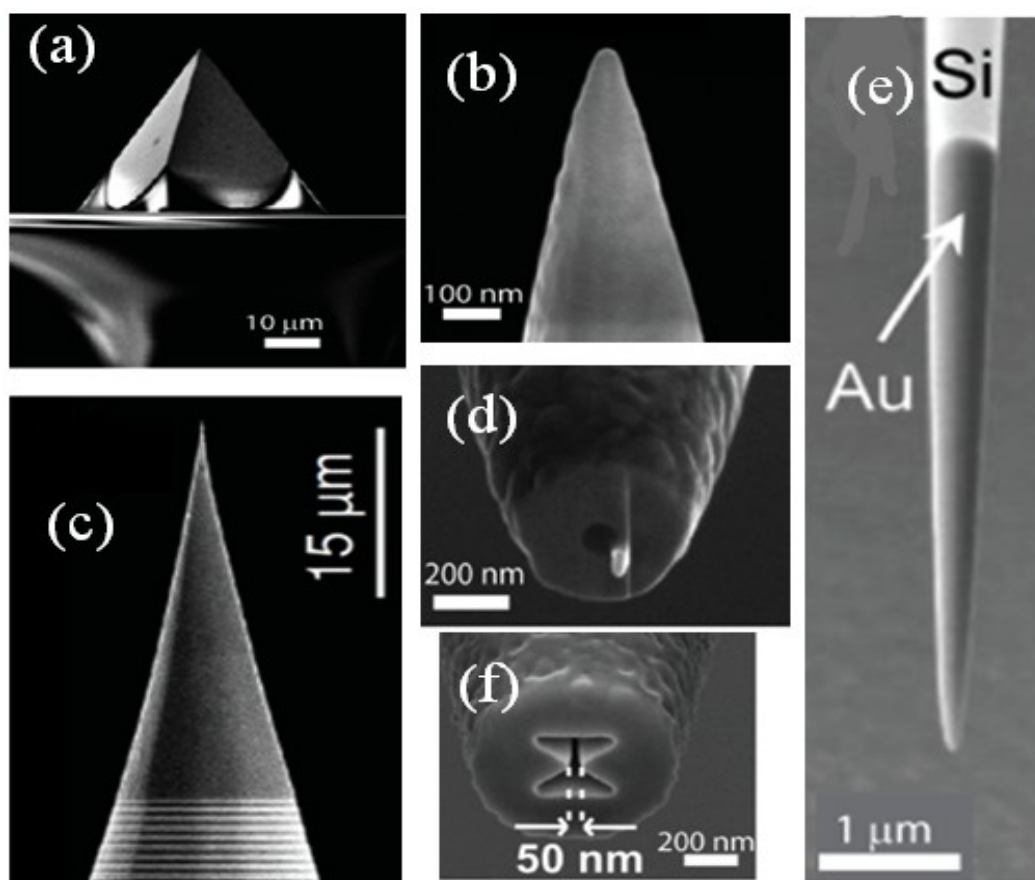
Neste anexo, descrevemos a produção de pontas de ouro para uso no sistema de TERS, iniciando com o processo de montagem do aparato experimental utilizado para a produção de pontas. O método de corrosão do fio escolhido para esse estudo é o de corrosão eletroquímica. Os parâmetros de corrosão discutidos abaixo foram obtidos com o objetivo de produzir pontas de alta qualidade e garantir a reprodutibilidade do processo.

B.1. A fabricação de pontas sólidas para TERS

Existem vários métodos, reportados na literatura, envolvendo a fabricação de pontas para o uso em microscopia de varredura por sonda. Devido à sensibilidade e a necessidade de elevado fator de intensificação do campo, é preciso que se use boas pontas para se atingir o efeito TERS. A qualidade da ponta aumenta a probabilidade de ocorrência do fenômeno de intensificação do sinal Raman.

Além da corrosão eletroquímica, existem diversas outras maneiras de se obter pontas sólidas para TERS. A Figura 10 mostra vários tipos de pontas de matérias diferentes que podem ser usados, por exemplo: a Figura 47(a) mostra o pirâmide micrométrica de ouro fabricada por método litográfico, a ponta de ouro fabricada por desbaste eletroquímico de fio de ouro, em Figura 47(b); a ponta de ouro com corrosão em seu corpo desbastado por FIB para excitação de SPP, em Figura 47(c), a antena de 1/4 de onda feita de Al e esculpida no ápice de uma sonda de aperture-SNOM, em Figura 47(d), a nanoantena com abertura do tipo “bowtie”, Figura 47(e), e nanoantena de ouro fixada em sonda de AFM e esculpida por FIB para aplicação em NIR-SNOM, conforme mostra em Figura 47(e). Há uma variedade de fabricações de pontas, assim como, o método utilizado.

Figura 47: (a) A pirâmide micrométrica de ouro fabricada por método litográfico; (b) ponta de ouro fabricada por desbaste eletroquímico de fio de ouro; (c) ponta de ouro com corrugação em seu corpo desbastado por FIB para excitação de SPP; (d) antena de 1/4 de onda feita de Al e esculpida no ápice de uma sonda de apperture-SNOM; (e) nanoantena com abertura do tipo “bowtie”; (f) nanoantena de ouro fixada em sonda de AFM e esculpida por FIB para aplicação em NIR-SNOM .



Fonte: extraída das Ref. [2].

B.2. Montagem do aparato experimental

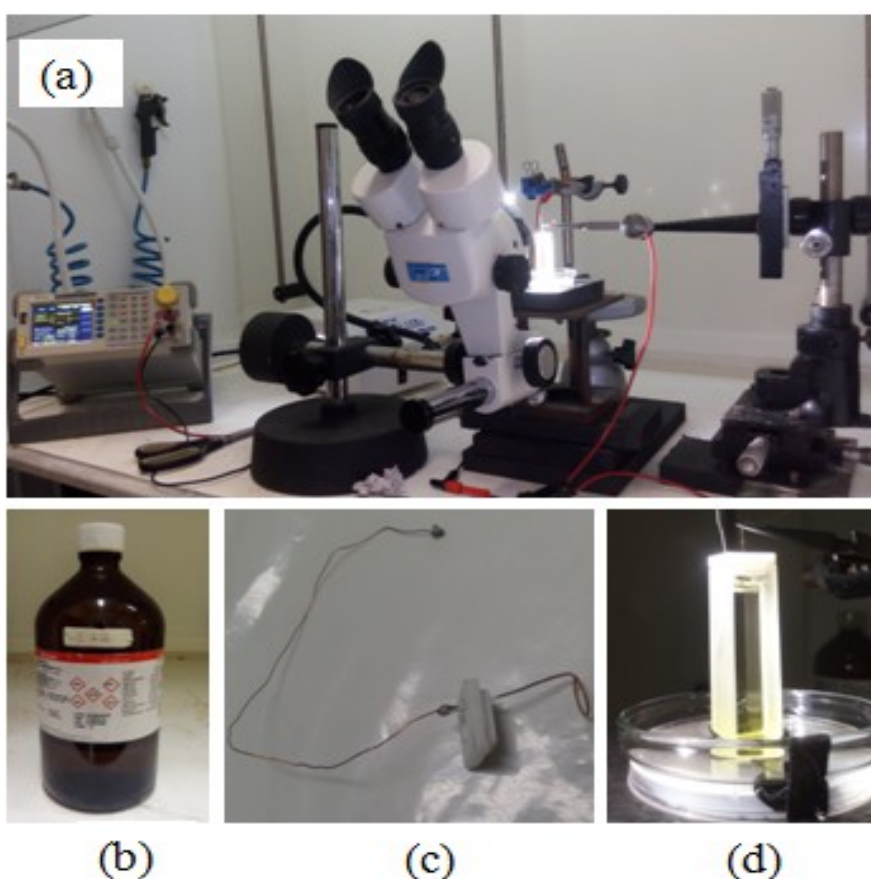
Para realizar a montagem do aparato de produção de pontas de ouro pelo método de corrosão eletroquímica, precisa-se de uma diferença de potencial (ânodo e cátodo), que pode ser produzido por um gerador de função, e o meio eletroquímico (no caso, o HCL 37%). O cátodo utilizado é um fio de ouro e o ânodo é um anel de platina ou de ouro em formato circular. A montagem do sistema é mostrada na

Figura 48(a), onde observamos que um dos terminais do gerador de função é conectado no anel (ânodo) e o outro terminal é conectado à pinça metálica que segura o fio de ouro (cátodo). Entre o terminal e o gerador de função, é inserido um dispositivo de controle pela qual se permite ou se bloqueia a passagem da corrente elétrica através do pressionamento de um botão. O meio eletroquímico utilizado foi o HCL, veja a Figura 48(b), que é preenchido parcialmente em uma cubeta de quartzo, conforme mostra a Figura 48(c).

Diferentes ânodos foram utilizados ao longo deste trabalho. Um dos anéis utilizados foi de platina com 5 mm de diâmetro. Posteriormente, verificou-se que o anel de ouro poderia substituí-lo com ótimos resultados. Devido ao fio de ouro ser bem mais fino que o de platina, o processo de corrosão e, portanto, a formação da ponta, é melhor visualizada no microscópio ótico. As bolhas oriundas do processo de corrosão são menores, resultando em um processo mais suave e com menos danos à ponta fabricada. O anel é fixado na tampa do recipiente, mostrado na Figura 48(d), deixando uma extremidade para o lado externo do recipiente, por onde é conectado um dos terminais do gerador de função. Assim, o fio de Au foi fixado em uma pinça metálica que, por sua vez, é fixada em um estágio XYZ. Feito isso, o fio é inserido na solução de forma cuidadosa, sendo posicionado no centro do anel. Esse procedimento é acompanhado através de um microscópio óptico. Antes de iniciar o processo de corrosão, é importante verificar o funcionamento das conexões elétricas utilizando um multímetro. Além de realizar a limpeza o anel de platina. Para iniciar o processo de corrosão, configura-se o gerador de função com parâmetros sugeridos pela literatura [125,126] como ponto de partida. Os parâmetros são específicos para cada montagem e experimento, sendo, portanto uma das partes mais cruciais na abordagem da fabricação de pontas. Em geral, uma função de onda quadrática é aplicada ao sistema, gerando uma diferença de potencial entre o anel de platina e o fio de ouro, iniciando, então, a corrosão do fio ao se pressionar o dispositivo de controle da corrente. Durante o processo químico, ocorre o surgimento de borbulhas, que se deslocam do fio de platina até a superfície do ácido, porém devem-se buscar parâmetros que gerem a menor quantidade de borbulhas e que estas estejam longe do fio de ouro. A colisão das borbulhas com a ponta de ouro provoca uma má

formação da superfície da ponta. A diminuição da espessura do fio vai avançando lentamente, de baixo para cima, em formato cônico, ao se ligar e desligar o dispositivo de controle do circuito. Quando o fio de ouro se torna bem fino é aconselhável que se diminua a velocidade de aperto do botão de controle do circuito até que o fio se rompa, isso traz mais controle ao sistema de corrosão.

Figura 48: (a) A montagem do sistema de produção de pontas pelo método de corrosão de Etting; (b) O meio eletroquímico utilizado foi o Hcl; (c) recipiente (*cuvette* de quartzo); (d) o anel de platina

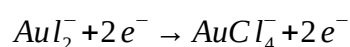
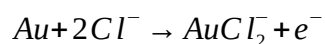


Fonte: elaborado pela autora.

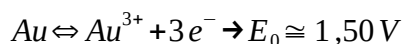
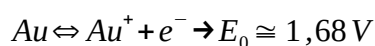
A Figura 49 mostra imagens de três pontas diferentes após o processo de corrosão. O formato cônico das pontas é provocado pelo menisco em volta do fio de ouro submerso na solução. Depois de certo tempo de corrosão, é possível ver o rompimento do fio.

Após retirar o fio da solução, ele é cortado e imediatamente é inserido em um recipiente com água deionizada, com o ápice para cima, seguindo de uns leves movimentos dentro do líquido. O propósito é limpar a ponta e evitar que o mesmo continue corroendo.

A reação química no processo de corrosão pode ser descrita por:



No processo de oxidação; um elétron de valência 6s e dois dos elétrons 5d são extraídos [125,126,48]. Essas reações de oxidação necessitam dos seguintes potenciais:

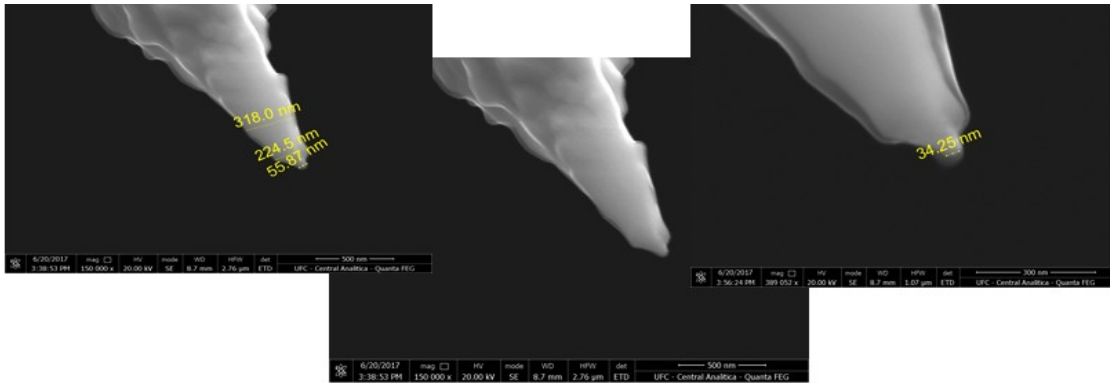


B.3. Caracterização das pontas

As pontas obtidas do processo descrito anteriormente foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, em inglês: Scanning Electron Microscopy) nas instalações compartilhadas da Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. Os critérios de qualificação das pontas dependem essencialmente do diâmetro do ápice e da superfície da ponta.

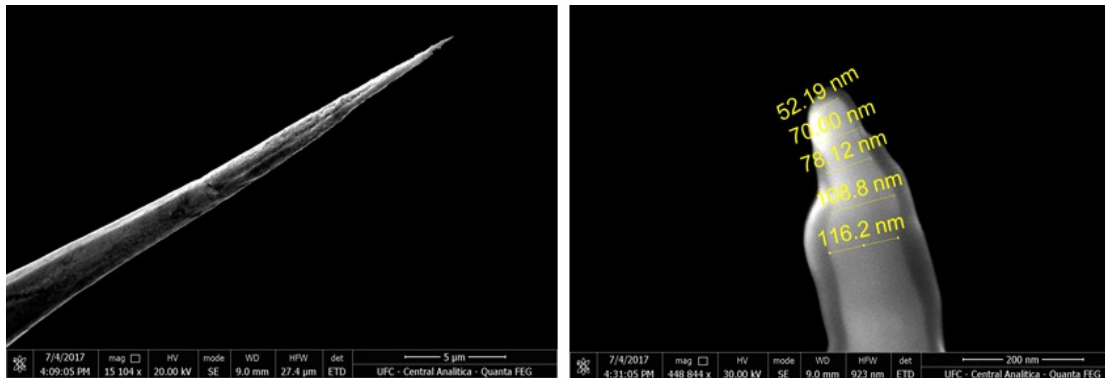
Neste estudo são analisados 8 pontas e dois parâmetros diferentes. Esta análise foi dividida da seguinte forma: da Figura 50 até a Figura 55 é observado às pontas produzidas por meio do parâmetro da Tabela 3, já as Figuras 56 e a Figura 57 correspondem ao parâmetro da Tabela 4.

Figura 50: Ponta com o ápice $\approx 50\text{nm}$ apresenta um batente de diâmetro $\approx 220\text{nm}$, superfície lisa com pequenas ondulações



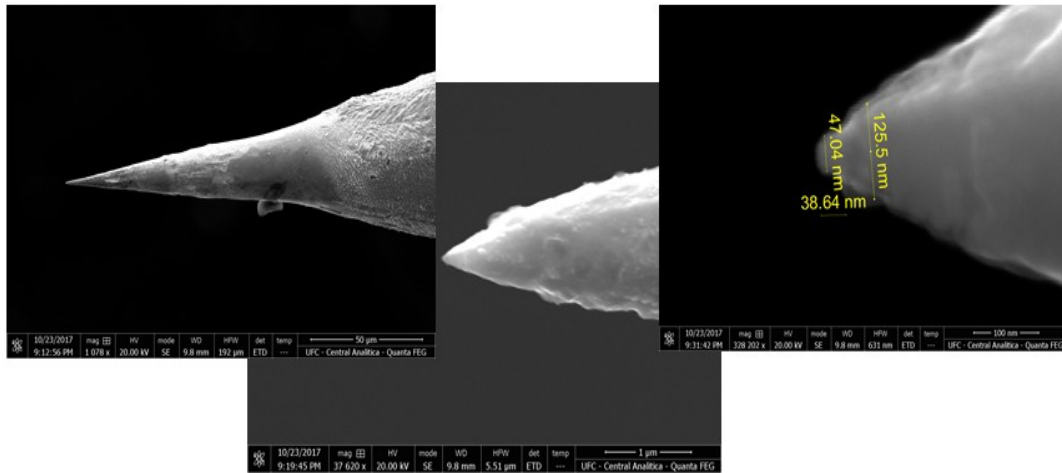
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 51: Ponta com o ápice $\approx 60\text{nm}$ apresenta um batente de diâmetro $\approx 100\text{nm}$, superfície lisa com pequenas ondulações.



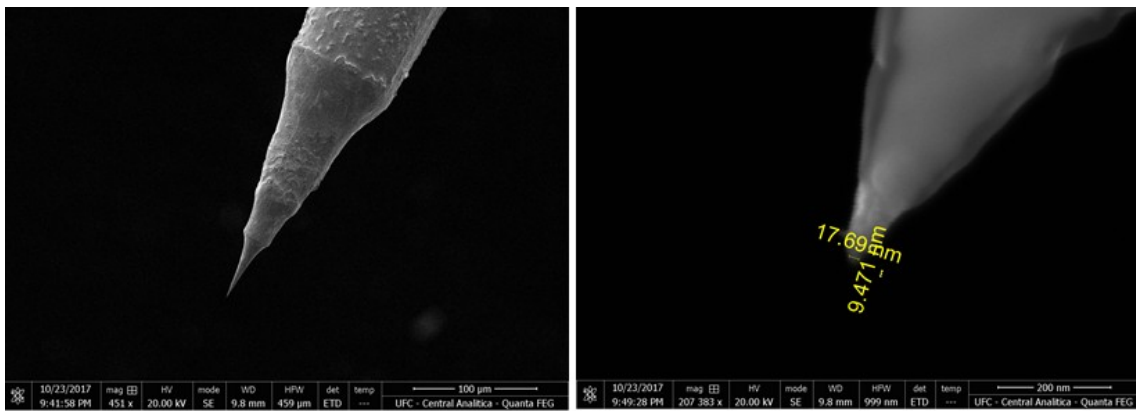
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 52: Ponta com o ápice ≈ 50 nm , superfície com ondulações .



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 53: Ponta com o ápice ≈ 20 nm , superfície com pequenas ondulações .



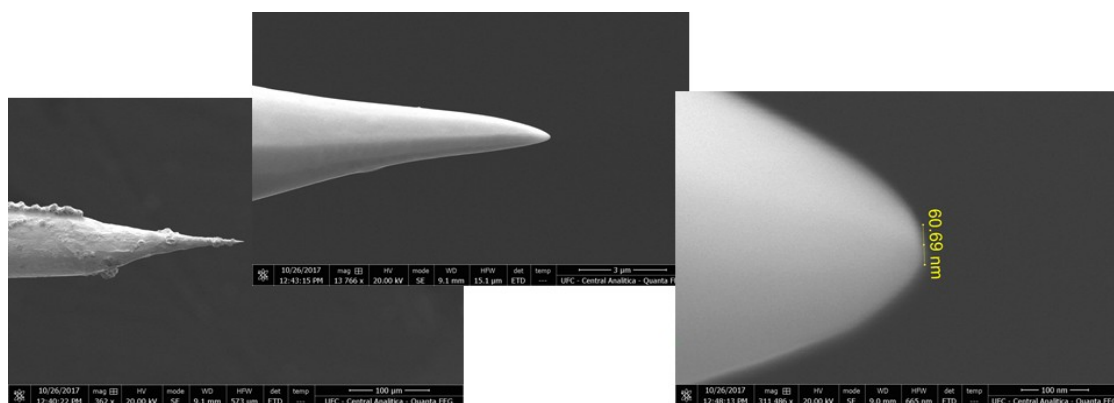
Fonte: elaborado pela autora.

Figura 54: Ponta com o ápice ≈ 40 nm , superfície lisa.



Fonte: elaborado pela autora.

Figura 55: Ponta com o ápice ≈ 100 nm, superfície lisa.



Fonte: elaborado pela autora.

Tabela 3: conjunto de parâmetros de corrosão.

	Frequência	Amplitude	Offset	Width	Delay
Ajuste grosso	100 kHz	4.000 Vpp	500 mVdc	10 us	0
Ajuste fino	70 kHz	4.000 Vpp	500 mVdc	10 us	0

A Figura 50 mostra a primeira ponta, a mesma apresenta um ápice de diâmetro de 50 nm além de uma superfície lisa e com pequenas ondulações. Essa ponta, apesar de apresentar um diâmetro pequeno, sua formação não foi simétrica,

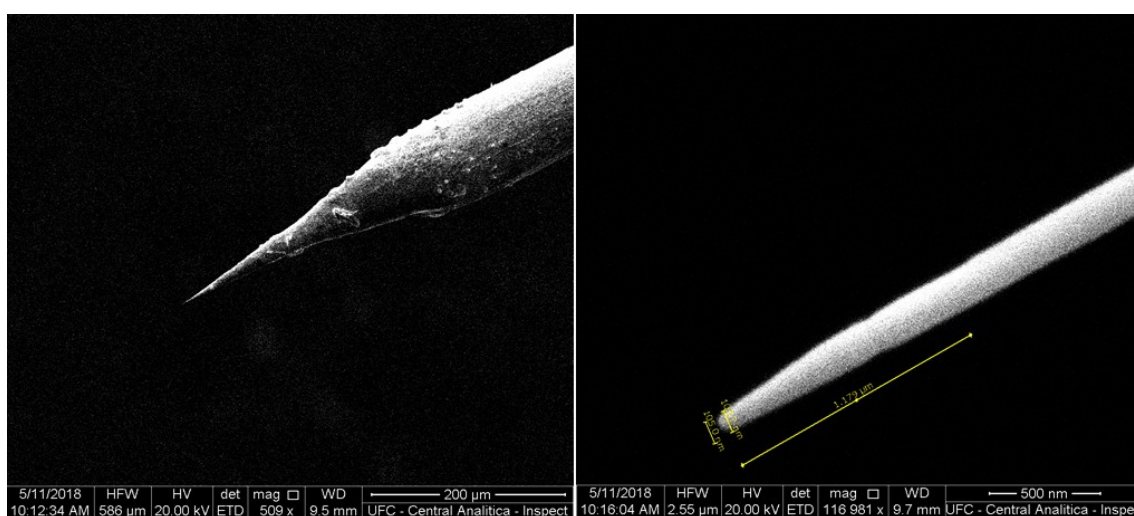
pois observa-se um batente de diâmetro aproximadamente 220 nm; pode-se chamar de uma ponta formada sob outra ponta. Pontas com esse perfil podem ser comparadas às pontas bipiramidais [127], e devido ao batente pode haver um aumento de emissão luminosa de fundo (*background*), que pode ser corrigido pela introdução de orifício (pinhole) de seleção dos planos focais após o microscópio [2]. No caso de uma ponta mais fina e longa, o *background* diminui e não traz prejuízos aos experimentos TERS. A segunda ponta analisada aqui, mostrada na Figura 51, apresenta esse perfil. Essa ponta tem um ápice de diâmetro próximo a 60 nm, mas apresenta uma superfície ondulada e uma pequena inclinação na simetria da ponta. Esse perfil de ponta é mais frágil e pode apresentar uma instabilidade no momento do pouso da ponta na superfície da amostra.

As pontas visualizadas nas Figuras 52 e 53, respectivamente, apresentam uma boa formação, atingindo o formato simétrico de uma ponta, além de apresentarem um diâmetro pequeno no ápice sendo de 50 e 20 nm, respectivamente. Em destaque, a ponta visualizada na Figura 16 tem uma superfície lisa e com ângulo ideal para a propagação dos plásmons de superfície, considerada ótima para uso em TERS. A superfície das pontas das Figuras 54 e 55 apresentam condições ideais para gerar o plásmons. Apesar da superfície lisa, essas pontas apresentam um diâmetro grande, próximo a 100 nm, provavelmente devido ao momento antecipado ou atrasado em que se parou o processo de corrosão. Uma observação a ser feita a respeito das quatro primeiras pontas é que todas apresentam uma camada mais clara, que segundo os autores [128,129], indicam que pode ter influência do carbono amorfo depositado durante a análise de SEM. Os mesmos autores manifestam que essa camada é composta de ouro policristalino com espessura de algumas dezenas de nanômetros, essa camada policristalina se estende na extremidade em formato cônico, levando à diminuição de seu ápice. A hipótese para a formação dessa camada é a redeposição de ouro durante o processo de desbaste eletroquímico. Isso pode ocorrer quando parte dos íons de ouro não formam sais de AuCl_4^- [126], a chamada reação de complexação, devido à falta de íons de cloro na região de desbaste.

Outro parâmetro que se mostrou adequado para fabricação de pontas de ouro de boa qualidade é mostrada na Tabela 4. Nesse parâmetro foi utilizado o anel feito de ouro, que apresenta uma espessura bem menor com parada ao anel de platina usado no parâmetro anterior. Através desse parâmetro, foram produzidas pontas com boa superfície e com diâmetros de ápice pequenos. Diferente das pontas mostradas anteriormente as pontas das Figuras 56 e 57 apresentam uma formação simétrica, onde o formato e a superfície são bem semelhantes. Vale ressaltar que não foi observada uma “sombra”, uma camada mais clara na imagem das mesmas, diferente da maioria das pontas mostradas anteriormente. Isso é um forte argumento de que o motivo da “sombra” observada acima tem origem na segunda hipótese, a de redeposição do ouro.

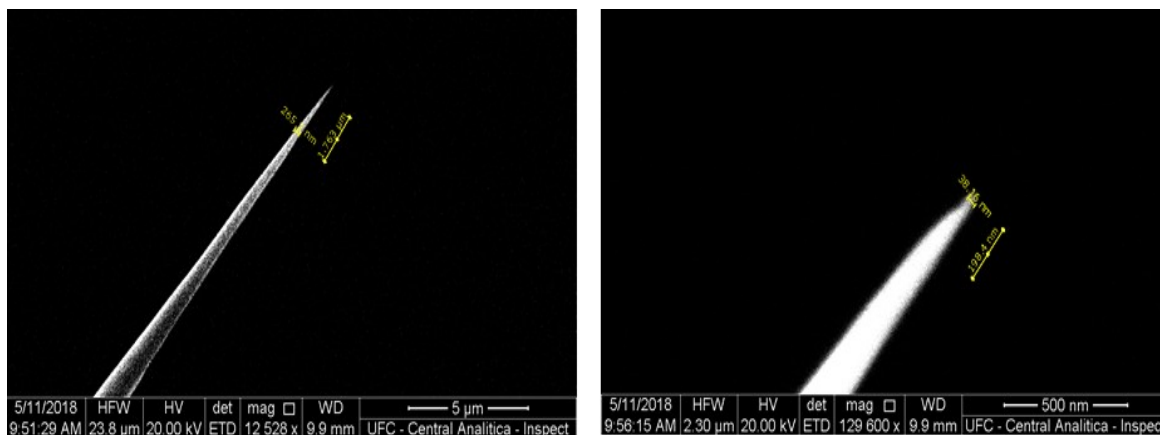
A única diferença entre as pontas, visualizada na Figura 56 e 57 é o tamanho do diâmetro do ápice, onde a ponta mostrada na Figura 56 apresenta um diâmetro próximo a 100 nm enquanto a ponta 10 apresenta um diâmetro próximo a 57 nm. O tamanho do diâmetro ainda está em processo de aperfeiçoamento. Entretanto, em geral, as pontas obtidas com esses parâmetros de corrosão são simétricas e apresentam uma maior reprodutibilidade.

Figura 56: Ponta com o ápice ≈ 100 nm , superfície lisa e longa.



Fonte: produzido pela autora.

Figura 57: Ponta com o ápice ≈ 40 nm , superfície lisa, e longa.



Fonte: produzido pela autora.

A Tabela 4 a seguir mostra os parâmetros aplicados nas 2 pontas mostradas anteriormente:

Tabela 4: Segundo parâmetro.

Frequência	Amplitude	Offset	Width	Delay
3 KHz	4.000 Volt	500 mVdc	30 us	30 us

Conclusão

Obteve-se pontas com superfície com aspecto liso e diâmetros do ápice da ponta variando entre 20 a 100 nanômetros, aproximadamente. A produção de pontas com menores diâmetros ainda está em processo de aperfeiçoamento. Entretanto, em geral, as pontas obtidas são simétricas e apresentam uma maior reprodutibilidade.

Anexo C - Artigos relacionados a tese

C.1. Artigo 1

Materials Letters 255 (2019) 126557



Fabrication of patterned small blocks of nanogold-loaded PDMS and its potential as reproducible SERS substrate



Alexandre Rocha Paschoal^a, Nathália Leal Marinho Costa^a, Raquel Aparecida Domingues^b, Elias Barros Santos^{b,*}

^a Departamento de Física – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brazil

^b LQANano – Federal University of São Paulo, São José do Campos, SP, Brazil

C.2 Artigo 2

PHYSICAL REVIEW LETTERS **125**, 105501 (2020)

Anharmonicity and Universal Response of Linear Carbon Chain Mechanical Properties under Hydrostatic Pressure

Keshav Sharma^{1,*}, Nathalia L. Costa,^{2,*} Yoong Ahm Kim³, Hiroyuki Muramatsu,⁴ Newton M. Barbosa Neto^{5,†}

Luiz G. P. Martins,⁶ Jing Kong,⁷ Alexandre Rocha Paschoal,^{2,‡} and Paulo T. Araujo^{1,5,§}

¹Department of Physics and Astronomy, University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama 35487, USA

²Department of Physics, Federal University of Ceara, 60455-760 Fortaleza, Ceara, Brazil

³Department of Polymer Engineering, School of Polymer Science and Engineering, and Alan G. MacDiarmid Energy Research Institute, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 61186, Republic of Korea

⁴Research Institute for Supra-Materials, Shinshu University 4-17-1 Wakasato, Nagano, Japan

⁵Institute of Natural Sciences, Graduate Program in Physics, Federal University of Para, 66075-110 Belem, PA, Brazil

⁶Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA

⁷Department of Electrical Engineering and Computer Science, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA



(Received 14 May 2020; accepted 23 July 2020; published 31 August 2020)

C.3 Artigo 3- submetido na revista: PHYSICAL REVIEW LETTERS.

Thermodynamics of Linear Carbon Chains

Nathalia L. Costa^{1†}, Keshav Sharma^{2†}, Yoong Ahn Kim³, Doo-Won Kim³, Morinobu Endo⁴, Newton M. Barbosa Neto^{5,*}, Alexandre Paschoal^{1,*} and Paulo T. Araujo^{2,5,*}

¹Department of Physics, Federal University of Ceara, Fortaleza, Ceara, Brazil.

²Department of Physics and Astronomy, University of Alabama, Tuscaloosa, AL, United States.

³Department of Polymer Engineering, School of Polymer Science and Engineering, and Alan G. MacDiarmid Energy Research Institute, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Republic of Korea.

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

⁵Institute of Natural Sciences, Graduate Program in Physics, Federal University of Para, Belem, PA, Brazil.


† These authors contributed equally to this work.

* Corresponding authors: paschoal@fisica.ufc.br, barbosaneto@ufpa.br and ptaraujo@ua.edu

ANEXO D - ARTIGOS DE COLABORAÇÃO

D.1 Artigo 1


Journal of Alloys and Compounds 787 (2019) 1195–1203



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jalcom>



Pressure-induced structural phase transition in multiferroic KBiFe_2O_5

A. Nonato^a, P.H.M. Lima^b, W.C. Ferreira^b, R.X. Silva^c, N.L.M. Costa^b, A.R. Paschoal^b,
A.P. Ayala^b, C.W.A. Paschoal^{b,*}

^a Coordenação de Ciências Naturais, Universidade Federal do Maranhão, Campus do Bacabal, 65700-000, Bacabal MA, Brazil

^b Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, PO Box 6030, 65455-900, Fortaleza CE, Brazil

^c Coordenação de Ciências Naturais, Universidade Federal do Maranhão, Campus VII, 65400-000, Codó MA, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 December 2018
Received in revised form 4 February 2019
Accepted 5 February 2019
Available online 6 February 2019

Keywords:
 KBiFe_2O_5
Brownmillerite
Synchrotron
Raman spectroscopy
Phase transition
Multiferroic
Pressure


ABSTRACT

Multiferroics materials have been intensively investigated for applications into photovoltaic cells. KBiFe_2O_5 (KBFO) emerged as a strong candidate for such applications since it exhibits low bandgap energy. It is usually orthorhombic at room temperature and pressure, however, phase diagrams investigations determined that it transforms into a monoclinic structure at high temperatures and pressures. This monoclinic structure has more interesting multiferroic and electronic properties for photovoltaic applications. In this paper, we obtained such monoclinic phase at room temperature and pressure and investigated its stability under pressure changes. We showed KBFO undergoes a new reversible first-order structural phase transition into an orthorhombic structure at high pressures as determined by synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy measurements.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

D.2 Artigo 2


Vibrational Spectroscopy 110 (2020) 103104



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Vibrational Spectroscopy

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



Tip-Enhanced Raman spectroscopy investigations of core-shell Ag-proteins nanoparticles synthesized by *Rhodotorula mucilaginosa* and *Rhodotorula glutinis* fungi

Enzo V.H. Agressott^{a,*}, Thiago Alves de Moura^{a,b}, Nathália Leal Marinho^a,
Thiago de L. Vasconcelos^c, Francisco Afrânio Cunha^{d,e}, P.B.A. Fachine^d,
Antônio Gomes de Souza Filho^a, Alexandre R. Paschoal^a

^a Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brazil

^b Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Campus Acopiara, Brazil

^c Divisão de Metrologia de Materiais, Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), Duque de Caxias, RJ, 25250-020, Brazil

^d Grupo de Química de Materiais Avançados, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brazil

^e Laboratório de Microbiologia de Leveduras da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
AgNPs
Proteins
Green synthesis
Tip-Enhanced Raman spectroscopy
Fungi

ABSTRACT

Silver nanoparticles (AgNPs) have a large number of technological applications, such as photonic devices, molecular diagnostics, antimicrobial coating and biomedical devices. These nanomaterials can be synthesized using common fungi, which represents a green approach with the additional advantage of biocompatibility. Here we applied Tip-Enhanced Raman Spectroscopy (TERS) to obtain optical characterization with resolution beyond the diffraction limit of AgNPs produced by *Rhodotorula glutinis* and *Rhodotorula mucilaginosa* fungi. These fungi are conventional found in ordinary soil of north part of Brazil, which biosynthesize core-shell AgNPs with protein-capping layer. With TERS we were able to investigate with lateral resolution of few nanometers the size and structure of the protein capping layer, how it interacts with the Ag core, and how sensitive the system (core + protein) is to visible light illumination. Despite the complex data generated which depends on the orientation of the protein, which is highly, it was possible to detect the stretching of the S – S sulfur bridge in amino acids. This stretch band is induced by a trans C_α – S conformation acid on Rm-AgNPs, thus showing the potential of characterization of TERS in nanobiosystems.